

【序】 一般に、定積（定圧）比熱は系の内部エネルギー（エンタルピー）の温度微分量として与えられる基本的な物理量であるが、これを分子論的な理論計算によって定量的に見積もることは意外にも技術的に難しい問題である。その理由は、比熱の計算にあたって、硬い化学結合の自由度についてはゼロ点振動の影響があり、軟らかい化学結合については分子振動の非調和性の影響が無視できないからである。しかし、最近ようやくその解決に向けた研究がいくつかの方法で行われてきている。本講演では、その一つである経路積分分子動力学法を用いた方法を紹介するとともに、水の三態（水蒸気、水、氷）の比熱について応用計算を行う。水蒸気の比熱は温度に強く依存し、水の比熱が氷の比熱のおよそ2倍大きいという面白い性質を示すからである。

【比熱の定義】 内部エネルギーを、系の温度 T における正準集合に対して取ったハミルトニアン H の期待値

$$U = \langle H \rangle = Z^{-1} \text{Tr} [H \exp(-\beta H)] \quad (1)$$

で定義する。ここで $\beta = 1/kT$ とした。すると、定積比熱は

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \right] = k\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z \quad (2)$$

と表され、分配関数 $Z = \text{Tr} [\exp(-\beta H)]$ の対数を β で二階微分し、定数をかけた量となる。

【振動回転準位による表示】 まず、(1)式を実際に計算する第一の方法は、系の振動回転エネルギー準位 E_i に関する和で表して計算するものである。この方法では、(2)式における分配関数を

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (3)$$

と表す。小さい分子については、振動回転エネルギー準位 E_i を高精度に求める方法が知られている。つまり、分子内振動に関するポテンシャル曲面を含んだハミルトニアン H の固有値問題を解くことにより、一連の E_i の値を求めることができる。したがって、(3)式を(2)式に代入して解析的微分を行った式に、 E_i の値を代入することにより、比熱が計算される。実際に、この方法はいくつかの研究で取り上げられている[1]。

【経路積分表示】 大きな分子や凝集系の比熱を計算する場合には、一連の振動回転エネルギー準位を直接求めることが困難になるため、(3)式を経由する方法はうまくいかない。この場合、第二の方法として経路積分法が役に立つ。良く知られているように、 N 原子の量子系の分配関数を経路積分表示すると

$$Z = \lim_{P \rightarrow \infty} \prod_{l=1}^N \left[\left(\frac{Pm_l}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3P}{2}} \int d\mathbf{r}_1^l \dots \int d\mathbf{r}_P^l \right] \exp \left(-\beta \sum_{j=1}^P \sum_{l=1}^N \frac{Pm_l}{2\hbar^2\beta^2} (\mathbf{r}_j^l - \mathbf{r}_{j+1}^l)^2 + \sum_{j=1}^N V(\mathbf{r}_j^1 \dots \mathbf{r}_j^N) \right) \quad (4)$$

である。(4)式を(2)式に代入することにより、比熱の表式が与えられる。ここでは詳細な導出[2]は行わないが、結果的に比熱は(4)式の集合に対する統計平均量となる。ここで、(4)式は $3NP$ 次元の古典的分配関数に等しい(classical isomorphism)ことから、経路積分分子動力学シミュレーションを行い、発生された分子配置に関して統計平均を取ることで比熱が求まる。(実際には、大きい P 値で計算された極限值である。)

【水の比熱計算】 最初のテストとして、300 K の水蒸気の定積比熱を経路積分分子動力学法により計算した。(実際に取り扱ったのは水一分子である。)水の分子内ポテンシャルには modified SPC/F [3] を用い、10,000,000 steps の統計量をとった。結果を表1に示す。

表1 : H₂O (300 K の水蒸気) の定積比熱 C_v/k の経路積分計算

P	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512
C_v	6.0	8.1	10.0	9.7	6.4	4.2	3.4	3.1	3.1	3.1

古典的な分子動力学計算 ($P=1$ の場合に対応する) で比熱は過大評価されるのは、300 K では分子内振動の量子性が強く効き、その自由度が死ぬからである。一方、量子的な経路積分分子動力学計算では、 $P=128$ より大きい P 値で比熱が一定となり、その収束値は実験値 $C_v/k=3.1$ と一致した。 $P=1-64$ で比熱が一旦過大評価されるのは、経路積分法において0次が古典近似であることや Trotter 展開が高温で良いことが原因として挙げられる。当日は、凝集系の水や氷についても計算結果を報告する予定である。

[1] M. Vidler and J. Tennyson, J. Chem. Phys. 113, 9766 (2000).

[2] K. R. Glaesemann and L. E. Fried, J. Chem. Phys. 117, 3020 (2002).

[3] J. Lobaugh and G. A. Voth, J. Chem. Phys. 106, 2400 (1997).