

Lennard-Jones ポテンシャルの分子動力学シミュレーション

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 泉 聡志

2003-10-26

1 解析モデル

1.1 Lennard-Jones ポテンシャル

Lennard-Jones ポテンシャル ϕ は二つのパラメーター ($\varepsilon \cdot \sigma$) で表される。

$$\phi = \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \phi^{\alpha\beta} \quad (1)$$

$$\phi^{\alpha\beta} = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r^{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r^{\alpha\beta}} \right)^6 \right\} \quad (2)$$

ここで $r^{\alpha\beta}$ は粒子 α, β 間の距離である。原子 α に働く力を求めるためには、ヘルマン・ファイマン則に基づき、この式を原子 α の位置 x_i^α で微分する。

$$F_i^\alpha = \frac{\partial \phi}{\partial x_i^\alpha} = \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\partial \phi}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial x_i^\alpha} \quad (3)$$

ここで、

$$\frac{\partial \phi}{\partial r^{\alpha\beta}} = -12\varepsilon \left\{ 2 \left(\frac{\sigma}{r^{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r^{\alpha\beta}} \right)^6 \right\} \frac{1}{r^{\alpha\beta}} \quad (4)$$

$$\frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial x_i^\alpha} = \frac{r_i^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} (= -\frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial x_i^\beta}) \quad (5)$$

粒子 i の運動は次式で表される。

$$m \frac{dv_i^\alpha}{dt} = F_i^\alpha \quad (6)$$

$$\frac{dx_i^\alpha}{dt} = v_i^\alpha \quad (7)$$

$$(8)$$

ここで、 m は粒子の質量、 v_i^α は粒子速度である。この粒子に働く力を積分する手法には Verlet の方法を使った。タイムステップは振動周期の $1/200$ 以下程度を目安とすればよい (1-10 fs)。Verlet の方法について簡単に紹介すると、時間軸は時間間隔 h で刻まれ、時間ステップ $n+1$ の位置を以下のように更新する。なお下式をそのままの式で計算すると、桁落ちをおこすので注意を要する。

$$\mathbf{x}^{n+1} = \mathbf{x}^n + h\mathbf{v}^n + \frac{1}{2m}h^2\mathbf{F}^n \quad (9)$$

時間ステップ $n+1$ における速度を、以下のように計算する。

$$\mathbf{v}^{n+1} = \mathbf{v}^n + \frac{1}{2m}h(\mathbf{F}^{n+1} + \mathbf{F}^n) \quad (10)$$

エネルギーの保存の精度を表 1 に示す。8 桁付近まで保存されており、十分な精度を保っているといえる。

MD steps	Total Energy
1000	-0.11582272267754E+03
2000	-0.11582271899571E+03
3000	-0.11582272305510E+03
4000	-0.11582272260276E+03
5000	-0.11582272237691E+03
6000	-0.11582271983277E+03
7000	-0.11582272707636E+03
8000	-0.11582272305880E+03
9000	-0.11582272349151E+03
10000	-0.11582272516579E+03

表 1: エネルギーの保存精度

1.2 周期境界条件

周期境界条件は、バルクの計算を行う際に便利な計算法である。周期境界条件下の粒子の原子間力を効率良く計算する方法について述べる。これは SIGN 関数を使う方法である。すなわち、 x 方向の計算領域を X とするとき、分子 n (位置 x^n) は、 $x^n \pm kX$ ($k = 0, 1, 2, \dots$) にも存在する。従って、この鏡象分子によるポテンシャルを考えなければならない。分子 $m(x^m)$ のポテンシャルに対するこれらの分子の効果はその相対距離の短いもののみを考えれば十分である。すなわち

$$\begin{aligned} r^{mn} &= \min \{x^m - (x^n \pm kX)\}_{k=0,1,2,\dots} \\ &\simeq \min \{x^m - x^n, x^m - x^n - X, x^m - x^n + X\} \end{aligned} \quad (11)$$

これは関数 (SIGN)

$$\text{SIGN}(a, b) = \begin{cases} |a| & (b > 0) \\ -|a| & (b < 0) \end{cases} \quad (12)$$

を用いると

$$\begin{aligned} r^{mn} &= s_0 r_0^{mn} + s_+ r_+^{mn} + s_- r_-^{mn} \\ s_0 &= \frac{1}{2} \left\{ \text{SIGN}\left(1, \frac{X}{2} - |r_0^{mn}|\right) + 1 \right\} \\ s_+ &= \frac{1}{2} \left\{ \text{SIGN}\left(1, \frac{X}{2} - |r_+^{mn}|\right) + 1 \right\} \\ s_- &= \frac{1}{2} \left\{ \text{SIGN}\left(1, \frac{X}{2} - |r_-^{mn}|\right) + 1 \right\} \\ r_0^{mn} &= x^m - X^n \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_+^{mn} &= x^m - x^n + X \\ r_-^{mn} &= x^m - x^n - X \end{aligned} \quad (13)$$

