

径路積分セントロイド分子動力学法について ～新しい量子多体系実時間シミュレーションの方法論と応用

奈良女子大学理学部化学教室

衣 川 健 一

1. はじめに

古典力学に基づいた分子動力学 (MD) シミュレーションは統計力学的な正当性の保証された方法が確立されており¹⁻⁵、その研究対象は現在では単純液体や分子性溶液に留まらず、生体高分子溶液のような複雑系、ガラス・過冷却液体のスローダイナミクス⁶や、小角散乱で観測される程度の中・長距離構造 (すなわち、 $k, \omega \approx 0$ の時空領域)、あるいは非平衡系⁷へと広がっている。古典MDは既に確立されているといえる。むしろ、MD シミュレーションの現在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。溶液などの化学系を対象にした量子シミュレーションのうち、static な物理量を求めるための量子 Monte Carlo 法は、1981 年の Chandler-Wolynes の「同型対応 (isomorphism)」の定式化⁸以来、量子液体、溶媒和電子などに対して広汎に行われてきた⁹。しかし、static なシミュレーションではなく、凝縮系の量子粒子の時間発展をシミュレートできる MD の手法を確立することはもっと魅力的なテーマである。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¹⁰⁻¹²や拡散 Monte Carlo 法¹³が既に考案されている。

温度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¹⁴。これは「径路積分セントロイド分子動力学 (CMD) 法」と呼ばれ、粒子の「径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 らは文献 14 に方法のアイデアは提案しているが、方法の詳細、例えばどのような運動方程式をどのように解けばよいか、ということは明らかではなかった。昨年から筆者と Moore、Klein 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-バラ水素クラスターの構造と量子動力学を調べた¹⁵。また筆者らとは独立に、水中のプロトン移動¹⁶、バラ水素液体の拡散の研究^{17, 18}もごく最近報告されている。

本稿では、このような新しい量子 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、第II節では、Chandler-Wolynes の同型対応に基づいた従来の static な量子シミュレーションの原理を述べる。次に第III節では、CMD 法の導出に至る Cao-Voth の議論を簡単に紹介した後、CMD を実際にシミュレーションに乗せるための便宜的な技法の一つである「擬ポテンシャル法」を紹介する。第IV節では、CMD シミュレーションの別の技法である「規準振動 CMD (NMCMD) 法」について詳述する。はじめに Cao-Voth のオリジナルな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、運動方程式を積分する筆者らのアルゴリズムを述べる。また、適切なパラメーターの選択についても言及する。この節の記述は多分に技術的なものであり、物理的本質を簡潔に表現するタイプの精神には合わないかもしれない。しかし、それらの技術があつてはじめて現実の化学系に対してシミュレーションを行えるのであるから、MD 法の近年の技術の進展を俯瞰する意味も込めて詳細に書いてみたい。第 V 節では、リチウム-パラ水素クラスター、 $\text{Li}(\text{p-H}_2)_n$, $n=13, 55$, および 180、への適用結果を紹介する。最後に第 VI 節で総括し、可能性を展望する。なお、筆者らのオリジナルな仕事¹⁵は本稿の記述のうち第 IV-2 節以下であることを断っておきたい。

II. Static な量子シミュレーションの原理

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⁸。すなわち、量子分配関数は離散的な表現で、

$$Z = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{MP}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3NP}{2}} \int \cdots \int \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_i^{(j)} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \frac{1}{2} k(\mathbf{r}_i^{(j)} - \mathbf{r}_i^{(j+1)}) + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) \right) \quad (2.1)$$

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、作用積分

$$S(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \left[\frac{1}{2} k(\mathbf{r}_i^{(j)} - \mathbf{r}_i^{(j+1)}) + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) \right] \quad (2.2)$$

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「経路積分 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¹⁹。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、

$$H = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \frac{\mathbf{p}_i^{(j)2}}{2m^{(j)}} + S(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) \quad (2.3)$$

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「経路積分 MD」の原理であり、「経路積分 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。

III. 経路積分セントロイド MD

III-1. セントロイドを変数にした量子統計力学

はじめに、セントロイドを使った量子統計力学²⁰について簡単にまとめてみたい。経路積分による量子統計力学は、上で述べたような汎関数積分で表現されるか、離散化された表現でも多変数の関数として表現され、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）

$$R^c = \frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\tau(\tau) \quad (3.1)$$

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、

$$\rho_c(R) = \int \cdots \int D\mathbf{r}(\tau) \delta(R - R^c) \exp(-S[\mathbf{r}(\tau)]/\hbar) \quad (3.2)$$

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、

$$Z = \int dR \rho_c(R) \quad (3.3)$$

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、

$$Z = \left(\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{1/2} \int \exp(-U(R)) dR \quad (3.4)$$

と書くこともできる。この場合、有効ポテンシャルは

$$U(R) = \left(\frac{12M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{r} \Phi(R + \tilde{r}) \exp(-6\tilde{r}^2 M / \beta\hbar^2) \quad (3.5)$$

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、予め近似的に有効ポテンシャルを解析的または数値的に求めておくことさえできれば、その後の取り扱いは分配関数で見ると古典 Boltzmann 統計と同様に簡単である。このようなコンセプトに従って、Feynmann-Hibbs 以後、セントロイドを積分変数とする分配関数を Gibbs-Bogoliubov-Feynman 変分法を使って近似的に評価する試みがされてきた²¹。

さて、Cao らの理論的研究によれば^{14a,c}、粒子座標の実時間相関関数もセントロイドを変数にして、半古典的に

$$C(t) = \frac{1}{Z} \int dR \rho_c(R) \frac{\hbar}{2M\omega_c \tanh(\beta\hbar\omega_c/2)} \cos(\omega_c t) + \langle r \rangle^2 \quad (3.6)$$

のように書くことができる。ここで、 ω_c はセントロイド座標の関数としての局所的な有効調和ポテンシャルの曲率を表していて、Gibbs-Bogoliubov-Feynman 変分法で評価される。 $\beta\hbar\omega_c \ll 1$ の高温近似では、この相関関数は、

$$C^*(t) = \frac{1}{Z} \int dR \rho_c(R) \frac{1}{M\omega_c^2 \beta} \cos(\omega_c t) + \langle r \rangle^2 \quad (3.7)$$

となるが、これはセントロイド「振動数」 ω_c をもつ有効調和振動子に対する古典力学での位置の時間相関関数と極めて似ている。従って、この式を

$$C^*(t) = \frac{1}{Z} \int dR \rho_c(R) \langle R(t)R(0) \rangle_w. \quad (3.8)$$

のように書き換えることもできる。簡単にいえばこのような前提から、Cao らはセントロイドのトラジェクトリーを

$$M\ddot{R}(t) = -\frac{d\Phi_c(R)}{dR} \quad (3.9)$$

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、

$$\Phi_c(R) = -k_B T \ln[\rho_c(R)] \quad (3.10)$$

で与えられる。すなわち、

$$-\frac{d\Phi_c(R)}{dR} = -k_B T \frac{1}{\rho_c} \frac{d\rho_c(R)}{dR} = -\frac{\int \cdots \int dR \delta(R - R^c) \frac{d\Phi(R^c)}{dR^c} \exp[-\beta S(r)/\hbar]}{\int \cdots \int dR \delta(R - R^c) \exp[-\beta S(r)/\hbar]}. \quad (3.11)$$

逆にいえば、(3.9)式に従って計算したセントロイドのトラジェクトリーから、(3.6)式のような時間相関関数が求められるということである。(3.9)–(3.11)式はかなり直感的なものであるが、大体以上のような議論がCMDの導出のバックグラウンドとなっている。

III-2. 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

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\frac{\partial \Phi_c(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)}{\partial \mathbf{R}_I} = \langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_c \quad I = 1, \dots, N \quad (3.12)$$

に従って運動する(図1)¹⁴。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。(3.12)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、

$$\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_c = \frac{\int \cdots \int \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_i^{(j)} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_i^c) \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1^c, \dots, \mathbf{R}_N^c) \exp[-\beta S(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})]}{\int \cdots \int \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_i^{(j)} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_i^c) \exp[-\beta S(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})]} \quad (3.13)$$

