

分子動力学シミュレーションの紹介

小 俣 重 雄*

1. はじめに

分子動力学 (Molecular Dynamics) という言葉を初めて耳にされる方も多いと思われるが、これは分子や原子といった物質の構成要素の挙動を追うことにより、実際に我々が目にしているその物質のマクロ的な性質について理解しようという解析手法である。この手法は近年材料の分野などで大変盛んに研究が行われている。本稿ではこの分子動力学という手法についてその基本的な概念を解説し、幾つかの研究例を簡単に紹介する。

2. 分子動力学の概要

分子動力学の概念はかなり古くから考えられているもので、分子や原子といった物質を構成する微小な粒子間に働く相互作用を、粒子の運動が古典的なニュートン力学に従うとして計算していくものである。個々の粒子に働く力を求めるため、多数の粒子を扱うには必然的に膨大な量の計算が必要となり、計算機能力が発展する以前は有効な結果の得られるような解析は事実上不可能であった。計算機を用いた分子動力学による解析は今から40年ほど前に行われるようになり、その最初の例は1957年にAlderが剛体球で行った結晶相から流動相への相転位のシミュレーションであるといわれている。それから現在までにコンピュータの能力は著しい発達を遂げ、現在ではある程度現実と似た数の粒子を用いて現象を再現するシミュレーションが可能となってきている。

現在分子動力学を用いた研究が行われている分野は、化学、生物学から金属や有機材料といった材料関係、また流体の解析など多岐にわたっている。その中で船舶と深い結びつきのあるのは主に金属材料に関する分野であり、その研究の例としては、相変態を扱ったものや、き裂の進展する様子を再現しようというものなどがある。

各分野で精力的に研究が行われている分子動力学であるが、現時点では計算機能力の制限により扱える粒子数、時間が極端に小さいことが最大の弱点となっている。現在分子動力学で扱うことの出来る粒子数は、スーパーコンピュータを用いても最大で億のオーダーだと思われる¹⁾。これを立方体で考えると金属結晶の場合一辺が数百原子分、すなわち数百オングストローム程度でしかない。更に通常行われているシミュレーションでは、多くて数万個、普通は数千個程度の粒子が用いられている。そのため、例

えばき裂進展のシミュレーションを想定した場合には、極めて小さな単結晶に原子レベルの鋭いき裂を導入するようなモデルを用いることになる。また時間軸を考えても、これだけの量の原子を扱う場合現実的な計算量を考えれば、シミュレーション可能な時間というのは数ナノ秒、すなわち 10^{-9} 秒のオーダーである。このような制約があってもなお分子動力学法を用いた研究が多数行われているのは、この手法が原子挙動から材料物性についての知見を得るという究極的な材料研究手法となり得るものだからであろう。

3. 分子動力学の解析方法

ここでは簡単に分子動力学の考え方及び解析の流れを解説する。

ある大きさの系を想定し、その中に多数の粒子が存在するとして i 番目の粒子を考えたとき、その運動方程式は(1)及び(2)式で表される。

$$m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i \quad (1)$$

$$\mathbf{a}_i = \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{r}_i$ は粒子 i の位置座標ベクトル、 $\mathbf{v}_i$ は速度ベクトル、 $\mathbf{a}_i$ は加速度ベクトル、 m_i は粒子の質量、 $\mathbf{F}_i$ は粒子に作用する力をそれぞれ表している。この古典的なニュートン方程式を個々の粒子について解いて行き、それらの時間変化に伴う挙動を追っていくわけである。

ここで、粒子に働く力はこれまでに経験的に求められた原子間のポテンシャルを利用し、(3)式のようにそれを微分することによって得ることが通常行われている。ここで ϕ_{ij} は粒子 i と粒子 j に作用する原子間ポテンシャルを表している。

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j=1, j \neq i} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (3)$$

厳密には経験的なポテンシャルに頼るのではなく、量子論的な取り扱いにより原子間ポテンシャルから計算して行くのが望ましいとされているが、計算量の増加が大きな問題となる。これは第一原理分子動力学法といわれているもので最近では主流になりつつあるようであるが、モデルの厳密性を追求するのか、多数の粒子を扱うのかというシミュレーションの目的により、この第一原理法と経験的なポテンシャルの使い分けがされているようである。経験的な原子間ポテンシャルとして知られているものは多数あり、有名なところではモースポテンシャルや、レナードジョーンズポテンシャル、ジョンソンポテンシャル等があ

