マイクロクラスターの“固体−液体相転移”

担当教員　三浦伸一

平成 29 年度版

実験課題について

この実験では、マイクロクラスターの分子動力学シミュレーションを行います。クラスターとは、有限個の原子や分子が集まってできる集合体です。計算実験では、粒子数 $N = 13$ のクラスターのシミュレーションを実施します。$N = 13$ とはいえ侮ることなかれ、いろいろと面白い性質を見ることができます。特にこの課題では、運動エネルギーが増加するにつれて、固体的な振る舞いをしている領域から液体的な振る舞いをしている領域へとクラスターが変化するところを詳しく解析します。資料では、復習もかねて分子動力学法の概要を解説し、その後”固液相転移”の計算実験の説明をします。そのなかでいくつかの課題が出題されています。課題には「必須」、「発展」と「ラベルなし」の 3 種類があります。「必須」とある課題は必ずレポートを作成してください。「ラベルなし」の課題も是非とも取り組んでください。また「発展」とある課題は、余力があれば挑戦して欲しい問題です。

レポートには必ず

学年　所属　名列番号　氏名

を記入してください。作成したレポートは、三浦（居室 320）まで提出すること。レポートの締め切りは、

平成 29 年 11 月 1 日（水）

とします。

目次

1　分子動力学法の概要

1.1　運動方程式の数値解法

運動方程式の数値解法から始めましょう。運動方程式は、時間に関する微分方程式です。分子動力学法では、これを時間に関して離散化して差分方程式として近似することにより逐次的に解きます。まずは、肩ならしとして一次元調和ポテンシャル $V(x) = kx^2/2$ に束縛された質量 m の粒子について考えることにします。運動方程式は、粒子に作用している力を $f(x) = -dV(x)/dx = -kx$ とすると

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = f(x)$$

となります。簡単な問題ですが、数値解法のエッセンスはこの例を通してほぼ尽くされる優れものです。本課題では、速度ベルレ法[*1]と呼ばれる方法を使います。この方法では、時間刻みを Δt とすると、時刻 t での座標と速度 $\{x(t), v(t)\}$ は、以下の差分式により時刻 $t+\Delta t$ での座標と速度 $\{x(t+\Delta t), v(t+\Delta t)\}$ へ更新されます：

$$\begin{aligned}
v(t+\Delta t/2) &= v(t) + \frac{\Delta t}{2m} f(x(t)) \\
x(t+\Delta t) &= x(t) + \Delta t \times v(t+\Delta t/2) \\
v(t+\Delta t) &= v(t+\Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2m} f(x(t+\Delta t)).
\end{aligned}$$

ここで $v(t+\Delta t/2)$ は、補助的に導入した”中間時刻”$t+\Delta t/2$ での速度です。$m = k = 1$ となるような単位系を採用すると、C 言語では、以下のように実装できます。

```
for (istep = 1; istep <= nstep; istep++) {

  /*=====  速度ベルレ法の差分式  =====*/
  v += 0.5*dt*f;  // 速度の更新
  x += dt*v;      // 位置の更新
  f = -x;         // 力の計算
  v += 0.5*dt*f;  // 速度の更新
  /*================================*/

  ham = 0.5*v*v + 0.5*x*x;  // 全エネルギーの計算
}
```

[*1] ベルレ法と等価な方法です。一般にはシュテルマー法とも呼ぶようです。ベルレ法については付録 A を参照のこと。またファインマン物理学 I の p.128 に数値解法の楽しい記述があります。

ここで `dt` は、別途数値的に指定する時間刻み Δt です。2 度目の速度の更新の前に力を計算しているところに注意してください。力は座標 $x(t+\Delta t)$ を用いて計算されています。この例では `nstep` 回、速度ベルレ法の差分式を適用し、座標と速度の更新が行われています。

課題 1（必須）　調和振動子のプログラムを作成し、分子動力学計算を実行しなさい。$m = k = 1$ とすること。この運動の周期は、$T = 2\pi/\omega = 2\pi$ です。時間刻みは、その 100 分の 1 にしましょう。軌跡を x-v 平面上にプロットし、等エネルギー円上を運動していることを示しなさい。また、3 周期程度計算を実行し、座標と速度を解析解と比較しなさい。念のため確認しておくと、微分方程式 $d^2x/dt^2 = -\omega^2 x$ の一般解から位置と速度は

$$
\begin{aligned}
x(t) &= x_0 \cos(\omega t) + \frac{v_0}{\omega}\sin(\omega t) \\
v(t) &= -x_0\omega\sin(\omega t) + v_0\cos(\omega t)
\end{aligned}
$$

となります。ここで x_0, v_0 は、初期位置と初期速度を各々表しています。

次にクラスターを念頭におき、3 次元 N 粒子系について見てみましょう。数値解法としては、自由度の数が増えることと力の計算が多少複雑になること以外は、調和振動子の場合と全く同じです。N 粒子系のハミルトニアン H は、運動エネルギー K と分子間相互作用 V[*2]の和として書くことができます：

$$
H = K + V = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N). \tag{1.1}
$$

ここで $\boldsymbol{p}_i$ は、i 番目の粒子の運動量です。正準方程式に H を代入することにより、以下の運動方程式が得られます[*3]：

$$
\frac{d\boldsymbol{r}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_i} = \frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \tag{1.2}
$$

$$
\frac{d\boldsymbol{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{r}_i} = -\frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \boldsymbol{F}_i. \tag{1.3}
$$

運動方程式が正しく解かれていれば、全エネルギー H は保存します：

$$
\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_i}\cdot\frac{d\boldsymbol{p}_i}{dt} + \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\frac{d\boldsymbol{r}_i}{dt} = \sum_{i=1}^{N} -\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_i}\cdot\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_i} = 0. \tag{1.4}
$$

[*2] 相互作用の具体的な形は、次節で解説します。ここでは全粒子の座標の関数であるとだけしておきます。
[*3] せっかくなので正準方程式のことを思い出しましょう。

数値解法は、調和振動子の時と同じく速度ベルレ法を用います。各粒子の速度を $\boldsymbol{v}_i = \boldsymbol{p}_i/m$ とすると、差分式は次のように書くことができます $(i = 1, \ldots, N)$：

$$\boldsymbol{v}_i\left(t + \Delta t/2\right) = \boldsymbol{v}_i\left(t\right) + \frac{\Delta t}{2m}\boldsymbol{F}_i\left(t\right) \tag{1.5}$$

$$\boldsymbol{r}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{r}_i\left(\Delta t\right) + \Delta t \times \boldsymbol{v}_i\left(t + \Delta t/2\right) \tag{1.6}$$

$$\boldsymbol{v}_i\left(t + \Delta t\right) = \boldsymbol{v}_i\left(t + \Delta t/2\right) + \frac{\Delta t}{2m}\boldsymbol{F}_i\left(t + \Delta t\right) \tag{1.7}$$