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。

$$\mathbf{R}_i^c = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \mathbf{r}_i^{(j)} \quad (3.14)$$

$\mathbf{F}_I$ 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、すなわち各ビーズに作用する Φ からの力の総和であり、

$$\mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1^c, \dots, \mathbf{R}_N^c) = \sum_{j=1}^P \mathbf{f}_I^{(j)} = -\frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \frac{\partial \Phi(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})}{\partial \mathbf{r}_I^{(j)}} \quad (3.15)$$

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

$$S(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \left[\frac{1}{2} k_i (\mathbf{r}_i^{(j)} - \mathbf{r}_i^{(j+1)})^2 + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) \right]. \quad (3.16)$$

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、(3.12)式を数値的に解いてゆけば、量子粒

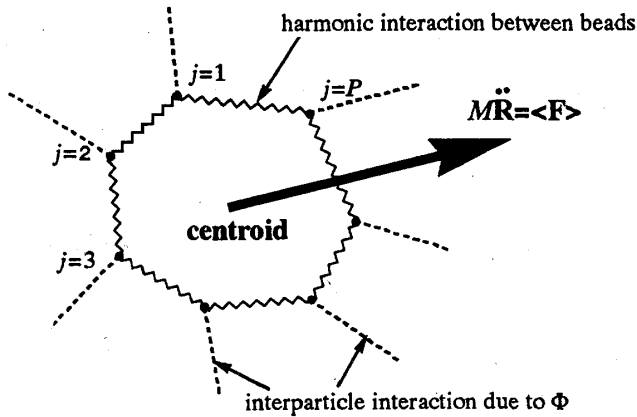


図1. CMDの概念図。

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、(3.12)式の計算には大きな問題がある。それは右辺の力が既に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、第II節で述べたような径路積分 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にある。CMD シミ

ュレーションの技法は、如何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¹⁴⁾、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。

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」を第IV節で詳しく述べる。最も簡便で近似の粗い、(iii)の「擬ポテンシャル法」を次の第III-3節で紹介する。

III-3. 擬ポテンシャル法

有効セントロイドポテンシャル ((3.10)式) は一般に $3N$ 次元の変数の関数であるが、簡単のためこれが対加性を持っており、1対のセントロイドの間の距離 R_{ij} の関数である、 ϕ_{eff} なる擬ポテンシャルの和で表現されるとする¹⁴⁾。すなわち、

$$\Phi_c(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \cong \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi_{\text{eff}}(R_{ij}) \quad (3.17)$$

と仮定する。 ϕ_{eff} は、

$$\exp[-\beta \phi_{\text{eff}}(R_{12})] = \frac{\int \cdots \int \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_1^{(j)} d\mathbf{r}_2^{(j)} \delta(R_{12} - R_{12}^c) \exp[-\beta S(\{\mathbf{r}_1^{(j)}, \mathbf{r}_2^{(j)}\})]}{\int \cdots \int \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_1^{(j)} d\mathbf{r}_2^{(j)} \delta(R_{12} - R_{12}^c) \exp[-\beta S_0(\{\mathbf{r}_1^{(j)}, \mathbf{r}_2^{(j)}\})]} \quad (3.18)$$

で与えられる。ここで、

$$R_{12}^c = |\mathbf{R}_1^c - \mathbf{R}_2^c| \quad (3.19)$$

であり、 S は粒子 1、2 に対する粒子間相互作用ポテンシャル Φ を含んだ作用汎関数

$$S(\{\mathbf{r}_1^{(j)}, \mathbf{r}_2^{(j)}\}) = S_0 + \sum_{j=1}^P \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{r}_1^{(j)}, \mathbf{r}_2^{(j)}\}), \quad (3.20)$$

S_0 は自由粒子の作用汎関数

$$S_0(\{\mathbf{r}_1^{(j)}, \mathbf{r}_2^{(j)}\}) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^P \frac{1}{2} k_i (\mathbf{r}_i^{(j)} - \mathbf{r}_i^{(j+1)})^2 \quad (3.21)$$

である。(3.18)式の多重積分は径路積分 Monte Carlo 法を用いるか、次節の規準振動 CMD 法を 2 体問題に応用して計算することができる。図 2 に、擬ポテンシャルを決定する操作を模式的に表した。図で 1 対ののセントロイド間の距離を固定したまま、セントロイドの周りのビーズの配置を多数発生させ、セントロイド間の平均力のポテンシャルを求めればよい。セントロイドを固定したままビーズを動かすには、実は次節で述べる規準座標を利用するのが便利である。その理由は次節で明らかになる。

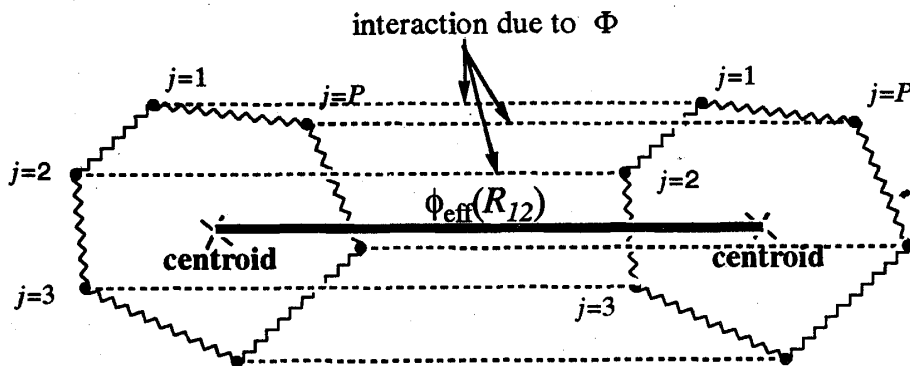


図 2. 擬ポテンシャルの評価法の概念図。

一旦 ϕ_{eff} が決定されると、あとは、(3.12)、(3.17)式に従って、通常の古典力学の MD と全く同様にシミュレーションをすればよい。しかし、この方法では、CMD シミュレーションの結果として、ビーズの分布に関する情報は得られない。また、3 体以上の多体効果が重要になる高密度の系では、このような有効 2 体ポテンシャル法はあまり良い近似ではない。

IV. 規準振動 CMD (NMCMD) 法

IV-1. アイデア

Cao らがアイデアを考案した「規準振動 CMD 法 (NMCMD 法)」は擬ポテンシャル法よりは近似がよく、より brute force 的である¹⁴⁾。本節ではこの方法を詳細に解説する。基本となるコンセプトは(3.13)式の多重積分、すなわち配置平均を 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 (3.12) 式) を解く時、右辺の力 $\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_c$ は、陽にセントロイドの自由度で表現される。なお、この場合の規準座標は、(3.16) 式の第 1 項だけを考慮して定義するので、第 2 項の粒子間相互作用ポテンシャル Φ は変換によって対角型になるわけではない。このような規準座標変換は、

$$\mathbf{q}_i^{(n)} = \frac{1}{\sqrt{P}} \sum_{j=1}^P U_{nj} \mathbf{r}_i^{(j)} \quad n=1, \dots, P \quad (4.1a)$$

$$\mathbf{r}_i^{(j)} = \sqrt{P} \sum_{n=1}^P U_{jn} \mathbf{q}_i^{(n)} \quad j=1, \dots, P \quad (4.1b)$$

のようなユニタリー変換によって行うことができる。ここで、ユニタリー行列の要素は例えば、

$$U_{jn} = (\cos(2\pi jn/P) - \sin(2\pi jn/P)) / \sqrt{P} \quad (4.2)$$

のようにとればよい。すなわち「ポテンシャル」 S は、

$$S(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \left[\frac{1}{2} m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}) \right] \quad (4.3)$$

となる。この変換は代わりに高速フーリエ変換のサブルーチンを使っても行える。 $\omega_i^{(n)}$ は、 n 番目の規準角振動数で、

$$\omega_i^{(n)2} = \frac{2k_i}{m_i^{(n)}} \left(1 - \cos \frac{2\pi n}{P} \right), \quad n=1, \dots, P \quad (4.4)$$

