

1

分子シミュレーション法の理論の概要



分子レベルで組成の規則性を変化させて新しい機能性材料を開発したり、実験的な手法では解明が困難な物理現象をマイクロな立場から解明しようとするなど、現象をよりマイクロな立場で解析しようとする、その系の構成要素に着目し、それら構成要素の振る舞いから、マイクロな特徴やマクロな特徴を抽出することが必要である。このような方法が分子シミュレーション法と呼ばれる方法であり、代表的な方法としてモンテカルロ法や分子動力学法がある。モンテカルロ法は、系が熱力学的平衡状態にある場合にその威力を発揮し、動的特性の解析法として用いるには原理的に難点がある。一方、分子動力学法は熱力学的平衡状態にある系に対しても有効であるが、非平衡状態にあるような系の動的特性を解析するとき、その大きな威力を発揮する。前著では、比較的簡単な球状分子系(球状粒子系)や非球状分子(非球状粒子)の2次元系を対象に、モンテカルロ法と分子動力学法を主に取り上げ、実践例を通してその概念を説明した。本著ではDNAや高分子系など、より複雑で先端的なシミュレーションへと拡張しやすいように、非球状粒子系の分子動力学法や3次元系を対象としたより複雑なモンテカルロ法を取り上げる。また、仮想流体粒子が格子点上を移動する格子ボルツマン法という、新しいシミュレーション法も取り上げる。この方法は純粋な流体のシミュレーション法として用いられているが、粒子分散系やサスペンション系にも非常に可能性のある方法として期待される。

1.1 非球状粒子の分子動力学法

前著で取り上げた球状粒子の場合、並進運動のみに着目すればよいので、非常に取り扱いが簡単であった。ここで取り扱う軸対称粒子は並進運動と回転運動の両方を同時にコンピュータ上でシミュレートしなければならないので、シミュレーションとしては球状粒子系と比較してかなり複雑になる。一般的な形状の粒子系の場合、軸対称粒子のシミュレーション法を一般化すればよいので、軸対称粒子系の分子動力学法の理解は非常に重要である。

1.1.1 慣性項を考慮した場合

非球状粒子の場合、物体重心に関する並進運動と重心まわりの回転運動を考慮する必要がある。ここでは、利用価値の大きい軸対称粒子に限定して議論を進めるので、回転運動については重心を通る短軸まわりの量を問題とする。図 1.1(a)に示すような軸対称粒子に対して、粒子の質量を m 、慣性モーメントを I 、重心の位置ベクトルと速度ベクトルを \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i 、重心まわりの角速度ベクトルを $\boldsymbol{\omega}_i$ とし、粒子に作用する力を \mathbf{f}_i 、粒子に作用する重心まわりのトルクを \mathbf{T}_i とすれば、並進運動と回転運動の方程式は、それぞれ次のようになる。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i \quad (1.1)$$

$$I \frac{d\boldsymbol{\omega}_i}{dt} = \mathbf{T}_i \quad (1.2)$$

並進運動の速度 \mathbf{v}_i は $\mathbf{v}_i = d\mathbf{r}_i/dt$ で与えられるが、回転運動の場合の \mathbf{r}_i に相当する量は何であろうか。この量を $\boldsymbol{\phi}$ とすれば、角速度との関係は $\boldsymbol{\omega}_i = d\boldsymbol{\phi}_i/dt$ で与えられる。ここで、 $\boldsymbol{\phi}_i$ の物理的意味を考えることは思考力を養う上で非常によい例である。微小時間 Δt の間に $\boldsymbol{\phi}$ が $\Delta\boldsymbol{\phi}$ 増加したとすると、成分表示で $\Delta\boldsymbol{\phi} = (\Delta\phi_x, \Delta\phi_y, \Delta\phi_z)$ で表される。図 1.1(b)を参考にすれば、 ω_z は z 軸まわりの xy 平面の回転角 $\Delta\phi_z$ と関係することがわかる。他の成分を考え合わせると、 $\boldsymbol{\phi}_i$ と $\boldsymbol{\omega}_i$ は次の関係がある。

$$\Delta\boldsymbol{\phi}_i = \boldsymbol{\phi}_i(t+\Delta t) - \boldsymbol{\phi}_i(t) = \Delta t \boldsymbol{\omega}_i(t) \quad (1.3)$$

