

ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-4. シミュレーション
小項目	1-4-1. 第一原理分子動力学法

概要（200字以内）	
<p>第一原理分子動力学法は生体系を含む液体・溶液系を理論的に取り扱う強力な手法である。現在はこの手法がカバーする時空スケールを拡大すべく、オーダーN法、QM/MM法あるいは拡張アンサンブル法など多様な方向性が模索されている。一方、経路積分法との融合により核を含む系の全自由度を量子化することが可能となり、その射程は大きく広がりつつある。今後は量子モンテカルロ法など高精度電子状態計算手法との融合による精密な第一原理分子動力学法の確立が望まれる。</p>	
現状と最前線	
<p>分子動力学法は生体系を含む液体・溶液など凝縮した系の物性を分子レベルからアプローチすることができる強力な方法である。この手法では、分子間の相互作用から出発し実験に対応する熱力学的状態の微視的な情報を得ることができる。一般に分子動力学計算では妥当であると考えられる分子間相互作用に基づき実行される場合が多い。このような経験ポテンシャルは多くのテストを経て洗練されており有用なものであるが、化学反応に見られるような結合の組み替えを伴うプロセスなどを表現することは難しい。この困難を乗り越える手法として、系の電子状態を直接解きながらシミュレーションを実行する第一原理分子動力学法がある。1985年に Car と Parrinello による新しい計算法が発表されてから、そのフロンティアは勢いよく拡大しており、理論化学の分野においても有力な手法のひとつとなっている。</p> <p>第一原理分子動力学計算を実行する際の大きな問題点は計算負荷にある。その大きな計算コストのために液体・溶液内でのプロセスを取り扱うための十分な空間および時間スケールをカバーしているとは言い難い。そのために新しい手法の開発・改良が精力的に進められている。この方向の努力には大雑把に二つの流れがある。一つは電子状態計算自身の高速化である。通常の第一原理計算は粒子数Nの3乗に比例する計算量を必要とするが、このスケールを低く抑えることが主要な目的である。例えば、近年その方向性が盛んに探られているオーダーN法が挙げられるだろう。もう一つは、化学的なプロセスは空間的に局在している場合が</p>	

多いという経験に基づいた一種のモデル化である。注目している部分の電子状態は露わに取り扱い、そのプロセスの舞台となる媒体は経験ポテンシャルによって表現するという QM/MM 法である。この方向に関しては液体の統計力学理論との融合など多様な方向が模索されている。また、関連する話題として人工的なダイナミクスを導入することによりサンプリング効率の向上を図る種々の拡張アンサンブル法が注目されている。これらの手法の第一原理分子動力学法への実装および効率的な計算法の確立も重要な課題である。

一方、水溶液など水素を含む系では核の量子効果がしばしば重要な役割を果たす。上述の第一原理分子動力学法は基底状態の断熱ポテンシャル面上での古典力学を解くための方法であるが、近年経路積分分子動力学法との結合により核の量子ゆらぎを正確に取り扱えるようになってきている。今後は量子動力学の計算法の確立が重要となってくるであろう。また最近では単一の断熱ポテンシャル面のみならず複数のポテンシャル面を対象とし、その間の非断熱遷移を記述するための拡張がなされている。しばしば用いられる方法に Surface Hopping 法があるが、今後の方法の改良・改善と共に第一原理分子動力学法においても重要性が増してくると思われる。

第一原理分子動力学法では密度汎関数理論が用いられる場合が多いが、化学的な系に適用する際には問題点も少なくない。そのために密度汎関数法の改良はもとより、大規模計算が可能な高精度電子状態計算手法の開発が重要となってくる。そのような方法の一つとして量子モンテカルロ法が挙げられる。この方法は通常の電子状態計算法とは異なり、一種の確率過程の定常状態として多電子状態を実現する。粒子数に対する計算量のスケーリングに関しては同等の精度を持つと考えられる非経験的分子軌道法に基づく方法より低く抑えられている。現在は小さな孤立分子系などに適用され、その潜在能力のテストおよび方法論の整備が行われている。今後分子動力学法との融合を見据えて、試行関数の改良、力の効率的な計算法など成すべきことは多く残されている。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
オーダーN法のような効率の良い大規模電子状態計算法の確立
密度汎関数法による弱い相互作用の定量的な記述
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
量子モンテカルロ法による高精度の第一原理分子動力学
多粒子系に対する実時間量子ダイナミクス計算法

キーワード

第一原理分子動力学法, 密度汎関数法, 経路積分法, 量子モンテカルロ法