

Excel VBA による分子動力学

Molecular Dynamics by Excel VBA

片岡 洋右¹⁾ 山田 祐理^{2) 3)}

Yosuke Kataoka, Yuri Yamada

¹⁾ 法政大学生命科学部環境応用化学科

²⁾ 東京電機大学理工学部共通教育群

³⁾ 法政大学情報メディア教育研究センター

Molecular dynamics program is developed by Excel VBA for Lennard-Jones system. Micro canonical and canonical ensemble is available. Thermodynamic properties, pair correlation function, mean square displacement and auto correlation function of velocity are calculated.

Keywords : Molecular Dynamics, Lennard-Jones System, Thermodynamic Properties, Pair Correlation Function, Mean Square Displacement

1. はじめに

分子動力学(MD)の入門のために、初等的な方法で分子動力学法のプログラムを開発する。プログラム言語は手近なExcel VBAとする。分子モデルは簡単のために球形分子に対する Lennard-Jones 相互作用系とする。プログラムを含むワークシート^[1]を添付するので、これを利用してプログラムを走らせてみる事ができる。Excel VBA の知識があればプログラムを修正することもできる。

2. 分子動力学法

分子集団について古典力学による運動方程式を解いて、位置ベクトル、速度、ポテンシャルエネルギー、ビリアルなどの時間依存性から、熱力学量・分子レベルの構造・動的性質の平均的性質を求めるものである。分子動力学法によるシミュレーションの方法については書籍^[2]に解説を譲る。本論文では、とくには速度を制御しないマイクロカノンカルアンサンブルに相当する NEV 法と、速度を制御して望みの温度に保つ NTV 法だけを扱う。

3. 相互作用関数と換算変数

簡単のために次の 12-6 Lennard-Jones 相互作用^[3]を仮定する。

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

ここで r は分子間距離で変数である。 ϵ はエネルギーの次元を持つ定数で、ポテンシャルの谷の深さを表す。また σ は分子直径に相当する。これらをエネルギーおよび長さの単位として利用し、他の力学的変数や熱力学量などの物理量を換算して無次元量とする。たとえば時間 t と温度 T は

$$t^r \equiv t / \tau, \quad \tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}} \quad (2)$$

$$T^r \equiv T / (\epsilon / k) \quad (3)$$

とする。 m は分子の質量、 k はボルツマン定数である。プログラムの中ではこれらの換算変数を用い、添え字 r は省略する。

4. 周期境界条件と相互作用のカットオフ

数百個の分子で分子系の巨視的性質を調べるために、周期境界条件^[2]を適用する。本プログラムでは立

方体の基本セルを使用し、これに周期境界条件を適用する。この状況を簡単のために二次元の図で説明すると Fig. 1 のようになる。Fig. 1 において赤枠で囲まれた部分を基本セルとする。この部分は上下左右前後に同じ分子配置のセル(イメージセルと呼ぶ)が続いている構造をとるとするのが周期境界条件である。

このように分子を無限に配置しているので、相互作用エネルギーと力の計算において、遠く離れた分子も考慮すると計算量は爆発的に増える。そこでたとえば基本セルの頂点付近にある分子を中心に考えてこの分子から最も近くにある相手分子は青線の枠に囲まれた部分に含まれるもののみである。イメージセル内の分子のうち、このように最も近い相手の分子のみとの間の相互作用を計算する方法を minimum image convention^[4] と呼ぶ。本プログラムはこの方法を採用している。

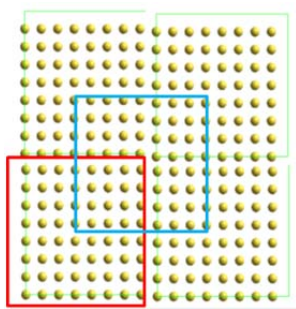


図 1 周期境界条件と最小イメージ法

Fig.1 Periodic boundary condition and minimum image convention

5. 運動の解き方

古典力学の運動方程式を式(4)のように書く。質量を m 、速度を v 、時間を t 、力を f と書く。三次元における変数のうち、ここでは簡単のため x 成分のみを記す。

$$m \frac{dv_x}{dt} = f_x \quad (4)$$

第 1 ステップでは初期条件として与えられる初期座標 $x(1)$ 、初期速度 $v_x(1)$ と初期時刻での分子配置から計算される加速度 $a_x(1)$ を用いて次のように時間刻み dt 後の座標 $x(dt)$ を予測する。

