特集

分子動力学 (MD) を応用して何ができるか

分子動力学法の考え方*

北 川 浩**

Molecular Dynamics Method: Its Basic Concept*

by KITAGAWA Hiroshi**

キーワード コンピュータ・シミュレーション, 古典力学, 多粒子系, 統計力学, 第一原理評価

1. はじめに

私たちの周りにある物質の密度は、物質界において知られている相互作用（重力、弱い力、電磁力、強い力）のうち電磁力（クーロン力）によって支配されていることを反映して、大まかに見れば $\rho \approx 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 程度に凝集している¹⁾。そして、そうした通常のエネルギー・レベルにある原子と電子から成る物質系の状態は、原子核と電子の運動エネルギーと核-核、電子-電子、および核-電子間のクーロン相互作用に由来するポテンシャルエネルギーの和をハミルトニアンとする *Schrödinger* 方程式によって正確に記述され、原理的にはその解である波動関数から系のすべての特性を評価することができる。

こうした相互作用し合う極めて多数の粒子集団の特性評価は、これまで専ら統計力学のテリトリーの問題であった。久保によれば²⁾、統計力学の課題はつぎの二つであるという。

- 1) 巨視的物理学において、経験的に定めるべきものとされた巨視的对象の特徴を、微視的法則をもとにして、その構造から導き出すこと
- 2) 一般に、巨視的物理解法そのものを、微視的法則から導き出すこと

縮めて言えば、統計力学のそもそものねらいは、力学理論の枠組み内で物質界に生起するすべての事象を説明することにあると言える。

“分子動力学法” (Molecular Dynamics Method, 以後 MD 法と略称する) は、飛躍的なコンピュータとその利用技術の発展を背景に現れた、目的を同じくする強力な研究手段である。MD 法では、微視的構造のダイナミッ

クスを直接的なシミュレーションによりコンピュータ上に引き出し、その詳細に検討を加えることにより、物質系の特性を評価しようとする。適用範囲がコンピュータの能力の制限を強く受け、また得られた結果の実証方法が必ずしも確立されていないなどまだまだ未熟で荒削りな側面を残しているが、統計力学が苦手とする非平衡・非均質系の解明にチャレンジする可能性も秘めており、大いに発展が期待される。

2. 分子動力学法の概要³⁾

2.1 シミュレーションの対象

MD 法では、物質系を相互作用し合いながら運動する粒子の集合体としてモデル化する。一般的に言えば、粒子は点の自由度を持つものでなくてもよく、回転の自由度や、さらには粒子自身が内部構造を持ち変形するようなものであってもよい。ここでは、原子の集合体としてモデル化する最も単純な MD 法を例に取りながら説明を進める。

陽子と電子の質量の比は $\sim 1.76 \times 10^3$ 程もあるから、電子は各瞬間での原子核の配置に対して定常安定状態にあるとする近似（ボルン-オッペンハイマー (Born-Oppenheimer) 断熱近似) が十分正確に成り立っていると考えてよい。この近似を採用すると、電子系と原子核系に対する力学的取り扱いを完全に分離することができる。前者は、原子配置を与えて電子状態に対する波動関数を求める問題となる。一方後者、すなわち原子核系に対する動力学解析が MD 法の対象である。

原子核系のダイナミックスは、原子核を質点と考える多粒子系の古典力学問題として正確に取り扱うことができる。多粒子系の状態は各粒子の位置と運動量により定まる。粒子の総数を N 個であるとする、粒子の位置と運動量はいずれも 3 次元のベクトル量であるから、系の状態は $6N$ 個の変数の組、言い換えると $6N$ 次元の位相

*原稿受付 平成15年7月1日

** 大阪大学大学院工学研究科 Graduate School of Engng. Osaka University

空間内の一点として指定することができる。そして、一つの系の時間発展（変化）は位相空間内の軌跡として記述され、初期値（と境界条件）を指定すると一つの軌跡が確定する。

しかしながら、現実の物質系は、きわめて多数の粒子からなると考えなければならないので、巨視的な情報から全粒子に対する初期値（と境界条件）の悉くを指定することはできない。そして、我々が知覚しうる（計測できる）物質の性質は、十分に多くの原子を含む系の十分に長い時間にわたる平均値である。

