

量子統計力学的分子シミュレーション

～Newton 方程式を解いて量子多体系を調べる方法～

衣 川 健 一

奈良女子大学理学部化学科

〒630-8506 奈良市北魚屋西町

e-mail: kinugawa@cc.nara-wu.ac.jp

概要

これまで分子シミュレーションはその発展の歴史的経過から、その対象は主として古典系であった。しかし、1980年代中頃から次第にその対象は量子系にも拡大してきている。もちろん、これは方法論の開発とそれを実現しうるだけの性能を持ったコンピュータの発展がその基礎となっていることは論を俟たない。「量子系の分子シミュレーション」(例えば、量子分子動力学(量子MD))という言葉は、体系の「電子」の自由度と含めたという意味で使われる場合と、電子的相互作用の顕わな計算の有無に関わらず「核」を量子化した取り扱いをする場合、の2通りの意味あいで行われているようである。本講義で解説するのは、後者の場合、すなわち「核」の量子化という意味での量子系である。一方、前者は例えば密度汎関数法と古典MDを合わせた技法(第一原理分子動力学法と呼ばれている)やCar-Parrinelloの方法が該当する。この場合、分子の運動に関する技法自体より電子的性質を量子力学の原理に基づいて近似計算する問題、あるいはその計算時間の削減の技法が大きなウェイトを占めており、基本的に量子化学または固体電子論寄りの話題であろう。本講義ではこの問題は取り扱わない。

本講義では、核を量子化した分子シミュレーションの方法について一緒に学んでゆく。核の量子効果にはその「波動性」と粒子の集合が呈する「統計性」がある。波動性は一般に、定常状態、または時間依存のSchrödingerの方程式で表される類のものであるが、「統計性」はそれとは別個に粒子座標の置換に関する対称性で表される。量子粒子は温度が低くなったり粒子が軽くなるにつれて「Boltzmann統計」からはずれ、「Bose統計」「Fermi統計」に従うようになる。従って、量子多体系の分子シミュレーションは、粒子の波動性と統計性の両方を考慮したものでなければならない。

多自由度(といってもシミュレーションでカバーできるのは、古典系でさえせいぜい $N \sim 10^2 \cdot 10^4$ 程度のオーダーであるが)の体系に対して、定常状態・時間依存どちらの

Schrödinger 方程式を解くのは大変難しい。一方、Feynman が作り上げた経路積分量子力学は Schrödinger 方程式と等価であるが、その形式がもっと数値計算のベースに乗りやすい。1980 年代、化学物理分野でも経路積分法を用いた多原子・分子系のシミュレーションが、専ら体系の静的・熱力学的性質を調べるために広く行われてきた（残念ながら日本では一向に流行らなかったが...）。これが「経路積分 Monte Carlo 法」または「経路積分 MD 法」である。「経路積分 MD 法」はその MD という名称にも関わらず、静的な性質しか計算できない方法であることに注意したい（配置のサンプリングのために MD アルゴリズムを利用しているというだけのことで、実質的に Monte Carlo と同等である）。両方の方法とも Bose, Fermi 系に対するスキームがすでに確立されている。

現在の量子系の分子シミュレーションの問題は、もはや確立された静的・熱力学的なシミュレーションではなく、量子多体系の「動力学」をいかに計算するかということに尽きる。実は時間依存の Schrödinger 方程式を解く波束の動力学も熱力学的体系への適用は得意ではない。しかし、1994 年に Cao, Voth が出した「経路積分セントロイド (CMD) 法」によれば量子多体系の原子・分子の半古典動力学を分子シミュレーションの方法を使って計算できる。さらに、われわれは CMD の Bose, Fermi 統計への拡張も行った。これは量子統計力学的な動力学を追跡できる、「分子シミュレーションの究極」といえる。

古典系・量子系に対する分子シミュレーションの種類を次表にまとめた。実は量子系に対する以上述べてきたような分子シミュレーションは、すべてある特別な古典系の分子シミュレーションと同じことになるのである。従って、古典的分子シミュレーションの技法を駆使すれば、量子多体系の分子シミュレーションが可能になる。本講義では古典系に対する定温法、数値積分法から始めて、関連する分野の基礎にも目を向けながら、最終的に経路積分法の基づくこれらの量子統計力学的分子シミュレーションのアウトラインを述べたい。“古典力学からいかにして量子統計力学的分子シミュレーションが可能になるのか”が見えてくるようになることを目指したい。化学系の大学院修士課程レベルを想定してわかりやすく進めたいと思う。

	古典系	量子系 (核の自由度の量子化)
少数自由度系 (温度概念なし) 純古典力学・純量子力学的方法	$ma = F$	量子波束法 cf. E. Heller, <i>J. Chem. Phys.</i> 62 , 1544 (1975).
多自由度系 (熱力学的体系)	静的 古典 Monte Carlo (Metropolis (1949)以来)	径路積分 Monte Carlo Boltzmann 統計 cf. B.J. Berne et al., <i>Ann. Rev. Phys. Chem.</i> 37 , 401 (1986). Bose/Fermi 統計 cf. D.M. Ceperley, <i>Rev. Mod. Phys.</i> 67 , 279 (1995). 径路積分MD Boltzmann 統計 cf. M. Parrinello et al., <i>J. Chem. Phys.</i> 80 , 860 (1984). Bose/Fermi 統計 cf. R.W. Hall, <i>J. Chem. Phys.</i> 89 , 4212 (1988); K.-d. Oh et al., <i>Phys. Rev. B</i> 58 , 7577 (1998).
古典統計力学・量子統計力学的方法	動的 静的性質の計算を内包 古典MD Alder (1957)以来、各種統計集団 (NVE $\sim\mu$ VT アンサンブル) に対する方法が確立されている	径路積分セントロイドMD Boltzmann 統計 cf. J. Cao and G.A. Voth, <i>J. Chem. Phys.</i> 100 , 5106 (1994). Bose/Fermi 統計 cf. K. Kinugawa, H. Nagao, and K. Ohta, <i>Chem. Phys. Lett.</i> 307 , 187 (1999); P.-N. Roy and G.A. Voth, <i>J. Chem. Phys.</i> 110 , 3647 (1999); <i>ibid.</i> 111 , 5303 (1999).....(失敗作)

予定 (あくまで予定です!)

- I. 緒言～古典系・量子系のシミュレーションの概観
- II. 基本概念
 - ① Hamiltonian、Hamilton の正準方程式
 - ② Liouville 方程式
 - ③ 位相空間、 μ 空間、統計アンサンブルおよび確率分布関数
- III. 定温MD法
 - ① Nosé 法および Nosé-Hoover 法
 - ② Nosé-Hoover chain 法～概念と具体例、発展
 - ③ Kusnezov-Bulgac-Bauer 法
- IV. 他のアンサンブルに対するMD法
- V. 運動方程式の数値積分法 (RESPA法を中心に)
 - ① RESPA法
 - velocity Verlet、position Verlet 法
 - 多重時間スケール法
 - 定温法との組合せ
 - ② predictor-corrector 法
- VI. 量子力学と経路積分の概要
 - ① プロパゲーターと経路積分
 - ② 時間依存の Schrödinger 方程式との関連
 - ③ 統計力学における経路積分
 - ④ 経路積分の近似
- VII. 経路積分シミュレーション (静的) の原理と応用
 - ① 量子-古典同型対応
 - ② 経路積分 Monte Carlo
 - ③ 経路積分MD
- VIII. Bose, Fermi 系に対する経路積分 Monte Carlo/MD シミュレーション
- IX. 経路積分セントロイドMD (CMD) の原理と応用
 - ① 分配関数のセントロイド近似、Feynman-Hibbs 有効ポテンシャル
 - ② セントロイド変数に関する運動方程式 (CMD運動方程式)
 - ③ 応用例と最近の議論
- X. 自由討論

文献一覧

主要文献をピックアップしたので、勉強のための参考にされたい。

A. 基礎勉強のための教科書

①は古典力学の標準的教科書。②は液体論の教科書。分子シミュレーションは歴史的に液体の分野で発展してきたので、液体論の言語に多少親しんでも悪くない。③は統計力学の平易な (1) / 高度な ((2)-(4)) 教科書。' 80 年代以降のMDの方法論を勉強するには統計力学の基礎は必要。(2),(3)は線型応答理論が特徴。(4)は(5)より詳しい。(6)は formal theory

の辞書代わり。④(1)はシミュレーションに必要な量子力学を最短距離で学べる大変よい本。

⑤(1)は量子力学の径路積分、(2)は統計力学の径路積分についての記述。(3)は Feynman 晩年の共同研究者による formal theory の事典。(4)は量子統計力学と径路積分を含む。

① 古典力学

ゴールドスタイン著、瀬川・矢野・江沢訳「新版 古典力学（上）（下）」（吉岡書店）

② 液体論

(1) J.-P. Hansen and I.R. McDonald, "*Theory of Simple Liquids*", 2nd ed. (Academic Press, London, 1986).

(2) イーゲルスタッフ著、広池和夫、守田徹訳「液体論入門」（吉岡書店）

③ 統計力学

(1) 戸田 盛和、「熱・統計力学」、（物理入門コース、岩波書店）

(2) 戸田 盛和・久保 亮五編、「統計物理学（岩波講座 現代物理学の基礎 6）」、絶版（現在復刻）

(3) 鈴木 増雄、「統計力学（岩波講座 現代の物理学）」（岩波書店）

(4) W. グライナー、L. ナイゼ、H. シュテッカー著、伊藤伸泰、青木圭子訳「熱力学・統計力学（グライナー物理テキストシリーズ）」（シュプリンガー・フェアラーク東京）

(5) 阿部龍蔵、「統計力学（第2版）」（東京大学出版会）

(6) T. L. Hill, "*Statistical Mechanics*" (McGraw-Hill, NY, 1956)

④ 量子力学

(1) J. J. サクライ著、桜井明夫訳「現代の量子力学（上）（下）」（吉岡書店）

(2) W. グライナー著、伊藤伸泰、早野龍五監訳「量子力学」（シュプリンガー・フェアラーク東京）

⑤ 径路積分

(1) R.P. Feynman and A.R. Hibbs, 北原和夫訳「量子力学と経路積分」（みすず書房）

(2) R.P. Feynman, "*Statistical Mechanics*" (Addison-Wesley, 1972).

(3) H. Kleinert, "*Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, and Polymer Physics*", 2nd ed. (World Scientific, 1995).

(4) J.W. Negele and H. Orland, "*Quantum Many-particle Systems*" (Perseus, 1988).

(5) L.S. シュルマン著 高塚和夫訳「ファインマン経路積分」（講談社、1995）

(6) 大貫義郎、鈴木増雄、柏太郎著「経路積分の方法（岩波講座 現代の物理学）」（岩波書店）

B. 分子動力学シミュレーションの参考書

(1)(2)はMD、Monte Carlo シミュレーションの技法と結果の解析法についてのよい解説

書。(2)のハードカバー版にはマイクロフィルムでシミュレーションの主要部分のフォートランプログラムが付録で付いている。(3)は新しく、わかりやすい。(4)は今となつては古い部分もあるが、はじめの方の記述は今でも通用する。

- (1) 上田 顕、“コンピュータシミュレーション”(朝倉書店、1990)
- (2) M.P. Allen and D.J. Tildesley, “*Computer Simulation of Liquids*” (Clarendon, 1987).
- (3) 岡崎 進、“連載講座 コンピュータケミストリーの基礎”、化学 52 (No. 1-No.12) (1997)
- (4) 樋渡 保秋、固体物理 17, 141, 197, 317, 452 (1982); 18, 144 (1983).
- (5) 中西 浩一郎、“第4版 実験化学講座3、基本操作Ⅲ—コンピューター利用—”(日本化学会編、丸善、1991)、p. 406.
- (6) 岡田 勲・大沢 映二編、“分子シミュレーション入門”、海文堂(1989).
- (7) 片岡 洋右、“分子動力学法とモンテカルロ法”、講談社(1994).
- (8) 川添 良幸、三上 益弘、大野 かおる、“コンピュータ・シミュレーションによる物質科学 分子動力学法とモンテカルロ法”、共立出版(1996).

C. 定温MD法

(1)(2)は Nosé 法のオリジナル。提案された運動方程式を解くと正準分布が発生することが解析的に示されている。(3)は(1)と等価だが別の formulation で、確率分布関数の時間発展から導出したもの(Nosé-Hoover 法)。(4)は定温MD法に関する、Nosé-Hoover 以後、'91年までの発展、一般化のレビュー。(5)は Nosé-Hoover 法の改良版(Nosé-Hoover chain 法)で、体系の自由度が少数の場合に正準分布が発生しない欠点を改良。(6)は複数の Nosé-Hoover chain 型熱浴をそれぞれ部分系に接続した場合(massive な Nosé-Hoover chain 法)。(7)は Nosé-Hoover 法の一般化。

- (1) S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- (2) *ibid.*, *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984).
- (3) W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- (4) S. Nosé, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **103**, 1 (1991).
- (5) G.J. Martyna, M.L. Klein, and M. Tuckerman, *J. Chem. Phys.* **97**, 2635 (1992).
- (6) G.J. Tobias, G.J. Martyna, and M.L. Klein, *J. Phys. Chem.* **97**, 12959 (1993).
- (7) D. Kusnezov, A. Bulgac, and W. Bauer, *Ann. Phys.* **204**, 155 (1990).

