

分子動力学法によるエントロピー見積もりの試み

A Trail of Calculation of Entropy by Molecular Dynamics Method

*崔 淳豪 (東大工院) 伝正 丸山 茂夫 (東大工)

Soon-Ho CHOI¹ and Shigeo MARUYAMA^{1,2}

¹Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

²Eng. Res. Inst., The University of Tokyo, 2-11-16 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The possibility of effective calculation of entropic properties by the molecular dynamics method was examined. The ‘test particle method’, which is known to be useful for dilute equilibrium system, was thoroughly examined for Lennard-Jones fluid in NVE ensemble system. For the future applications such as the direct simulation of phase change phenomena, the possibility of reliable estimation of chemical potential with a short time averaging was explored. The convergence of the test particle method was summarized for number of test particles, number of real particles, number density and temperature. Finally, a suggestion for the modification of the test particle method is discussed.

Keywords: Molecular Dynamics Method, Entropy, Lennard-Jones Potential, Test Particle Method, Chemical Potential

1. はじめに 近年、核生成過程や相変化過程などの非平衡な系に対する分子動力学法の適用の可能性が試みられており⁽¹⁾、これらの系を取り扱う上で分子動力学法による直接的な自由エネルギーの計算がきわめて重要となってきた。自由エネルギーやエントロピーは、熱力学のもっとも基本的な状態量であるにも関わらず、その物理的な意味の解釈は簡単でない⁽²⁾。分子動力学法に対応する自然な統計力学システムは NVE (分子数, 体積, エネルギー) 一定のシステムであり、分子動力学法によるエントロピーの見積もりは、極めて困難ある。一方、最初から統計力学を基礎としてその試行として分子を動かすモンテカルロ法に関しては、極めて合理的に、NVT, NTP や自由エネルギー一定の系の計算が可能である。このため、自由エネルギー一定の系を考察する場合には、通常 Grand Canonical Ensemble の手法の確立されたモンテカルロ法が用いられる。しかしながら、核生成現象のように非平衡な状態での直接的な計算については、分子動力学法によるしかない。そこで、本研究においては、分子動力学法による直接的なエントロピー計算の可能性について検討した。

2. 分子動力学法によるエントロピーの計算 NVE 一定の系における分子動力学法によってエントロピーあるいは自由エネルギーを計算する方法に関しては、積分法、テスト粒子法, coupling parameter 法などが知られている⁽³⁾。積分法は、熱力学関係式に忠実に積分する方法であり、たとえば、密度一定で温度 T_1 の状態と T_2 の状態とのエントロピー差は、

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{NV} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad (1)$$

と与えられるので、 T_1 と T_2 の間の適当な間隔で、多数のシミュレーションを行い、 C_V と T を求めた上で、数値積分を行う方法である。一方、coupling parameter 法は、分子間ポテンシャルを人為的に変化させたシミュレーション結果の積分を通じて参照状態とのエントロピー差を求める手法であり、上述の積分法と組み合わせて現実的な系の計算が可能となる。いずれの場合も、計算量が膨大となり非平衡な場合などへの拡張は考えにくい。一方、後述のテスト粒子法は、仮想的なテスト粒子をシステムに挿入したときのポテンシャルから化学ポテンシャルを見積もる方法である。本研究においては、テスト粒子法について、短時間での分子動力学法データからの化学ポテンシャルの計算を目標として、その計算上の特性を整理し、拡張の可能性を探った。

Lennard-Jones 流体については、モンテカルロ法や分子動力学法等の計算結果を基に作成された Ree⁽⁴⁾ や Nicolas⁽⁵⁾ によ

る状態方程式が知られており、これらを用いて各種の状態量を計算できる。いずれの場合にも状態方程式は、

$$P^* = \rho^* T^* + P_e^* = \rho^* T^* + f(\rho^*, T^*) \quad (2)$$

の形で表現されている。なお、本報における無次元パラメータの定義を表 1 に示す。過剰ヘルムホルツ自由エネルギー $A_e = A - A_{ig}$ は、 $dA = -SdT - PdV$ の熱力学関係式より、

$$A_e^* = T^* \int_{\rho^*}^{\rho^*} \left(\frac{P^*}{\rho^* T^*} - 1 \right) \frac{1}{\rho^*} d\rho^* \quad (3)$$

として与えられ、ギブスの自由エネルギー G あるいは化学ポテンシャル $\mu = G/N$ は、 $G = A + PV$ より求まる。また、ポテンシャルエネルギー U は、

$$U_e^* = \frac{\partial(A_e/T^*)}{\partial T^*} \Big|_{\rho^*} T^{*2} = \int_{\rho^*}^{\rho^*} \frac{1}{\rho^*} \left(P^* - T^* \frac{\partial P^*}{\partial T^*} \Big|_{\rho^*} \right) d\rho^* \quad (4)$$

