

様々なレベルの量子分子動力学法シミュレーション

東京大学 丸山 茂 夫

・はじめに

古典分子動力学法の手法は極めて単純であり，分子レベルでの検討が不可避と思われる熱工学現象に多くの適用が試みられている．しかし，分子スケールの効果を考える必要があるような熱工学関連の問題において，例えば，レーザー励起加熱のように光との相互作用がある系，化学反応を含む系，自由電子が寄与する金属の熱伝導，金属表面と分子との干渉，分子振動励起の量子化などの問題は古典的取り扱いが極めて困難となる．そこで，電子状態あるいは振動状態については量子的に解く量子分子動力学法への期待が高まってきている．ところが，量子分子動力学法や第一原理分子動力学法などと呼ばれる手法はその目的によって様々なレベルがある．そこで，新たな量子分子動力学法の計算に挑む場合あるいは他の人の計算結果を理解する上での参考となるように，これらの各レベルの量子分子動力学法についてのおおざっぱな整理を試みる．

・量子分子動力学法の分類

図1に各レベルの量子分子動力学法の整理を試みた．時間に依存した Schrödinger 方程式を直接に解ける問題は極めて限られることから，何らかの近似が求められることになる．最初に，電子の量子効果を考慮する場合と原子核の振動・回転などの量子効果を考慮する場合とで大きく2つに分かれる．古典分子動力学法を用いるにしても，ポテンシャルの決定を通じて電子状態の検討が必要であることから，多くの場合に電子の量子効果をまず問題とする．一方，電子遷移は起こらないエネルギーレベルの現象においても，特に簡単な分子については一定の振動励起状態や状態間遷移に対応する特異な現象が知られており，固体壁面と分子との干渉などに関して多くの量子分子動力学計算例がある．この場合は，一定の振動・回転の自由度についてのみ wave packet などを用いて波動関数を解き，その他の運動や分子を古典分子動力学法で解く手法である⁽¹⁾．本稿では，振動・回転の量子効果に関する手法についての記述は省略し，電子状態の量子効果について以下に記述する．

