

計算機シミュレーションで物理学を研究する — マイクロ波で氷は融解するか？

田中 基彦

Physics Research by Computer Simulations – Is the ice melted and heated
by microwave applications ?

Motohiko TANAKA

(Received October 22, 2023)

This paper utilizes computer simulations to physical science and applications. High-temperature plasmas and macromolecules are reviewed first including magnetic reconnection in space and DNA translocation of the human body. The second topic is that water and salt-added saline solution are heated in elevated temperatures by microwaves, while the ice is frozen in complete ice structures and cannot be heated. The third topic is that a carbon-gold compound is driven by relativistic electromagnetic radiations and is accelerated as a nanotube accelerator.

Keywords: frozen ice structure, carbon-gold nanotube accelerator,
high-temperature plasmas and macromolecules, computer simulations

I 計算機実験は魅力的な玉手箱

計算機シミュレーションは、理論、実験と並び、物理、化学から生物学の第 3 の研究手法である¹⁾。この解説ではそこに至るまでに歩んできた研究の道筋を、私自身が関わってきたテーマとともに示す。具体的には以下 3 つのトピックス、すなわち高温プラズマと高分子の研究、氷 (ice) がマイクロ波の印加で融けないこと、最後に小さなナノチューブ系での炭素・金イオンの電磁波加速シミュレーションについて、方法論とその結果の概要を述べる。^{*1}

電子計算機は速く答えを出すための道具であるが、非線形過程を研究する上では新しい道を示すために非常に重要である。それを実現するため、計算機シミュレーションは研究の手法として、運動方程式を立て、一緒に電磁場と結合させて、数 10,000 から 10,000,000 ステップの繰り返しにより系の時間発展を調べていく。このような多数の繰り返し計算のため、高い精度の確保が必須である。

私が関与している物理系の計算機シミュレーションでは、2 つの方法が使われる。

- 現象の成り立ち (発生機構、非線形発展) を明らかにする研究。例えば天文学や高温プラズマで扱う少数の初期値問題。

- 平衡状態のまわりで、物理量を定量的 (統計的) に調べる研究。例えば物性物理や化学で扱うパラメータや初期条件を変えて多数行うもの。

これら空間・時間スケールに応じて、高温プラズマと液体、結晶などでは使う手法が異なる。概略の長さのスケールは次のようである。

- 天体プラズマ, 高温プラズマ:
 - a) 磁気流体 (MHD) シミュレーション $10^9 \text{ km} - \text{m}$
星間プラズマ, 太陽風, 室内実験を流体力学で扱う。
 - b) 粒子シミュレーション $10^2 \text{ m}, \mu\text{m} - \text{nm}$
太陽風または実験室環境を粒子運動論で扱う。
- 液体, 高分子, 結晶:

- c) 古典的分子動力学, 第一原理分子動力学 $\mu\text{m} -$
扱っている現象の空間スケールは、太陽風プラズマと物質の結晶では 10^{18} かそれ以上の隔りがある。

物質の結合強度 $\Gamma = e^2/\epsilon a k_B T$ を使うと、物性の振る舞いの違いがよくわかる。ここで、 e は粒子がもつ電荷、 ϵ (無次元) は誘電定数であり、真空では 1、人体環境のときは約 78 である。また a は平均の粒子間距離、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。高温プラズマでは隣接する粒子どうしが遠く離れているので、デバイ半径 λ_D (次のページに説明) は十分に長い。このとき、クーロンエネルギーより熱エネルギーがはるかに大きく、デバイ遮蔽が効くことが本質的である。すなわち、 $\Gamma \ll 1$ の弱結合系である。

その逆に、お互いに粒子どうしが近接しているのが強結合系 $\Gamma > 1$ である。このときはクーロンエネルギーが熱エネルギーよりも大きく、粒子間距離は約 1 である (超強結合系は別のテーマ)。強結合定数と似た定数であるが、クーロンエネルギーと熱エネルギーがちょうど等しくなる空間距離はビエラム長 $\lambda_B = e^2/\epsilon k_B T$ と呼ばれている。

これらの代表は、高温プラズマとイオン性ソフト

^{*1} 著者所属: 工学部, 大学院工学研究科創造エネルギー理工学専攻 (College of Engineering; Innovative Energy Science and Engineering, Graduate School of Engineering)

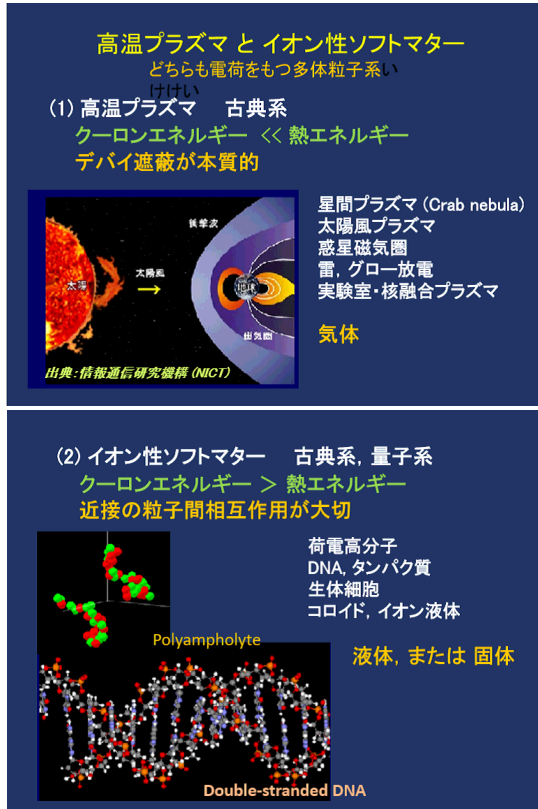


Figure 1. 高温プラズマとイオン性ソフトマター。高温プラズマは星間プラズマや太陽風、実験室・核融合プラズマに見られ、粒子間距離が離れた弱結合系であり、電離した気体である。イオン性ソフトマターは荷電高分子、生体 DNA やタンパク質、コロイドなどであり、粒子どうしは近い距離にある強結合系で、液体か固体である。

マターであり、その違いを Figure 1 に示す*2。高温プラズマは星間プラズマ、太陽風や実験室・核融合プラズマがあり、弱結合系である。これは第 4 の物質状態と言われながら、電離しているため日常生活では触れることはないが、地球磁気圏は我々を取り巻く地球物理学の分野の魅力的な研究対象である。一方、イオン性ソフトマターは荷電高分子、DNA とタンパク質、コロイドなどの強結合系であり、毎日の身近な分野である。DNA において、ピエラム長は約 7 である。また結晶をテーマとする固体物理学は、物理学の大切な分野である²⁾。以下では、計算機シミュレーション法が、粒子シミュレーション法から分子動力学法へと発展してきたことを述べよう。