ここで $\boldsymbol{v}_i\left(t + \Delta t/2\right)$ は、補助的に導入した時刻 $t + \Delta t/2$ での速度です。全粒子の座標を与えて力を計算し、全ポテンシャルエネルギーを返す関数を `getforce()`[*4]とすると、`nstep` 回、差分式を適用するコードは、以下のようになります[*5]：

```
for (istep = 1; istep <= nstep; istep++) {
  for (i = 0; i < N; i++) {  // 速度の更新
    vx[i] += 0.5*dt*fx[i];
    vy[i] += 0.5*dt*fy[i];
    vz[i] += 0.5*dt*fz[i];
  }

  for (i = 0; i < N; i++) {  // 位置の更新
    x[i] += dt*vx[i];
    y[i] += dt*vy[i];
    z[i] += dt*vz[i];
  }

  pe = getforce(x, y, z, fx, fy, fz);  // 力の計算

  for (i = 0; i < N; i++) {  // 速度の更新
    vx[i] += 0.5*dt*fx[i];
    vy[i] += 0.5*dt*fy[i];
    vz[i] += 0.5*dt*fz[i];
  }

  ke = 0.0;  // 運動エネルギーの計算
  for (i = 0; i < N; i++)
    ke += 0.5*(vx[i]*vx[i] + vy[i]*vy[i] + vz[i]*vz[i]);

  ham = ke + pe;  // 全エネルギーの計算
}
```

[*4] この関数の具体的な中身は次節で解説します。

[*5] $m = 1$ としています。`N` は全粒子数です。

1.2　分子間相互作用

次に系の相互作用について考えましょう。対象とする系はアルゴンのような希ガス原子の集合体です。2 粒子間の相互作用は、レナード・ジョーンズ（LJ）ポテンシャルと呼ばれる粒子間距離 r のみに依存する相互作用 $v(r)$ で表しましょう：

$$v(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}.$$

この相互作用は、二つのパラメータ σ, ε で完全に記述されます。パラメータ σ は粒子の大きさ（直径）を表しています。粒子間距離が σ の時に、相互作用エネルギーは 0 となり、それ以上接近させようとすると急激にエネルギーが増大します。一方、パラメータ ε は相互作用の強さを表しています。粒子間距離が $r_{\min}$ の時、エネルギーは最小値 $-\varepsilon$ をとります。パラメータの具体的な値は、物質により異なります。

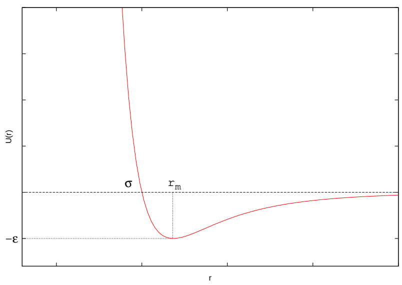

図 1.1　LJ ポテンシャル

課題 2（必須）　LJ ポテンシャル $v(r)$ が最小となる粒子間距離 $r_{\min}$ とその距離でのエネルギーを求めよ。

ここで計算に用いる単位系について注意しておきます。計算は LJ 相互作用のパラメータをもとに導入される単位系により行います。これを LJ 単位系と呼びましょう[*6]。粒子の質量を m とすると、LJ 単位系では、長さ、質量、時間の基本単位として、$\sigma, m, \tau \equiv \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$ を採用します。その他の単位は、この三つをもとに組み立てられます。例えばエネルギーの単位は、

$$m \times \left(\frac{\sigma}{\tau}\right)^2 = \varepsilon$$

[*6] 単位系については、付録 C を参照のこと。なお、”LJ 単位系”は、筆者の造語なのでご注意を。

となります。この単位系で表した粒子間距離 r^*、ペアポテンシャルを v^* と表記すると

$$r^* = \frac{r}{\sigma}, \qquad v^* = \frac{v}{\varepsilon}$$

となります[*7]。LJ 相互作用は、

$$v^*(r^*) = 4\left\{\left(\frac{1}{r^*}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*}\right)^{6}\right\}$$

となり、パラメータによらない形になりました。

さて、次に N 粒子系の相互作用 V の話に移りましょう。全相互作用 V は、二体相互作用 $v(r)$ の和で表されるとします：

$$V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j>i}^{N} v(r_{ij}) \tag{1.8}$$

ここで $r_{ij} = |\boldsymbol{r}_{ij}|$ は、i 番目と j 番目の粒子間の距離です。相対ベクトル $\boldsymbol{r}_{ij}$ は、

$$\boldsymbol{r}_{ij} = \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j \tag{1.9}$$

と定義します。また、和は全てのペアに対して一回づつ取られていることを確認して下さい。このポテンシャルの粒子 i の座標 $\boldsymbol{r}_i$ についての勾配（グラディエント）は次のように書くことができます[*8]。

$$\frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \sum_{j\neq i}^{N} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \boldsymbol{r}_i}\frac{dv(r)}{dr}\Big|_{r=r_{ij}} = \sum_{j\neq i}^{N} \frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}}\frac{dv(r)}{dr}\Big|_{r=r_{ij}} \tag{1.10}$$

ここで 粒子 j が粒子 i に及ぼす力を

$$\boldsymbol{F}_{ij} = -\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}}\frac{dv(r)}{dr}\Big|_{r=r_{ij}} \tag{1.11}$$

とすれば、粒子 i に作用する力は、

$$\boldsymbol{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \sum_{j\neq i}^{N} \boldsymbol{F}_{ij} \tag{1.12}$$

[*7] LJ 単位系で目盛りが刻んである定規があるとすると、r^* はその定規で測った距離になります。長さの単位を別の単位で表せば、単位の変換をすることができます。例えば、LJ 単位系の長さの単位が $\sigma = 3.0$ Å であれば、$r^* = 2.0$ は、$r = 2.0 \times \sigma = 6.0$ Å となります。その他の物理量も同様です。

[*8] 心当たりがないひとは、付録 D を参照のこと。

と書くことができます。ここで粒子 j が粒子 i に及ぼす力 $\boldsymbol{F}_{ij}$ と、粒子 i が粒子 j に及ぼす力 $\boldsymbol{F}_{ji}$ の間の作用－反作用の関係について注意しておきます。

$$\boldsymbol{F}_{ji} = -\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}}\frac{dv(r)}{dr}\bigg|_{r=r_{ji}} = +\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}}\frac{dv(r)}{dr}\bigg|_{r=r_{ij}} = -\boldsymbol{F}_{ij}. \tag{1.13}$$

