

## 7. 原子間力の計算方法 (1)

### Method to calculate interatomic forces

安定な構造は、すべての原子間の結合エネルギーを足し合わせた全エネルギーが最小になるような構造とみなすことができますし、個々の原子が受ける力は他のすべての原子との相互作用のポテンシャルを足し合わせたポテンシャルから計算できると考えられます。しかし、現実の物質は多くの原子からできているので、すべての原子間ポテンシャルを本当に計算するには膨大な計算回数を必要とします。ここでは計算回数を節約するための工夫、周期的境界条件、エバルト-ベルトウの方法、セル多重極子展開法について紹介します。

コンピュータを使った実数の計算には必ず誤差が伴います。小さい誤差でも計算の回数が多ければどんどんそれが積み重なってしまいます。

特に周期的境界条件とエバルト-ベルトウの方法は重要であり、これらを使わないと「計算に余計な時間がかかる」というよりも、むしろ「計算誤差が積み重なってわけがわからない結果になる」という方が現実に近いようです。

#### 7-1 周期的境界条件

##### Periodic boundary condition

例えばたかだか 1000 個の原子からなる系 ( $N=1000$ ) を対象にする場合でも、原子間ポテンシャルをすべて評価するには約 50 万回 ( $N(N-1)/2 = 499500$ ) の計算が必要です。現実の物質はたとえば  $1 \mu\text{m}$  角のグラファイト (密度  $2.25 \text{ g cm}^{-3}$ ) 粒子であっても

$$2.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times (10^{-6} \mu\text{m})^3 / (12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1.13 \times 10^{11}$$

一千億個くらいの原子を含んでいますので、このすべての原子の間のポテンシャルを計算するためには、

$$\frac{10^{11} \times 10^{11}}{2} \sim 5 \times 10^{21} \text{ 回}$$

の計算が必要になります。2006年に理化学研究所に導入された分子動力学計算のためのスーパーコンピュータは専用チップを 24 個搭載したユニット 201 台とデュアルコアプロセッサを 256 個搭載したサーバ 64 台、3.2 GHz プロセッサを 74 個搭載したサーバ 37 台を接続した構成で、1 P (ペタ =  $10^{15}$ ) FLOPS (1 秒間に 1000 兆回の実数演算が可能) の計算速度を持つそうです。原子間力一対の計算をするのに浮動小数点演算が 36 演算必要だとすると、1 秒に 28 兆 =  $2.8 \times 10^{13}$  対の計算ができます。それでも、 $5 \times 10^{21}$  対の計算をするた

めには、約  $2 \times 10^8$  秒~6年くらいの時間がかかります。分子動力学シミュレーションでは、最低でも 1000 回くらいのポテンシャル計算は必要なので、 $1 \mu\text{m}$  角のグラファイト粒子のシミュレーションを完了するには 6000 年くらいかかることになるでしょう。いくら速いコンピュータであっても、現実の物質のシミュレーションをするためには、何かの工夫をしなければなりません。

構造シミュレーションや分子動力学計算には周期的境界条件という境界条件を用いることが普通です。この方法では、物質の一部分の原子 ( $10^2$  から  $10^5$  個くらい) を取り出して基本セルと呼ばれる箱の中に配置します。基本セルの周囲には、基本セルとまったく同じもの (レプリカ) が周期的に配置されているとします。基本セルの形状としてはたとえば平行六面体を使うことができます。

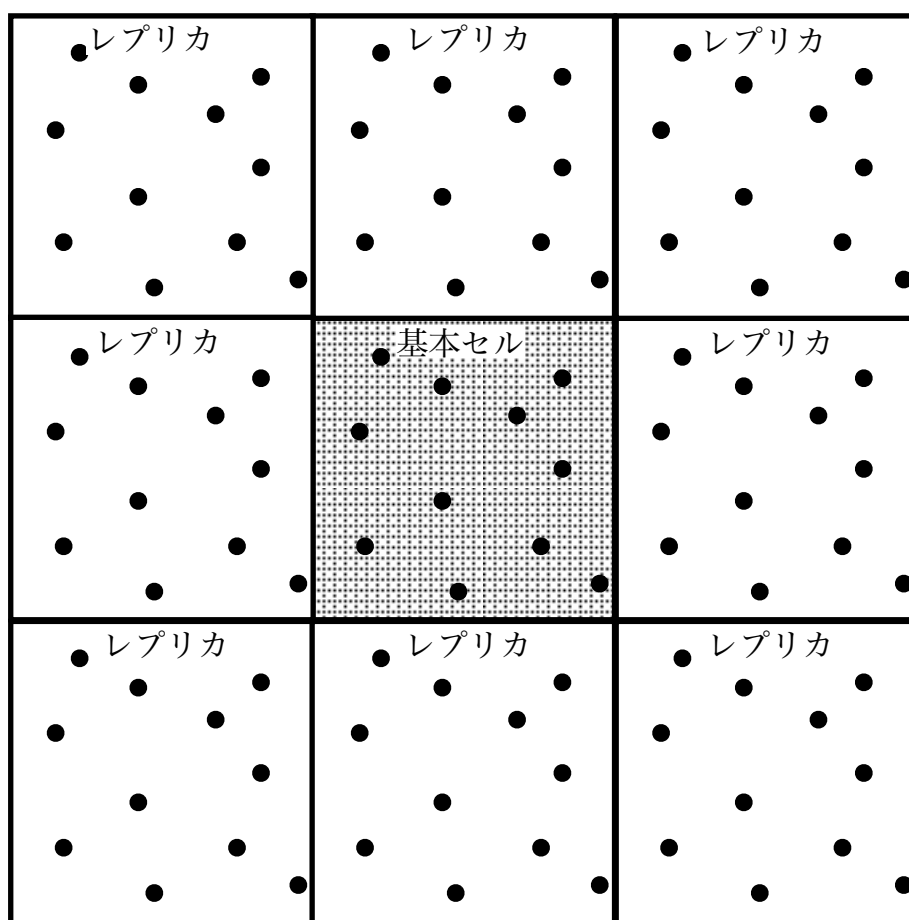


図 7.1.1 周期的境界条件の考え方

原子間ポテンシャルの計算は、「基本セル内の原子と基本セル内の原子」, 「基本セル内の原子とレプリカ内の原子」についておこないます。

周期性から「レプリカ内原子どうしの原子間ポテンシャル」の計算は、省略できることに注意してください。レプリカの中にある原子が他のレプリカの中にある原子から受けるポテンシャルは、全体を平行移動すれば基本セルの中にある原子がレプリカの中にある原

子から受けるポテンシャルと同じことです。例えば、百万 ( $10^6$ ) 個の原子の間の相互作用をまともに計算するためには  $10^6 \times (10^6 - 1) \sim 10^{12}$  回の計算が必要ですが、1000 個ごとに周期的な位置にあると仮定すれば  $1000 \times (10^6 - 1) \sim 10^9$  回の計算で済むのです。

ただし、周期的境界条件の導入はどちらかというところ計算の便宜のためであり、実際のシミュレーションでは、それが問題になりうるということには十分に注意してください。純物質の安定相は結晶の状態であり、原子の平均位置は本質的に周期的な構造を取ると考えても良いのですが、それでも原子の熱振動には一般的に周期性は期待できません。基本セルを大きくしていった（そうすると計算に必要な時間もどんどん長くなるのですが）シミュレーションの結果を比較することが重要です。