*2 図の番号は、もとの論文の FIG. 名を尊重して、ここではキャプション、本文は Figure 1,2,3,... で統一表記する。なお、この記述は CGS 単位系によるが、MKSA 単位系については最後にある Appendix で解説する

II 高温プラズマと高分子

2.1 プラズマの線形理論

高温プラズマは一般的に結合定数が非常に小さく、粒子が自由に運動していると見なせるが、磁場や電場がある場合は高温プラズマにはある規則性が生じる。その第一の特徴は、一定の電場と磁場のもとで、荷電粒子はドリフト運動する。粒子中心の運動が不動のときでも、電流が生じることがあり、反磁性電流と呼ばれる。電荷どうしは互いに重なり合っており、2体衝突が稀で、多くの荷電粒子が「集団的」に現象に関わっている。衝突周波数 ν_c は、電子密度 n_e 、デバイ球内の密度 $\Lambda_c = n_e \lambda_D^3$ より、

$$\nu_c / \omega_{pe} \cong \Lambda_c^{-1} = (4\pi e^2 / k_B T)^{3/2} n_e^{1/2} \ll 1 \quad (1)$$

である。ここでデバイ半径と電子プラズマ振動数は、 $\lambda_D = (k_B T / 4\pi n_e e^2)^{1/2}$ および $\omega_{pe} = (4\pi n_e e^2 / m_e)^{1/2}$ である。平均自由行程は熱速度と衝突周波数で表わされ、

$$\lambda_{mfp} \cong v_e / \nu_c \cong \Lambda_c \lambda_D \quad (2)$$

である。太陽風の場合を考えると、密度、温度より

$$n_e \cong 1 \text{ cm}^{-3}, T = 100 \text{ eV} \rightarrow \lambda_D \cong 7 \times 10^3 \text{ cm}. \quad (3)$$

従って、 $\Lambda_c \cong 1 \times 10^{10}$ となり、自由行程長は $\lambda_{mfp} \cong 10^9 \text{ km} > 1 \text{ AU} = 2 \times 10^8 \text{ km}$ となる。これは太陽 - 地球間距離で定義される 1 天文単位よりも長い。

高温プラズマの第 2 の特徴は、運動論的效果であり、粒子が集団で軌道運動しているため生じる効果である。固有モードは熱雑音による励起が原因であり、プラズマ中で常に存在している。そしてプラズマの基礎過程であるランダウ共鳴、サイクロトロン共鳴により、波動を介して粒子が加速または減速運動する。ランダウ共鳴は直線運動の軌道と同期して起きており、2 次元空間以上のサイクロトロン共鳴はラーマー運動と同期して起きる。

波動の成長・減衰の分岐は、分布関数により、波からエネルギーをもらう粒子が多いか、少ないかで決まる。不安定波動は、電子またはイオンとの共鳴により成長、または減衰する。波動としては、プラズマ振動 - 電子の粗密により伝搬する波、イオン音波 - イオンと電子が関わる静電波、アルヴェン波 - 磁場の曲げ変形が伝搬する波、磁気音波 - 磁場の圧力が伝搬する波などがある。電場のみが関係する静電波の分散関係式は、 ω は振動数、 k は波の波数として、

$$\epsilon_L(k, \omega) = 1 + \sum_s \frac{4\pi q_s^2}{m_s k^2} \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k \partial f_{s0} / \partial v_z}{\omega - kv_z} dv_z = 0, \quad (4)$$

と与えられる。ここで、 q_s, m_s は関係する電子またはイオンの電荷と質量であり、 v_z は z 方向の速度

である。この分散関係式は共鳴点 $\omega = kv_z$ での微分 (勾配) $\partial f_0/\partial v_z$ が主要であることを示している。

イオン音波の不安定性は、電子とイオンの中心速度がずれたマックスウェル分布が関与しており、分散関係式の振動数の実部と虚部で決まる、

$$\epsilon_L(k, \omega) = 1 + \frac{2\omega_{pe}^2}{k_x^2 v_e^2} \left[1 + \frac{\omega - k_x v_d}{k_x v_e} Z\left(\frac{\omega - k_x v_d}{k_x v_e}\right) \right] + \frac{2\omega_{pi}^2}{k_x^2 v_i^2} \left[1 + \frac{\omega}{k_x v_i} Z\left(\frac{\omega}{k_x v_i}\right) \right] = 0. \quad (5)$$

ここで、 ω_{pi} はイオンのプラズマ振動数、 v_e, v_i は電子、イオンの熱速度、 k_x は x 方向の波数、 $Z(\omega)$ はプラズマ分散関数である、

$$Z(\omega) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-x^2)}{x - \omega} dx, \text{Im } \omega > 0. \quad (6)$$

それ以外の $\text{Im } \omega \leq 0$ では $Z(\omega)$ は解析接続により求める。この複素数 ω の正・負がプラズマの成長または減衰を決定する。

2.2 高温プラズマと高分子の数値研究

高温プラズマでは粒子が希薄であるため、粒子間がデバ依長である粒子シミュレーション法が行われている。その後、超高層物理のプラズマでは、デバ依長の波動を減衰させることで、大きなスケールで磁場を扱えるマクロ粒子シミュレーション法が可能となった³⁾。ここで大切なことは、構成要素である電子と陽子がそれぞれ粒子として運動論的に振る舞うため、常に一緒に運動する流体運動とは本質的に異なる。

地球磁気圏の後方尾部 (太陽と反対側) では高速の電子と陽子が 1 流体的に振舞う。しかし、磁場がゼロとなる特異点が赤道面に出現すると、慣性質量 (electron inertia) の違いにより電子と陽子が空間的に分離・加速して、特異点を離れると 1 流体的に振舞う。この現象は磁気リコネクションと呼ばれている⁴⁾。この過程では大きな密度と磁場の勾配により電流層が作られ、磁気リコネクションが加速されるが、イオンのラーマー半径効果では減速される⁵⁾。

また、太陽風と地球磁気圏の境界に形成される平行衝撃波について、私の共同研究者はマクロ粒子シミュレーションを行った⁶⁾。太陽風磁場が地球磁場と垂直である衝撃波は知られていたが、磁場成分が地球の両極を交互に指して地球と衝突する場合も、衝撃波が形成されることを見出した。Figure 1 上図の地球赤道面付近においては、平行衝撃波が生じている。

強結合系である高分子の分野では、電荷粒子ポリマー (polyamphorite) の理論研究を、マサチューセッツ工科大学において始めた⁷⁾。普通は負符号だけを集めた高分子が工業応用で使われるが、両符号をもつ荷電高分子は、人間と医療を見据えた大

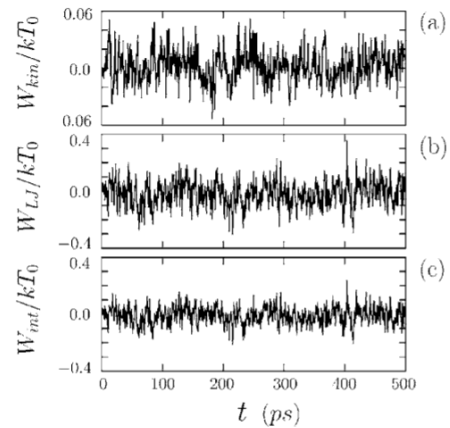


FIG. 1. The time history of (a) the average kinetic energy, (b) the average Lennard-Jones energy, and (c) the average intermolecular energy per molecule, for the ice at temperature of 230 K. Microwaves are applied for $t > 0$, whose frequency is 10 GHz and its strength is 2.23×10^6 V/cm or $E_0 \rho_0 / kT_{300} \sim 0.42$.