D. 数値積分アルゴリズム

文献3-1、3-2に解説されているもののほか、最近は、多重時間積分法の一つである(RESPA)法がはやり。(2)は RESPA 法の基本文献で、付録にフォートランプログラム付き。エレガントな積分アルゴリズムの導出は目の覚める思いがする。(3)は定温法

(Nosé-Hoover chain 法)、定温一定圧法 (Nosé-Hoover-chain-Andersen, Nosé-Hoover-chain-Parrinello-Rahman 法) のそれぞれに対して、運動方程式、RESPA、根幹部分のフォートランプログラムが付録に載せられている“実用的な”論文(プログラムには少し bug あり)。(4)は Gear の predictor-corrector アルゴリズムのオリジナル。

(1) M. Tuckerman, B.J. Berne, and A. Rossi, *J. Chem. Phys.* **94**, 1465 (1991).

(2) M. Tuckerman, B.J. Berne, and G.J. Martyna, *J. Chem. Phys.* **97**, 1990 (1992).

(3) G.J. Martyna, M.E. Tuckerman, D.J. Tobias, and M.L. Klein, *Mol. Phys.* **87**, 1117 (1996).

(4) C.W. Gear, ANL Report, No. ANL-7126 (1966); “*Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*” (Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1971).

E. 径路積分 Monte Carlo、径路積分MDシミュレーション

径路積分シミュレーション (Monte Carlo、MD) は①(1)の「同型対応」が基本となっている。径路積分 Monte Carlo は溶媒和電子などに対して’80年代に多数あり (*J. Chem. Phys.*や①(5)を見られたし)。(②(3)(4)は Monte Carlo の代わりにMDを利用してサンプリングした例(径路積分MD法。“MD”とは言うものの実時間MDではなく、単に static average を計算するためのサンプリングのMD)。(②は Bose, Fermi 統計に対するもの。(1)は Monte Carlo のテクニックの集大成。Bose, Fermi 系に対してMDを使ったサンプリングも(4)に示すように既に提案されている。

① Boltzmann 統計に対するもの

(離散化近似) (1) D. Chandler and P.G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **74**, 4078 (1981).

(Fourier 径路積分) (2) J.D. Doll and D.L. Freeman, *Adv. Chem. Phys.* **78**, 61 (1990).

(径路積分MD) (3) M. Parrinello and A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **82**, 860 (1985).

(4) C.D. Jonah, C. Romero, and A. Rahman, *Chem. Phys. Lett.* **123**, 209 (1986).

(レビュー) (5) B.J. Berne and D. Thirumalai, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **37**, 401 (1986).

② Bose, Fermi 統計に対するもの

(径路積分 Monte Carlo(ヘリウムに対する)のレビュー)

(1) D.M. Ceperley, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 279 (1995).

(理想 Bose 気体) (2) M. Takahashi and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 3781 (1984).

(同 Fourier 径路積分) (3) C. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **99**, 8038 (1993).

(径路積分MD) (4) (a) R.W. Hall, *J. Chem. Phys.* **89**, 4212 (1988); (b) **91**, 1926 (1989).

(5) (a) K.-d. Oh and Deymier, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3104 (1998);

(b) *Phys. Rev. B* **58**, 7577 (1998); (c) **59**, 11276 (1999).

F. 径路積分セントロイドMDシミュレーション

同法のアイデアは①に述べられているが、晦渋。(2)を本予稿集に載せた。③にも導出が述べられている。④では解くべき運動方程式、RESPA を具体的に示して技術的完成を目指した。定温法などとの組み合わせについても言及。④の(2)の改稿版を本予稿集の § 5 に載せた。⑥(1)は量子液体の時空相関の世界初の計算。(2)は(1)のCMDの予測どおりの実験結果が後で観測された報告、および⑩の理屈の实在系の具体例。⑧は電子の密度汎関数法とCMDのドッキング（全自由度の量子化！）。⑨はCMDの Bose, Fermi 統計への拡張で、(1)と(2)は互いに独立な仕事。(1)のアイデアが無いと N 粒子系への発展はない。

① オリジナルアイデア

- (1) (a) J. Cao and G.A. Voth, *J. Chem. Phys.* **99**, 10070; (b) **100**, 5093; (c) **100**, 5106; (d) **101**, 6157; (e) **101**, 6168; (f) **101**, 6184 (1994).
- (2) G.A. Voth, in “*New Methods in Computational Quantum Mechanics and Dynamics*”, *Adv. Chem. Phys.*, Vol. XCIII, edited by I. Prigogine and S.A. Rice (John Wiley & Sons, NY, 1996), p.135.

② 波束との関係

- (1) R. Ramírez, T. López-Ciudad, and J.C. Noya, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3303 (1998).
- (2) R. Ramírez and T. López-Ciudad, *J. Chem. Phys.* **111**, 3339 (1999).

③ 演算子を使ったCMDの reformulation

- S. Jang and G.A. Voth, *J. Chem. Phys.* **111**, 2357 (1999).

④ 数値計算法、量子クラスターへの応用

- (1) K. Kinugawa, P.B. Moore, and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* **106**, 1154 (1997).
- (2) 衣川健一, 物性研究 **68**, 455 (1997).

⑤ 固体表面

- K. Kinugawa, P.B. Moore, and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* **109**, 610 (1998).

⑥ 液体/パラ水素の時空相関

- (1) K. Kinugawa, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 454 (1998).
- (2) F.J. Bermejo, K. Kinugawa, C. Cabrillo, S.M. Bennington, B. Fak, M.T. Fernández-Díaz, P. Verkerk, J. Dawidowski, and R. Fernández-Perea, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5359 (2000).

⑦ その他、液体水素、常流体ヘリウム

- (1) M. Pavese and G.A. Voth, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 231 (1996).
- (2) A. Calhoun, M. Pavese, and G.A. Voth, *ibid.* **262**, 415 (1996).
- (3) S. Miura, S. Okazaki, and K. Kinugawa, *J. Chem. Phys.* **110**, 4523 (1999).

⑧ *ab initio* CMD

- M. Pavese, D.R. Berard, and G.A. Voth, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 93 (1999).

⑨ Bose/Fermi 統計への拡張

- (1) K. Kinugawa, H. Nagao, and K. Ohta, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 187 (1999); *Prog. Theor. Phys.*

Suppl. **138**, 531 (2000); *J. Mol. Liq.*, in press (2000).

(2) P.-N. Roy and G.A. Voth, *J. Chem. Phys.* **110**, 3647 (1999); *ibid.*, **111**, 5303 (1999).

⑩ 非調和系の問題

G. Krilov and B.J. Berne, *J. Chem. Phys.* **111**, 9140 (1999).

⑪ プロトン移動

(1) J. Lobaugh and G.A. Voth, *J. Chem. Phys.* **104**, 2056 (1996); **106**, 2400 (1997).

(2) M. Pavese, S. Chawla, D. Lu, J. Lobaugh, and G.A. Voth, *ibid.* **107**, 7428 (1997).

(3) U.W. Schmitt and G.A. Voth, *ibid.* **111**, 9361 (1999).

予習

- ・文献一覧 C.(1)(3) (定温MD法の基礎、画期的論文)
- ・文献一覧 C.(5) (Nosé-Hoover chain 法)
- ・文献一覧 D.(2) (RESPA 法)
- ・文献一覧 E.①(1) (量子・古典同型対応)
- ・文献一覧 F.①(1)(2) (CMDの基本文献) (2)は本予稿集所収

解説

§ 1. 分子動力学法の基本原理

(1) 統計アンサンブル

MDシミュレーションで対象になる統計アンサンブルには、

- ① ミクロカノニカル・アンサンブル (小正準集団、 NVE 一定)
- ② カノニカル・アンサンブル (正準集団、 NVT 一定)
- ③ 定圧一定エンタルピー・アンサンブル (NPH 一定)
- ④ 定温一定圧・アンサンブル (NPT 一定)
- ⑤ $\mu V L$ 一定アンサンブル (L : Hill エネルギー)
- ⑥ グランドカノニカル・アンサンブル (μVT 一定)

があり、計算目的に合わせてアンサンブルを選ぶ。例えば相転移現象をシミュレートする際には系の体積変化を伴うから、③④のアンサンブルで計算しなければならないし、熱力学量を評価する際にも適切な選択が必要である。通常の運動方程式を解けば力学的エネルギーが保存されることになるので、粒子系はミクロカノニカル・アンサンブルを生成することになるが、ミクロカノニカル・アンサンブルでのシミュレーションはいろいろ不便なことが生じる。例えば、系の温度 T は、エネルギーの等分配則より、運動エネルギーの平均

$$T = \frac{2 \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / 2m_i \right\rangle}{3Nk_B} \quad (1-4)$$

から求められるが、これはシミュレーションの結果として求まるのであるから、系の温度は計算が終わって見ないと確定しないことになる。従って、この運動エネルギーの平均としての温度が望みの値に一致するとは限らない。これはある決まった温度条件で計算したいときに大変不便なことである。温度一定の条件で計算する必要は、エネルギー一定の条件よりもよくある。例えば通常われわれが観測する物理量は、エネルギー一定条件下におけるものではなく、ある決まった温度におけるものであるし、平衡量を表す統計熱力学の知られている表式は通常、ミクロカノニカル・アンサンブルにおけるものではなく、温度一定・体積一定のカノニカル・アンサンブルにおけるものである。

§ 2. 数値積分アルゴリズム

(1) original の Verlet アルゴリズム

original の Verlet アルゴリズムは、単純に粒子の座標を

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \dot{x}(t)\Delta t + \ddot{x}(t)\frac{(\Delta t)^2}{2}, \quad (2-1a)$$

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \dot{x}(t)\Delta t + \ddot{x}(t)\frac{(\Delta t)^2}{2} \quad (2-1b)$$

のように Taylor 展開し、両式の和と差をそれぞれとれば

$$x(t + \Delta t) + x(t - \Delta t) = 2x(t) + \ddot{x}(t)(\Delta t)^2, \quad (2-2a)$$

$$x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t) = 2\dot{x}(t)\Delta t \quad (2-2b)$$

のようになる。すなわち、速度と座標に関してそれぞれ、

$$\dot{x}(t) = \frac{1}{2\Delta t} [x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)] \quad (2-3a)$$

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \ddot{x}(t)(\Delta t)^2 \quad (2-3b)$$

のようになる。時刻 $t + \Delta t$ における粒子の座標は、それ以前の時刻 t および $t - \Delta t$ における座標から決定される。加速度 $\ddot{x}(t)$ はもちろん、Newton の運動方程式

$$\ddot{x}(t) = F(x) / m \quad (2-4)$$

によって決定される。この2つの式に従って、 Δt ずつ時間を進め、反復すれば、粒子の軌跡が計算される。この Verlet のアルゴリズムは最も単純なアルゴリズムである。

(2) Gear の predictor-corrector 法 (5次)

時刻 t における粒子の座標の微係数を

$$X_n(t) = \frac{1}{n!} \frac{d^n x(t)}{dt^n} (\Delta t)^n \quad (2-5)$$

のように定義すれば、時刻 $t + \Delta t$ における微係数は、5次までの Taylor 展開によって

$$\begin{aligned}
X_0'(t+\Delta t) &= X_0(t) + X_1(t) + X_2(t) + X_3(t) + X_4(t) + X_5(t) \\
X_1'(t+\Delta t) &= X_1(t) + 2X_2(t) + 3X_3(t) + 4X_4(t) + 5X_5(t) \\
X_2'(t+\Delta t) &= X_2(t) + 3X_3(t) + 6X_4(t) + 10X_5(t) \\
X_3'(t+\Delta t) &= X_3(t) + 4X_4(t) + 10X_5(t) \\
X_4'(t+\Delta t) &= X_4(t) + 5X_5(t) \\
X_5'(t+\Delta t) &= X_5(t)
\end{aligned} \tag{2-6}$$

のようになることが予測される（プライムをつけた変数は「予測」されたものを、つけないものは既に修正されて確定しているものを示す）。この展開の打ち切りの誤差を補償するために、予測された座標 $X_0'(t+\Delta t)$ に対する「力」 $F'(X_0')$ によって、予測された値 $X_n'(t+\Delta t)$ を次のように修正する。すなわち、

$$A = F' \frac{(\Delta t)^2}{2} - X_2'(t+\Delta t) \tag{2-7}$$

と書くと、時刻 $t + \Delta t$ における修正された値は

$$\begin{aligned}
X_0(t+\Delta t) &= X_0'(t+\Delta t) + (3/20)A \\
X_1(t+\Delta t) &= X_1'(t+\Delta t) + (251/360)A \\
X_2(t+\Delta t) &= X_2'(t+\Delta t) + A \\
X_3(t+\Delta t) &= X_3'(t+\Delta t) + (11/18)A \\
X_4(t+\Delta t) &= X_4'(t+\Delta t) + (1/6)A \\
X_5(t+\Delta t) &= X_5'(t+\Delta t) + (1/60)A
\end{aligned} \tag{2-8}$$

のように決定される。この一連の「予測・修正」の手順

$(X_n(t) \rightarrow X_n'(t+\Delta t) \rightarrow X_n(t+\Delta t))$ （これで1ステップ）を繰り返せば、粒子の軌跡が計算される。

(3) RESPA (Reference System Propagator Algorithm) 法

古典的 Liouville 演算子 L は

$$iL = \{\dots, H\} = \sum_{j=1}^N \left[\dot{x}_j \frac{\partial}{\partial x_j} + F_j \frac{\partial}{\partial p_j} \right] \tag{2-9}$$