統計力学では、物質のマクロ状態は位相空間内で広がりを持った状態に対応していると考え、物質系が位相空間内のある領域において一つの状態を取る確率（とその時間発展）を問題とする。そして、系を支配する力学法則に依存して定まる位相空間における確率分布関数（その時間発展を記述するのは *Liouville* の方程式である）を重み関数として、各粒子に局在した物理量についての位相空間内の多重積分により巨視的物質特性を計算する。この考え方をベースに原子系の状態のシミュレーション解析を行うのがモンテカルロ法（MC法）で、カノニカルアンサンブルの平衡状態を求めるメトロポリス法が代表的なものである⁹⁾。

2.2 分子動力学法の考え方

MD法では、仮にある時刻における系の状態を完全に指定できたとして、古典力学方程式によって位相空間内の軌跡を決定論的に計算し、系の時間発展を追跡することを考える。

巨視的な大きさの体積の空間中で、互いに相互作用しながら運動している粒子 N 個よりなる多粒子系を考える。粒子は古典力学理論に従って運動すると仮定すると、粒子系の力学的状態は、粒子の座標 r_i , $i=1, \dots, N$ と速度 v_i , $i=1, \dots, N$ によって規定される。

原子核系の動力学問題は、量子効果は考慮しなくてもよいとして、*Newton* の運動方程式

$$\frac{dv_i}{dt} = a_i = \frac{F_i}{m_i}, \quad \frac{dr_i}{dt} = v_i, \quad m_i: \text{原子 } i \text{ の質量}, v_i: \text{原子 } i \text{ の速度} \quad (1)$$

に従って時間発展する古典多粒子系として取り扱う。

統計力学の視点に立てば、このように確定論的に粒子系の状態を計算することは、無数に存在する生じる可能性のある事象の一つを捉えているに過ぎないが、適切に問題設定を行うことにより代表例を追求していると考えられる。エルゴード仮説が成立すると見なせる場合には、得られる系の力学量の各瞬間での値の長時間平均は位相空間平均と等しくなるとして、統計力学的な意味における巨視的特性の評価値が得られる。

モデルを構成する上での問題点は、①各原子が周りから受ける力の評価、②アンサンブルの選定、巨視的条件との関係の設定、③初期値、境界条件の設定といったことである。

原子間ポテンシャルの導入と選定：質量こそ最も軽い水素の原子核である陽子の $1/20,000$ 程度とごく小さいが、原子間の相互作用を直接決めているのは電子の方である。各原子がまわりから受けている力は、古典粒子と考えて

いる原子核間、電子間、原子核と電子間に作用するクーロン相互作用により生じる。MD法では、原子核の配置の関数として表されるポテンシャルが $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ 存在すると仮定し、原子核 i が周りから受ける力 F_i を

$$F_i = - \frac{\partial \Psi(r_1, \dots, r_N)}{\partial r_i} \quad (2)$$

のように、ポテンシャルのこう配から計算する。

こうしたポテンシャルの存在を仮定することの正当性や、具体的な物質（原子の種類）に対してどのようにして関数表現を行うのかなどは、本来量子力学理論で検討できる問題であるが、後に述べるように、さまざまな経験的知見を適切に反映させることにより、いかにして良い近似で効率よく処理を行うかといった実用的な視点からの対応が援用される。しかしながら多くの場合、どのようなポテンシャルを用いるかがシミュレーションの結果の質を決定づけることにつながるので、連続体力学における構成式に対するのと同様、慎重な検討が必要である。

境界条件と初期条件：MD法で直接取り扱うことができる原子数は、コンピュータの能力向上と共に飛躍的に大きくなっているが、仮に 10^9 （10億）個としても、3次元的に配置すると一辺がわずかに 1000 原子（ $\sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度）の立方体状のかたまりしか解析できない。多くの場合、（表面、界面効果が大きくなり過ぎて）バルク的特性を評価するには不足であるので、解析の対象が巨視的系の一部分となるような取り扱いがなされる。よく用いられる考え方は、①周期構造モデル：解析可能は原子数からなる基本枠を設定し、（仮想的な）基本枠の境界に周期境界条件を適用する。②連続体中への埋め込みモデル：き裂や格子欠陥などの局所的な不均一構造を扱う場合によく用いられるが、連続体はマクロ的モデルであるため、原子系とのつなぎ方に注意深い配慮が必要となる。

