

データサイエンス系科目群：シミュレーション実習 第7回 講義資料

担当：川崎猛史

名古屋大学大学院理学研究科理学専攻物理科学系・非平衡物理研究室 (R 研)

Last update: May 30, 2022

- 1 連絡事項
- 2 講義のスケジュール
 - シラバス
- 3 第 6 回自主課題
- 4 分子動力学シミュレーション
 - 運動方程式とその無次元化
 - 位置ベルレ法
 - 速度ベルレ法
 - 第 7 回自主課題
- 5 参考文献

目次

- 1 連絡事項
- 2 講義のスケジュール
 - シラバス
- 3 第 6 回自主課題
- 4 分子動力学シミュレーション
 - 運動方程式とその無次元化
 - 位置ベルレ法
 - 速度ベルレ法
 - 第 7 回自主課題
- 5 参考文献

1. 連絡事項

5/30 中間レポート返却. GitHub リポジトリより当方のプログラムを取得可能[\[リンク\]](#). 後日, good practice 答案を共有 (満点取得者で公開されたくない方はご連絡ください).

6/13 13:00-15:10 (B5 講義室) :2022 年度憲章記念日講演会 「異分野融合を語る」

- 岩見真吾先生 データサイエンスと異分野融合生物学
- 三宅芙沙先生 年輪から紐解く太陽活動
- 河江肖刺先生 メンフィスのピラミッド文におけるオープンイノベーション・プロジェクト

6/27 13:00-16:15 (B5 講義室) :Git 講習会 [DeepFlow 株式会社]

目次

1 連絡事項

2 講義のスケジュール

■ シラバス

3 第 6 回自主課題

4 分子動力学シミュレーション

- 運動方程式とその無次元化
- 位置ベルレ法
- 速度ベルレ法
- 第 7 回自主課題

5 参考文献

2. 講義のスケジュール

- 当実習は春 1 期にて実施する。
- 講義資料は各講義 **予定日当日朝 11 時迄**にアップロードする。
- スケジュール
 - 1 4/11：第 1 回
 - 2 4/18：第 2 回
 - 3 4/25：第 3 回
 - 4 5/02：第 4 回 (中間レポート課題公開)
 - 5 5/09：第 5 回
 - 6 5/16：第 6 回 (5/15 23:55 中間レポート課題提出期限)
 - 7 5/23：休講
 - 8 **5/30：第 7 回**
 - 9 6/06：第 8 回 (最終回)
 - 10 6/13 (変更) **期末レポート課題公開**

2.1. シラバス

当実習では以下の内容を扱う予定である（進捗に合わせ変更する可能性がある）。

1 導入

- C(C++) の使い方 (主に数値計算)
- Python の使い方 (データ解析と作図)
- 数値計算の理念
- 桁落ち
- 科学計算における無次元化

2 常微分方程式の数値解法：減衰振動や調和振動子を例に

- 微分方程式の数値積分
- オイラー法
- 蛙飛び差分法（速度ベルレ法）
- 軌道の安定性と保存則

3 1 粒子系のブラウン運動

- ランジュバン方程式（確率微分方程式）
- 正規乱数の生成法
- オイラー・丸山法
- 時間平均とアンサンブル平均
- 拡散係数の計算

4 多粒子系のブラウン運動

- 相互作用力の計算方法
- 非平衡系のシミュレーション：相分離現象を例に

5 多粒子系の分子動力学シミュレーション

- 位置ベルレ法と速度ベルレ法
- 多粒子系における保存則（運動量・エネルギー・角運動量）

6 モンテカルロ法

- 統計力学の復習
- マルコフ連鎖モンテカルロ法
- メトロポリス判定法

目次

1 連絡事項

2 講義のスケジュール

- シラバス

3 第 6 回自主課題

4 分子動力学シミュレーション

- 運動方程式とその無次元化
- 位置ベルレ法
- 速度ベルレ法
- 第 7 回自主課題

5 参考文献

3. 第 6 回自主課題

第 6 回自主課題 Langevin 熱浴中の多粒子シミュレーションの実装 (相分離現象)

