

大規模量子分子動力学計算技術の社会実装に関する研究

研究代表者 西村 好史
(理工学術院総合研究所 次席研究員)

1. 研究課題

量子分子動力学 (QM-MD) 計算は, Newton の運動方程式を数値的に解くことで原子・分子の運動をシミュレーションする手法のひとつである. 原子間に働く相互作用を電子状態計算に基づき決定するため, 高精度・汎用的で化学結合の生成・開裂, 電子移動, 外場効果を伴う現象の動的過程を記述可能という特徴を持ち, 化学反応ダイナミクスの解析などに有用である. しかし, 計算コストが非常に高く, 経験的な分子力場 (MM) を用いる場合と比較して計算規模が数百原子程度の簡単なモデル系に限定されるという困難を抱えている.

代表者らは数千原子以上の大規模系の取り扱いを可能とする QM-MD 計算手法を開発し, 独自のプログラム DCDFTBMD を実装・公開してきた. 2018 年 11 月の公開開始以来, プログラムは世界 50 以上の研究グループから利用登録があり, アカデミックには着実に根付いている. 本研究では, DCDFTBMD を用いた大規模 QM-MD 計算技術を産業界あるいは一般に広く普及させることを目的として, プログラムの継続的な開発とプログラム利用の手助けとなる取り組みの充実に重点を置いた研究を行う.

2. 主な研究成果

プログラムの継続的な開発に関して, 2021 年度中に実装した化学反応イベントのサンプリングを加速する nanoreactor MD (NMD) 法のアルゴリズム拡張と応用計算を行った. また, DCDFTBMD を他のプログラムと階層的に接続するためのインターフェースを拡充するとともに, 開発したインターフェースを用いて水溶液系に対する核の量子効果を考慮した大規模シミュレーションを実行した. プログラム利用の手助けとなる取り組みの充実という観点では, 分子モデリング・可視化ソフトウェア Winmostar と連携した計算事例の作成と資料の公開に資した.

2.1 化学反応イベントのサンプリングを加速する NMD 法のアルゴリズム拡張と応用計算

NMD 法は, 多数の化学種からなる系で進行する未知の反応性イベントのサンプリングの加速に効果的なシミュレーション手法である. NMD 法では系を球状のポテンシャルで束縛し, 反応空間の体積をシミュレーション実行中に定期的に変化させることで化学種間の衝突頻度および強度の上昇を可能とする. 既法のアルゴリズムは, これまでにグラフェンの爆発合成や炭化水素の燃焼反応, ベンゼンやニトロメタンの熱分解反応など高温の極限条件で進行する複雑な過程に適用されてきた. 一方, 溶液系を対象とする先行研究は, シアン化水素水溶液中での原始的な分子の形成の一例に限られた状態であった. 本研究では, 溶媒分子のような周囲環境としての役割を担う化学種の存在下においても NMD 法の利点を取り込んだシミュレーションを達成するため, 既法のアルゴリズムを拡張した species-selective NMD (ss-NMD) 法を新たに提案した. ss-NMD 法では, 周囲環境としての役割を担う化学種を不活性種として事前に定義する. そして, 系中に存在する全化学種を

定期的に識別し不活性種か否かを照合することにより、溶液中の溶質分子など活性種に対してのみの反応空間の体積変化に伴う加速効果の選択的な作用を実現した。

実装した ss-NMD 法を塩化ナトリウム水溶液からの結晶の核形成に適用した。水 250 分子と塩化ナトリウムイオン対 27 個を半径 12.64 Å の球状領域に閉じ込めることで、室温 (298.15 K) 条件下において飽和条件に近い溶液系をモデル化した。塩化ナトリウムイオン対を活性種として半径 6.32 Å への収縮・緩和を繰り返すシミュレーションを 4000 ps 実行した。比較のため、半径を 12.64 Å に固定した場合の計算も行った。シミュレーション開始時と終了時の系のスナップショットを図 1 に示す。半径を固定した通常の QM-MD 計算で得られた最終構造 (図 1(b)) は、図 1(a)のシミュレーション開始時と同様に塩化ナトリウムイオン対と水分子が互いに混合した不秩序な構造であった。これに対し ss-NMD 法を適用したシミュレーションでは、水分子による液滴のサイズを保持しつつ塩化ナトリウムイオン対が凝集したイオンコア状の最終構造 (図 1(c)) が得られた。この結果から、活性種のみを選択的に反応空間の中心に押し込めるという本実装の適切な動作が確認された。また、ss-NMD 法は核形成開始のような比較的穏和な条件で進行する溶液内反応性イベントのサンプリングの加速に貢献できることが示唆された。

