

## 古典的キュミュラント動力学法による クラスター構造転移の理論解析

(阪大院基礎工\*、兵県大院生命\*\*) ○重田 育照\*, 乾 智也\*, 馬場 剛史\*\*,  
奥野 克樹\*, 岸 亮平\*, 中野 雅由\*

【序】我々はこれまで、量子揺らぎの変数を導入した拡張動力学である量子論的キュミュラント動力学理論を構築し、水素移動反応等の弱い量子効果の解析を行ってきた[1-3]。この方法の本質は、量子論的な期待値であるキュミュラント変数で特徴づけられる分布の動力学を扱う点にある。本研究では古典統計力学の問題を取り扱うため、同種のテクニックを利用する。距離や運動量のモーメントを用いた同様の近似はPrezhdoらによっても行われている[4]。彼らの手法では、得られたエネルギーそのものを統計力学の基礎的な式であるボルツマン因子に代入している。しかし、この方法では、自由粒子や調和振動子等の厳密に解ける系に対しても、逆温度のリスケールなど的人為的な操作を必要とする。一方、我々の手法では、キュミュラントの2次近似式から、分配関数はエネルギーのみのボルツマン因子で与えられるのではなく、より複雑な構造を持つことが明らかになった。本研究では、この計算手法をモースポテンシャルで相互作用するクラスターの構造解析に応用する。

【理論】運動量  $p$  や座標  $q$  の関数で表される任意演算子  $A(q, p)$  の期待値  $\langle A(q, p) \rangle$  は、そのキュミュラント  $\lambda_{m,n}$  (座標に関して  $m$  次、運動量に関して  $n$  次) を用いて、

$$\langle A(q, p) \rangle = \exp\left(\sum_{m+n=2} \frac{\lambda_{m,n}}{m!n!} \frac{\partial^{m+n}}{\partial r^m \partial s^n}\right) A(r, s) \Bigg|_{r=\langle q \rangle, s=\langle p \rangle}$$

と表される[2]。2次のキュミュラントまでの近似では、エネルギーは  $E = \langle H(q, p) \rangle = \frac{1}{2}(p^2 + \lambda_{0,2}) + \frac{1}{\sqrt{2\pi\lambda_{2,0}}} \int ds \exp\left(\frac{1}{2}(q-s)^2 \lambda_{2,0}^{-1}\right) V(s)$  で与えられる(ただし、 $q \equiv \langle q \rangle, p \equiv \langle p \rangle, \lambda_{2,0}\lambda_{0,2} - \lambda_{1,1}^2 \equiv \gamma = \text{const.}$ )。ハミルトニアン  $H = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)$  に対して、ボルツマン演算子の期待値  $Q = \langle \exp(-\beta H) \rangle$  を露に計算したボルツマン因子は、2次近似の範囲内で以下の式で表される。

$$Q_2 = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \exp\left(-\beta \left(\frac{\tau_{0,2} q^2 - 2\tau_{1,1} p q + \tau_{2,0} p^2}{2\tau}\right)\right), \quad \begin{cases} \tau = \tau_{2,0}\tau_{0,2} - \tau_{1,1}^2, & \tau_{1,1} = \beta\omega\lambda_{1,1} \\ \tau_{2,0} = 1/\omega + \omega\beta\lambda_{2,0}, & \tau_{0,2} = \omega(1 + \beta\lambda_{0,2}) \end{cases}$$

この  $Q_2$  は厳密な分配関数  $Z_{\text{HO}} = 1/\beta\hbar\omega$  を与える。上式で定義される  $\tau_{m,n}$  は有効キュミュラント変数であり、温度やハミルトニアンに依存する。従って、任意の演算子  $A(q, p)$  の統計平均は、 $\langle\langle A \rangle\rangle_2 = Q_2^{-1} \langle A \exp(-\beta H) \rangle_2$  から計算される。

この近似の下での運動方程式は、(1) 上記のボルツマン演算子と時間発展演算子の等価性から類推される虚時間発展方程式、あるいは、(2) 拘束条件由来の摩擦項を含む実時間運動方程式を用いて計算される。ここでの摩擦項は、温度制御をすることで分布がカノニカルアンサンブルになるように選ばれる。平衡状態では運動量に関する平均が0、運動量キュミュラント(ゆらぎ)がボルツマン分布から計算される量

