



分類	ナノシミュレーション
キーワード	第一原理分子動力学、Blue moon
開発者	甲賀淳一郎
作成年月	2010年4月
コード名	PHASE
作成言語	Fortran90

第一原理分子動力学プログラム PHASE は、様々な材料の特性を量子論に則って計算するプログラムである。擬ポテンシャルを使うことと徹底的な並列化チューニングにより、大規模な系の物性特性シミュレーションを高速に行うことができる。本稿では、最近 PHASE に実装した Blue moon 法[1]による第一原理自由エネルギー解析について報告する。

Blue moon 法とは、系がある状態から別の状態へ移行する際の自由エネルギー差を計算する計算手法である。系の反応座標が  $\{\xi_a\}$  から  $\{\xi_b\}$  へ変化する際の自由エネルギー差は、一般に次のような線積分によって計算することができる。

$$W(\{\xi_a\}) - W(\{\xi_b\}) = \int_{\alpha(\xi_a, \xi_b)} \sum_{\alpha} d\xi'_{\alpha} \frac{\partial W}{\partial \xi'_{\alpha}}. \quad (1)$$

(1)式の被積分関数は自由エネルギーの反応座標微分であり、mean force と呼ばれることもある量である。Mean force とハミルトニアン  $H$  の反応座標微分との間には、次のような関係がある。

$$\frac{\partial W}{\partial \xi'_{\alpha}} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \xi_{\alpha}} \right\rangle_{\xi}^{\text{cond}}. \quad (2)$$

ここで  $\langle \dots \rangle^{\text{cond}}$  は「条件付き統計平均」を表す。(2)式の統計平均は、拘束条件付き分子動力学シミュレーションによって得られる統計集合 (Blue moon 集合) から直接計算することはできない。Blue moon 集合から(2)式を計算するためには、拘束条件付き動力学を追跡する際に得られるラグランジュの未定定数  $\lambda_{\alpha}$  を利用し(3)式のように計算すればよいことが知られている (厳密には補正項がつく)[2]。

$$\frac{\partial W}{\partial \xi'_{\alpha}} = \langle -\lambda_{\alpha} \rangle_{\xi}. \quad (3)$$

Blue moon 法の適用例として、水中における Na-Cl 分子の解離過程を解析した例を報告する。Na-Cl などのアルカリハライドが解離する際には、次のような過程を経ると言われている。

## Contact Ion Pair (CIP) ⇌ Solvent Separated Ion Pair (SSIP)

Contact Ion Pair (CIP) とは、アニオン原子とカチオン原子は隣接し、カチオン原子の周りにはアニオン原子と水分子の酸素原子が、アニオン原子の周りにはカチオン原子と水分子の水素原子が存在するような構造をとる状態のことである。カチオン原子-アニオン原子間の距離が離れていくと、間に水分子が入り込み、カチオン原子-水分子-アニオン原子という、比較的複雑な複合体が安定に存在すると考えられている。これを、Solvent Separated Ion Pair (SSIP) と呼ぶ。CIP と SSIP の間にはある程度の障壁エネルギーが存在する、すなわち CIP から SSIP へ至る過程は activated process であると考えられている。

計算は、64 個の水分子に Na と Cl のペアを 1 つ配置した系で行った。単位胞は、一辺あたり 12.416 Å の立方体を採用した。k 点サンプリングは  $\Gamma$  点のみとした。カットオフエネルギーは波動関数、電荷密度に対しそれぞれ 25Rydberg、225Rydberg とした。反応座標は Na と Cl 間の距離とし、2.4 Å から始めて 0.2 Å きざみで 6.2 Å まで変化させた。時間刻みは 0.7 fs とした。各反応座標においては、6,000 ステップの拘束条件付き分子動力学シミュレーションを、温度 300K で行った。自由エネルギー計算の際には、はじめの 1,000 ステップのデータは平衡化に要したとみなし利用しなかった。このようにして得られた Na-Cl 間距離と自由エネルギー差の関係を図 1 に示す。

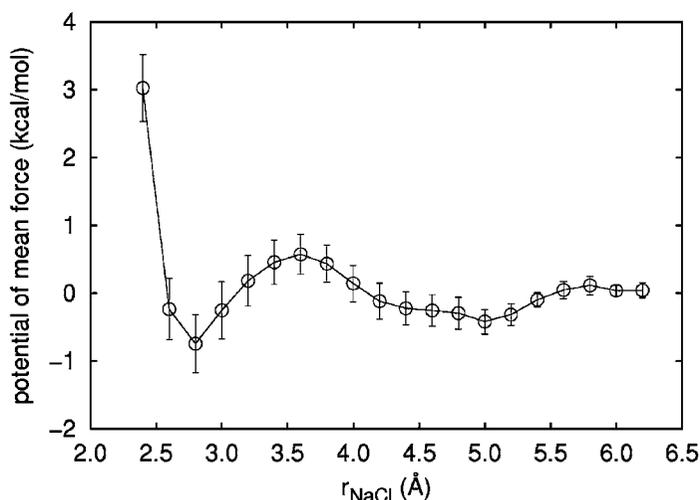


図 1 Na-Cl 間距離と自由エネルギー差の関係

図 1 より NaCl 結晶の最近接原子間距離に相当する位置 ( $r_{\text{NaCl}}=2.8\text{\AA}$  程度) に準安定状態が存在することが分かるが、これは CIP が得られていることを反映している。また、CIP からアルカリハライドを引き離すには障壁エネルギーが存在することが分かる。さらに、5 Å 程度の位置に次の準安定状態があるが、これは SSIP が得られていることを反映している。CIP、SSIP が得られていることは、直接原子配置データを可視化することによっても確認することができる。

- [1] Carter, E.A., Ciccotti, G., Hynes, J.T., and Kapral, R. *Chemical Physics Letters* **156**, 472 (1989)  
 [2] Sprik, M. and Ciccotti, G. *Journal of Chemical Physics* **109**, 7737 (1998).

(執筆責任者：甲賀淳一郎)