

# 3

「分子動力学シミュレーション」

神山 新一

佐藤 明 著

(朝倉書店 1997)

## 分子動力学法

分子動力学法は、系を構成する粒子の運動方程式を時間について離散化し、それらの方程式を連立して解いて粒子の運動を追跡していく方法<sup>1-3)</sup>である。ニュートンの運動方程式はエネルギー保存則を満足する。したがって、熱力学的平衡状態を対象としたシミュレーションの場合には、小正準集団に対してのみ適用できる。他の統計集団を対象とする場合には、後に示すような、ニュートンの運動方程式とは別の運動方程式を用いなければならない。一方、工学的に重要な非平衡な現象をシミュレートする場合には、ニュートンの運動方程式(定エネルギー分子動力学)を用いればよい。

以下においては、まず各種統計集団に対する分子動力学を示し、それからニュートンの運動方程式の種々の分子動力学アルゴリズムを示す。その後それらのアルゴリズムに対して、実際にシミュレーションを行って調べた安定性や精度面の特徴を示す。なお、取り扱いの簡単化のために、ここでは球状粒子を仮定し、粒子の回転運動を考慮する必要はないものとする。もう少し複雑な非球形分子の分子動力学法は第6.1節で論じる。

### 3.1 各統計集団に対する分子動力学

#### 3.1.1 定エネルギー分子動力学

系のエネルギーが保存される小正準集団や非平衡状態に対するシミュレーションに際しては、ニュートンの運動方程式が用いられる。この場合、定エネルギー分子動力学(constant energy MD, microcanonical ensemble MD, NVE MD)と呼ばれる。粒子 $i$ の位置ベクトルを $r_i$ 、粒子 $i$ に作用する力を $f_i$ とすれ

ば、ニュートンの運動方程式は次のように書ける。

$$m \frac{d^2 r_i}{dt^2} = f_i \quad (3.1)$$

速度ベクトル $v_i$ は位置の微分から、

$$v_i = \frac{dr_i}{dt} \quad (3.2)$$

もし、外力が作用しなければ、系の運動エネルギーや運動量および角運動量が保存されることは、ニュートン力学の教えるところである。しかしながら、第4章で述べるように、シミュレーションでは一般に有限のシミュレーション領域を設定し、境界の影響を少なくするために周期境界条件を用いるので、必ずしもこれらの量が保存されるとは限らない。圧力的によく用いられる立方体のシミュレーション領域では、系の運動エネルギーと運動量は保存されるが、角運動量は保存されないことに注意されたい。

ここで後の議論の都合上、ニュートンの運動方程式をラグランジュの運動方程式とハミルトンの正準方程式から示す<sup>3)</sup>。粒子間力および系に作用する力がすべて保存力である場合の保存系を考える。粒子の位置ベクトルと速度ベクトルを代表して $q$ と $\dot{q}$ で表し、ラグランジュ関数(ラグランジアン)を $L(q, \dot{q})$ とすれば、 $L$ は運動エネルギー $K$ とポテンシャル・エネルギー $U$ より次のように定義される。

$$L = K - U \quad (3.3)$$

保存系に対するラグランジュの運動方程式は、ホロノームな拘束条件(一般に $N$ 個の質点よりなる力学系の拘束が、位置ベクトル $r_i$ および時間 $t$ のみの関係として $\phi_k(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = 0$  ( $k = 1, 2, \dots$ )と表せるとき、ホロノームな拘束条件と呼ぶ。このように表せないものを非ホロノームな拘束条件と呼ぶ)に対して、

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (3.4)$$

となる。ここに、 $q_k$ および $\dot{q}_k$ はそれぞれ一般化座標および一般化速度を表す。ここで、 $q_k$ を直交座標系に取れば、式(3.4)は次のようになる。

$$m \ddot{r}_i = f_i \quad (3.5)$$

3. 時間  $t_{\min}$  後の粒子位置を求める
4. 該当する 2 粒子の衝突後の速度を求める
5. ステップ 2 の操作から繰り返す

### 3.2.2 Verlet アルゴリズム

時間きざみを  $h$  とすれば、ニュートンの運動方程式 (3.1) の 2 階の導関数を付録 A2 で示す 2 次精度の中央差分で近似すると、次のようになる。

$$r_i(t+h) = 2r_i(t) - r_i(t-h) + h^2 f_i(t)/m + O(h^4) \quad (3.80)$$

数式の簡素化のために時間ステップを上付き添字  $n$  で表すことにすると、式 (3.80) は、

$$r_i^{n+1} = 2r_i^n - r_i^{n-1} + h^2 f_i^n/m + O(h^4) \quad (3.81)$$

のように書ける。

速度は位置の時間微分を中央差分で近似した式 (A2.5) より得られる。すなわち、

$$v_i^n = (r_i^{n+1} - r_i^{n-1})/2h \quad (3.82)$$

出発値  $r_i^0$ ,  $r_i^1$  を適当に与えれば、式 (3.81) より粒子の位置を追跡していくことができる。これが Verlet アルゴリズム<sup>21)</sup>である。しかしながら、次に示すように、初期状態として粒子の位置と速度を与えることで、シミュレーションを開始することも可能である。式 (3.82) と (3.81) から  $r_i^{n-1}$  を消去すると、

$$r_i^{n+1} = r_i^n + hv_i^n + h^2 f_i^n/2m \quad (3.83)$$

この式で  $n=0$  とすれば、求める  $r_i^1$  が得られる。すなわち、

$$r_i^1 = r_i^0 + hv_i^0 + h^2 f_i^0/2m \quad (3.84)$$

計算アルゴリズムの主要部を示すと次のようになる。

1. 初期位置  $r_i^0$  および初期速度  $v_i^0$  を与える
2.  $r_i^1$  を計算する
3. 時間ステップ  $n$  の  $f_i^n$  を計算する

