

分子シミュレーションのための原子・分子間相互作用モデル

河村 雄行

岡山大学 環境学研究科(〒700-8530 岡山市 北区津島中 3-1-1)

[はじめに] 分子シミュレーション(分子動力学法(MD)とモンテカルロ法(MC)など)を実行するためには、原子・分子間に作用する力・エネルギーをモデルとして規定しておく必要がある。分子シミュレーションにおける原子・分子間相互作用の取扱いは次のように分類できる:

経験的	実験値を再現するように、試行錯誤でパラメータを決定する
準経験的	電子状態構造-エネルギー面を再現するモデルパラメータ
半経験的	経験的・半経験的な量子力学の方法によるモデル
第一原理的	非経験的量子力学法による力とエネルギーを直接計算する

無機溶融塩やセラミックスなどの共有結合性ないしイオン結合性固体や液体についての経験的ないし準経験的分子シミュレーションでは、通常個々の原子と原子の間に働く相互作用(原子間相互作用)を考える。有機分子の集合体では分子間相互作用のみを与える(剛体分子モデル)か、分子間と分子内を区別して考える場合が多い。最近接原子間にはたいてい価電子の移動があり、化学結合を形成している。これは本質的には多体的なものであり、それを忠実に表すためには、量子力学を使わなければならない(第一原理的MD)。しかしそれには膨大な計算量が必要であり、現在のところ有効に扱える物質系と系の大きさは非常に限られる。したがって、経験的ないし準経験的MD法とMC法では、しばしば2体中心力項のみか、2体中心力項+3体項で近似される相互作用モデルが用いられる。そのような有効相互作用関数とモデルパラメータを用いて、大規模な系の有効な計算が可能である。

[イオン結合モデル] L-Jモデルに静電相互作用項を加えると NaCl などのイオン性化合物に適用できるものとなる。すなわち理想的なイオン結合性液体や固体の中の原子間相互作用は非結合反発相互作用(r^{-12} に替えて exp 型を用いる)、分子間力、および静電相互作用で記述できる。CaO のような酸化物でも同様である。すなわち次のような形式である:

$$u_{ij}(r_{ij}) = z_i z_j e^2 / r_{ij} + b \exp(-r_{ij} / \rho) - c_{ij} / r_{ij}^6$$

双極子-誘起双極子相互作用を動的に扱う手法として **Shell モデル**(原子をバネで連結された[核+内殻電子]+[外殻電子]の2個の点電荷とし、反発相互作用の中心は[外殻電子]に置く)。このモデルにより、時間変化する双極子を扱え、点電荷-誘起双極子間の相互作用も考慮されることになる。

[分子間結合-イオン結合-共有結合の汎用相互作用モデル] 上で述べた様に酸化物ではしばしば BMH(Born=Mayer=Huggins 型) + 静電ポテンシャルを用いることが多い。一方で、多くの酸化物では共有結合の寄与もしばしば重要である。一般の無機凝集化合物の相互作用を表すために、われわれは以下のような、2体中心力項 + 3体項の形式(8)を提案してきた。BMH-静電ポテンシャルはこの2体中心力項の第3項までに相当する。

$$u_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp[-\beta_{3ij} (r_{ij} - r_{3ij})^2]$$

2体中心力項:
クーロン
分子間
近接反発
共有(動径)

$$u_{j\bar{j}}(\theta_{j\bar{j}}, r_{j\bar{j}}) = -f_k \left\{ \cos \left[2(\theta_{j\bar{j}} - \theta_0) \right] - 1 \right\} \sqrt{k_1 k_2} \quad \text{3体項 (共有結合の角度部分):}$$

$$k_1 = \frac{1}{\exp \left[g_r (r_{j\bar{j}} - r_m) \right] + 1}$$

(ϵ_0 :真空の誘電率、 e :電気素量、 r_{ij} :粒子間距離、 θ_{ijk} :粒子間角度、 f_0 :単位調整)

ここで、ほとんどイオン結合で表現できるようなイオン性の程度の高い系、たとえば KCl では共有結合項は用いない。原子が中性と見なせる場合(希ガス)には静電項は用いない。分極しにくい原子・イオン、すなわちイオン半径が小さく価数の大きな原子・イオンでは分子間力項を用いない(たとえば、ケイ酸塩中のシリコン原子)。これらの式の中のパラメータは分子軌道法によるエネルギー面への最適化や実験による物性値などに合わせるように経験的に決められる。

3体項は共有道の角度部分を表しているもので、特に対称性の低い分子、たとえば H_2O や NH_3 などにおいて必要(必須)である。 CH_4 や CO_2 のような対称性の高い分子では3体項なしにこれらの分子を構成することも可能ではある。 H_2O 系においては、分子内と水素結合のすべての組み合わせの H-O-H 角にこの3体相互作用を適用している。 k_j は3体相互作用の到達範囲を規定するものであり、分子内結合の O-H 間ではほぼ1、水素結合距離で0.05程度である。 H_2O を例にすると、独立な17個のパラメータを決めなければならない。現在、簡単な有機分子へも適用している。

[より汎用性へ:多体相互作用モデル] これまで示してきた相互作用モデルはシミュレーション計算の最初に与えられた関数とそのパラメータも含めて最後まで一定のものとして与えられる。これに対して、イオン電荷はイオンの周りの原子配置により電価移動量に変化するものであり、共有結合電子についても同様である。このような化学結合の時間的空間的变化に対応できるモデルとして、現在までにいくつかのものが提案されているが、その代表的なものが、電荷平衡化法(QEq)・電荷変動 MD 法と結合次数を含む Tersoff モデルである。**電荷変動 MD 法**は、個々の原子の電荷の変動を拡張系として運動方程式に含めるものである。このようなモデルにより、例えば架橋酸素、非架橋酸素、および O^{2-} イオンの間の化学的区別がより明確になされるものと期待できる。

Tersoff モデルでは原子間相互作用ポテンシャルは結合次数をあらわに含んでおり、2体および3体のやや複雑な関数で表されている。このモデルは炭素やシリコンの結晶やクラスターに適用され、一定の成果が得られている。このモデルをそのまま SiO_2 などに適用するのは困難であるが、結合次数の考え方を採り入れることは重要であろう。(Tersoff (1988) Phys.Rev.B. 37,6991-7000)。

われわれの行っている、 H_2O 分子の分極モデルは、水蒸気から高圧氷までの再現と予測を目的としている。

[モデルパラメータの最適化と評価] モデルに含まれるパラメータは、経験的あるいは分子軌道法などの量子力学計算から非経験的にパラメータを決定することがしばしば試みられる。われわれは2原子分子 O_2 や N_2 について、分子内と分子間の相互作用パラメータを、非経験的分子軌道法を用いて決定し、ゼオライトへの吸着の MC・MD 計算に用いた。固体の結晶構造をそのまま周期系として用い、その電子状態計算から種々のエネルギー面を用いて、パラメータの最適化も可能である。

このようにして作成した相互作用モデルは、その作成に用いた単一相の物性等についてだけでなく、しばしば、その原子、原子間を含む種々の系で用いることができる必要がある(汎用性の確保)。すなわち、溶液系、多相系、多粒子系、その他の複雑大規模系などである。粘土分子-水・水溶液系、粘土粒子-付着水-気体系などの計算のためには、それぞれの単一相の相互作用モデルだけでなく、相互の原子間の相互作用モデルが必要となる。このような様々な複雑な系に適用可能で、定量的な予測計算の可能な原子間相互作用モデルの構築が望まれている。