Figure 2. 温度 230 K でスタートした氷の様子。氷は運動エネルギーなどで見ると、ほとんど運動しない。

きな意義を持っている。ここでも、正負の異なる荷電分子の存在が応用研究に使われている。そこでは、人の表面を形成する細胞の微小な孔を通り抜ける DNA と K^+ , Cl^- の振る舞いを示す研究などを行った⁸⁾。

理論研究とは異なるが、並列計算機の様子を知ることが大切である。イタリアの GAMMA プロジェクトによるプログラミングの経験、そしてプロセッサを複数台用いたクラスター計算機の働きを自分の計算機環境で実験した⁹⁾。IV 節で述べるナノチューブ加速器の計算機シミュレーションでは、以前の並列計算機の経験が生かされている^{*3}。

III マイクロ波の物理学

3.1 氷・水・食塩水の計算機シミュレーション

蓋がない容器を用いてマイクロ波レンジに入れると、食品を加熱することができる。最近では熱伝導を使った「火力」オープンとマイクロ波加熱を組み合わせた調理器具が使われている。その鍵はマイクロ波の交流電場を用いることである。マイクロ波の加熱には物質と相性があり、水、アルコール類、酸化鉄 Fe_3O_4 など分極する物質はよく加熱される。生体である DNA も加熱できるが、酸素 O を含まない $C_m H_n$ 系の物質は加熱できない。加熱できる物質は詳しく調べられて、数表をもつ書籍として出版されている¹⁰⁾。

この研究を行うにあたって、摂氏零度未満の「氷」はマイクロ波照射で解凍できるのかという素朴な疑問に出会った。調べて見たところ、2006 年までの

*3 <http://dphysique.isc.chubu.ac.jp/>では、高温プラズマと高分子、マイクロ波物理、静電波・電磁波と分子動力学法について、日本語、英語で解説がある

実験、理論研究では書いたものは存在しなかった。氷の温度では強くは温まらない予想がその理由だろう。理論家としてこれを究明するため、水のシステムを用いて計算機シミュレーションで解答を得ることとした¹¹⁾。

この問題では、クーロン引力・斥力を介した正・負電荷の原子の集まりとして「への字型」の水分子 H-O-H を考え、分子数約 2700 個を 3 次元空間に並べた。水分子のクーロン力が分子を凝集させるが、反発力である LJ ポテンシャル場 (Lennard-Jones forces) によって隣の水分子との平衡位置が決められる。分子が形成する 6 員環 (6 個の水分子で 1 つのネットワーク) は大まかな分子群を形成する。Figure 3(a) は電場をかけない状態から出発している。

運動方程式は、クーロン力と LJ 力、それと原動力である交流電場を解くため、3 次元静電場コードを用いる。ベクトルで表示すると、

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}} + \frac{4\epsilon_{ij}}{r_{ij}} \nabla \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + q_i \mathbf{E}, \quad (7)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i. \quad (8)$$

ここで、 $\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i$ は i 番目粒子の座標と速度、 d/dt は時間微分、 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 、 N は粒子数、 m_i は水素・酸素の質量 (1 および 16)、 q_i は水素または酸素の電荷 (水素は約 $0.42e$ 、酸素は約 $-0.84e$)、 ϵ_{ij} は LJ ポテンシャルの大きさ、 σ は平衡距離、 ∇ は空間の偏微分、 \mathbf{E} は時間による交流電場である。

ところで、シミュレーションでは CGS 単位系から出発して、4 つの基本量 (長さ、時間、質量、電荷) を 1 とし方程式を書き下す。一方、MKSA 単位系では、電気定数 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$ が現れ、CGS 単位系から MKSA 単位系への変換では、(7) の右辺第 1 項を $1/4\pi\epsilon_0$ の因子で書き換える。

実際のクーロン力は、(7) の右辺第 1 項を直接使わず、近距離力と遠距離力の和により精度よく求める。

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{F}_C(\mathbf{r}_i) + \mathbf{F}_{PM}(\mathbf{r}_i), \quad (9)$$

$$\mathbf{F}_C(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^N q_i q_j \left[\left(\frac{\text{erfc}(r_{ij})}{r_{ij}} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) \times \frac{\exp(-(\alpha r_{ij})^2)}{r_{ij}^2} \right] (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (10)$$

$$\text{erfc}(r_i) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{r_i}^{\infty} \exp(-t^2) dt. \quad (11)$$

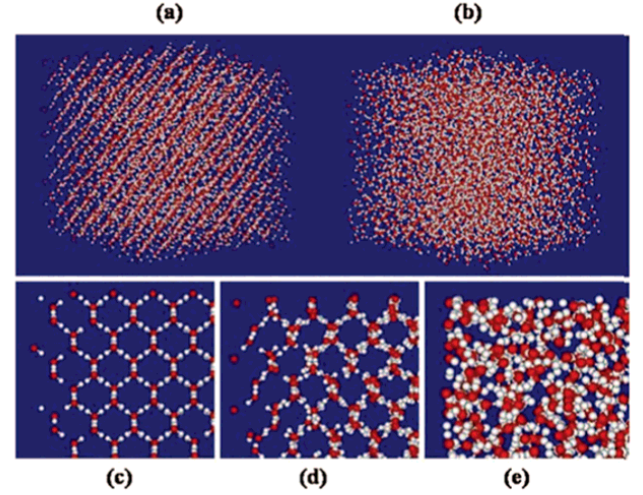


FIG. 2. (Color) The geometrical arrangement of water molecules at $t = 500$ ps after the microwave application, for (a) the ice at 230 K and (b) liquid water initially at 300 K. Enlarged edge parts are shown for (c) the initial I_c ice, (d) the ice at 230 K [edge part of (a)], and (e) liquid water [edge part of (b)]. The microwave frequency is 10 GHz and its field strength E_0 is $E_0 p_0 / kT_0 \sim 0.42$ with $T_0 = 300$ K.

