古典分子動力学による 材料設計シミュレーション技法

池庄司 民夫*

1. 緒 論

材料の物理的・化学的性質は何で決まるのでしょうか？
まずは、それを構成している原子集団の形作る電子状態であろう。しかし、マクロな機械的性質、熱力学的性質、結晶構造、相あるいはミクロな原子配列などは、その電子が作るポテンシャルの場の中で、どの程度原子が動きやすいか、さらにどのように動くかで決定されることが多い。分子動力学(molecular dynamics, MD)は、ある材料あるいは系を構成する原子の動的挙動を計算して、その平衡時の物性値、あるいは系の時間変化などを求める数値計算方法である。これにより、原子レベルの材料設計がコンピュータシミュレーションによって可能となる。

これまでの分子動力学は、統計力学の助けを借りながら、比熱、膨張係数、密度などの熱力学量あるいは熱伝導度、イオン伝導度、拡散係数、粘性係数などの輸送係数、さらに相図などバルクの定常状態の物性を対象に発展してきた。最近では、破壊、凝縮、分子エピタキシャル、イオンボンバード、結晶成長、原子・クラスター衝突、相変化などの時間発展する系の挙動を追跡したり、あるいはクラスター、表面、界面、粒界などのヘテロな構造をシミュレートできるようになってきた。図1,2の例を見られたい。現在、取り扱える原子の数は最大百万から一億個と言われているが、バルクの物理量によっては、100個程度の原子の計算でも十分に意味のあるデータが得られることもある。しかし、シミュレーション時間は極めて短時間に限られていて、スーパーコンピュー

図1 固体と気体の平衡状態の分子動力学(B. Hafskjold 教授提供)。

図2 非平衡分子動力学による自然対流のシミュレーション。

* 産業技術融合領域研究所主任研究官(〒305 つくば市東1-1-4)

Classical Molecular Dynamics Simulation for Material Design; Tamio Ikeshoji(National Institute for Advanced Interdisciplinary Research, Tsukuba)

Keywords: molecular dynamics, material design, algorithm, computer simulation, classical molecular dynamics

1996年3月6日受理

タを最大限に利用しても ns からせいぜい μs のオーダーである。

このようなシミュレーションを行うには、厳密には、原子および電子について時間を含む量子力学的方程式を、ある初期条件のもとに解かねばならない。しかし多くの場合、原子の動きについてはニュートン力学で十分である。振動や回転の量子化は、系が多く、原子を含む結果、自由度が大きくなりエネルギー順位の間隔が系の温度に比べて非常に小さい時は、無視できる。そうでなくても、古典近似として意味あるデータが得られる。電子状態についても時間ステップごとにポテンシャルを計算しそこから得られる力を用いて原子を動かすが、第一原理分子動力学であり、原子の相対位置の関数としてパラメータ化してあるポテンシャルを用いるのが古典分子動力学である。原子の位置・速度についての統計的な性質が重要な時、すなわち原子の動きが重要な時、あるいは大規模な系のシミュレーションが必要な時は、古典分子動力学の方が第一原理計算より優位にある。古典分子動力学ではポテンシャルを自由に操作できるので、その影響を明確にできる。

分子動力学はこのように、ミクロな原子・分子のダイナミクスから、ミクロな構造ばかりでなく、マクロな構造、物理量も計算できる方法である。このような手法は、コロイド粒子のように原子から見るとマクロな系や、適当な量子効果を取り入れて電子あるいは原子核内の陽子・中性子に対しても用いられている。また、宇宙における重力場での天体の動きにも同じような解析手法が用いられている。分子動力学の教科書としては、Allen & Tildesley の本⁽¹⁾が定評がある。また、統計力学との関係でユニークな解説をしている Hoover の本⁽²⁾もおもしろい。その他すでに多く出版されているので参考にされたい⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。

2. 計算スキーム

(1) 時間積分

質量 m_i の原子の奇跡を求めるには、位置 $\mathbf{r}_i$ 、速度 $\mathbf{v}_i$ について時間 t の微分形であるニュートンの第二法則

$$d\mathbf{v}_i/dt = \mathbf{f}_i/m_i, \quad \mathbf{v}_i = d\mathbf{r}_i/dt \quad (1)$$

を与えられた初期条件のもとに積分する、すなわち時間ステップ Δt ごとに位置・速度を更新する。 $\mathbf{f}_i$ は、原子 i に作用する力である。単純に dt を Δt に置き変えた式では、エネルギーの保存が悪い。2 中心積分法である Verlet 法(実際に最初に提唱したのは、Störmer である)を書き直した velocity Verlet 法がよく使われる。これは 2 次のテーラー展開に相当する。

