

量子多分子系ダイナミクス・シミュレーションの 確立と応用

奈良女子大学 理学部 衣川 健一

Development and applications of quantum many-body molecular dynamics simulations
Kenichi Kinugawa, Faculty of Science, Nara Women's University

Abstract:

Unknown dynamical properties and phenomena of quantum condensed and molecular systems have been explored by means of path integral centroid molecular dynamics (CMD) simulations. A unified technique called ab initio CMD has been developed, while a new numerical technique of quantum dynamics called effective potential analytic continuation method has been proposed. The acceleration of the CMD computation has been achieved on the basis of the MPI parallelization. These achievements have enabled us to establish the computational schemes for the dynamics of quantum many-body molecular systems.

1. はじめに

物質・材料中の原子・分子の核の量子ダイナミクスをシミュレーションで計算する技術を確立することは、現在の計算科学技術の重要な課題である。物質・材料系シミュレーションは、これまで古典統計力学に基づく「分子動力学 (MD) 法」が主流であった。しかし、水素分子・プロトン・ヘリウムのような質量の小さな原子・分子の挙動は、低温では古典力学から逸脱して量子性を帯びようになる。このような状況下での原子・分子の動的物性 (ダイナミクス) を計算できる計算科学的手法は、その体系が多分子の集団、すなわち多自由度系 物質・材料とはそのようなものであるが である場合には実際に使えるものはなかった。しかし1994年にCaoらが提案した「経路積分セントロイド分子動力学 (CMD)」を用いれば、一定の熱力学条件下での量子多分子系の静的物性やダイナミクスを計算することができる。本プロジェクトでは、この有力なCMD法を中心に、その技法を各種の实在量子多分子系に適用し、人跡未踏の物性・現象を解明することを目指してきた。さらにその適用を通じて、従来からの古典力学的シミュレーションの適用の限界を越えた新しい標準技術として確立すること、さらにCMDを拡張したりCMDを超えるような新しい量子ダイナミクス計算の手法を開発することも目指した。本稿では成果の主なものを要約して述べる。

2. 研究開発項目とその成果概要

2.1 CMDシミュレーションによる量子液体・量子固体のミクロ構造・動的性質・輸送的性質の解明

【液体水素のミクロ構造の論争の決着】 液体パラ水素の構造因子に関して中性子実験サイドで議論があった未解決の問題について、CMDシミュレーションによって構造因子を求め、議論に終止符を打った。液体パラ水素の静的構造因子の第一ピークの高さについてのZoppiらの批判に対して、静的構造因子のピークの高さは実空間でシミュレーションから計算される動径分布関数をフーリエ変換する際の打ち切りの範囲や変換の手順に依存し、批判が的外れであるということもCMDから明らかにした。また、液体パラ

水素を古典MDでシミュレートすると実際の液体の温度・実験値の密度では液体状態を保たずに結晶化してしまい、現実の相が再現されないことを明らかにした。

【液体水素の輸送係数の計算】 本テーマでは量子液体（液体パラ水素）の輸送係数をCMDシミュレーションから求めた。はじめに17 Kにおける自己拡散係数・熱伝導率・ずり粘性係数・体積粘性係数を求めた。これまで量子液体の輸送物性は基本的な物性であるにもかかわらず、対象が量子多体系であるがゆえに計算から求める方法がなかったが、本研究は計算科学的手法によって量子液体の輸送係数を求めた世界初の研究になった。液体水素は基本的な物質であり、その基本物性を計算からア prioriに求めることは計算物性設計の立場からも非常に重要である。

比較のため、同じ熱力学条件下での古典極限でのMD計算も行ったが、実験値の輸送係数は古典MDでは全く再現できなかった。一方、CMDシミュレーションでは内部エネルギーのような静的諸量はもちろん、上記のような輸送係数は、最悪でも同じオーダーの計算値で得られた。特にずり粘性係数に対しては、CMDの計算値は実験値と5%以内の差で一致した。さらにまた、本CMD計算から求めた体積粘性係数のずり粘性係数に対する比は、希ガス元素の液体のような典型的なファン・デア・ワールス古典液体の値に比べてはるかに大きい値となった。パラ水素の分子間相互作用は典型的なファン・デア・ワールス相互作用で表現されるので、この異常に大きな比は量子性のためと考えられる。実験的には体積粘性係数が測定されていないので、これは今回の研究による予言と考えている。

