

Mathematica による分子動力学

Molecular Dynamics by Mathematica

山田 祐理¹⁾²⁾ 片岡 洋右³⁾

Yuri Yamada, Yosuke Kataoka

¹⁾ 東京電機大学理工学部共通教育群

²⁾ 法政大学情報メディア教育研究センター

³⁾ 法政大学生命科学部環境応用化学科

Molecular dynamics (MD) program for Lennard-Jones system is developed using *Mathematica*. Periodic boundary conditions and minimum image convention are adopted on cubic cell. Microcanonical or canonical ensemble MD simulation is available. Thermodynamic properties, particle trajectory, system configuration, velocity autocorrelation function, mean square displacement, and self-diffusion coefficient are calculated.

Keywords : *Mathematica*, Molecular Dynamics, Lennard-Jones System, Mean Square Displacement, Velocity Autocorrelation Function, Self-Diffusion Coefficient

1. はじめに

分子シミュレーションの一手法である分子動力学 (*molecular dynamics*; MD) 法は, 多数の原子や分子が集まった粒子系について運動方程式を解き, 粒子個々の運動を明らかにする。我々は, MD への入門のために, Wolfram *Mathematica*^[1] を用いた簡便なプログラムを開発した。

本プログラムでは, Lennard-Jones 12-6 ポテンシャル関数に従う分子系に対して, 立方体セルを用い, ミクロカノニカル (*NEV*) またはカノニカル (*NVT*) アンサンブルでの MD 計算が可能である。添付した *Mathematica* ノートブック^[2] を用いて, 実際に MD を走らせてみる事ができる。本プログラムが, 分子動力学プログラムの構造を理解する一助になることを期待する。

2. 分子動力学 (MD) 法^[3-5]

MD では, 多数の原子や分子が集まった粒子系について, 古典力学に基づいて粒子個々の運動方程式を解く。しかし多体系の運動方程式は解析的には解けないので, 数値積分に頼ることになる。MD の方法の詳細については書籍^[3-5] に解説を譲り, 本稿で

はごく基本的な部分を述べるにとどめる。

2.1 運動方程式の数値積分

古典力学に従い, 粒子系における i 番目の粒子の運動方程式は以下のように書ける。

$$F_i = m \frac{d^2}{dt^2} r_i = m \frac{d}{dt} v_i = m a_i. \quad (1)$$

m は粒子の質量, t は時刻, F , r , v および a はそれぞれ力, 位置, 速度および加速度を表す。

本プログラムでは, 粒子系の運動方程式の数値積分に Verlet 法を用いる。任意の時刻 t における位置を $r_i(t)$ などと書くと, t より時間刻み Δt だけ後の時刻における位置と速度は次のように書ける。

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + a_i(t)(\Delta t)^2, \quad (2)$$

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (3)$$

なお, 初期時刻 $t = 0$ においてのみ, $v_i(0)$ は初期温度に基づいた値 (次節参照) を用い, 位置は

$$r_i(0 + \Delta t) = r_i(0) + v_i(0)\Delta t + \frac{a_i(0)(\Delta t)^2}{2}, \quad (4)$$

で求める。粒子同士が接近しすぎて大きな力が働くと, 計算が破綻するので, Δt は十分に小さくする必要はある。

2.2 系の温度制御

最も基本的な MD 計算では、系を構成する粒子数 N 、全エネルギー E および体積 V が一定に保たれる。即ち、このとき系はミクロカノニカル (NEV) アンサンブルを構成する。これに対して、系の温度 T や圧力 p を制御する種々の方法を取り入れることで、カノニカル (NVT) アンサンブルや等温等圧 (NTP) アンサンブルなどによる MD を行うことができる。

本プログラムでは簡便の為に、 NEV および NVT アンサンブルのみを取り扱う。 NVT 計算における系の温度制御には、以下に述べる速度スケールリング法を用いる。

系を構成する粒子の運動エネルギーの和は、系の温度 T に比例する。

$$\frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 \propto T. \quad (5)$$

従って、運動エネルギーから求められる T が設定温度 T_0 と異なる場合、全粒子について v を $(T_0/T)^{1/2}$ 倍すれば、 T が T_0 にスケールされる。本プログラムでは、 NVT 計算の全ステップでこのスケールリングを行っている。