のように書け、位相空間中の代表点 $\Gamma = \{x_j, p_j\}$ の時間発展は、

$$\Gamma(t) = \exp(iLt)\Gamma(0) \tag{2-10}$$

で与えられる。演算子 L を

$$iL = iL_1 + iL_2 \tag{2-11}$$

のように2つの部分にわけ、Trotter 公式を用いると、

$$\begin{aligned}
\exp(i(L_1 + L_2)t) &= \left\{ \exp(i(L_1 + L_2)t/P) \right\}^P \\
&\equiv \left\{ \exp(iL_1\Delta t/2) \exp(iL_2\Delta t) \exp(iL_1\Delta t/2) \right\}^P, \quad \Delta t = t/P
\end{aligned} \tag{2-12}$$

のように分解される。

いま

$$iL_1 = F(x)\frac{\partial}{\partial p}, \quad iL_2 = \dot{x}\frac{\partial}{\partial x} \quad (2-13)$$

のように演算子を選んで、propagator を作用させると、

$$x(\Delta t) = x(0) + \dot{x}(0)\Delta t + \frac{F(x(0))}{m} \frac{(\Delta t)^2}{2} \quad (2-14a)$$

$$\dot{x}(\Delta t) = \dot{x}(0) + \{F(x(0)) + F(x(\Delta t))\} \frac{\Delta t}{2m} \quad (2-14b)$$

のようになる。これは velocity Verlet のアルゴリズムである。

また一方、

$$iL_1 = \dot{x}\frac{\partial}{\partial x}, \quad iL_2 = F(x)\frac{\partial}{\partial p} \quad (2-15)$$

のように演算子をとれば、

$$\dot{x}(\Delta t) = \dot{x}(0) + F\left(x(0) + \dot{x}(0)\frac{\Delta t}{2m}\right) \cdot \Delta t \quad (2-16a)$$

$$x(\Delta t) = x(0) + [\dot{x}(0) + \dot{x}(\Delta t)] \frac{\Delta t}{2} \quad (2-16b)$$

のような position Verlet アルゴリズムが得られる。

時間スケールの違う運動が共存するような場合、例えば、分子内振動 ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) と分子間振動 ($\sim 10^1 - 10^2 \text{ cm}^{-1}$) が共存するような場合に、速いほうの運動の時間ステップ幅をそのまま遅い方の運動の積分にも使ったのでは、必要以上に多くのステップ数を要し、不経済な計算をすることになる。遅い運動の積分は、当然速い運動の時間ステップ幅よりも大きくとってよいはずである。このような場合には、多重時間スケールの積分アルゴリズムを用いることになる。RESPA法は元来このために開発された。例えば、(2-9) 式の Liouville 演算子で、力 F が速い運動を生じさせる力 $F_s(x)$ (例えば近距離斥力。これを reference system force) と遅い力 $F_l(x)$ (例えば遠距離クーロン力) の2つの成分から成り立っている場合、すなわち、

$$F(x) = F_s(x) + F_l(x) \quad (2-17)$$

のように書ける場合、2重の時間ステップ幅による積分アルゴリズムが導出できる。この場合、Liouville 演算子は、

$$\begin{aligned} iL &= \dot{x}\frac{\partial}{\partial x} + F_s(x)\frac{\partial}{\partial p} + F_l(x)\frac{\partial}{\partial p} \\ &= iL_s + F_l(x)\frac{\partial}{\partial p} \end{aligned} \quad (2-18)$$

と書け、propagator は

$$\exp(iL\Delta t) = \exp((\Delta t/2)F_l(x)\partial/\partial p)\exp(iL_s\Delta t)\exp((\Delta t/2)F_l(x)\partial/\partial p) \quad (2-19)$$

のように分解できる。ここで、真ん中の propagator が速い運動のみの時間発展を表す。

真ん中の propagator はやはり Trotter 公式を使ってさらに、

$$\exp(iL_s \Delta t) = [\exp((\delta t/2)F_s(x)\partial/\partial p)\exp(\delta \dot{x}\partial/\partial x)\exp((\delta t/2)F_s(x)\partial/\partial p)]^n \quad (2-20)$$

のように分解できる。ここで、 $\delta t = \Delta t/n$ であり、 n は速い運動に関する積分が正確になるくらいの大きさにとる。最終的に、全 propagator は、

$$e^{iL\Delta t} = \exp((\Delta t/2)F_I(x)\partial/\partial p) [\exp((\delta t/2)F_s(x)\partial/\partial p)\exp(\delta \dot{x}\partial/\partial x)\exp((\delta t/2)F_s(x)\partial/\partial p)]^n \times \exp((\Delta t/2)F_I(x)\partial/\partial p) \quad (2-21)$$

のように書ける。この式にしたがって、プログラミングすればよい。

Nosé-Hoover chain 型の定温法における RESPA の式は、(2-9) 式の Liouville 演算子に Nosé-Hoover chain による propagator、 L_{NHC} 、を加え、

$$iL = iL_1 + iL_2 + iL_{NHC} \quad (2-22)$$

とした上で、(2-12) 式と同様に L_1 と L_{NHC} をまとめて、

$$\exp(iL\Delta t) = \exp(iL_{NHC}\Delta t/2)\exp(iL_1\Delta t/2)\exp(iL_2\Delta t)\exp(iL_1\Delta t/2)\exp(iL_{NHC}\Delta t/2) \quad (2-23)$$

のように分解して得られる。これをさらに多重時間スケールに分解するには、“XO-RESPA” と “XI-RESPA” の 2 通りの分解方法がある。また定温法と同様に、Andersen、Parrinello-Rahman 型の定圧法についてのアルゴリズムも導出されている。詳しくは文献 D.(3)を参照されたい。

§ 3. 定温分子動力学法

(1) Nosé 法

望みの一定温度でのシミュレーションを行うための方法が、定温分子動力学法である。定温MD法には、1971 年以来、速度スケールリング法、確率的方法、束縛法、拡張系の方法などが考えられてきたが、このうち Nosé の拡張系の方法は、シミュレートされた系がカノニカル・アンサンブルを生成することが示された (Nosé 法以前の方法は無視してよい)。概要は以下の通り。

粒子系の $3N$ 個の自由度に加えて、もう 1 つの自由度 (熱浴の自由度と解釈される) s を導入し、さらに、粒子の「実際の (プライムをつけて表す)」座標、運動量、時間と、それぞれの「仮想的な」変数 (プライムをつけないもの) との間に s を通じて、

$$\mathbf{q}_i' = \mathbf{q}_i \quad (3-1a)$$

$$\mathbf{p}_i' = \mathbf{p}_i / s \quad (3-1b)$$

$$dt' = dt / s \quad (3-1c)$$

のような関係があると仮定する。さらに粒子系と変数 s を合わせた拡張した系のハミルトニアンを、仮想変数を使って、

$$H = H_0 + p_s^2 / 2Q + gk_B T \ln s \quad (3-2)$$

とする。ここで、 p_s は s の共役運動量、 Q は s の運動に対して「質量」としてふるまう定数で、 g はある定数、 H_0 は粒子系のハミルトニアン

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / 2m_i s^2 + \Phi(\mathbf{q}) \quad (3-3)$$

である。

さて、このように拡張系（粒子系＋熱浴）を定義すると、その部分系である粒子系の分布関数がカノニカル分布となることが示される。拡張系は（3-2）式の H を保存量とするミクロカノニカル・アンサンブルであるから、分布関数 $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, p_s, s)$ は $\delta(H - E)$ と表せる。すなわち、拡張系の分配関数を、

$$\begin{aligned} Z &= \int \cdots \int dp_s ds d\mathbf{p} d\mathbf{q} \delta(H_0 + p_s^2 / 2Q + gk_B T \ln s - E) \\ &= \int \cdots \int dp_s ds d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' s^{3N} \delta(H_0 + p_s^2 / 2Q + gk_B T \ln s - E) \end{aligned} \quad (3-4)$$

と書くことができる。この式はデルタ関数の性質を使って変形でき、最終的に、

$$Z = \frac{1}{gk_B T} \exp\left(\frac{3N+1}{g} \frac{E}{k_B T}\right) \int dp_s \exp\left(-\frac{3N+1}{g} \frac{p_s^2}{2Qk_B T}\right) \iint d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' \exp\left(-\frac{3N+1}{g} \frac{H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')}{k_B T}\right) \quad (3-5)$$

となる。ここで $g = 3N + 1$ と選べば、この式は、

$$Z = C \iint d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' \exp(-H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') / k_B T) \quad (3-6)$$

の形になる。これはとりもなおさず、粒子系の分布関数がカノニカル分布になることを示している。すなわち、粒子系と熱浴を含めた $(3N + 1)$ 個の自由度を持つ拡張系は、

（3-2）式の H を保存量とするミクロカノニカル・アンサンブルとなっていて、位相空間中の拡張系のトラジェクトリーは“ $H = \text{一定}$ ”の条件を満足する超曲面上にある。しかし、拡張系のトラジェクトリーの粒子系への射影をとると、温度 T のカノニカル分布になっているというわけである。従って、（3-1）の定義の下で（3-2）式から書き下される運動方程式に従ってシミュレートすれば、粒子系はカノニカル・アンサンブルとなることが保証される。それらの運動方程式は、最終的に変数 s を消去して、

$$\frac{d^2 \mathbf{q}_i'}{dt'^2} = -\frac{1}{m} \frac{d\Phi}{d\mathbf{q}_i'} - \frac{d\xi}{dt'} \frac{d\mathbf{q}_i'}{dt'} \quad (3-7a)$$

$$\frac{d^2 \xi}{dt'^2} = \left(\sum_{i=1}^N m_i \left(\frac{d\mathbf{q}_i'}{dt'} \right)^2 - 3Nk_B T \right) \frac{1}{Q} \quad (3-7b)$$

と書き表すことができる（この形を Nosé-Hoover 型の方程式という）。ただし、

$$\frac{p_s}{Q} = \frac{d\xi}{dt'}$$

とおいた。

本法を用いたMDシミュレーションの一例を次に示す。これは $N = 108$ 個の Ar 系に対するものである。図3-1は系の瞬間的な温度の時間発展を示したものである。

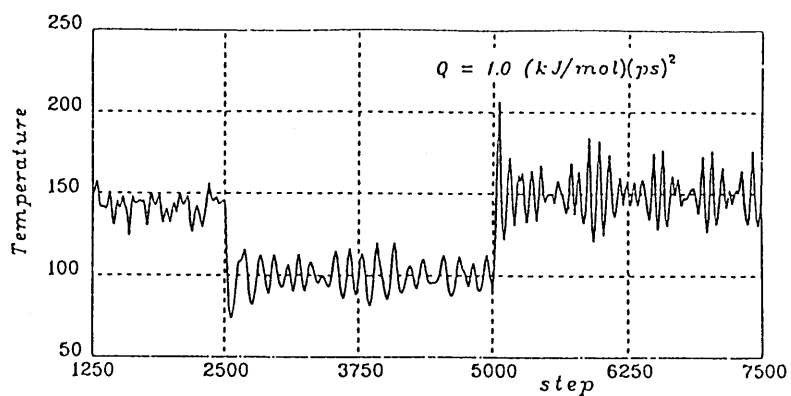


図3-1 MDにおける温度の時間発展^{C.(2)}

2500 ステップまでは通常のカノニカル・アンサンブルでのMD計算であり、2500 ステップにおいて設定温度 100 K の定温MD法に切り替えている。また、5000 ステップで温度は 150 K に再設定されている。定温MD法を用いている部分 (2500-5000 ステップ) は、系の温度が設定温度の周りにゆらいていることがわかる。また、系の温度は設定後素早く反応している。また、温度ゆらぎは、ミクロカノニカルおよびカノニカル・アンサンブルでそれぞれ、

$$\langle (\delta T)^2 \rangle_{NVE} = T^2 \frac{2}{3N} \left(1 - \frac{3}{2C_V} \right) \quad (3-8a)$$

$$\langle (\delta T)^2 \rangle_{NVT} = T^2 \frac{2}{3N} \quad (3-8b)$$

で与えられる。すなわち後者の方が温度ゆらぎは大きい、実際、図3-1でもカノニカル・アンサンブルでの温度ゆらぎ (5000-7500 ステップ) の方がミクロカノニカル・アンサンブルのもの (1250-2500 ステップ) より大きいことがわかる。また、図3-2は Q の値をかえた場合の温度ゆらぎを示したものである。 Q を大きくすると次第にゆらぎの周期が長くなる傾向がわかる。原理的には平衡量は Q の値によらないはずであるが、実際問題としてシミュレーションの時間は有限であるから、適切な Q の値を選択しなければならない。温度制御を効率的にするには、系と熱浴の間のエネルギー交換が容易になるような状況、すなわち、振動の共鳴が起こりやすいような状況にすればよい。自由度 s のゆらぎの振動数の自乗が、粒子系の速度自己相関関数のパワースペクトルの振動数の2次のモーメント

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\int \omega^2 D(\omega) d\omega}{\int D(\omega) d\omega} \quad (3-9)$$