に等しいものとして、後者の実時間運動方程式は

$$\begin{cases} \partial_t q = -\gamma^{-1} V^{(1,0)}(q, \lambda_{2,0}) \\ \partial_t \lambda_{2,0} = -\gamma^{-1} \lambda_{2,0} V^{(2,0)}(q, \lambda_{2,0}) \end{cases}$$

となる。ここで、 $\gamma$ は摩擦を表すパラメータである。前者の虚時間発展方程式もこの運動方程式と類似の式を与えるが、方程式の安定さの面では実時間運動方程式の方が優れている。

【計算結果・考察】上記の理論を用いて、古典的なモースクラスターの構造解析ならびに動力学を検討した。2粒子間に働くポテンシャルはモースポテンシャルで記述されるとして、 $V_M(r_{ij}) = \exp(-2(r_{ij} - R_c)) - \exp(-(r_{ij} - R_c))$ を用い、 $R_c = 3$ とする。このパラメータでは、7粒子のモースクラスターの場合、2つの安定構造 (PBP、COCT) が存在する。これらの安定構造の対称性は PBP の場合は  $D_{5h}$ 、COCT の場合は  $C_{3v}$  である。上記の平衡状態計算では全エネルギーはもはやほとんど変化しなくなるため、計算を途中で打ち切った。初期構造はランダムから出発し、ある程度計算を進めると、安定構造である PBP もしくは準安定構造 COCT が得られる。一方、分子動力学計算には  $t = 0.01$  (unit)を用い、10万ステップの計算での平均を算出した。

図1に、温度の変化に伴う PBP と COCT 構造の平衡状態でのエネルギーを、キュミュラント法(CCD)と分子動力学法(CMD)により計算した。低温ではほとんど安定構造と同じ程度のエネルギーを与えている。従って、この計算手法は様々な安定構造の探索に利用可能である。CMD では少数自由度での温度制御の困難さから統計平均を得るために数万ステップかかるのに対し、本手法は粒子分布が空間を広くカバーするため、数百ステップで統計平均を得ることが可能であり計算コストの面からも優れている。

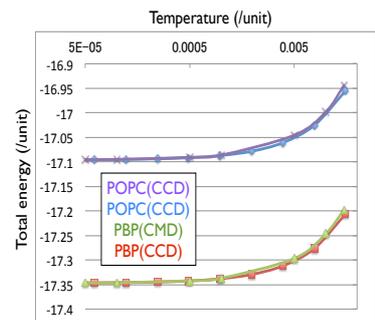


図1 全エネルギーの温度変化

表1には距離分布と温度の関係を示した。低温では、非常に良い対称性を持ち、PBPでは10本の結合が、COCTでは6本の結合ならびに3本の結合が等距離にあることが判る。これは、前述の対称性を良く反映している。一方、温度の上昇に伴いゆらぎが大きくなり、クラスターの形は距離が長くなる方にシフトし対称性は徐々に崩れていく。

COCT(metastable)

$T = 2^{-n}$	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
2.838	3	3	3	3	3	3	3	3	0	0
2.84	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
2.843	6	6	6	6	6	6	0	0	0	3
2.845	0	0	0	0	0	0	6	6	0	0
2.848	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0
2.85	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
2.853	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

PBP(stable)

$T = 2^{-n}$	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
2.915	10	10	10	10	10	10	8	2	1	0
2.918	0	0	0	0	0	0	2	8	1	1
2.920	0	0	0	0	0	0	0	0	8	1
2.923	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2.925	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
2.928	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6

表1 距離分布(行)と温度(列)の関係

2次のキュミュラントからはクラスターの融解の指標である Lindemann 指数が直接得られる。固液構造転移の中間状態において、CMD では収束が遅いが、本手法ではゆらぎ (2次のキュミュラント) を直接計算しているため、比較的容易に計算される。融解過程と遷移金属に関する詳細は当日報告する。

**References** [1] Y. Shigeta, H. Miyachi, K. Hirao, **JCP** **125**, 244102 (2006). [2] Y. Shigeta, T. Matsui, H. Miyachi, K. Hirao, **BCSJ** **81**, 1230 (2008). [3] E. Heatwole, O. Prezhdo, **JCP** **121**, 10967 (2004).