

分子動力学法における応力計算手法の検討

森 英喜*¹

Consideration of Method of stress calculation during molecular dynamics simulation

Hideki MORI*¹

Synopsis : I report a stress calculation method based on virial theorem in molecular dynamics calculation. I also discuss a method to calculate stress exactly in periodic boundary conditions.

(Received Sep. 20, 2022)

Key words : Molecular dynamics, virial stress, structural materials

1. 緒言

原子モデリングによる材料設計 (materials design) は、構造材料の特性評価・解析および設計においても重要なツールとなっている。また、近年では機械学習技術の導入により高精度かつ大規模な非経験的・予測的な原子モデリングを実行できるようになっており、ますますその適用範囲は広がっている。

構造材料の材料特性を評価する際に系の応力状態を知ることは非常に重要である。通常、原子モデリングによく使われる分子動力学 (MD:molecular dynamics) シミュレーションにおいて系の応力状態は、ビリアル定理 (virial theorem) に基づいて導出される。しかしながら、ビリアル定理は孤立系での定理であり、MD シミュレーション中でよく用いられる周期境界条件に適用するには注意が必要である。また、レナードジョーンズポテンシャルのような単純な二体間ポテンシャルでなく、結合角度依存性などの効果を取り入れた多体間ポテンシャルにビリアル定理を適用する際にも注意が必要である。この辺りの議論に関して日本語でまとまっている資料が見受けられなかったため、本研究レポートで議論を行う。

2. ビリアル定理の定式化

以下、議論を簡単にするために圧力 (応力テンソルの静水圧成分) について議論を行う。一般的な応力テンソルでの定式化・注意点については後で行う。体積が V 、温度が T である系の瞬間圧力 P_{int} は、系の運動エネルギーを K 、ポテンシャルエネルギーを U とすると

$$P_{\text{int}} = \left(\frac{\partial K}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (1)$$

となる¹⁾。この時に観測量 (アンサンブル平均) $\langle P \rangle$ は、運動エネルギーが体積に依存しないことから

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B T}{V} - \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right\rangle \quad (2)$$

となる。ここで N は系に含まれる原子の数を表す。運動エネルギーの項は自明なものであるため、以下では右辺第二項のポテンシャルの体積微分について考える。また、 T についても必要がない限り省略する。

まず孤立系について考える。 U が各原子の絶対位置 r_i だけで決まる場合、つまり

$$U = U_a(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_N) \quad (3)$$

である場合、ポテンシャルの体積微分は全微分 (商) と

* 1 産業技術短期大学 講師 博士 (工学) 機械工学科

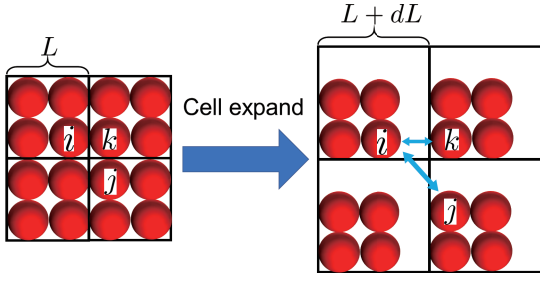


Fig. 1 System interaction change for cell expand (or shrink).

連鎖ルールを考えることにより

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \sum_i^N \frac{\partial r_i}{\partial V} \cdot \frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (4)$$

となる．ここで， $\partial r_i / \partial V = r_i / (3V)$ であり， $\partial U / \partial r_i$ は原子に働く力 f_i (のマイナス) であることから結局，

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{1}{3V} \sum_i^N r_i \cdot f_i \quad (5)$$

となり，一般によく知られているピリアル定理による圧力の定義となる¹⁾．次に周期境界条件のもとで圧力式を考える．このとき，たとえ U が原子の位置 r_i のみの関数であっても， U は陽に体積 V に依存する．これは，例えば Fig.1 に示すように原子位置を固定したままでセルの一片の長さを等方的に L から $L + dL$ に変化させた際，周期境界を挟んだ原子 (この場合は i, j, k) の位置関係が変化してしまうからである．このためポテンシャルの体積微分は

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{1}{3V} \sum_i^N r_i \cdot f_i + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_N} \quad (6)$$

となり，体積変化の影響を陽に考慮した補正項が必要とある²⁾．この項を直接に計算することは一般には困難であるが，Thompson らは，周期境界条件での計算を実行する際に必要なダミーの原子 (ゴースト原子) に働く原子間力を考慮することによってこの問題を解決している³⁾．

さて，これまで一般的なポテンシャルについて考えてきたが，実用上 MD 計算で用いられる原子間ポテンシャルは対称性を満たす条件から原子位置そのものでなく，各原子の相対位置 r_{ij} を用いることがほとんどである．このため，一般の多体間ポテンシャルでは

$$U = U_r(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{1N}, \dots, r_{ij}, \dots, r_{N(N-1)})$$

