

分子動力学法による多粒子系のシミュレーション

西山裕一郎 (指導教官 清野光弘)

1. はじめに

分子の運動は古典的には、ニュートンの運動方程式で規定される。 N 個の重さ m の粒子が相互作用して力 F を受けている系を考える。 i を粒子の番号、 r を粒子間の相対位置ベクトル、 t を時間とすると、次のような式で表すことができる。

$$F_i = m_i \sum_{i=1}^N \frac{d^2 r_i}{dt^2}. \quad (1)$$

多粒子系の場合、コンピュータシミュレーションが非常に大きな効果を発揮する。

この N 個の運動方程式を分子動力学法 [1,2] で「ブラジルナッツ効果」[3] を考察する。これは、異なる大きさの粒の入った容器を振ると、サイズの大きな粒が上昇して来る一方、小さな粒子は下降する。最終的に、大きなサイズの粒と小さなサイズの粒が分離してしまうというものである。これは興味深くまた、まだ開発途上な現象なのでシミュレーションの勉強もかねて理解を深めようと思い取り組んだ。本研究ではこれを分子動力学法で考察する。

2. 分子動力学法について

運動方程式 (1) で表される微分方程式の解析を多粒子系で取り扱う場合、コンピュータ上の計算にはあまり向いていない。そこでこの微分方程式を差分化することにより代数方程式に変形し解析する。差分化の方法として Verlet (ベルレ) の方法がある。

ベルレの方法をニュートンの運動方程式に適用すると

$$r_i(t+h) = 2r_i(t) - r_i(t-h) + \frac{h^2}{m_i} F_i(t), i = 1, 2, \dots, N \quad (2)$$

となる。 h は時間の微小変化である。 N 個それぞれの類似の式が存在するのでこれを解くことにより分子の新しい位置を決めることができる。したがって、分子の運動を時間とともに追跡できるということになる。特徴としては分子の速度を用いないで分子の運動を追跡することができることである。

次に、図 1 のレナード・ジョーンズポテンシャル U_{LJ} (LJ ポテンシャル) について説明する。これは、アルゴンなどの希ガス原子のポテンシャルをモデル化したものである。このモデルは ϵ をエネルギーの次元を持つ量、 σ を長さの次元を持つ量、原子間の相対距離を r として次の式で表される。

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (3)$$

$r < \sigma$ の領域では急激なポテンシャル障壁が存在するので σ を粒子直径と考えることができる。このことにより粒子同士が重なることを防ぐことができる。また粒子間距離が 3σ を越えるとエネルギーはほぼ 0 となり粒子間相互作用が無視でき、この距離を cutoff(カットオフ) 距離という。

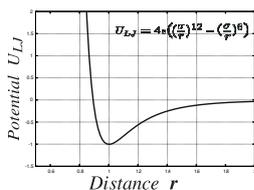


図 1. レナード・ジョーンズポテンシャル。

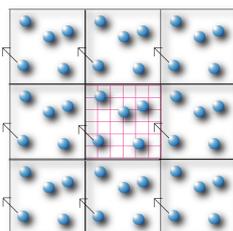


図 2. 周期境界条件。

現在の計算機では 6×10^{23} 個もの粒子のある系におけるシミュレーションするには現実的でない。そこで、系が熱力学的平衡状態にある場合は、この周期境界条件を用いると、シミュレーションで得た値が理論値や実験値と非常によく一致する。これは経験則による。

図 2 において、1つの正方形で区切られた領域をセルといい、図 2 の中央のセルが実際シミュレートする領域である。もし周りのセルがなければ、セルの外側からは力を受けないので凝集していき、境界近傍の粒子は中心方向へ力を受け、境界近傍に粒子がなくなる。しかし、隣接セルを設定することでこのようなことが起こらないようにできる。

シミュレーションでは注目しているセル内で粒子が境界を越え隣接セルへ移動するとき、移動する方向はそのセル内で反対方向に入射する様に設定する。これを考慮して、ポテンシャルエネルギー U_{LJ} の計算を行う。

3. 考察する現象への分子動力学法の適用とシミュレーションの流れ

今回考えるモデルは、二次元平面上で、質量 M 、半径 D の粒子 1つと、質量 m 、半径 d の粒子が複数個が箱に入っていて、それぞれの粒子にランダムに初期速度を与え、それを重力のかかる場所へ置くと、どのような振舞をするかをシミュレーションし考察する。ここで粒子は全て剛体球と考える。

以下においてシミュレーションの流れを示す。

- (1) 全粒子の初期位置を配置する (図 3)。
- (2) 粒子の初速度を乱数を用いて与える。
- (3) 系のエネルギーを温度等から決め速度をエネルギーにあうように決める (スケーリングする)。
- (4) 時間 h での粒子の位置 $r(h)$ を求める。
- (5) ベルレの方法を用いて、時間の間隔 h 刻みでの粒子の位置を求める。
- (6) それぞれの粒子間距離を求め、これが粒子の半径よりも小さくなっていたら (7) へ進む。そうでない場合は (5) へ戻る。
- (7) 衝突した粒子について衝突処理を行う。衝突処理は運動量保存則とエネルギー保存則より、反発係数を適当に取り、衝突後の速度を求める。
- (8) (7) の操作を行った後、時間ステップを一段階進めてみて、粒子同士が重なっているならば、粒子の位置をずらし重ならない位置に置く。粒子同士が重なっていない場合は (5) へ戻る。
- (9) 以上の操作を繰り返す。
- (10) 全粒子の速度平均が十分小さくなったとき終了する (図 4)。

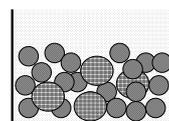


図 3. 初期状態。

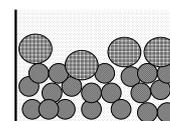


図 4. 振動後。

4. 結果・考察

剛体系にベルレの方法を用いたことで粒子同士の重なりが起こり、重なりが起きたところで不自然な振動を始めうまくいかなかった。改善策として、時間ステップをさらに細かくすることが考えられるが、計算量やデータが膨大になりあまり有効ではない。今回は重なった粒子が、ワンステップ後でも重なっていた場合は以下の操作を行って不自然な振動を防いだ。1つの粒子に、半径と等しい長さを加え、もう一方の粒子からは引くことで粒子同士をある程度引き離す。これで重なりは起きなくなったものの微小だが粒子が瞬間移動するようになってしまいさらに検討が必要である。粒子の半径や速度、時間ステップの取り方などからさらに適切な値が見つけられるのではないかと考えている。また今後、粒子の半径や重さなどの依存関係について調べる予定である。

5. 参考文献

- [1] 佐藤明, 「HOW TO 分子シミュレーション」, 共立出版, 2004.
- [2] 上田顯, 「コンピュータシミュレーション」, 朝倉書店, 1990.
- [3] A.Rosato, K.J.Strandburg, F.Prinz and R.H.Swenson, Phys.Rev.Lett.,58,1038,(1987).