である。 P 番目のモードは $\omega_i^{(P)} = 0$ で、 P 個のビーズ全体の並進、すなわちセントロイドの自由度になる。規準座標系を定義したので、規準座標の質量 $m_i^{(n)}$ を定義した。 $m_i^{(n)}$ は仮想的なものであるが、(4.3) 式の S をポテンシャルに持つ「力学系」の「ハミルトニアン」

$$H = \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^P \left[\frac{\mathbf{p}_i^{(n)2}}{2m_i^{(n)}} + \frac{1}{2} m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}) \right] \quad (4.5)$$

から、 P 番目のモードに対して重心の並進の運動方程式が導出されるように、 $m_i^{(n)} = M_I / P$, $n=1, \dots, P$ と考えることにしよう (あるいは、 $m_i^{(n)} = 1$ とおいてもよい。その方が以下の表式は見やすい)。また、変換によって Φ は陰に規準座標の関数になったとみなせる。ただし、形式的に定義されたハミルトニアン ((4.5) 式) で表される系の動力学を議論する必要はない。

さて、規準座標変換の目的である、多重積分 (3.13) 式) の変換について見てみたい。 $\mathbf{R}_i^C = \mathbf{q}_i^{(P)}$ であるから、(3.13) 式はこの規準座標変換によって、

$$\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_c = \frac{\int \cdots \int \prod_{i=1}^N \prod_{n=1}^P d\mathbf{q}_i^{(n)} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{q}_i^{(P)}) \mathbf{F}_I(\mathbf{q}_1^{(P)}, \dots, \mathbf{q}_N^{(P)}) \exp[-\beta S(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\})]}{\int \cdots \int \prod_{i=1}^N \prod_{n=1}^P d\mathbf{q}_i^{(n)} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{q}_i^{(P)}) \exp[-\beta S(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\})]} \quad (4.6)$$

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、

$$\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_c = \frac{\int \cdots \int \prod_{i=1}^N \prod_{n=1}^{P-1} d\mathbf{q}_i^{(n)} \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \exp[-\beta S(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)]}{\int \cdots \int \prod_{i=1}^N \prod_{n=1}^{P-1} d\mathbf{q}_i^{(n)} \exp[-\beta S(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)]} \quad (4.7)$$

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

$$S(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{P-1} \left[\frac{1}{2} m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \right] \quad (4.8)$$

に帰着した。(4.7)式の意味するところは、“セントロイドにかかる力 $\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_c$ は、セントロイドのある配置 $(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ に対する、 $3N(P-1)$ 個の規準座標の配置についての正準分布 $\exp(-\beta S)$ の重みの付いた $\mathbf{F}_I$ の平均である”、ということである。従って、そのような配置平均 $\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_c$ は、 S をポテンシャルにもつような仮想的な力学系に対する MD シミュレーションを行って計算することができるだろう。すなわち、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、

$$H'(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{P-1} \left[\frac{\mathbf{p}_i^{(n)2}}{2m_i^{(n)}} + \frac{1}{2} m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \right] \quad (4.9)$$

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 計算を行うことによって、そのシミュレーションでの平均として $\langle \mathbf{F}_I \rangle$ を求めるわけである。(4.9)式の第1項の運動エネルギーや質量 $m_i^{(n)}$ は、単に動力学を実行させるためにとられた便宜的なものであって、これが規準振動の質量 $m_i^{(n)}$ (これも任意であったが) と同じである必要はない。このような配置平均の評価法は、第II節で述べた「径路積分 MD 法」のコンセプトに似ている。しかし、先に述べた通り、(3.12)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。具体的にいえば、ハミルトニアン H' から導出されるミクロカノニカルなニュートン運動方程式

$$m_i^{(n)} \ddot{\mathbf{q}}_i^{(n)} = -m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)} - \frac{1}{P} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}_i^{(n)}}, \quad I = 1, \dots, N; n = 1, \dots, P-1 \quad (4.10)$$

に熱浴を接続した定温MDを各時刻のセントロイドの配置に対して繰り返す。これには途方も無い計算量が必要であり、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 (もっとも彼らの論文の記述は以下にまとめた全てではないし、それほど明快ではない) ¹⁴。

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。実はこれが、新たな仮想質量 $m_i^{(n)}$ を導入した理由である。

② 各規準座標毎に別々の Nosé-Hoover chain 型の熱浴³を接続することによって、(4.7)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 (既に知られているように、Nosé-Hoover chain 型の熱浴は、単なる Nosé-Hoover 熱浴^{1b}とは異なり、物理系の自由度が少数である場合でも正準分布を生成する)。

③ セントロイドの自由度の時間発展

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = \langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1(t), \dots, \mathbf{R}_N(t)) \rangle_c \quad (4.11)$$

は、各規準座標の時間発展の計算と並行して計算される (Cao らのいう “on the fly” スキーム)。

①と②の結果、 $3N(P-1)$ 個の規準座標はセントロイドの座標よりもはるかに速く動き、その結果正準分布 $\exp(-\beta S)$ が非常に短い「MD 時間」 $\Delta\tau$ の間に十分生成される。すなわち、(4.7)式

の統計平均は、本来は準エルゴード仮説に従って長時間極限の平均

$$\langle F_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_C = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau F_I(\{\mathbf{q}_i^{(n)}(t')\}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) dt' \quad (4.12)$$

として与えられるが、極限をとらなくても短時間 $\Delta\tau$ の間に収束することになる。つまり、

$$\langle F_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_C \approx \frac{1}{\Delta\tau} \int_0^{\Delta\tau} F_I(\{\mathbf{q}_i^{(n)}(t')\}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) dt' \quad (4.13)$$

が良い近似として成り立つ。なお、 $3N(P-1)$ 個の座標の感じる「時間」や動力学には物理的な意味はなく、 $3N$ 個のセントロイド座標の感じる“実時間”とは関係はない。

④ 計算を効率的に進めるために、セントロイドは、平均力 $\langle F_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_C$ ではなく、瞬間的な力 $F_I(\mathbf{R}_1(t), \dots, \mathbf{R}_N(t))$ に従って運動するとさらに仮定する。すなわち、(4.11)式を書き換えて

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = F_I(\mathbf{R}_1(t), \dots, \mathbf{R}_N(t)) \quad (4.14)$$

とみなすわけである。このコンセプトは Car-Parrinello シミュレーション²²に似ている。というのは、Car-Parrinello 法でも真の波動関数によって収束した Hellman-Feynman 力ではなく、波動関数の「時間」発展から生じる「瞬間的な」力が核の運動のために使われるからである。

NMCMD 法によるシミュレーションは、この①～④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。第IV-2、3節でNMCMD法の運動方程式を、第IV-4節でその積分のアルゴリズムを multiple time scale 積分子に基づいて解説する。

IV-2. NMCMD法のミクロカノニカル運動方程式

Cao らが論文中で述べたアイデア¹⁴は第III、IV-1節に尽きている。本節では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①～④のアイデアに基づいている。

第IV-1節④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、

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I, \quad (n = P \text{ (セントロイド)}) \quad (4.15)$$

のように書ける。右辺は瞬間力である。この式と規準座標の運動方程式((4.10)式)に対するハミルトニアンをまとめて、

$$H' = \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^P \left[\frac{\mathbf{p}_i^{(n)2}}{2m_i^{(n)}} + \frac{1}{2} m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}) \right] \quad (4.16)$$

のように書くことができる。(4.15)式がこれから導出されるよう、 $m_i^{(P)} = M_I / P$ ととらねばならない。

次に②のアイデアに従って、 $3N(P-1)$ 個の massive な Nosé-Hoover chain (MNHC)^{*23} を $3N(P-1)$ 個の規準座標 $\mathbf{q}_I^{(n)} = (q_{I1}^{(n)}, q_{I2}^{(n)}, q_{I3}^{(n)})$ 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、 $\chi_{I\nu\sigma}^{(n)} (\nu = 1, \dots, M; \sigma = 1, 2, 3)$

* 物理系の自由度に複数個の Nosé-Hoover chain を接続するとき、それらの chain を “massive な Nosé-Hoover chains” という。