つまり $\boldsymbol{F}_{ij}$ を計算すれば、同時に $\boldsymbol{F}_{ji}$ がわかることになります: $\boldsymbol{F}_{ji} = -\boldsymbol{F}_{ij}$. 以上のことから相互作用と力を計算し、全ポテンシャルエネルギーを返す関数は、次のようになります。

```
double getforce(double *x, double *y, double *z,
                double *fx, double *fy, double *fz)
{
  // pe, fx[], fy[], fz[] を初期化する

  // 全てのペアに対してループをまわす
  for (i = 0; i < N-1; i++) {
    for (j = i+1; j < N; j++) {

      // i-j ペアの距離を計算する: rij_norm
      xij = x[i] - x[j]; yij = y[i] - y[j]; zij = z[i] - z[j];
      rij_norm = sqrt(xij*xij + yij*yij + zij*zij);

      // ペアポテンシャルとその微分の計算
      pe += get_vr(rij_norm);
      dvdr = get_dvdr(rij_norm);

      // rij の勾配
      drdxi = xij/rij_norm; drdyi = yij/rij_norm; drdzi = zij/rij_norm;

      // 力を足し込む　作用-反作用に注意
      fx[i] -= drdxi*dvdr;
      fy[i] -= drdyi*dvdr;
      fz[i] -= drdzi*dvdr;

      fx[j] += drdxi*dvdr;
      fy[j] += drdyi*dvdr;
      fz[j] += drdzi*dvdr;
    }
  }

  return pe;
}
```

ここで関数 `get_vr()` と `get_dvdr()` は、相対距離 r を与えて、その距離での LJ ポテンシャル $v(r)$ とその微分 dv/dr の値を返す関数です。

クラスターは、熱力学的には準安定状態です。そのためにシミュレーションの間に粒子が蒸発する可能性が常にあります[*9]。この実験ではクラスターの”固体”および”液体”のような凝縮した状態の性質を調べることが目的なので、各粒子に次の閉じ込めポテンシャルを課すことにします。

$$v_c(r) = \varepsilon \left(\frac{r}{R_c} \right)^{20}. \tag{1.14}$$

ここで r はクラスターの重心から測った粒子の距離であり、r がパラメータ R_c を超えると急速にポテンシャルが増大して、粒子の蒸発を防ぎます。各粒子にこの閉じ込めポテンシャルが課されているので、多粒子系の相互作用 V には次の項 V_{conf} を追加します：

$$V_{\mathrm{conf}}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = \sum_{i=1}^{N} v_c(r_{ig}). \tag{1.15}$$

ここで r_{ig} は、i 番目の粒子のクラスターの重心 $\boldsymbol{r}_g = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i$ からの距離を表します ($\boldsymbol{r}_{ig} = \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_g$)。このポテンシャルにより、クラスターはおよそ半径 R_c の球の中に閉じ込められることになります。パラメータ R_c は、小さすぎると人工的に導入した閉じ込めポテンシャルがクラスターに及ぼす影響が大きくなってしまいます。一方、大きすぎると実質的に蒸発を防ぐことができません。実験ではシミュレーションをするクラスターのサイズを考慮して、$R_c = 4\sigma$ ととることにしましょう。

課題 3（必須）　閉じ込めポテンシャル V_{conf} の粒子 i の座標 $\boldsymbol{r}_i$ についての勾配

$$\frac{\partial V_{\mathrm{conf}}}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \sum_{k=1}^{N} v_c(r_{kg}) \tag{1.16}$$

の表式を求めよ。ここで重心の座標には、全ての粒子の座標が含まれていることに注意すること。

1.3 初期条件

アルゴン 13 粒子系のエネルギー最安定構造は以下のような正二十面体です。具体的な座標値などは付録 F を参照してください。

[*9] エネルギーが十分高い状態であれば、勿論、気化します（バラバラになる）。

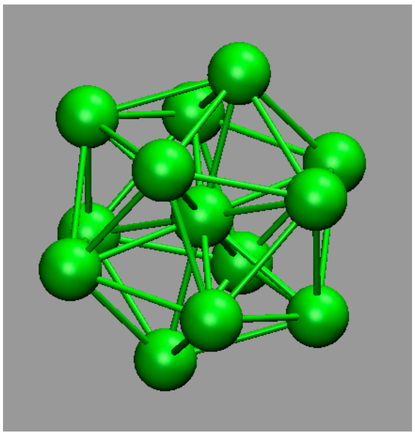

図 1.2　Ar_{13} のエネルギー最安定構造

分子動力学計算は、この構造から少しだけ歪ませた構造から出発しましょう。この構造は、区間 $[0,1)$ の一様乱数を使って作ることができます[*10]。次の例では、現在の座標値から幅 delta の範囲でランダムにずらされます。

```
for (i = 0; i < N; i++) {
  x[i] += delta*(rand()/(RAND_MAX+1.0) - 0.5);
  y[i] += delta*(rand()/(RAND_MAX+1.0) - 0.5);
  z[i] += delta*(rand()/(RAND_MAX+1.0) - 0.5);
}
```

初期の速度は全ての粒子でゼロにしましょう。初期構造は、エネルギー安定構造ではないので、力に従って自然に運動が始まります。この初期条件を採用すると、クラスター全体の並進と回転を止めることができます。この場合、N 粒子系であれば、実質的な自由度は $3N-6$ となります（並進の自由度 3 + 回転の自由度 3 は凍結している)。

課題 4（必須）　この初期条件を採用すると、クラスター全体の並進と回転を止めることができます。理由を説明しなさい。

課題 5（発展）　正規乱数[*11]を用いると初期速度をマクスウェル分布から生成することができます。この場合、クラスターの重心の運動量と角運動量は一般にはゼロではありません。正規乱数を用いて生成した速度から、重心の運動量と角運動量を取り除く方法につい

[*10] 一様乱数に不慣れなひとは、付録 E を参照のこと。
[*11] 計算実験序論 2 実習資料を参照のこと。今年度版は、次の URL をたどれば見ることができます：http://cmt.w3.kanazawa-u.ac.jp/lecture_materials.html

て考察しなさい。

課題 6（必須）　クラスターの分子動力学計算のプログラムを作成して、この小節で解説した初期条件から計算を実行しなさい。時間刻みは、LJ 単位系で、$\Delta t = 0.01$ としましょう。また、初期構造をずらすパラメータは、$\texttt{delta} = 0.02$ ととりましょう。全エネルギーが保存することを確認しなさい。また、計算が進んでもクラスターの重心位置がとまっており、全角運動量がゼロであることを確認しなさい。

ここで参考までに上記のクラスターの分子動力学計算を 100000 ステップ実行した際の全エネルギーの瞬間値を示します。勿論、近似的に解いているので全桁完全に一定値になるわけではありませんが、ドリフトすることなく安定に運動方程式が解けていることが見て取れるでしょう。