直径 a の 1024 個の円板を周期境界をもつ 1 辺の長さが $L = 40a$ の正方形の平面に分散させる. この時, 円盤 j の運動は, Langevin 方程式

$m \frac{d\mathbf{v}_j(t)}{dt} = -\zeta \mathbf{v}_j(t) + \mathbf{F}_j^I(t) + \mathbf{F}_j^B(t)$ により駆動されるとする. ここで $\mathbf{F}_j^B(t)$ は, 熱揺動力であり, 以下の揺動散逸定理 $\langle \mathbf{F}_j^B(t) \mathbf{F}_k^B(t') \rangle = 2k_B T \zeta \delta(t - t') \delta_{jk} \mathbf{1}$ を満たすものとする. $\mathbf{F}_j^I(t)$ は相互作用力であり, 以下の Lennard-Jones ポテンシャル

$$U(r_{jk}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{a_{jk}}{r_{jk}} \right)^{12} - \left(\frac{a_{jk}}{r_{jk}} \right)^6 \right] + C_{jk} \quad (r_{jk} < a_{\text{cut}}) \quad (1)$$

により与えられ, カットオフ長は $a_{\text{cut}} = 2.5a$ とする. いま, 時間の単位を $t_0 = \sqrt{ma^2/\epsilon}$, 長さの単位を a , 摩擦係数を $\zeta = \sqrt{m\epsilon/a^2}$ とする. この時, 無次元温度 $k_B T/\epsilon$ を様々に変化させた際の, 相分離の有無を数値的に観察せよ. (発展課題) さらに粒子の大きさが分散をもつ場合を考える. 現実問題としてまさにコロイド粒子は大きさに分散があることから, コロイドのモデル計算ではよく粒径分散を考慮する. 例えば粒径は平均 a , 標準偏差 $0.15a$ の正規分布を満たす場合について, 上記と同様のシミュレーションを実装せよ.

3. 第 6 回自主課題 (2)

解説

自主課題 6 のサンプルプログラム “langevin_many.cpp” をリスト 1 に示したので適宜参照せよ．ここでは, 無次元温度 $T^* = 5.0$ で結晶配置を乱雑に混ぜ, 目的の T^* (パラメータ *temp* で指定) に落とす．そして目的温度を $T^* = 0.2, 0.4, 0.6, 1.0$ と変化させた際の様子を図示した (図 1)．

リスト 1: 自主課題 6 のサンプルプログラム “langevin_many.cpp”．以下の GitHub リポジトリより取得可能[\[リンク\]](#)．

```
1  #include <stdio.h>
2  #include <stdlib.h>
3  #include <math.h>
4  #include <iostream>
5  #include <fstream>
6  #include <cfloat>
7  #include "BM.h"
8
9  #define Np 1024
10 #define L 40.0
11 #define tmax 100
12 #define dt 0.01
13 #define temp 0.2
14 #define dim 2
15 #define cut 2.5
16 #define polydispersity 0.0
```

3. 第6回自主課題 (3)

```

17
18 void ini_coord_square(double (*x)[dim]){
19     int num_x = (int)sqrt(Np)+1;
20     int num_y = (int)sqrt(Np)+1;
21     int i,j,k=0;
22     double shift;
23     for(j=0;j<num_y;j++){
24         for(i=0;i<num_x;i++){
25             x[i+num_x*j][0] = i*L/(double)num_x;
26             x[i+num_x*j][1] = j*L/(double)num_y;
27             k++;
28             if(k==Np)
29                 break;
30         }
31     }
32 }
33
34 void set_diameter(double *a){
35     for(int i=0;i<Np;i++)
36         a[i]=1.0+polydispersity*gaussian_rand();
37 }
38
39 void p_boundary(double (*x)[dim]){
40     for(int i=0;i<Np;i++)
41         for(int j=0;j<dim;j++){
42             x[i][j]-=L*floor(x[i][j]/L);