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \mathbf{f}_i(t) (\Delta t)^2 / 2m_i \quad (2)$$

$$\mathbf{v}_i(t+\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \{\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t+\Delta t)\} \Delta t / 2m_i \quad (3)$$

さらに高次の項まで入れた 4 次あるいは 5 次の Gear の予測子修正子(predictor corrector)の方法もよく使われる⁽¹⁾。

(2) 力

原子 i に作用する力 $\mathbf{f}_i$ は、系のポテンシャル U を原子 i の位置で微分して得られる。

$$\mathbf{f}_i = -\partial U / \partial \mathbf{r}_i = \sum_j' (d\phi_{ij}/dr)_{r=r_{ij}} \mathbf{r}_{ij}/r_{ij} \quad (4)$$

$\sum_j'$ は $j=i$ を除いて和をとることを意味する。論文などでは、力の式は示さないでポテンシャルだけを示すのが普通である。2 番目の等号は、ポテンシャルが原子 i - j 間の距離だけに依存する 2 体ポテンシャル ϕ_{ij} の和で表せる場合に成り立つ。 $\mathbf{r}_{ij}$ は原子 j から i へのベクトルである。カットオフ距離 r_c より近くにいる原子からの力について総和をとる。 $r_{ij} = r_c$ で力が不連続にならないように、 $r_{ij} = r_c$ での力を差し引いたり(shifted force)、スイッチング関数を利用する。 r_c としては原子直径の 2~3 倍の値がよく使われるが、その結果、圧力は 10 MPa 以上も変化することがある。全計算時間の 90% 以上は力の計算であり、計算時間を早くする努力はここに集中する。

(3) 可変時間ステップによる積分

原子に加わる力は、近くの原子からの寄与が大きく、遠くの原子からの寄与は本来小さく総和をとると平均化され、さらに小さくなる。それゆえ、近くの原子からの力は毎時間ステップ計算するが、遠くの原子については数回に 1 回の計算でよい。カットオフを $r_{\text{long}}=3, r_{\text{short}}=2$ のように 2 重に設定すると、ペアの原子の数は 8/27 に減るので、数倍の計算速度の向上が可能である。また、質量の異なる原子が混在する系では、軽い原子が必要とする短い時間ステップと重い原子の長い時間ステップに分けることも可能である。このような可変時間ステップの考えは昔からあったが、系が不安定になったり、エネルギー保存が悪くなることが多かった。時間に対して可逆でない方法を用いたためであり、最近これを改良して時間に可逆な時間積分の式が提出されている⁽⁶⁾。短距離力と長距離力を分ける場合は、以下のようになる。

- 10 $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i + \mathbf{f}_i^{\text{long}} \Delta t_{\text{long}} / 2m_i$
- 20 $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i \Delta t_{\text{short}} + \mathbf{f}_i^{\text{short}} (\Delta t_{\text{short}})^2 / 2m_i$
- 30 $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i + \mathbf{f}_i^{\text{short}} \Delta t_{\text{short}} / 2m_i$
- 40 短距離力 ($\mathbf{f}_i^{\text{short}}$) の計算
- 50 $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i + \mathbf{f}_i^{\text{short}} \Delta t_{\text{short}} / 2m_i$
- 60 20-50 行を $\Delta t_{\text{long}} / \Delta t_{\text{short}}$ 回繰り返す。
- 70 長距離力 ($\mathbf{f}_i^{\text{long}}$) の計算
- 80 $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i + \mathbf{f}_i^{\text{long}} \Delta t_{\text{long}} / 2m_i$
- 90 10 行目に戻る

$\Delta t_{\text{long}}, \Delta t_{\text{short}}$ はそれぞれ長距離力と短距離力を計算する時間ステップである。その比は整数とする。

(4) 周期境界条件, neighbor list, 空間分割法

バルクの性質を計算する時には、その境界の影響を除くた

めに、同じ原子配置・速度を持つ単位セルをその周りに配置した周期境界条件(periodic boundary condition)を用いる。

どの原子がカットオフ内にあるかを計算することは、原子数 N に対して、常に $N \times N/2$ の計算量になる。そこで、ある原子から見てどの原子が $r_c + 4r_c$ より内側にあるかを一度計算したらそれを表にして、しばらくの時間は、その表(neighbor list)にある原子についてからの力のみを計算するようにする。 r_c が単位セルの1/2程度では、neighbor listの方法は有効でないが、原子の数が1000個程度になると有効である。

