

熱流体工学における分子動力学法(第2回)

Molecular Dynamics Method for Thermofluid Engineering

徳増 崇*, 小原 拓*
*東北大学流体科学研究所

Takashi Tokumasu* and Taku Ohara*
*Institute of Fluid Science, Tohoku University

E-mail: tokumasu@ifsc.tohoku.ac.jp

1 序論

近年のコンピュータの発達に伴って、熱流体工学の分野では分子動力学法を用いた大規模数値計算が注目されてきている^{[1][2]}。本解説では分子動力学法の一般的な数値計算法と最近の熱流体工学分野における適用例について述べる。第1部では分子間ポテンシャルの選択法、初期条件、境界条件などに触れた。この第2部では運動方程式とその数値積分法について述べ、次に温度、圧力など熱力学的諸量のサンプリング法について述べる。また分子動力学計算を高速に行うための手法についても若干の解説を加える。

2 運動方程式とその無次元化

分子動力学法では分子の挙動を決定するため、まず分子に働く力を計算する必要がある。分子間ポテンシャルが対ポテンシャルでありかつ中心力で表される場合、分子*i*に働く力 F_i は

$$F_i = \sum_{i \neq j} F_{ij} = - \sum_{i \neq j} \frac{df_{ij}}{dr_{ij}} \frac{r_{ij}}{r_{ij}} \quad (1)$$

と与えられる。ここで F_{ij} は分子*j*から分子*i*に働く力であり、 $r_{ij} = r_i - r_j$ は分子*j*から分子*i*への位置ベクトルである。系に周期境界条件が課されている場合には、基本セル及びイメージセルの分子のうち距離 r_{ij} が切断距離 r_c より小さい全ての分子の力を計算しなければならない。2CLJポテンシャルのように分子間ポテンシャルが分子内の各サイトに働くポテンシャルの和で表されているようなポテンシャルでは分子間力 F_{ij} はそれらのサイトに働く力の和で求められ、

$$F_{ij} = \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b=1}^{N_b} F_{iajb} = - \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b=1}^{N_b} \frac{df_{iajb}}{dr_{iajb}} \frac{r_{iajb}}{r_{iajb}} \quad (2)$$

と与えられる。ここで F_{iajb} は分子*j*のサイト*b*から分子*i*のサイト*a*に働く力、 f_{iajb} 及び r_{iajb} はそれぞれ分子*i*のサイト*a*と分子*j*のサイト*b*間のポテンシャル及び位置ベクトル、 N_a, N_b はそれぞれ分子*i*及び分子*j*のサイトの数である。多原子分子の場合には回転運動の計算のために

分子に働くトルクを求める必要がある。分子の回転運動は分子座標系で考えると便利である。分子 i に働くトルク T_i' (以後分子座標系での値は'をつけて表す) は、分子 i のサイト a に働く力 F_{ia} と分子 i の重心からサイト a までの位置ベクトル s_{ia} から空間座標系でのトルク T_i を

$$T_i = \sum_{a=1}^M s_{ia} \times F_{ia} \quad (3)$$

より求め、これに空間座標系から分子座標系への変換行列 R_i を作用させて $T_i' = RT_i$ より求める。 R_i はオイラー角を用いて記述される。具体的な R_i の表記については文献[3]を参照されたい。

分子の運動方程式はこれらの力やトルクを用いて記述される。分子 i の並進運動は

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m}, \quad \frac{dr_i}{dt} = v_i \quad (4)$$

と表せる。ここで v_i は分子 i の速度、 m は分子の質量である。また分子の回転運動は

$$\frac{dL_i'}{dt} = I \frac{dw_i'}{dt} = T_i' \quad (5)$$

と記述できる。ここで L_i' , w_i' はそれぞれ分子座標系での分子の角運動量と角速度を表しており、 I は分子の慣性テンソルである。分子位相の時間変化を記述する式は w_i' とオイラー角の時間微分 $(\dot{j}, \dot{q}, \dot{y})$ との関係式から得られるが、この方法でオイラー角を計算すると数値積分で q の値が 0 または π に近づくと j , y が極めて大きくなり大きな誤差が発生することが知られている^[3]。この問題を回避するために 4 元数表示により分子位相を計算する方法が多く用いられている^{[3][4]}。この手法ではオイラー角を直接用いる代わりに次式で定義される 4 つの変数で分子の位相を記述する。

$$\begin{aligned} x &= \sin\left(\frac{q}{2}\right) \sin\left(\frac{y-j}{2}\right) \\ h &= \sin\left(\frac{q}{2}\right) \cos\left(\frac{y-j}{2}\right) \\ z &= \cos\left(\frac{q}{2}\right) \sin\left(\frac{y+j}{2}\right) \\ c &= \cos\left(\frac{q}{2}\right) \cos\left(\frac{y+j}{2}\right) \end{aligned} \quad (6)$$

