

3P114

量子効果を取り入れた分子動力学法によるクラスターの動的構造解析

(東大院・工*, 兵庫県立大院・生理**) ○横山紀典*, 重田育照**, 平尾公彦*

【序論】 近年の技術の発展に伴い、実験においてナノサイズの構造物を扱うことが現実的になっている。実際、実験においてナノサイズの回路を構築しようと試みられている。このような未踏領域に進むには、理論に基づく計算という指針が役に立つ。理論的な解析を行う際には静的な性質だけではなく、動的な現象の解析も重要である。ただ、動的な現象を解析するために用いられている分子動力学法の多くでは核の量子効果は全く考慮されないことが多い。というのも多くの分子動力学計算では Born-Oppenheimer 近似を適用し、核の位置はパラメータとして扱い、核はポテンシャルエネルギー表面上を古典的に運動するものとして扱われるからである。水素などの軽原子を扱う場合や、分子振動状態をあらわに取り扱う場合には、量子効果を考慮に入れなくてはならない。ただし、量子力学的手法で核の量子効果を取り込むことは非常に計算コストが高く、多粒子系に適用することは困難を極める。そういった観点から、計算コストがそれほど高くない半古典・準量子ダイナミクス手法の開発は重要である。近年、我々は Heisenberg 方程式に基づき、あらゆるポテンシャルに適用可能な Quantal Cumulant Dynamics(QCD) 法¹⁻³を提案している。QCD 法では古典的な位置と運動量という変数に加えて、量子論的期待値も基本変数とすることで核の量子効果を取り込む。先行研究において、分子振動や分子内の水素の同位体効果の検証に適用し、その有効性を示してきた。本研究では QCD 法を複数種の粒子からなる Morse クラスターに適用し、核の量子効果がクラスターの安定性にどのように寄与するのかを評価する。

【理論】 Hamiltonian は次のように示される。

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2M_i} + V(\mathbf{Q}) \quad \dots (1)$$

本研究で用いる Morse ポテンシャルは 2 体ポテンシャルであり次のように示される。

$$V(r, D_e, r_0, \alpha) = D_e \{ \exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2 \exp[-\alpha(r - r_0)] \} \quad \dots (2)$$

ここで r は粒子間の距離、 D_e, r_0, α はそれぞれポテンシャルの深さ、粒子の平衡距離、ポテンシャルの形状に対応している。実際の計算においては式(2)に現れる Slater 型の関数を Gauss 型関数 41 個で近似している。QCD は平面波的な重心の運動を記述することに不向きである。そこで、式(1)から重心の運動を取り除くと次のように表わされる。

$$\widehat{H}_{\text{rel}} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2\mu_i} + \sum_{i \neq j} \frac{\hat{p}_i \cdot \hat{p}_j}{2M_1} + \sum_i V(|\hat{r}_i|) + \sum_{i>j} V(|\hat{r}_i - \hat{r}_j|) \quad \left(\mu_i = \frac{M_1 \cdot M_i}{M_1 + M_i} \right) \quad \dots (3)$$

これに QCD 理論を適用する。2 次の QCD 理論では任意の演算子の期待値は座標・運動量の期待値と対応する揺らぎの演算子のキュミュラントで表わされる。i 番目の粒子に対する 2 次のキュミュラントを

$$\begin{cases} \lambda_{ik}^{2,0} & = \langle \delta \widehat{q}_{ik}^2 \rangle \\ \lambda_{ik}^{0,2} & = \langle \delta \widehat{p}_{ik}^2 \rangle \\ \lambda_{ik}^{1,1} & = \langle (\delta \widehat{p}_{ik} \delta \widehat{q}_{ik})_s \rangle \end{cases} \quad (k = x, y, z) \quad \dots (4)$$

で定義する。ここで添え字 s は対称化演算子積を意味する。これを用いると 2 次の QCD 法での全エネルギーは

$$\begin{aligned} \langle H_{\text{rel}} \rangle = & \sum_i \frac{p_i^2 + \mathbf{I}^T \cdot \lambda_i^{0,2}}{2\mu_i} + \sum_{i \neq j} \frac{p_i \cdot p_j}{M_1} \\ & + \sum_i \int d\mathbf{s} g(\mathbf{q}_i - \mathbf{s}; \lambda_i^{2,0}) V(|\mathbf{s}|) + \sum_{i \neq j} \iint d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2 g(\mathbf{q}_i - \mathbf{s}_1; \lambda_i^{2,0}) g(\mathbf{q}_j - \mathbf{s}_2; \lambda_j^{2,0}) V(|\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2|) \end{aligned} \quad \dots (5)$$