さらに系が大きくなると、空間を r_c よりやや大きなマス目で切っておき、そのマス目およびその周囲のマス目にある原子との距離だけを計算するようにする。原子の数が1万个を超えるようになると有効である。

(5) 長距離力の効率的計算

クーロン力あるいは双極子相互作用などの長距離力の計算は、周期境界条件の場合、フーリエ変換を用いて導出されたエバルド法(Ewald sum)が使われる⁽⁷⁾。クラスターやたんばく質などの孤立系の長距離力は、天体の重力相互作用の計算と同じように、系を小さなセルに分割して、その中の正と負のそれぞれの荷電中心を求めて、ある程度距離の離れた場合は、注目している原子とこの荷電中心との力を計算するようにする⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

(6) コンピュータ

分子動力学計算のコードはベクトル化もしやすく、大規模計算では従来からベクトル計算機が用いられてきた。空間を分割して、1個に1個あるいは数個に1つのプロセッサを割り当てることで比較的簡単に並列型コンピュータも使える。この際、neighbor listを利用して個々のプロセッサに必要なデータをメモリーに送ることで、それぞれのプロセッサを高速に動作させられる⁽¹⁰⁾。128ノードの並列コンピュータを使って、5.1 Gflopsの性能をあげている。18万個の銅原子クラスターについて、 $16 \times 16 \times 16$ に空間分割してeffective medium theory⁽¹¹⁾のポテンシャルを用いて、1.8 s/stepのスピードである。同じようにして、 $20.7 \text{ nm} \times 5.9 \text{ nm} \times 65.1 \text{ nm}$ (725000原子、2方向の周期境界条件)の単結晶の引っ張りテストが計算されている⁽¹²⁾。

分子動力学計算におけるクーロン力の計算は、重力計算と全く同じであり、天体の重力計算用に開発された専用LSIによる計算ボード(GRAPE: GRAvity PipE)が利用できる⁽¹³⁾。各原子の位置を送るとそれに作用する力を返してくる。メインのコンピュータとバスでつながっているため、小さな系では実行速度はむしろ遅くなるが、1万原子以上ではスーパーコンピュータのスピード(6 Gflops)が、はるかに安い価格で実現できる⁽¹⁴⁾。任意のべき乗ができるMD専用機が市販されている。

3. ポテンシャル

(1) レナード・ジョーンズポテンシャル

分子動力学における標準的な2体ポテンシャルは、レナード・ジョーンズ(Lennard-Jones, L-J)ポテンシャルのうちの12-6型である。

$$\phi_{ij}^{\text{L-J}} = A/r_{ij}^{12} - B/r_{ij}^6 = 4\epsilon_0 \{ (r_{ij}/\sigma)^{-12} - (r_{ij}/\sigma)^{-6} \} \quad (5)$$

σ は原子の直径に相当し、 ϵ_0 は原子間ポテンシャルの井戸の深さに等しい。結晶としては、fccの最密充填構造を与える。液体・気体のみならず固体にも最もよく使われている。アルゴンが代表的な原子種なので、アルゴンのシミュレーションと称してこのポテンシャルが使われるが、単成分系の運動方程式は、 ϵ_0 , σ , m , およびボルツマン係数 k_B を使って完全に無次元化できるので、計算結果は原子種によらないで一般化される。

ワンデル・ワールスクラスターのマジックナンバーは正12面体構造であるが、その生成のシミュレーションが、このレナード・ジョーンズポテンシャルを用いて成功している⁽¹⁵⁾。単純なポテンシャルであるが、その固体やクラスターの構造変化など興味のつきない系である。

(2) 金属原子ポテンシャル

分子動力学で電子のように高度に量子化された粒子を扱うことは一般的には不可能である。それゆえ、自由電子による熱伝導とか電子伝導は扱えないが、金属原子が作る固体構造、弾性的性質などは自由電子の影響を考えたポテンシャルを用いて古典分子動力学で扱える。原子 i, j 間のポテンシャルは i, j 以外の他の原子からの影響のある多体ポテンシャルとなる。

例えばその1つでは、イオンコア i, j 間のポテンシャル ϕ_{ij} と、自由電子の海の中にイオンコア i を入れる仕事 Φ_i における(Embedded Atom Model, EAM)。全エネルギー U^{EAM} は、

$$U^{\text{EAM}} = \sum_i \Phi_i(\bar{\rho}_e(\mathbf{r}_i)) + (1/2) \sum_i \sum_j' \phi_{ij} \quad (6)$$

