

反応ダイナミクス系時間発展加速化分子動力学法の開発

○高羽洋充¹、三浦隆治¹、坪井秀行¹、古山通久¹、畠山 望¹、遠藤 明¹、
久保百司¹、Carlos Del Carpio¹、宮本 明^{1,2}

¹東北大学大学院工学研究科応用化学専攻

(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302)

²東北大学未来科学技術共同研究センター

(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10)

【緒言】

近年計算化学は材料設計の様々な分野に応用され、反応ダイナミクスの大規模シミュレーションに期待が集まっている。しかしながら、時定数がマイクロ秒以上の反応を取り扱うには膨大な計算時間が必要である。この問題点を克服するため、我々は分子動力学法 (MD) に原子間パラメータを計算中に自動的に切り替える機能を実装することで、反応ダイナミクスを高速にシミュレーション可能な手法を開発してきた。本研究では、この反応計算に動的モンテカルロ法概念を導入することでシミュレーションの時間発展を定式化し、ミリ秒オーダーの反応軌跡を正確にシミュレートできる時間発展加速化分子動力学法を開発したので報告する。

【方法】

MDシミュレーションには、NEW-RYUDO-CRプログラムを用いた。これには、すでに距離の関数と確率に基づいて原子のポテンシャルを原系から生成系へと切り替える機能が実装されている。図 1 にはプロトンホッピングを例にその概念図を示した。プロトンが水分子間を拡散する現象を考えると、この機能は反応障壁エネルギー ΔG を変化させて発生頻度の低い反応を強制的に加速化していることに対応する (図 1)。このシミュレーションにおいて、 ΔG_0 を本来の反応障壁、 ΔG_1 を加速化後の反応障壁とすると、それぞれの系の反応定数の比 (k_0/k_1) は次のようにかかる。

$$\frac{k_0}{k_1} = \exp\left\{\frac{-(\Delta G_0 - \Delta G_1)}{k_B T}\right\} \quad \dots(1)$$

一方、反応定数と反応時間には次の関係式が成り立つ。

$$\Delta t = \frac{-\ln x}{k_B} \quad \dots(2)$$

$$\Delta t_0 = \Delta t_{MD} \exp\left(\frac{\Delta G_0 - \Delta G_1}{k_B T}\right) \quad \dots(3)$$

ここで、 x は $[0, 1]$ の一様乱数である。

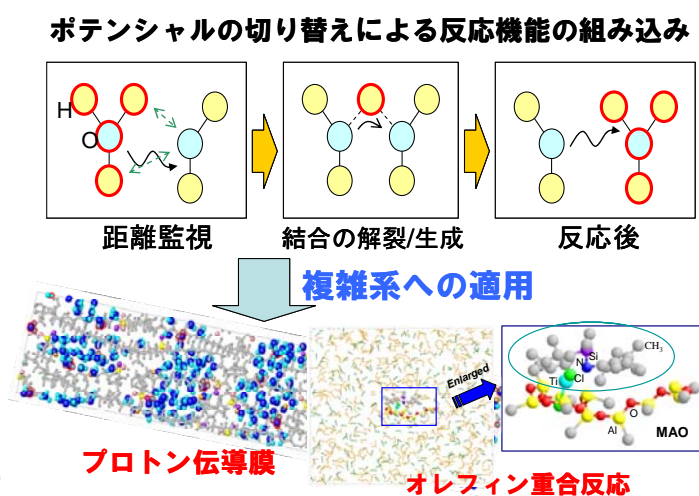


図 1 反応表現機能付 MD 法の概念と応用展開

Δt_{MD} は加速化 MD でのシミュレーション時間、 Δt_0 は反応障壁エネルギーを変化させない場合のシミュレーション時間である。この (3) 式を用いることで、時間発展加速化 MD 法から得られるシミュレーション時間を実時間に変換することが可能となる。

【結果】

本稿では、 $A+A \rightarrow A_2$ の等核二原子反応をモデルとして (3) 式の妥当性を検証した結果について述べる。反応障壁エネルギーを変化させた 3 つの反応モデル等核二原子反応についてシミュレーションを行った。図 2 に示すように本来の反応障壁エネルギーを ΔG_0 (model 1) とし、反応障壁エネルギーを減少させた 2 つの反応モデル ΔG_1 (model 2) と ΔG_2 (model 3) について転化率を計算し比較した。それぞれの反応モデルについて、時間発展加速化 MD を行った結果を図 3 に示す。1000 ps の計算では、反応障壁が最も高い model 3 の転化率は 0.3 に満たないが、その他のモデルでは同じ計算時間でより大きな転化率を達成している。式 (3) を用いて、model 2,3 での計算時間を model 1 での計算時間に変換した結果を表 1 に示した。図 3 との比較より、変換後の時間は model 1 での同じ転化率を達成するのに要する計算時間と一致している。この結果は、例えば model 1 で転化率 0.9 を達成するのに必要な計算時間を、反応障壁エネルギーを変化させることで 200 分の 1 に短縮できることを意味する。

【結言】

以上より、反応ダイナミクスを高速に計算できる時間発展加速化 MD 法を開発し、実シミュレーション時間との相関式の定式化に成功した。これによって、反応時間が長い複雑系の反応ダイナミクスの高速計算が可能となった。今後様々な系への応用展開が期待される。

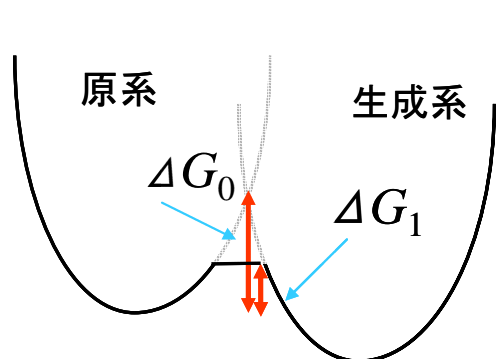


図2 反応ポテンシャルの概念図

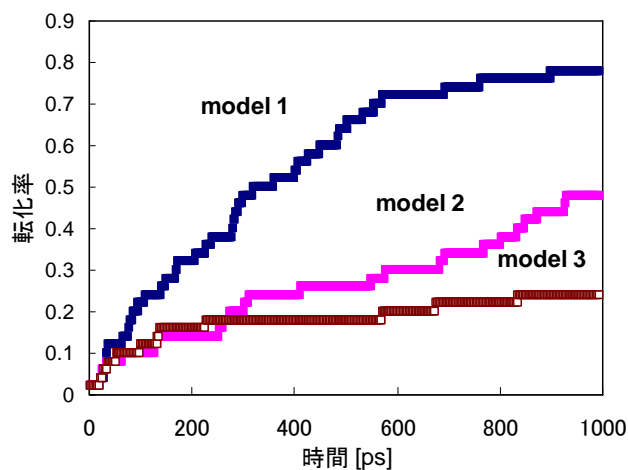


図3 反応シミュレーションの計算結果

表 1 シミュレーション時間の変換結果

| model | ΔG_0 ΔG_n [kJ/mol] | 計算時間[ps] | 変換後の計算時間 [ps] |
|-------|---------------------------------------|----------|---------------|
| 1 | 0 | 1000 | - |
| 2 | 2.5 | 1000 | 223 |
| 3 | 4.8 | 1000 | 54 |