これら 4 つの変数には $x^2 + h^2 + z^2 + c^2 = 1$ という制約が課せられる。4 元数の時間微分と角速度の関係を以下に示す。

$$\begin{bmatrix} \dot{x} \\ \dot{h} \\ \dot{z} \\ \dot{c} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -z & -c & h & x \\ c & -z & -x & h \\ x & h & c & z \\ -h & x & -z & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} w'_x \\ w'_y \\ w'_z \\ 0 \end{bmatrix} \quad (7)$$

運動方程式が与えられれば、あとはポテンシャルのパラメータと分子の質量を与えて運動方程式を数値積分すれば良いのであるが、LJ ポテンシャルのように各物質について形が相似でパラメー

タ s , e だけが異なっているようなポテンシャルでは, 数値計算結果に一般性を持たせるためこれらの運動方程式についてエネルギーを e , 長さを s , 質量を m を用いて無次元化を行って数値積分を行うことが多い. 無次元化の詳細については文献[3]を参照されたい.

3 運動方程式の数値積分

分子動力学法では運動方程式を時間積分することにより分子の並進運動や回転運動を計算する. 初期値を与えて常微分方程式を解く数値解法は数多く開発されているが, ここでは分子動力学法の数値積分によく用いられるベルレの方法と蛙飛び(Leap - frog)法について述べる.

3.1 ベルレの方法

時刻 $t + \Delta t$ と $t - \Delta t$ での分子の座標 $r_i(t \pm \Delta t)$ をテーラー級数に展開し, 式(4)を用いて

$$r_i(t \pm \Delta t) = r_i(t) \pm \Delta t v_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{F_i(t)}{m} + O((\Delta t)^3) \quad (8)$$

を得る. これらの式より

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2r_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{F_i(t)}{m} + O((\Delta t)^4) \quad (9)$$

となる. Δt を十分小さくとれば $O((\Delta t)^4)$ は十分無視でき, $r_i(t - \Delta t)$ と $r_i(t)$ より Δt の3次の精度で位置 $r_i(t + \Delta t)$ が計算できる. なお, ベルレの方法では速度は式(8)の2式の差より

$$v_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)\} + O((\Delta t)^2) \quad (10)$$

で与えられる.

3.2 蛙飛び(Leap-frog)法

ベルレ法は位置の計算には精度の高い手法であるが, 速度の計算の精度が低く, また誤差が大きくなることが報告されている^[3]. これらの欠点を修正したアルゴリズムとしてここでは蛙飛び法(Leap-frog)を紹介する. このアルゴリズムでは位置と速度を半時刻ずらして定義し,

$$r_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = r_i(t) + \Delta t v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (11)$$

$$v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \frac{F_i(t)}{m} \quad (12)$$

により位置と速度を計算する. また時刻 t の速度は $v_i(t + \Delta t/2)$ と $v_i(t - \Delta t/2)$ の平均より計算する. 蛙飛び法の式(12)において

$$v_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{\{r_i(t) - r_i(t - \Delta t)\}}{\Delta t} \quad (13)$$

と置けば式(9)が導出されるので蛙飛び法とベルレ法は本質的には同じであるが, 誤差の点で蛙飛び法のほうが優れている.