*技術研究所

る。経験的ポテンシャルは他の粒子からの相互作用がお互いに影響しあうとして三体間以上のポテンシャルを用いる場合もあるが、通常簡単な二体間のものが用いられる。シミュレーションを行う際には、考えているモデルをよく説明するようなポテンシャルを選定する必要がある、これによって結果が大きく左右されることになるので重要である。

運動方程式の解法についても様々なものが提案されている。ここでは比較的簡単で、ある程度の精度で解が得られるためよく用いられているベルレ (Verlet) の方法について簡単に説明する。

ベルレの方法は各時刻における粒子の位置を求めていくもので、以下のように行われる。時刻 $t + \Delta t$ の粒子の位置はテイラー展開をすることによって(4)式のように表される。

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = & \mathbf{r}_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \frac{(\Delta t)^2}{2!} \\ & + \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \frac{(\Delta t)^3}{3!} + O\{(\Delta t)^4\} \end{aligned} \quad (4)$$

同様に時刻 $t - \Delta t$ の粒子の位置は(5)式のように表される。

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = & \mathbf{r}_i(t) - \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \frac{(\Delta t)^2}{2!} \\ & - \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \frac{(\Delta t)^3}{3!} + O\{(\Delta t)^4\} \end{aligned} \quad (5)$$

よって、

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = & 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} (\Delta t)^2 \\ & + O\{(\Delta t)^4\} \\ = & 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 \\ & + O\{(\Delta t)^4\} \end{aligned} \quad (6)$$

この式の意味するところは、時刻 $t + \Delta t$ における任意の粒子 i の位置は、時刻 $t - \Delta t$ 及び時刻 t における粒子の位置により決定できるということである。実際の計算においては $(\Delta t)^4$ 以上の高次の項は無視して行うのが通常である。

また、粒子の速度 v_i は(7)式で表すことが出来る。

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (7)$$

実際にシミュレーションを行うためには、時刻 0 の粒子位置 (初期位置) と時刻 Δt の粒子位置を指定できれば良いことになり、普通は各粒子の初期位置と初速度をを与えることが行われている。初期位置としては金属を対象にする場合結晶構造が決まっているので、例えば Fe であれば

体心立方格子 (b. c. c.) を組むように配置すれば良いわけである。初速度については、統計力学によって原子の速度分布と温度の関係として Maxwell 分布が成り立つとされており、シミュレーションの設定温度における Maxwell 分布を粒子の初期速度として与える方法を採用ことが多い。Maxwell 分布による速度分布関数 $N(v)$ は(8)式のように表される。

$$N(v) = 4\pi N_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (8)$$

ここでは N_0 は全原子数、 k はボルツマン定数、 m は原子質量、 T は系の温度、 v は原子速度をそれぞれ表している。

最も基本的な分子動力学の考え方は以上のようなものであり、これを元に各種条件を設定したり、様々な工夫がされ、シミュレーションは行われる。以下ではシミュレーション時における一般的に行われる基本的な手法について解説する。

分子動力学の性質上、限られた数の原子を扱うことになるが、その場合実際の材料に対してあまりに規模が小さく、表面の影響が非常に大きくなるため適切なシミュレーションにはならない。そのため周囲に何かしら境界条件を設定するのが普通である。よく用いられる手法として、周期境界条件を設定するというものがある。これは適当な数の原子を含むセル (これを基本セルという) を作り、その周囲にまったく同じセル (これをレプリカセルという) を配置し、それらの内部の原子に基本セル内の原子と同じ動きをさせることで表面の影響を取り除くものである。相互作用によって基本セルから粒子が飛び出すと、反対側のレプリカセルから粒子が基本セル内に入ることになる。当然、力の計算をする際にはレプリカセル内の原子との相互作用も考える。き裂進展などの非平衡系を考えるときには導入し難いものであるが、そのような場合には特定の方角、例えば厚さ方向のみに周期境界条件を適用し、それ以外の方向は FEM 等のマクロな手法を周囲に連結して解析するようなことも行われている。

