

大規模量子分子動力学計算プログラム DCDFTBMD の機能強化と

新規解析手法の開拓

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、系の電子状態と原子核の運動方程式をコンピュータ上で繰り返し解くことで原子・分子の運動を追跡する手法のひとつである。従来用いられてきた経験的な分子力場 (MM 計算) に基づくシミュレーションでは取り扱いが困難な電子移動や化学反応が関与する現象を必要十分な精度で記述できるため、QM-MD 計算は物質・材料の構造・特性・ダイナミクスの微視的解析に貢献可能である。近年、機械学習の技術を用いて原子間相互作用のポテンシャルを作成し MD 計算に応用する研究が発展途上であるが、その適用範囲は未だ明確ではない。したがって、QM-MD 計算手法の発展は依然として重要な研究課題である。

代表者らは数千～数万原子程度の大規模複雑系に対する実用的な QM-MD 計算手法と DCDFTBMD プログラムを開発し、本技術の社会実装を推し進めるための取り組みを行ってきた。最近報告された計算パラメータの充実によって DCDFTBMD で計算可能な元素は周期表の第 6 周期まで網羅され、DCDFTBMD を用いた大規模 QM-MD 計算の適用範囲は今後一層広がると予測される。本研究では、多岐にわたる計算内容に対応できるように DCDFTBMD の機能を強化し、計算化学の習熟度に依らず容易に利用できるように整備を進める。また、計算結果から所望の知見・物性値を抽出するための方法が未確立なものについて解析手法を考案し、手順の標準化に資することを目指す。

2. 主な研究成果

プログラムの機能強化に関して、加速分子動力学 (aMD) 法と呼ばれる拡張サンプリング手法と QM-MD 計算の組み合わせに量子化学計算から得られる全エネルギーの原子分割という要素技術の導入の可能性を検証した。また、系の一部に力をかけて構造を強制的に変化させる手法 (steered MD) を実装するとともに、系の非平衡な構造変化に伴う自由エネルギー変化解析プログラムの整備を行った。さらに、所属研究室で理論発展がなされてきた光化学・光物理の理解に重要とされる円錐交差構造の探索に効果的な励起状態計算手法の最新版への統合を進めた。解析手法の開発では、触媒への応用が期待される金属微粒子を例として熱的に活性な原子を特徴づける記述子の探索を試みた。本稿では、最初と最後の項目に関する詳細を以下に記載し、残りの研究成果はプロジェクト研究「計算化学の社会実装」の報告書に記載する。

2.1 量子化学計算の原子分割エネルギーを利用した aMD 法のアルゴリズム拡張と検証

aMD 法は、エネルギー地形の谷を事前に定義したポテンシャル関数で埋めることで系が感じるエネルギー障壁を下げることを可能とする拡張サンプリング手法の一種である。準安定状態間のエネルギー障壁が小さくなることにより、MD 計算で到達可能な時間スケールでは観測困難な化学反応

過程やレアイベントの加速が促進される. aMD 法を MM 計算と組み合わせる場合, 系の自由度変化に効果的な成分をエネルギー地形平滑化の標的に選択することで, より効率的なサンプリングを実現するアルゴリズムが複数提案されてきた. 一方, aMD 法と QM-MD 計算の組み合わせでは, 量子化学計算から得られる全エネルギーという大域的な値がエネルギー地形平滑化の標的として専ら採用されてきた. 本研究では, 量子化学的手法でエネルギー地形を記述する場合の aMD 法の限定的な運用状況の改善を目指して, 量子化学計算の全エネルギーを個々の原子に割り当てた量を現象の加速に効果的な局所的な標的の新たな選択肢とするアルゴリズムの適用可能性を調査した. DCDFTBMD に実装済みの aMD 計算ルーチンを改変し, 原子分割されたエネルギーの任意の原子に対する総和をエネルギー地形平滑化の標的に設定できるようにした. また, 局所的な原子分割エネルギーと大域的な全エネルギーの両方を考慮して二重の加速効果を与えるアプローチや化学反応を効率的に取り扱うための適応型アルゴリズムとの接続についても対応した.

実装した手法を金属表面での金属原子の拡散シミュレーションに適用した. 4×4 Li(100)表面上に Li 1 原子を配置したスラブモデルを用いて, 温度 400 K での 100 ps の平衡化と 500 ps の本計算を実行し, 独立なトラジェクトリを各ケース 3 本取得した. 比較に用いた計算手法の一覧を表 1 に示す. ここで, GaMD と SaMD は Gaussian aMD と Sigmoid aMD の略語であり, エネルギー地形を平滑化する際のポテンシャル関数形が異なる. 表面上の Li 原子が本計算中に隣接サイトへ飛び跳ねる hopping と一層目の原子と入れ替わる exchange という異なる 2 つの機構で拡散した回数を図 1 に示す. aMD 法により通常の MD 計算では見られなかった hopping による拡散が起こり, 現象の加速が確認された. 全エネルギー原子分割の適用による加速効果は, 全エネルギーを適用した場合と比較して大きな違いは見られなかった. また, 局所的な標的の定義に含まれる原子の範囲を上 1 層と表面原子から上 4 層と表面原子に変更した場合の加速効果についても同程度となった.