```

3. 第6回自主課題 (4)

```
43 }
44
45 void ini_array(double (*x)[dim]){
46     for(int i=0;i<Np;i++)
47         for(int j=0;j<dim;j++)
48             x[i][j]=0.0;
49 }
50
51 void calc_force(double (*x)[dim],double (*f)[dim],double *a){
52     double dx,dy,dr2,dUr,w2,w6,w12,aij;
53
54     ini_array(f);
55
56     for(int i=0;i<Np;i++)
57         for(int j=0;j<Np;j++){
58             if(i<j){
59                 dx=x[i][0]-x[j][0];
60                 dy=x[i][1]-x[j][1];
61                 dx-=L*floor((dx+0.5*L)/L);
62                 dy-=L*floor((dy+0.5*L)/L);
63                 dr2=dx*dx+dy*dy;
64                 if(dr2<cut*cut){
65                     aij=0.5*(a[i]+a[j]);
66                     w2=aij/dr2;
67                     w6=w2*w2*w2;
68                     w12=w6*w6;
```

3. 第6回自主課題 (5)

```

69         dUr=-48.*w12/dr2+24.*w6/dr2;
70         f[i][0]-=dUr*dx;
71         f[j][0]+=dUr*dx;
72         f[i][1]-=dUr*dy;
73         f[j][1]+=dUr*dy;
74     }
75 }
76 }
77 }
78
79 void eom(double (*v)[dim],double (*x)[dim],double (*f)[dim],double
    temp0){
80     double zeta=1.0;
81     double fluc=sqrt(2.*zeta*temp0*dt);
82     for(int i=0;i<Np;i++)
83         for(int j=0;j<dim;j++){
84             v[i][j]+=-zeta*v[i][j]*dt+f[i][j]*dt+fluc*gaussian_rand();
85             x[i][j]+=v[i][j]*dt;
86         }
87 }
88
89 void output(double (*x)[dim],double *a){
90     char filename[128];
91     std::ofstream file;
92     static int j=0;
93     sprintf(filename,"coord_T%.3f_%d.dat",temp,j);

```

3. 第6回自主課題 (6)

```
94     file.open(filename);
95     for(int i=0;i<Np;i++)
96         file <<x[i][0]<<"\t"<<x[i][1]<<"\t"<<a[i]<<std::endl;
97     file.close();
98     j++;
99 }
100
101 int main(){
102     double x[Np][dim],v[Np][dim],f[Np][dim],a[Np];
103     double tout=0.0;
104     int j=0;
105     set_diameter(a);
106     ini_coord_square(x);
107     ini_array(v);
108
109     while(j*dt < 10.0){
110         j++;
111         calc_force(x,f,a);
112         eom(v,x,f,5.0);
113     }
114     j=0;
115     while(j*dt < tmax){
116         j++;
117         calc_force(x,f,a);
118         eom(v,x,f,temp);
119         p_boundary(x);
```

3. 第 6 回自主課題 (7)

```

120     if(j*dt >= tout){
121         output(x,a);
122         tout+=10.;
123     }
124 }
125 return 0;
126 }

```

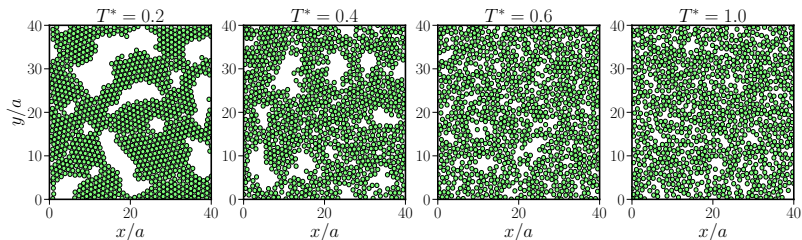


図 1: 周期境界の一辺の長さが $L = 40a$, 粒子直径がすべて a の際, 無次元温度 T^* を変化させた際の粒子分布. 特に低温では相分離が起こっている様子が見て取れる. また, $T^* = 1$ あたりから相

3. 第 6 回自主課題 (8)

分離が起り始めることが分かる．[\[補足\]](#) $T^* = 1$ とは $\epsilon = k_B T$ であり，ポテンシャルの谷の深さが熱エネルギーと拮抗している状態．