Figure 3. マイクロ波の交流電場を印加したときの氷、水の加熱。(a) と (b) は初期と終了における 300 K からスタートした水の全景の様子。下の段 (c)-(e) は一部だけを示す。(c) 初期状態、(d) 氷の様子を観察すると、230 K では 5 周期経っても構造に動きはなく、温度に変化が見られない、(e) 温度 300 K (約 27°C) でスタートすると、水分子は 3 次元空間で運動し、急速に加熱される。

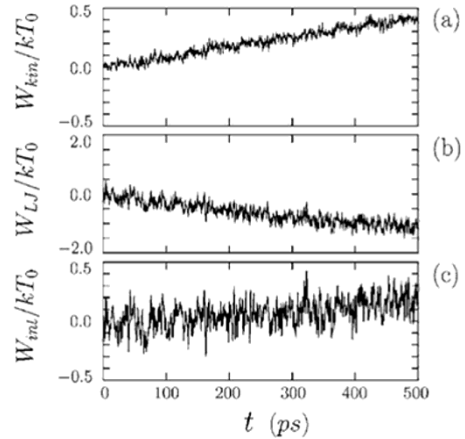


FIG. 4. The time history of (a) the average kinetic energy, (b) the average Lennard-Jones energy, and (c) the sum of average Coulombic and Lennard-Jones energies per molecule, for liquid water of initial temperature of 300 K. Microwave frequency is 10 GHz and its strength is $E_0 p_0 / kT_0 \sim 0.42$.

Figure 4. 常温 300 K からスタートする水の計算機シミュレーション。氷のときと比べると、(a) 水分子の運動エネルギーは休みなく上昇を続け、(b) LJ エネルギーは減少する。(c) は運動エネルギーと LJ エネルギーの和である。

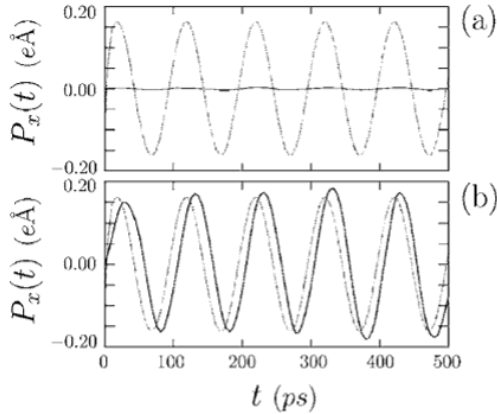


FIG. 7. The x component of the average electric dipole ($P_x(t) = \sum \mathbf{P}_i \cdot \hat{x} / N$) and the microwave electric field $E_x(t)$ (gray lines) for (a) the ice at 230 K shown in Fig. 1 and (b) liquid water initially at 300 K shown in Fig. 4.

Figure 5. 氷と水の場合で、電気双極子を時間変化で比較。sin形はマイクロ波の周期的電場。(a) 氷では直線状であり変化が見られない、(b) 常温の水は、電気双極子が定期的に振動し時間とともに成長する。

遠距離力は、フーリエ変換 FFT(Fast Fourier Transform) を用いて、

$$\mathbf{F}_{PM}(\mathbf{r}) = -\text{FFT}[iq_i(dn_x, dn_y, dn_z) \times G(n_x, n_y, n_z)\rho_k(\mathbf{k})], \quad (12)$$

$$dn(n_\gamma) = n_\gamma - \text{nint}(n_\gamma/M_\gamma)M_\gamma, n_\gamma = 1, 2, \dots, M_\gamma. \quad (13)$$

ここで nint は実数から整数への関数 (nearest integer function) であり、 G の表式については Appendix A で与える。 $\rho_k(\mathbf{k})$ は座標空間での電荷密度

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N q_i S(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (14)$$

のフーリエ空間でのフーリエ積分であり、関数 $\text{sinc}(k)$ は 3 次元畳み込みで求められる。 $S(\mathbf{r})$ は $r \rightarrow 0$ に粒子を集める形状因子である。

初期に温度を 300 K (約 27°C) に設定すると、この温度でマイクロ波をかけなくても短時間で水分子の配置は変わるが、電場がない空の状態の数周期走らせる。これに一方向の交流電場として

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \sin(\omega t) \hat{x} \quad (15)$$

を印加する。電場の周波数は、分子の配向が効く超短波 (ULF) である 10 GHz とする。時間について水分子の時間発展を調べ、定期的に温度を測定する。

マイクロ波による加熱のシミュレーションの結果は、氷、水、食塩水について以下の 3 つにまとめられる¹¹⁾。

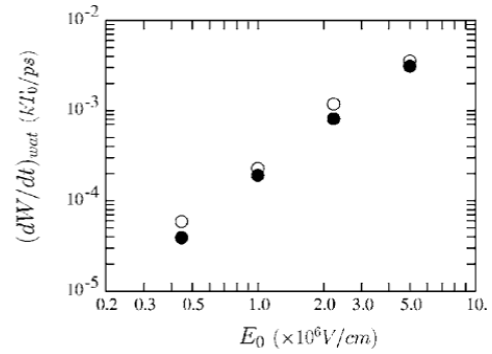


FIG. 8. The dependence of the energy transfer rate from microwaves to liquid water (initially at 300 K) on the strength of microwave electric field is shown for the kinetic energy dW_{kin}/dt (filled circles), which corresponds to heating of water, and the system total energy dW_{sys}/dt (open circles), which includes the kinetic and intermolecular energies. The microwave frequency is 10 GHz. The data points are well fitted by power laws, Eq. (11).

Figure 6. 水分子の運動エネルギーに対する交流電場の依存性。様々なケースにおいて両対数でプロットすると、運動エネルギーは印加電場について 2 乗に比例して増加する。

(i) 零下 (273 K 未満) の温度から始めるとき、氷は解凍 (加熱) されるか? 計算機シミュレーションで 5 周期のランを行うが、運動エネルギー W_{kin} , LJ エネルギー W_{LJ} , それらの和 W_{int} のいずれでも変化が現れない (Figure 2)。水分子の双極子分布を調べたが、分布がピークとなる最大部分と 2 つの最小部分が時間的に変化していない。つまり分極場が生じない。

3 次元の粒子プロットで見ると、初期と終期では氷の位置が全く同じである。氷は静止したままで、一切の加熱が生じない (Figure 3(c) と (d))。その理由は、零下未満の水は氷結晶となって動かないためであり、分子の時間的な位置はまったく変わらない!