と同じオーダーの大きさになるように Q の値をとるのがよい。

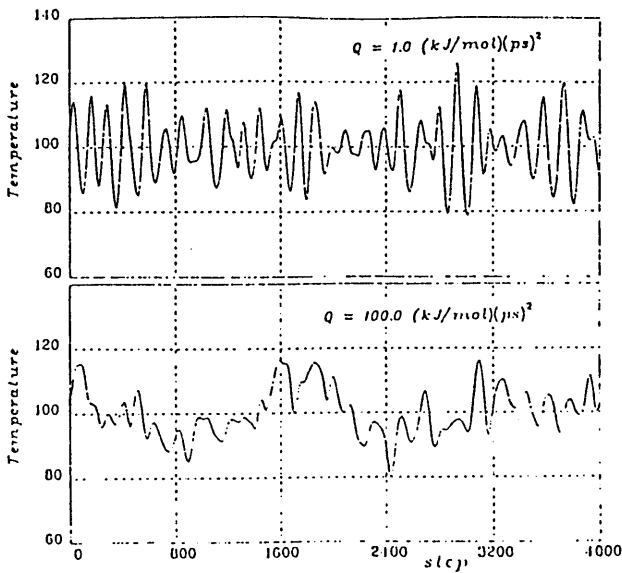


図3-2 温度ゆらぎの Q 依存性^{C.(2)}

(2) Nosé-Hoover 法

(3-7 a) 式は通常の運動方程式、(1-1) 式の右辺に速度に比例した摩擦項(ξ が摩擦係数に相当)がついた形をしており、(3-7 b) 式が変数 ξ の時間発展を記述している。(3-7 b) 式より、系の運動エネルギーが設定温度 T に対応するエネルギー $(3/2)Nk_B T$ より大きいときには ξ が増加して粒子の速度を小さくするように、小さいときには速度を大きくするように変化することがわかる。定数 Q はこの温度制御の速さを決めている。(3-7) 式の保存量は

$$H = H_0 + \frac{p_\xi^2}{2Q} + 3Nk_B T \xi \quad (3-10)$$

である。この保存量は形式的な保存量に過ぎず、ハミルトニアンではない(これから運動方程式が導出できない)。結局、(3-10) 式の後ろの2項は熱浴に対応する部分であり、この熱浴と粒子系 H_0 がエネルギーを交換することによって、粒子系が定温に保たれるわけである。Hoover は Liouville 方程式をもとにしてこの方程式を導出した。

なお、粒子系と熱浴のエネルギー交換の議論について、Nosé 法出現以前がどの程度のレベルのものであったかを一度見られたい。例えば、

・高橋康「統計力学—愚問からのアプローチ」(講談社サイエンティフィク、1984), p.42

・朝永振一郎「量子力学 I」(みすず書房、1952) の付録など。

(3) Nosé-Hoover chain 法 (Martyna-Tuckerman-Klein 法)

Nosé 法または Nosé-Hoover 法では、体系の自由度が少ないとき、実際に数値計算を行ってみると、正準分布を生成しない場合があることがわかった(自由度が多い場合にはま

ず問題はない)。すなわち、少数自由度系では、(3-7)式による動力学がエルゴード的であるという定温法的前提が実際には成り立っていないのである。この欠点を克服するために考えられたのが Nosé-Hoover chain 法である。熱浴の自由度の運動を、さらに付け加える別の熱浴で温度制御し、さらにその熱浴の運動を3番目の熱浴で温度制御し、…、というように熱浴の「chain (連鎖)」をつくり、このような chain で体系の温度制御をすると、少数自由度の場合でも正準分布を生じるようになる。運動方程式は、式(3-7b)の熱浴の運動方程式に2番目の熱浴による「摩擦」項を加えて、

$$Q_1 \ddot{\xi}_1 = \sum_{i=1}^N m_i \dot{q}_i^2 - 3Nk_B T - Q_1 \dot{\xi}_1 \dot{\xi}_2 \quad (3-11a)$$

とし、さらに、 ν 番目 ($\nu = 2, 3, \dots, L$) の熱浴の運動方程式を

$$Q_\nu \ddot{\xi}_\nu = Q_{\nu-1} \dot{\xi}_{\nu-1}^2 - k_B T - Q_\nu \dot{\xi}_\nu \dot{\xi}_{\nu+1} \quad (3-11b)$$

$$Q_L \ddot{\xi}_L = Q_{L-1} \dot{\xi}_{L-1}^2 - k_B T \quad (3-11c)$$

のように漸化的に連立させたものである。

(4) Kusnezov-Bulgac-Bauer 法

Nosé-Hoover 型動力学をもっと一般化した形で示したものが、KBB 型の動力学で、Nosé-Hoover 運動方程式はこの特殊な場合と考えられる。カオスや力学系問題との関連が論文中では議論されている。詳細は文献 C.(7)参照。しかし、実際のシミュレーションではここまで“凝る”必要はない。この KBB 法の Nosé-Hoover chain 版は文献 C.(5)の付録に記載されている。

§ 4. 量子系の static なシミュレーション(経路積分 Monte Carlo・経路積分MDの原理)

Feynman 経路積分を使って、1981年に Chandler と Wolynes は N 個の量子 Boltzmann 粒子から成る量子系の分配関数が、「数珠」状の N 個の高分子から成る古典系の分配関数と同じ形を持つこと(「同型対応 (isomorphism)」)を示した。すなわち、量子分配関数は離散的な表現で、

$$Z = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{MP}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3NP}{2}} \int \dots \int \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_i^{(j)} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \left(\frac{1}{2} k (\mathbf{r}_i^{(j)} - \mathbf{r}_i^{(j+1)})^2 + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) \right) \right) \quad (4-1)$$

のように書ける。ここで M は粒子の質量、 $k = MP / \beta^2 \hbar^2$ 、 Φ は粒子間相互作用ポテンシャルである。配置積分を評価するためには、

$$S(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \left[\frac{1}{2} k (\mathbf{r}_i^{(j)} - \mathbf{r}_i^{(j+1)})^2 + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) \right] \quad (4-2)$$

を「ポテンシャル」に持つような「数珠」系の古典 Monte Carlo 計算をすればよい。すなわち、 P 個のビーズを調和ポテンシャルでつなげた N 個の数珠から成る古典系に対して配置積分を評価すれば、それはすなわち、 N 個の量子粒子から成る量子系のそ

れを計算したことになる。これが同型対応に基づく「径路積分 Monte Carlo 法」の原理である。数珠中のビーズの数 P が無限大の極限で、分配関数は汎関数積分になり正確になる。しかし、数値計算の際には、十分大きな有限の P をもって良い近似とみなす。

単に配置積分を評価するためだけなら、Monte Carlo 法の代わりに MD シミュレーションを行ってもよい。その場合、同型対応の古典系のハミルトニアンは S をポテンシャルとして含むよう、

$$H = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \frac{\mathbf{p}_i^{(j)2}}{2m^{(j)}} + S(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) \quad (4-3)$$

のように立てればよい。すなわち、定温 MD 計算を H をハミルトニアンに持つ古典正準集団に対して行えば、その時間平均として正準分布 $\sim \exp(-\beta S)$ が生成されるわけであり、配置平均が得られることになる。もちろん、ここで粒子の運動自体や運動エネルギーは仮想的なものであり、物理的な意味はない。その長時間平均をとった場合の static な物理量のみが量子系の性質としての意味を持つことになる。これが従来の「径路積分 MD」の原理であり、「径路積分 MD」ではその名前が示唆するような実時間発展が計算されるわけではないことに注意したい。すなわち、同型対応のスキームだけでは量子粒子の時間発展は計算できないのである。実時間 MD を行うには、§ 5 で述べる「径路積分セントロイド MD 法」を用いなければならない。

(1) 緒言

古典的な MD シミュレーションは § 3 までに述べてきたように、既に方法論が確立されているといってよいだろう。むしろ、現在の MD の問題は量子多体系の動力学、すなわち、量子液体・結晶、液体中のプロトン移動・電子移動のような多自由度量子系の実時間動力学をどのように数値計算するかという点にある。このための一つの方法は、時間依存の Schrödinger 方程式の数値解を求めることであろう。そのラインに沿って、量子波束法¹⁻³⁾や拡散 Monte Carlo 法⁴⁾が既に考案されている。しかし、実際の複雑な物質系に対してこれらの方法を適用することは難しい。それに、温度や圧力の定義されうる多数個の分子集団の量子動力学に対しては、単なる量子力学よりも量子統計力学に基づいた手法がより望ましいであろう。

1994 年に Cao と Voth は Feynman 経路積分を使って、量子 Boltzmann 粒子の半古典的実時間トラジェクトリーを計算するアイデアを提案した⁵⁾。これは「経路積分セントロイド分子動力学 (CMD) 法」と呼ばれ、粒子の「経路積分セントロイド」(量子効果によって空間的に広がった粒子の分布の中心に相当する)の実時間トラジェクトリーを古典 MD の手法を使って計算する方法である。しかし、Cao らは論文に方法の基本的アイデアは記述しているが、“どのような運動方程式をどのように解けばよいか”ということはそれほど明確ではなかった。筆者らは、CMD シミュレーションで解くべき運動方程式とその積分のアルゴリズムを具体的に提案し、それを使ってリチウム-パラ水素クラスターの構造と量子動力学を調べた⁶⁾。また、最近 Bose, Fermi 系に対する拡張も提案した。

本節では、このような新しい量子統計力学的 MD 法である CMD の筆者らの方法論と計算結果を中心に紹介する。はじめに Cao-Voth の本法のアイデアを説明した後、筆者らの提案したミクロカノニカル運動方程式、定温 NMCMD 運動方程式を紹介する。さらに、運動方程式を数値積分するアルゴリズムを述べた後、リチウム-パラ水素クラスター、 $\text{Li}(p\text{-H}_2)_m$ $m=13, 55$, および 180、への適用結果を紹介する。なお、(3) B 以下が筆者らのオリジナルな仕事⁶⁾である。

(2) 経路積分セントロイド MD

A. セントロイドを変数にした量子統計力学

経路積分による量子統計力学は、§ 4 で述べたように離散化された表現で多数の座標によって表され、古典統計力学の場合に比べて複雑である。しかし、虚時間経路の平均位置、すなわちセントロイド (以下簡単のため 1 次元系に対して述べる)

$$R^C = \frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\tau r(\tau) \quad (5-1)$$

を定義すると、量子統計力学の表式はセントロイドを変数とした半古典的な形になる。すなわち、形式的にセントロイド密度を、セントロイドをあらわな変数として、

$$\rho_c(R) = \int \cdots \int D r(\tau) \delta(R - R^C) \exp(-\beta S[r(\tau)]) \quad (5-2)$$

と定義すれば、量子分配関数はセントロイド変数のみの単純な積分、

$$Z = \int dR \rho_c(R) \quad (5-3)$$

で表され、古典系の場合の表式に似た形となる。

また一方、セントロイドの感じる有効ポテンシャル U を使って、近似的に分配関数を古典系のように R についての積分として、

$$Z = \left(\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{1/2} \int \exp(-\beta U(R)) dR \quad (5-4)$$

と書くこともできる。この場合、有効ポテンシャルは

$$U(R) = \left(\frac{12M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{r} \Phi(R + \tilde{r}) \exp(-6\tilde{r}^2 M / \beta\hbar^2) \quad (5-5)$$

のように、セントロイド座標 R 近傍で Φ をガウス型分布の重みで平均したものであることが知られている。ガウス型分布は量子粒子の空間的な広がりを表している。この式に見るように、セントロイド変数は古典系の粒子の座標と同じような役割を果たしている。従って、セントロイド変数を座標変数にとれば、分配関数で見る限り古典 Boltzmann 統計と同様に簡単である ($U(R)$ を半古典系のポテンシャルと見ることができる)。Cao らはセントロイドのトラジェクトリーを

$$M\ddot{R}(t) = -\frac{d\Phi_c(R)}{dR} \quad (5-6)$$

のような有効古典運動方程式から計算できると考えた。ここで、セントロイドのポテンシャルは、平均力のポテンシャル $U(R)$ のことであり、セントロイドの分布密度 ρ_c から、

$$\Phi_c(R) = -k_B T \ln[\rho_c(R)] \quad (5-7)$$

で与えられる。すなわち、

$$-\frac{d\Phi_c(R)}{dR} = -k_B T \frac{1}{\rho_c} \frac{d\rho_c(R)}{dR} = -\frac{\int \cdots \int D R \delta(R - R^C) \frac{d\Phi(R^C)}{dR^C} \exp[-\beta S(r)]}{\int \cdots \int D R \delta(R - R^C) \exp[-\beta S(r)]} \quad (5-8)$$

である。 S は作用積分で § 4 に示したものである。(5-6) の半古典的なセントロイドトラジェクトリーから計算されるセントロイド変数の時間相関関数は、線型応答理論における対応する演算子のカノニカル相関関数の近似であることが証明されている。

B. CMD法の概要

CMD法の根幹部分を3次元の N 個の粒子系に対して離散化された表現で述べる。

CMD法では、虚時間経路（数珠）のセントロイドが半古典的な運動方程式

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = - \frac{\partial \Phi_c(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)}{\partial \mathbf{R}_I} \\ = \langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_c, \quad I = 1, \dots, N \quad (5-9)$$

に従って運動する（図5-1）⁵⁾。ここで、 M_I と $\mathbf{R}_I(t)$ は、それぞれ物理系の I 番目の粒子の質量とセントロイド座標である。（5-9）式の右辺は、実はセントロイドにかかる力 $\mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ の配置平均の形となっている。つまり、

$$\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_c = \frac{\int \dots \int \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_i^{(j)} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_i^c) \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1^c, \dots, \mathbf{R}_N^c) \exp[-\beta S(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})]}{\int \dots \int \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_i^{(j)} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_i^c) \exp[-\beta S(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})]} \quad (5-10)$$

