

## クラスター構造転移の変分的自由エネルギー解析

(阪大院基礎工) ○重田 育照, 桑原 弘幸, 乾 智也,

馬場 剛史, 奥野 克樹, 岸 亮平, 中野 雅由

Variational free energy analysis on cluster structural transition by cumulant dynamics

(Grad. School of Engineering Science, Osaka Univ.) Yasuteru Shigeta, Hiroyuki Kuwabara, Tomoya Inui, Takeshi Baba, Katsuki Okuno, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano

【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[1-2]。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。今回は古典統計力学の問題を取り扱うため、虚時間発展に対する運動方程式の方法、ならびに、実時間運動方程式に温度（運動エネルギー）一定の条件から導かれる拘束力である摩擦項を導入する方法で、平衡状態の構造平均や密度分布を計算する手法を提案した[3]。本研究では、自由エネルギー汎関数の直接的な変分から自由エネルギーを直接決定する手法を提案し、モースポテンシャルで相互作用するクラスターの自由エネルギー面解析に応用する。

【理論】1次元系に対する2次のキュミュラント動力学理論で現れる局所密度は、

$$\rho(q, p) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\xi\zeta - \eta^2}} \exp\left(-\frac{\zeta(q - q_0)^2 - 2\eta(p - p_0)(q - q_0) + \xi(p - p_0)^2}{2h(\xi\zeta - \eta^2)}\right)$$

のように $(q_0, p_0, \xi, \eta, \zeta)$ の組を指定する事で一義的に定義される。プランク定数 $h$ は統計アンサンブルに関する規格化条件を満たす様に導入されている。ポテンシャル $V(q)$ に対する自由エネルギーは変数が一つ減り、 $(q_0, p_0, \xi, \zeta)$ の関数として与えられる。

$$F = \frac{1}{2m}(p_0^2 + \sigma h) - \frac{k_B T}{2}(1 + \ln(2\pi\sigma)) + \int ds V(s) \exp\left(-\frac{(q - q_0)^2}{2h\lambda}\right) - \frac{k_B T}{2}(1 + \ln(2\pi\lambda))$$

これらの変数に関する自由エネルギーは、変分条件 $\partial F/\partial X = 0$  ( $X = q_0, p_0, \xi, \zeta$ )により求められ、例えば調和振動子の問題に対して厳密解を与える。この自由エネルギーは、運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーに関して完全に分離されており、前者の寄与は常にMaxwell-Boltzmann分布を与えるが、後者の寄与は $V(q)$ に依存して変化する。

この手法は、3次元 $N$ 粒子系の系にも容易に拡張出来る。今、2体力で相互作用する $N$ 粒子系のハミルトニアンを

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i>j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

とすると、自由エネルギー汎関数は、

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_{0i}^2 + h\text{Tr}[\boldsymbol{\sigma}_i]}{2m_i} + \sum_{i>j} \int ds_i ds_j \rho(\mathbf{s}_i, \mathbf{q}_{0i}, \lambda_i) \rho(\mathbf{s}_j, \mathbf{q}_{0j}, \lambda_j) V(s_{ij}) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\boldsymbol{\sigma}_i| |\lambda_i| + C$$

で与えられる。ここで、 $\mathbf{q}_{i0}$ ,  $\mathbf{p}_{i0}$  は座標と運動量の 3 次元ベクトル、 $\lambda_i$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_i$  は座標と運動量の 2 次のキュミュラントの  $3 \times 3$  行列、 $C$  は定数である。また、

$$\rho(\mathbf{s}_i, \mathbf{q}_{0i}, \lambda_i) = (2\pi)^{-3/2} |\lambda_i|^{-1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}(\mathbf{s}_i - \mathbf{q}_{i0})^T \lambda_i^{-1} (\mathbf{s}_i - \mathbf{q}_{i0})\right)$$

は 1 粒子密度である。自由エネルギー曲面は、拘束条件付き最小化によって計算される。例えば、距離の拘束条件をつけた自由エネルギーは、

$$F' = F + \sum_{\text{pair}(i,j)} \frac{k_{ij}}{2} (r_{ij} - r_{ij,0})^2$$

で与えられる。ここで、 $k_{ij}$  はバネ定数であり、十分大きな値の時  $r_{ij} \approx r_{ij,0}$  となる。

【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平衡状態での構造解析を行った。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、 $V_M(r_{ij}) = \exp(-2(r_{ij} - R_e)) - \exp(-(r_{ij} - R_e))$  を用い、 $R_e = 3$  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。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。

図 1 に、質量  $m=1000$ 、温度  $k_B T=0.01$  での PBP 構造 (左上 or 右下) と COCT 構造 (右上) をつなぐ自由エネルギー面を示した。ここで、反応座標として PBP 初期安定化構造において最近接あるいは最遠方の

距離  $r_{13}$  と  $r_{17}$  を採用した。2 つの構造の自

由エネルギー差は  $0.276(\text{unit})$  であり、PBP から遷移状態の自由エネルギーバリアは約  $0.41(\text{unit})$  と見積もられた。分子動力学法で自由エネルギー面を求める方法の一つとして熱力学積分法などがあるが、離散化したパラメータに関して平衡状態になるまで計算し、値が収束するまで繰り返さなければならない。本手法では、平衡状態分布の最適化に反応座標 1 組あたり数十ステップ程度で到達することが可能であり、平衡状態の問題に対して計算コストの面からみて特に優れている手法であるといえる。また、分子動力学に代表される粒子描像と積分方程式理論に代表される密度描像の利点を兼ね備えた方法であり、多自由度系の新しい概念構築に寄与しうるものと期待される。

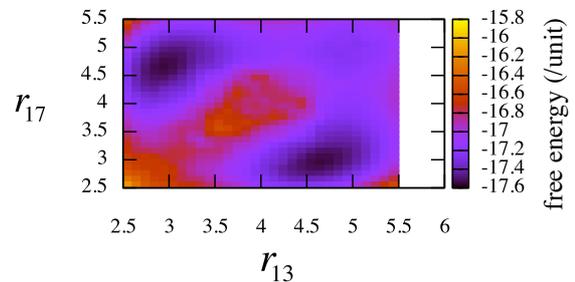


図 1 自由エネルギー面

**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] 重田他, 第 5 回分子科学会 (札幌) .