

EXCEL による分子動力学

○片岡洋右(法大生命)¹ 山田祐理(東電大理工)²¹法政大学生命科学部環境応用化学科(〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)²東京電機大学理工学部(〒350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂)

【緒言】

分子動力学を手近に体験できるように EXCEL による分子動力学プログラムを開発した。

使用言語は EXCEL-VBA であるので、EXCEL のオプションから VBA の使用を許す設定をすれば容易に実行できる。分子動力学シミュレーションについては書籍[1]を参考にできる。

【モデル】

12-6 レナードジョーンズ相互作用[2]する球形分子を仮定している。球形に近似できれば多くの分子系に適用できる[3]。相互作用の関数形は、分子間距離 r を変数として次の形である。

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

ここではポテンシャルの深さを示すパラメータであり、 σ は分子直径を表すパラメータである。これらの値を指定すれば具体的な分子を特定できる。パラメータの値は広く知られている[2,3] プログラムはこれらのパラメータを単位としたときの換算変数で書かれている。たとえば温度 T の換算変数 T^r は k をボルツマン定数として次のように定義される。

$$T^r \equiv T / (\epsilon / k)$$

同様に時間の単位として次のように定義された τ を使用して、速度は換算されている。なおこの式における m は粒子の質量である。

$$\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}} \quad \mathbf{v}^r = \frac{\mathbf{v}}{\sigma / \tau}$$

プログラムではこの添え字 r は省略されている。出力では極力 r の形で成されるが、単に T の表記がなされることがある。

【ダウンロードと解凍】

プログラムは本学会誌論文の付録として添付されているので、J-STAGE[4]から次のようにダウンロードする。本論文を選択した後、電子付録のタブで Download アイコンをクリックする。Zip ファイルがダウンロードできたら、これをダブルクリックで解凍する。解凍できたファイルは自身の作業用フォルダーへコピーする。

【EXCEL の設定】

ファイルは固体・液体・気体の典型的なシミュレーションを直ちに実行できるように3つ用意されているので、たとえば NTVliquidN=256.xlsm を開く。EXCEL のタブに「開発」が見当たらない場合は、EXCEL の「オプション」から「リボンのユーザ設定」で「メインタブ」の中で「開発」にチェックを入れる。つぎに開発タブを開き、「マクロのセキュリティ」を選択する。「VBA プロジェクト オブジェクト モデルへのアクセスを信頼する」にチェックを入れる。

【実行の方法】

sheet1 に入力データの説明がある。"設定条件の数値をワークシート C 列の C5,C6・・・に入力してください" "入力データの編集が済んだらマクロ「MainMD」を実行してください。"とある。計算を実行するとファイルは上書きされるので、別名を付けて保存を行った後実行する。初めての練習では付録のファイルにある設定条件は変更しないで、開発タブから「マクロ」を開き、「MainMD」を選択し、実行ボタンを押す。N = 256 のファイルでは、基本セル内の分子の個数は 256 で 1000 step の計算で所要時間は 5 分から 12 分程度である。計算途中に「応答なし」の表示が出て、1 2分は待つべきである。正常終了の場合は sheet4 に「正常終了」と表示される。

【結果の読み方】

多くの結果は sheet1 に表示される。sheet2 には二体相関関数・積算配位数が示される。各ステップでの運動エネルギー ek/ϵ 、ポテンシャルエネルギー ep/ϵ 、ハミルトニアン h/ϵ 、ビリ

アル項 vir/ϵ 、圧力 $p/(\epsilon/\sigma^3)$ 、温度 $T/(\epsilon/k)$ などとともに周期境界条件のもとでの粒子 1 の座標 $X(1)/\sigma$ 、基本セル[1]に戻さない座標 $Xr(1)/\sigma$ 、速度 $Vx(1)/(\sigma/\tau)$ などが 1000 ステップ分について表として示されている。図 1 に例を挙げた。図 1 に示した座標は、基本セルからはみ出したとき、周期境界条件[1]のもとで基本セル内に戻されている様子を示している。