4. 時間ステップ  $(n+1)$  の  $r_i^{n+1}$  を計算する
5.  $(n+1)$  を  $n$  としてステップ 3 の操作から繰り返す

Verlet アルゴリズムは初期状態以外ではまったく速度を用いないで粒子を移動させることが特徴であり、そのために速度スケリング法が適用できないという性質がある。また、速度は式 (3.82) から得られるが、この式では微小時間間隔での位置の差を計算するので、桁落ちに注意しなければならない。さらに、式 (3.81) は誤差のオーダーが  $O(h^4)$  であることに注意されたい。

### 3.2.3 velocity Verlet アルゴリズム

velocity Verlet アルゴリズムは粒子の速度と位置を同じ時間ステップで評価できるように Verlet アルゴリズムを改良したものである<sup>22)</sup>。粒子の位置  $r_i^{n+1}$  と速度  $v_i^{n+1}$  をテイラー級数展開し、式 (3.1) を考慮すると、

$$r_i^{n+1} = r_i^n + hv_i^n + \frac{h^2}{2m} f_i^n + \frac{h^3}{6m} \frac{df_i^n}{dt} + O(h^4) \quad (3.85)$$

$$v_i^{n+1} = v_i^n + \frac{h}{m} f_i^n + \frac{h^2}{2m} \frac{df_i^n}{dt} + O(h^3) \quad (3.86)$$

式 (3.85) において  $h^3$  以上の項を無視し、式 (3.86) の 1 階微分を式 (A2.3) で示す前進差分で近似すると、次の式が得られる。

$$r_i^{n+1} = r_i^n + hv_i^n + \frac{h^2}{2m} f_i^n + O(h^3) \quad (3.87)$$

$$v_i^{n+1} = v_i^n + \frac{h}{2m} (f_i^{n+1} + f_i^n) + O(h^3) \quad (3.88)$$

計算アルゴリズムの主要部を示すと次のようになる。

1. 初期位置  $r_i^0$  および初期速度  $v_i^0$  を与える
2. 力  $f_i^0$  を計算する
3. 時間ステップ  $(n+1)$  の  $r_i^{n+1}$  を計算する
4. 時間ステップ  $(n+1)$  の  $f_i^{n+1}$  を計算する
5. 時間ステップ  $(n+1)$  の  $v_i^{n+1}$  を計算する
6.  $(n+1)$  を  $n$  としてステップ 3 の操作から繰り返す

# A2

## 差分公式

解析的な表現とは異なり、数値解析法では関数は離散的な変数値に対して与えられる。いま、変数 $t$ の関数 $f(t)$ を考えると、 $h$ を微小量とすれば、 $f(t+h)$ 、 $f(t-h)$ をテイラー級数展開して、

$$f(t+h) = f(t) + h \frac{df(t)}{dt} + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2 f(t)}{dt^2} + \frac{h^3}{3!} \frac{d^3 f(t)}{dt^3} + \dots \quad (\text{A2.1})$$

$$f(t-h) = f(t) - h \frac{df(t)}{dt} + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2 f(t)}{dt^2} - \frac{h^3}{3!} \frac{d^3 f(t)}{dt^3} + \dots \quad (\text{A2.2})$$

まず、式(A2.1)において、 $h^2$ 以上の項を無視すると、

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{f(t+h) - f(t)}{h} + O(h) \quad (\text{A2.3})$$

式(A2.2)から、

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{f(t) - f(t-h)}{h} + O(h) \quad (\text{A2.4})$$

このような方法で、微分値を代数式で近似することを差分近似 (finite-difference approximation) という。近似の精度は $h$ の何乗の項が省略されたかに依存し、式(A2.3)と(A2.4)は同精度の近似で、1次精度の近似である。式(A2.3)は $t$ の前方側の $(t+h)$ 点での $f$ の値を用いて近似しているので、これを前進差分、一方、式(A2.4)を後退差分という。

式(A2.1)から式(A2.2)を辺々引けば、次の中央差分近似が得られる。

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{f(t+h) - f(t-h)}{2h} + O(h^2) \quad (\text{A2.5})$$

この式は $O(h^2)$ の項が省略されているので、2次精度の近似であり、前進差分や後退差分よりも高精度の近似である。

2階微分の差分近似も、テイラー級数展開を用いて同様に求めることができる。結果だけを示せば、

$$\frac{d^2 f(t)}{dt^2} = \frac{f(t+h) - 2f(t) + f(t-h)}{h^2} + O(h^2) \quad (\text{A2.6})$$

$$\frac{d^2 f(t)}{dt^2} = \frac{f(t+2h) - 2f(t+h) + f(t)}{h^2} + O(h) \quad (\text{A2.7})$$

$$\frac{d^2 f(t)}{dt^2} = \frac{f(t-2h) - 2f(t-h) + f(t)}{h^2} + O(h) \quad (\text{A2.8})$$

となる。