

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: June 10, 2024

目次

1 講義のスケジュール

- シラバス

2 第 6 回自主課題

3 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

4 参考文献

目次

1 講義のスケジュール

■ シラバス

2 第 6 回自主課題

3 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

4 参考文献

1. 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 4/15: 第 1 回
 - 2 4/22: 第 2 回
 - 3 4/30(火): 第 3 回
 - 4 5/13: 第 4 回 (中間レポート課題公開)
 - 5 5/20: 第 5 回
 - 6 5/27: 第 6 回 (中間レポート課題提出期限)
 - 7 6/03: 休講
 - 8 **6/10: 第 7 回**
 - 9 6/17: 第 8 回 **期末レポート課題公開**
 - 10 6/24: 第 9 回 (補講)

1.1. 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

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 講義のスケジュール

- シラバス

2 第 6 回自主課題

3 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

4 参考文献

2. 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．

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)．

2. 第 6 回自主課題 (2)

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
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;
```


2. 第 6 回自主課題 (3)

```
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     if(k==Np)
32         break;
33 }
34 }
35
36 void set_diameter(double *a){
37     for(int i=0;i<Np;i++)
38         a[i]=1.0+polydispersity*gaussian_rand();
39 }
40
41 void p_boundary(double (*x)[dim]){
42     for(int i=0;i<Np;i++)
43         for(int j=0;j<dim;j++)
44             x[i][j]-=L*floor(x[i][j]/L);
45 }
```

2. 第 6 回自主課題 (4)

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

2. 第 6 回自主課題 (5)

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

2. 第 6 回自主課題 (6)

```
94 static int j=0;
95 sprintf(filename, "coord_T%.3f_%d.dat", temp, j);
96 file.open(filename);
97 for(int i=0; i<Np; i++)
98     file <<x[i][0]<<"\t"<<x[i][1]<<"\t"<<a[i]<<std::endl;
99     file.close();
100     j++;
101 }
102
103 int main(){
104     double x[Np][dim], v[Np][dim], f[Np][dim], a[Np];
105     double tout=0.0;
106     int j=0;
107     set_diameter(a);
108     ini_coord_square(x);
109     ini_array(v);
110
111     while(j*dt < 10.0){
112         j++;
113         calc_force(x, f, a);
114         eom(v, x, f, 5.0);
115     }
116     j=0;
117     while(j*dt < tmax){
```

2. 第 6 回自主課題 (7)

```
118     j++;
119     calc_force(x,f,a);
120     eom(v,x,f,temp);
121     p_boundary(x);
122     if(j*dt >= tout){
123         output(x,a);
124         tout+=10.;
125     }
126 }
127 return 0;
128 }
```

2. 第 6 回自主課題 (8)

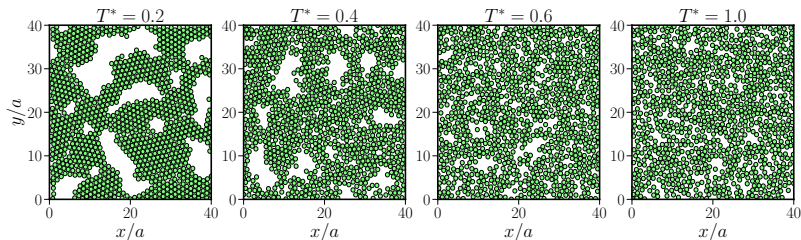


図 1: 周期境界の一边の長さが $L = 40a$, 粒子直径がすべて a の際, 無次元温度 T^* を変化させた際の粒子分布. 特に低温では相分離が起こっている様子が見て取れる. また, $T^* = 1$ あたりから相分離が起り始めることが分かる. [補足] $T^* = 1$ とは $\epsilon = k_B T$ であり, ポテンシャルの谷の深さが熱エネルギーと拮抗している状態.

目次

1 講義のスケジュール

■ シラバス

2 第 6 回自主課題

3 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

4 参考文献

3 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

3.1 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、計算機に乗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。

3.1 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

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

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,

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

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.

3.2 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．

3.2 位置ベルレ法 (2)

- 式 (7)+式 (8) から,

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

を得る.

- 同時に, 式 (7)-式 (8) から, 速度に関する関係式

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

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.

3.2 位置ベルレ法 (3)

- 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。

3.3 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。

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

3.3 速度ベルレ法 (2)

- ここでは,

$$\frac{1}{2} [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(t - 2\Delta t)] - \frac{(\Delta t)^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}}_j(t) = \mathbf{v}_j(t - \Delta t)\Delta t + O((\Delta t)^4) \quad (12)$$

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.

3.3 速度ベルレ法 (3)

(まとめ) 速度ベルレ法

$$\mathbf{v}_j(t + \Delta t) = \mathbf{v}_j(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{\mathbf{F}_j(t + \Delta t) + \mathbf{F}_j(t)\} \quad (14)$$

$$\mathbf{r}_j(t + \Delta t) = \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{v}_j(t)\Delta t + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{F}_j(t) \quad (15)$$

ただし、位置の更新において **3 次以下の項は情報落ちするので省略されている**。個人的にこの 3 次の項を加えて結果が変化しないのか興味はあるが調べたことはない。

3.3 速度ベルレ法 (4)

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) $\mathbf{v}'_j(t + \Delta t) = \mathbf{v}_j(t) + \frac{\Delta t}{m}\mathbf{F}_j(t)$
- (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.

3.3 速度ベルレ法 (5)

時間反転対称性

離散化した速度ベルレ法の方程式 (式 (15)) から出発して, $t + \Delta t \rightarrow t$ に同一軌道を通り戻ることができる. まず, 速度は項を移行させることで成立する.

$$\mathbf{v}_j(t) = \mathbf{v}_j(t + \Delta t) + \frac{-\Delta t}{2m} \{\mathbf{F}_j(t + \Delta t) + \mathbf{F}_j(t)\} \quad (16)$$

さらに位置に関しては,

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_j(t) &= \mathbf{r}_j(t + \Delta t) - \mathbf{v}_j(t)\Delta t - \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{F}_j(t) \\ &= \mathbf{r}_j(t + \Delta t) - \mathbf{v}_j(t + \Delta t)\Delta t + \frac{(\Delta t)^2}{2m} [\mathbf{F}_j(t + \Delta t) + \mathbf{F}_j(t)] - \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{F}_j(t) \\ &= \mathbf{r}_j(t + \Delta t) - \mathbf{v}_j(t + \Delta t)\Delta t + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{F}_j(t + \Delta t) \end{aligned} \quad (17)$$

となり反転させることができた.

3.4 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.

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.

3.4 第7回自主課題 (2)

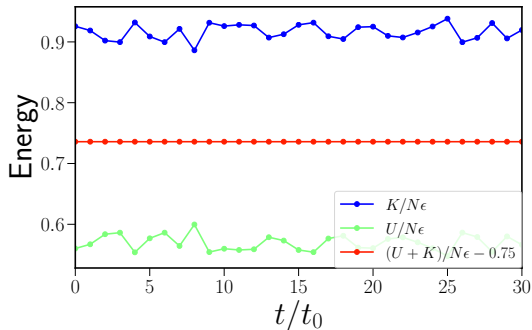


図 2: 自主課題 7(2) の解答例. 力学的エネルギーが保存している様子が見て取れる. なお, ここでは 1 粒子あたりのエネルギーを表示した.

目次

1 講義のスケジュール

- シラバス

2 第 6 回自主課題

3 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

4 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).