さらにまた、それらの輸送係数の温度依存性を14-32 Kの温度範囲で精密に計算した。この温度領域では古典分子動力学計算では輸送係数は全く再現できなかったが、CMDシミュレーションでは特に自己拡散係数とずり粘性係数に対して優秀な結果を与えることがわかった。図1は液体パラ水素のずり粘性係数の温度依存性を表している。古典MDでは単純な熱活性化過程を表すアレニウスのな（直線的な）振る舞いを呈しているのに対し、CMDでは量子効果による非アレニウス性が見事に現れていることがわかる。また分子パラメーターをもとにした対応状態原理からは液体水素の換算輸送係数はファン・デア・ワールス液体一般の傾向から逸脱していることが明らかになった。液体水素のこの対応状態原理の破れは量子効果のためであることも、古典極限での計算値との比較から明らかになった。

【固体パラ水素のフォノン物性の解明】 固体パラ水素は代表的な量子結晶であり、特に極低温における核の量子性が強い結晶としてよく知られている。実は、これまでの固体パラ水素のフォノン物性研究での格子力学計算や実験的測定データの間にはお互いの一致が見られない。固体パラ水素のフォノンの高エネルギー端がどれほどであるかは報告ごとにばらばらである。本研究ではCMD法を用いてパラ水素およびオルト重水素結晶の定温・定圧条件でのフォノン物性を調べた。結晶セルの変形を許したParrinello-Rahman-Nosé-Hoover-chain法をCMD法に導入した方法を新規に開発した。計算から得られた固体パラ水素のフォノン状態密度は古典MD計算の結果より低振動数側にシフトしており、パラ水素は最大で13 meV、オルト重水素は11 meV付近までフォノンエネルギーが存在する結果を得た。オルト重水素結晶については計算されたフォノン分散関係は、計算された全ての点において既報の結果と良い一致が見られたが、パラ水素結晶においては高振動領域において複数の中性子実験等の報告よりも高いエネルギーのフォノンの

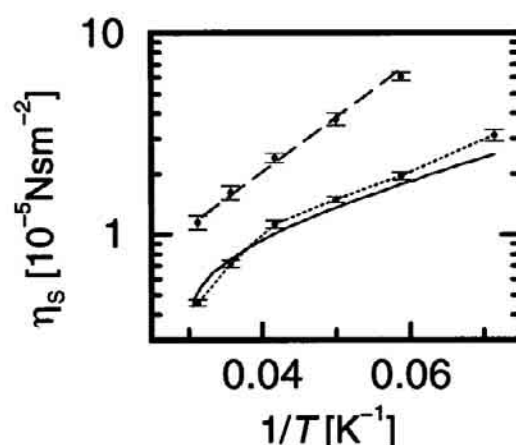


図1. 液体パラ水素のずり粘性係数の対数の逆数温度依存性
() : 実験値、(-----) : CMD、(- - -) : 古典MD

存在をCMDが示した。これが固体パラ水素の未解決の議論に対するCMDからの解答であると考えている。

2.2 電子計算と統合した全自由度量子化シミュレーションの手法の開発

本テーマではCMDプログラムをab initio分子軌道法プログラムであるGAMESSに接続し、ab initio CMDプログラムを完成させた。ab initio CMD法は、第一原理電子状態計算による力場で核が運動するが、その運動も量子的に取り扱われており、物質系の全自由度が量子化されている世界的にも先行研究が数えるほどしかない画期的な手法である。特に核の量子効果が顕著に現れると考えられる軽原子で構成される分子系のダイナミクスの解析に威力を発揮するものであると期待される。この方法を二原子分子に適用するために、二原子分子の振動ダイナミクスに最適化されたCMDの表式を定式化した。これに基づき、水素分子およびフッ化水素分子に対してHartree-Fock近似レベルでのab initio CMD計算を行った。このセントロイドトラジェクトリーから実験的な観測量となる分子内振動スペクトルを数値的に求めた。

