

レナード・ジョーンズ系のモンテカルロシミュレーション

丸山 智史

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

片岡 洋右

法政大学工学部物質化学科

分子系のメトロポリス法のモンテカルロ法プログラムを開発し、面心立方格子を初期配置として気体・液体・固体の他、クラスター相もシミュレート出来るように工夫した。また平均値が安定に得られるように周期境界条件を仮定した。また得られた分子配置をグラフィックスで容易に観察できるように分子表示ソフトとのインターフェイスを用意した。平均二乗変位を計算し近似的に自己拡散係数を見積もった。

1.[序論]

レナード・ジョーンズポテンシャルに支配される分子系は中性分子系の典型例として多くの研究がすでにあるが、最近では分子動力学法が主として用いられている。しかしモンテカルロ法は統計力学的アンサンブルを各種用意する上でも、プログラムの構造上も簡単であるので各種の独自の工夫を付け加えて、目的とする物理量に合わせてプログラムを変更し易い特徴がある。今回はモンテカルロ法でも分子の有効変位の大きさを見積もって、平均二乗変位を計算し近似的に自己拡散係数を見積もった。

2.[理論]

<Lennard-Jones ポテンシャル>

全分子間対ポテンシャルは引力ポテンシャルと斥力ポテンシャルを加え合わせたものであり、もっとも良く知られているのが、Lennard-Jones 型または 6-12 ポテンシャルと呼ばれるもので、次の式で与えられる。

$$\Phi(r) = \frac{c_1}{r^{12}} - \frac{c_2}{r^6} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

この式は簡単であることと、逆 6 乗 van der Waals 引力項をもっているために広く利用されている。 σ は $\Phi = 0$ となる(分子間)距離 r に対応した長さの次元を

持つ定数であり、 Φ は $r = \sqrt[6]{2}\sigma$ で最小となる。 ε はエネルギーの次元を持つ定数である。

$$\Phi(\sigma) = 0, \quad \Phi(\sqrt[6]{2}\sigma) = -\varepsilon$$

<モンテカルロ法>

乱数を用いたシミュレーションを何度も行なうことにより近似解を求める計算手法である。解析的に解くことができない問題でも、十分多くの回数シミュレーションを繰り返すことによって近似的に解を求めることができる方法として広く適応されている。

<メトロポリス法>

i ステップにおける系の配置を $r^N(i)$ とする。ランダムに動かした系の配置を $r_i^N(i)$ と表す。配置の変化に伴う全系のポテンシャルエネルギーの変化量 $\Delta\Phi$ を計算し、0~1 の範囲の一様乱数 ζ と次式で比較する。ここで、 $\beta = (k_B T)^{-1}$ とし、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度とする。

$$\zeta \leq \exp(-\beta\Delta\Phi) \quad (1)$$

(1)式が成り立てば、 $r_i^N(i)$ を次のステップでの配置 $r^N(i+1)$ として採用する。これを十分多数回繰り返すと多数の配置が統計的にはボルツマン因子に比例して出現するようになるので、確率的方法で物理量の熱平衡状態での平均値を近似的に求めることができる。

<平均二乗変位と自己拡散係数>

時間 t の間に分子が Δr 変化したとすると、変位の二乗平均と自己拡散係数 D の間には次の式が成り立つ。

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = 6Dt + a \quad (2)$$

ここで a は定数とする。

3.[シミュレーション条件と方法]

セルの中に FCC を作りメトロポリス法を実行させる。また同時に分子配置グラフィックスを見るための座標ファイルを作成する。圧力を計算する際、計算全体の平均を採用せず、後半部分の平均を採用して計算した。

モンテカルロでの計算が終了したら、モンテカルロで使われた変数及び計算結果を読み込んで平均二乗変位を計算する。

基本セルに含まれる分子数を NSP として、NSP 回の試行を 1MC ステップと呼ぶことにする。今回の実験では MC ステップ数を 10000、分子数(NSP)を 108 として、気体・液体・固体について計算した。