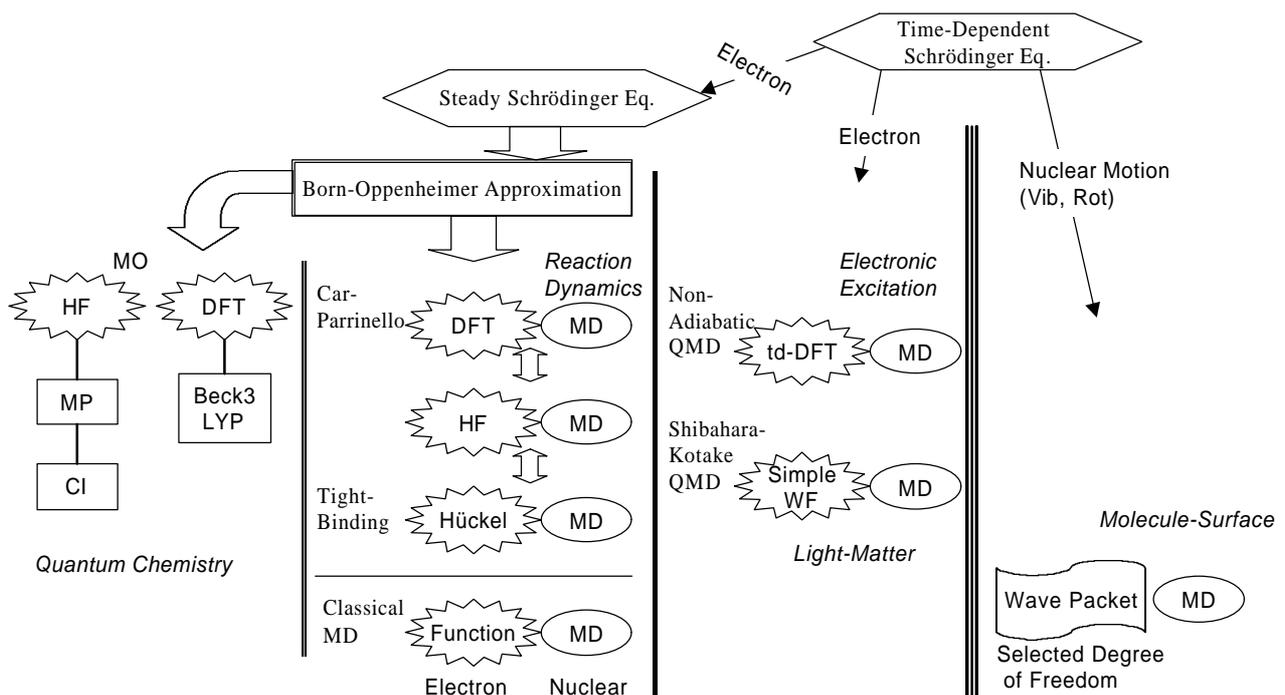


Fig. 1 Classification of quantum molecular dynamics method

・電子状態の量子的取り扱い

電子状態の量子効果を考える場合に、多くの場合に、定常の Schrödinger 方程式に対する Born-Oppenheimer の断熱近似 (B-O 近似) を用いて、電子の運動と原子核の運動を分離して考える。量子化学の分野で、この B-O 近似で原子核の位置を固定した状態での電子状態の解法が極めて発展しており、HF 近似による分子軌道法に電子相関を含める MP2, MP4 法や CI 法を用いることで比較的小さな分子に関しては、かなりの程度 of 非経験的計算が可能となっている。ただし、電子数が少し多くなり、電子相関を含めると膨大な計算時間を要するようになる。最近では、別の近似方法として電子相関を含んだ密度汎関数法(DFT)が急速に発展しており⁽²⁾、電子相関を含む分子軌道法よりも計算時間の割には精度が高くなる場合も多い。古典分子動力学法を用いる場合にも、これらの量子化学計算を用いてポテンシャルを決定するケースが多くなってきており、計算自体は Gaussian94 などの汎用パッケージを用いることで極めて容易に実行できる⁽³⁾。ただし、基底関数の決定、電子相関の取り入れ方、近似レベルの評価のためにはそれなりの理論的な検討が必要となる。

B-O 近似での量子分子動力学法 さて、熱工学の多くの問題については、原子核が動いて温度がないことには話が始まらない。量子化学計算で求まる電子状態から瞬間ごとにポテンシャルを決定して原子核を動かすという発想は極めて素直であり、Car と Parrinello が電子状態の計算に密度汎関数法を用い、平面波近似の波動関数を用いてその可能性を示して以来⁽⁴⁾、Car-Parrinello 法として化学反応過程などの計算に用いられ、かつ各種の改良が加えられている。定常 Schrödinger 方程式に B-O 近似を用いた上で、原子核の運動に伴う電子状態の時間変化を求めるのは本来不可能であるが、Car-Parrinello 法では、仮想的な電子質量を用いて電子密度の変化がニュートンの運動方程式に従うと仮定して解いている。電子の波動関数が常に原子核の運動に追従していると考え、画期的な近似であるとする考え方と、原理的な問題から拒絶反応を示す考え方がある。B-O 近似によって電子と原子核は別々に計算されることから、全エネルギーの保存が犠牲となり、結果として温度を極めて人工的に修正するような必要が生じてしまうこともある。また、光と物質の相互作用のように実際の電子状態変化がある場合については適用が困難である。

電子状態の計算を大幅に簡略化して化学の分野で多用される Hückel 法あるいは拡張 Hückel 法程度で見積もり、分子動力学法のポテンシャルを変化させる Tight Binding 法も一部でかなり利用されている⁽⁵⁾。ただし、(拡張)Hückel 法は波動関数の計算を一定の経験的パラメータを利用して省略するために、限られた原子間のみについてしかパラメータが決まっていないのが現状である。さらに近似を進めて原子間のポテンシャルを関数で表してしまうのが古典分子動力学法ということになる。

B-O 近似を用いない時間に依存した解法 最近 B-O 近似を用いないで非定常 Schrödinger 方程式を解く、非断熱分子動力学法と呼ばれる方法が試みられている⁽⁶⁾。電子状態の計算に B-O 近似を用いないで、原子核の移動を許す非定常の密度汎関数法(td-DFT)を利用し、原子核の運動については分子動力学近似を用いる。これによって、前述の Car-Parrinello 法の問題を克服して原子核が移動するための電子状態の変化を陽に求めており、クラスターイオンと分子との衝突過程における電荷移動とクラスターの崩壊などの現実的な問題の計算が可能となる。ただし、計算時間の制約から取り扱えるクラスターのサイズは原子数個のレベルになってしまう。

熱工学の分野でも、光と物質との干渉の問題に着目して、B-O 近似を用いないで非定常の Schrödinger 方程式を解くことが芝原・小竹⁽⁷⁾によって試みられており、電子状態の決定は極めて定性的な近似であるが、原子集団による赤外光と可視光の吸収と熱運動への変換機構について定性的な説明に成功している。

・ **参考文献** (1) T. N. Zolotoukhina and S. Kotake, 1995 ASME-JSME Thermal Engng. Conf., 441 (1995). / (2) 菅野ら, 密度汎関数法とその応用, 講談社サイエンティフィック (1997). / (3) J. B. Foresman, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc. (1996). / (4) R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., 55, 2471 (1985). / (5) M. V. Ramakrishna and A. Bahel, J. Chem. Phys. 104-24, 9833 (1996). / (6) U. Saalman and R. Schmidt, Z. Phys. D, 38, 153 (1996). / (7) 芝原・小竹, 機論 B, 63-612, 2832 (1997).