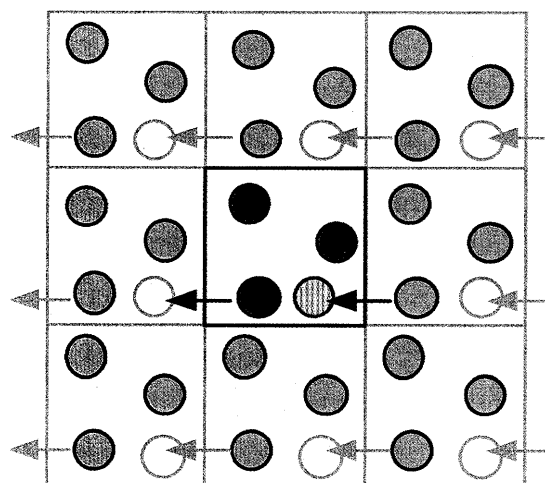


図1 周期境界条件の概念図

また先程の計算を繰り返し行っていくと、系のエネルギーが一定に保たれるため、ポテンシャルが粒子の運動エネルギーに変化する。すなわち、系の温度が変化することになり、場合によっては系が発散してしまうため温度の制御が必要となる。温度制御のための簡便でよく用いられる方法として速度スケールリング法というものがあり、計算途中で系の温度を制御する。これは適当な時間ステップごとに全粒子の速度に係数を掛け、運動エネルギーを一定に保ち温度を制御するものである。系の運動エネルギーの平均値は温度に比例するため、粒子の速度は温度の $1/2$ 乗に比例する。そこで設定したい温度を T_c とすると、 i 番目の粒子速度 v_i で系の温度 T の時、系の温度 T は(9)式で表され、(10)式のように粒子速度を v_i' に設定することにより温度を設定温度 T_c に制御できることになる。ここで N は系の全原子数、 m は原子質量、 k はボルツマン定数である。

$$T = \frac{2}{3Nk} \sum_{i=1}^N \frac{mv_i \cdot v_i}{2} \quad (9)$$

$$v_i' = v_i \left(\frac{T_c}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

ただし温度をスケールリングするのは通常シミュレーションの準備段階である初期緩和の間であり、原子が平衡位置で落ち着いた後はシミュレーションの結果に影響を及ぼすため行わないのが一般的である。

さらに膨大な計算量を可能な限り省略化するために様々な工夫がされる。最も簡単な手法は粒子登録法と呼ばれるものである。

ある一つの粒子に対して、系の内部に存在する全ての粒子からの作用を考慮することは計算が膨大になるだけであり、ある程度の距離が離れた粒子同士ではポテンシャルがほぼゼロになることから適当な距離を打ち切り距離とし、その距離以内にある粒子だけを相互作用の対象として計算を行う。この操作を行う際には、全ての粒子間距離を時間ステップごとに計算するのではなく、ある時間ステップ（例えば 10 ステップ程度）の間は先ほどの打ち切り距離の数倍程度の距離（これを登録打ち切り距離とする。）にある粒子を登録することで、登録された粒子との相互作用だけを計算し、計算時間の短縮をはかるような工夫がされる。すなわち、決められた時間ステップごとに全粒子間の距離を計算し、全ての原子に対してその原子から登録打ち切り距離以内にあるものだけで登録リスト（原子のペア、各原子の種類等が記録される）を作成し、各ステップごとの計算ではリストに登録された原子だけの相互作用を用いることになる。

またシミュレーションを行う際には通常前処理として、上記のように初期位置に配置された粒子に初速度を与えた後、ある時間ステップ数は上述のような温度制御を施したりしながら自由に粒子に運動をさせ、粒子が平衡状態で落ち着いた後シミュレーションを開始する。この作業を初期