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(4.10)式は、規準座標ベクトルの3成分を分けて、さらに、

$$m_I^{(n)} \ddot{q}_{I\sigma}^{(n)} = -m_I^{(n)} \omega_I^{(n)2} q_{I\sigma}^{(n)} + g_{I\sigma}^{(n)} - m_I^{(n)} \dot{q}_{I\sigma}^{(n)} \dot{\chi}_{I1\sigma}^{(n)}, \quad n = 1, 2, \dots, P-1; \sigma = 1, 2, 3 \quad (4.17)$$

と書き換えられる。右辺第2項 $\mathbf{g}_I^{(n)} = (g_{I1}^{(n)}, g_{I2}^{(n)}, g_{I3}^{(n)}) = -(1/P)(\partial\Phi/\partial\mathbf{q}_I^{(n)})$ 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。しかし、粒子間相互作用ポテンシャルは、陽に、実際の座標 $\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}$ の関数であるので、実空間中の力のベクトル $\mathbf{f}_i^{(j)}$ を一旦求めた後に、(4.1)式と同様に、

$$\mathbf{g}_I^{(n)}(\mathbf{q}_I^{(n)}) = \frac{1}{\sqrt{P}} \sum_{j=1}^P U_{nj} \mathbf{f}_I^{(j)} \quad n = 1, \dots, P \quad (4.18a)$$

$$\mathbf{f}_I^{(j)} = \sqrt{P} \sum_{n=1}^P U_{jn} \mathbf{g}_I^{(n)}(\mathbf{q}_I^{(n)}) \quad j = 1, \dots, P \quad (4.18b)$$

のように変換して $\mathbf{g}_I^{(n)}$ を求めるのが便利である。(4.17)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²⁴は、 $n = 1, \dots, P-1; \sigma = 1, 2, 3$ に対して、

$$\begin{aligned} \Omega_{I1} \ddot{\chi}_{I1\sigma}^{(n)} &= m_I^{(n)} \dot{q}_{I\sigma}^{(n)2} - k_B T - \Omega_{I1} \dot{\chi}_{I1\sigma}^{(n)} \dot{\chi}_{I2\sigma}^{(n)} \\ \Omega_{I\nu} \ddot{\chi}_{I\nu\sigma}^{(n)} &= \Omega_{I(\nu-1)} \dot{\chi}_{I(\nu-1)\sigma}^{(n)2} - k_B T - \Omega_{I\nu} \dot{\chi}_{I\nu\sigma}^{(n)} \dot{\chi}_{I(\nu+1)\sigma}^{(n)} \\ \Omega_{IM} \ddot{\chi}_{IM\sigma}^{(n)} &= \Omega_{I(M-1)} \dot{\chi}_{I(M-1)\sigma}^{(n)2} - k_B T \end{aligned} \quad (4.19)$$

である。(4.19)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、黒枠で囲んだ、(4.15)、(4.17)、(4.19)式の連立常微分方程式の組を multiple time-scale 積分子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。なお、(4.15)式は(4.10)または(4.17)式の特別な場合 ($n = P, m_I^{(P)} = m_I^{(P)} = M_I/P$) であることに注意したい。また、 $P=1$ 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、(4.15)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、

$$H_{NMCMD} = \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^P \left[\frac{\mathbf{p}_i^{(n)2}}{2m_i^{(n)}} + \frac{1}{2} m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}) \right] + k_B T \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{P-1} \sum_{\nu=1}^M \sum_{\sigma=1}^3 \chi_{i\nu\sigma}^{(n)} \quad (4.20)$$

で与えられる。粒子間相互作用ポテンシャル Φ は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、第4項の 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。従ってこの場合、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¹⁴、

$$m_i^{(n)} = \mu_i m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \quad n = 1, \dots, P-1 \quad (4.21)$$

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、(4.17)式は、右辺第2、3項の力がなければ、

$$\mu_I \ddot{q}_I^{(n)} = -q_I^{(n)} \quad (4.22)$$

となり、 $3N(P-1)$ 個の規準座標が単一の周期、

$$T_I^{(eff)} = 2\pi\sqrt{\mu_I} \quad (4.23)$$

で振動するようになる。もちろん、(4.17)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ルで、前節①のように遅い規準振動の周期をいくらでも短くできる。 $T_I^{(eff)}$ 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。

また、MNHC の各質量は、その有効周期を $T_I^{(eff)}$ と同程度にするために、

$$\Omega_{Iv} = k_B T T_I^{(eff)2} / (4\pi^2) \quad (4.24)$$

ととる²⁴。これによって規準座標と熱浴とのエネルギー交換が効率的になる。一方、熱浴の chain の長さ $M=1$ のとき Nosé-Hoover chain は単なる Nosé-Hoover 型熱浴になる。単なる Nosé-Hoover 型熱浴は、熱浴に結合された物理系の自由度が少数であるとき（今の場合がそうである）には、正準分布を十分には生成しないから^{1b}、正準分布を生成させるために M を 1 より大きい十分大きな値にとり、すなわち熱浴の「chain」を作る必要がある。現実には、 M は 3 ないし 4 で十分であろう。

以上のパラメーターの選択の結果、前節③で述べたように、十分短い時間 $\Delta\tau$ の間で、

$3N(P-1)$ 個の規準座標は(4.17)式に従って急速に動き、それは(4.15)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、この $\Delta\tau$ の時間範囲では $3N(P-1)$ 個の規準座標系の有効ハミルトニアン H' ((4.9)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3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、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おり、また、第1節で述べたように、「径路積分 MD」でビーズの時間発展に物理的意味がないのと同様である。

IV-3. 定温NMCMD法

NMCMD 法は前節までで解説し終わった。しかし、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、とりわけ重要である。本節では、筆者らが考案した定温NMCMD法の運動方程式を紹介する。

定温NMCMDでは、(4.15)式のセントロイドの運動方程式は、

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I - M_I \dot{\mathbf{R}}_I \dot{\xi}_I \quad (4.25)$$

のように改変されたものを使う。さらにこれには1組の長さ L ($=3$ ととった) の Nosé-Hoover

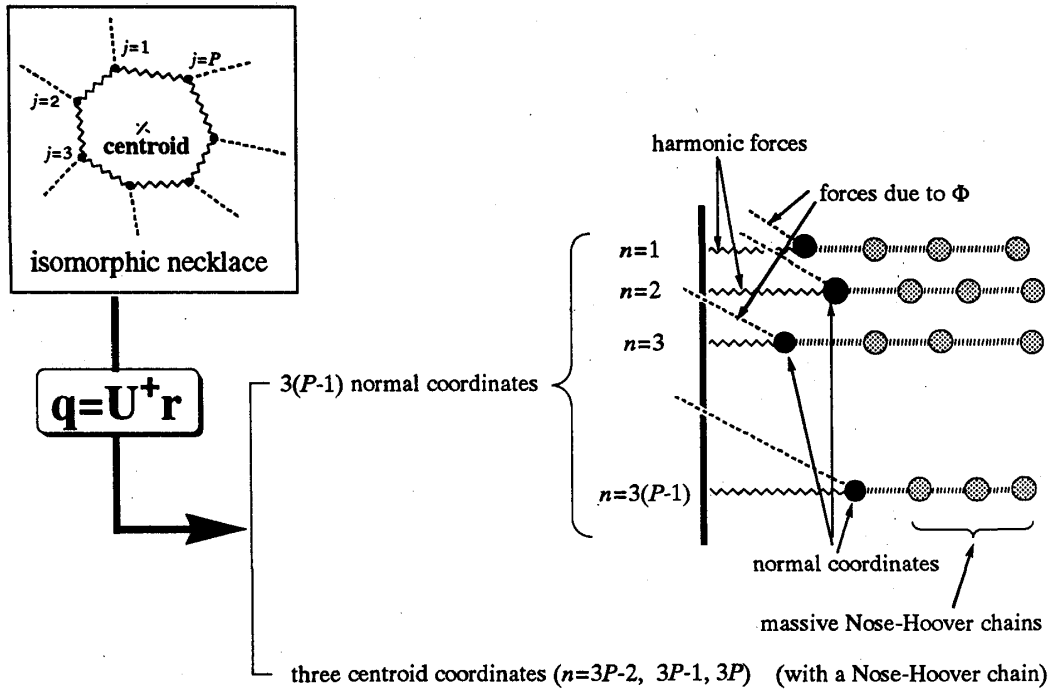


図3. NMCMD法のスキームの模式図。

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IV-3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。

chain 型熱浴が結合しており、その運動方程式は、

$$\begin{aligned} Q_1 \ddot{\xi}_1 &= \sum_{i=1}^N M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - 3Nk_B T - Q_1 \dot{\xi}_1 \dot{\xi}_2 \\ Q_v \ddot{\xi}_v &= Q_{v-1} \dot{\xi}_{v-1}^2 - k_B T - Q_v \dot{\xi}_v \dot{\xi}_{v+1} \\ Q_L \ddot{\xi}_L &= Q_{L-1} \dot{\xi}_{L-1}^2 - k_B T \end{aligned} \quad (4.26)$$

