



分類	ナノシミュレーション
キーワード	第一原理分子動力学法
開発者	甲賀淳一郎
作成年月	2009年4月
コード名	PHASE
作成言語	Fortran90

第一原理分子動力学法プログラム PHASE は、様々な材料の特性を量子論に則って計算するプログラムである。擬ポテンシャルを使うことと徹底的な並列化チューニングにより、大規模な系の物性特性シミュレーションを高速に行うことができる。本稿では、特に化学反応経路探索に関わる最近の開発内容について報告する。

化学反応を追跡するための最も単純な手法の一つとして、反応を特徴づける「反応座標」（たとえば2原子間の距離や3原子の成すボンド角）を導入し、想定した反応経路上でその値を逐次変化させながら反応座標を拘束した構造最適化を実施する、という手法がある。さらに、単なる構造最適化ではなく反応座標を拘束した有限温度の分子動力学シミュレーションを実施することにより、想定している反応経路上の自由エネルギー差を計算することも可能である。「反応座標を拘束した構造最適化機能」「反応座標を拘束した分子動力学シミュレーション」および「想定される反応経路において反応座標を逐次変化させることによって強制的に化学反応を引き起こす機能」を PHASE に実装し、その有用性を示す例題を実施した結果を報告する。

拘束条件付きのダイナミクスは、ラグランジュの未定乗数を導入することによって次のような運動方程式で追跡することができる。

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i - \sum_{\alpha=1}^n \lambda_{\alpha} \frac{\partial \sigma_{\alpha}}{\partial \vec{r}_i}, \quad i=1, \dots, N. \quad (1)$$

ここで、 σ_{α} は拘束条件の「定義」、 λ_{α} はラグランジュの未定乗数である。(1)式のような運動方程式を RATTLE 法によって追跡し、Quenched MD 法や Damped MD 法のような、分子動力学ベースの手法によって構造最適化を実施する機能と、エネルギーおよび温度一定の分子動力学シミュレーションを実施する機能を開発した。また、反応座標を逐次変化させることによって、化学反応を強制的に引き起こすことのできる機能を開発した。

解析事例として、 H_2O_2 および H_2S_2 分子の回転障壁を計算した例を紹介する。 H_2O_2 、 H_2S_2 は図1で示す分子構造を有する単純な分子である。 HOOH (HSSH) が成す2面角の回転ポテンシャルは、H原子同士の相互作用とH原子とO(S)原子の孤立電子対との相互作用が競合し、W型ポテンシャルになることが知られている。2面角を拘束した構造最適化を実施することにより、このような振る舞いが得られるかどうかを確認する。

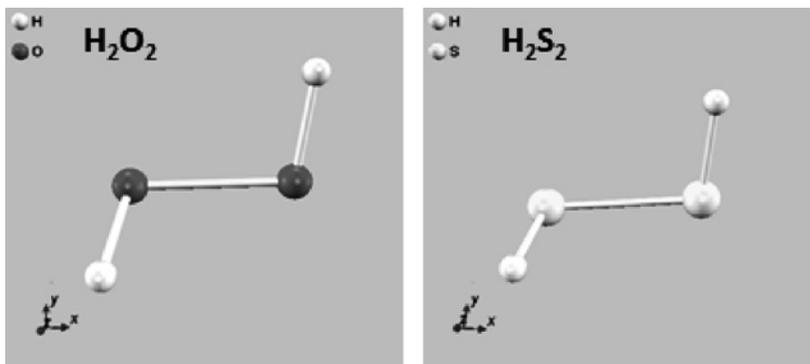


図1 H_2O_2 および H_2S_2 の分子構造

図2に、2面角と最適化の結果得られたエネルギーの関係を示す。図中の四角および丸がそれぞれPHASEによる H_2O_2 と H_2S_2 の計算値、実線と破線がそれぞれ H_2O_2 と H_2S_2 の実験結果 (Pelz, G., Yamada, K.M.T. and Winnewisser, G. *Journal of Molecular Spectroscopy* **159**, 507) である。一見して明らかなように、計算結果と実験結果はよい一致が得られている(おおよそ1 kcal/mol程度の違い)。

H_2O_2 と H_2S_2 の大きな違いは2点ある。1点目は、安定な2面角の値である。 H_2O_2 は四面体の角度である 109.5° に近い値が安定であるのに対し、 H_2S_2 は 90° 付近が安定な2面角である。2点目は *trans* 障壁エネルギー (図2では 180° 付近の障壁エネルギー) の高さである。 H_2O_2 と比較すると、 H_2S_2 の *trans* 障壁ははるかに大きく、実験的には約6倍の値が得られている。いずれの点も本計算によって再現されており、妥当な結果が得られているものと考えられる。

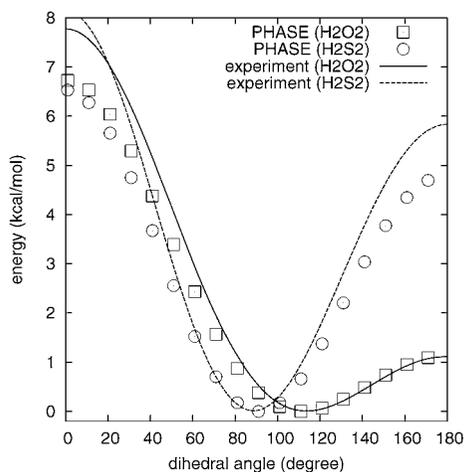


図2 H_2O_2 および H_2S_2 分子における、2面角と全エネルギーの関係