目次

- 1 連絡事項
- 2 講義のスケジュール
 - シラバス
- 3 第 6 回自主課題
- 4 分子動力学シミュレーション
 - 運動方程式とその無次元化
 - 位置ベルレ法
 - 速度ベルレ法
 - 第 7 回自主課題
- 5 参考文献

4 分子動力学シミュレーション

分子動力学シミュレーション (古典 MD)

- 本章では原子・分子が Newton の運動方程式によって駆動される系のシミュレーション：**分子動力学 (Molecular dynamics: MD) シミュレーション**を扱う。
- この様な系は，運動量やエネルギー，角運動量などが保存する，いわゆるハミルトン系と呼ぶ。
- そのため，揺動力や散逸が陽には入らず，温度は一定とならない（定常状態は概ね一定となる）。
- この様な系の統計集団を，*NVE* アンサンブル，またはミクロカノニカル集団（小正準集団）と呼ぶ

4.1 運動方程式とその無次元化

運動方程式とその無次元化

- 粒子間ポテンシャル U で他の粒子と相互作用する、質量 m の古典粒子 j の運動方程式は、

$$m\ddot{\mathbf{r}}_j = -\frac{\partial U(\{\mathbf{r}\})}{\partial \mathbf{r}_j} \quad (2)$$

と表される。

- 運動方程式自体は、Langevin 方程式に比べると、極めてシンプルになり、計算機にさせる際の無次元化自体は比較的簡単になる。
- 実際、長さの単位を a , エネルギーの単位を ϵ , そして時間の単位を t_0 とそれぞれおけば、運動方程式は、 \sim をつけた無次元化された変数を用いることで

$$m \frac{a}{t_0^2} \ddot{\tilde{\mathbf{r}}}_j = -\frac{\epsilon}{a} \frac{\partial \tilde{U}(\{\tilde{\mathbf{r}}\})}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_j} \quad (3)$$

となる。

4.1 運動方程式とその無次元化 (2)

- そして両辺を $m \frac{a}{t_0^2}$ で割ると

$$\ddot{\mathbf{r}}_j = -\frac{\epsilon t_0^2}{ma^2} \frac{\partial \tilde{U}(\{\tilde{\mathbf{r}}\})}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_j} \quad (4)$$

を得る.

- ここで時間の単位を

$$t_0 = \sqrt{\frac{ma^2}{\epsilon}} \quad (5)$$

と選ぶと, 運動方程式は,

$$\ddot{\mathbf{r}}_j = -\frac{\partial \tilde{U}(\{\tilde{\mathbf{r}}\})}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_j} \quad (6)$$

となり, パラメータフリーの方程式となる.

- 先ほども述べたが, 本系では様々な物理量が保存する. そのため, 離散化の仕方を工夫しないと, 誤差の蓄積により, 保存則が破れるなど, 誤った計算結果を吐き出すことになる.
- 以下, 誤差の蓄積を防止する, シンプレクティックかつ精度の高い離散化 (数値積分) の方法を紹介する.

4.2 位置ベルレ法

位置ベルレ法

本節では、精度の高い離散化手法であるベルレ法を紹介する．特に，以下に示す方法を **位置ベルレ法** と呼ぶ (原著論文 [1], 参考文献 [2, 3, 4]).

- ベルレ法は，中心差分法により運動方程式を離散化したものである．
- 中心差分法では，時刻 t に対する **前方差分** および **後方差分** をそれぞれ実行すると

$$\mathbf{r}_j(t + \Delta t) = \mathbf{r}_j(t) + \dot{\mathbf{r}}_j(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\mathbf{r}}_j(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}\dddot{\mathbf{r}}_j(t)(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \quad (7)$$

$$\mathbf{r}_j(t - \Delta t) = \mathbf{r}_j(t) - \dot{\mathbf{r}}_j(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\mathbf{r}}_j(t)(\Delta t)^2 - \frac{1}{3!}\dddot{\mathbf{r}}_j(t)(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4). \quad (8)$$

となる．

- 式 (7)+式 (8) から，

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_j(t + \Delta t) &= 2\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(t - \Delta t) + \ddot{\mathbf{r}}_j(t)(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4), \\ &= 2\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(t - \Delta t) + \underbrace{\frac{\mathbf{F}_j(t)}{m}(\Delta t)^2}_{(*)\text{very small}} + O((\Delta t)^4) \end{aligned} \quad (9)$$

を得る．

4.2 位置ベルレ法 (2)

- 同時に、式 (7)-式 (8) から、速度に関する関係式

$$\dot{\mathbf{r}}_j(t) = \frac{\mathbf{r}_j(t + \Delta t) - \mathbf{r}_j(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2) \quad (10)$$

を得る.