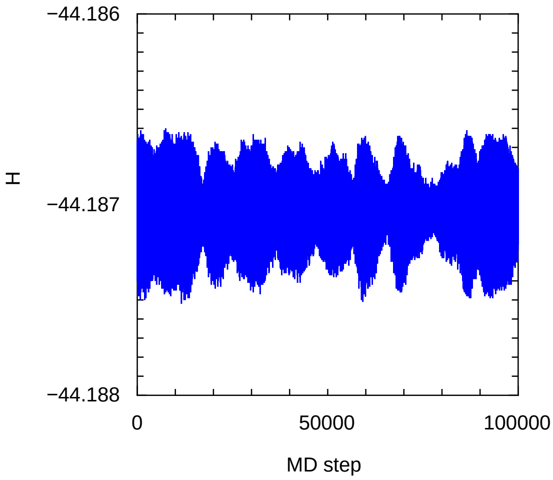

図 1.3　全エネルギーの瞬間値

1.4　平衡化と時間平均

本課題では、クラスターの熱平衡状態での性質を調べることを目的としています。そのために初期条件に依存するような性質は取り除かなければなりません。適当な初期条件から出発し、一定の時間が経過すると系は熱平衡状態に達します。この操作を平衡化と呼びます。平衡化までのデータは解析には利用しません[*12]。ここで平衡化が終了した時刻を

[*12] 勿論、十分平衡状態に達しているかどうかのチェックには使います。

t_0 とします。さらに時刻 t まで計算をすすめたとしましょう。実際の実験に対応する物理量の平均は、平衡化が終了した後の軌跡に沿った時間平均から求めます。物理量 A の平均値は、

$$\langle A \rangle = \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^{t} dt A(t) \approx \frac{1}{N_s} \sum_{s=0}^{N_s - 1} A(t_0 + s\Delta\tau) \tag{1.17}$$

となります[*13]。物理量 A は軌跡に沿って時間間隔 $\Delta\tau$ ごとに N_s 個のデータがあり、時間平均は単純にその N_s 個のデータを算術平均したものです。ここで $\Delta\tau$ は、時間刻み Δt と同じである必要はありません。10 ステップおきにデータを利用すれば $\Delta\tau = 10\Delta t$ となります。

課題 7（発展）　以下の速度ベルレ法により、状態 (x, p) から状態 (x', p') へと更新する。ここで $\tilde{p}$ は補助的な変数である。

$$\begin{aligned}
\tilde{p} &= p + \frac{\Delta t}{2} f(x) \\
x' &= x + \frac{\Delta t}{m} \tilde{p} \\
p' &= \tilde{p} + \frac{\Delta t}{2} f(x').
\end{aligned}$$

この時間発展を変数変換と見た場合のヤコビ行列式 J を求めよ。

$$J = \frac{\partial(x', p')}{\partial(x, p)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x'}{\partial x} & \frac{\partial p'}{\partial x} \\ \frac{\partial x'}{\partial p} & \frac{\partial p'}{\partial p} \end{vmatrix}$$

[*13] 統計力学的な観点からは、ミクロカノニカル分布による統計平均に対応します。

2 “固液相転移”の計算機実験

課題 8 前章で解説した初期条件から出発し、段階的に全運動エネルギーを増加させることにより、いくつかの状態点でクラスターのシミュレーションを実行しなさい。また得られた軌跡から、各状態点で運動エネルギーの平均値を計算し、全エネルギーの関数として図示しなさい。以下、この図を熱曲線と呼びます。

課題 9 熱曲線に見られるいくつかの特徴的な領域で、運動エネルギーの瞬間値を MD ステップの関数として図示しなさい。また、軌跡を可視化することにより、対応する領域でのクラスターの運動の様子を調べなさい。

課題 10 粒子間距離の相対的なゆらぎの平均値

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^{N} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle}$$

を各状態点で計算しなさい。また、計算した δ を運動エネルギーの平均値の関数として図示し、クラスターの構造と関係づけなさい。

課題 11 いくつかの特徴的な状態点での運動エネルギーの分布を計算しなさい。またクラスター全体の振動的な寄与を取り除き（短時間平均）、短時間平均した運動エネルギーの分布から、構造転移の様子を議論しなさい。

課題 12 アルゴンの LJ パラメータを用い、アルゴンクラスター Ar_{13} で固液相転移がおきる温度領域を特定しなさい（指数 δ を温度の関数として図示すること）。また、アルゴンの三重点の温度と比較しなさい。LJ パラメータは、$\sigma = 3.405$ Å, $\varepsilon/k_B = 119.8$ K とする。等分配則より、温度 T は運動エネルギーの平均値と

$$\langle K \rangle = \frac{N_f}{2} k_B T$$

の関係で結ばれていることに注意。ここで N_f は自由度の数：$N_f = 3N - 6$.

課題 13 クラスターの構造を特徴づける量を考案し、その量を計算することにより、固液相転移を記述しなさい。

2.1　シミュレーションの手順

以下の手順で段階的にクラスターの運動エネルギー（温度）をあげていきます。

1. 調べるエネルギー値での初期座標と速度を準備する。
   (a) 最初の計算　前章で解説した方法で作成する。
   (b) 前回の続き　最後の座標と速度を用いる。全運動エネルギーが 1 だけ増加するように速度を一様にスケールする。
2. 2000 ステップ平衡化を行う。
3. その後、100000 ステップ程度計算を実行する。
4. 計算が終了したら、最後の座標と速度を保存し、1. へ戻る。

おおよそ 20 点程度の状態点で計算を実行しましょう。手順 3. のランは、構造転移を起こしている領域は長くする必要があります。また、物性の解析のために各エネルギー値での手順 3. において、粒子の座標等をファイルに出力します。各ステップごとに出力する必要はなく、例えば 10 ステップおきに出力すれば解析には十分でしょう。またハミルトニアンの保存、重心位置と全体の角運動量は、モニターして注意しておきましょう。

2.2　相転移を解析する

■運動エネルギーと熱曲線　最初にクラスターの全運動エネルギーの平均値

$$\langle K \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m \boldsymbol{v}_i^2 \right\rangle \tag{2.1}$$

を計算しましょう。平均値は、ファイルとして保存してある各粒子の速度のデータ（あるいは運動エネルギーの瞬間値）から計算します。運動エネルギーの瞬間値と積算平均を図 2.1 に示します。積算平均は横軸にあるステップまでのデータを使って計算した平均値です。右に進むにつれて、平均値を計算するためのサンプル数が増えていきます。データは $H = -40.17$ のランの最初の 1000 ステップ分のみ図示してあります。瞬間値は、時々刻々ゆらいでいますが、積算平均は、ステップが進むにつれて一定値に近づいていくことがわかるでしょう。この積算平均が一定値にならず、一方的に増加したり減少している場合はまだランの長さが十分でないことを意味しています。この運動エネルギーの平均値を各状態点ごとに計算し、全エネルギーの関数としてあらわしたものが図 2.2 です。ここで図の矢印より右にある状態点は左の状態点よりもランの長さが 10 倍（1000000 ステップ）

