

3E15 多重時間スケール法を取り入れた ab initio QM/MM 分子動力学

(原子力機構*, 横浜市大国際**) 志賀 基之*,**, 立川 仁典**

【背景】 ab initio QM/MM分子動力学法は、(ab initio 分子軌道法により)非経験的な力場を用いる小さな部分領域(QM)と、経験的な力場を用いる大きな部分領域(MM)とを統合する分子動力学法である。これは、分子の化学結合を扱う量子化学と分子集合体の構造変化を扱う分子シミュレーションの長所をあわせ持ち、液体の内部、固体の表面、生体高分子の中など凝集相における分子の化学的特性や電子物性を調べるのに有効な方法として、広い分野で期待されている。しかしながら、この方法がさらに普及されるためには、計算精度と計算時間という両面で課題が残されている。計算精度については、QM領域と MM領域の区分をどのように設定すべきか、QM-MM相互作用に用いられるモデルはどうすれば妥当か、などQM/MM法の根本を問うものである。これも重要ではあるが、本研究では計算時間の問題について焦点を絞ることにする。特にab initio QM/MM法で熱力学量(動力学ではなく)を求める際に有効な解決策について述べる。

分子動力学法を用いる場合、単位ステップあたりの計算時間は、適用できる系を限定してしまうほど重要な因子である。ab initio QM/MM 分子動力学法では、一般に MM 領域の力場計算にかかる時間は極めて短く、QM 領域の量子化学計算に費やされる時間が大部分である。そして、1 ステップごとに(原子配置がわずかに動くごとに)QM 力場計算をすべてやり直さなければならない。このような計算法では、多自由度系の(特に数多くの MM 原子を持つ系で)配置サンプリングを取るときにとっても非効率である。例えば、溶媒(MM)中の溶質分子(QM)の計算を行う場合、溶媒和構造の統計をとる必要があるが、構造変化を引き起こす時間スケールで動力学を計算するには膨大な時間がかかることが多い。

この状況を打開する道として、多重時間スケール法の利用が考えられる[1,2]。これは、人為的に MM 原子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、相対的に遅い運動をする QM 原子と速い運動をする MM 原子を異なる時間ステップで動かす、というアイデアである。この方法は、古典力学系において動力学は質量を変えると壊れてしまうが、熱力学量は質量に依存しないという性質を利用したものである。これによって、ab initio 計算をなるべく多用せずに多様な MM 原子配置について効率的なサンプリングが可能となる。

多重時間スケール法を効率的に使うには、QM-MM間の相互作用の計算を速く行わなければならないが、通常的手法(electrostatic embedding法の場合)ではこの点でうまくいかない[1]。そこで本研究では、QM-MM相互作用による電子分極の取り扱いについて特別の工夫をした。すなわち、電子分極の効果を分子動力学シミュレーションでは一旦無視し、その代わりに統計平均をとる際に電子分極のない場合のエネルギー V_0 とある場合のエネルギー V の差を計算して取り入れるという方法である。つまり、ポテンシャル V_0 上の分子動力学計算を終えた後、トラジェクトリの中から無作為に原子配置 \mathbf{r} を抽出し、目的の物理量 A に対して重み付きの統計平均

$$\langle A \rangle \equiv \frac{\int d\Gamma A(\Gamma) \exp(-\beta V(\Gamma))}{\int d\Gamma \exp(-\beta V(\Gamma))} = \frac{\langle A(\Gamma) \exp(-\beta(V(\Gamma) - V_0(\Gamma))) \rangle_0}{\langle \exp(-\beta(V(\Gamma) - V_0(\Gamma))) \rangle_0}$$

を計算する。

【計算】 簡単な例として、常温の水(256個の水分子のうち1個だけQM分子とし、残りの255個をMM分子とした系)を対象とした。MMにはSPC/Fを用い、QMにはHF/6-31G(d,p)を用いた。密度を1 g/cm³に設定し、周期境界条件を用いた。QM-MM間相互作用はO-O原子間Lennard-Jones型のvan der Waals力と電子-O、電子-H、核-O、核-Hにそれぞれに働く静電気力からなる。温度はmassive Nose-Hoover chain法で300 Kに制御した。通常の分子動力学法およびMM原子の質量を現実の1/10,000倍にした多重時間スケールによる分子動力学法について、それぞれ40,000ステップ、4,000,000ステップの計算をした。ただし、後者は100回に一度だけQM計算が含まれるので、QM計算を行う回数は両者とも40,000回である。

静電気力の計算法としてMM-MM間ではEwald法、QM-MM間では滑らかなcut off法を用いた。【結果】 図1に水の動径分布関数を示す。(a), (b), (c)の実線は多重時間スケール法を用いた結果で、(d)の実線は通常の分子動力学法による結果である。(c)と(d)の比較からQM-MM酸素間の動径分布関数の計算精度が多重時間スケール法により改善されていることがわかる。

表1にQM水分子の双極子モーメントを示す。電子分極の効果(上記V=ポテンシャル、A=双極子モーメント)はMP2/Sadlej-pVTZレベルで計算した。計算結果は気相でも液相でも実験値と良く一致している。もし電子分極を考慮しなければ気相と液相で双極子モーメントの差はないはずなので、重み付きの統計平均が必要であると言える。

図1: 液体の水の動径分布関数

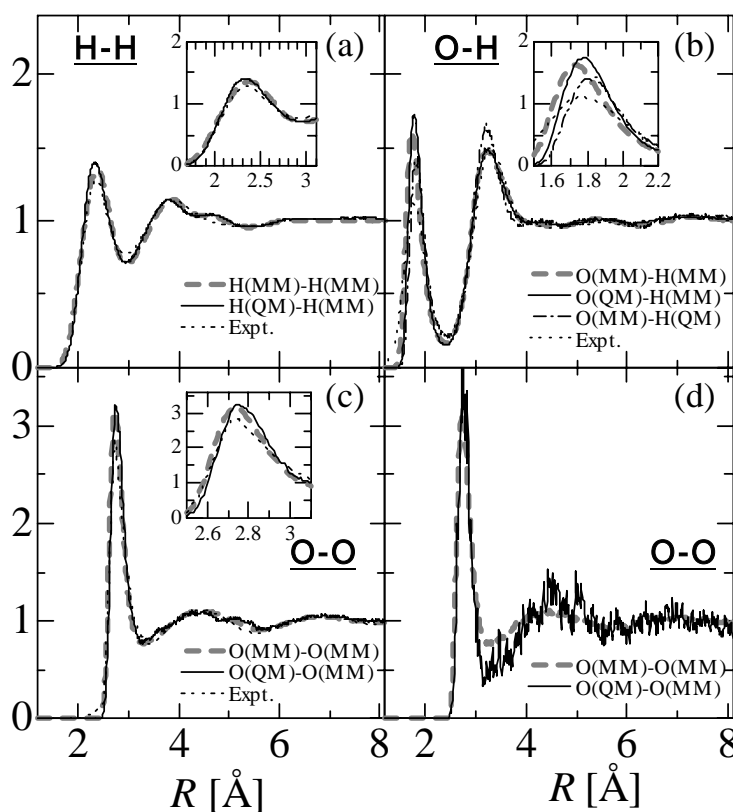


表1: 分子双極子モーメントの平均値

	dipole moment [D]	
	Gas	liquid
This work	1.88	2.67
expt.	1.858	2.9(6)

[1] 志賀, 分子構造総合討論会 2005, 1P072.

[2] T. K. Woo et al. J. Phys. Chem. 106, 1173 (2002).