初期条件として、全原子の初期配置と初期速度を与える必要がある。初期配置は構造と周期境界条件が両立するように、初期速度としては、多くの場合、設定温度の平衡状態に対する *Maxwell* 分布が用いられる。

運動方程式の数値解法：式（1）から時間発展を積分する計算には差分法が用いられる。一般的な常微分方程式の解法を用いることが出来るが、原子核に働く力の計算（式（2））は大変に手数のかかるものとなるために、時間ステップあたりのその項の計算回数が少ない、*Verlet* 法、かえる跳び法、あるいは予測子—修正子法の一つである *Gear* の方法が用いられる。時間ステップ幅は、原子核の振動周期の $1/100$ 程度を目安として、 $\sim 10^{-15}$ 秒（フェムト秒）程度が選ばれる。

解析結果として得られる全原子の位置と運動量は、物質の特性を求めるための全情報を含んでいると考えられ、そのスナップショットから時々刻々の系の変化の詳細を、構造因子や動径分布関数から粗視化した内部構造特性を、また、担体の拡散特性から様々な輸送係数を評価することができる。ただし、原子に作用する力（式（2）の計算）が最も簡単に計算できるものを用いた場合でも、現在のコンピュータで取り扱える系の大きさは、アボガドロ数

($\sim 6 \times 10^{23}$) に較べて遙かに少なく、統計力学的関係から物性を評価するには系が小さすぎることに注意しなければならない。

3. 原子間ポテンシャルの表現

各原子が周りから受ける力をどのようにして評価するか、言い換えるとどのような形の原子間ポテンシャルを導入するかによって、MD シミュレーションの質が性格づけられる。後に述べる第一原理的な方法を用いない場合、あらかじめ決めた原子配置によって決定されるポテンシャルの(汎)関数の形を与えることになるが、それはつぎの4タイプに分類される⁹⁾。

(a) ペアポテンシャル：2体間ポテンシャルとも呼ばれ、単純に

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i,j>j} \Psi_2(r_i, r_j) \quad (3)$$

のように、一組の原子対の座標のみから決まるポテンシャルの足し合わせとして表現する考え方である。代表的なものに LJ (Lennard-Jones) ポテンシャル, BMH (Born-Mayer-Higgins) ポテンシャル, Jonson ポテンシャルなどがある。ポテンシャルに含まれるパラメータを定めた原子配置状態から離れると急速に近似精度は悪くなるが、(原子結合に方向性がある) 半導体や一部金属を除く無機材料のほとんどの原子間相互作用を十分適切に記述できるとして広く用いられている。異種の原子が混ざった混合系にも拡張することができる¹⁰⁾。モデルポテンシャルとして用いられる剛体球ポテンシャルやソフトコアポテンシャルもこの部類に属する。

ペアポテンシャルを仮定すると原子間力は中心力となり、弾性係数間に Cauchy の関係が成立してしまう(等方体の場合にはボアソン比が0.25と定数になる)。また、空孔形成エネルギーと凝集エネルギーが等しくなるという実験と必ずしも対応しない結果になることにも注意する必要がある。

(b) クラスタ・ポテンシャル：原子配置に依存した多体効果を取り入れるために、

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Psi_2^{\text{eff}}(r_i, r_j) + \frac{1}{3} \sum_{i,j,k} \Psi_3^{\text{eff}}(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (4)$$

のように、2体力、3体力、...項に和からなるとする考え方で、共有結合をしている有機分子やダイヤモンド構造を取る半導体 Si などに適するポテンシャルである。3体力までで打ち切った SW (Stillinger-Waber) ポテンシャルや BS (Biswas-Hamann) ポテンシャルが代表的なものである。