2.3 相互作用関数と換算変数

本プログラムでは、球対称の無極性分子を想定した相互作用関数のひとつである Lennard-Jones (LJ) 12-6 ポテンシャルを扱う。 i 番目と j 番目の粒子の間の距離が $r_{ij} (= |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ であるとき、両者の間に働くポテンシャルエネルギー u_{ij} は次のように書かれる。

$$u_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (6)$$

ϵ および σ は、それぞれエネルギーと長さの次元を持つパラメータである。MD ではこれらのパラメータを用いて、さまざまな物理量を無次元化して扱うことが広く行われている。本プログラムでもそれに倣い、次のように無次元化を行う。

$$\begin{aligned} \text{エネルギー} / \epsilon, \quad \text{長さ} / \sigma, \quad \text{温度} / \epsilon k^{-1}, \\ \text{圧力} / \epsilon \sigma^{-3}, \quad \text{数密度} / \sigma^{-3}, \quad \text{時間} / \tau. \end{aligned} \quad (7)$$

ただし k はボルツマン定数、 $\tau = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$ で、 m は LJ 粒子の質量である。たとえば、代表的な希ガスであるアルゴンの LJ パラメータは $\epsilon k^{-1} = 119.8 \text{ K}$ 、 $\sigma = 0.3405 \text{ nm}$ ^[3] といった値が知られており、また分子量は 39.95 なので、 $\epsilon \sigma^{-3} = 41.9 \text{ MPa}$ 、 $\tau = 2.16 \text{ ps}$ となる。

粒子系全体のポテンシャルエネルギー U は、(6) の二体間ポテンシャルの和で表される。

$$U = \sum_i \sum_{j>i} u_{ij}. \quad (8)$$

2.4 周期境界条件および相互作用のカットオフ

MD で扱える粒子数は、巨視的な系には遠く及ばない。また、粒子が MD セルの壁と相互作用すると、特に粒子数の小さい系では、バルクな系との違いが顕著になる。これを回避するために、MD では通常周期境界条件が適用される。

図 1 に周期境界条件の模式図を示した。中央にある MD 基本セルに対して、その周りに自身のコピー (イメージセル) が無限に連なっていると考える。粒子がセルから外に出て行っても、同時にその粒子のコピーが反対側の壁から入ってくる。この方法により、限られた粒子数でバルクな系を模倣ことができ、また壁の存在も排除される。

周期境界条件により、基本セル内の或る粒子に対して相互作用する相手粒子の数は無限となる。しかし、(6) から分かる通り、距離 r_{ij} が大きくなると相互作用の大きさは 0 に漸近していく (これは他のタイプの分子間相互作用でも同様である) ので、MD ではある距離以遠の相手粒子との相互作用は無視する。これを相互作用のカットオフと呼ぶ。本プログラムでは、 r_{ij} が立方体セルの長さの半分を超えない範囲についてのみ、相互作用を計算した。これも図 1 に示した。

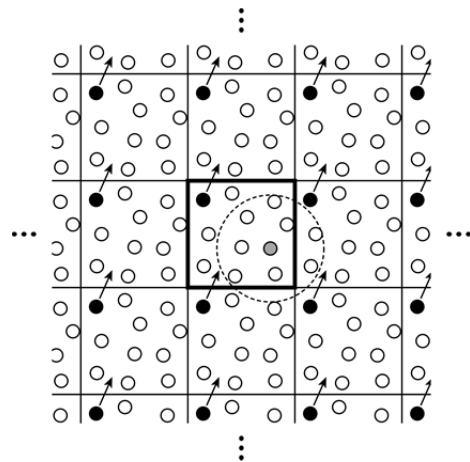


図 1. 周期境界条件および相互作用のカットオフ
Fig. 1 Periodic boundary condition and interaction cutoff.

3. MD プログラム

MD プログラムの開発には *Mathematica* ver. 9 を用いた。プログラムは書籍 (片岡, 1994)^[3] を元にして、*Mathematica* の機能に合わせて修正を加えた。プログ

ラムの構造は図2に示す通りである。詳しくは、添付するノートブック^[2]を精読されたい。

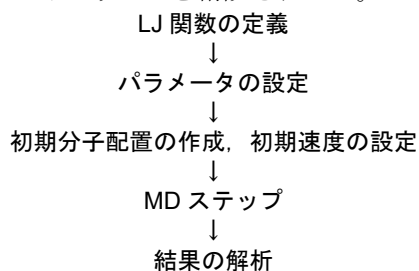


図2. 分子動力学シミュレーションの流れ

Fig. 2 Procedure of molecular dynamics simulation.