簡単にまとめた流れ図を以下に示す。

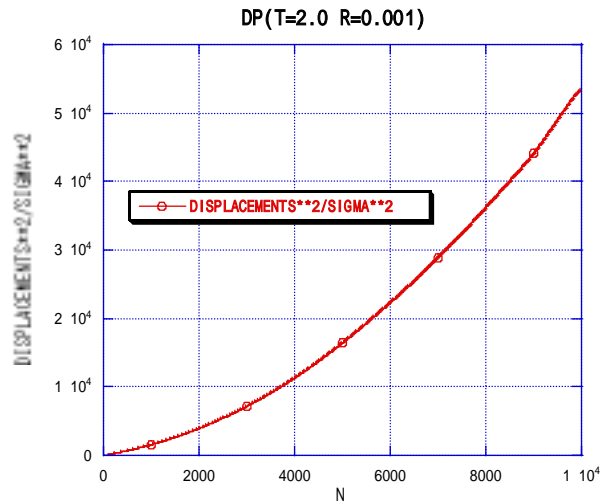
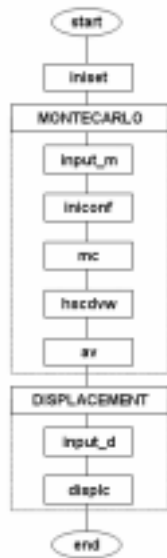


図.2 気体の平均二乗変位

図.2 は 1MC ステップあたりの平均二乗変位を示したグラフである。一般的な気体の平均二乗変位の図を示していることがわかる。

4.【解析】

表.1 (k はボルツマン定数)

State	Vapor
Temperature(/k)	2.0000
Density(⁻³)	0.0010
Delta()	1.1225
EPAV()	-0.7285
VIRAV()	-0.6719
Pressure(/ ⁻³)	0.0020

表.1 は気体の計算結果と、計算に使った主な変数の値を示した。参考文献[2]の値と比較してみた所、かなり等しい値を示している。

表.2 (k はボルツマン定数)

State	Solid
Temperature(/k)	0.1000
Density(⁻³)	1.0000
Delta()	0.1122
EPAV()	-885.6340
VIRAV()	-967.7565
Pressure(/ ⁻³)	-3.0112