として計算される。さらに、エントロピー S も積分型の熱力学関係式より、

$$T^* S_e^* = U^* + \left(\frac{P^*}{\rho^*} - T^* \right) - \mu_e^* \quad (5)$$

として求まる。すべては、解析的に与えられるが、式は多少複雑となるため、著者らの Web 上にプログラムを公開した⁽⁶⁾。

3. テスト粒子法 テスト粒子法においては、熱力学関係式

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{EV} = -kT \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{EV}$$

に着目して、NVE 統計において、

$$\mu_e = \mu - \mu_{ig} = -kT \ln \left[\frac{1}{\langle kT \rangle^{3/2}} \left\langle (kT_{in})^{3/2} \exp \left[-\frac{U_i}{kT_{in}} \right] \right\rangle \right] \quad (6)$$

Table 1 Non-dimensional parameters.

Length and Time	$r^* = r/\sigma$, $t^* = t/\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$
Temperature and Pressure	$T^* = kT/\epsilon$, $P^* = P\sigma^3/\epsilon$
Number density	$\rho^* = \rho\sigma^3 = N\sigma^3/V$
Kinetic and Potential Energy	$E_k^* = E_k/(N\epsilon)$, $U^* = U/(N\epsilon)$
Helmholtz and Gibbs free energy	$A^* = A/(N\epsilon)$, $G^* = G/(N\epsilon)$
Chemical potential	$\mu^* = \mu/\epsilon = G/(N\epsilon)$
Entropy	$S^* = S/(Nk)$
Subscripts: e = excess from idea gas	lg = ideal gas

ただし, $kT_m = 2E_k / (3N)$ は, 瞬時の温度であり, $\mu_{ig} = -kT \ln[1/(\rho\Lambda^3)]$ は理想気体の化学ポテンシャル, $\Lambda = \sqrt{h^2 / (2\pi mkT)}$ は, 熱ド・プロイ波長である. テスト粒子によるポテンシャル U_i は, ある時刻の原子配置に対してテスト粒子を挿入した時のポテンシャルエネルギーであり, cut-offの補正項(Lennard-Jones ポテンシャルの場合)を加える.

$$U_i = U_{i,MD} - \frac{16\pi}{3} \frac{\rho^*}{r_{TC}^{*3}} \quad (7)$$

また, 式(6)の平均操作 $\langle \rangle$ は, 各時刻の N_i 回のテスト粒子挿入と時間の平均を表す.

4. テスト粒子法の収束性 原子間ポテンシャルは Lennard-Jones 関数 $u = 4\epsilon\{(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6\}$ とし, $r_c = 2.5\sigma$ で cut-off した. 無次元化は表 1 に示すが, 物理的な解釈のためにアルゴンを想定して, $m = 39.95$ amu, $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21}$ J, $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$ とした. この場合, $\epsilon/k = 120.96$ K, $\tau = \sqrt{m\sigma^2 / \epsilon} = 2.146$ ps となる. 運動方程式の積分には Verlet の蛙跳び法を用いて, 時間刻みは 0.01 ps とした. 分子の初期配置は領域全体に格子状とし, 100 ps の間の速度スケールによる温度補償ののちに 200 ps の緩和をさせて初期条件を作成した. その後, 10 時間ステップ毎に順に N_i 個のテスト粒子を格子状に挿入して U_i を測定した. なお, テスト粒子と実粒子とのポテンシャルの計算におけるカットオフ r_{TC} は 2.5σ とした.

図 1 に実原子数 $N = 256$, 数密度 $\rho^* = 0.7$, 温度 $T^* = 1.274$ とし, N_i を 216 および 4096 とした場合の化学ポテンシャルの収束状況を示す. 図 1 では, 各時刻までの平均操作によって求まる化学ポテンシャルを表示しており, 同様に平均表示した温度と比較しても化学ポテンシャルの収束の困難さが見られる. また, テスト粒子数を増やすと収束が早まることもわかる. さらに, Ree⁽⁴⁾ や Nicolas⁽⁵⁾ の相関式より式(3)と $\mu = G/N = A/N + P/\rho$ によって求めた化学ポテンシャルを比較のために示すが, 長時間の平均後には若干のオフセットはあるものの比較よく一致する. 収束の状況を定量的に把握するために, 式(6)の平均操作部分の時間変化の標準偏差の 2 倍を用いた測定ふれ幅範囲を点線で示す. これによっておおそ化学ポテンシャルの測定のふれ幅を表現できる. このふれ幅の計算開始後 100 ps における値を化学ポテンシャルの収束状況の指標とする.