3.1 初期粒子配置と計算条件

MDセルの形は立方体に限定する。まず面心立方(fcc)構造の単位格子を用意し、これを三次元方向にそれぞれ nfcc 個積み重ねる。 nfcc は、プログラム内で自由に設定できる変数である。ひとつの fcc 単位格子には四つの粒子が含まれるので、MD セルに含まれる粒子数 nsp は次のように決まる。

$$\mathit{nsp} = 4 \times \mathit{nfcc}^3 \quad (9)$$

こうして作った fcc 格子セルに対して、粒子の座標をそれぞれランダムに変位させた状態を、MD セルの初期配置とする。図3に初期配置の例を示した。

粒子数を nfcc で指定するほか、数密度 $\mathit{numberDensity}/\sigma^{-3}$ 、温度 (NEV 計算においては初期温度) $\mathit{temp}/\epsilon k^{-1}$ 、MD ステップ数 nstep 、計算時間刻み dt/τ などをプログラム中で指定する。

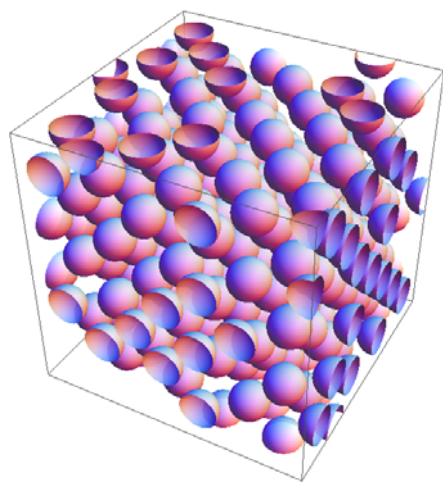


図3. $\mathit{nfcc} = 4$, $\mathit{numberDensity} = 0.6 \sigma^{-3}$ における初期配置の例

Fig. 3 An example of initial configuration.

4. 計算例

液体と考えられる状態の MD 計算例を以下に示す。

設定値 $\mathit{nfcc} = 4$, $\mathit{nsp} = 256$, $\mathit{numberDensity} = 0.6 \sigma^{-3}$, $\mathit{temp} = 1 \epsilon k^{-1}$, $\mathit{nstep} = 1000$, $\mathit{dt} = 0.01 \tau$ は共通とし、NEV と NVT の計算をそれぞれ行った。初期配置は図3と同様である。

4.1 熱力学量の時間発展

NEV 計算と NVT 計算の比較のため、一粒子あたりのハミルトニアン (運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和; 本プログラムでは全エネルギーに相当する) および系の温度の時間発展を図4に示した。NEV ではハミルトニアンが、NVT では温度が保存されているのが分かる。プログラム中では、これらの他に運動エネルギー、ポテンシャルエネルギー、圧力などが出力される。

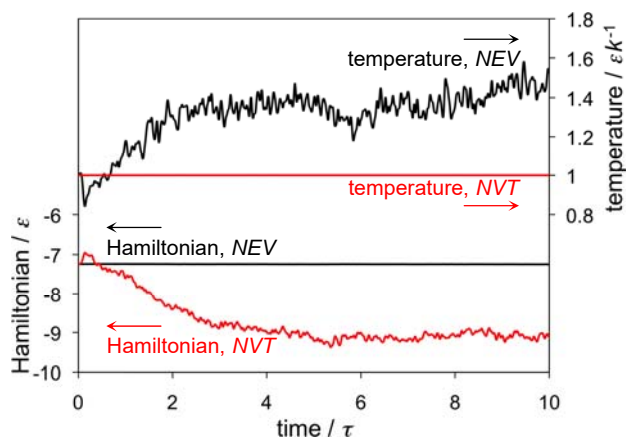


図4. 粒子あたりのハミルトニアンおよび温度の時間発展

Fig. 4 Time development of Hamiltonian per particle and temperature of the system.

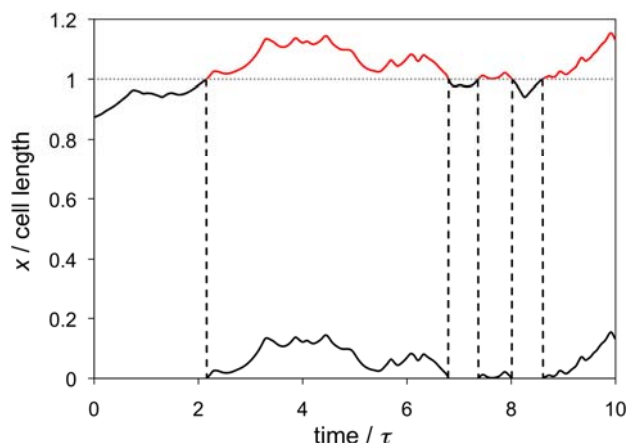


図5. ある粒子の x 座標の時間発展

Fig. 5 Time development of x -coordinate of a particle.