と表わされる。ただし、

$$g(\mathbf{q}_i - \mathbf{s}; \lambda_i^{2,0}) = \frac{\exp\left(-0.5(\mathbf{q}_i - \mathbf{s})^T \cdot \lambda_i^{2,0^{-1}} \cdot (\mathbf{q}_i - \mathbf{s})\right)}{\sqrt{8\pi^3 \lambda_{ix}^{2,0} \lambda_{iy}^{2,0} \lambda_{iz}^{2,0}}}, \quad \mathbf{I}^T = (1,1,1) \quad \dots (6)$$

である。ここで用いている変数に対する Heisenberg の運動方程式は次のようになる。

$$\left\{ \begin{aligned} \dot{\mathbf{q}}_i(t) &= \frac{\mathbf{p}_i(t)}{\mu_i} + \sum_j \frac{\mathbf{p}_j(t)}{M_1} \\ \dot{\mathbf{p}}_i(t) &= - \left[\tilde{V}_i^{(1)}(|\mathbf{q}_i(t)|, \{\lambda_i^{2,0}(t)\}) + \sum_{j \neq i} \tilde{V}_i^{(1)}(|\mathbf{q}_i(t) - \mathbf{q}_j(t)|, \{\lambda_i^{2,0}(t)\}) \right] \\ \dot{\lambda}_i^{2,0}(t) &= \frac{2\lambda_i^{1,1}(t)}{\mu_i} \\ \dot{\lambda}_i^{0,2}(t) &= -\lambda_i^{1,1}(t) \left[\tilde{V}_i^{(2)}(|\mathbf{q}_i(t)|, \{\lambda_i^{2,0}(t)\}) + \sum_{j \neq i} \tilde{V}_i^{(2)}(|\mathbf{q}_i(t) - \mathbf{q}_j(t)|, \{\lambda_i^{2,0}(t)\}) \right] \\ \dot{\lambda}_i^{1,1}(t) &= \frac{\lambda_i^{0,2}(t)}{\mu_i} - \lambda_i^{2,0}(t) \left[\tilde{V}_i^{(2)}(|\mathbf{q}_i(t)|, \{\lambda_i^{2,0}(t)\}) + \sum_{j \neq i} \tilde{V}_i^{(2)}(|\mathbf{q}_i(t) - \mathbf{q}_j(t)|, \{\lambda_i^{2,0}(t)\}) \right] \end{aligned} \right. \quad \dots (7)$$

【結果】実際に 2 次の QCD 理論に基づき Lindemann 指数を計算する。Lindemann 指数 (δ) は

$$\delta = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{i,j} \frac{\sqrt{\langle (r_{ij}^2)_T - (r_{ij})_T^2 \rangle}}{\langle r_{ij} \rangle_T} \quad \dots (8)$$

で定義される。ただし n, r_{ij} はそれぞれ粒子数、粒子 i, j 間の距離であり、添え字 T は時間平均を示す。これを、質量 M が 100、式(2)の変数 De, r_0, α がそれぞれ 1,3,1 である仮想粒子 7 個からなる、図 1 に示したクラスターに対して時間刻みを 0.1、10 万ステップ計算した場合の Lindemann 指数の加えた運動エネルギー(温度に対応)に対する依存性を計算した。その結果を図 1 に示す。様々な観点から核の量子効果について考察する。詳細は当日発表する。

【参考文献】

- [1] Y. Shigeta, H. Miyachi, K. Hirao JCP 125 244102 (2006)
- [2] Y. Shigeta, H. Miyachi, K. Hirao CPL 443 414 (2007)
- [3] Y. Shigeta JCP 128 161103 (2008)

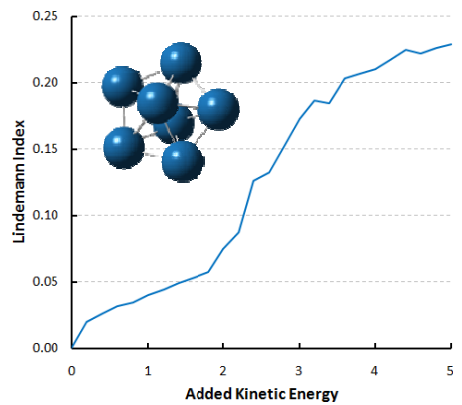


図1 : Lindemann 指数の温度依存性の例