のように与えられる。ここで、 Q_v は chain 中の v 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、黒枠で囲んだ運動方程式の組、(4.17)式 [3N (P-1) 個の規準座標]、(4.19)式 [MNHC]、(4.25)式 [セントロイド]、(4.26)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、

$$H_{total} = H_{NMCMD} + 3Nk_B T \xi_1 + k_B T \sum_{v=2}^L \xi_v \quad (4.27)$$

である。

定温法に加えて定圧法、つまり Andersen-Nosé-Hoover 法²⁴、Parrinello-Rahman-Nosé-Hoover 法²⁴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。

IV-4. 運動方程式の積分法

本節では、第IV-3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。(4.17)、(4.19)、(4.25)、(4.26)式の数値積分は multiple time scale 積分子を使って行う。multiple time scale 積分子を使うのは、(4.17)、(4.19)式の時間スケールは、(4.25)、(4.26)式のそれよりもはるかに短いからであり、第IV-1節の③の“on the fly”コンセプトに従って、セントロイドが力を受けて動く間に、 $3N(P-1)$ 個の規準座標がいくつかの数の配置を発生させなければならないからである。筆者らは、時間反転性の保証されている multiple time-scale 積分子である「reference system propagator アルゴリズム (RESPA)²⁴」を使った (RESPA については Tuckermann、Martyna らの原論文^{24, 25}を参照されたい。propagator を Liouville 方程式に基づいて導出している)。

RESPA の中で、遅い方の運動、(4.25)、(4.26)式は Δt で積分するが、(4.17)式の積分については、粒子間相互作用による力 $g_{i\sigma}^{(n)}$ は external force として扱い、この力による運動は Δt で積分するが、調和的な力 $-m_i^{(n)}\omega_i^{(n)2}q_{i\sigma}^{(n)2}$ は reference force として扱い、この力による速い運動はもっと短い時間刻み $\delta t = \Delta t / N_{RESPA}$ で積分する。ここで N_{RESPA} は分割したステップ数である。MNHC からの力 $-m_i^{(n)}\dot{q}_{i\sigma}^{(n)}\dot{\chi}_{i\sigma}^{(n)}$ は XI-RESPA アルゴリズムに従って、MNHC の運動方程式、(4.19)式と一緒に δt で積分する。これを式で書くと以下ようになる。

全系に対する Liouville 演算子は次のように書ける²⁴。

$$iL = iL_1 + iL_2 + iL_3 + iL_{MNHC} \quad (4.28)$$

ここで、

$$\begin{aligned} iL_1 &= iL_1^{(NM)} = \sum_{n=1}^P iL_1^{(n)} = \sum_{n=1}^{P-1} \sum_{i=1}^N -(m_i^{(n)} / m_i^{(n)}) \omega_i^{(n)2} q_i^{(n)2} \cdot \nabla_{q_i^{(n)}} \\ iL_2 &= iL_2^{(NM)} + iL_2^{(C)} = \sum_{n=1}^{P-1} \sum_{i=1}^N \dot{q}_i^{(n)} \cdot \nabla_{q_i^{(n)}} + \sum_{i=1}^N \dot{R}_i \cdot \nabla_{R_i} \\ iL_3 &= iL_{ext} + iL_{NHC} \end{aligned} \quad (4.29)$$

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、

$$iL_{ext} = iL_{ext}^{(NM)} + iL_{ext}^{(C)} = \sum_{n=1}^{P-1} \sum_{i=1}^N (f_i^{(n)} / m_i^{(n)}) \cdot \nabla_{q_i^{(n)}} + \sum_{i=1}^N (F_i / M_i) \cdot \nabla_{R_i} \quad (4.30)$$

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 24 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 $e^{iL\Delta t} = [\exp(iL_{MNHC}\delta t/2)\exp(iL_3\Delta t/2)\exp(iL_1\delta t/2)\exp(iL_2\delta t)\exp(iL_1\delta t/2)\exp(iL_{MNHC}\delta t/2)]$

$$\begin{aligned} & \times \left[\exp(iL_{MNHC} \delta t / 2) \exp(iL_1 \delta t / 2) \exp(iL_2 \delta t) \exp(iL_1 \delta t / 2) \exp(iL_{MNHC} \delta t / 2) \right]^{N_{RESPA}-2} \\ & \times \left[\exp(iL_{MNHC} \delta t / 2) \exp(iL_1 \delta t / 2) \exp(iL_2 \delta t) \exp(iL_1 \delta t / 2) \exp(iL_3 \delta t / 2) \exp(iL_{MNHC} \delta t / 2) \right] \quad (4.31) \end{aligned}$$

と書き下せる。(4.28)–(4.30)式を(4.31)式に代入すると、 $n=1, \dots, P-1$ に対する規準座標の propagator は、

$$\begin{aligned} & e^{iL^{(NM)} \Delta t} \\ & = \left[\exp\left(iL_{MNHC}^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp\left(iL_{ext}^{(NM)} \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(iL_1^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp(iL_2^{(NM)} \delta t) \exp\left(iL_1^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp\left(iL_{MNHC}^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \right] \\ & \times \left[\exp\left(iL_{MNHC}^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp\left(iL_1^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp(iL_2^{(NM)} \delta t) \exp\left(iL_1^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp\left(iL_{MNHC}^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \right]^{N_{RESPA}-2} \quad (4.32) \\ & \times \left[\exp\left(iL_{MNHC}^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp\left(iL_1^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp(iL_2^{(NM)} \delta t) \exp\left(iL_1^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp\left(iL_{ext}^{(NM)} \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(iL_{MNHC}^{(NM)} \frac{\delta t}{2}\right) \right] \end{aligned}$$

となり、セントロイドの propagator は、

$$e^{iL^{(C)} \Delta t} = \left[\exp(iL_{NHC}^{(C)} \Delta t / 2) \exp(iL_{ext}^{(C)} \Delta t / 2) \exp(iL_2^{(C)} \Delta t) \exp(iL_{ext}^{(C)} \Delta t / 2) \exp(iL_{NHC}^{(C)} \Delta t / 2) \right] \quad (4.33)$$

となる。(4.33)式は reference force がゼロのときの通常の古典系の定温MDに対する積分子にほかならない。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 ((4.15) 式) を積分するときは、以上の式で、 $iL_{NHC} = iL_{NHC}^{(C)} = 0$ 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4にミクロカノニカル NMCMD の積分の手順を模式的に表した。