多原子分子の回転運動を蛙飛び法で計算する場合のアルゴリズムの詳細は文献[3]を参照され

たい。正しく数値積分が行われているかどうかを確認するには、縦軸にエネルギー、横軸にステップ数をとって全エネルギーの保存を確認する。全エネルギーの保存が悪いときは時間刻みを小さくしていき、それでも保存されないときはプログラムミスと考えられる。

4 熱力学的諸量のサンプリング

分子動力学法で計算されるのは系を構成する分子の位置と速度であるので、系の熱力学的諸量はこれら分子の位置と速度から計算しなければならない。ここでは基本的な熱力学的諸量のサンプリング法について述べる。他の諸量については文献[5]を参照されたい。データの精度を挙げるには長時間平均を行ってサンプル数を増やせばよいが、その際には系が熱平衡状態にあることを確認する必要がある。

4.1 エネルギー及び温度

系の並進運動エネルギー E_{tr} 及び並進温度 T_{tr} は各粒子の速度 v_i を用いて

$$E_{tr} = \frac{3}{2} NkT_{tr} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m |v_i|^2 \quad (14)$$

と表せる。ここで N は分子数、 k は Boltzmann 定数である。多原子分子の場合はさらに全回転運動エネルギー E_{rot} 及び回転温度 T_{rot} が定義できる。これは各粒子の角速度 w_i を用いて

$$E_{rot} = NkT_{rot} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} I |w_i|^2 \quad (15)$$

と表せる。系が熱平衡状態にあるときには並進温度 T_{tr} と回転温度 T_{rot} の時間平均は等しい。また系の全ポテンシャルエネルギーは各粒子間の2体ポテンシャルの和として

$$E_{pot} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N f(r_{ij}) \quad (16)$$

と表せる。ただし切断距離を用いている場合には切断距離よりも外にある分子の寄与を補正する必要がある。これについては文献[3]を参照されたい。

上記のエネルギーを用いて系の全エネルギー及び全温度は

$$E_{tot} = E_{tr} + E_{rot} + E_{pot} \quad (17)$$

$$T_{tot} = \frac{2E_{tr}}{3Nk} \quad (\text{単原子}), \quad \frac{2(E_{tr} + E_{rot})}{5Nk} \quad (\text{二原子}) \quad (18)$$

により得られる。

4.2 圧力

分子動力学法では圧力はビリアル定理により求められる。この定理によると系の圧力 P は各粒子の位置 r_i とその粒子に働く力 F_i を用いて

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N r_i \cdot F_i \quad (19)$$

と表される。ここで V は系の体積である。導出の詳細については文献[3]を参照されたい。ま

たこの式は3次元系でのものであり、2次元、1次元の系での圧力は右辺第2項の V の前の係数をそれぞれ2,1として与えられる。他の粒子から受ける力が対ポテンシャルの時は上式は

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij} \frac{df(r_{ij})}{dr_{ij}} \quad (20)$$

と表せる。但しポテンシャルエネルギーの計算と同様に、切断距離を用いている場合には切断距離よりも外にある分子の寄与を補正する必要がある。

4.3 動径分布関数

分子動力学法では液体中の原子配置を調べるため、動径分布関数という量がよく計算される。この関数 $g(r)$ はある粒子から距離 r のところにある体積要素 dV 内に存在する平均粒子数を $rg(r)dV$ に等しいと置くことによって定義される。ここで r は液体の密度である。各粒子の位置のデータからこの動径分布関数を求めるには以下のようにする。まず粒子 i を中心とした半径 $r-\Delta r/2$ と $r+\Delta r/2$ の球殻中にある分子の数 $n_i(r)$ を求める。この $n_i(r)$ を全ての分子にわたって平均することにより

$$\langle n(r) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i(r) \quad (21)$$

を得る。この平均値から動径分布関数 $g(r)$ は

$$\langle n(r) \rangle = rg(r)4\pi r^2 \Delta r \quad (22)$$

と置くことによって得られる。またこの動径分布関数には $\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0$, $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ の性質があるため、動径分布関数のグラフをプロットしたときこのようになっていない場合はプログラムミスと考えられる。動径分布関数の1例を図1に示す。

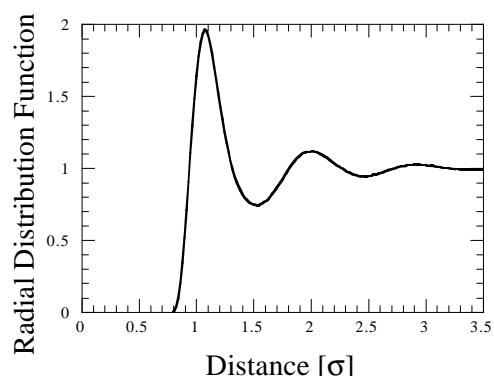


Fig.1 : Radial Distribution Function

5 高速化法

分子動力学計算はその力の計算の性質上、計算時間は分子数 N の2乗に比例して増加する。短距離力で力の切断距離を設定しても分子間の距離の計算や切断距離との比較にやはり分子数の2乗に比例する計算時間がかかり、このままでは大規模な計算が行えない。このため計算時間短縮の工夫がなされている。本解説ではその中でもよく用いられる粒子登録法について解説を加える。また分子動力学計算を並列計算機で効率よく行うためのプログラムの並列化手法についても述べる。