$$x(dt) = x(1) + v_x(1)dt + \frac{1}{2}a_x(1)(dt)^2$$

$$\Delta x(1) = v_x(1)dt + \frac{1}{2}a_x(1)(dt)^2 \quad (5)$$

時刻が t である一般のステップでは次の式で dt 後の座標 $x(t+dt)$ を書く。

$$\Delta x(t+dt) = \Delta x(t) + a_x(t)(dt)^2$$

$$x(t+dt) = x(t) + \Delta x(t+dt) \quad (6)$$

また速度 $v_x(t)$ は次の式から計算する。

$$v_x(t) = \frac{(\Delta x(t+dt) + \Delta x(t))}{2dt} \quad (7)$$

6. プログラムの構造

Fig. 2 にフローチャートを示した。

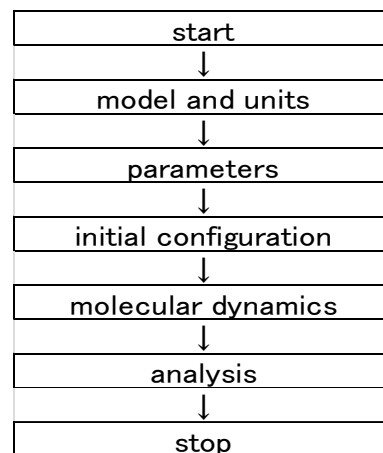


図 2 フローチャート

Fig. 2 Flowchart.

7. プログラムの確認

全力学的エネルギーが保存されているかを調べる。この量はハミルトニアンと呼ばれる。時間刻みを変えたときハミルトニアンとその根平均二乗偏差 (rmsd) を Fig. 3 に示した。このグラフから時間刻みは $dt = 0.01$ と選ぶのが良いと分かる。

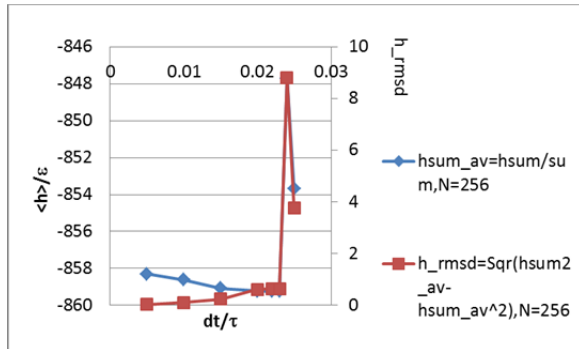


図3 ハミルトニアン の平均値と根平均二乗偏差
Fig. 3 Average of Hamiltonian and *rmsd* vs. *dt*

8. 計算条件の設定法

sheet1 に入力データの説明がある."設定条件の数値をワークシート C 列の C5,C6・・・に入力してください"とあるようにこのセルに、温度、数密度などを入力する.固体、液体、気体の典型的なシミュレーションのための設定値を Table 1 に示した.

表 1 気体、液体、固体の典型的な入力データ
Table 1 Typical input data for gas, liquid or solid.

| | Gas | Liquid | Solid |
|---------------|-------|--------|-------|
| Temp | 1.5 | 0.7 | 0.1 |
| numberDensity | 0.001 | 0.6 | 1 |
| delta | 0.3 | 0.1 | 0.001 |

9. 走らせ方と結果の読み方

Excel のタブに「開発」が見当たらない場合は、Excel の「オプション」から「リボンのユーザ設定」で「メインタブ」の中で「開発」にチェックを入れる.つぎに開発タブを開き、「マクロのセキュリティ」を選択する.「VBA プロジェクト オブジェクトモデルへのアクセスを信頼する」にチェックを入れる.

「開発」ついで「マクロ」から「MainMD」を選択し実行する.N=256 の系では 10 分程度かかる.途中「応答なし」の表示が出るが最低 10 分は待つべきである.正常終了では sheet4 に Fig.4 のような表示がなされる.異常終了の場合もその旨書かれる.異常終了の原因として多いのは時間刻み幅が大き過ぎる場合である.使用したバージョンは Office14 である.

| | |
|------------------------------------|--|
| Start at | |
| 2014/12/27 14:25 | |
| Stop at | |
| 2014/12/27 14:34 | |
| Please see sheet1 | |
| length of the basic cell = 7.52829 | |
| Normal end | |

図 4 正常終了
Fig. 4 Normal end.

他の原因としてはセルサイズが小さすぎる場合である.

主な結果は sheet1 に示される.例としてハミルトニアン の時間経過を簡潔に表した図を Fig.5 に示す.

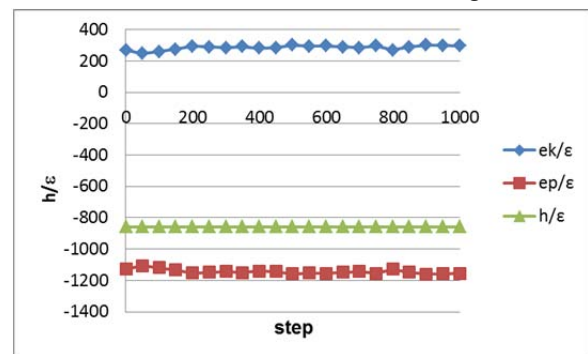


図 5 運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーおよびハミルトニアン のモニター図

Fig.5 Monitor of kinetic energy, potential energy and Hamiltonian.