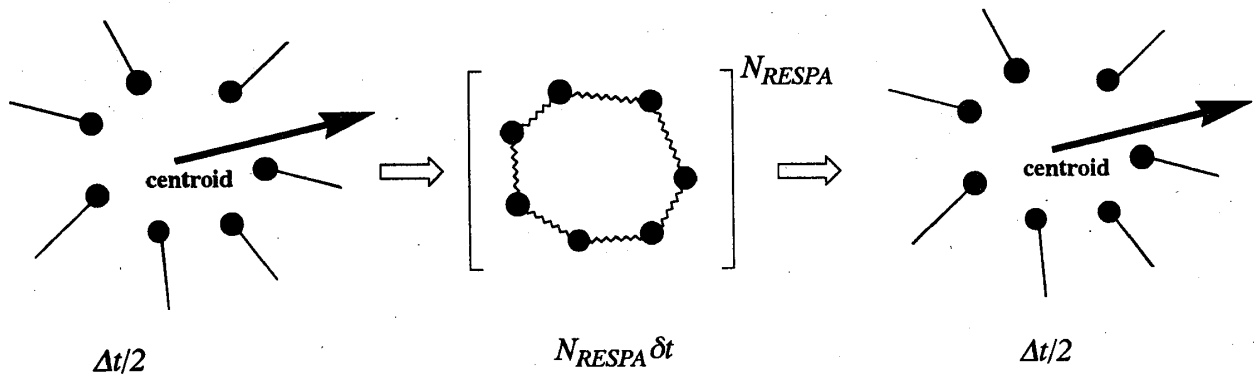


図4. RESPA 積分子によるミクロカノニカル NMCMD 運動方程式の数値積分の1ステップの概念図。簡単のため、MNHC 熱浴は省略し極めて大まかに表した。ビーズの座標はもちろん実際には規準座標である。セントロイドが等速直線運動をする間、規準座標が短い時間間隔 δt で積分される。

さて、第V節の定温 NMCMD シミュレーションでは、 $\Delta t = 10 - 2.5 \times 10^{-16}$ 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} ((4.27)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。

熱浴の影響を考慮しなければ、セントロイドの座標は N_{RESPA} ステップの間は等速直線運動するだけで、規準座標に対して相対的には動かない。従って、(4.9)式の temporary なハミルトニアン

は、 $\Delta\tau = \Delta t$ ならば成り立っていることになる。しかし、 $\Delta t = 1.0 - 2.5 \times 10^{-16} \text{ s}$ のような短時間間に十分な数の規準座標配置を生成することはやはり無理であり、(4.13)式の $\Delta\tau$ は、 $\sim 10^1 - 10^2 \Delta t$ のオーダーであるとみなされる。具体的には第V節の計算例では、規準座標の周期は $T_1^{(\text{eff})} = 0.02 \text{ ps}$ となるように μ_I をとった。これは、バ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 0.30 ps) の $1/15$ であり、 $80\delta t = 8 - 20\Delta t$ に相当する。この有効周期が $\Delta\tau$ に相当すると考えられよう。もっとも、各規準座標には熱浴が接続されているし、 Δt 毎に Φ からの力 g_I も働くので、 μ 空間内での軌道は楕円ではなくもっと chaotic なはずである。

最後に、規準座標の仮想質量 $m_I^{(n)}$ と N_{RESPA} の関係について一言述べたい。既に述べたように、 $3N(P-1)$ 個の規準座標の仮想質量は小さくとり、規準座標がセントロイドの自由度よりもはるかに速く運動するようにする。この場合、ビーズの数 P を十分大きくとらないと、multiple time scale 法によるCMD運動方程式の積分がうまくいかなくなる。規準座標が非常に速く動く場合、セントロイドの自由度は P 個のビーズの座標の算術平均であるから、 P が小さいときには、やはり同様に速く動く。従って、 P が小さいときには規準座標とセントロイドの自由度の運動の時間スケールには顕著な差がないことになり、multiple time scale 法による積分を行う前提が崩れてしまう。この場合には $N_{\text{RESPA}} = 1$ 程度とすべきであり、これよりも N_{RESPA} を大きくすると Δt が大き過ぎてセントロイドの運動方程式の積分が不正確になってしまう。しかし、 $N_{\text{RESPA}} \approx 1$ では第IV-1節の③が成り立たなくなってしまう。筆者の経験では、シミュレーションの結果、系の物理量が収束する大きさの P (離散化近似が良い近似とみなせる P) であれば、個々の規準座標の動きが速くともセントロイドの座標はそれほどゆらがなくなり、 N_{RESPA} を十分大きくとることができるようである。これは、セントロイドにかかる力として瞬間値を仮定しているにもかかわらず、実際にはセントロイドのトラジェクトリーは規準座標のゆらぎに直接影響されない安定したものであることに対応している。これは「大数の法則」または「中心極限定理」に対応しており、これと多自由度量子力学の「マクロ変数」「量子ゆらぎ」との関連の有無を考えることは興味深い²⁶。同様の議論はCar-Parrinello法の“on the fly”スキームについてもなされよう。

V. リチウム-バ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-バラ水素クラスター、2.5, 4.0 K における $\text{Li}(p\text{-H}_2)_n$ ($n=13, 55$, および 180) への適用結果¹⁵のいくつかを紹介したい。

V-1. 相互作用ポテンシャルとシミュレーションの手順

バ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²⁷の球対称部分を用いた。また、Li-バラ水素間には、Konowalow の量子化学計算の結果²⁸を Scharf が距離の関数にフィットしたもの²⁹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5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。

V-2. 結果

はじめに、 $\text{Li}(p\text{-H}_2)_{13}$ クラスターのバラ水素分子間の動径分布関数を図6に示す。ビーズ-ビーズ間の動径分布関数を図6(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6(a)のプロファイルは以前の

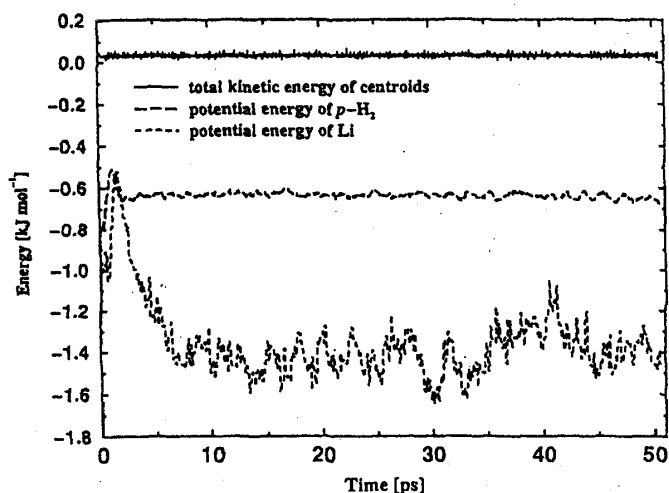


図5. 2.5 Kにおける $\text{Li}(p\text{-H}_2)_{55}$ クラスターのセントロイドの全運動エネルギー、バラ水素およびリチウムのポテンシャルエネルギーの時間発展。

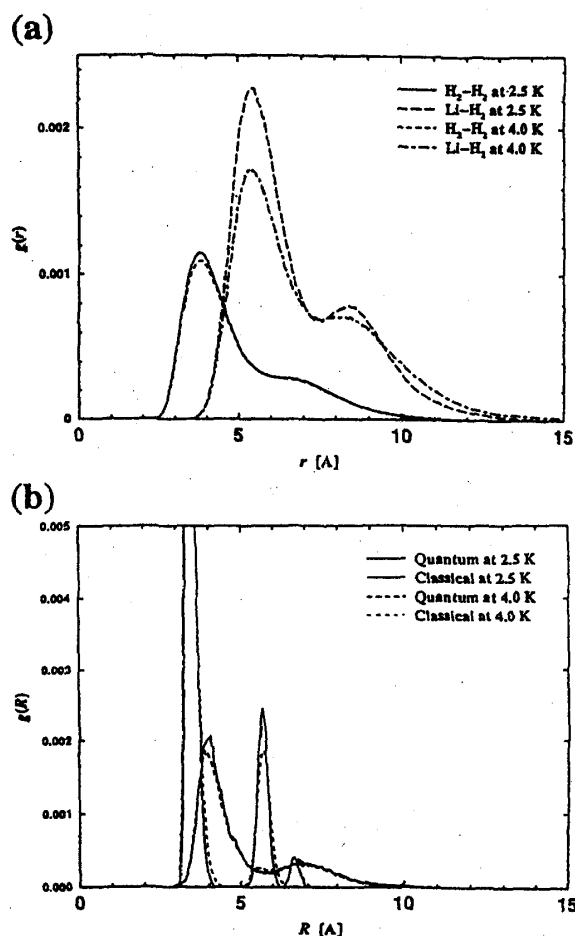


図6. $\text{Li}(p\text{-H}_2)_{13}$ クラスターのバラ水素分子間の動径分布関数。(a) ビーズ間。(b) セントロイド間。(b) で、鋭く立ち上がっている曲線が classical な結果である。