である。ここで、 $\mathbf{r}_i^{(j)}$ は i 番目の粒子の j 番目のビーズの位置であり、 $\mathbf{R}_i^c$ は i 番目の粒子の P 個のビーズの座標で表現されたセントロイド座標である。

$$\mathbf{R}_i^c = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \mathbf{r}_i^{(j)} \quad (5-11)$$

$\mathbf{F}_I$ は I 番目の粒子のセントロイドに作用する粒子間相互作用 Φ による力、すなわち各

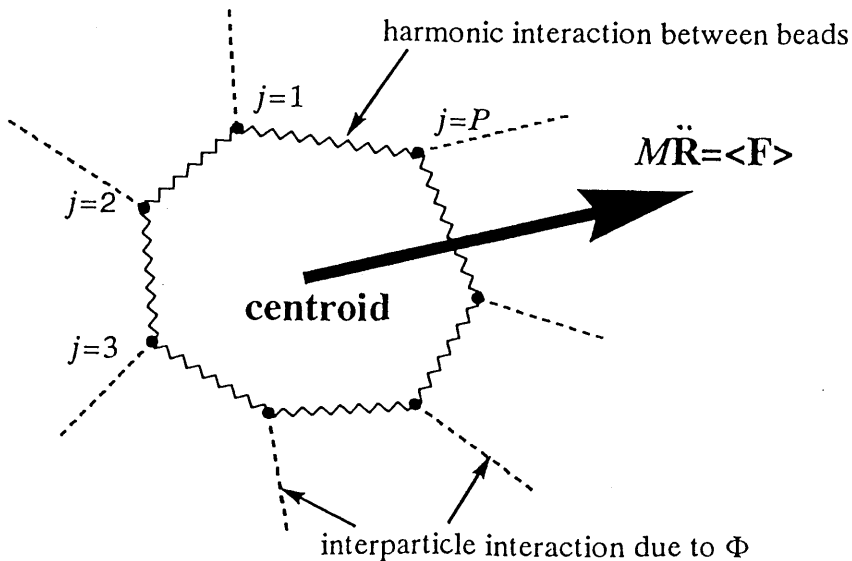


図10-1. CMDの概念図。

ビーズに作用する Φ からの力の総和であり、

$$\mathbf{F}_l(\mathbf{R}_1^c, \dots, \mathbf{R}_N^c) = \sum_{j=1}^P \mathbf{f}_l^{(j)} = -\frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \frac{\partial \Phi(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})}{\partial \mathbf{r}_l^{(j)}} \quad (5-12)$$

となる。また、 $S(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})$ は離散化した作用積分、すなわちビーズの感じる全ポテンシャルである

$$S(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \left[\frac{1}{2} k_i (\mathbf{r}_i^{(j)} - \mathbf{r}_i^{(j+1)})^2 + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) \right]. \quad (5-13)$$

ここで、隣接ビーズ間のバネ定数は $k_i = M_i P / \beta^2 \hbar^2$ であり、 $\mathbf{r}_i^{(P+1)} = \mathbf{r}_i^{(1)}$ である。

CMD 法自体の枠組みは以上に尽きている。つまり、(5-9) 式を数値的に解いてゆけば、量子粒子のセントロイドの実時間トラジェクトリーが計算されることになる。しかし、(5-9) 式の計算には大きな問題がある。それは右辺の力が配置平均のかたちになっていることである。すなわち、セントロイドの位置は時間と共に変化するが、右辺はその座標の関数の形をしているから、セントロイドの MD の各時刻において右辺の多重積分を一々評価しなければならないことになる。しかし、この多重積分を計算することは、径路積分 Monte Carlo シミュレーションを行うことに相当するから、各時刻においてそれを繰り返すことは、計算時間がかかり過ぎて不可能である。そこで何らかの工夫が必要である。CMD シミュレーションの技法は、いかにこの困難を克服するかということに尽きている。Cao らは論文で^{5e)}、3つの技法の可能性を提案している：

(i) セントロイド力を直接数値計算する **brute force** 法

(ii) セントロイド力を有効調和近似する方法

(iii) セントロイド力に対して擬ポテンシャルを用いる簡便な方法（粗い近似）。

筆者らが研究したのは(i)であり、その1つの方法である「規準振動 CMD 法」を以下で詳しく述べる。

(3) 規準振動 CMD (NMCMD) 法

A. アイデア

Cao-Voth の「規準振動 CMD 法 (NMCMD 法)」のアイデアを解説する。基本となるコンセプトは (5-10) 式の配置平均を MD を利用して効率的に計算する技法を考えることである。

まず、ビーズの座標 $\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}$ を、ビーズ間のポテンシャルの項が対角化されるような規準座標 $\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}$ に変換する。すると以下に示すようにセントロイドの座標が分離し、セントロイドの運動方程式 (5-9) の右辺の力 $\langle \mathbf{F}_l(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_c$ は、陽にセントロイドの自由度で表現されることになる。このような規準座標変換は、

$$\mathbf{q}_i^{(n)} = \frac{1}{\sqrt{P}} \sum_{j=1}^P U_{nj} \mathbf{r}_i^{(j)} \quad n = 1, \dots, P \quad (5-14a)$$

$$\mathbf{r}_i^{(j)} = \sqrt{P} \sum_{n=1}^P U_{jn} \mathbf{q}_i^{(n)} \quad j = 1, \dots, P \quad (5-14b)$$

のようなユニタリー変換によって行うことができる。すなわち「ポテンシャル」 S は、

$$S(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \left[\frac{1}{2} m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}) \right] \quad (5-15)$$

となる。 $\omega_i^{(n)}$ は、 n 番目の規準角振動数で、

$$\omega_i^{(n)2} = \frac{2k_i}{m_i^{(n)}} \left(1 - \cos \frac{2\pi n}{P} \right), \quad n = 1, \dots, P \quad (5-16)$$

で表せる。 P 番目のモードは $\omega_i^{(P)} = 0$ で、セントロイドの自由度になる。

さて、 $\mathbf{R}_i^C = \mathbf{q}_i^{(P)}$ であるから、(5-10) 式はこの規準座標変換によって、

$$\langle \mathbf{F}_l(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_C = \frac{\int \dots \int \prod_{i=1}^N \prod_{n=1}^P d\mathbf{q}_i^{(n)} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{q}_i^{(P)}) \mathbf{F}_l(\mathbf{q}_1^{(P)}, \dots, \mathbf{q}_N^{(P)}) \exp[-\beta S(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\})]}{\int \dots \int \prod_{i=1}^N \prod_{n=1}^P d\mathbf{q}_i^{(n)} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{q}_i^{(P)}) \exp[-\beta S(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\})]} \quad (5-17)$$

のように変換される。ここで、ユニタリー変換のヤコビアンは 1 ということを用いた。

すると、 P 番目の規準座標について積分され、

$$\langle \mathbf{F}_l(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_C = \frac{\int \dots \int \prod_{i=1}^N \prod_{n=1}^{P-1} d\mathbf{q}_i^{(n)} \mathbf{F}_l(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \exp[-\beta S(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)]}{\int \dots \int \prod_{i=1}^N \prod_{n=1}^{P-1} d\mathbf{q}_i^{(n)} \exp[-\beta S(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)]} \quad (5-18)$$

となる。ここで、 S はセントロイドのある配置 $(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ と $3N(P-1)$ 個の規準座標の関数

$$S(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{P-1} \left[\frac{1}{2} m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \right] \quad (5-19)$$

に帰着した。力の配置平均 $\langle \mathbf{F}_l(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_C$ は、セントロイドの配置 $(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ に

対する有効ハミルトニアンとして

$$H'(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{P-1} \left[\frac{\mathbf{p}_i^{(n)2}}{2m_i^{(n)}} + \frac{1}{2} m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \right] \quad (5-20)$$

を持つ力学系に対して、温度 $T = 1/k_B \beta$ で正準 Monte Carlo 計算か定温 MD 計算の平均として求めることができよう。しかし、先に述べた通り、(5-9) 式の運動方程式のトラジェクトリーを計算するには、この配置平均をセントロイドの配置の時間発展 $(\mathbf{R}_1(t), \dots, \mathbf{R}_N(t))$ に応じて各時刻毎に繰り返さなければならない。これには途方も無い計算量が必要で実行不可能である。

そこで、Cao らは $\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1(t), \dots, \mathbf{R}_N(t)) \rangle_C$ をもっと簡便に評価できるよう、以下の工夫を提案した^{5e)}。

① まず、 $3N(P-1)$ 個の規準座標の「仮想質量」 $m_i^{(n)}$ を十分小さくとることによって、規準座標を急速に動かし、規準座標の配置が効率的にサンプリングされるようにする。

② 各規準座標毎に別々の Nosé-Hoover chain 型の熱浴を接続することによって、(5-18) 式中の正準分布 $\exp(-\beta S)$ が短時間で効率的に発生させられるようにする。

③ セントロイドは、平均力 $\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_C$ ではなく、瞬間的な力 $\mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1(t), \dots, \mathbf{R}_N(t))$ に従って運動すると仮定する。すなわち、(5-9) 式を書き換えて

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1(t), \dots, \mathbf{R}_N(t)) \quad (5-21)$$

とみなすわけである（実は瞬間力近似は悪くない近似なのである）。このコンセプトは“瞬間的な力”で核を駆動する点で、Car-Parrinello シミュレーションに似ている。

NMCMD 法によるシミュレーションは、この①～③のアイデアに従った運動方程式を書き下し、それを適切な積分法で数値的に解くことによってなされる。

B. NMCMD法のミクロカノニカル運動方程式

NMCMD シミュレーションのための筆者らのミクロカノニカル運動方程式を具体的に示す。スキームは前節の①～③のアイデアに基づいている。

③に従って、 I 番目のセントロイドのミクロカノニカル NMCMD 運動方程式は、

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I, \quad (n = P \text{ (セントロイド)}) \quad (5-22)$$

のように書ける。右辺は瞬間力である。

次に②に従って、 $3N(P-1)$ 個の massive な Nosé-Hoover chain (MNHC)⁷⁾ を $3N(P-1)$ 個の規準座標 $\mathbf{q}_I^{(n)} \equiv (q_{I1}^{(n)}, q_{I2}^{(n)}, q_{I3}^{(n)})$ に結合する。各 chain の長さを M とし、 I 番目の粒子の規準座標の σ 成分に結合した chain の ν 番目の変数を、 $\chi_{I\nu\sigma}^{(n)} (\nu = 1, \dots, M; \sigma = 1, 2, 3)$ と定義する。1 自由度に 1 個の Nosé-Hoover chain 型熱浴を接続するので、規準座標に関する正準分布が強力に生成されるはずである。すると規準座標の運動方程式は、規準座標ベクトルの 3 成分を分けて、

$$m_I^{(n)} \ddot{q}_{I\sigma}^{(n)} = -m_I^{(n)} \omega_I^{(n)2} q_{I\sigma}^{(n)} + g_{I\sigma}^{(n)} - m_I^{(n)} \dot{q}_{I\sigma}^{(n)} \dot{\chi}_{I1\sigma}^{(n)}, \quad n = 1, 2, \dots, P-1; \sigma = 1, 2, 3 \quad (5-23)$$

と書ける。右辺第 2 項 $\mathbf{g}_I^{(n)} \equiv (g_{I1}^{(n)}, g_{I2}^{(n)}, g_{I3}^{(n)}) = -(1/P)(\partial\Phi / \partial\mathbf{q}_I^{(n)})$ は I 番目の粒子の n 番目の規準座標に作用する粒子間相互作用からの力である。(5-23) 式の右辺第 3 項は、規準座標と熱浴との coupling を表し、規準座標はその速度に比例した正または負の摩擦力を受ける。なお、 $\chi_{I1\sigma}^{(n)}$ は熱浴 chain 内の第 1 番目の熱浴の自由度、すなわち規準座標に直接結合した Nosé-Hoover 熱浴である。

一方、接続した MNHC の運動方程式⁸⁾は、 $n = 1, \dots, P-1; \sigma = 1, 2, 3$ に対して、

$$\begin{aligned}
\Omega_{11}\ddot{\chi}_{11\sigma}^{(n)} &= m_I^{(n)} \dot{q}_{1\sigma}^2 - k_B T - \Omega_{11}\dot{\chi}_{11\sigma}^{(n)}\dot{\chi}_{12\sigma}^{(n)} \\
\Omega_{1v}\ddot{\chi}_{1v\sigma}^{(n)} &= \Omega_{1(v-1)}\dot{\chi}_{1(v-1)\sigma}^{(n)2} - k_B T - \Omega_{1v}\dot{\chi}_{1v\sigma}^{(n)}\dot{\chi}_{1(v+1)\sigma}^{(n)} \\
\Omega_{IM}\ddot{\chi}_{IM\sigma}^{(n)} &= \Omega_{I(M-1)}\dot{\chi}_{I(M-1)\sigma}^{(n)2} - k_B T
\end{aligned} \tag{5-24}$$

である。(5-24)式は合計 $3NM(P-1)$ 個の運動方程式の組である。

ミクロカノニカル NMCMD シミュレーションを行うためには、(5-22)、(5-23)、(5-24)の連立常微分方程式の組を多重時間スケール積分法を使って数値的に解けばよい。時間平均をとると、この動力学は規準座標の組 $\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}$ に対して正準分布 $\exp(-\beta S)$ を生成しているはずである。 $P=1$ の古典極限では、これらの運動方程式の組は、古典的な粒子に対する、(5-22)式と同じ形のミクロカノニカル運動方程式に帰着することはいうまでもない。

