

長距離力をいかに精度よく効率的に見積もるか —零多重極子和法による静電相互作用計算—

福田 育夫 (大阪大学蛋白質研究所 ifukuda@protein.osaka-u.ac.jp)

分子シミュレーション法は、原子間の力をできるだけ正確にモデル化することで、原子からなる多体系(生体分子や材料など)の性質をミクロな立場から調べることのできる重要な計算手法である。ただし、この分子シミュレーション法で最も厄介なのが長距離相互作用の扱いである。というのも、古典系では基本的に自由度数の二乗に比例する計算コストがかかり、また境界条件についても悩ましい問題があるからである。さらに、クーロン静電相互作用は、長距離相互作用の中でも取り扱いが自明ではない。距離の関数としてのクーロン関数の減衰が遅いため、最も簡単な計算スキームである単純カットオフ(ある所まで距離が離れたら力をゼロとする)が許されないからである。但し、クーロン相互作用は、重力(万有引力)と同様な関数形を持ちながらも、正負の符号がある点が異なり、これが物理現象の本質を捉える上でも、また効率的な計算スキームを考える上でも非常に重要になる。

我々は、この正負の符号によって生じる相互作用のキャンセルという物理的アイデアを、数学的に定式化することで、「零多重極子和法」(Zero-Multipole summation Method; ZMM)という静電相互作用計算法を作った。この計算法では、クーロン関数の原子ペア毎の和の代わりに、クーロン関数を変形して得られたある関数の原子ペア毎のカットオフ形式での和を採用する。この変形は、静電相互作用がキャンセルされるという「中性条件」を満たした配置からの寄与を効果的に取り入れるために導入さ

れる。カットオフ形式での原子ペア毎の和で相互作用エネルギーが定義されるため、大規模系では系のスケールに比例する計算コストで済む。また、周期境界条件は必須ではなくなるため、本来非周期的な系への周期境界条件の適用による不自然な問題は生じない。さらに、波数空間部分の計算も不要なため、高速フーリエ変換を用いた際の通信等の問題も回避でき、並列計算時等における大幅な計算時間短縮につながる。これらの点は、従来のエバルト法に基づいた方法と異なる。また、運動方程式を考えた時のエネルギー及び全運動量の保存則を壊すことも無い。

ZMMを完全な対称性を持つイオン結晶系、及びその対称性が熱揺らぎにより崩れた液体イオン系に適用して高精度なエネルギーを得た。その際に得られた精度の、ZMMの持つパラメタへの依存性は理論的に説明できるものであった。さらに、ZMMを水分子系に適用し、エネルギー及び諸物理量を測定して、高精度な結果を得た。個々の水分子は永久双極子のため双極子中性条件を満たさないにも拘らず、良好な結果が得られた解釈として、常温・常圧の水分子系ではランダムに永久双極子が配向して、相互作用のキャンセルが起こるためだと考えることができる。しかし、そのようなことが起こらないはずの強誘電性結晶に適用しても良い結果が得られた。その完全な理解には到達していないが、相互作用の相殺以外の概念から導かれた静電相互作用計算手法とZMMとの関連を考察することが有効であろう。

—Keywords—

分子動力学:

分子動力学法は、多粒子系に対して、粒子間相互作用をモデル化し、ニュートン方程式などの基礎となる運動方程式を数値的に解いて、系の詳細なダイナミクスを観察したり、統計力学の手法を使って熱力学諸量を算出する方法である。

エバルト法:

系を構成する多粒子を直方体などの基本セル内に閉じ込めて位置させる際、セル壁の影響を少なくするため、「境界条件」として、基本セルを、粒子を含んだまま無限個コピーして3次元的にびったりくっつけて配置した周期境界条件(単なる3次元トラスではない)を使って、元の基本セルに動く静電相互作用を計算する方法であり、基本セル内の粒子からの寄与は主にカットオフ法で計算し、無限個のコピーセル内の粒子からの寄与は周期性の情報を用いてフーリエ展開を使い取り入れる。