緩和という。

以上分子動力学の手順をまとめるとおおよそ次のようになる。

● モデル構成の決定

粒子の種類、原子間相互作用を及ぼすポテンシャル、粒子の初期条件（初期位置や初速度）、境界条件等の決定。

● 運動方程式の計算

基本的に差分法を用いて積分を行い解を求める。様々な解法が提案されており、各問題に適したものを選定する必要がある。

初期緩和を施した後本格的なシミュレーションに入る。

（シミュレーションを行う際には粒子登録法等の手法を用い、計算時間短縮の工夫が施される。また、温度スケールリング法等で環境の制御を行う。）

● 計算結果の可視化等のポスト処理及び評価

粒子位置等の計算結果を適当な時間ステップごとにコンピュータグラフィックスで表示する。結果の評価を行う。

4. シミュレーションプログラム

分子動力学を視覚的に理解するため、以下では PC 上で稼働するごく簡単なプログラムの出力画面を表示しながら解説をする。通常はプログラム言語として C や Fortran 等が用いられるが、ここでは試作プログラムであるので可視化が容易な Visual Basic を使用した。

シミュレーションに用いる原子は、構造材料として代表的な Fe 原子（原子質量 9.3×10^{-26} kg, 原子半径 2.8664×10^{-10} m）とし、原子配置は原子 780 個を α 鉄の結晶構造である b.c.c. に配列した。ただしここでは後で述べるよう

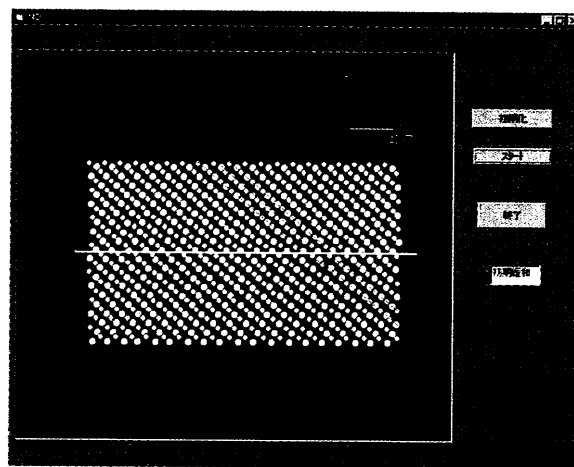


図2 変形前

にせん断変形に対する刃状転位の挙動についてのシミュレーションを行うため図2の配置は完全結晶ではなく、図中に白い線で示したような転位をあらかじめ導入している。

このシミュレーションでは(112)すべり面上で $1/2[11\bar{1}]$ のバーガースベクトル(図ではX方向)をもつ刃状転位の運動を再現するため、図はすべり面と垂直方向、すなわち、 $[1\bar{1}0]$ 方向から見たものとなっている(よって図の配列は $(\bar{1}10)$ 上の配置であり、これをX-Y平面とする)。奥行き方向(Z方向)はb.c.c.構造を表すのに最低必要な2原子層を配置し、手前の原子と奥の原子は大きさを変えて表示してある。Z方向の変位は拘束し、原子の運動はX-Y平面内でのみ行われるとした。境界条件は、表面の影響を避けるため、X方向に周期境界条件を適用して無限ループとし、上下4層ずつの原子の変位を拘束した。ただし、初期緩和の間は上下4層の原子はY方向の変位だけを拘束し、X方向には自由に運動させた(図に表示されている範囲が周期境界条件の基本セルである)。また計算の時間間隔は1stepを10fs($1\text{fs} = 10^{-15}\text{sec}$)に設定した。シミュレーションの全体的な流れとしては、100stepの初期緩和の後、上下4層ずつの原子層をそれぞれ左と右に1stepあたり $6 \times 10^{-13}\text{m}$ 移動することでせん断力を作用させ300stepの計算を行っている。計算を実行する際に用いた原子間のポテンシャルには、モースポテンシャルを採用した。また、初期緩和の間は上述の温度スケールリングを行い系の温度を273Kに調節した。

100stepの初期緩和の後、先程の条件でせん断変形をさせると、図中に白い線で示す面を滑り面として転位が移動することにより変形が進むのが観察される。

最終stepでの様子を図3に示す。

本シミュレーションでは境界条件や変位速度等にかかなり極端な設定をしているため、モデルとしては現実に即しているといえないものの、転位の存在により容易に塑性変形が生じる様子を観察することができた。このように、先に