5.1 粒子登録法

粒子登録法はある分子(分子 i とする)のまわりにある粒子の番号をあらかじめ記録しておく、ある期間の間はその記録された分子についてのみ分子間距離の計算や切断距離との比較を行

って分子 i に働く力を計算するものである。具体的な方法を以下に示す。まず時刻 t において分子 i に着目し、その分子から切断距離 r_c よりも大きな距離 R (以後登録距離と呼ぶ) 内にある分子の総数とその番号をそれぞれ配列 $N(i)$ と $J(i, k)$ ($k = 1, 2, \dots, N(i)$) に記録しておく。分子 i に働く力を計算する際にはこの登録されている $N(i)$ 個の分子についてのみ分子 i からの距離の計算や切断距離との比較を行う。一度記録した分子番号は、登録距離の外にいる分子が切断距離 r_c の中に入るまで変更する必要がない。これを保証するには粒子登録を行った時間からの各分子の変位を計算しておき、その変位量の最大値が $R - r_c$ を上回った時に分子の再登録を行うようにする。系の分子数が大きくなっても各分子の登録距離内にある分子の数は変わらないので、この方法では力の計算は系の分子数 N に比例することになる。この粒子登録にかかる時間は N の 2 乗に比例するが、この粒子登録は数十ステップに 1 回程度しか行われないので計算時間は大幅に短縮される。

5.2 並列化法

近年の大型計算機の開発はベクトル計算機から並列計算機へと移行しており、並列計算機はこれからも一層の進歩が期待される。よってここでは分子動力学計算を並列計算機で効率よく行うための並列化手法について触れる。

分子動力学計算における計算負荷として最大のものは、分子対について距離や分子間力を求める 2 重ループであり、2 つの分子の組み合わせは図 2 に示す三角形の領域となる。ここで分子について並列化を行うが、プログラムを効率よく実行するには全ての CPU に同程度の負荷がかかるように意識しなければならない。図 2 の左軸のようにただ単純に全分子数を CPU の数で割って各 CPU に分子を割り振るのでは CPU ごとの負荷に大きな差ができてしまい、計算効率が低下する。これを避けるため全分子数を CPU 数の 2 倍で割り、各 CPU に図 2 右軸に見られるような分子の割り振り方をすれば、各 CPU ごとの計算負荷が同程度となり計算効率が向上する。

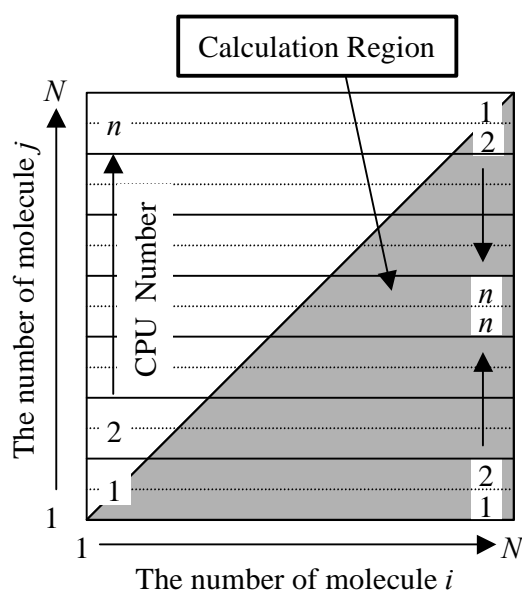


Fig.2: Load Balance of each CPU

参考文献

- [1] 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)
- [2] 小竹 進, "分子熱流体", 丸善 (1990)
- [3] 上田 顕, "コンピュータシミュレーション", 朝倉書店 (1990)
- [4] Allen, M.P. and Tildesley, D.J., "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, Oxford (1986)
- [5] 岡田 勲, 大澤 映二, "分子シミュレーション入門", 海文堂 (1989)