氷を融かすには、水分子を変形して破壊することが必要である。ミクロな結晶のサイズでは電子が励起される 1V/程度すなわち THz (テラヘルツ) 以上の電場がある。これは固体物理では想定するが、マイクロ波物理では非常に大きな電場である。つまり氷では、マイクロ波オープンでは変形すら起こさない。

そこで、次に常温の水について、分子動力学シミュレーションを行った。

(ii) 温度 300 K から出発して、5 周期の水分子のランを調べた。時間で変動する交流電場のため、水分子がもつ双極子には位相が一定の時間的ずれが生じ、このため大きな加熱が生じる (Figure 4)。粒子プロットでは、初期と終了状態では分子が動き回っており、見かけが大いに異なる (Figure 3(c) と (e))。

零下と常温の場合に、水分子の電気双極子をプロットすると、その差が定量的にはっきり表れている (Figure 5)。温度が零下である 230 K では、水分子の電気双極子はほとんど振動しない (Figure 5

上図)。しかし、常温の 300 K からシミュレーションを始めると、双極子は周期的に大きく振動しながら成長して、それが加熱の原因である (Figure 5 下図)。

では食塩を少し混ぜた常温の水の加熱はどうか？ (iii) 食塩水を個数で 1% (質量では約 3%) 添加すると、純水よりも数倍大きく加熱が起きた。分子動力学シミュレーションで調べると、不純物である Na イオンと Cl イオンは実空間において自由度があるため、電場によって大きく振動している。粒子の振る舞いをプロットすると、時間とともに正・負イオンは振幅が増大して、水分子の乱雑な隙間を移動している。

マイクロ波による水分子の加熱率は、電場強度についてどう依存性しているか？ 初期温度 300 K から開始する 5 周期のランをいくつか行い、電場について両対数でプロットする。Figure 6 がその結果であるが、広い領域において、水分子の加熱は電場の 2 乗の比例依存性である。つまり $dW/dt \propto E^2$ は、水分子の双極子場によって起きる電場の加熱である。

3.2 食塩の混じる氷, 実験について

摂氏零度未満で凍った食塩水を調べてみよう。水分子は凍結している。しかし、不純物イオンは凍った氷とは別である。データを調べると、Na イオンは半径 2.0 と LJ ポテンシャル 1.87 KJ/mol, Cl イオンは 5.2 と 0.017 KJ/mol である。一方、水分子の 6 員環ケージ (かご) の直径は 6.3 である。負イオンは半径が大きいので動きが遅く、これが正イオンの移動を律速する。しかし、計算機シミュレーションでは、正と負イオンは氷のなかをゆっくり通り抜ける。

常温または冷めた紅茶に砂糖を入れたとき、スクロース (蔗糖) $C_{12}H_{22}O_{11}$ は加熱するだろうか？ 蔗糖は OH 基と CH_2OH 基を持った 2 個の 6 員環 OC_5 が $-O-$ で結合して出来ている。融点は $186^\circ C$ であり、マイクロ波で加熱できそうである。これの加熱の様子は純水と比べて実験してみよう。

この計算機シミュレーションでは、電界の効果は直接水分子に伝わる。その電界の強度は物質と温度で決まる。実験では、誘電率 ϵ' (実部)、誘電損失 ϵ'' (虚部) を使うと、誘電正接 $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ によって加熱効率が与えられる。水では温度とともに、 $0^\circ C$ から $100^\circ C$ の双曲線に沿って約 1 割に減少し、沸騰する前は遅くなる^{*4}。家庭用電子オーブンの 2.45 GHz, $25^\circ C$ では、エタノールは $\tan \delta \cong 0.93$ であるが、純粋な水は $\tan \delta \cong 0.13$ である¹²⁾。水では、周波数で約 20 GHz 付近が極大であり、加熱効率は改善される。しかし、マイクロ波加熱において電界の一部は使われず、周囲の空間に散逸される。

^{*4} 水 (ice) は凝固点 $273 K$ 未満であり、 $\tan \delta \cong 10^{-3}$ は加熱効率がほぼゼロである

3.3 今後の水分子シミュレーション研究

前回の方法では SR (Shake-Rattle) 法を用いて、すべての水分子を 3 次元の直交座標において、分子動力学法 $\{(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i), i = 1, \dots, N\}$ について未来へと進めた。シンプレクティック積分法 (Symplectic integrator)¹³⁾ は、きわめて数値的に安定した時間発展法であり、その精度が高いことは直交座標での座標空間と速度空間の分離にある。

その後の方法では、並進および回転運動に分離した水分子で、高い精度でモデル化している¹⁴⁾。通常のサイト H-O-H に加え、余分な水素のダミーサイト (運動は考えない) の 2 点を加えた TIP5P モデルが使われ、電荷は酸素はゼロ、水素は $\pm 0.241e$ である^{15)*5}。ここで III.1 節との比較のため数式を使って表す。左辺で \mathbf{r} を直交座標、右辺で \mathbf{R} は並進ベクトル、 \mathbf{r}'' は回転ベクトル、両者を変換するため回転マトリックス A とすると、 $\mathbf{r} = \mathbf{R} + A^t \mathbf{r}''$ である。ここで A^t は A の逆マトリックスであり、 A を使って直交座標と回転座標の変換を導くと¹⁴⁾,

$$\begin{pmatrix} e_0^2 + e_1^2 - e_2^2 - e_3^2 & 2(e_1e_2 + e_0e_3) & 2(e_1e_3 - e_0e_2) \\ 2(e_1e_2 - e_0e_3) & e_0^2 - e_1^2 + e_2^2 - e_3^2 & 2(e_2e_3 + e_0e_1) \\ 2(e_1e_3 + e_0e_2) & 2(e_2e_3 - e_0e_1) & e_0^2 - e_1^2 - e_2^2 + e_3^2 \end{pmatrix}$$

である。 $e_0 = \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\phi+\psi}{2}$, $e_1 = \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\phi-\psi}{2}$, $e_2 = \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\phi-\psi}{2}$, $e_3 = \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\phi+\psi}{2}$ であり、 $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi, \psi \leq 2\pi$ の角度である。

高精度の分子ポテンシャルのもと、温度一定のもとで各種のアンサンブルに対し、長い時間においてランができる数値コードが存在する¹⁶⁾。しかし温度一定の条件を外すと、並進運動は十分であるが、回転運動はノイズレベルと同じ程度である。今後ノイズより小さい信号レベルを持つ数値コードへ改良を行いたい。

IV 炭素・金イオンのナノチューブ加速器

4.1 粒子とマックスウェル方程式の分子動力学

高エネルギー粒子線を使って人体のがん治療を目指して、微細なナノチューブから生成する高速ビームを研究した。この研究は世界で初めての理論、数値シミュレーションであり、今から数年を遡る¹⁷⁾。ミクロおよびマクロ空間の中間領域を対象として、「実際の質量比」を持つ電子、陽子、炭素、金の高エネルギー粒子について、電磁波分子動力学で扱った¹⁸⁾。昔は小さな架空の質量を用いたが、いまは実質量を使った計算機シミュレーションが行える。

考えるシステムは 3 次元無限空間の開放系であり、粒子の運動は座標空間表す。一方、電磁場は有限の離散空間で計算するため、原点を含んだ空間格子を使う。時間、空間に対して、(a) マックスウェル方程式、(b) 相対論的な運動方程式に適用すると、