- これを解くことにより、位置に関しては $O((\Delta t)^3)$ の精度、そして速度に関しては $O(\Delta t)$ の精度が得られる. ここで、速度の精度は高くないが、誤差を蓄積する構造になっていないため問題がない. 時間発展を担う位置の方程式の精度が高いため、誤差の蓄積が抑えられる. この様な数値積分手法を位置ベルレ法という.
- 一方、位置ベルレ法には数値計算上の問題を有する.
- 式 (9) における (*) で示した項が他の項に比べて極端に小さくなる.
- これによる桁落ち・情報落ちのリスクが生じるため、この位置ベルレ法を一般的には分子動力学計算では用いられない.
- 数理的な構造は同等であるが、この情報落ちのリスクを回避した手法として速度ベルレ法がある. 以下速度ベルレ法について説明する.

4.3 速度ベルレ法

速度ベルレ法 [2, 3, 4]

- ここでは数値的な情報落ちを回避したベルレ法（速度ベルレ法）について説明する。
- まず式 (9) は以下の様に変形可能である。

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_j(t + \Delta t) &= 2\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_j(t)}{m}(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \\
 &= \mathbf{r}_j(t) + \frac{\mathbf{r}_j(t)}{2} + \frac{\mathbf{r}_j(t)}{2} \\
 &\quad - \mathbf{r}_j(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_j(t)}{m}(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \\
 &= \mathbf{r}_j(t) + \frac{1}{2} \left[2\mathbf{r}_j(t - \Delta t) - \mathbf{r}_j(t - 2\Delta t) + \frac{\mathbf{F}_j(t - \Delta t)}{m}(\Delta t)^2 \right] \\
 &\quad + \frac{1}{2} \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_j(t)}{m}(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \\
 &= \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{v}_j(t - \Delta t)\Delta t + \frac{(\Delta t)^2}{2m} [\mathbf{F}_j(t) + \mathbf{F}_j(t - \Delta t)] + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{F}_j(t) + O((\Delta t)^3) \\
 &= \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{v}_j(t)\Delta t + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{F}_j(t) + O((\Delta t)^3)
 \end{aligned} \tag{11}$$

4.3 速度ベルレ法 (2)

- ここでは,

$$\frac{1}{2} [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(t - 2\Delta t)] = \mathbf{v}_j(t - \Delta t)\Delta t + O((\Delta t)^3) \quad (12)$$

を用いた.

- すると, 以下の関係式

$$\mathbf{v}_j(t) = \mathbf{v}_j(t - \Delta t) + \frac{\Delta t}{2m} [\mathbf{F}_j(t) + \mathbf{F}_j(t - \Delta t)] + O((\Delta t)^3) \quad (13)$$

が得られる.

- 時間発展の主計算を速度に関して行うことで情報落ちを回避する.
- また, ここでの速度の精度は $O((\Delta t)^2)$ となり精度が高い.
- これより, 速度ベルレ法における重要な式をまとめたものが以下の様になる.

4.3 速度ベルレ法 (3)

(まとめ) 速度ベルレ法

- $\mathbf{v}_j(t + \Delta t) \sim \mathbf{v}_j(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{\mathbf{F}_j(t + \Delta t) + \mathbf{F}_j(t)\}.$
- $\mathbf{r}_j(t + \Delta t) \sim \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{v}_j(t)\Delta t + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{F}_j(t).$

実際のコーディングの際は以下の通り行えば、極めて効率よく計算できる.