Monte Carlo 計算の結果²⁹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関数は図6(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、またこれは、第III-1節の(3.5)式に見たようにガウス型分布の重みを付けて平均されること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、この $\text{Li}(p\text{-H}_2)_n$ クラスターを量子化すると、古典MDの場合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体のポテンシャルミニマムは -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、 $\text{Li}(p\text{-H}_2)_{18}$ クラスターのセントロイドの平均自乗変位を図7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。各クラスターの各温度での、平均自乗変位から評価された各クラスターの自己

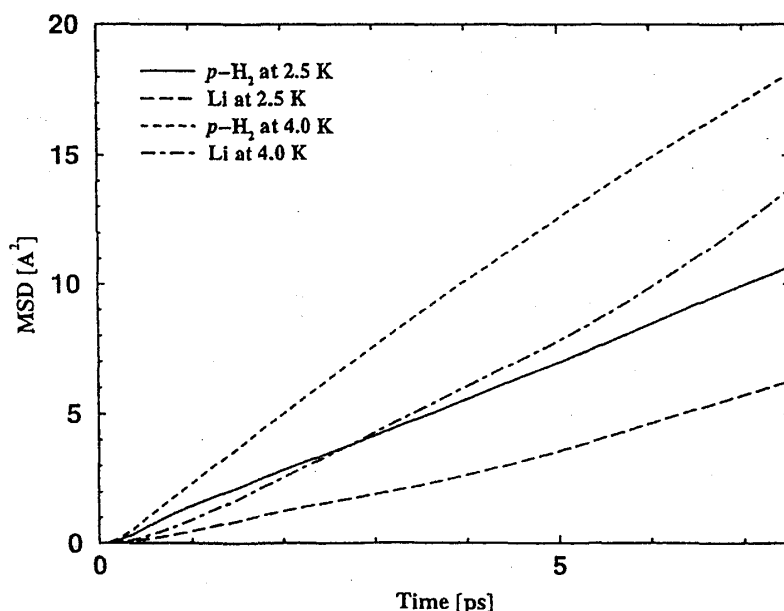


図7. 量子 $\text{Li}(p\text{-H}_2)_{18}$ クラスターのセントロイドの平均自乗変位。
リチウムに対するプロットはパラ水素のものより統計誤差が大きく不正確である。

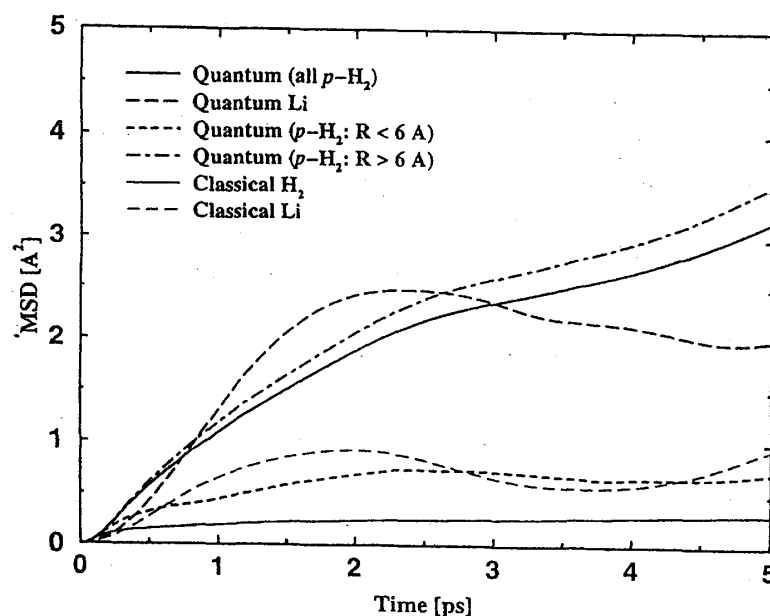


図8. 4.0Kにおける $\text{Li}(\text{H}_2)_{180}$ クラスターのセントロイドおよび古典粒子の平均自乗変位。
図7とは縦軸のスケールが異なっていることに注意。“Classical H_2 ” は最も変位の小さい曲線である。

拡散係数を表1にまとめた。Li(*p*-H₂)₁₃ クラスタは、2.5, 4.0 Kですでに融解しているが、そのバラ水素の計算された自己拡散係数は、融点直上のバルクバラ水素液体の実験値

($D_{H_2} = (3.5 \pm 0.8) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)³⁰とよく一致している。図8はLi(*p*-H₂)₁₈₀ クラスタ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 クラスタよりかなり遅く、この温度ではクラスタの融解が不完全であることを示している。

表1. 量子クラスタ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。各値は最低30%の誤差が含まれていると考えられる。リチウムに対する値はバラ水素に対するものよりも統計誤差が大きい。

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10(a)(b)は、Li(H₂)₁₈₀ クラスタの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、

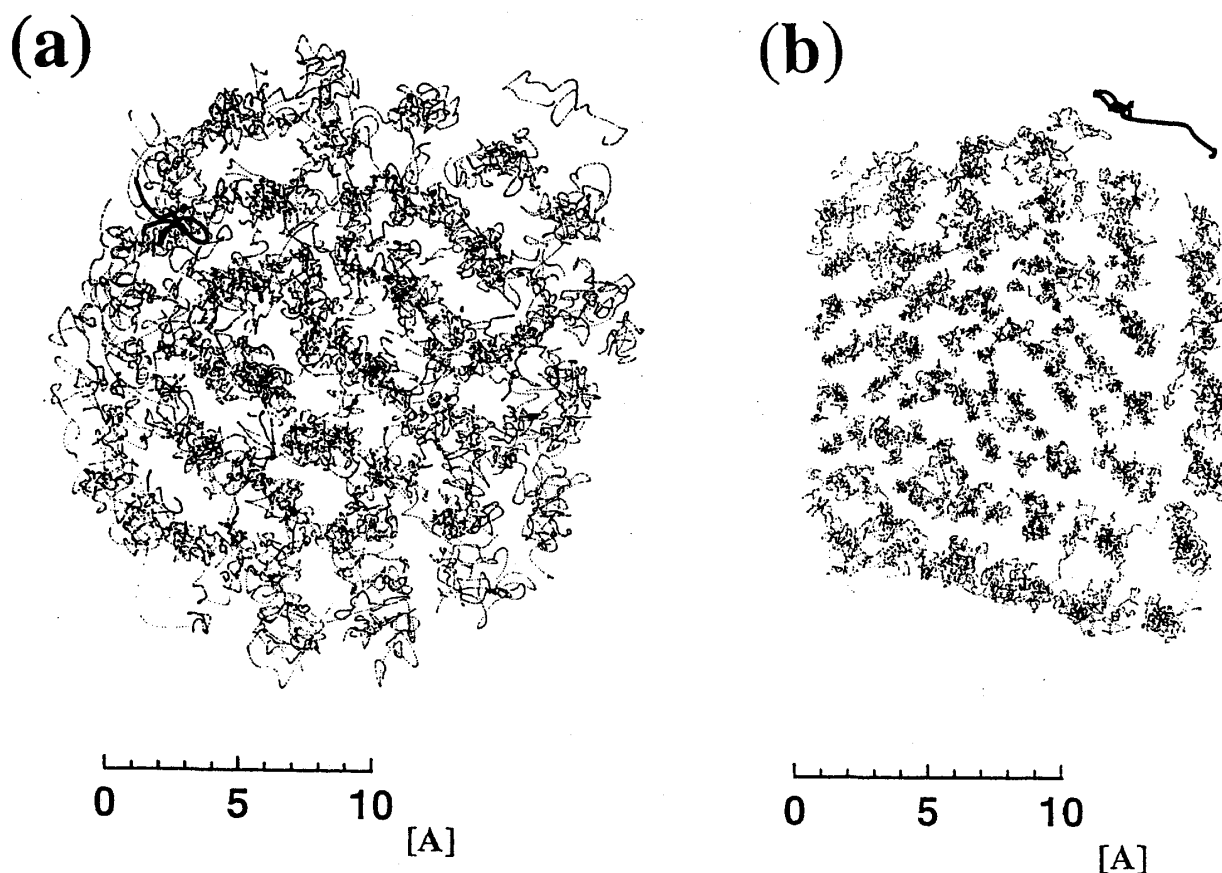


図10. 4.0 KにおけるLi(H₂)₁₈₀ クラスタの10 psの間のトラジェクトリーのxy投影図。
(a) セントロイド。(b) 古典粒子。太線はリチウム原子のトラジェクトリーである。