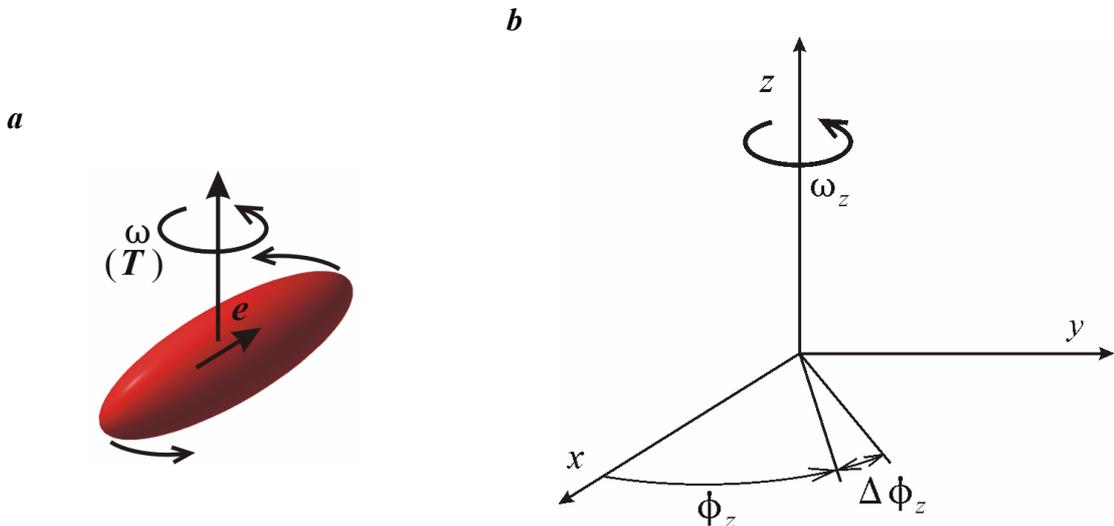


図 1.1 直線状粒子と角速度 ((a)軸対称粒子, (b)座標系)

はたして, \mathbf{r}_i に対応する ϕ_i を用いることが一般的であろうか. より現実的には, ϕ_i よりも, 粒子の方向を表す単位ベクトル \mathbf{e}_i を把握することが直感的でわかりやすい. 微小時間 Δt 間に生じた \mathbf{e}_i の変化 $\Delta \mathbf{e}_i$ は, 角速度 $\boldsymbol{\omega}_i$ を用いて, 次式で表される.

$$\Delta \mathbf{e}_i(t) = \mathbf{e}_i(t + \Delta t) - \mathbf{e}_i(t) = \Delta t \boldsymbol{\omega}_i(t) \times \mathbf{e}_i(t) \quad (1.4)$$

式(1.3)と(1.4)より, \mathbf{e}_i と ϕ_i の関係は次のようになる.

$$\Delta \mathbf{e}_i(t) = \Delta \phi_i(t) \times \mathbf{e}_i(t) \quad (1.5)$$

以上の結果より, 回転運動を記述する式は, 式(1.2)の角速度の式と, 式(1.4)より得られる次の方向の変化を規定する式となる.

$$\frac{d\mathbf{e}_i(t)}{dt} = \boldsymbol{\omega}_i(t) \times \mathbf{e}_i(t) \quad (1.6)$$

回転運動の方程式(1.2)と(1.6)をコンピュータ上で解くには, 差分式に直す必要がある. そうするためには, 1 階微分, 2 階微分を, テイラー級数展開を用いて差分近似して代数式化すればよい. 例えば一般的な時間の関数 $x(t)$ についての差分近似を示せば, 次のとおりである.