NMCMD の保存量は、熱浴からの寄与とセントロイドの寄与も含めて、全系に対して

$$H_{NMCMD} = \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^P \left[\frac{\mathbf{p}_i^{(n)2}}{2m_i^{(n)}} + \frac{1}{2} m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}) \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{P-1} \sum_{v=1}^M \sum_{\sigma=1}^3 \left[\frac{1}{2} \Omega_{iv} \dot{\chi}_{iv\sigma}^{(n)2} + k_B T \chi_{iv\sigma}^{(n)} \right] \tag{5-25}$$

で与えられる。粒子間相互作用ポテンシャル Φ は規準座標系の非調和項となっており、モード間の coupling に対応している。もし粒子間ポテンシャル Φ の項がなければ、MNHC によって各規準座標は $q_{i\sigma}^{(n)}$ のそれぞれに関して、標準偏差が $\sqrt{k_B T / m_i^{(n)}} / \omega_i^{(n)}$ であるようなガウス型分布を生成する。従ってその場合、セントロイド座標はガウス型の確率分布を持つような規準座標 $q_{i\sigma}^{(n)}$ の線型結合で表されることになる。

さて、仮想質量 $m_i^{(n)}$ ($n=1, \dots, P$) について言及したい。 $m_i^{(n)}$ は、Cao らの提案したように^{5e)}、

$$m_i^{(n)} = \mu_I m_I^{(n)} \omega_i^{(n)2} \quad n=1, \dots, P-1 \tag{5-26}$$

のようにとるのがよい。このように仮想質量を選択すれば、(5-23)式は、右辺第2、3項の力がなければ、

$$\mu_I \ddot{q}_I^{(n)} = -q_I^{(n)} \tag{5-27}$$

となり、 $3N(P-1)$ 個の規準座標が単一の周期、

$$T_I^{(eff)} = 2\pi\sqrt{\mu_I} \tag{5-28}$$

で振動するようになる。もちろん、(5-23)式の右辺は非調和的な力も含んでいるので、規準座標は正確にこの周期で振動するわけではない。しかし、このような質量のスケージングで、前節①のように遅い規準振動の周期をいくらかでも短くできる。 $T_I^{(eff)}$ がセントロイドの運動の周期 (セントロイドの速度自己相関関数のパワースペクトルからわかる) よりもはるかに短くなるように μ_I の値を選択すべきである。

以上の結果、十分短い時間 $\Delta\tau$ の間で、 $3N(P-1)$ 個の規準座標は(5-23)式に従って急速に動き、それは(5-22)式に従って動くセントロイドに比べて十分速い。従って、自由度の時間スケールの違いから、 $\Delta\tau$ の範囲では $3N(P-1)$ 個

の規準座標系の有効ハミルトニアン H' (5-20) 式が temporarily に成り立っていると考えられる。

以上、NMCMD 法のスキームを図 10-2 に模式的に描いてみた。

さて、実空間でのビーズの static な (時間平均をとった) 分布には意味があるが (量子粒子の空間分散を表す)、ビーズまたは $3N(P-1)$ 個の規準座標の時間発展には物理的意味はない。これは「経路積分 MD」でビーズの時間発展に物理的意味がないのと同じであり、Car-Parrinello シミュレーションで電子の自由度の時間発展に意味がないのと類似している。

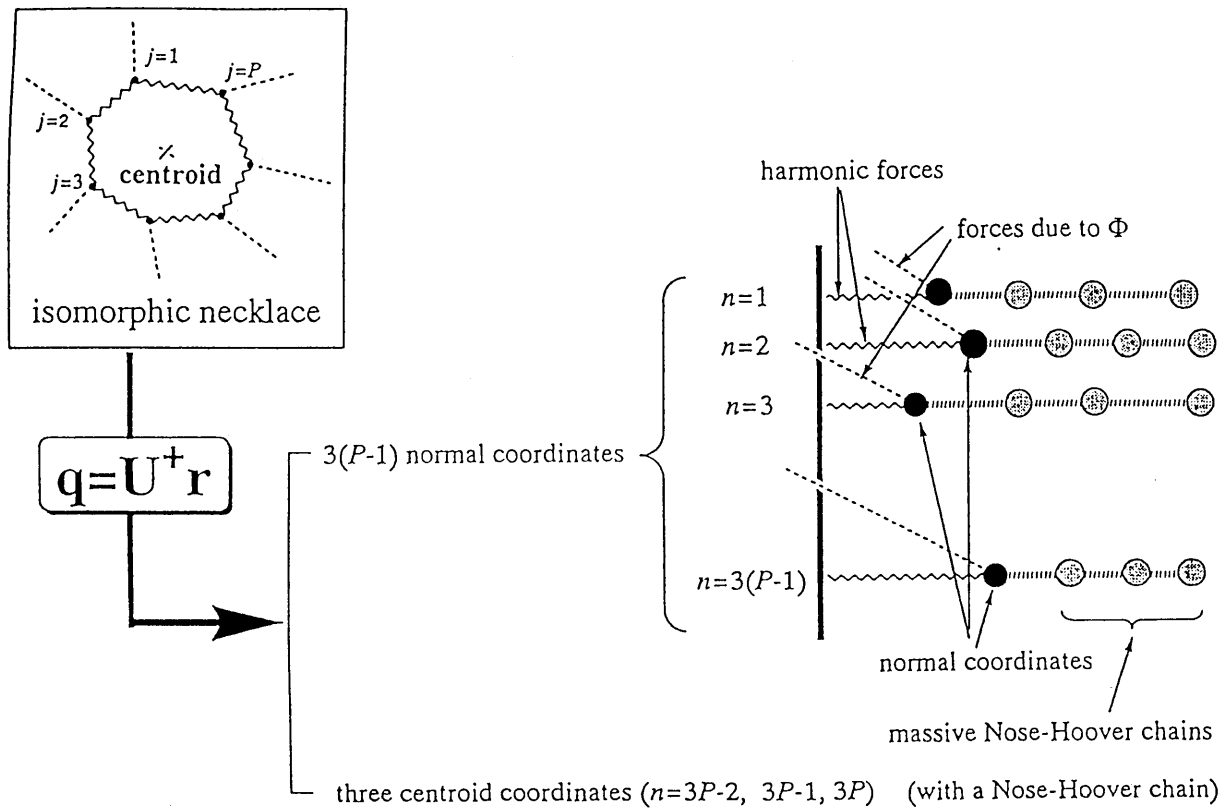


図 5-2. NMCMD 法のスキームの模式図。

1 個の量子粒子の同型対応のビーズの座標は、ユニタリー変換によって $3(P-1)$ 個の規準座標 (黒丸) と 3 個のセントロイドの座標に変換される。黒丸は、調和的な力 (波線)、粒子間相互作用からの力 (破線)、および massive な Nosé-Hoover chain の自由度 (灰色の丸) からの力 (縦破線) を受けて運動する。この図では 1 本の Nosé-Hoover chain の長さは $M=3$ である (灰色の丸が 3 個)。第 (3) C 節の定温 NMCMD 法の場合は、別にもう 1 個の Nosé-Hoover chain 型熱浴がセントロイドに接続される。

C. 定温 NMCMD 法

セントロイドの温度を一定に保ちたいときには、Nosé-Hoover chain 型熱浴をもう 1 個、セントロイドの自由度に結合する必要がある。これは古典の定温 MD 法と同様のやり方である。このようなセントロイドの温度制御は、クラスターのように系の自由度が少なく運動エネルギーゆらぎが大きい系に対しては重要である。

しかし、そのような実際上の問題ではなくもっと本質的な問題として、セントロイドの有効ポテンシャルに対して (5-4) 式に見るような正準分布を生成するためには、セントロイドに熱浴を接続しなければならない (古典の定温 MD 法のところすでに述べた通り)。この点で Cao らが提案している (5-6) や (5-9) 式は量子正準集団のための運動方程式としては不十分で、次に示すように、熱浴を接続して (5-29) 式のように書き換えなければならないと筆者は考えている。

筆者らの定温 NMCMD では、セントロイドの運動方程式 (5-22) は、

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I - M_I \dot{\mathbf{R}}_I \dot{\xi}_1 \quad (5-29)$$

のように改変される。さらにこれには 1 組の長さ L の Nosé-Hoover chain 型熱浴が結合しており、その運動方程式は、

$$\begin{aligned} Q_1 \ddot{\xi}_1 &= \sum_{i=1}^N M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - 3Nk_B T - Q_1 \dot{\xi}_1 \dot{\xi}_2 \\ Q_\nu \ddot{\xi}_\nu &= Q_{\nu-1} \dot{\xi}_{\nu-1}^2 - k_B T - Q_\nu \dot{\xi}_\nu \dot{\xi}_{\nu+1} \\ Q_L \ddot{\xi}_L &= Q_{L-1} \dot{\xi}_{L-1}^2 - k_B T \end{aligned} \quad (5-30)$$

のように与えられる。ここで、 Q_ν は chain 中の ν 番目の熱浴の自由度の質量である。この Nosé-Hoover chain の周期は、熱の交換を効率的にするため、セントロイドのフォノンの周期と同じ程度にするのがよい。

その結果、定温 NMCMD を行うには、(5-23) 式 [3 $N(P-1)$ 個の規準座標]、(5-24) 式 [MNHC]、(5-29) 式 [セントロイド]、(5-30) 式 [セントロイドに結合した Nosé-Hoover chain] を連立して解けばよいことになる。この運動方程式の組に対する保存量は、

$$H_{total} = H_{NMCMD} + \sum_{\nu=1}^L \frac{1}{2} Q_\nu \dot{\xi}_\nu^2 + 3Nk_B T \xi_1 + k_B T \sum_{\nu=2}^L \xi_\nu \quad (5-31)$$

である。

定温法に加えて定圧法、つまり Andersen-Nosé-Hoover 法⁸⁾、Parrinello-Rahman-Nosé-Hoover 法⁸⁾ を組み込んだ NMCMD の運動方程式も同様に容易に書き下すことができる。

D. RESPA 法

本節では、第 (3) C 節の定温 NMCMD 法に対する数値積分のアルゴリズムについて述べる。(5-23)、(5-24)、(5-29)、(5-30) の連立微分方程式の数値積分は RESPA を使って行う ((5-23)、(5-24) 式の時間スケールは、(5-29)、(5-30) 式のそれよりもはるかに短い)。

全系に対する Liouville 演算子は次のように書ける⁸⁾。

$$iL = iL_1 + iL_2 + iL_3 + iL_{MNHC} \quad (5-32)$$

ここで、

$$\begin{aligned} iL_1 &= iL_1^{(NM)} = \sum_{n=1}^P iL_1^{(n)} = \sum_{n=1}^{P-1} \sum_{i=1}^N -(m_i^{(n)} / m_i^{(n)}) \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} \cdot \nabla_{\dot{\mathbf{q}}_i^{(n)}} \\ iL_2 &= iL_2^{(NM)} + iL_2^{(C)} = \sum_{n=1}^{P-1} \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{q}}_i^{(n)} \cdot \nabla_{\mathbf{q}_i^{(n)}} + \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{R}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{R}_i} \end{aligned} \quad (5-33)$$

$$iL_3 = iL_{ext} + iL_{NHC}$$

である。上付き (NM) と (C) は、それぞれ $3N(P-1)$ 個の規準座標と $3N$ 個のセントロイドの座標に作用する演算子を意味する。 iL_1 は reference force の propagation として扱い、 iL_1 と iL_{MNHC} ($MNHC$ に作用する演算子) は短い時間刻み δt で積分する。 iL_2 は $3NP$ 個の速度の propagation である。また、 iL_3 は、reference force 以外の力であり、 Δt で積分する。 iL_3 のうち、 iL_{ext} は粒子間相互作用による力、external force の演算子であり、

$$iL_{ext} = iL_{ext}^{(NM)} + iL_{ext}^{(C)} = \sum_{n=1}^{P-1} \sum_{i=1}^N (\mathbf{f}_i^{(n)} / m_i^{(n)}) \cdot \nabla_{\dot{\mathbf{q}}_i^{(n)}} + \sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i / M_i) \cdot \nabla_{\dot{\mathbf{R}}_i} \quad (5-34)$$

である。 iL_{NHC} はセントロイドに接続した Nosé-Hoover chain に作用する演算子である。熱浴の自由度のための propagator は文献 8 に与えられているので、ここでは具体的な表式は省略する。

iL_1 を短時間 δt で積分するような XI-RESPA アルゴリズムに基づけば、total propagation を

$$\begin{aligned} e^{iL\Delta t} &= \left[\exp(iL_{MNHC}\delta t/2) \exp(iL_3\Delta t/2) \exp(iL_1\delta t/2) \exp(iL_2\delta t) \exp(iL_1\delta t/2) \exp(iL_{MNHC}\delta t/2) \right] \\ &\quad \times \left[\exp(iL_{MNHC}\delta t/2) \exp(iL_1\delta t/2) \exp(iL_2\delta t) \exp(iL_1\delta t/2) \exp(iL_{MNHC}\delta t/2) \right]^{N_{RESPA}-2} \\ &\quad \times \left[\exp(iL_{MNHC}\delta t/2) \exp(iL_1\delta t/2) \exp(iL_2\delta t) \exp(iL_1\delta t/2) \exp(iL_3\Delta t/2) \exp(iL_{MNHC}\delta t/2) \right] \end{aligned} \quad (5-35)$$