と表せる。この表現は IF 文を使わず周期境界条件下での分子間距離を求めることができ、ベクトル化演算型の計算に有利である。

1.3 主な物理量

1. 温度

温度は、格子粒子の速度の関数であり、二乗成分の平均値として式 (14) で与えられる (三次元)。

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m v^{\alpha 2} \quad (14)$$

2. エネルギー

エネルギーは運動エネルギーとポテンシャル・エネルギーの和 15 で与えられ、外部よりの何も力が働かない場合は保存される。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m v^{\alpha 2} + \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \phi^{\alpha\beta} \quad (15)$$

3. 圧力・応力

応力は基本的にはエネルギーのひずみの一階微分として定義される。系の応力は個々の原子間力の寄与の和として、以下の式で定義される。 σ_{ij}^{α} を原子応力と呼ぶ。

$$\sigma_{ij}^{\alpha} \Omega^{\alpha} = m v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \sum_{\beta} \frac{\partial \phi}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{ij}}, \quad \left(\sigma_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sigma_{ij}^{\alpha} \right) \quad (16)$$

$$= m v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \sum_{\beta} \frac{\partial \phi}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \quad (17)$$

$$(18)$$

ここで、 $\Omega^{\alpha} = \Omega/N$ である。応力は時間によるゆらぎが大きいため、値の評価のためには時間平均が必要である。

1.4 無次元化

本論文の数値計算においては、その結果に仮定したポテンシャルの範囲内で一般性を持たせるように次のような無次元化を行なっている。

1. 距離

$$x^* = \frac{x}{d} \quad (r^* = \frac{r}{d}) \quad (19)$$

2. 質量

$$m^* = \frac{m}{m_0} \quad (20)$$

3. 時間

$$t^* = \frac{t}{d \sqrt{\frac{m_0}{eV}}} \quad (21)$$

4. 速度

$$v^* = \frac{v}{\sqrt{\frac{eV}{m_0}}} \quad (22)$$

5. 力

$$F^* = \frac{F}{\frac{eV}{d}} \quad (23)$$

6. 加速度

$$a^* = \frac{a}{\frac{eV}{\sigma m_0}} \quad (24)$$

7. 温度

$$T^* = \frac{T}{\frac{eV}{k}} \quad (25)$$

8. 圧力

$$P^* = \frac{P}{\frac{eV}{d^3}} \quad (26)$$

9. ポテンシャル

$$U^* = \frac{U}{eV} \quad (27)$$

ここで用いた無次元化パラメータを表 2 に示す。計算結果は、すべて無次元化量で与えられる。

m_0	質量	1.000×10^{-26} (kg)
k	ボルツマン定数	1.38062×10^{-23} (J/K ⁻¹)
eV	エネルギー (電子ボルト)	1.609×10^{-19} (eV)
d	距離 (Å)	1.000×10^{-10} (m)

表 2: 無次元化パラメータ

1.5 温度の設定条件

温度一定の状態を実現するために、粒子速度を一律に増減するスケーリング方法を用いた。すなわち、粒子 i の速度を v_i とするとき

$$\left(\frac{\sum v_{i0}^2}{\sum v_i^2}\right)v_i \rightarrow v_i \quad (28)$$

とする。 $\sum v_{i0}^2$ は初期設定速度に対応する値である。本論文では特にことわりのないところでは、温度一定の条件を常に課しているまた、温度には変動があるため、100step 程度の値を平均してその時点の温度を求め、スケーリングしている。

なお、初期状態の作成時には、乱数 (Box-Muller 法によるボルツマン分布の作成) をもちいてボルツマン分布に沿った速度を粒子に与え、エネルギーが一定に落ち着くまで、状態の緩和を行なっている。

1.6 † 固体の引張変形 (圧力・応力の条件)

引張変形は巨視的な固体内圧力・温度が一定の条件で行なわれているものとする。圧力は体積を変えることによって制御できるから、 L_x 、 L_y を x, y 方向の粒子の配列ユニットの長さとする、設定する圧力 P_{set} に対して、

$$L_x(1 + \alpha_x(P_{xx} - P_{set})) \rightarrow L_x \quad (29)$$

$$L_y(1 + \alpha_y(P_{yy} - P_{set})) \rightarrow L_y \quad (30)$$

と L_x 、 L_y を変化させることによって、設定圧力を維持する (α_x, α_y は適当な定数である)。

圧力テンソルは粒子運動の時間平均値として定義され、したがってある時間ステップの平均量として圧力が求まり、これに基づいて、 L_x 、 L_y を変化させ、これを繰り返して圧力を設定圧力に保つ。本論文ではあくまでも運動方程式を変化させずに圧力を長いステップで平均することによってその値を決め制御する方法を用いている。本論文では設定圧力 $P_{ii} = 0$ に選んでいる。

引張に関しては、等温状態での単軸引張を Y 方向のユニット長さ L_y を変化させることによって行ない、その後、X 方向の応力が 0 になるように形状の緩和を行なっている。増分パラメーター α (式 29) については、その都度収束性が良くなるように適当な値 (0.05 程度) を選んでいる。設定圧力は 0 をとし、圧力の平均ステップは 1000step である。一回の引張に関して、10~20 回の形状の緩和を行なう。