図 2 には, $\rho^* = 0.7$, $T^* \approx 1.25$ の場合に 1000 ps の平均によって計算された化学ポテンシャル (黒丸) と上述の収束状況の指標ふれ幅 (誤差バー) を示した. 横実線は, Nicolas⁽⁵⁾ の相関式より求めた化学ポテンシャルである. この結果より明らかに, テスト粒子法の収束性は挿入するテスト粒子数に強く依存し, 実粒子数 N にはあまり依らないことがわかる. ただし, テスト粒子数を極端に大きくすると実粒子数が小さい場合には収束性が飽和してしまい, N が大きい場合の方が良好な収束性を示す.

図 3 には, 数密度および温度を変化させた場合の 1000 ps の平均値と収束ふれ幅を示す. ほぼ飽和状態から温度を上昇させても Ree や Nicolas⁽⁵⁾ の状態式とほぼ一致した計算結果となる. ただし, 密度が大きくなると化学ポテンシャル見積りのふれ幅は極端に大きくなり, 高密度ではテスト粒子法がきわめて効率の悪い手法となる. これは, 密度が高くなるとテスト粒子が実粒子近傍に挿入される確率が高くなり, この場合に式(6)の $\exp(-U_i / (kT_m))$ の項が 0 となるためであり, $\rho^* = 0.9$ 程度まで高密度とすると, 極めてまれに $\exp(-U_i / (kT_m))$ の値が有限値となるわずかなテスト粒子のポテンシャルの平均を求める形となっている. 今後, この欠点を補うために, 仮想的に半径の小さいテスト粒子を挿入するなどの新しい手法を検討する.

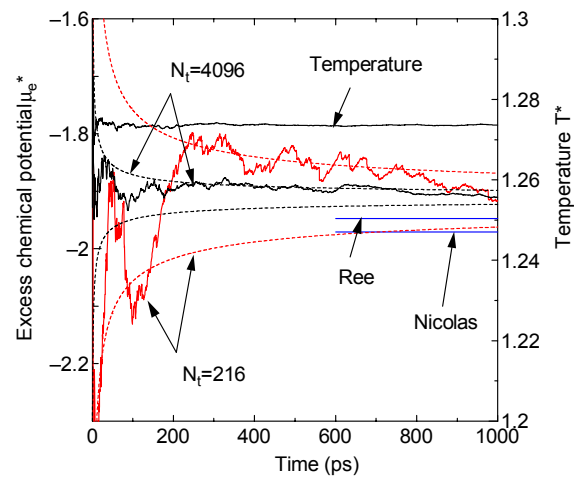


Fig. 1 Convergence of chemical potential by test particle method.

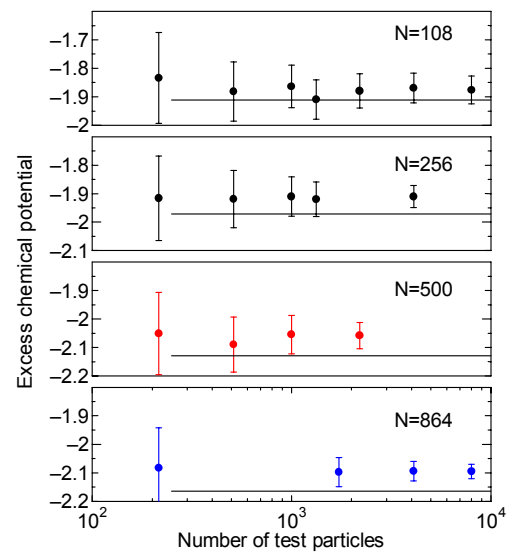


Fig. 2 Effect of number of test particles and real particles.

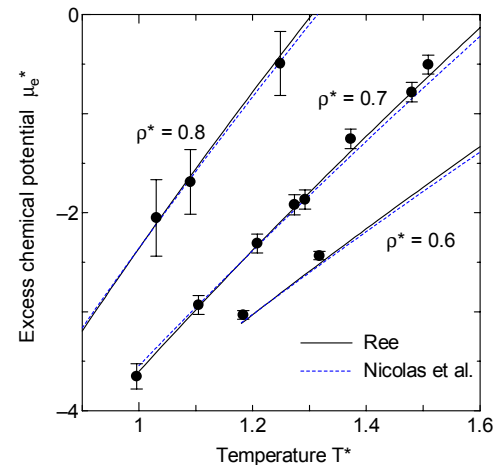


Fig. 3 Effect of temperature and number density.

参考文献

- (1) S. Maruyama & T. Kimura, Int. J. Heat Tech., 8 (2000), 69-74.
- (2) 小竹, 第 36 回伝熱シンポ(1999), 723.
- (3) J. M. Haile, Molecular Dynamics Simulation, Wiley (1997).
- (4) F. H. Ree, J. Chem. Phys., 73-10 (1980), 5401.
- (5) J. J. Nicolas et al, Molecular Physics, 37-5 (1979), 1429.
- (6) <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/ljphase.html>