水素分子の場合、分子内伸縮振動の振動数は水素核を量子化した厳密な量子計算(ab initio分子軌道計算からの力場の下で核に対するシュレディンガー方程式の数値解を求める計算)からは 4414 cm^{-1} であった。一方、古典極限の分子動力学からの結果は、同じab initio計算のもとで 4641 cm^{-1} 、ab initio CMDからは 4473 cm^{-1} となった。すなわち、核を古典的に扱った古典分子動力学では、厳密値とは約 200 cm^{-1} もの差が出てしまっているが、ab initio CMDでは、厳密値にかなり近い結果を与えている。従って、水素核は量子的に取り扱う必要があることがわかり、ab initio CMD法の有用性が明らかとなった。フッ化水素分子に対する結論も同様であった。

開発したab initio CMD法は第一原理的な手法であるが、計算に多大の時間を要する。そこでab initio分子軌道法ではなく半経験的分子軌道法とCMD法を結合させることにより、半経験的電子計算に基づいたCMD法(SECMD法と呼ぶ)も開発した。本方法はab initio法に比べ、電子状態計算に半経験的近似を用いているが計算時間が大幅に短縮できるために、状況に応じての使い分けが期待できる。

一方、CMD法は、静的物性の評価のための経路積分分子動力学(PIMD)法(これはダイナミクスは計算できない)を内包している。そこでab initio分子軌道法とこのPIMD法を接続したab initio PIMDプログラムの開発をも同時に行った。静的物性の評価にはab initio CMD計算よりもこの方法の方が短時間かつ容易に行うことが可能である。この新しく開発した理論計算法を H_3^+ クラスターに応用し、その静的な構造特性を解析した。参考のために古典極限での第一原理分子動力学(ab initio MD)法による計算も行った。熱平衡状態における H_3^+ の空間分布関数等の構造特性に関する温度依存性を調べた結果、5-200Kの広い温度領域でab initio PIMD法の結果とab initio MD法の結果に著しい違いが見られた。これはとりもなおさず水素核の量子効果を表している。ab initio(古典)MDの結果ではこのクラスターは剛的で非対称な $\text{H}_3^+\text{-H}_2$ 構造をとる結果を与えるが、ab initio PIMDによると、実はこのクラスターでは $\text{H}_3^+\text{-H}_2$ と $\text{H}_2\text{-H}_3^+$ の間の相互変換が起こっている、すなわち中心のプロトンがクラスター内の二重井戸型ポテンシャルの中をトンネルしているということがわかった。

2.3 CMDを超える量子ダイナミクス計算の新規手法の開発

量子多分子系ダイナミクスの計算法として、CMDシミュレーション以外の方法の可能性にも目を向ける必要がある。われわれは量子ダイナミクス計算法である「有効ポテンシャル解析接続(EPAC)法」を新規に考案した。これはCMDと同じく有限温度での量子系の実時間相関関数を計算する新手法である。このEPAC法では、場の量子論での「標準有効ポテンシャル」の概念を利用して、そこから直接的に解析接続によって実時間での時間相関関数を求める。EPAC法では手順としてまず有効古典ポテンシャルを評

価することからはじめる。有効古典ポテンシャルはCMDの運動方程式の従うセントロイド有効ポテンシャルの別称であるが、経路積分Monte Carlo計算や経路積分MD計算によって評価することができる。求められた有効古典ポテンシャルはルジャンドル変換によって標準有効ポテンシャルに変換される。その有効ポテンシャルより、解析接続の方法によって実時間量子相関関数が得られるというものである。

1次元の二重井戸型ポテンシャルの系（これはしばしばプロトン移動系のモデルとみなされ、重要である）に対して、従来型のCMD計算から求めた位置の実時間相関関数と、厳密な量子計算（シュレディンガー方程式の数値解を求める）による同じ相関関数を比較した。短時間領域では、CMD、EPAC共に厳密な相関関数の挙動を再現するが、長時間になると二つの方法による相関関数は厳密な関数のふるまいからはずれてくることが示された。CMDの場合、時間相関関数はいわゆるensemble dephasingによって時間と共に急速に減衰する。これはCMDの欠点で、厳密な量子計算では現われる量子振動が、閉じた系であるのにもかかわらず、CMDでは見えなくなってしまうことを示している。しかし一方、EPACの場合は量子二重井戸系に特有のこの長時間の振動的な振舞いを表すことができる。すなわち、EPACでは非調和系の量子振動が厳密解に近い形で得ることができるのであり、この点で著しく非調和的な系に対しては正確ではないCMDの欠点を克服していると考えられる。現在、非対称ポテンシャルの系や非線形演算子の時間相関関数の問題に対してEPACの振る舞いを調べている。