と書き下せる。(5-32) - (5-34) 式を (5-35) 式に代入すると、 $n=1, \dots, P-1$ の規準座標の propagator は、

$$\begin{aligned} e^{iL^{(NM)}\Delta t} &= \left[\exp\left(iL_{MNHC}^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp\left(iL_{ext}^{(NM)} \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(iL_1^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp(iL_2^{(NM)}\delta t) \exp\left(iL_1^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp\left(iL_{MNHC}^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \right] \\ &\quad \times \left[\exp\left(iL_{MNHC}^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp\left(iL_1^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp(iL_2^{(NM)}\delta t) \exp\left(iL_1^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp\left(iL_{MNHC}^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \right]^{N_{RESPA}-2} \\ &\quad \times \left[\exp\left(iL_{MNHC}^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp\left(iL_1^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp(iL_2^{(NM)}\delta t) \exp\left(iL_1^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp\left(iL_{ext}^{(NM)} \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(iL_{MNHC}^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \right] \end{aligned} \quad (5-36)$$

となり、セントロイドの propagator は、

$$e^{iL^{(C)}\Delta t} = \left[\exp(iL_{NHC}^{(C)}\Delta t/2) \exp(iL_{ext}^{(C)}\Delta t/2) \exp(iL_2^{(C)}\Delta t) \exp(iL_{ext}^{(C)}\Delta t/2) \exp(iL_{NHC}^{(C)}\Delta t/2) \right] \quad (5-37)$$

となる。(5-37) 式は reference force がゼロのときの通常の古典系の定温MDに対する積分子にはかならない。もし、定温 NMCMD 法ではなく、単なるミクロカノニカル NMCMD 運動方程式 ((5-22) 式) を積分するときは、以上の式で、 $iL_{NHC} \equiv iL_{NHC}^{(C)} = 0$ とおいた表式を用いればよい。

以上が積分のアルゴリズムであるが、実際のプログラミングは propagator の式が複雑そうに見えるわりには容易である。図 5-3 にミクロカノニカル NMCMD の積分の手順を模式的に表した。

さて、第 (4) 節で述べる定温 NMCMD シミュレーションでは、 $\Delta t = 1.0 - 2.5 \times 10^{-16}$ s、 $N_{RESPA} = 4$ または 10 ととった。本節で述べた RESPA 積分子を用いた結果、保存量 H_{total} ((5-31) 式) は実際によく保存され、10 ps のランの間に 10^{-4} 以下しか変化しなかった。また、定温 NMCMD 法を用いたので、セントロイドの平均温度は設定温度に一致した。規準座標の周期は $T_l^{(eff)} = 0.02$ ps となるように μ_l をとった。これは、パラ水素のセントロイド・フォノンのうちの最も短い周期 (約 0.30ps) の 1/15 であり、 $80\delta t = 8 - 20\Delta t$ に相当する。

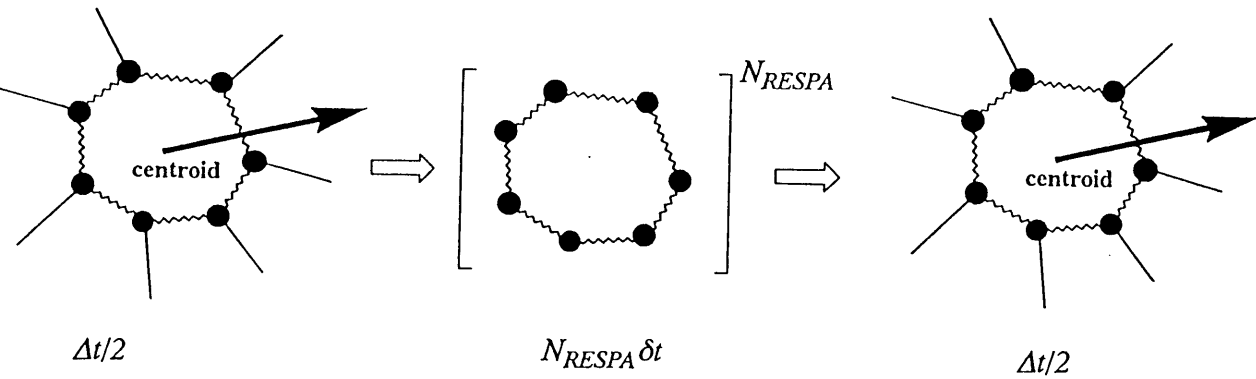


図 5-3. RESPA 積分法によるミクロカノニカル NMCMD 運動方程式の数値積分の 1 ステップの概念図。簡単のため、MNHC 熱浴は省略し極めて大まかに表した。ビーズの座標はもちろん実際には規準座標系で時間発展する。セントロイドが等速直線運動をする間、規準座標が短い時間時間刻み δt で積分される。

(4) リチウム-パラ水素クラスターへの適用

本節では、定温 NMCMD 法のリチウム-パラ水素クラスター、2.5, 4.0K における $\text{Li}(p\text{-H}_2)_n$ ($n=13, 55$, および 180) への適用結果⁶ のいくつかを紹介したい。

A. 相互作用ポテンシャルとシミュレーションの手順

パラ水素分子は本研究の温度では良い近似で回転基底状態 ($J=0$) にあるので、分子間相互作用

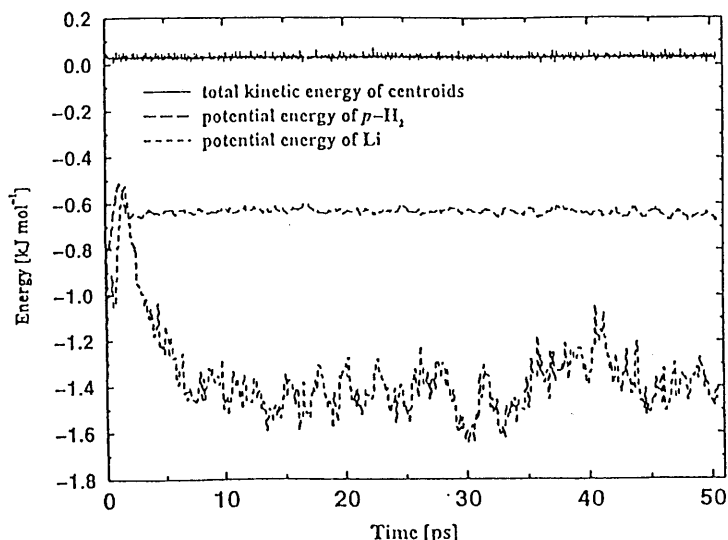


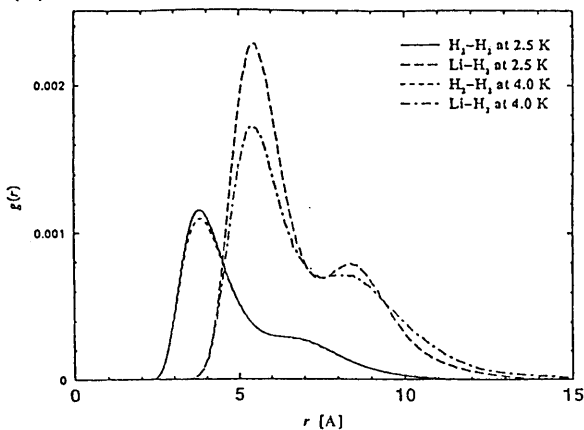
図5-4. 2.5 Kにおける $\text{Li}(p\text{-H}_2)_{55}$ クラスターのセントロイドの全運動エネルギー、パラ水素およびリチウムのポテンシャルエネルギーの時間発展。

は分子の異方性を無視し、分子（の重心）の間の距離の関数として表現される。そこで水素分子間には Silvera-Goldman ポテンシャル⁹の球対称部分を用いた。また、Li-パラ水素間には、Konowalow の量子化学計算の結果¹⁰を Scharf が距離の関数にフィットしたもの¹¹を用いた。シミュレーションは、初期配置として fcc を仮定し（Li原子は最外側に置く）、そこから古典的な定温MD計算を行った後、定温NMCMD計算に切り換えた。図10-4は、 $\text{Li}(p\text{-H}_2)_{55}$ クラスターの 2.5 KにおけるNMCMDランの時間経過を示したものである。Li 原子のポテンシャルエネルギーが時間経過とともに下がり、平衡化していく様が見てとれる。また、セントロイドの全運動エネルギーは、定温法の適用の結果、一定値 ($1.5RT=0.031 \text{ kJmol}^{-1}$) に保たれていることもわかる。

B. 結果

はじめに、 $\text{Li}(p\text{-H}_2)_{13}$ クラスターのパラ水素分子間の動径分布関数を図5-5に示す。ビーズ-ビーズ間の動径分布関数を図5-5 (a) に示す。分布はかなり広がっていて量子分散が著しい。このように、ビーズの static な分布が計算される点は径路積分 Monte Carlo と同様であり、図5-5 (a) のプロファイルは以前の Monte Carlo 計算の結果¹¹とよく一致することが確かめられた。一方、セントロイド間の動径分布

(a)



(b)

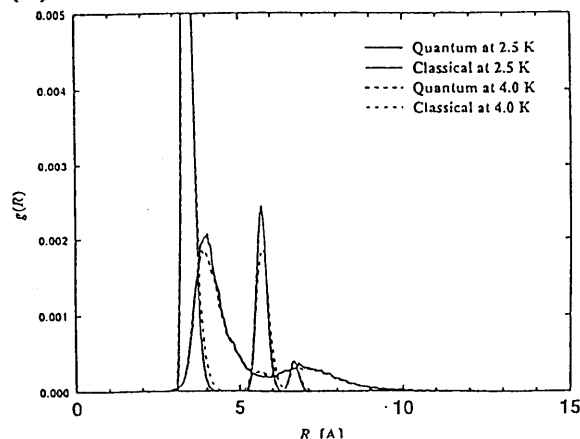


図 5-5. $\text{Li}(p\text{-H}_2)_{13}$ クラスターのパラ水素分子間の動径分布関数。

(a) ビーズ間。(b) セントロイド間。(b) で、鋭く立ち上がっている曲線が classical な結果である。

関数は図 5-5 (b) に示した。量子系の場合は古典系に比べて、各ピークは低く、幅が広がっており、構造がより曖昧になっていることがわかる。換言すれば、セントロイド間の平均力のポテンシャルが、古典系に比べてミニマムが浅く、広がっているということである。実際、セントロイドの感じるポテンシャルは空間的に広がったビーズの感じるポテンシャルの和であり、第 (2) A 節の (5-5) 式に見たようにガウス型分布の重み付き平均に対応しているはずである。実は有効ポテンシャルのこの浅さが、量子クラスターが古典極限に比べて融けやすくなり、かつ粒子が拡散しやすくなることの原因になっているのである。もともと水素分子間の Silvera-Goldman ポテンシャルは引力が大変弱い (2 体のポテンシャルエネルギーは -0.3 kJmol^{-1} より浅い) ことに加え、量子化によってこれがさらに浅く均されてしまうため、パラ水素分子はその零点振動によって空間的に広がって分布することになる。

次に dynamic な性質として、 $\text{Li}(p\text{-H}_2)_{13}$ クラスターのセントロイドの平均自乗変位を図 5-6 に示す。非常に短時間から時間に対して線型のふるまいを示しており、粒

子は液体様の拡散をしていることがうかがえる。各温度での、平均自乗変位から評価された各クラスターの自己拡散係数を表1にまとめた。Li(*p*-H₂)₁₃クラスターは、2.5、4.0 K ですでに融解しているが、パラ水素分子の計算された自己拡散係数は、融点直上のバルクのパラ水素液体の実験値 ($D_{\text{H}_2}=(3.5\pm0.8)\times10^{-5}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)¹²⁾ とよく一致している。図5-7は Li(*p*-H₂)₁₈₀ クラスターのセントロイドの平均自乗変位であるが、この図においても、セントロイドの拡散的ふるまいは明らかである。しかし、クラスター全体の重心から6 Å 以内のコアの部分は表面に比べるとかなり固体状であることがわかるし、水素分子全体の拡散も Li(*p*-H₂)₁₃ クラスターよりかなり遅く、この温度ではクラスターの融解が不完全であることを示している。

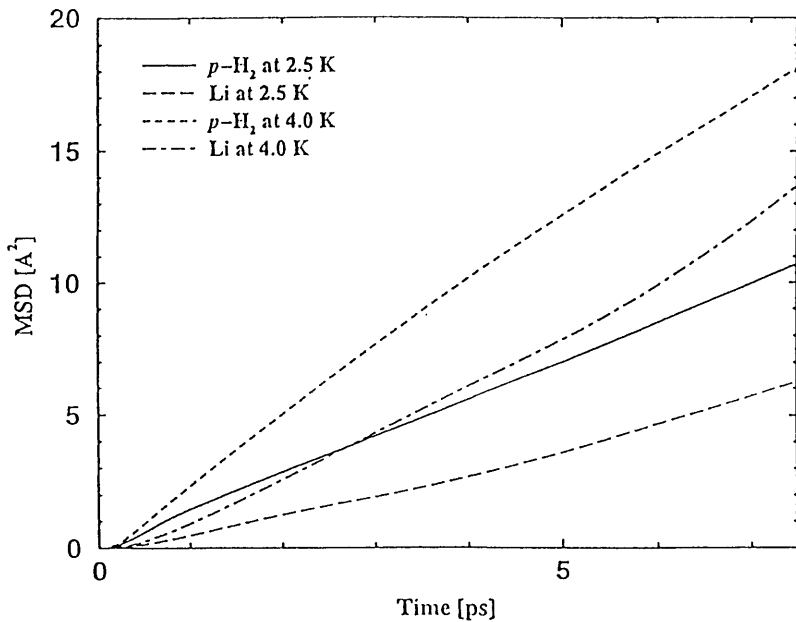


図5-6. 量子 Li(*p*-H₂)₁₃ クラスターのセントロイドの平均自乗変位。
リチウムに対するプロットはパラ水素のものより統計誤差が大きく不正確である。

表1. 量子クラスターのセントロイドの見かけの自己拡散係数。単位は $10^{-5}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 。