【二体相関関数】

sheet2 には二体相関関数[1] $gr(r)$ と積算配位数[1] $rcn(r)$ が示されている。二体相関関数は通常 $g(r)$ と書かれる。本プログラムの中では $gr(r)$ という名前で書かれている。この例では粒子数 $N=256$ 、数密度 $= 1/3$ なので、体積 $V = 256/3$ 、基本セルの一边の長さ $L = 256^{1/3} = 6.35$ となる。図 2 に例を示した。

本プログラムでは力の計算で **minimum image convention** [5] を使用している。これは周期境界条件のもとでの相互作用エネルギーと力の計算において、中心に考える分子から見て最も近い距離にある相手分子を一つだけ考慮するものである。分子間距離の統計もこの方法を使用しているため、分子間距離が $L/2$ を超えたときの二体相関関数と積算配位数は通常の意味と異なる。そこで $L/2$ までの部分のみを使用する。それ以外の部分も示されているのはプログラムのチェックのためである。

【平均二乗変位と速度自己相関関数】

sheet1 の下の方には平均二乗変位 $msd(t)$ と速度自己相関関数 $c(t)$ が示されている。平均二乗変位 $msd(t)$ の例を図 3 に示した。また図 4 に速度自己相関関数 $c(t)$ と積算数 $s(t)$ も示した。積算数とは平均二乗変位と速度自己相関関数の計算でとった積算数である。時間 t が増えると積算数は減少するので、出力には長時間にわたる関数値が示されているが、時間領域については初めの 25% 程度までが信頼できると見られる。

【プログラム】

プログラムのコードは開発タブから **Visual Basic** を選択すると見ることができる。**EXCEL VBA** についての書籍も多数出版されている。学ぶ場合は入門書が望ましい。プログラムの構造については片岡の著書が参考になる[5]。

参考文献

- [1] 分子シミュレーション入門、岡田勲、大沢英二編、海文堂 (1989)
- [2] アトキンス物理化学 第 8 版、千原秀明、中村亘男訳、東京化学同人 (2009)
- [3] F. Cuadros, I. Cachadiña and W. Ahamuda, *Molec. Engineering*, **6**, 319 (1996).
- [4] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14**, 10 (2015).
- [5] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [5] 分子動力学法とモンテカルロ法、片岡洋右、講談社 (1994)

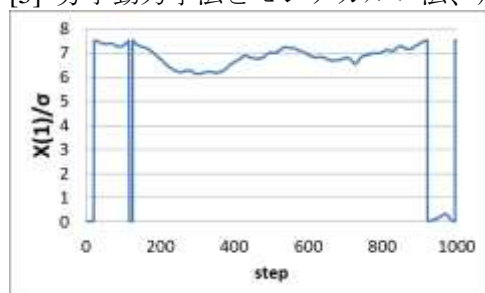


図 1 座標の時間経過

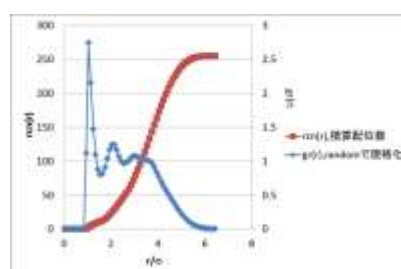


図 2 二体相関関数と積算配位数

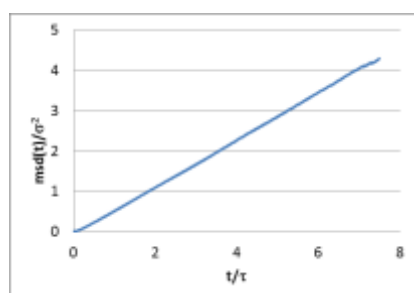


図 3 平均二乗変位

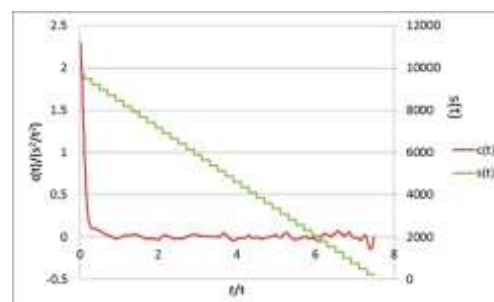


図 4 速度自己相関関数と積算数