NNP (Neural Network Potential)を分子動力学計算に活用し、外部電場を印加して誘電率を求める手順について、ご提示の前提（古典力場より正確だが、電子分極は考慮しない）に基づいて解説します。

### NNPを用いた外部電場法による誘電率計算のワークフロー

このアプローチは、NNPが高い精度で原子間の相互作用を記述する一方で、電子分極というより高速な応答成分は別の手法で補正するというハイブリッドな考え方に基づいています。NNPは古典的なMDよりも高精度な計算を、第一原理MD（AIMD）よりもはるかに高速に実行できるため、このワークフローは非常に強力なツールとなり得ます 1。

#### ステップ1: 分子モデルの準備

1. **単分子の分極率の取得**: ユーザーの前提にある通り、単分子の分極率を量子化学計算（DFTなど）から事前に求めておきます。この値は、後で全体の誘電率を補正するために使用します 4。
2. **NNPの構築と訓練**:
   * NNPは、DFTなどの高精度な計算データから学習させることで、そのポテンシャルエネルギー面を再現します。NNPは、ポテンシャルエネルギーと力、そして可能であれば双極子モーメントや分極率などの応答特性も予測するように訓練できます 5。
   * 非極性分子の場合、電子分極が誘電率の主要な寄与となるため 8、NNPがこの効果をどこまで捉えられるかは、その訓練データとNNPの設計に依存します。NNPは、ポテンシャルエネルギーと力からポテンシャルエネルギー面を学習するモデルが一般的ですが、近年では双極子モーメントや分極率を予測できるモデルも登場しています 5。
3. **シミュレーション系の構築**:
   * 計算したい有機低分子を、十分な数の分子を含むシミュレーションボックスに配置し、適切な密度でセルを構築します 10。
   * 有限サイズ効果を最小限に抑えるため、シミュレーションボックスは十分に大きく設定する必要があります 10。

#### ステップ2: 外部電場法による分子動力学シミュレーション

1. **電場強度の選定と線形応答領域の探索**:
   * 誘電率の低い分子の場合、誘起される双極子モーメントの信号が小さくなるため、統計的ノイズを乗り越えるために、ある程度の強度の電場を印加する必要があるかもしれません 11。
   * しかし、電場が強すぎると誘電飽和や分子の構造変化（例：タンパク質のアンフォールディング 12、溶媒の電気凍結 13）といった非線形効果が生じ、線形応答理論の適用が不可能になります。
   * **実践的推奨:** 複数の異なる電場強度（例: 0.005 V/nm、0.01 V/nm、0.02 V/nm、…）で一連のシミュレーションを実行します。過去の研究では、水とアセトニトリルの混合物で約**0.03 V/nm**を超えると非線形応答が始まると報告されています 13。PCやDMCといった有機溶媒では、\*\*40 V/nm (0.4 V/Å)\*\*という高い電場でも良好な結果が得られた例がありますが 13、これは系の種類やNNPの性質に依存します。この電場強度の範囲でシミュレーションを行い、ゼロ電場への外挿法を適用することが最も堅牢なアプローチです 14。
2. **シミュレーションの実行**:
   * NNPを用いて、NVT（定温・定積）またはNPT（定温・定圧）アンサンブルで平衡化とプロダクションシミュレーションを実行します。
   * LAMMPSのようなソフトウェアでは、fix efieldコマンドを用いて外部電場を印加できます 18。
   * シミュレーションは、結果が統計的に収束するのに十分な長さ（例：15 ns以上 19）で行う必要があります 20。

#### ステップ3: ポストプロセスと誘電率の計算

1. **総双極子モーメントの測定**:
   * シミュレーションの軌跡（\*.dumpや\*.xyzファイル）から、各原子の電荷と位置情報を用いて、各時間ステップでの総双極子モーメント M を手動で計算します。
   * NNPが双極子モーメントを直接出力できる場合 5、このステップはより簡単になります。
2. **分極の計算と誘電率の導出**:
   * 印加電場 E ごとに、定常状態での総双極子モーメントの平均値 ⟨M⟩ を算出します。
   * 系の分極密度 P は、ボックスの体積 V を用いて P=⟨M⟩/V となります 23。
   * 得られたPをEの関数としてプロットし、低電場領域での線形フィットの傾きから電気感受率 χ を求めます。
   * 最終的な誘電率 ϵr​ は、ϵr​=1+χ の関係から計算されます 23。
3. **電子分極の補正**:
   * NNPが電子分極を明示的に考慮していない場合、ここで電子分極の寄与を最終的な誘電率に加える必要があります。
   * この補正は、事前に求めた単分子の分極率を用いて行われます 4。

#### 考慮すべき課題と発展的なアプローチ

* **境界条件**: 周期境界条件下で外部電場を印加すると、長距離静電相互作用の扱いに注意が必要です。デフォルトのEwald和法は「導電性」境界条件を課し、アーティファクトを引き起こす可能性があります 24。これを避けるためには、GROMACSの  
  epsilon-surface=1のような「絶縁性」境界条件の設定が有効です 24。
* **分極性NNP**: 近年、ポテンシャルエネルギーと力だけでなく、双極子モーメントや原子分極テンソル（Atomic Polar Tensor: APT）を同時に学習するNNPが登場しています 5。このようなモデルは、NNP自身が電子分極をより正確に表現できるため、NNP-MDだけで誘電率をより正確に計算できる可能性があります 1。これはNNPを用いる上で最も有望な研究方向の一つです。