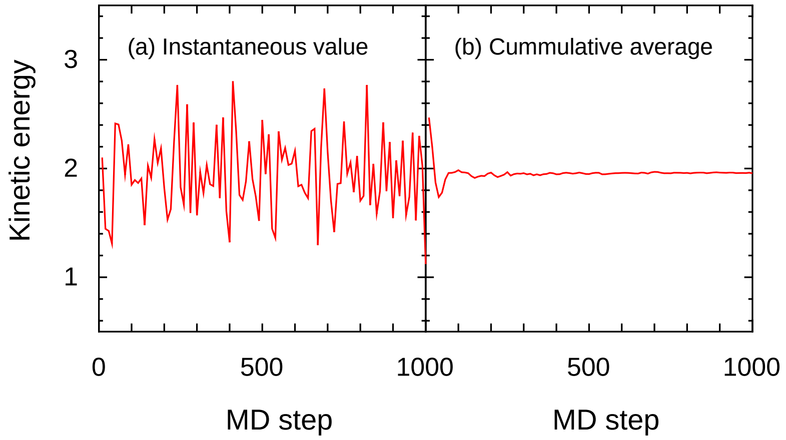

図 2.1　(a) 運動エネルギーの瞬間値、(b) 運動エネルギーの積算平均

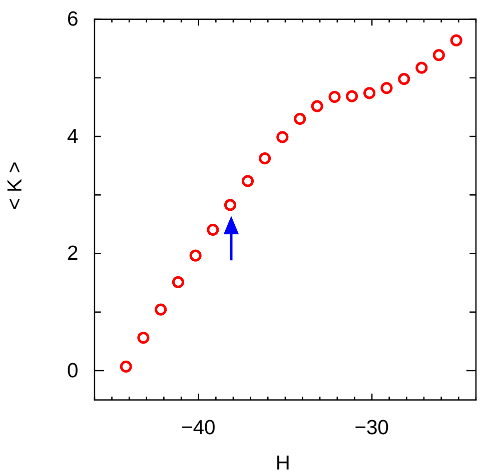

図 2.2　運動エネルギーの平均値、横軸は全エネルギー（熱曲線）。

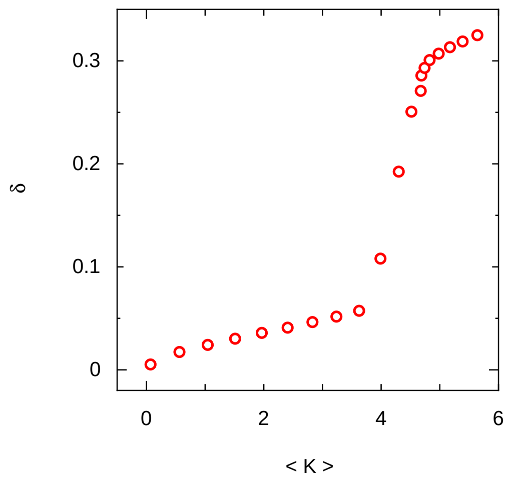

図 2.3　指数 δ を運動エネルギーの平均値の関数として表す。

になっています。

■リンデマン指数　つぎにもう少し構造に関する量をみてみましょう。粒子間の距離の相対的なゆらぎを解析します。これは次式で定義される指数 δ

$$\delta = \frac{1}{N(N-1)/2}\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j>i}^{N}\frac{\sqrt{\left\langle (r_{ij}-\langle r_{ij}\rangle)^2\right\rangle}}{\langle r_{ij}\rangle} = \frac{2}{N(N-1)}\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j>i}^{N}\frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2\rangle - \langle r_{ij}\rangle^2}}{\langle r_{ij}\rangle} \tag{2.2}$$

を用いて定量的に表しましょう。この量は固体ではリンデマン指数と呼ばれるものに対応し、その値が 0.1 を超えるあたりから融解が始まることが経験的に知られています[*14]。ここではクラスターに対して式 (2.2) で定義された δ もリンデマン指数と呼ぶことにしましょう。図 2.3 にクラスターの計算から得られた δ を示します。運動エネルギーの小さな領域では、固体的に振る舞っているので小さな値をとっていますが、運動エネルギーの増大と共に急激に立ち上がりクラスターの融解がはじまっていることがわかるでしょう。

■長時間平均と短時間平均　さて、クラスターの融解が始まっている領域での振る舞いを解析するために、長時間平均と短時間平均という操作を導入します。長時間平均とは、ラン全体にわたる平均で、上記の平均値は全て長時間平均です。一方、クラスターの振動的な成分を取り除くために短時間平均を導入しましょう。まず軌跡全体を N_b 個のブロックに分割します。そのブロック内でとった平均が短時間平均値です。各ブロックでのサンプル数を M とすると、全体のサンプル数は $N_s = N_b \times M$ となります。i 番目のブロックでの短時間平均 $\bar{K}(i)$ は、

$$\bar{K}(i) = \frac{1}{M} \sum_{s=0}^{M-1} K(t_i + s\Delta\tau) \tag{2.3}$$

となります。ここで t_i は、i 番目のブロックが始まる時刻を表します。短時間平均値をすべてのブロックにわたって平均すると長時間平均に一致します。

$$\langle K \rangle = \frac{1}{N_b} \sum_{i=0}^{N_b-1} \bar{K}(i) \tag{2.4}$$

しかしながら、その分布を計算すると振動的な寄与でぼやけていた部分がはっきりと見えてくる可能性があります。図 2.4, 2.5 に、全エネルギ $H = -40.17$ と -31.15 の状態点での運動エネルギーの分布が示してあります。計算では、1 ブロックは 500 ステップ分で定義しました。まず運動エネルギーが小さい場合（$H = -40.17$）についてみてみましょう。この場合は、エネルギー最安定構造のまわりを熱的に小さくゆらいでいます。つまり固体的な領域です。短時間平均の操作により、分布は狭くなりましたが同じところにピークを持っています。一方、運動エネルギーが増大した状態点（$H = -31.15$）では、瞬間値の分布と短時間平均値の分布の様相がかなり異なっています。この状態点は、リンデマン指数が急激に立ち上がっている領域にあたります。瞬間値はブロードに分布しているだけですが、短時間平均には、二つのピークが見られます。これはこの状態点では、少なくとも二つの状態が動的に共存していることを意味しています。

[*14] 戸田盛和他「液体の構造と性質」岩波書店.