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11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

$$P(\omega) = (\hbar\beta\omega/2)[\coth(\hbar\beta\omega/2) + 1]C(\omega) \quad (5.1)$$

なる関係式によって計算される¹⁴。図11が示すように、量子化によるスペクトル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であろうことに対応する。さて、クラスター全体のバラ水素に対するスペクトルは、 $6\text{ \AA}$ 以遠の表面付近のプロファイルとはほぼ一致するが、 $6\text{ \AA}$ 以内のコア部分のスペクトルは、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³¹やラマン散乱³²で観測された、固体バラ水素のブリルアン・ゾーン境界面でのフォノン振動数（この振動数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。この点は、今後、バルク結晶・バルク液体状態でのバ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。

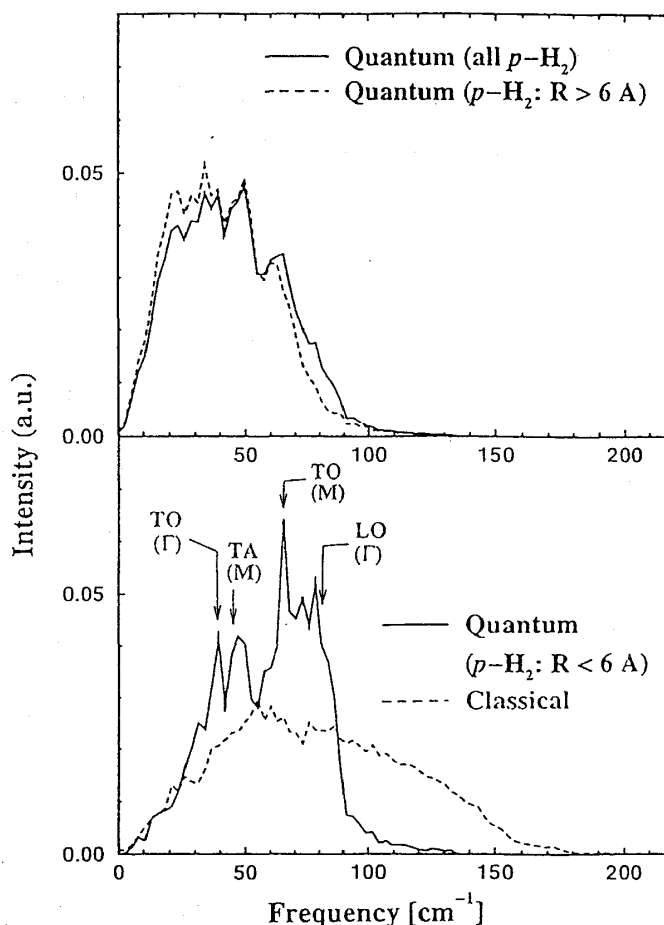


図11. 2.5 K における $\text{Li}(p\text{-H}_2)_{180}$ クラスターのバラ水素分子の速度自己相関関数の量子パワースペクトル。

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 の固体バラ水素結晶の 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。

VI. 総括

本稿ではCMDの方法論と応用例を詳しく紹介した。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バラ水素クラスターに応用し、static な結果が以前の経路積分 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バ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、バ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。これらが溶液化学の新しい展開のきっかけになることが期待される。

一方、現時点での CMD 法の課題は以下のようにまとめられよう。まず、CMD 法では量子粒子は Boltzmann 粒子として扱われ、交換の効果は含まれていない。また、異方的な分子を扱うための回転自由度に対する運動方程式もまだ定式化していない。量子粒子の空間分散が強烈であるとき（例えば、低温における束縛されない電子の場合）、セントロイドに着目することがどれほど物理的に有意かという点は疑問である。また、励起状態の存在確率が増え、Boltzmann 分布が破れたときには CMD 法的前提は成り立たない。

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。

謝辞

充実した共同研究に対して、ペンシルベニア大学の Preston Moore と Mike Klein 教授に深く感謝する。CMD のプログラミングは私にとってかつてなくエクサイティングで楽しいものだった。

参考文献

1. (a) S. Nosé, *J. Chem. Phys.* 81, 511 (1984); (b) W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* 31, 1695 (1985); (c) S. Nosé, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* 103, 1 (1991) および引用文献。
2. D. Kusnezov, A. Bulgac, and W. Bauer, *Ann. Phys.* 204, 155 (1990).
3. G. J. Martyna, M.L. Klein, and M. Tuckerman, *J. Chem. Phys.* 97, 2635 (1992).
4. H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 72, 2384 (1980).
5. M. Parrinello and A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* 45, 1196 (1980); *J. Appl. Phys.* 52, 7182 (1981).
6. 例えば、K. Kinugawa and K. Kitaura, *Mol. Simul.* 16, 275 (1996).
7. 最近の例としては、C.J. Mundy, S. Balasubramanian, and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* 105, 3211 (1996).
8. D. Chandler and P.G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* 74, 4078 (1981).
9. B.J. Berne and D. Thirumalai, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 37, 401 (1986) および引用文献。
10. E.J. Heller, *Acc. Chem. Res.* 14, 368; *J. Chem. Phys.* 62, 1544 (1975).

11. R. Kosloff, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 145 (1994).
12. K. Singer and W. Smith, *Mol. Phys.* **57**, 761 (1986).
13. (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).
14. (a) J. Cao and G.A. Voth, *J. Chem. Phys.* **99**, 10070 (1993); (b) **100**, 5093 (1994); (c) **100**, 5106 (1994); (d) **101**, 6157 (1994); (e) **101**, 6168 (1994).
15. K. Kinugawa, P.B. Moore, and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* submitted.
16. J. Lobaugh and G.A. Voth, *J. Chem. Phys.* **104**, 2056 (1996).
17. M. Pavese and G.A. Voth, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 231 (1996).
18. J. Cao and G.J. Martyna, *J. Chem. Phys.* **104**, 2028 (1996).
19. M. Parrinello and A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **80**, 860 (1984).
20. (a) R.P. Feynman and A.R. Hibbs, 北原和夫訳、「ファインマン経路積分と量子力学」(マグロウヒル、1990年); (b) R.P. Feynman, *Statistical Mechanics* (Benjamin, 1972).
21. For example, R.P. Feynman and H. Kleinert, *Phys. Rev. A* **34**, 5080 (1986).
22. (a) R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985); (b) Car-Parrinello 法の最先端の研究は本特集号の三浦伸一氏の記事を参照されたい。
23. D.J. Tobias, G.J. Martyna, and M.L. Klein, *J. Phys. Chem.* **97**, 12959 (1993).
24. G.J. Martyna, M.E. Tuckerman, D.J. Tobias, and M.L. Klein, *Mol. Phys.* **87**, 1117 (1996).
25. (a) M.E. Tuckerman, B.J. Berne, A. Rossi, *J. Chem. Phys.* **94**, 1465 (1991); (b) M. Tuckerman, B.J. Berne, and G.J. Martyna, *ibid.* **97**, 1990 (1992).
26. 福田礼次郎「マクロ系の量子力学」(牧二郎、長岡洋介、大槻義彦編「バリティ物理学コース」、丸善、1991年)。
27. I.F. Silvera and V.V. Goldman, *J. Chem. Phys.* **69**, 4209 (1978).
28. D.D. Konowalow, unpublished.
29. D. Scharf, G.J. Martyna, and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* **99**, 8997 (1993).
30. D.E. O'Reilly and E.M. Peterson, *J. Chem. Phys.* **66**, 934 (1977).
31. M. Nielsen, *Phys. Rev. B* **7**, 1626 (1973).
32. I.F. Silvera, W.N. Hardy, and J.P. McTague, *Phys. Rev. B* **5**, 1578 (1972).