(c) ペア汎関数：ペアポテンシャルの欠点を改良するには多体効果を取り入れる必要があるが、それを

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Psi_2^{\text{eff}}(r_i, r_j) + \sum_i \Phi \left[\sum_j g(r_i, r_j) \right] \quad (5)$$

のように、原子 i の周りの(電子状態)の局所的状態を記述する2体関数 $g(r_i, r_j)$ の汎関数により表現する考え方

である。Daw と Baskes により提案された密度汎関数理論に基づいた原子埋め込み法(embedded atom method, EAM)¹¹⁾、Finnis と Sinclair による強結合近似モデル(tight-binding model)に基づいた同様の理論¹²⁾(FSポテンシャル)があり、bcc, fcc 金属について表面や界面といった原子配置が不規則な部位でも良好な結果が得られることが確認されている。最近、結合に方向性がある共有結合も扱えるように結合角依存性を含む形に拡張された修正原子埋め込み法(modified EAM, MEAM)が、やはり Baskes らにより提案されている¹³⁾。一方、Jacobsen らにより純粋に理論的に導出された有効媒質理論(effective medium theory)がある¹⁴⁾。近似のレベルからいえば EAM と同等であるが、非経験的な解析を実行することができる。

(d) クラスタ・汎関数：クラスタ・ポテンシャルとペア汎関数の長所を組み合わせ、

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Psi_2(r_i, r_j) + \sum_i \Phi \left[\sum_j g_2(r_i, r_j), \sum_{j,k} g_3(r_i, r_j, r_k), \dots \right] \quad (6)$$

のように、局所的な(電子)状態をより正確に表現できるよう、汎関数の変関数として多体関数列 $\{g_n\}$ を用いるものである。例えば、 g_3 としては結合角の測度を持ち込む。代表的なものに Tersoff ポテンシャル¹⁵⁾があり、炭素の sp^2 と sp^3 の混成軌道に対応することでダイヤモンドとグラファイトの相転移を再現することができる。

原子間相互作用の表現は、分子動力学法の質を決定づける重要な問題であるので、きわめて多岐にわたる検討がなされてきている。これまでに獲得された経験をデータベースの形でまとめて、MD シミュレーションに利用する試みが始まっているが、とくに統一した理論的枠組みでの取り扱いが難しい異種原子の混合系に対しては、こうした取り扱いが重要となると考えられる。

4. 第一原理分子動力学法

各時間ステップでの原子核の配置に対して電子状態を求め、それから各原子核に働く力を計算して、運動方程式を用いてつぎの時間ステップの原子配置を求める手順を繰り返すことにより、原子状態の変化を追跡する解析法を第一原理 MD 法という。このような解析法の特徴は、経験的な知見(データ)を持ち込むことなく、純粋に力学理論の枠組み内で物性予測ができることである。ただし、以下に述べるように、解析に際してさまざまな近似的取り扱いが導入され、そこでは経験的知識が大いに活用される。

断熱近似を仮定しても、多電子系の量子状態を厳密に扱うことはごく特別な場合を除いて可能でない。そこで通常、電子の全波動関数を一電子波動関数のスレータ行列式(Pauli の排他率を満たすように反対称性を考慮に入れたハートリー積)で表現するハートリー・ホック近似を用いるか、 N 電子系の基底状態を一つの電子密度の汎関数として表現できることを内容とする密度汎関数理論に基づいて、一電子近似が導入される¹⁶⁾。

これまで量子化学の分野で用いられてきた原子クラス

ターの電子状態を計算する分子軌道法 (molecular orbital method) はハートリー・ホック近似に基づいて定式化される。これは電子が局在化した少数原子系に対して適用しやすいためであるが、逆に言えば電子が広がって分布している金属結晶などでは適用が難しくなる。一方の密度汎関数理論は、多電子相互作用を交換相関ポテンシャルと置き、それを一様電子ガスモデルから評価する近似 (局所密度近似) を導入することにより、結晶中の電子のバンド構造計算に用いられる。近年、バンド計算の材料評価における役割は非常に大きくなり、電子構造のみならず全エネルギーや安定原子配置の計算、そして分子動力学計算も可能となっている。取り扱える対象も無機、有機の複雑な結晶や各種の格子欠陥を含む実質的な材料に拡大し、多くの重要な成果が得られている¹¹⁾。