表.2 は気体の計算結果と、計算に使った主な変数の値を示した。

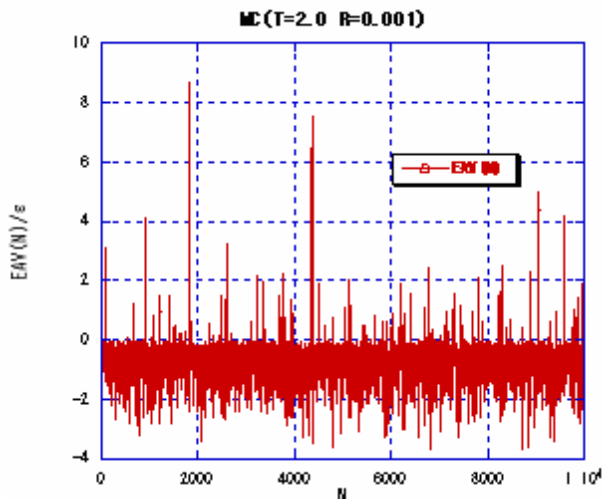


図.1 気体のエネルギー分布

図.1 は 1MC ステップあたりのエネルギー平均値である。このグラフを見るとおよそ 200 ステップ程度でエネルギーが収束していることがわかる。

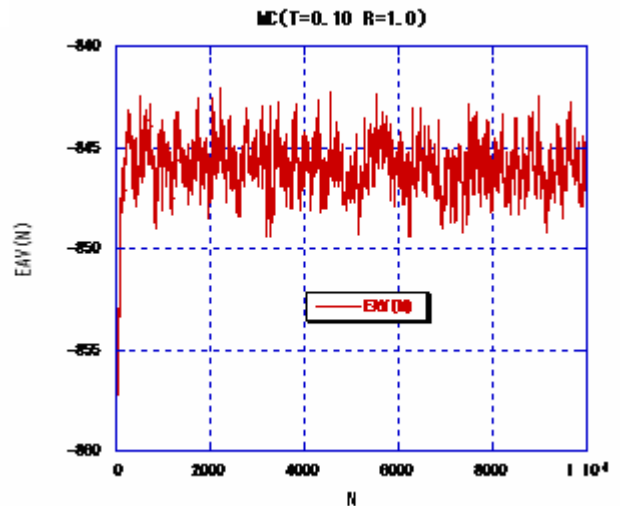


図.3 固体のエネルギー分布

図.3 は 1MC ステップあたりのエネルギー平均値である。このグラフを見るとおよそ 500 ステップ程度でエネルギーが収束していることがわかる。

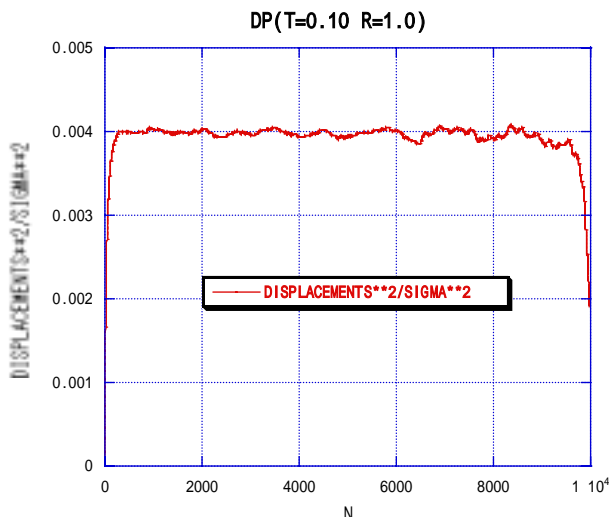


図.4 固体の平均二乗変位

図.4 は 1MC ステップあたりの平均二乗変位を示したグラフである。一般的な固体の平均二乗変位の図を示していることがわかる。10000 ステップ付近で図が急激に変化しているのは、この領域におけるサンプル量の少なさが原因であると考えられる。

表.3 (k はボルツマン定数)

State	Liquid
Temperature(/k)	1.4300
Density (\AA^{-3})	0.6500
Delta()	0.1296
EPAV()	-458.0718
VIRAV()	103.6414
Pressure(/ \AA^{-3})	1.1224