^{*5} <https://ja.wikipedia.org/wiki/水モデル> (水の 3 体、5 体モデル) では、多くの物理情報が書かれている

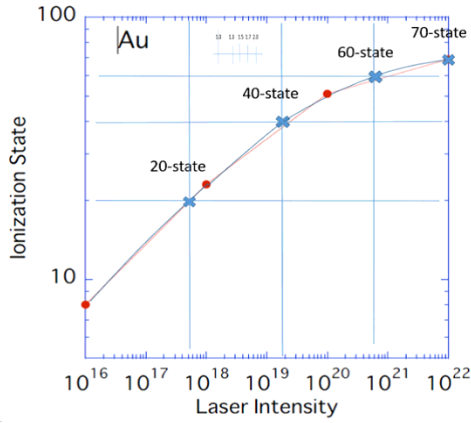


Figure 7. レーザー強度 W/cm^2 と金のイオン化状態。×印のレーザー強度がシミュレーションを行った値。

最初のマックスウェル方程式は、

$$(1/c)\partial\mathbf{B}/\partial t = -\nabla \times \mathbf{E}, \quad (16)$$

$$(1/c)\partial\mathbf{E}/\partial t = \nabla \times \mathbf{B} - (4\pi/c) \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{v}_i S(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (17)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi \sum_{i=1}^N q_i S(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (18)$$

である。ここで \mathbf{E} , \mathbf{B} はそれぞれ電場、磁場であり、 c は光速、 $\partial/\partial t$ は時間の偏微分、 ∇ は空間の偏微分、 N は粒子数、 q_i は電荷、 \mathbf{v}_i は速度、(17) の右辺第 2 項は電流密度、(18) の第 2 式右辺は電荷密度である。

単位系としては CGS 単位系または MKSA 単位系が用いられるが、CGS 単位系を用いた場合は光速がそのまま表れる。これが理論研究者に好まれる理由である。MKSA 単位系を用いるときは、2 つの定数として、電気定数 ϵ_0 と磁気定数 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{kgm/C}^2$ であり、表向きは光速度は現れない。

光速に近い相対論的な粒子を扱うことを分子動力学で考える。このとき、運動量 \mathbf{p}_i 、座標 \mathbf{r}_i についての運動方程式は、

$$\begin{aligned} d\mathbf{p}_i/dt = & - \sum_{j=1}^N \nabla [q_i q_j / r_{ij} + \Psi(r_i, r_j)] \\ & + q_i [\mathbf{E}_T(\mathbf{r}_i, t) + \frac{\mathbf{v}_i}{c} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}_i, t)], \end{aligned} \quad (19)$$

$$d\mathbf{r}_i/dt = \mathbf{v}_i, \quad \mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i / \sqrt{1 - (v_i/c)^2} \quad (20)$$

となる。ここで、 d/dt は時間の全微分、(19) 右辺では粒子和を寄せ集めで求め、粒子の平衡点を与

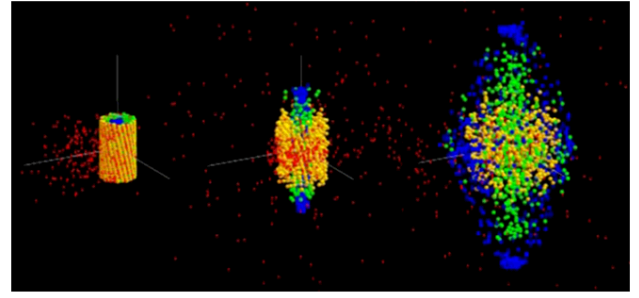


Figure 8. 電磁力によりナノチューブビームから噴き出す陽子・炭素・金イオンと電子のレーザー加速器。質量比は実際の値を用いており、電磁場は有限の幅を持つパルスで、レーザー強度は $7 \times 10^{17} W/cm^2$ である。各時刻は $t = 0, 4, 8$ fs である。

えるために LJ ポテンシャル Ψ (III.1 参照) を用いる。 \mathbf{E}_T は \mathbf{E} からクーロン場と LJ 力の寄与を引き去った横電場である。これを決めるため、(18) の $\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho$ を空間格子について解く^{18)*6}。これを現在ステップについて計算して、その結果を次ステップに引き継ぐ。

この計算には注意が必要で、電磁波でのクーラン条件 (Courant-Friedrichs-Lewy condition) によって制限される。すなわち、最小の長さステップと時間ステップの比、そして光速度について、

$$\Delta x / \Delta t \geq c \quad (21)$$

の関係が必要である。これが満たされないときは、数値不安定性が数ステップのうちに発生する。これはすぐに確認できる。

Figure 7 では、レーザー強度 W/cm^2 と金のイオン化状態の対応を示す。金イオンには様々なイオン化状態があり、このシミュレーションでは 20 個から 70 個の範囲で調べている。

原点でナノチューブ内に閉じ込めた陽子、炭素、金イオンおよび電子に対して、少し離れた負の方向からパルス状の電磁波を照射する。原点付近でナノチューブ粒子を加速して、正方向へパルス状電磁波は去ってゆく。Figure 8 は生成される粒子群の様子を示している。低いレーザー強度の場合は、時間の 60 フェムト秒 (6×10^{-14} s) でイオンが対称形に噴き出して加速される。一方、相対論的粒子のときは、20 フェムト秒で縦方向に加速される金イオンと約 40 MeV で横方向に走り去る高速電子が生成される。

Figure 9 は金イオンについて、イオン化 20 個から 70 個のシミュレーションの終状態について、平行・垂直方向の速度分布 (v_{\parallel}, v_{\perp}) を示す。20 個のときは水平・垂直方向に対称に速度分布が形成される。70 個においては相対論的領域であり、イオンは

*6 初期条件とは異なり、精度を保つため数ステップごとに解く

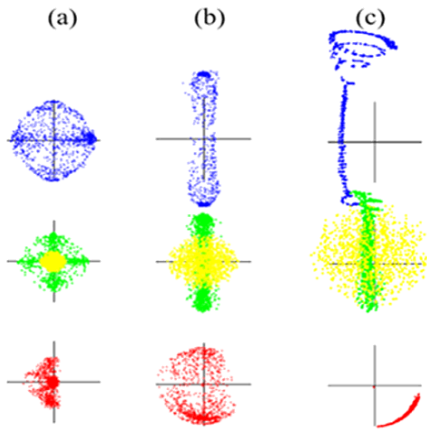


Figure 9. 終了状態における粒子速度 (v_{\parallel}, v_{\perp}) (平行, 垂直方向)。横列 (a)-(c) はイオン化状態が 20, 40, 70 価の場合であり, 上段: 金イオン, 中段: 陽子 (緑) と炭素 (黄) イオン, 下段: 電子を示す。低エネルギー時はイオンは丸形に近いが, 高エネルギー時にはイオンは縦方向に, そして電子は横方向に加速が起きる。