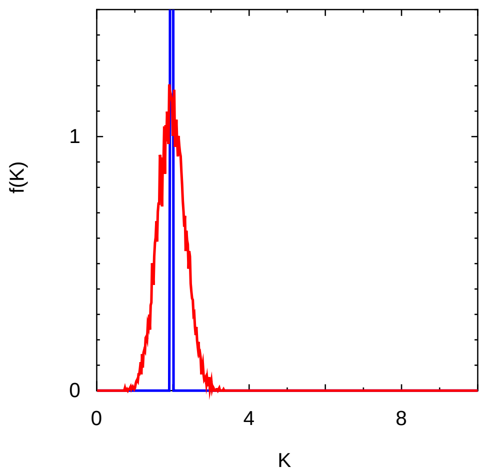

図 2.4　運動エネルギー K の分布 $f(K)$。赤線は瞬間値の分布、青線は短時間平均値の分布を表す。エネルギー $H = -40.17$ の状態点での結果。

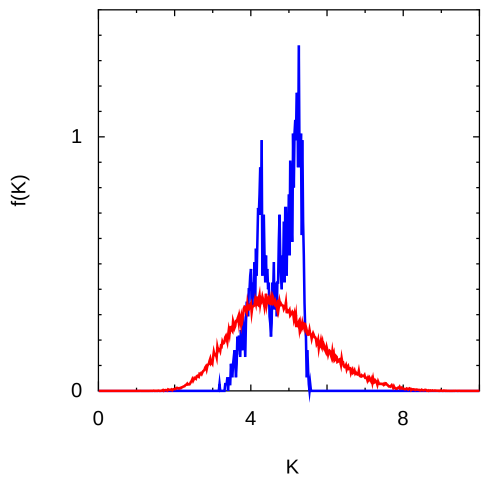

図 2.5　運動エネルギー K の分布 $f(K)$。赤線は瞬間値の分布、青線は短時間平均値の分布を表す。エネルギー $H = -31.15$ の状態点での結果。

3　発展課題　ポテンシャルエネルギー地形と多重エネルギー極小構造

課題 14（発展）　エネルギー最安定構造のまわりのゆらぎを基準振動解析を用いて調べなさい。基準振動解析については付録 G を参照のこと。

課題 15（発展）　計算から得られた構造を軌跡に沿って次々にエネルギー極小化し、熱的なゆらぎを取り除いた構造の分布を計算することにより、熱曲線にみられる特徴的な領域での性質を議論しなさい。エネルギー極小化の手法としては、最急降下法を用いること。

3.1　クラスターの基準モード

基準振動解析は、エネルギー最小構造で計算されたヘッセ行列を対角化することにより行います。後のため以下の記法を導入しましょう。

$$x_{ix} \leftarrow x_i, \quad x_{iy} \leftarrow y_i, \quad x_{iz} \leftarrow z_i, \qquad i = 1, \ldots, N \tag{3.1}$$

この記法のもとでヘッセ行列の要素は

$$K_{i\alpha j\gamma} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_{i\alpha} x_{j\gamma}} \tag{3.2}$$

となります。ここで α, γ はそれぞれ x, y, z のいずれかです。解析的な表式は

$$K_{i\alpha j\gamma} = -\frac{\delta_{\alpha\gamma}}{r_{ij}} \frac{dv(r)}{dr}\Big|_{r=r_{ij}} - \frac{(\boldsymbol{r}_{ij})_\alpha (\boldsymbol{r}_{ij})_\gamma}{r_{ij}} \frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r}\frac{dv(r)}{dr}\right)\Big|_{r=r_{ij}}, \qquad i \neq j \tag{3.3}$$

$$K_{i\alpha i\gamma} = -\sum_{i \neq j} K_{i\alpha j\gamma} \tag{3.4}$$

となります。ヘッセ行列の対角化は、LAPACK などの数値計算ライブラリを利用しましょう。計算にあたって、ヘッセ行列が実対称行列であることに注意すること。

首尾よく対角化が成功すると $3N$ 個の固有値 $\lambda_i (= \omega_i^2)$ と固有ベクトル $\boldsymbol{u}_i$ が求まります。最初の 6 個の固有値はクラスター全体の並進と回転に対応しているので 0 になり（数値的には非常に小さい量）、残りの $3N - 6$ 個のモードが内部運動を記述します。ここで

各原子の座標を平衡構造の座標 ($*$ 付き) と、そこからの変位の和として

$$
\begin{aligned}
x_1 &= {x_1}^* + \Delta x_1 \\
y_1 &= {y_1}^* + \Delta x_2 \\
z_1 &= {z_1}^* + \Delta x_3 \\
x_2 &= {x_2}^* + \Delta x_4 \\
&\vdots \\
z_N &= {z_N}^* + \Delta x_{3N}
\end{aligned}
$$

と書きましょう[*15]。特定のモード j のみに注目すると、変位は

$$\Delta x_i = (\boldsymbol{u}_j)_i A_j \cos(\omega_j t + \phi_j), \qquad i = 1, \ldots, 3N \tag{3.5}$$

となり、固有ベクトルを図示することにより各モードでの原子運動の様子がわかります。

[*15] 変位の表記が紛らわしいですが、誤植ではありません。

参考文献

[1] この実験課題は以下の論文を参考にして作成しました。雑誌（Journal of Chemical Physics）は、5 号館 5 階の図書室にありますので、一度見てみてください。
J. Jellinek, T. L. Beck, and R. S. Berry, *Solid-liquid phase changes in simulated isoenergetic* Ar_{13}, J. Chem. Phys. **84**, 2783 (1986).

[2] 少し古いですが、以下にマイクロクラスターに関する日本語の解説があります。
大槻義彦編「物理学最前線 25」共立出版.

[3] 次のテキストも参考になります。
近藤保，市橋正彦「クラスター入門」裳華房.

[4] J. M. ティッセン「計算物理学」シュプリンガー・フェアラーク東京.
計算物理学に関する公汎な問題が取り上げられています。プログラム例もウェブ上で公開されています。

[5] 本格的な分子シミュレーションのテキストです。
D. Frenkel and B. Smit「Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications: 2nd edition」Academic Press.