4.2 粒子の軌跡

以下、結果はすべて NEV 計算のものを示す。NVT

計算においても、結果は大きくは変わらない。

図5に粒子の x 座標の変化の例を示した。縦軸は、立方体基本セルの一辺の長さを単位としている。周期境界条件により、セルからはみ出した座標($x > 1$ の部分)がセル内に戻されているのが分かる。

4.3 構造

図6に最終配置の例を示した。図3の初期配置に比べて、粒子の構造が乱れて液体的であることが分かる。

系の構造を具体的に知る手がかりとして、二体相関関数、動径分布関数などと呼ばれる分布関数が用いられる。本稿では割愛するが、プログラム中では出力される。

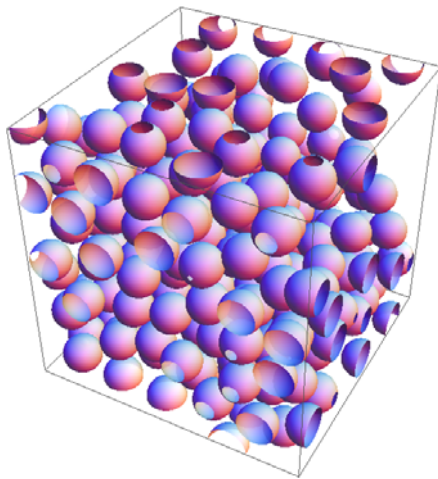


図6. $nfcc = 4$, $numberDensity = 0.6 \sigma^{-3}$, $temp = 1 \epsilon k^{-1}$ における最終配置の例

Fig. 6 An example of final configuration.

4.4 自己拡散係数

自己拡散係数 D は、系を構成する粒子の動的性質を示す因子のひとつである。粒子が活発に動き、ある時刻における位置と、別の時刻における位置との間に関連が薄いほど、 D は大きくなる。 D は、速度自己相関関数 (velocity autocorrelation function; VAF) $\langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle$ および平均二乗変位 (mean square displacement; MSD) $\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle$ に対して、次の関係が成り立つことが知られている。

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle dt \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

図7に、MD計算から得られたVAFおよびMSD

を示した。(10)より、 D を求めるには、VAFを積分するか、MSDの傾きを求めればよいことが分かる。そうして計算した D はそれぞれ次のようになり、互いに良く一致した。

$$\begin{aligned} \text{VAFより: } D &= 0.127 \sigma^2 \tau^{-1}, \\ \text{MSDより: } D &= 0.120 \sigma^2 \tau^{-1}. \end{aligned} \quad (11)$$

この値も、図6と同様に液体の状態を示唆する。

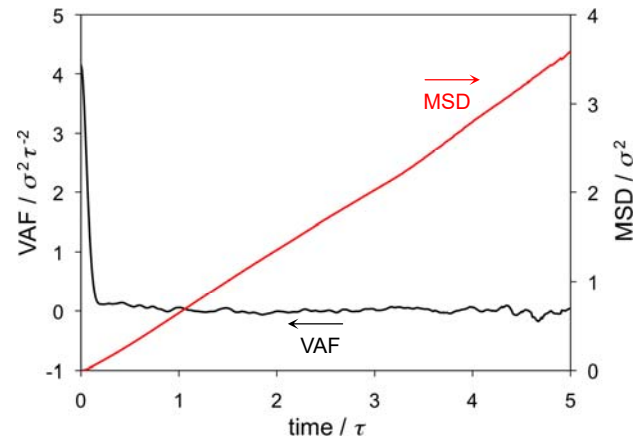


図7. 速度自己相関関数および平均二乗変位

Fig. 7 Velocity autocorrelation function and mean square displacement.

5. 課題

本プログラムは構造を分かり易くするため、アルゴリズム面で若干の無駄を含んでおり、計算にたいへん時間がかかる。今後、プログラムの平易さはできるだけ保ちつつ、計算速度を上げていくことを試みる。

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、東京電機大学および法政大学の計算機資産を用いて行われた。

参考文献

- [1] *Mathematica*, Wolfram Research, Inc., Champaign, IL (1988-2014).
- [2] 3DLJMD.nb, https://www.media.hosei.ac.jp/bulletin_archives/vol29_04/3DLJMD.nb
- [3] 片岡洋右, “計算化学シリーズ 分子動力学法とモンテカルロ法”, 講談社サイエンティフィック (1994).
- [4] 上田顯, “分子シミュレーション -古典系から量子系手法まで-”, 裳華房 (2003).
- [5] 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] 分子のミクロな性質を解明するために”, 化学同人 (2011).