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx(t)}{dt} &= \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t} + O(\Delta t), & \frac{dx(t)}{dt} &= \frac{x(t) - x(t - \Delta t)}{\Delta t} + O(\Delta t) \\ \frac{dx(t)}{dt} &= \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2) \end{aligned} \right\} \quad (1.7)$$

$$\frac{d^2 x(t)}{dt^2} = \frac{x(t + \Delta t) - 2x(t) + x(t - \Delta t)}{(\Delta t)^2} + O((\Delta t)^2) \quad (1.8)$$

最も単純なアルゴリズムは, 式(1.7)の第 1 式の前進差分近似を用いると, 次のようになる.

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{e}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{e}_i(t) + \Delta t \boldsymbol{\omega}_i(t) \times \mathbf{e}_i(t) \\ \boldsymbol{\omega}_i(t + \Delta t) &= \boldsymbol{\omega}_i(t) + \Delta t \frac{\mathbf{T}_i(t)}{I} \end{aligned} \right\} \quad (1.9)$$

このアルゴリズムは非常に単純で理解しやすいが, 精度が十分でないことが考えられる. なぜなら, 1階微分の誤差が $O(\Delta t)$ 程度の前進差分近似を用いているからである. 精度を改善するために, 次のようなアルゴリズムが提案されている.

新しいベクトル関数を $\mathbf{u}_i(t) = \boldsymbol{\omega}_i(t) \times \mathbf{e}_i(t)$ とすると, 式(1.6)は次のように書ける.

$$\frac{d\mathbf{e}_i(t)}{dt} = \mathbf{u}_i(t) \quad (1.10)$$

式(1.2)の両辺に右側から $\times \mathbf{e}_i(t)$ の演算を施すと,

$$\frac{d\boldsymbol{\omega}_i(t)}{dt} \times \mathbf{e}_i(t) = \frac{1}{I} \mathbf{T}_i(t) \times \mathbf{e}_i(t) \quad (1.11)$$

この左辺は,

$$\frac{d\boldsymbol{\omega}_i}{dt} \times \mathbf{e}_i = \frac{d(\boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{e}_i)}{dt} - \boldsymbol{\omega}_i \times \frac{d\mathbf{e}_i}{dt} = \frac{d\mathbf{u}_i}{dt} - \boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{u}_i \quad (1.12)$$

この式を式(1.11)に代入整理すると,

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{u}_i(t)}{dt} &= \frac{1}{I} \mathbf{T}_i(t) \times \mathbf{e}_i(t) + \boldsymbol{\omega}_i(t) \times \mathbf{u}_i(t) = \frac{1}{I} \mathbf{T}_i(t) \times \mathbf{e}_i(t) - |\boldsymbol{\omega}_i(t)|^2 \mathbf{e}_i(t) \\ &= \frac{1}{I} \mathbf{T}_i(t) \times \mathbf{e}_i(t) + \lambda_i(t) \mathbf{e}_i(t) \end{aligned} \quad (1.13)$$

右辺第1式から第2式の変形においては, $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c}$ なるベクトルの関係式を, $\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e})$ の演算に対して用いた. 右辺第3式において $\lambda_i(t)$ は次の関係式を満足するように導入した変数である.

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u}_i = \mathbf{e}_i \cdot (\boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{e}_i) = 0 \quad (1.14)$$

以上で, 回転運動を解くためのベクトル量が $\mathbf{e}_i, \boldsymbol{\omega}_i$ から $\mathbf{e}_i, \mathbf{u}_i$ に変換されたことになる.