表 1. Li(100)表面での Li 原子拡散のシミュレーション手法.

Entry	Method (Boost type)
#1	MD
#2	GaMD (Total)
#3	GaMD (Selected, top 1 layer + adatom)
#4	GaMD (Selected, top 4 layers + adatom)
#5	SaMD (Total)
#6	SaMD (Selected, top 1 layer + adatom)
#7	SaMD (Selected, top 4 layers + adatom)

生体分子系に対する検証として, 水溶液中のジアラニン分子の立体構造探索に関するシミュレーションを実行した. 総原子数約 1500 のモデルを用いて温度 300 K で 100 ps の平衡化と 500 ps の本計算を行い, 平均二乗偏差に基づくクラスタリング解析の経時変化からジアラニン分子の構造サンプリング速度を評価した. 表 2 より, 局所的な加速あるいは二重の加速効果の導入によるサンプリング効率の向上が示された. 以上より, 本研究で検証したアプローチの凝縮系に対する有効性が示唆された.

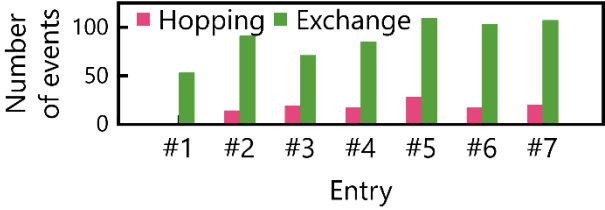


図 1. 400 K における Li(100)表面上での hopping および exchange 機構による Li 原子の拡散が起こった回数.

表 2. 300 K における水溶液中でのジアラニン分子の立体構造サンプリング速度.

Method (Boost type)	Exploration speed (ps ⁻¹)
MD	0.035
GaMD (Total)	0.057
GaMD (Selected, dialanine molecule)	0.065
GaMD (Dual, dialanine molecule)	0.101
SaMD (Total)	0.051
SaMD (Selected, dialanine molecule)	0.080
SaMD (Dual, dialanine molecule)	0.073

2.2 金属微粒子の化学反応シミュレーションと熱的に活性な原子を特徴づける記述子の探索

数個から数十個の金属原子が 1 nm 以下のサイズで集合した金属微粒子は、金属の塊あるいは数百個の金属原子が数 nm 程度まで微細化された金属ナノ粒子とは異なる機能・物性を示すことが知られている。特に、高い比表面積という特徴を活かした金属微粒子の触媒設計への応用が実験的研究によって進められた結果、反応の駆動に関係する金属微粒子の動的ゆらぎ構造の基礎的理解が重要視されている。本研究では、金属微粒子の構造変化に関する QM-MD 計算を金属微粒子の構成原子数・周辺環境・温度が異なる条件下で実施し、金属微粒子においてより動的に運動する熱的に活性な原子を表現する数値的な特徴量を探索・調査した。

構成原子数 2 から 20 の白金微粒子について、温度 300 K および 573 K での平衡化と本計算をそれぞれ 100 ps と 500 ps 実施した。真空中と（非）反応性分子の存在を考慮し、反応性分子である二酸化炭素 (CO_2) とは図 2(a) に示すように CO_2 吸着と $\text{C}=\text{O}$ 結合の開裂が一部確認された。本計算中の金属微粒子の座標や原子間距離のゆらぎを通して粒子の無秩序の度合いを評価する既存指標 (B-factor, Lindemann index) や運動エネルギーを原子ごとに分割した値を解析し、各ケース 4 本のトラジェクトリで統計処理した。真空中での Lindemann index と運動エネルギーを原子ごとに分割した値の間の相関関係を図 2 (b), (c) に示す。温度で状態を指定するアンサンブル条件では系の原子は仮想的な熱浴との相互作用によって設定温度に従った運動エネルギーとなるため、図 2 (b) のように線形的な関係にはならなかったと考えられる。一方、エネルギーで状態を指定するアンサンブル条件では図 2 (c) のように相関係数 0.7 を上回る強い正の相関が見られた。このことから、運動エネルギーを原子ごとに分割した値を熱的に活性な原子を特徴づける記述子として適用する際の適当なアンサンブル条件を明確にできた。（非）反応性分子の存在により金属微粒子は真空中よりも大きな構造ゆらぎを示したが、分子種や圧力の違いがもたらす分子の衝突や吸着の効果に関して著しい傾向の変化は見られなかった。