速度ベルレ法における計算手順

- (1) $\mathbf{r}_j(t + \Delta t) = \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{v}_j(t)\Delta t + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{F}_j(t)$
- (2) $\mathbf{v}'_j(t + \Delta t) = \mathbf{v}_j(t) + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{F}_j(t)$
- (3) Using $\mathbf{r}_j(t + \Delta t)$, compute $\mathbf{F}_j(t + \Delta t)$.
- (4) $\mathbf{v}_j(t + \Delta t) = \mathbf{v}'_j(t + \Delta t) + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{F}_j(t + \Delta t)$
- (5) Return to (1) with updating time.

4.4 第7回自主課題

第7回自主課題 分子動力学シミュレーション (古典 MD) の実装

粒子数 $N = 1024$, 直径 a の同一円盤粒子からなる一辺の長さ $L = 40a$ の周期境界に閉じ込められた 2 次元系を考える．今回用いる粒子間ポテンシャルは、斥力のみからなる

$$U(r_{jk}) = \epsilon \left(\frac{a_{jk}}{r_{jk}} \right)^{12} + C_{jk} \quad (r_{jk} < a_{\text{cut}})$$

を採用する．ここでカットオフ長は $a_{\text{cut}} = 3.0a$ とする．ここで、長さの単位を a , エネルギーの単位を ϵ , そして時間の単位を $t_0 = \sqrt{ma^2/\epsilon}$ とするとき以下の問いに答えよ．

- (1) 自主課題 6 で構築した Langevin 熱浴を用いることにより、無次元温度 $T^* = k_B T / \epsilon = 0.9$ を取る熱平衡状態における各粒子の位置座標 $\{\mathbf{r}_j\}$ と速度 $\{\mathbf{v}_j\}$ を取得せよ．
- (2) (1) で取得した座標と速度を初期条件として、分子動力学シミュレーションを実行し、この時、全粒子の運動エネルギーを K , ポテンシャルエネルギーを U とするとき、力学的エネルギー $U + K$ が時間に対して保存することを示せ．
- (3) (発展課題 – 高速化) 第 5 回自主課題で紹介したリスト (帳簿を使って) 相互作用計算を高速化せよ．(方針) リストを作る範囲を半径 $r_{\text{cut}} + r_{\text{skin}}$ の範囲にある粒子とし、一度作ったリストは、各粒子の変位の大きさの最大値が $r_{\text{skin}}/2$ を超えるまで存続させる．

自主課題 7 のサンプルプログラム (リストを用いた高速化はしていないもの)
 “md.cpp”は GitHub リポジトリより取得可能である [\[リンク\]](#). 適宜参照し学習せよ．

4.4 第7回自主課題 (2)

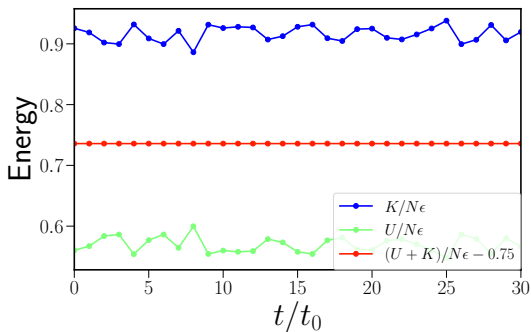


図 2: 自主課題 7(2) の解答例. 力学的エネルギーが保存している様子が見て取れる. なお, ここでは 1 粒子あたりのエネルギーを表示した.

目次

- 1 連絡事項
- 2 講義のスケジュール
 - シラバス
- 3 第 6 回自主課題
- 4 分子動力学シミュレーション
 - 運動方程式とその無次元化
 - 位置ベルレ法
 - 速度ベルレ法
 - 第 7 回自主課題
- 5 参考文献

参考文献・ウェブサイト

- [1] Verlet L (1967) Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. Physical Review 159(1):98–103.
- [2] Frenkel D, Smit B (2001) Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. (Elsevier).
- [3] Allen MP, Tildesley DJ (2017) Computer Simulation of Liquids: Second Edition. (Oxford University Press).
- [4] Okazaki S, Yoshii N (2011) コンピュータ・シミュレーションの基礎（第2版） - 株式会社 化学同人. (化学同人).