[6] W. H. Press 他「Numerical Recipes in C［日本語版］」技術評論社.
タイトルどおり数値計算関係のレシピ集で、すぐに使えるプログラムが載っているので便利です。理論的な解説もコンパクトにまとめられています。ただし実際に使う場合は浮動小数点型変数が単精度 (`float`) で実装されている部分を倍精度 (`double`) に変更したほうが良いでしょう。

付録 A　ベルレ法

この付録ではベルレ法と速度ベルレ法が等価な方法であることを示します。まずベルレ法から解説しましょう。加速度を中心差分で書くことから始めます。

$$a(t) = \frac{dv(t)}{dt} = \frac{1}{\Delta t}\left\{v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) - v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)\right\}. \qquad \text{(付録 A.1)}$$

さらに速度も中心差分で次のように書くことができます:

$$v(t) = \frac{dx(t)}{dt} = \frac{1}{\Delta t}\left\{x\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) - x\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)\right\}. \qquad \text{(付録 A.2)}$$

この速度の差分式 (付録 A.2) を式 (付録 A.1) に適用すると、

$$a(t) = \frac{1}{\Delta t^2}\left\{x(t + \Delta t) - 2x(t) + x(t - \Delta t)\right\} \qquad \text{(付録 A.3)}$$

となります。いわゆるベルレ法は式 (付録 A.3) を

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m} f(x(t)) \qquad \text{(付録 A.4)}$$

とアレンジしたものです ($a(t) = f(x(t))/m$)。差分式 (付録 A.4) を繰り返し適用すればいくらでも先の座標が求まります。速度は、座標が Δt 毎に求められているので、

$$v(t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} \qquad \text{(付録 A.5)}$$

から計算します。式 (付録 A.2) と式 (付録 A.5) の違いは Δt の 2 次以上であり、問題になりません[*16]。

ベルレ法を適用する際にちょっと気になるのは、時刻 t での座標と速度が同時に求まらないということと、倍精度の計算をしている身としては桁落ちがいささか心配です ($\mathcal{O}(\Delta t^2)$ の小さな項に $\mathcal{O}(\Delta t^0)$ の大きな項の差を加えている)。そこでまず補助的な変数 $z(t)$

$$z(t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t} \qquad \text{(付録 A.6)}$$

[*16] 前者は $v(t) + x'''(t)(\Delta t)^2/24 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$ であり、後者は $v(t) + x'''(t)(\Delta t)^2/6 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$ であることを確認すること。

を導入して変化分を足し込んでいく形にしましょう。この変数を用いるとベルレ法の差分式 (付録 A.4) は直ちに

$$x(t) = x(t - \Delta t) + \Delta t \times z(t - \Delta t) \tag{付録 A.7}$$

$$z(t) = z(t - \Delta t) + \frac{\Delta t}{m} f(x(t)) \tag{付録 A.8}$$

と変形できます。また速度は式 (付録 A.5) より

$$v(t) = \frac{1}{2} \left\{ z(t) + z(t - \Delta t) \right\} \tag{付録 A.9}$$

と求まります。ここで

$$z(t) + z(t - \Delta t) = 2v(t) \tag{付録 A.10}$$

$$z(t) - z(t - \Delta t) = \frac{\Delta t}{m} f(x(t)) \tag{付録 A.11}$$

に注意して、上記の式から補助的な変数 z を消去すると、速度ベルレ法の差分式が導かれます。

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta t \times v(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} f(x(t)) \tag{付録 A.12}$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2m} \left\{ f(x(t + \Delta t)) + f(x(t)) \right\}. \tag{付録 A.13}$$

これでベルレ法と速度ベルレ法が等価な方法であることがわかりました。

付録 B　最小作用の原理　離散版

まずは作用 S から出発しましょう[*17]。

$$S[x(t)] = \int_{t_i}^{t_f} dt\mathcal{L}(x, \dot{x}). \tag{付録 B.1}$$

簡単のためラグランジアンは、

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x) \tag{付録 B.2}$$

とします。端点 $x(t_i), x(t_f)$ を固定して、ぐにゃぐにゃと経路を変形させながら作用 $S[x(t)]$ が最小となるような $x(t)$ を探し出すと、それが実際の力学で実現される経路でした。$\delta S = 0$ からオイラー・ラグランジュ方程式

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} = 0 \tag{付録 B.3}$$

が出てきましたね。

さて、ここでこの最小作用の原理の離散化バージョンについて考えてみます。まず時間間隔 $t_f - t_i$ を M 分割します ($\Delta t = (t_f - t_i)/M$)。離散化した各時刻 $t^{(s)} = t_i + s \times \Delta t, (s = 0, \ldots, M)$ での座標を $x^{(s)}$ としましょう。経路の端点の条件は

$$x^{(0)} = x(t_i), \quad x^{(M)} = x(t_f) \tag{付録 B.4}$$

です。ここで作用 (付録 B.1) を以下のように書きましょう。

$$S = \sum_{s=0}^{M-1} \Delta t \left\{ \frac{1}{2}m\left(\frac{x^{(s+1)} - x^{(s)}}{\Delta t}\right)^2 - V(x^{(s)}) \right\}. \tag{付録 B.5}$$

この作用を最小にする経路は

$$\frac{\partial S}{\partial x^{(s)}} = 0, \qquad s = 1, \ldots, M-1 \tag{付録 B.6}$$

の条件を満たしているはずです[*18]。実際、計算してみると

$$\frac{\partial S}{\partial x^{(s)}} = \frac{m}{\Delta t}\left\{2x^{(s)} - x^{(s+1)} - x^{(s-1)}\right\} - \Delta t \frac{\partial V}{\partial x^{(s)}} = 0, \qquad s = 1, \ldots, M-1 \tag{付録 B.7}$$

[*17] x の引数 t は積分変数なので、変数名 t 自身は意味がありません。気になる人は $S[x(\cdot)]$ でもいいですよ。このことを了解しつつ $S[x(t)]$ と慣用的に書くのは問題ありません。

[*18] 左辺の時間あたりの "密度" は連続時間の極限で $\delta S/\delta x$ と表記して汎関数微分と呼びます。逆に汎関数微分はこのよう離散化して偏微分で書くと直感的にわかりやすいですね。

となります。整理すると

$$x^{(s+1)} = 2x^{(s)} - x^{(s-1)} + \frac{\Delta t^2}{m} f(x^{(s)}), \qquad s = 1, \ldots, M-1 \tag{付録 B.8}$$

となり、ベルレ法の差分式が導出されました。このことからベルレ法は潜在的に変分的な性質を持っていることがわかります。

ここで、ここまでのくだりを反芻しながら、分子動力学法を異なる視点からみてみましょう。通常、運動方程式は初期条件 $x(0), \dot{x}(0)$ を与えて解きました。条件の数が同じであれば別の条件でも良いはずです。上述の場合は端点の座標を条件として与えました。この条件下で離散化版の作用を最小化すれば系の軌跡が求まることになります。