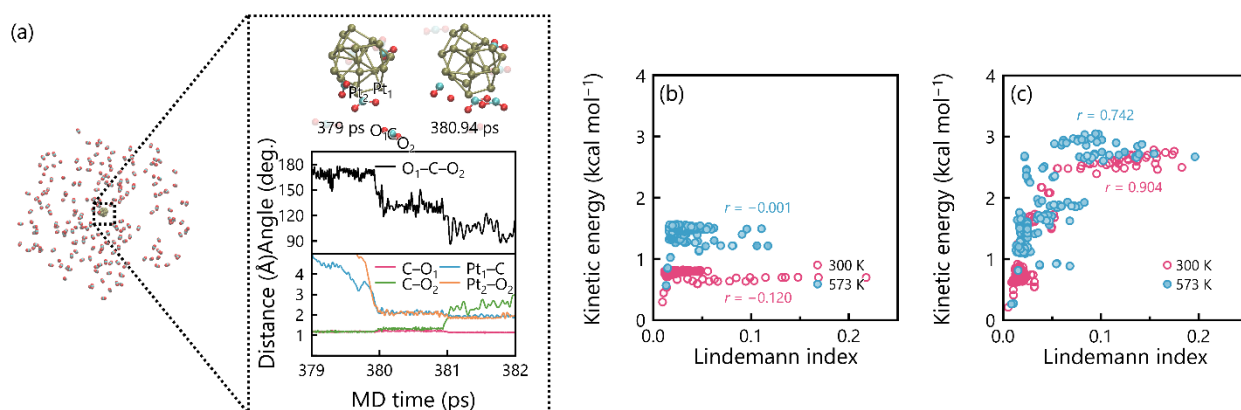


図 2. (a) (左) : CO_2 存在下の白金微粒子の計算モデル. (右) : 点線で囲んだ領域で生じた注目する CO_2 分子の吸着前と $\text{C}=\text{O}$ 結合開裂の瞬間のスナップショットおよび関係する結合長・結合角の経時変化. (b) 温度あるいは (c) エネルギーで状態を指定するアンサンブルを用いた真空中における白金微粒子の Lindemann index と原子分割された運動エネルギーの間の相関関係. 図中の r は 300 K (赤) と 573 K (青) のプロットに対する相関係数.

3. 共同研究者

中井 浩已 (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

該当なし

4.2 総説・著書

(総説)

- (1) “ゆらぎの定理を利用した自由エネルギー計算に関する理論的背景と非平衡分子動力学シミュレーションへの応用”, 束村 晴, 菅波 祐介, 赤津 裕哉, 高橋 颯人, 西村 好史, 中井 浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.* **24** (1), A3–A11 (2025). (DOI: 10.2477/jccj.2024-0033)

4.3 招待講演

(国内学会)

- (1) “Current status of quantum chemical simulation using DCDFTBMD program”, Yoshifumi Nishimura, *Welcome Seminar for Professor Tim Kowalczyk, the University of Tokyo* (東京), 2024 年 11 月 18 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) .
- (2) 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) .
- (3) 2024 年度 物質・デバイス領域共同研究課題 基盤共同研究, 「金属サブナノ粒子触媒における熱的に活性な原子の理論的評価」(研究代表, 令和 6 年度) .

(学会)

- (1) 分子シミュレーション学会誌 “アンサンブル” 編集委員.

5. 研究活動の課題と展望

aMD 法は DCDFTBMD に実装されている他の拡張サンプリング手法と適合させることが可能であり, 各手法を単独で用いる場合よりも高い威力を発揮することが先行研究で報告されている. 研究上のニーズが高いと判断された場合はプログラムのさらなる拡張を検討する. 所属研究室で理論発展がなされた計算手法のうち, 平均場近似に基づく非断熱 MD 法や一重項–三重項間の系間交差を考慮した励起状態ダイナミクス法の移植・統合作業が遅れているため, 最終年度中に機能の最適化も含めてプログラム開発管理者としての職責を全うする. 解析手法の開発では, *steered MD* 法の実装により理論的背景の理解が進んだ非平衡統計力学を用いた自由エネルギー解析のアプローチを *nanoreactor MD* 法に適用し, 反応空間の周期的な収縮・緩和によって誘起された化学反応の熱力学量を簡便に見積もるための手続きの確立を目指す. 金属微粒子の化学反応シミュレーションについては実験研究者との共同研究を継続し, 転化反応や脱離反応の自由エネルギー解析を進めることによって触媒反応の微視的機構を説明可能な状態とすることを試みる.