式(1.10)と式(1.13)は leapfrog アルゴリズムで解かれることになる. すなわち,

$$\mathbf{e}_i(t + \Delta t) = \mathbf{e}_i(t) + \Delta t \mathbf{u}_i(t + \Delta t/2) \quad (1.15)$$

$$\mathbf{u}_i(t + \Delta t/2) = \mathbf{u}_i(t - \Delta t/2) + \Delta t \frac{\mathbf{T}_i(t) \times \mathbf{e}_i(t)}{I} + \Delta t \lambda_i(t) \mathbf{e}_i(t) \quad (1.16)$$

もう一つ, $\lambda_i(t)$ を決める式が必要である. $\mathbf{u}_i(t)$ は $\mathbf{u}_i(t + \Delta t/2)$ と $\mathbf{u}_i(t - \Delta t/2)$ の算術平均より求まるので, 式(1.16)も考慮すると最終的に次のようになる.

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_i(t) &= \frac{\mathbf{u}_i(t + \Delta t/2) + \mathbf{u}_i(t - \Delta t/2)}{2} \\ &= \mathbf{u}_i(t - \Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \frac{\mathbf{T}_i(t) \times \mathbf{e}_i(t)}{I} + \frac{\Delta t}{2} \lambda_i(t) \mathbf{e}_i(t) \end{aligned} \quad (1.17)$$

この $\mathbf{u}_i(t)$ と $\mathbf{e}_i(t)$ は式(1.14)で表された直交条件を満足するので, この式に式(1.17)を代入整理すると, $\lambda_i(t)$ の式が次のように得られる.

$$\lambda_i(t) = -\frac{2}{\Delta t} \cdot \mathbf{e}_i(t) \cdot \mathbf{u}_i(t - \Delta t/2) \quad (1.18)$$

この式を得るに際して $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{a}) = 0$ なるベクトル演算に関する公式を $\mathbf{e} \cdot (\mathbf{T} \times \mathbf{e})$ に対して用いた. 以上より, 式(1.18)で表された $\lambda_i(t)$ を用いて, $(t + \Delta t/2)$ 時における \mathbf{u}_i が式(1.16)より求まり, この値を用いて, $(t + \Delta t)$ 時における \mathbf{e}_i の値が式(1.15)より求まる. このように, $\mathbf{u}_i(t + \Delta t/2)$ が求まると, 次に $\mathbf{e}_i(t + \Delta t)$, トルクの項 ($\mathbf{T}_i(t + \Delta t) \times \mathbf{e}_i(t + \Delta t)$) が求まり, かえる跳びのように諸量が求まっていくので, このアルゴリズムは leapfrog 法と呼ばれている.

並進運動に関しては, 前著で示した方法がそのまま用いられる. 例えば, velocity Verlet アルゴリズムでは, 粒子の位置 $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ と速度 $\mathbf{v}_i(t + \Delta t)$ が次式より求まる.

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{f}_i(t) \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{ \mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t) \} \end{aligned} \right\} \quad (1.19)$$

これらの式も、先に示した差分近似の式(1.7)と(1.8)を用いると容易に導出できる。

以上で慣性項を考慮した並進および回転の運動方程式をシミュレーションで解くための代数式をすべて示した。実際に分子動力学法によりシミュレーションを行うための実行手順の要領を次に示す。

- (1) すべての軸対称粒子の並進と回転に関する初期配置と初期速度を与える
- (2) 全粒子に対して、粒子に作用する力とトルクを計算する
- (3) 式(1.19)より、 $(t + \Delta t)$ 時における並進運動に関する位置と速度を求める
- (4) 式(1.18)より、 $\lambda_i(t)$ ($i=1, 2, \dots, N$)を求める
- (5) 式(1.16)より、 $(t + \Delta t/2)$ 時における \mathbf{u}_i ($i=1, 2, \dots, N$)を求める
- (6) 式(1.15)より、 $(t + \Delta t)$ 時における粒子の方向ベクトル \mathbf{e}_i ($i=1, 2, \dots, N$)を求める
- (7) 1 時間ステップ進めて、(2)の手順から繰り返す

以上の手順に従って、粒子の重心の位置と速度、ならびに、粒子の方向と角速度を時間きざみ Δt ごとに求めていく方法が粒子の慣性項を考慮した軸対称粒子の分子動力学法である。