である。前者は、原子 i の位置での電子の密度 $\bar{\rho}_e(\mathbf{r}_i)$ の関数であり、原子からの距離とともに減少する関数の和で表わす。

$$\bar{\rho}_e(\mathbf{r}_i) = \sum_j' \rho_e(r_{ij}) \quad (7)$$

実際の関数形にはいくつかあり、Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Auなどのパラメータが与えられている⁽¹⁶⁾。

また、タイトバイディングモデル(Tight binding approximation, TBA)を使ってMoなどのbcc金属の多体ポテンシャルが得られているが⁽¹⁷⁾、関数形としては結局EAMと同じになる。また、TBAの2次モーメント近似から、多体効果を有効的に取り入れたポテンシャル⁽¹⁸⁾

$$U^{\text{MPM}} = \sum_i \sum_j' A \exp \{-p(r_{ij}/d-1)\} - \sum_i [\sum_j' \xi^2 \exp \{-2q(r_{ij}/d-1)\}]^{1/2} \quad (8)$$

も弾性的性質をよく表し、アモルファスおよび液体の Zr-Ni 合金などに利用されている⁽¹⁹⁾。合金では、パラメータ A, p, q, d, ξ はその原子種同士で異なる値となる。

バルクの金属や表面の解析が可能であるが、小さなクラスター ($N=2\sim 20$) については、パラメータの取り方によりうまくいく系と、そうでない系がある⁽²⁰⁾。アルカリ金属では体積に依存する有効 2 体ポテンシャルが、結晶形 bcc を与え、実験とよくあう凝縮エネルギー、圧力、圧縮率、フォノン散乱の値を与える⁽²¹⁾。

(3) 炭素・シリコン用ポテンシャル

炭素やシリコンでは、結合は sp, sp^2, sp^3 混成軌道などに变化する。Tersoff が提出した原子 $i-j$ 間のポテンシャル

$$\phi_{ij}^{\text{Tersoff}} = f_c(r_{ij}) \{a_{ij} \exp(-\lambda_1 r_{ij}) - b_{ij} \exp(-\lambda_2 r_{ij})\} \quad (9)$$

では、パラメータ a_{ij}, b_{ij} のなかに第 3 の原子 k とのなす角度の項があり、これらの混成軌道による結合を表せる。アモルファスから結晶(グラファイト型、ダイヤモンド型)までが、同じパラメータで表現でき⁽²²⁾、 C_{60} のシミュレーションなどにも利用されている⁽²³⁾。

そのほかにも、種々のポテンシャルが提出されていて⁽²⁴⁾、半導体産業で重要な融液、結晶成長などに応用されている。また、水素化の反応も取り込もうとする試みもある。

(4) 無機結晶

アルカリハライドのような完全にイオン化したイオン同士の塩の場合、イオン種に固有のパラメータによるポテンシャルが使えるが⁽²⁵⁾、セラミックスなどでは、個々の物質について関数型、パラメータを求める必要がある。

4. 物理量の計算

(1) 温度

熱力学的には、温度は系の全エネルギーをエントロピーで偏微分した値として定義されるが、分子動力学でこれをそのまま用いることは困難である。温度が最も明確に表現されるのは理想気体であり、運動エネルギーはボルツマン分布を示す。その平均値が温度に相当する。

$$(1/2)k_B T = (1/3N) \sum_i (1/2)m_i v_i^2 \quad (10)$$

$3N$ は系の自由度を示している。実験的には理想気体が、ある系に接している時に示す理想気体の温度すなわち運動エネルギーとして定義できる。分子動力学の場合にも、同様に、仮想的に系のすべての原子と弾性衝突する理想気体原子を考えると、この理想気体の原子の運動エネルギーは対象とする系の原子の運動エネルギーと等しくなるであろう。すなわ

ち、式(10)で定義される温度を液体や固体の場合にも使える。事実このような系でも運動エネルギーはボルツマン分布を示すことが知られている。温度の瞬間的な値は、系が小さいので時間的に非常に変動する。そこで、その時間平均を系の温度とする。時間平均を示す記号として、 $\langle \dots \rangle$ を用いると、

$$T = (2/3Nk_B) \langle \sum_i (1/2)m_i v_i^2 \rangle \quad (11)$$

である。

他の系から孤立した単一のクラスターでは、並進の運動量だけでなく、角運動量も保存される。このような場合、分配関数の詳しい解析によると、クラスターの温度 T_{cluster} は回転による運動エネルギーを除いた内部振動のみの運動エネルギー K_{vib} を用いて

$$(1/2)k_B T_{\text{cluster}} = K_{\text{vib}} / (3N-8) \quad (12)$$

となる⁽²⁶⁾。しかし、このようなクラスターが多数あって他の系と相互作用している時は、式(11)と同じ式が使える(自由度については考慮が必要である)。

(2) 圧力

原子をそれと弾性衝突する壁を持つ箱に閉じ込めて分子動力学計算をすれば、圧力 P はその壁にかかる力を時間平均して求められる。そこでの運動量変化/ Δt が力となる。この考えを押し進めて、空間の任意の面で運動量が通過する量を考え、ビリアル W を導入すると、

$$P = \langle (1/V) \{Nk_B T + (1/3)W\} \rangle \quad (13)$$

$$W = \sum_i (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i) \quad (14)$$