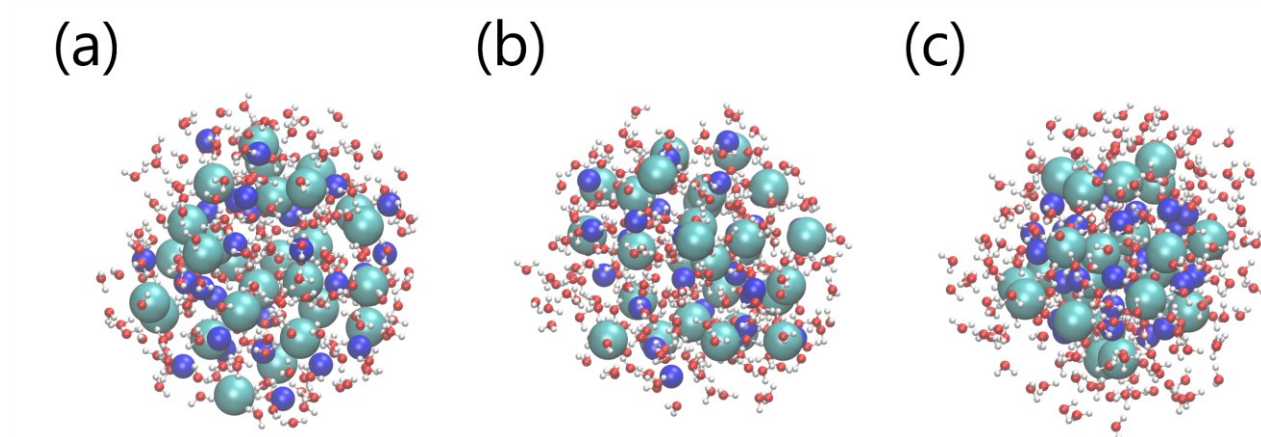


図 1. 塩化ナトリウム水溶液系に対するシミュレーションのスナップショット：(a) 初期構造。(b) ss-NMD 法非適用時の最終構造。(c) ss-NMD 法適用時の最終構造。白い球は水素原子、赤い球は酸素原子、青い球はナトリウムイオン、青緑色の球は塩化物イオン。

2.2 DCDFTBMD 接続用インターフェースの拡充と核の量子効果を考慮した大規模シミュレーションへの展開

DCDFTBMD に未実装のため解析できない問題を処理するための簡便なアプローチとして、対応する機能を有する別プログラムと階層的に接続してシミュレーションを実行する方法がある。例えば、2021 年度には分子シミュレーションプログラム i-PI と接続するためのインターフェースを開発し、核の量子効果を考慮した経路積分分子動力学 (PIMD) 法に対する計算効率を検証してきた。2022 年度はインターフェースの開発を継続し、表 1 に示す Entry #1-#5 のプログラムについて DCDFTBMD との接続を可能とした。これにより、PIMD 法のみならず 2013 年にノーベル化学賞の受賞対象となった QM 計算と MM 計算を組み合わせるハイブリッド計算や、より効果的な部分構造最適化およびポテンシャルエネルギー面探索、半古典動力学など幅広いシミュレーションについて DCDFTBMD がもつ大規模 QM 計算手法の適用の見通しがたった。

表 1. 本研究で開発した DCDFTBMD 接続用
インターフェース.

Entry	Program	Interface type ^a	Interface language
#1	Gaussian	File I/O	Python/Bash
#2	ASE	File I/O	Python
#3	Cuby	File I/O	Ruby
#4	PIMD	File I/O	Fortran
#5	i-PI	Socket I/O	Fortran, C

^a I/O is an abbreviation of Input/Output.

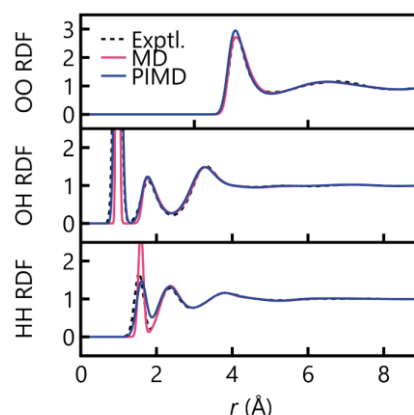


図 2. 室温の水に対する動径分布関数：(上パ
ネル) 酸素酸素間、(中パネル) 酸素水素間、
(下パネル) 水素水素間.

開発したインターフェースの有用性を実証するため、DCDFTBMD と i-PI を階層的に接続した仕組みを用いて室温の水 500 分子を対象として周期境界条件下で QM-(PI)MD 計算を実行した. 先行研究の多くは計算コストの都合上 QM-MD 計算に水 128 分子以下, QM-PIMD 計算に水 64 分子以下を用いて解析してきたが, 本研究により QM-PIMD 計算で取り扱い可能なサイズを数千原子程度にまで押し上げることができた. 動径分布関数 (RDF) の計算結果を図 2 に示す. 通常の QM-MD 計算と比較して, QM-PIMD 計算では酸素水素間の第 1 ピーク幅の増大と水素水素間の第 1 ピーク高さの減少が見られ, 実験結果により一致した. 一方, これらの第 2 ピーク以降に関しては, QM-MD 計算と QM-PIMD 計算のいずれも実験結果を良好に再現した. 以上より, 核の量子効果は水分子の分子内構造に有意な寄与を示す反面, 分子間の水素結合構造に対する影響は大きくないことが明らかとなった.