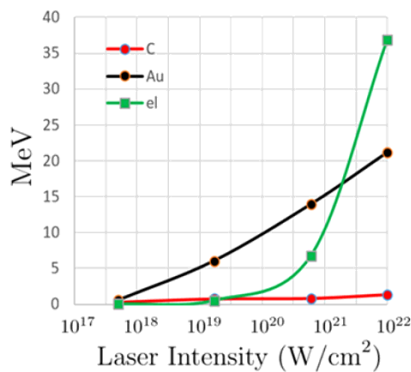


Figure 10. レーザー電磁波の強度に対する炭素, 金, 電子の最終エネルギーを示す。相対論的な 10^{22}W/cm^2 の場合, 電子は急激に 40 MeV に近づく。金イオンは電磁波パルス照射で 43 MeV に達するが, 照射が終わると定常の約 22 MeV になる。

縦の垂直方向に沿って伸びているが, 電子は横方向に大きい速度で飛び去る。

レーザー強度が 10^{18}W/cm^2 から相対論的である 10^{22}W/cm^2 のときの最終エネルギーを Figure 10 に示す。右方の相対論の領域では, 電子エネルギーは急激に上昇する。金イオンは過渡的に大きな加速を受けるが, 電磁波パルスが去ると線形加速に近づくことは, 効率において改善すべきことである。

4.2 大型並列計算の実行

大きな領域システムを使うため, 大型並列計算機として富士通スーパーコンピュータ FX100 を使用したことを述べる (名称 100 は 100 ペタ FLOPS)。プログラム構造では MPICH インターフェースを用いて, 粒子配列を多数個に分割して並列化することは普通に行われる。しかし, 電磁場配列を細かく分割して並列計算するためには複雑な技法が必要で

ある 18, 19)。

コンパイルと実行が正常に終了すると, シリアル計算と並列計算を比較すると正しいことが確認できる。経過時間 (elapsed time) は, 粒子クーロン場の分割計算と冗長な電磁波の計算が, 52 ランク (並列度) の場合で 5.1 sec/step になる。それに対して, 電磁場を小さく分割した並列計算で行うと, 粒子のクーロン場と合わせて 4.0 sec/step となり, 計算時間は 2 割程度は速くなっている。

V まとめ

私が大学院修士学生のときは地球オゾン量の観測が研究であったが, いまも地球物理学を通して環境問題の重要性を感じている。博士課程では超高層物理の高温プラズマの門を叩き, 理論研究を始めた。その後, アメリカのメリーランド大学で Ph.D. 研究員として理論研究を続け, 地球磁気圏における垂直衝撃波の衛星解析²⁰⁾ や高エネルギー電子の生成機構²¹⁾ を発表した。1996 年にマサチューセッツ工科大学に 1 年滞在して, 高名な高分子の理論研究者と興味をもって高分子理論の研究を行った。

この解説では, 初めに高温プラズマと高分子の理論研究を述べた。その後, マイクロ波物理において, 氷点未満の氷が綺麗な結晶を形成して, マイクロ波を加えても融解しないことを理論により示した。最後に, 炭素-金イオンのナノチューブ加速器では, 電磁波を照射することで光速の電子が生成される計算機シミュレーション研究を述べた。

最近では計算機が完全に並列化されたことにより, 計算機シミュレーションには大きな応用範囲が広がっている。ところで, 長く研究を行っている, 面白いが予期しない結果が導かれる。そのときは検証を通して正しさを確認することが非常に大切であり, 研究者として肝に銘じたい。これからも理論で新しいテーマを探求し, 計算機シミュレーションを使い, 多くの人々とこの道を発展させていきたい。

謝辞

この研究において, 筆者は多くのアメリカ, ドイツ, フランス, 日本の研究者, 友人たちと議論しました。飽本一裕教授, 善甫康成教授, A.Yu.Grosberg 教授, M.Deserno 教授は同じ理論家, 町田忍教授は実験家として議論と交流を深めました。紀要を書くため情報スキル教育の鈴木肇先生, 山田裕子先生に, 英文校正では D. P. Allen 先生にお世話になりました。長い研究の道において飯吉厚夫先生, そして村上泉先生に感謝いたします。研究費は文部省特定領域研究 (計画研究代表者) 「マイクロ波と分子磁性相互作用の理論・分子動力学研究」(5 年間) を受けました。計算を行うため, 主に核融合科学研究所プラズマシミュレーターを用いました。

Appendix A : クーロン遠距離力の表式

クーロン近距離力成分は中心クーロン場に近いものであり、III.1 節 (10) に数式を示した。遠方の遠距離力成分は平均場であり、空間格子を用いて、フーリエ変換 FFT により 3 次元畳み込みで求める²²⁾。その表式 (12) は、 (n_x, n_y, n_z) について関数 sinc の多重和である。各方向の空間格子数を M_x, M_y, M_z 、長さを L (立方体のとき)、多重和を $n_1 = 1, 2, \dots, M_x$, $n_2 = 1, 2, \dots, M_y$, $n_3 = 1, 2, \dots, M_z$ と書くと、 G および \mathbf{K} は²³⁾,

$$G(n_x, n_y, n_z) = (2M_x M_y M_z / L^2) \times [dn(n_x)K_x + dn(n_y)K_y + dn(n_z)K_z], \quad (22)$$

$$\mathbf{K}(n_x, n_y, n_z) = \sum_{n_1, n_2, n_3} (n_x, n_y, n_z) \frac{\exp(-(\pi/\alpha L)^2)}{\Lambda \Delta^2} \times \text{sinc}\left(\frac{n_x + M_x n_1}{M_x}\right)^{2P} \text{sinc}\left(\frac{n_y + M_y n_2}{M_y}\right)^{2P} \times \text{sinc}\left(\frac{n_z + M_z n_3}{M_z}\right)^{2P}. \quad (23)$$

ここで、 $dn(n_\gamma)$ の表式は III.1 の (13) に記述した。次数 P は 1 以上の自然数であるが、安定性と経済性から最小の $P = 3$ を使っている。補助式 Δ, Λ としては次式で与えられる、

$$\Delta(n_x, n_y, n_z) = \sum_{n_1, n_2, n_3} \text{sinc}\left(\frac{n_x + M_x n_1}{M_x}\right)^{2P} \times \text{sinc}\left(\frac{n_y + M_y n_2}{M_y}\right)^{2P} \text{sinc}\left(\frac{n_z + M_z n_3}{M_z}\right)^{2P}, \quad (24)$$

$$\Lambda(n_x, n_y, n_z) = dn(n_x)^2 + dn(n_y)^2 + dn(n_z)^2. \quad (25)$$

Appendix B : MKSA 単位系での方程式

MKSA と CGS の基本単位の間には 1 対 1 の対応関係がある。MKSA 単位系においては、結合強度は $\Gamma = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon a k_B T$ で定義される。ここで、 e は電荷、 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$ は電気定数、 a は粒子間距離、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度であるが、 ϵ は無次元の誘電定数である。 n_e を電子密度、 m_e を電子質量とすると、デバイ半径と電子プラズマ振動数は、 $\lambda_D = (\epsilon_0 k_B T / n_e e^2)^{1/2}$, $\omega_{pe} = (n_e e^2 / \epsilon_0 m_e)^{1/2}$ と与えられる。