が得られる。 V は単位セルの体積である。非等方性固体の場合は、より一般低に、圧力(-応力)と W はテンソルとなる。

$$\mathbb{W} = \sum_i (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i) \quad (15)$$

(3) 輸送係数

輸送係数 L_{ab} は、それに関する物理量 a, b の流速 $\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_b$ が時間 τ 離れている時の相関

$$\langle \mathbf{J}_a(0) \mathbf{J}_b(\tau) \rangle = (1/n_{\text{step}}) \sum_n \{ \mathbf{J}_a(t_n) \mathbf{J}_b(t_n + \tau) \} \quad (16)$$

を計算して、Green-久保の線形応答の式

$$L_{ab} = (1/Vk_B T) \int_0^\infty \langle \mathbf{J}_a(0) \mathbf{J}_b(\tau) \rangle d\tau \quad (17)$$

より求められる。ここで、 t_n は n ステップ目での時刻である。式(16)では平衡に達した有効な時間領域(n_{step} ステップ)で和をとり平均する。式(17)の積分は十分に相関がなくなるまで行う。熱伝導度、イオン伝導度、粘性係数の計算では a, b は同じ物理量であり比較的精度よく求められる。相互拡散係数、ソーレ係数では異なる物理量であり、精度よく求めるには自己相関より長い時間のシミュレーションが必要である。

(4) 構造

分子動力学計算で得られた系の構造を解析するには、液相あるいはアモルファスの場合は、原子間距離の分布を表す動経分布関数 g が用いられる。原子間距離が $r-\Delta r/2$ から $r+\Delta r/2$ にあるあるペアの数を $N_{\text{pair}}(r)$ とすると、

$$g(r) = (1/\rho_a^2) N_{\text{pair}}(r) / (4\pi r^2 \Delta r) \quad (18)$$

となる。 ρ_a は規格化因子で、原子の平均数密度である。これをフーリエ変換すれば、原子散乱能をすべての原子で同じとした時の X 線の回折のパターンが得られる。結晶を作っている場合は、結晶構造解析の方法をより直接的に用いることができる。

(5) 振動解析

速度の自己相関および相互相関

$$\langle \sum_i v_i(0) v_i(\tau) \rangle, \langle \sum_i \sum_j v_i(0) v_j(\tau) \rangle \quad (19)$$

からは、これらを積分することによって拡散係数が得られる。他、フーリエ変換することにより振動(フォノン)に関する情報が得られる。これは振動の古典近似であり、量子化はされていない。

(6) 力学変数と熱力学量

分子動力学計算から熱力学量を計算するには、統計力学的な関係を用いて、力学変数からある物理量を計算して、その時間平均あるいはその相関から実際に測定される量が求められる。それゆえ、熱のように力学変数を用いて表すのが困難な場合や、表面張力のようにその定義自体に不確定な要素がある場合には⁽²⁷⁾、注意が必要である。また、自由エネルギーのようにエントロピー項を含む量は、十分な精度で求めるには長時間のシミュレーションが必要である。エントロピーは状態密度から計算できるが、分子動力学ではエネルギーの低いところは実現しやすいが、そうでないところは実現しにくく、すべての状態をカウントするのは困難である。

5. 温度・圧力一定のアルゴリズム

通常の平衡状態の分子動力学計算はエネルギー、体積、原子数が常に一定である。統計力学の言葉を使えば、マイクロカノニカルアンサンブルを与えるものである。しかし、実際の実験は温度、圧力一定で行われることが多い。このような条件は、系が接する大きな別の系との界面を通して実現されている。分子動力学では、系を表現するハルミトニアンを工夫して統計力学的に意味のあるデータを直接得る計算方法が多く開発されてきた。界面を通して系をコントロールするのではなく、個々の原子の位置、速度などを直接コントロールする。個々の原子が、ある仮想的な系と直接相互作用してい

