

(原子力機構) 志賀 基之

【背景】水素など軽い元素をもつ分子系には零点振動やトンネル効果といった原子核の量子性が大切であり、分子の化学的・物理的特性に影響を与えると考えられている。経路積分分子動力学法 (path integral molecular dynamics, PIMD) は原子核の量子性を取り入れたシミュレーション法で、多原子分子系を一般に取り扱えるところに特徴がある。近年、計算機の進歩にともない Car-Parrinello 法や ab initio 法と PIMD 法とを統合することにより、電子と原子核からなる系全体を “まるごと” 第一原理的に扱う手法が現れてきた[1,2]。

一方、大規模な分子系に対応可能な計算方法として ONIOM 法が知られている[3]。この方法では、系の中で重要な部分系だけを高レベルの ab initio 法で扱い、残りの部分系および部分系どうしの相互作用を低レベルの ab initio 法・半経験的分子軌道法・古典力場法で扱うことにより、計算の精度を適度に保ちつつ計算効率を大幅に上げることができる。

本研究では、これら二つの方法を融合した “ONIOM PIMD 法” を溶液の量子シミュレーションを応用することを提案する。ここでは N-メチルアセトアミド(NMA)水溶液を取り上げ、量子ゆらぎと熱的ゆらぎを考慮した水和構造の計算を通じて、本手法の有用性を確認する。

【プログラム開発】この研究はプログラムを “一から” 作成するところからスタートした。分子力場計算、ab initio 計算、経路分子動力学計算の各部分を統合すると、大掛かりなコードになる。以下にその仕様を示す。

Language:	FORTRAN 90 / parallelized by MPI
Ensemble:	NVE or NVT (Nose-Hoover chain, RESPA)
Molecular dynamics:	MD, PIMD, centroid MD, ring-polymer MD
Ab initio codes:	GAUSSIAN, TURBOMOLE, MOLPRO, CPMD, VASP
Semi-empirical code:	MOPAC
QM/MM:	Mechanical embedding
ONIOM MD/PIMD:	Regular MD or multiple-time-scale MD with mass-scaling
Classical force field:	Intra-molecular (linear, angular, dihedral) bonds Van der Waals (Lennard-Jones, Morse) Electrostatic (direct sum or Ewald sum) Embedded atom model for metals
Boundary conditions:	Free or Periodic (parallel-piped cell)

なお、このコードには以下のオプションもつけた。

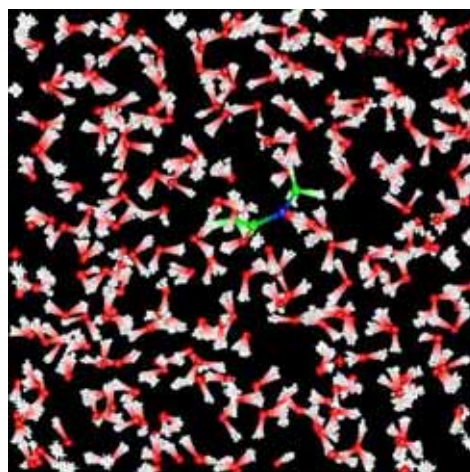
Other options: Single point / Normal mode analysis / IRC
 Geometry optimization (limited memory BFGS)
 Non-adiabatic MD (Tully's fewest switches, etc.)
 External force for mechano-chemistry

これらも ONIOM 法と併用できるようにした。このコードでは、汎用の ab initio 計算や semi empirical 計算についてはシステムコールを用いた外部コマンドで実行する形式をとっている。一方、古典力場計算については、自家製のコードを用いている。

溶液の熱力学的解析（動径分布関数や自由エネルギーなど）に限定した場合、ONIOM MD および ONIOM PIMD 計算において質量スケーリングを用いるのが有効である[4]。質量スケーリングとは、意図的に高レベル領域の原子（溶媒）を軽くした仮想的な系で分子動力学シミュレーションを行い、低レベル領域の配置サンプリングを効率化することである。このとき、多重時間スケール法を用いて低レベル領域の時間ステップ幅を高レベル領域（溶質）の時間ステップ幅よりも短くすることで、エネルギー保存条件を満たした計算ができる。低レベル領域で $1/n^2$ の質量を用いたとき、低レベルの時間ステップ幅を $1/n$ にすると良い。なお、経路積分法へ適用する場合には低レベル原子のセントロイド質量を軽くする。

【結果】 以下の条件で NMA 水溶液の ONIOM PIMD 計算を実行した。詳細は当日報告する。

720 原子（NMA 分子と水 236 分子）
NVT アンサンブルの PIMD
温度 300 K、massive Nose-Hoover chain 法
ONIOM： 2-layer mechanical embedding QM/MM 法
高レベル： NMA、RI-MP2/SV(P)
低レベル： 水 = TIP3P、NMA = CHARMM
一辺 19.3 の単位立方セル（密度 1 g/cm^3 ）
周期境界条件、Ewald 法
多重時間スケール法(n=10)
高レベルの時間ステップ幅 0.1 fs



PIMD のスナップショット（NMA は CH3-CO-NH-CH3）

【謝辞】 横浜市大の立川仁典氏、理研の藤崎弘士氏、東大の八木清氏との有益な議論に感謝する。

- 【文献】** [1] D. Marx and M. Parrinello, Z. Phys. B 95, 143 (1994).
[2] M. Shiga, M. Tachikawa and S. Miura, Chem. Phys. Lett. 332, 396 (2000).
[3] K. Morokuma, Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A 360, 1149 (2002).
[4] M. Shiga and M. Tachikawa, Mol. Simul. 33, 171 (2007).