(7)

となる．ただし， $i \neq j$ である．この場合， U は陽に体積 V には依存しない²⁾．これは Fig.1 にもあるように周期境界を挟んだ原子の位置関係の変化はそのまま原子の相対位置の変化に反映されるからである．このため境界条件に関係なくポテンシャルの体積微分は

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{1}{3V} \sum_i^N \sum_{j \neq i} \frac{\partial r_{ij}}{\partial V} \cdot \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \quad (8)$$

となり，補正項は存在しない．上述と同様に $\partial r_{ij} / \partial V = r_{ij} / (3V)$ であるので，結局

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{1}{3V} \sum_i^N \sum_{j \neq i} r_{ij} \cdot \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \quad (9)$$

となる，ここで $r_{ij} = -r_{ji}$ であること用いると

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{1}{6V} \sum_i^N \sum_{j \neq i} r_{ij} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial r_{ij}} - \frac{\partial U}{\partial r_{ji}} \right) \quad (10)$$

となる．レナードジョーンズポテンシャルのような単純な二体間ポテンシャルの場合，原子 i と j 間に直接働く原子間力を f_{ij} とすると，上の式は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r_{ij}} - \frac{\partial U}{\partial r_{ji}} \right) = -f_{ij} \quad (11)$$

であり，結局

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{1}{6V} \sum_i^N \sum_{j \neq i} r_{ij} \cdot f_{ij} \quad (12)$$

となり，良く知られた二体間ポテンシャルでのピリアル定理の表式となる．この表式は二体間ポテンシャルのみで成り立つとよく誤解されているが，一般の多体間ポテンシャルでも一般化された原子間力 F_{ij} を

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r_{ij}} - \frac{\partial U}{\partial r_{ji}} \right) = -F_{ij} \quad (13)$$

と定義すれば，

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{1}{6V} \sum_i^N \sum_{j \neq i} r_{ij} \cdot F_{ij} \quad (14)$$

となり，ポテンシャルの詳細によらず成り立つ．また， F_{ij} の計算はポテンシャルの関数形が具体的に与えられれば比較的容易に計算できる⁴⁾．なお，ここで F_{ij}

では、作用・反作用の弱法則 $F_{ij} = -F_{ji}$ は成り立つが強法則 (弱法則かつ $F_{ij} = Ar_{ij}$, ここで A はある定数) は一般には成り立たない。

次に、圧力に関するピリアル定理を拡張し、一般的な応力テンソル $\sigma_{\alpha\beta}(\alpha, \beta = x, y, z)$ について簡単に述べる。 $\sigma_{\alpha\beta}$ は、 f_i を用いると

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i^N m^i v_\alpha^i v_\beta^i + \sum_i^N r_\alpha^i f_\beta^i \right) \quad (15)$$

となり、 F_{ij} を用いると

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i^N m^i v_\alpha^i v_\beta^i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i} r_\alpha^{ij} F_\beta^{ij} \right) \quad (16)$$

となる。ここで原子 i に関する添え字は見やすさのために上付きに変更した。このとき、 $F^{ij} (= F_{ij})$ には強法則が成り立たないため、応力テンソルの対称性 $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha}$ が常に成り立つ保証は無い。しかしながら、応力テンソルが対称となるのは、系に体積モーメント (偶力) が働かないときのみであるので、応力テンソルの対称性が MD シミュレーション中に一般的に成り立つかは不明である。また、周期境界条件のもとでは、そもそも角運動量保存則も成り立たないことを付記しておく。

3. 結 言

分子動力学シミュレーションにおいて応力算出に用いられるピリアル定理についての知見をまとめて報告

した。特に周期境界条件での使用における注意点および解決法について議論した。ポテンシャル関数の形式によって、いくつかの定式化について述べた。どの定式化も本質的には物理的には同等であるが、境界条件によっては使い方に注意が必要である。また、一般的な多体間ポテンシャルでの応力テンソルの形式についても議論した。

著作権について

この文章は Creative Commons Attribution 4.0 International License に基づいて使用を許可されます。
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

参考文献

- 1) 金田行雄・笹井理生 [監修] 笹井理生 [編]: 分子システムの計算科学 (共立出版), (2010)
- 2) M. J. Louwerse and E. J. Baerends: *Chem. Rev. Lett.*, **421**(2006)138-141
- 3) A. P. Thompson, S. J. Plimton and W. Mattson: *J. Chem. Phys.*, **131**(2009)154107-1-6
- 4) Z. Fan, L. F. C. Pereira, H-Q. Wang, J-C. Zheng, D. Donadio and A Harju: *Phys. Rev. B*, **92**(2015)094301-1-12