るような状態である。それゆえ、現実の物理的なイメージからは離れるが、統計力学的には正しい表現になっている。

(1) 温度一定

仮想的な系として熱浴を考え、その変数 s を含む特殊なハルミトニアンを能勢が提出し、これが統計力学的に正しい温度一定のカノニカルアンサンブルを与えることを証明した⁽²⁸⁾。そこでは、運動量は $m_i v_i$ でなく、 $m_i v_i / s$ となる。時間あるいは質量のスケーリングが入っていると理解される。Hoover は、同じことがニュートンの方程式に速度に比例する摩擦項を入れることで可能なことを示した⁽²⁾⁽²⁹⁾。 ζ は時間的に変化する。

$$d^2 \mathbf{r}_i / dt^2 = -\mathbf{f}_i / m_i - \zeta \mathbf{v}_i \quad (20)$$

$$d\zeta / dt = (K/K_0 - 1) / \tau^2 \quad (21)$$

K は系の運動エネルギー、 K_0 は希望する温度での運動エネルギーである。 τ は熱浴が系の温度を一定にするのに要する時間で、任意性のあるパラメータであるが、値としては系の端から端まで音が伝わる時間(すなわちエネルギーが伝わる時間)程度にとする。小さすぎると振動する。大きすぎると通常のエネルギー一定の計算と同じになる。 τ のかわりに、初期の論文で使われた $Q (= 2K_0 \tau^2)$ を用いることもある。Nosé-Hoover の熱浴の特徴は、それが時間に対して可逆であり、決定論的なことである。しかし、気-液共存系のように異なる時間スケールの相が共存している系や衝突のない系では正常に動作しないことがある。

Nosé-Hoover の方法がカノニカルな集合を与えることは常に保証されている訳ではなく、系がエルゴード的すなわちすべての可能な状態を取りえる時にのみ成り立つ。系がクラスターのように非常に小さい時や、調和振動子の集合のような場合には、局所的なポテンシャルの極小に落ちやすく、系が周期的な運動をしやすいく。このような時は、エルゴード性が成立せず、カノニカルな集合は保証されない。しかし、Nosé-Hoover の熱浴をいくつか直列につなげると、エルゴード性を満たしつつ、決定論的で、時間に可逆な熱浴を作れる⁽³⁰⁾。

物理的には系との相互作用は、ランダムな衝突過程を通して行われる(輻射などの例外もあるが)。これを模擬して、ランダムな時間間隔でランダムに選んだ原子の速度を、全く無関係な別のランダムな値の速度、ただし希望する温度のボルツマン分布にある速度に置き換えることで温度制御ができる(確率論的熱浴)⁽³¹⁾。時間的に可逆にはならないが、カノニカルアンサンブルは保証されエルゴード性もある。気体のように衝突がない(少ない)場合や、クラスター生成や核生成の場合に有効であろう。速度が瞬間的に全く別な値に変わるのを防ぐため、同じ速度分布を持つ軽い粒子と常に衝突を繰り返していることを考える方法もある⁽³²⁾。

(2) 圧力一定

周期境界条件下の圧力一定のアルゴリズムでは、位置をスケールリングする。すなわち、セルの端からピストンで押すのではなく、その中の原子を一様に押すことを考える。単位セルの体積 V が変数となる (Andersen の方法)。ピストンが応答する早さに相当するパラメータ W を使って、

$$d\mathbf{r}_i/dt = \mathbf{v}_i + (1/3V)\mathbf{r}_i dV/dt \quad (22)$$

$$d\mathbf{v}_i/dt = \mathbf{f}_i/m_i - (1/3V)m_i\mathbf{v}_i dV/dt \quad (23)$$

$$d^2V/dt^2 = (P - P_0)/W \quad (24)$$

で表せる⁽³¹⁾。 P_0 は希望する圧力である。固体が結晶構造をとる場合は、その構造は必ずしも、周期境界条件下の単位セルにうまくおさまらない場合がある。逆におさまるようなセルを初めから仮定すると、人為的に特定の状態が安定化される。そこで、単位セルの x, y, z の方向のベクトル L_x, L_y, L_z の行列と圧力テンソルを Andersen の方法と同じように扱ってセルの大きさおよびそのなす角度を自由に变化させることもできる (Parrinello-Rahman の方法⁽²¹⁾)。この方法を用いて結晶の変態がシミュレートできる。

6. その他の分子動力学テクニック

均一な平衡状態の構造、熱力学量を知りたい場合は、むしろ Monte Carlo 法の方が、多くの状態を採りえるので計算時間が早い。分子動力学は、このような平衡系だけでなく、非平衡系あるいは時間発展する系にも有効である。