表.3 は液体の計算結果と、計算に使った主な変数の値を示した参考文献[2]の値と比較してみた所、多少の誤差が出たもののある程度等しい値を示している。

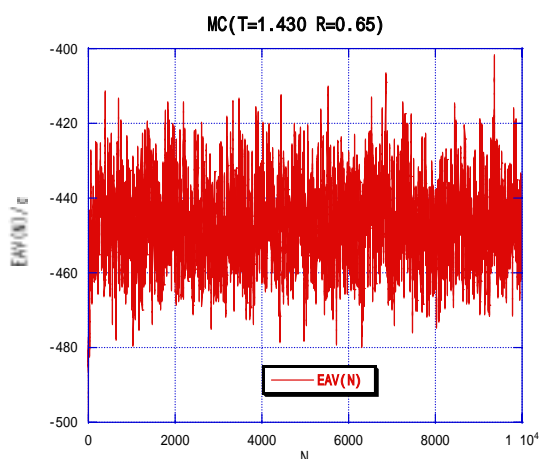


図.5 液体のエネルギー分布

図.5 は 1MC ステップあたりのエネルギー平均値である。このグラフを見るとおおよそ 100 ステップ程度でエネルギーが収束していることがわかる。

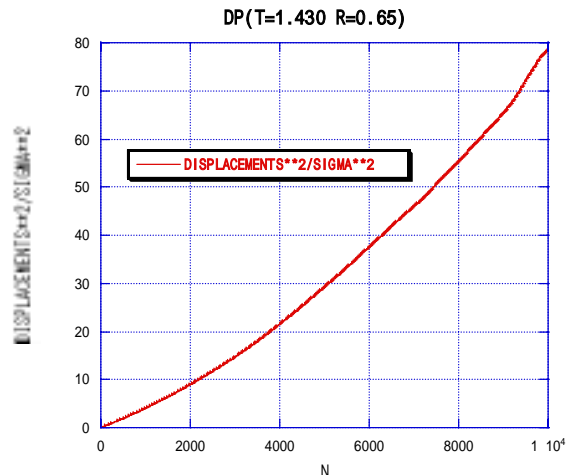


図.4 は 1MC ステップあたりの平均二乗変位を示したグラフである。一般的な液体の平均二乗変位の図を示していることがわかる。

5.[結言]

まず、初期配置からランダムに選んだ分子をランダムに変位させて、系のエネルギー変化を計算する。もし、エネルギーが減少したらこの試行で得られた配置を今回のステップでの分子配置として採用する。他方、エネルギーが増加したら、エネルギー変化を使い与えられた温度に対応したボルツマン因子と(0,1)の一樣乱数と比較し、乱数よりボルツマン因子の方が大きければやはり、試行で得られた分子配置を採用する。小さいときはこの試行で得られた分子配置は採用しないで、元の分子配置を今回のステップの分子配置をする。この操作を 100 万回程度続けると熱平衡状態が得られる。

平衡状態で求める物理量は圧力とポテンシャルエネルギーの平均値である。圧力はピリアル定理に基づき、理想気体項にピリアル項の平均値決まる相互作用項を加えて計算した。ピリアル項のチェックのために、低温における面心立方格子固体のポテンシャルエネルギーの体積依存性と圧力の体積依存性を比較した。

さらに分子シミュレーションで通常使われる周期境界条件での分子座標以外に、この条件を仮定しない座標系での座標ファイルを記録保存することとした。この際、分子動力学法と同様に分子系の重心が移動しないように補正したものを記録した。この座標から平均二乗変位を計算した。時間との関連付けは、分子の変位と与えられた温度における平均移動距離を対応付けて行った。

参考文献

- [1]片岡洋右,"分子動力学法とモンテカルロ法", 講談社.
- [2]J. J. NICOLAS and K. E. GUBBINS and W. B. STREETT," Equation of state for the Lennard-Jones fluid", Molecular Physics Vol.37 pp.1428, 1979.
- [3]上田洋輔,"レプリカ交換法による長鎖状分子のモンテカルロシミュレーション",法政大学修士論文,2003.
- [4]Y. Kataoka and M. Fujita," An Equation of state for the Self-Diffusion Coefficient in Lennard-Jones Fluid Derived by Molecular Dynamics Simulation", Bulletin of the Chemical Society of Japan Vol.68 pp152, 1995.

キーワード.

モンテカルロシミュレーション、メトロポリス法、Lennard-Jones 系、平均二乗変位.

Summary.

Monte Carlo Simulation of Lennard-Jones Molecular System

Tomofumi Maruyama
Graduate School, Hosei University

Yosuke Kataoka
Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

The program of the Monte Carlo simulation of a Metropolis method was developed on Lennard-Jones molecular system. The initial configuration was FCC structure. The vapor, liquid, solid and cluster phases were simulated by the periodic boundary condition. The self-diffusion coefficient was estimated by the mean square displacement with some assumption on the average displacement.

Keywords.

Monte Carlo Simulation, Metropolis Method, Lennard-Jones Molecular System, Displacement