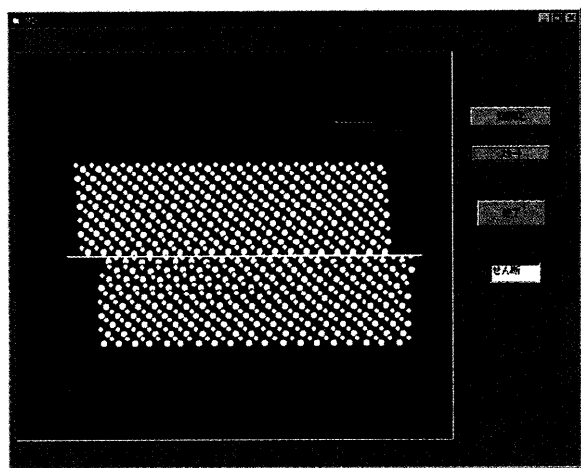


図3 変形後

述べたような運動方程式を繰り返し計算で各原子について解くという単純な作業を計算機に行わせることで、材料を構成する原子の挙動を再現し、目で見ることができるのである。分子動力学についての理解を深めるには、自分でプログラムを動かしてみるのが一番である。基本的には上述のように粒子の運動方程式を解けばよいので、少しのプログラミング知識があればこの程度のものは誰でも作成可能である。初めて分子動力学を行う際には数個の原子を適当に配置し動かしてみるとよいと思う。

実際にはこのような基本的な考え方の上に様々な条件や工夫が付加され、より厳密かつ有用な結果が得られるようなシミュレーションが行われている。次節では分子動力学を用いた研究例を幾つか紹介する。

5. 分子動力学の研究例

分子動力学による金属材料の強度に関する研究は大変多くとても把握しきれものではないが、そのうちのほんの一例を紹介すると、例えば、塑性変形の素過程としての転位の運動をシミュレートした中谷らの論文²⁾では、転位の運動速度の応力依存性についての検討が行われている。ナノサイズのニッケル単結晶の変形挙動を解析し、部分転位の発生、運動による結晶の変形を調べた北村らの研究³⁾、ナノサイズの多結晶体の引張解析を行った井上らの研究⁴⁾などもあり、井上らの研究では高温においてクリープに相当すると考えられる粒界すべりが再現されている。また、中村らは鉄の結晶粒界付近に水素を拡散させ、それにより粒界破壊が生じることをシミュレートしている⁵⁾。

これらの研究は、実験においてはさまざまな要因によって影響を受ける現象について、他の要因を一切排除し純粋にその要素、例えば転位や粒界の挙動のみを取り出した研究といえる。これらの結果は分子動力学が実験からは得られにくい物理現象の本質を説明できる可能性を秘めた手法であることを示唆している。

6. ま と め

分子動力学は現時点では計算機能力による様々な制約があるものの、粒子間の相対的な配置の変化によるあらゆる現象が解析できるため、き裂先端部のような特異場における材料の特性や、実験では達成するのが難しい特殊な条件下での挙動を理解できる可能性がある。そのため主に材料物性値の評価、相変態や破壊現象の素過程等のメカニズム解明といった物理的な情報を得るための強力な手助けとなり得る手法であると考えられる。しかしながら現実の構造材料の強度を論じる際には材料中に含まれる各種欠陥の影響、き裂の形状、粒界の存在や偏析等の組織の状態、更に環境の影響等、多くの要因が複雑に関係し合うと考えられるため、ごく微少な領域、時間を対象としモデル化が行われる分子動力学が実際の現象をどれだけ説明できるかが今

後の大きな課題である.

参 考 文 献

- 1) 北川 浩, 北村隆行, 渋谷陽二, 中谷彰宏, 初心者
のための分子動力学, 養賢堂
- 2) 中谷彰宏, 北川 浩, 中谷敬子, 材料 46 (1997) 619
- 3) 北村隆行, 屋代如月, 宅原雅人, 大谷隆一, 材料
46 (1997) 232
- 4) 井上秀行, 赤星保浩, 原田昭治, 長原秀健, 日本機
会学会論文集 A 61 (1995) 1813
- 5) 日本機械学会第 74 期通常総会講演会講演論文集
(I), 154