(1) 非平衡分子動力学

単位セル中のある領域の原子に対して、適当な熱浴を用いて他の領域とは異なる温度に制御すると、系内に温度勾配をもつ非平衡系が実現できる⁽³³⁾。壁あるいは fluid wall⁽³⁴⁾ との衝突時に、温度制御する方法もある。このような方法で非平衡下の物質移動、さらに重力を仮定して自然対流 (図2を参照)、ペナール対流が分子動力学で実現している⁽³⁴⁾。また、適当な頻度である領域の原子の種類を別の種類に変えることで、系内に濃度勾配を実現することも可能である⁽³⁵⁾。

また、勾配はないが流束は存在するという状況を周期境界条件のもとで作ることも可能である。簡単な例は、イオンにクーロン力をかけてイオン電流を作り出すことである。電荷をもっていない粒子に対しても仮想的に力を加えて物質の流束を作り出すことが可能である。この考えを押し進めて、熱流束を作り出すことも可能である⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。この場合、どのような温度勾配に相当するかは不明確で、勾配をゼロに外挿して得られた値のみが意味あるデータである。十分に精度のあるデータを得るには、単位セルの両端で 10 K とか、1 V のような非常に大きな差をかけねばならない。熱伝導についてはこの程度でも非線形性は小さく、液体では局所平衡が成立していることが確かめられている⁽³⁸⁾。

(2) ランジュバン分子動力学 (ブラウン動力学)

ブラウン運動のように、周囲の分子からの力が結局ランダムな力に置き換えられる場合、運動を支配しているのはランジュバン方程式

$$d\mathbf{v}_i/dt = \mathbf{f}_i/m_i - \zeta_i\mathbf{v}_i + \boldsymbol{\eta}_i \quad (25)$$

である。 ζ_i は摩擦項に相当し、 $\boldsymbol{\eta}_i$ はランダムな力である。これを、分子動力学に応用すると、まわりから相互作用をうけている系についてその相互作用の時間スケールより大きな時間ステップで計算できる。

クラスターインパクトの分子動力学シミュレーションでは、基板の原子層が有限のため、クラスターの衝突による衝撃波が基板の反対側で反射される。これを防ぐため、基板の周りの原子についてランジュバン分子動力学を適用すると衝撃波を吸収できて、衝突による表面形状の変化および薄膜の形成がシミュレートできる⁽³⁹⁾。

(3) 経路積分分子動力学 (粒子の量子化)

水素のトンネル効果、ゼロ点振動など、粒子の量子力学的挙動も重要である。このような場合には、Fynmann の経路積分 (path integral) に基づくシミュレーションが有効である。質量 m の 1 個の粒子を P_q 個のネックレス状に繋がったビーズで表すもので、ビーズ間は調和振動子で表わせる。そのばね定数 k は、

$$k = P_q m (k_B T)^2 / 2 (\hbar / 2\pi)^2 \quad (26)$$

である。1 個の量子ビーズは、このばねからの力と、その周囲の他の原子からの力を受けて、ニュートン力学で運動する。量子統計的な全エネルギー E_{quantum} は

$$\langle E_{\text{quantum}} \rangle = \langle V_{\text{classic}} \rangle + (3/2) N P_q k_B T - \langle V_{\text{beads}} \rangle \quad (27)$$

である。 V_{classic} は原子間と原子-ビーズ間のポテンシャルエネルギー、 V_{beads} はビーズを結ぶばねのポテンシャルエネルギーである。シミュレーションは温度一定で行う必要があり、その結果、その温度での量子統計に従うアンサンブルが得られる。Pd や Nb 中の水素の拡散係数の温度依存について量子効果が観察されている⁽⁴⁰⁾。しかし、経路積分分子動力学では時間依存の物理量は求められないと言われている。

7. おわりに

古典分子動力学を実行しようとするとき、まず必要なのはポテンシャルである。それも、実際は複雑な多体ポテンシャルであるのを、どうにか (ある温度・圧力、相で最適化した) 2 原子間の有効ポテンシャルに置き換えようとするのが多い。ここで、実験系との間に相違がある。常に、適用限界について考慮する必要がある。特に不均一系のシミュレーションで顕著である。それゆえ、結果は絶対的なものでなく相対的なものとなる。逆にポテンシャルを操作して、どうすれば期待する材料が得られるかを予想することも可能である。こ

のように古典分子動力学の特徴は、原理・機構の解明あるいはある材料の開発方向を明らかにしやすいことである。その物性の絶対的な値はポテンシャルパラメータに依存するところが大きい。