第一原理バンド計算を行いながら分子動力学計算を同時に効率よく実行する手法として *Car-Parrinello* 法 (CP 法) がある¹²⁾。この方法では、密度汎関数近似での電子系の波動方程式 (*Kohn-Sham* 方程式) を、仮想的な時間についての運動方程式の置き換えることにより、原子系の運動方程式と連立させて解く。従来法のように行列の対角化や自己無撞着的に解を得るための繰り返し計算を行わないので、計算時間やメモリーサイズを大幅に小さくできる。CP 法の出現は複雑な構造を持つ物質系の評価や新しい材料の開発を第一原理分子動力学法で実行する可能性を大きく広げることになった。最近では、抗原抗体反応などの生化学問題に対する応用もなされるようになっている。

5. おわりに

MD 法を用いた材料評価の研究は、コンピュータの一層の開発を促すほどに大きな力を持ち始めており、きわめて活発で多彩な研究が行われている。紙幅の都合もあって、ここで紹介できたのはごく一面であることをお断りしておく。

しかしながら、コンピュータ・パワーのみに頼る単純な発想だけで、非経験的に解明できる程、物質界は単純ではない。スケールの上位にある構造を取り扱うことができる適切な力学的手法と組み合わせることにより、マクロ的条件下での微視的事象を第一原理的に理解することを可能にする階層構造的シミュレーション法—マル

チスケール解析法—が、今、最もホットな話題となっている。メゾスコピックレベルの構造のダイナミックスの追求に多くのチャレンジングなテーマが待ち受けており、MD 法はそれに迫る確たる手段と位置付けられていることを指摘して稿を終える。

参考文献

- 1) 池内 了, “宇宙と自然界の成り立ちを探る”, p.35, (1995), サイエンス社
- 2) 久保亮五, 統計力学〔改訂版〕共立全書11 昭和46年, 共立出版
- 3) 多くのテキストが出版されている。たとえば, 岡田 勲, 大沢英二, 分子シミュレーション入門, 海文堂, 1989
上田 顕, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店, 1990
日本機械学会編, 原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション, コロナ社, 1996
川添良幸, 三上益弘, 大野かおる, コンピュータ・シミュレーションによる物質科学, 共立出版, 1996
北川 浩, 北村隆行, 澁谷陽二, 中谷彰宏, 初心者のための分子動力学法, 養賢堂, 1997
- 4) Metropolis, N. Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. & Teller, E., J. Chem. Phys., 21 (1953), pp. 1087-1092.
- 5) A. E. Carlsson, “Beyond Pair Potentials in Elemental Transition Metals and Semiconductors”, Solid State Physics, Vol. 43 (1990), pp. 1-91.
- 6) 川添 良幸, 三上 益弘, 大野 かおる, “コンピュータ・シミュレーションによる物質科学分子動力学とモンテカルロ法”, (1996), 共立出版
- 7) M. S. Daw and M. I. Baskes, “Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals”, Phys. Rev. Lett., 50-17 (1983), 1285-1288.
- 8) M. W. Finnis and, J. E. Sinclair “A Simple Empirical N-body Potential for Transition Metals”, Phil. Mag., A 50-1 (1984), 45-55.
- 9) M. I. Baskes, “Modified Embedded Atom Potentials for Cubic Materials and Impurities”, Phys. Rev., B 46-5 (1992), 2727-2742.
- 10) K. W. Jacobsen, J. K. Norskov and M. J. Puska, “Interatomic Interactions in the Effective-Medium Theory”, Phys. Rev., B 35-14 (1987), 7423-7442
- 11) 香山 正憲, “物質・材料設計支援のための理論計算・シミュレーションに関する調査報告書”, 通商産業省工業技術院大阪工業技術研究所, (1991), 36-88
- 12) R. Car and M. Parrinello, “Unified Approach for Molecular Dynamics and Density Functional Theory”, Phys. Rev. Lett., 55-22 (1985), 2471-2474.