EXCELによる分子動力学

片岡 洋右^{a*} 山田 祐理^{b,c}^a法政大学生命科学部環境応用化学科, 184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2^b東京電機大学理工学部, 350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂^c法政大学情報メディア教育研究センター, 184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2

*e-mail: yosuke.kataoka.7t@stu.hosei.ac.jp

(Received: January 27, 2015; Accepted for publication: March 5, 2015; Online publication: March 27, 2015)

EXCELによる分子動力学プログラムを開発した。採用した分子模型はレナードジョーンズ関数である。実行方法、結果の読み方、設定条件の入力の仕方などを示した。ワークシートから系の状態を規定する温度と数密度を与える。熱力学量の他に二体相関関数、積算配位数、平均二乗変位、速度自己相関関数、自己拡散係数などが計算できる。プログラムはEXCEL worksheetとして付録に示される。

キーワード: 分子動力学プログラム, レナードジョーンズ関数, 熱力学量, 二体相関関数, 平均二乗変位

1 はじめに

分子動力学を手近に体験できるようにEXCELによる分子動力学プログラムを開発した。

使用言語はEXCEL-VBAであるので、EXCELのオプションからVBAの使用を許す設定をすれば容易に実行できる。分子動力学シミュレーションについては書籍[1]を参考にできる。

2 モデル

12-6レナードジョーンズ相互作用[2]する球形分子を仮定している。球形に近似できれば多くの分子系に適用できる[3]。相互作用の関数形は、分子間距離 r を変数として次の形である。

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

ここで ϵ はポテンシャルの深さを示すパラメータであり、 σ は分子直径を表すパラメータである。これらの値を指定すれば具体的な分子を特定できる。パラメータの値は広く知られている[2,3]

プログラムはこれらのパラメータを単位としたときの換算変数で書かれている。たとえば温度 T の換算変数 T^* は k をボルツマン定数として次のように定義される。

$$T^* \equiv T / (\epsilon / k) \quad (2)$$

同様に時間の単位として次のように定義された τ を使用して、速度は換算されている。なおこの式における m は粒子の質量である。

$$\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}} \quad (3)$$

$$\mathbf{v}^* = \frac{\mathbf{v}}{\sigma / \tau} \quad (4)$$

プログラムではこの添え字 $*$ は省略されている。出力では極力 $T / (\epsilon / k)$ の形で成されるが、単に T の表記がなされることがある。

3 ダウンロードと解凍

プログラムは本論文の付録として添付されているので、J-STAGE[4]から次のようにダウンロードする。本論文を選択した後、電子付録のタブでDownloadアイコン

Figure 1. The coordinate in the periodic boundary condition $X(1)/\sigma$ vs. step.

ンをクリックする。

Zip ファイルがダウンロードできたら、これをダブルクリックで解凍する。解凍できたファイルは自身の作業用フォルダーへコピーする。

4 EXCEL の設定

ファイルは固体・液体・気体の典型的なシミュレーションを直ちに実行できるように3つ用意されているので、たとえば NTVsolidN = 256.xlsm を開く。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。

5 実行の方法

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」「入力データの編集が済んだらマクロ「MainMD」を実行してください。」とある。計算を実行するとファイルは上書きされるので、別名を付けて保存を行った後実行する。初めての練習では付録のファイルにある設定条件は変更しないで、開発タブから「マクロ」を開き、「MainMD」を選択し、実行ボタンを押す。N = 256 のファイルでは、基本セル内の分子の個数は 256 で所要時間は 12 分から 5 分程度である。計算途中に「応答なし」の表示が出ても、12 分は待つべきである。正常終了の場合は

Figure 2. The coordinate $Xr(1)/\sigma$ vs. step.

sheet4 に「正常終了」と表示される。

6 結果の読み方

多くの結果は sheet1 に表示される。sheet2 には 2 体相関関数・積算配位数が示される。

各ステップでの運動エネルギー ek/ϵ , ポテンシャルエネルギー ep/ϵ , ハミルトニアン h/ϵ , ビリアル項 vir/ϵ , 圧力 $p(\epsilon/\sigma^3)$, 温度 $T(\epsilon/k)$ などとともに周期境界条件のもとでの粒子 1 の座標 $X(1)/\sigma$, 基本セル [1] に戻さない座標 $Xr(1)/\sigma$, 速度 $Vx(1)/(\sigma/\tau)$ などが 1000 ステップ分について表として示されている。Figure 1 と Figure 2 に例を挙げた。

Figure 1 に示した座標は、基本セルからはみ出したとき、周期境界条件 [1] のもとで基本セル内に戻されている様子を示している。Figure 2 では平均 2 乗変位 [1] の計算に使用するために、粒子を基本セル内に戻していない。

7 二体相関関数

sheet2 には二体相関関数 [1] $gr(r)$ と積算配位数 [1] $rcn(r)$ が示されている。二体相関関数は通常 $g(r)$ と書かれる。本プログラムの中では $gr(r)$ という名前で書かれている。この例では粒子数 $N = 256$, 数密度 $= 1/\sigma^3$ なので、体積 $V = 256 \sigma^3$, 基本セルの一辺の長さ $L = 256^{1/3} \sigma = 6.35 \sigma$ となる。Figure 3 に例を示した。

本プログラムでは力の計算で minimum image convention [5] を使用している。これは周期境界条件のもとでの相互作用エネルギーと力の計算において、中心に考える分

Figure 3. The pair correlation function $g_r(r)$ and running coordination number $rcn(r)$ vs. molecular distance r/σ .