また Fig.6 には速度自己相関関数 $c(t)$ ^[5] と平均二乗変位 $msd(t)$ ^[2] を示した.平均二乗変位が時間の一次関数になっており、液体における分子の拡散の特徴が現れている.この図では長時間の領域では積算数が不足しているため、最初の 25% 程度の領域の結果を使用するのが望ましい.

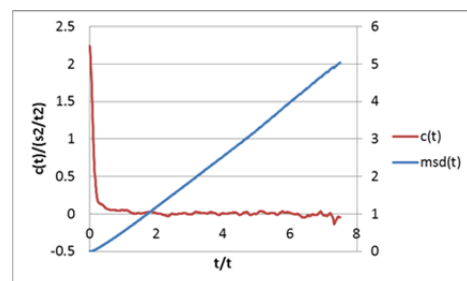


図 6 速度自己相関関数と平均二乗変位の時間変化
Fig.6 Autocorrelation function of velocity $c(t)$ and mean square displacement $msd(t)$ vs. time.

さらに速度自己相関関数の振動数スペクトル^[5]を

Fig.7に示した.スペクトルを求める際に $c(t)$ を周期関数に拡張しているため、Fig.7の右側のピークが現れている.この図でも振動数が小さい領域のみを使用する.

これらから求められた自己拡散係数は sheet1 に表示される.その出力例を Fig.8 に示した.

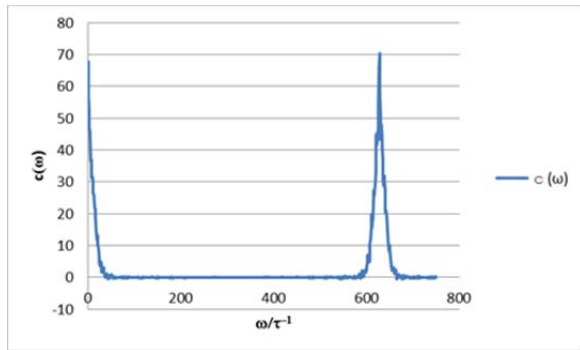


図 7 速度自己相関関数の振動数スペクトル

Fig.7 Frequency spectrum of autocorrelation function of velocity.

| | | |
|---------------|-----------------|---|
| D= | 0.124779 | =Self-diffusion coefficient by $c(t)=D$ by Correlation = $\text{sum}c * dt / 3$ in units of σ^2 / τ |
| selfD= | 0.112708 | =Self-diffusion Coefficient by $\text{msd}=\text{selfD}$ in units of σ^2 / τ |

図 8 自己拡散係数

Fig. 8 Diffusion coefficient

sheet2 には二体相関関数と積算配位数が書かれる.この他の結果の読み取り方や使用方法については、別論文^[6]を参照できる.

また Excel VBA には多数の書籍が出版されている.例えば入門書に文献^[7]がある.プログラムを読んで改良するときに役立つ.

Lennard-Jones パラメータ ϵ, σ の値を特定すると、現実の分子系を球形近似して表すことができる^[3,8].

Lennard-Jones 系における相図を参考にすると、気体・液体・固体をシミュレーションするための温度と密度を知ることができる^[9].

本プログラムは片岡の著書^[10]に基いている.

本研究は法政大学情報メディア教育研究センターのプロジェクトとして行われた.

参考文献

- [1] NTVLiquidN=256.xlsm
- [2] 岡崎進、吉井範行、”コンピュータ・シミュレーションの基礎” (第 2 版), 化学同人, 2011 年
- [3] P. Atkins and J. de Paula, 千原秀明、中村亘男訳、”アトキンス物理化学” 第 8 版、東京化学同人 2009 年
- [4] M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [5] 上田顕、”コンピュータシミュレーション”、朝倉書店 1990 年
- [6] 片岡洋右、山田祐理, J. Comput. Chem. Jpn. **14**, 18 (2015).
- [7] 寺坂宏一、化学系学生のための Excel VBA 入門、コロナ社 2009 年
- [8] F. Cuadros, I. Cachadiña and W. Ahamuda, Molec. Engineering, **6**, 319 (1996).
- [9] Y. Kataoka and Y. Yamada, J. Comput. Chem. Jpn., **13**, 130 (2014).
- [10] 片岡洋右、分子動力学法とモンテカルロ法、講談社、1994 年