文 献

- (1) M. P. Allen and D. J. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Univ. Press, (1987).
- (2) W. G. Hoover: *Molecular Dynamics*, Springer-Verlag, (1986).
- (3) G. Ciccotti, D. Frenkel and I. R. McDonald: *Simulation of Liquids and Solids*, North-Holland, (1987).
- (4) 岡田 勲, 大沢映二編: 分子シミュレーション入門, 海文堂, (1989).
- (5) 平尾雅彦, 河村雄行: パソコンによる材料設計, 裳華房, (1994).
- (6) M. Tuckerman, B. J. Berne and G. J. Matyna: *J. Chem. Phys.*, **97**(1992), 1990.
- (7) S. W. DeLeeuw, J. W. Perram and E. R. Smith: *Proc. Roy. Soc. London*, **A373**(1980), 27.
- (8) J. W. Eastwood, R. W. Hockney and D. N. Lawrence: *Comput. Phys. Commun.*, **19**(1980), 215; R. W. Hockney, S. P. Goel and J. W. Eastwood: *Chem. Phys. Lett.*, **21**(1973), 589.
- (9) M. Saito: *Mol. Simul.*, **8**(1992), 321; M. Saito: *J. Chem. Phys.*, **101**(1994), 4055.
- (10) インタネット URL: <ftp://think.com/users/tamayo/md>.
- (11) K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov and M. J. Puska: *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 7423; K. W. Jacobsen: *Comments Cond. Mat. Phys.*, **14**(1988), 129.
- (12) J. Schiøtz, K. W. Jacobsen and O. H. Nielsen: *Philos. Mag. Lett.*, **72**(1995), 254.
- (13) 杉本大一郎編: 専用計算機によるシミュレーション, 朝倉書店, (1994).
- (14) H. Komeiji *et al.*: *Proceedings of the First Pacific Symposium on Biocomputing*, (in press, 1996).
- (15) T. Ikeshoji, B. Hafskjold, Y. Hashi and Y. Kawazoe: *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996), 1792.
- (16) S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw: *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 7986.
- (17) M. W. Finnis and J. E. Sinclair: *Philos. Mag.*, **A50**(1984), 54.
- (18) C. Massabrio, V. Pontikis and G. Martin: *Phys. Rev.*, **B41**(1991), 10486.
- (19) T. Aihara, Jr and T. Masumoto: *J. Phys. Condens. Matter*, **7**(1995), 1525.
- (20) C. Rey, L. J. Gallego, J. García-Rodeja, J. A. Alonso and M. P. Iñiguez: *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 8253.
- (21) M. Parrinello and A. Rahman: *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 1196.
- (22) J. Tersoff: *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2879.
- (23) 山本量一, 中西浩一郎: 化学, **49**(1994), 666.
- (24) F. H. Stillinger and T. A. Weber: *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 5262.
- (25) F. G. Fumi and M. P. Tosi: *J. Phys. Chem. Solids*, **25**(1964), 31 and 45.
- (26) R. S. Dumont, S. Jain and A. G. Basile: *J. Chem. Phys.*, **102**(1995), 4227; R. S. Dumont; *J. Chem. Phys.*, **96**(1992), 2203.
- (27) E. M. Blokhuis and D. Bedeaux: *J. Chem. Phys.*, **97**(1992), 3576.
- (28) S. Nosé: *Molec. Phys.*, **52**(1984), 255; S. Nosé, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **103**(1991), 1.
- (29) W. G. Hoover: *Phys. Rev.*, **A31**(1985), 1695; H. A. Posch, W. G. Hoover and F. J. Vesely, *Phys. Rev.*, **A33**(1986), 4253.
- (30) G. J. Martyna, M. L. Klein and M. Tuckerman: *J. Chem. Phys.*, **97**(1992), 2635.
- (31) H. C. Andersen: *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 2384.
- (32) S. M. Kast, K. Nicklas, H. -J. Bär and J. Brickmann: *J. Chem. Phys.*, **100**(1994), 566.
- (33) T. Ikeshoji and B. Hafskjold: *Mol. Phys.*, **81**(1994), 251.
- (34) W. G. Hoover and O. Kum: *Mol. Phys.*, **86**(1995), 685.
- (35) B. Hafskjold and T. Ikeshoji: *Mol. Sim.*, **16**(1996), 139.
- (36) M. J. Gillan: *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **20**(1987), 521.
- (37) D. MacGowan and D. J. Evans: *Phys. Rev.*, **A34**(1986), 2133.
- (38) B. Hafskjold and S. K. Ratkje: *J. Stat. Phys.*, **78**(1995), 563.
- (39) H. Harberland, Z. Insepov and M. Moseler: *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 11061.
- (40) M. J. Gillan: *Philos. Mag.*, **A58**(1988), 257.