2.3 分子モデリング・可視化ソフトウェア Winmostar と連携した計算事例の作成

DCDFTBMD は, 株式会社クロスアビリティが販売する Winmostar のアドオンとして産業界および一般の利用希望者への提供がなされてきた. DCDFTBMD と Winmostar の連携により具体的にどのようなことが計算可能となるのかをわかりやすく示すべく, 解析事例の資料作成を販売元と共同で実施した. 研究実績のある水中におけるプロトン拡散の計算と解析を担当し, 最終的に図 3 に示す資料が Winmostar のサイトで 2023 年 2 月より公開された. 資料作成と公開により, 産業界および一般における普及の加速につながることを期待される.

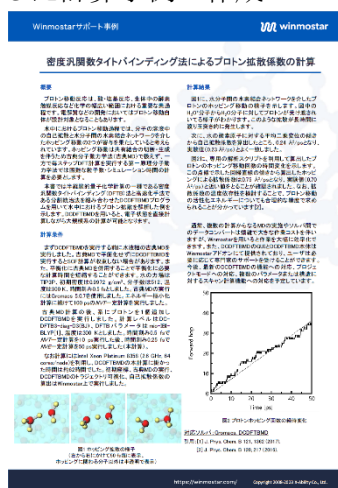


図 3. DCDFTBMD と Winmostar を連携した計算
事例資料 (https://winmostar.com/jp/case/support_grotthuss.pdf).

3. 共同研究者

中井 浩巳 (先進理工学部・化学・生命化学科・教授)

4. 研究業績

4.1 学術論文

- (1) “Species-selective nanoreactor molecular dynamics simulations based on linear-scaling tight-binding quantum chemical calculations”, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **158** (5), 054106-1–10 (2023). (DOI: 10.1063/5.0132573) (**Special Issue on Modern Semiempirical Electronic Structure Methods**)

4.2 総説・著書

(総説)

- (1) “Divide-and-Conquer Linear-Scaling Quantum Chemical Computations”, H. Nakai, M. Kobayashi, T. Yoshikawa, J. Seino, Y. Ikabata, Y. Nishimura, *J. Phys. Chem. A*, **127** (3), 589–618 (2023). (DOI: 10.1021/acs.jpca.2c06965) (**Feature Article**)

4.3 招待講演

(国際会議)

- (1) “Recently added features in DCDFTBMD program”, Y. Nishimura, H. Nakai, *New Horizons in Scientific Software: THE NEW COLLABORATIVE PLATFORM GOES LIFE (NHISS2022)*, Jeju, Korea, December 12–15, 2022.
- (2) “Recent updates of DCDFTBMD program: Theory, implementation, and applications”, H. Nakai, Y. Nishimura, *Asia Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APATCC-10)*, Quy Nhon, Vietnam, February 19–23, 2023.

(国内学会・シンポジウム)

- (1) “量子的分子動力学計算プログラム DCDFTBMD の開発状況と最近の応用事例”, 西村 好史, スーパーコンピュータワークショップ 2022 「複雑電子状態の理論・計算科学」, オンライン, 2023 年 1 月 16–17 日.

4.4 受賞・表彰

該当なし

4.5 学会および社会的活動

(外部資金)

- (1) 日本学術振興会(JSPS) 学術研究助成基金助成金 (科研費) 基盤研究(C), 「大規模励起状態ダイナミクスの開発及び光活性イエロータンパク質への実践的応用」(研究分担, 令和 2–4 年度).
- (2) 日本学術振興会(JSPS) 学術研究助成基金助成金 (科研費) 基盤研究(C), 「大規模量子化学計算に基づく階層的シミュレーションシステムの開発と応用」(研究代表, 令和 4–6 年度).
- (3) 日本学術振興会(JSPS) 科学研究費補助金 (科研費) 学術変革領域研究(B), 「CO₂ 擬高圧場を活用した CO₂ 還元機構の低圧駆動」(研究分担, 令和 4–6 年度).

5. 研究活動の課題と展望

DCDFTBMD の開発では、励起状態および非断熱動力学計算手法の統合を進めた上で公開中のプログラムのバージョンアップを図る。また、これまで性能評価を行ってこなかった AMD EPYC 計算機での計算効率を調査し、必要に応じてチューニングを実施する。さらに、シミュレーションのプリポスト処理を効率化するための補助ユーティリティについても整備を目指す。実装およびアルゴリズム拡張を行った NMD 法に関して、シミュレーション結果から自由エネルギーを取得する手続きの確立が応用上重要な要素であり、理論の定式化から検討する必要がある。プログラム利用の手助けとなる取り組みについて、マニュアルへの具体的な計算手順の加筆およびプログラムのチュートリアル動画作成を進める。また、機能限定などを施したプログラムを試用版として配布するための準備に着手する。