分散関係式では、MKSA 単位系においては (4) を $q_s^2/\epsilon_0 m_s k^2$ と置き換える必要がある。一方、(5) では、 ω_{pe} と ω_{pi} は ϵ_0 を含んでおり、変換の必要はない。

運動方程式で静電場 (クーロン場) のときは、主要な項を書き出すと、

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}} \quad (26)$$

である。 \mathbf{r}_i は i 番粒子の座標、 \mathbf{v}_i は速度、 m_i は質量、 q_i は電荷、 N は粒子数、 d/dt は時間の微分、 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ である。力の表式 $\mathbf{F}_C(\mathbf{r})$ では、CGS 単位系の $q_i q_j$ を、MKSA 単位系の $q_i q_j / 4\pi\epsilon_0$ と変更すればよい。

電磁波を記述するマクスウェル方程式については、

$$\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) / \partial t = -\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \quad (27)$$

$$\epsilon_0 \mu_0 \partial \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) / \partial t = \nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) - \mu_0 \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{v}_i S(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (28)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (29)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = (1/\epsilon_0) \sum_{i=1}^N q_i S(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (30)$$

ここで、 \mathbf{E} は電場、 \mathbf{B} は磁場であり、 $S(\mathbf{r})$ は $r \rightarrow 0$ に粒子を寄せ集める関数 (形状因子) である。また、 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{kgm}/\text{C}^2$ は磁気定数である。

相対論的な運動方程式に関しては、運動量 \mathbf{p}_i と座標 \mathbf{r}_i について、

$$d\mathbf{p}_i/dt = -\sum_{j=1}^N \nabla [q_i q_j / 4\pi\epsilon_0 r_{ij} + \Phi(r_i, r_j)] + q_i [\mathbf{E}_T(\mathbf{r}_i, t) + \mathbf{v}_i \times \mathbf{B}(\mathbf{r}_i, t)], \quad (31)$$

$$d\mathbf{r}_i/dt = \mathbf{v}_i, \quad \mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i / \sqrt{1 - (\mathbf{v}_i/c)^2}. \quad (32)$$

が成立する。ここで、光速は $c = 2.998 \times 10^8 \text{m/s}$ である。 $\Phi(r_i, r_j)$ は LJ ポテンシャル (III.1 参照) で、横電場 $\mathbf{E}_T(\mathbf{r}_i, t)$ は $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i, t)$ から (31) 右辺第 1 項の $\nabla [q_i q_j / 4\pi\epsilon_0 r_{ij} + \Phi(r_i, r_j)]$ を差し引いたものである。

References

- 1) 「高温プラズマの物理学」, 田中基彦, 西川恭治, 丸善出版 (1991, 1996).
- 2) "Introduction to Solid State Physics", C. Kittel, Eighth Edition, Wiley & Sons, USA (2004).
- 3) M. Tanaka, A simulation of low-frequency electromagnetic phenomena in kinetic plasmas of three dimensions, J. Comput. Phys., 107, 124-145 (1993); *ibid.* 79, 209 (1988).

- 4) M. Tanaka, Macro-particle simulations of collisionless magnetic reconnection, *Phys. Plasmas*, 2, 2920 (1995).
- 5) M. Tanaka, Asymmetry and thermal effects due to parallel motion of electrons in collisionless magnetic reconnection, *Phys. Plasmas*, 3, 4010 (1996).
- 6) H. Shimazu, S. Machida, and M. Tanaka, Macro-particle simulation of collisionless parallel shocks generated by interactions between the solar wind and planetary plasmas, *J. Geophys. Res.*, 101, 7647 (1996).
- 7) M. Tanaka, A. Yu Grosberg, V.S. Pande, and T. Tanaka, Molecular dynamics study of structure organization in strongly-coupled chain of charged particles, *Phys. Review*, E56, 5798 (1997).
- 8) Y. Rabin and M. Tanaka, DNA in nanopores - Counterion condensation and coion depletion, *Phys. Rev. Letters*, 94, 148103 (2005).
- 9) 田中基彦, 手軽に作れる研究室専用スーパーコンピュータ: 高速通信ソフトウェアを利用した PC クラスタ計算機, *物理学会誌* 59 巻, pp.898-902 (2004).
- 10) "Dielectric Materials and Applications", edited by A. R. von Hippel, MIT Press, p. 361 (1954).
- 11) M. Tanaka, and M. Sato, Microwave heating of water, ice and saline solution: Molecular dynamics study, *J. Chem. Physics*, 126, 034509 (2007).
- 12) 松村竹子, マイクロ波化学の原理, *化学と教育* 54 巻 7 号 (2006).
- 13) T. Okabe, H. Yamada and M. Goda, How is symplectic integrator applicable to molecular dynamics ?, *Int. J. Mod. Phys. C*, 7. 613 (1996).
- 14) 「古典力学」, H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko; 翻訳 矢野忠, 江沢保生, 瀧崎康弘, 原著 第 3 版, 吉岡書店 (2006).
- 15) M. Matsumoto, T. Yagasaki, and H. Tanaka. Novel algorithm to generate hydrogen-disordered ice structures. *J. Chem. Inform. Modeling*, 61, 2542 (2021).
- 16) H. Okumura, S. Itoh, and Y. Okamoto, Explicit symplectic integrators of molecular dynamics algorithms for rigid-body molecules in the canonical, isobaric-isothermal, and related ensembles, *J. Chem. Phys.*, 126, 084103 (2007).
- 17) M. Murakami and M. Tanaka, Generation of high quality mega-electron volt proton beams with intense laser-driven nanotube accelerator, *Applied Phys. Letters*, 102, 163101 (2013).
- 18) M. Tanaka and M. Murakami, Relativistic and electromagnetic molecular dynamics simulations for a carbon-gold nanotube accelerator, *Computer Phys. Commun.*, 241, 56 (2019).
- 19) "A high performance and widely portable implementation: Message Passing Interface (MPI) standard", <https://www.mpich.org/>.
- 20) M. Tanaka, C.C. Goodrich, D. Winske and K. Papadopoulos, A source of the backstreaming ions in the foreshock region, *J. Geophys. Res.*, 88, 3046 (1983).
- 21) M. Tanaka, and K. Papadopoulos, Creation of high-energy electron tails by means of the modified two-stream instability, *Phys. Fluids*, 26, 1697 (1983).
- 22) P. Ewald. Ewald summation, *Ann. Phys.* 64, 253 (1921).
- 23) M. Deserno and C. Holm, How to mesh up Ewald sums. II. An accurate error estimate for the particle-particle particle-mesh algorithm, *J. Chem. Phys.* 109, 7694 (1998).