温度 (K)	系	D_{H_2}	D_{Li}
2.5	Li(<i>p</i> -H ₂) ₁₃	2.4	~1.4
2.5	Li(<i>p</i> H ₂) ₅₅	(0.4)	(~0.2)
2.5	Li(<i>p</i> -H ₂) ₁₈₀	(0.4)	(~0.4)
4.0	Li(<i>p</i> -H ₂) ₁₃	4.0	~3.0
4.0	Li(<i>p</i> -H ₂) ₅₅	(1.1)	(~1.5)
4.0	Li(<i>p</i> -H ₂) ₁₈₀	(1.0)	(~0.3)

括弧内の値は、拡散が遅いにもかかわらず3次元の Einstein の関係式を仮定して求めた値である。

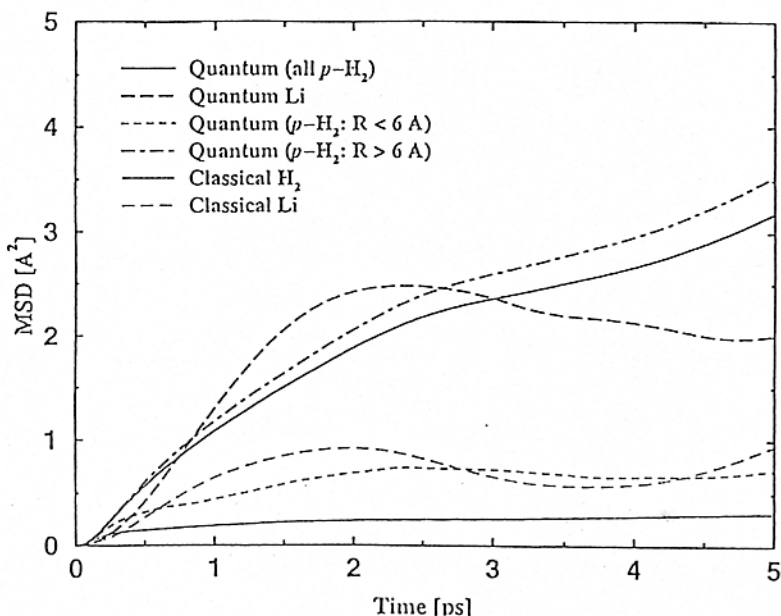
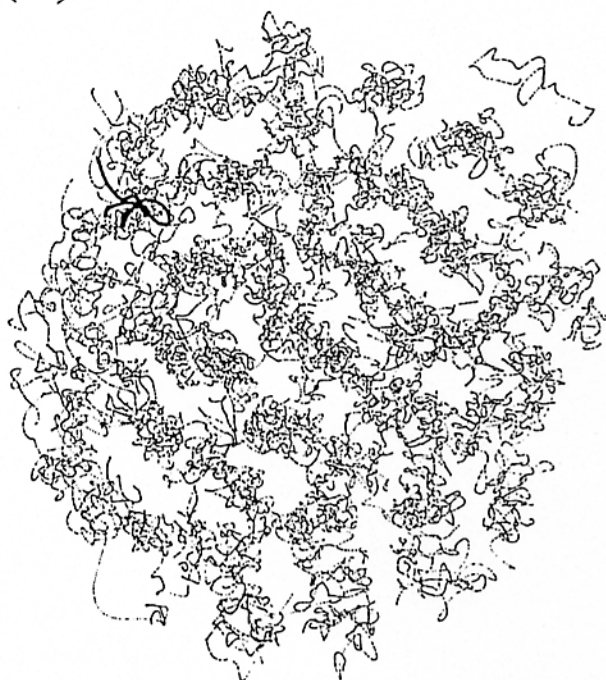


図5-7. 4.0Kにおける $\text{Li}(\text{H}_2)_{180}$ クラスターのセントロイドおよび古典粒子の平均自乗変位。

図5-6とは縦軸のスケールが異なっていることに注意。“Classical H_2 ”は最も変位の小さい曲線である。

(a)



(b)

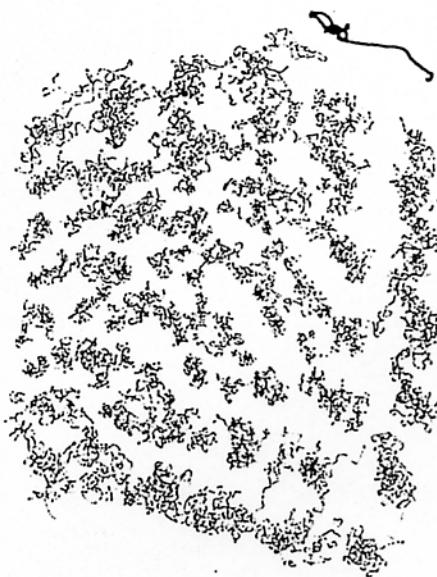


図5-8. 4.0 Kにおける $\text{Li}(\text{H}_2)_{180}$ クラスターの10 psの間のトラジェクトリーのxy投影図。

(a) セントロイド。(b) 古典粒子。太線はリチウム原子のトラジェクトリーである。

さて、実際にセントロイドのトラジェクトリーをプロットしてみよう。図5-8 (a) (b) は、 $\text{Li}(\text{H}_2)_{180}$ クラスターの 4.0 K のセントロイドと古典のそれぞれのトラジェクトリーである。量子系と古典系のトラジェクトリーの違いは際立っている。まず、古典系では初期配置の fcc をそのまま保ち固体状であり、粒子の拡散的な運動は見られないことがわかる。一方、量子系では、クラスターが古典系に比べて膨張していて、さらにクラスターの表面付近に拡散的なトラジェクトリーが見られるが、コアの部分にあるセントロイドのトラジェクトリーは固体様に局在化している。

次に、振動スペクトルを見てみる。この $\text{Li}(p\text{-H}_2)_{180}$ クラスターの速度自己相関関数の量子パワースペクトルを図5-9に示す。オブザーバブルである量子パワースペクトル $P(\omega)$ は、セントロイドの速度自己相関関数のパワースペクトル $C(\omega)$ から

$$P(\omega) = (\hbar\beta\omega / 2) [\coth(\hbar\beta\omega / 2) + 1] C(\omega) \tag{5-38}$$

なる関係式によって計算される⁵⁾。図5-9が示すように、量子化によるスペクトル

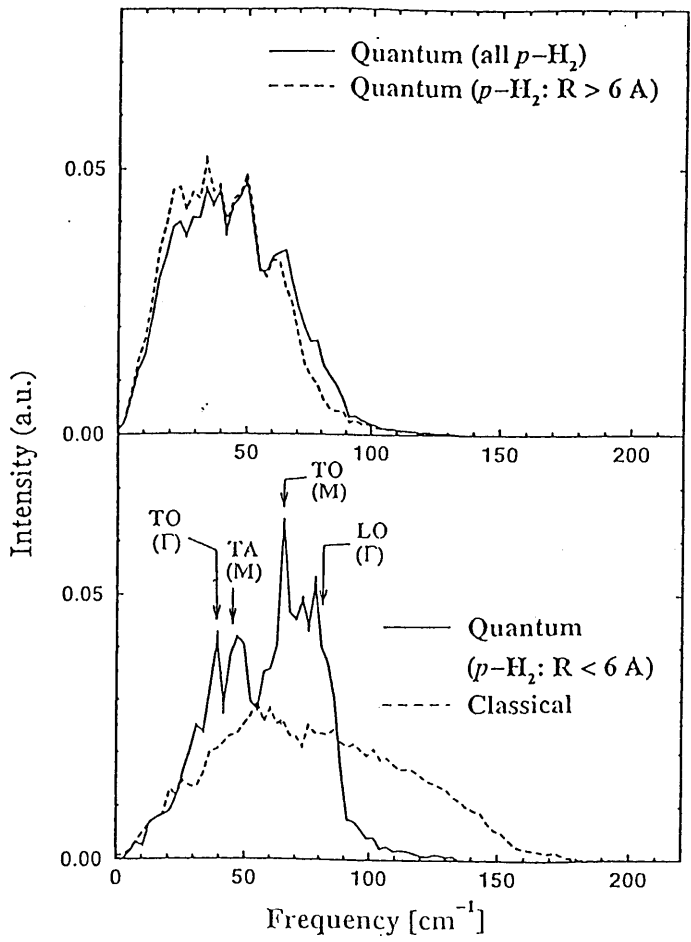


図5-9. 2.5 Kにおける $\text{Li}(p\text{-H}_2)_{180}$ クラスターのパラ水素分子の速度自己相関関数の量子パワースペクトル。古典MDの結果も比較のため一緒にプロットした。矢印は 5.4 K の固体パラ水素結晶の Γ 点と M 点で実験的に観測されたフォノン振動数を示す。

のプロファイルの変化は大変著しい。古典系のスペクトルに存在していた 110 cm^{-1} 以上のモードは、量子化によって消失し、スペクトルは全体にレッド・シフトしている。この傾向は他の大きさのクラスターについても同様であった。これもまた、セントロイドの感じる有効ポテンシャルミニマムが浅く曲率がなだらかになっていることに対応する。さて、全パラ水素分子の平均のスペクトルは、 6 Å 以遠の表面付近のプロファイルとはほぼ一致するが、 6 Å 以内のコア部分に対するスペクトルは、それよりも全体として高振動数に分布し、かついくつかの顕著なピークが認められる。

実は、これらのピークの振動数は実験的に中性子非弾性散乱¹³⁾ やラマン散乱¹⁴⁾ で観測された、固体パラ水素のブリルアン・ゾーン境界面でのフォノン振動数（この分枝はゾーン内の広範囲にわたって同じ振動数を保つ）と一致するのである。すなわち、クラスターのコア部分には結晶フォノン様の振動モードが存在していることがわかる。この点は、今後、バルク結晶・バルク液体状態でのパラ水素の動的構造因子を計算することによって、より明らかになるであろう。

(5) 総括

§ 5 では CMD の方法論と応用例を紹介した。筆者らが具体的な計算法を提案した CMD シミュレーションによって、化学的に興味のある量子多体系（凝縮系、溶液系）の半古典的な実時間動力学を計算することが可能になった。CMD は特殊な一種の古典 MD であり、簡単にシミュレーションの枠組みにインストールできる。また、実際の化学的な量子系、リチウムをドーブしたパラ水素クラスターに応用し、static な結果が以前の径路積分 Monte Carlo の結果と一致することを示した。さらに、セントロイドの半古典的トラジェクトリーから計算された dynamic な性質が、実験的に観測されたパラ水素の自己拡散係数やフォノン振動数とよく一致する結果を得た。これらはいずれも NMCMD 法の妥当性を示すものであると同時に、パラ水素クラスターの動的な性質をはじめて明らかにしたものである。

CMD シミュレーションは今後例えば、溶液中のプロトン移動、合金中の水素拡散、量子結晶相転移の動力学、量子液体における相分離ダイナミクス、量子マトリックス固体中で起こる多次元トンネル反応、のような現象に適用することが可能であろう。

筆者らの NMCMD 法は、Nosé-Hoover chain や RESPA など、1990 年代の古典 MD の新しい技法を利用したものである。MD シミュレーションは現在、技法の高度化とそれらの蓄積としてのプログラムの巨大化・組織化の方向に急速に進んでいるように思われる。

(6) § 5 の引用文献

1. E.J. Heller, *Acc. Chem. Res.* **14**, 368; *J. Chem. Phys.* **62**, 1544 (1975).
2. R. Kosloff, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 145 (1994).
3. K. Singer and W. Smith, *Mol. Phys.* **57**, 761 (1986).

4. (a) P.J. Reynolds, D.M. Ceperley, B.J. Alder, and W.A. Lester, *J. Chem. Phys.* **77**, 5593 (1982); (b) M.H. Kalos, D. Levesque, and L. Verlet, *Phys. Rev. A* **9**, 2178 (1974).
5. 文献一覧 F.①(1)
6. 文献一覧 F.④(1)
7. 文献一覧 C.(6)
8. 文献一覧 D.(2)
9. I.F. Silvera and V.V. Goldman, *J. Chem. Phys.* **69**, 4209 (1978).
10. D.D. Konowalow, unpublished.
11. D. Scharf, G.J. Martyna, and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* **99**, 8997 (1993).
12. D.E. O'Reilly and E.M. Peterson, *J. Chem. Phys.* **66**, 934 (1977).
13. M. Nielsen, *Phys. Rev.* **B 7**, 1626 (1973).
14. I.F. Silvera, W.N. Hardy, and J.P. McTague, *Phys. Rev.* **B 5**, 1578 (1972).