子から見て最も近い距離にある相手分子を一つだけ考慮するものである。分子間距離の統計もこの方法を使用しているため、分子間距離が $L/2$ を超えたときの二体相関関数と積算配位数は通常の意味と異なる。そこで $r \leq L/2$ の部分のみを使用する。 $r > L/2$ の部分も示されているのはプログラムのチェックのためである。

8 平均二乗変位

sheet1 の下の方には平均二乗変位 $msd(t)$ と速度自己相関関数 $c(t)$ が示されている。平均二乗変位 $msd(t)$ の例を Figure 4 に示した。また Figure 5 に速度自己相関関数 $c(t)$ と積算数 $s(t)$ も示した。積算数とは平均二乗変位と速度自己相関関数の計算でとった積算数である。時間 t が増えると積算数は減少するので、出力には長時間にわたる関数値が示されているが、時間領域については初めの 25% 程度までが信頼できると見られる。

9 計算条件の入力法

sheet1 の左上の隅(C列)で計算条件を入力する。温度 Temp と NumberDensity N/V で分子系の状態(気体・液体・固体)を指定する。つまりレナード・ジョーンズ系について知られている相図 [6] を参考にする。基本セルに含まれる分子数 N は $nfcc$ で指定する。 $N = nsp = 4 * nfcc^3$ の関係がある。 N は最低でも 256 が望ましい。できれば 500 や 864 の方が望ましい。1000 ステップの計算にかかった時間を sheet4 に示してある。ステップ数 $nstep$ は最低で 1000 が必要となる。これを増やすと精度が増すが、

Figure 4. The mean square displacement $msd(t)/\sigma^2$ vs. time t/τ .

Figure 5. The velocity autocorrelation function $c(t)/(\sigma^2/\tau^2)$ and accumulation number $s(t)$ vs. time t/τ .

計算時間と必要メモリが増大するのでプログラム内で最高で 10000 と設定してある。運動を数値的に解く刻み幅は 0.01 のままでよい。初期分子配置における最大歪み幅 δ は気体で 0.3、液体で 0.1、固体で 0.01 程度が望ましい。初期配置は面心立方格子点から、座標を最大歪み幅に範囲 $[-1, 1]$ の一様算数を掛けた値だけずらせている。

10 プログラム

プログラムのコードは開発から Visual Basic を選択すると見ることができる。EXCEL VBA についての書籍も多数出版されている。学ぶ場合は入門書 [7] が望ましい。プログラムの構造については別途解説する [8]。プログラムは片岡の著書に基づいている [9]。

References

- [1] I. Okada, E. Osawa, (ed), "Bunshi Simyureshon Nyumon", Kaibundo (1989)
- [2] P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford Univ. Press, Oxford (1998).
- [3] F. Cuadros, I. Cachadiña, W. Ahamuda, *Mol. Eng.*, **6**, 319 (1996). [[CrossRef](#)]
- [4] <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jccj/-char/ja/>
- [5] M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [6] Y. Kataoka, Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 130 (2014). [[CrossRef](#)]
- [7] K. Terasaka, "Kagakukei Gakuseinotameno Excel/VBA Nyumon", Koronasha (2009).
- [8] Y. Kataoka, Y. Yamada, *Bull. Res. Cent. Comp. Multimedia Stud. Hosei Univ.*, (2015), (to be published).
- [9] Y. Kataoka, "Bunshidorikigaku To Monte Carlo Hou", Koudansha, (1994).

Molecular Dynamics by EXCEL

Yosuke KATAOKA^{a*} and Yuri YAMADA^{b,c}

^aDepartment of Chemical Science and Technology, Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University,
3-7-2 Kajino-cho, Koganei, Tokyo 184-8584, Japan

^bDivision of Liberal Arts, School of Science and Engineering, Tokyo Denki University,
Hatoyama, Hiki-gun, Saitama 350-0394, Japan

^cResearch Center for Computing and Multimedia Studies of Hosei University,
3-7-2 Kajino-cho, Koganei, Tokyo 184-8584, Japan

*e-mail: yosuke.kataoka.7t@stu.hosei.ac.jp

A molecular dynamics program is developed by EXCEL for the Lennard-Jones system. How to use the program is shown. The conditions for the simulation like the temperature and the number density are given in the worksheet. The following quantities are calculated; thermodynamic properties, pair correlation function, running coordination number, mean square displacement, velocity autocorrelation function and self-diffusion coefficient. The program is available in the appendix.

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