CMDに関する理論的問題に関する研究としてはその他、EPACとは独立に、CMDをポーズ・フェルミ統計へ拡張する問題を場の量子論、コヒーレント状態の理論に基づいて検討した。

2.4 CMDプログラムの並列化・負荷分散による高速化

量子多分子系ダイナミクス・シミュレーションの計算技術の向上として、その高速化を図ることは重要である。CMDは対応する古典分子動力学に比べて計算時間がかかるので、負荷分散の技術によってその高速化を図った。当初の計画では、初めに古典分子動力学のプログラムを並列化し、後にCMD特有の計算ルーチンを加えて並列化したCMDのプログラムを構築する予定であった。しかし、最適に並列化するための構造が個々のプログラムに強く依存することを考え、初めからCMDのプログラムを並列化する方法をとることにした。

高速化の手順としてはじめに、各サブルーチンでかかる時間を、オリジナルのCMDプログラムのどの部分を並列化するかを決めるために計測した。これは、並列化のためにプログラムを書き換える労力を最小限に抑えながら最大限の計算のスピードアップを図るためである。次に、この結果に基づき、並列化のための論理構造の選択を行い、プログラムの論理構造を並列化に適したものに書き換えて、MPIのサブルーチンを書きこんで並列化を行った。さらに並列化後のスピードアップを解析し、構造を再検討・および改良を行った。最後に、通信時間短縮のために通信のハードウェア（ネットワークカード、スイッチなど）をより高性能な機種に交換した際にどれだけスピードアップが図れるかについての検討も行った。最終的に、ハードウェアは交換せずに並列化されたクラスターで計算することに決定し、16ノードまでの並列化で負荷分散による高速化に成功した。16ノードの並列化では単体計算の約4倍の実効速度を得ている。

3. ネットワークの活用について

研究サイトの奈良女子大学、金沢大学、産業技術総合研究所関西センター間で学術情報ネットワークおよびIMnetによるネットワークを使用した。ftpによる、計算プログラムや数百メガバイト以上の計算結果（テキスト・バイナリー）の転送、また日常的に各サイトの計算サーバーへのtelnetプロトコルによるログインや計算ジョブの投入・ファイル編集などを行った。本プロジェクトでは各研究サイトへ計算サーバー

を複数台分散導入したため、ネットワーク経由によるこのような計算の操作とデータ転送が、待ち行列の短い、よりアイドルなサーバーを選択使用して研究を効率的に進める上で必須のものであった。またデータ交換が研究上の議論の礎になった。

4. まとめ

本プロジェクトにより、CMDシミュレーションによって、液体・固体水素の重要な物性が実験に先立って計算されたり、あるいは実験的に論争になっている物性に対して計算の立場からの答を与えた。また、*ab initio*電子状態計算とCMDとの技術的な統合もでき、水素核を含む分子系に対する量子効果を第一原理に基づいて明らかにすることができた。さらに、CMDの手法を越えた新しい量子ダイナミクス計算の手法「EPAC法」を編み出すこともできた。CMDプログラムをMPI並列化し、負荷分散によってCMDの計算速度を上げることもできた。

5. 研究開発実施体制

代表研究者 奈良女子大学理学部 衣川 健一 (以下の各項目に關与)

研究分担 CMDシミュレーションによる量子固・液体のミクロ構造・動的性質・輸送的性質の解明

科学技術振興機構・研究員 米谷 佳晃、野坂 誠

金沢大学理学部 長尾 秀実 (ポーズ・フェルミ系への拡張理論の研究も担当)

電子計算と統合した全自由度量子化シミュレーションの手法の開発

科学技術振興機構・研究員 太田 靖人

産業技術総合研究所関西センター 太田 浩二

CMDを超える量子ダイナミクス計算の新規手法の開発

科学技術振興機構・研究員 堀越 篤史

CMDプログラムの並列化・負荷分散による高速化

産業技術総合研究所関西センター 清原 健司