付録 C　LJ 単位系

計算で用いる単位系について簡単にまとめておきます。原子や分子を対象とする場合には、今まで慣れ親しんだ MKS 単位系は適当ではありません。無限精度であれば問題ありませんが、実際は倍精度で計算をするので、原子・分子スケールに適した単位系を用いるべきです。そのような単位系として、例えば原子単位系がよく知られています。この課題では、レナード・ジョーンズポテンシャルを用いているので、そのポテンシャルパラメターを使って単位系を導入することは自然でしょう。ここでは LJ 単位系と（勝手に）呼ぶことにします。レナード・ジョーンズポテンシャルは、粒子の大きさ σ と相互作用の強さ ε で特徴づけられました。また、粒子の質量 m も単位系の構築に用いましょう。通常は、長さ、質量、時間の基本単位を決めて、その他の単位はこれをもとに組み立てるので、時間の単位 τ を上述の三つのパラメータを用いて次元解析から次のように定めます。

$$\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}} \tag{付録 C.1}$$

LJ 単位系は、σ, m, τ を基本単位として、その組み合わせで組み立て単位の定義を行います。エネルギーの単位は（当然ですが）次のように組み立てられます：$m \times (\sigma/\tau)^2 = \varepsilon.$

まず相互作用を LJ 単位系で表してみましょう。以下 LJ 単位系で表されている物理量には、右肩に星印*をつけます。粒子間の距離は、$r^* = r/\sigma$ であり、ペアポテンシャル $v^* = v/\varepsilon$ は、

$$v^*(r^*) = 4\left\{\left(\frac{1}{r^*}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*}\right)^{6}\right\} \tag{付録 C.2}$$

となります。次にハミルトニアン

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + V \tag{付録 C.3}$$

を、この単位系で表してみましょう。ハミルトニアン $H^* = H/\varepsilon$ は、

$$H^* = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^{*2}}{2} + V^* \tag{付録 C.4}$$

となります。運動量の単位は $m\sigma/\tau$ であることに注意。ここで相互作用エネルギー $V^* = V/\varepsilon$ は、

$$V^* = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^{N} v^*(r_{ij}^*) \tag{付録 C.5}$$

です。LJ 単位系で正準方程式は、

$$\frac{d\boldsymbol{r}_i^*}{dt^*} = \frac{\partial H^*}{\partial \boldsymbol{p}_i^*} = \boldsymbol{p}_i^* \qquad \text{(付録 C.6)}$$

$$\frac{d\boldsymbol{p}_i^*}{dt^*} = -\frac{\partial H^*}{\partial \boldsymbol{r}_i^*} = -\frac{\partial V^*}{\partial \boldsymbol{r}_i^*} \qquad \text{(付録 C.7)}$$

となります。またニュートンの運動方程式は、

$$\frac{d^2\boldsymbol{r}_i^*}{d{t^*}^2} = -\frac{\partial V^*}{\partial \boldsymbol{r}_i^*} \qquad \text{(付録 C.8)}$$

となり、物質のパラメータが現れない形になりました。

付録 D　ポテンシャルの勾配

多粒子系の相互作用ポテンシャル V の勾配 (gradient) の表式について、復習しておきましょう。粒子 i の座標 $\boldsymbol{r}_i$ についての勾配は次のように表記されます（どれでも同じです）：

$$\mathrm{grad}_i V = \nabla_i V = \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}, \frac{\partial V}{\partial y_i}, \frac{\partial V}{\partial z_i} \right). \tag{付録 D.1}$$

具体的な成分計算は、最後の式を使います。さて、多粒子系の相互作用 V は、ペアポテンシャル $v(r)$ の和で書かれているとしましょう：

$$V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^{N} v(r_{ij}) \tag{付録 D.2}$$

ここで $r_{ij} = |\boldsymbol{r}_{ij}|$ は、i 番目と j 番目の粒子間の距離です。相対位置ベクトル $\boldsymbol{r}_{ij}$ は

$$\boldsymbol{r}_{ij} = \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j \tag{付録 D.3}$$

と定義します（i と j の順番に注意[*19]）。

次に勾配の具体的な表式に移りましょう。ペアポテンシャルを二重に計算して、2 で割ることに注意すると[*20]

$$\begin{aligned}
\frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{r}_i} &= \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \left\{ \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l>k}^{N} v(r_{kl}) \right\} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{k=1,k\neq l}^{N} \sum_{l=1}^{N} v(r_{kl}) \right\} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{l\neq i}^{N} \frac{\partial v(r_{il})}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{k\neq i}^{N} \frac{\partial v(r_{ki})}{\partial \boldsymbol{r}_i} \\
&= \sum_{j\neq i}^{N} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \boldsymbol{r}_i} \qquad \text{(付録 D.4)} \\
&= \sum_{j\neq i}^{N} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \boldsymbol{r}_i} \frac{dv(r)}{dr}\bigg|_{r=r_{ij}} \qquad \text{(付録 D.5)}
\end{aligned}$$

---

*19 一貫して使えば逆に定義しても全く問題はありません。$\boldsymbol{r}_{ji} = \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j$ と表記する文献もあります。

*20 次の関係式を用いると機械的に処理できます（証明は各自ですること）：

$$\frac{\partial r_{kl}}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \frac{\boldsymbol{r}_{kl}}{r_{kl}} \left(\delta_{ki} - \delta_{li} \right)$$

となります[*21]。最後の式変形には、微分に関する連鎖則を用いました。相対距離 r_{ij} の勾配は

$$r_{ij}^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \tag{付録 D.6}$$

の両辺を微分することにより簡単に求められます。x_i で偏微分すると、

$$2r_{ij}\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = 2(x_i - x_j) \qquad \to \qquad \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \tag{付録 D.7}$$

となります。y, z 成分も同様なので、

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i}, \frac{\partial r_{ij}}{\partial y_i}, \frac{\partial r_{ij}}{\partial z_i}\right) = \frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \tag{付録 D.8}$$

とまとめられます。よって、全ポテンシャルエネルギーの勾配は、

$$\frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \sum_{j \neq i}^{N} \frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{\partial v(r)}{\partial r}\Big|_{r=r_{ij}} \tag{付録 D.9}$$

と書くことができます。粒子 j が粒子 i に及ぼす力を

$$\boldsymbol{F}_{ij} = -\frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \boldsymbol{r}_i} = -\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{dv(r)}{dr}\Big|_{r=r_{ij}} \tag{付録 D.10}$$

と書けば、粒子 i に働く力は、

$$\boldsymbol{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \sum_{j \neq i}^{N} \boldsymbol{F}_{ij} \tag{付録 D.11}$$

となります。次の作用-反作用の関係について注意しておきましょう。

$$\boldsymbol{F}_{ij} = -\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{dv(r)}{dr}\Big|_{r=r_{ij}} = +\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}} \frac{dv(r)}{dr}\Big|_{r=r_{ji}} = -\boldsymbol{F}_{ji}$$

ここで

$$\boldsymbol{F}_{ji} = -\frac{\partial v(r_{ji})}{\partial \boldsymbol{r}_j} = -\frac{\partial r_{ji}}{\partial \boldsymbol{r}_j} \frac{dv(r)}{dr}\Big|_{r=r_{ji}} = -\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}} \frac{dv(r)}{dr}\Big|_{r=r_{ji}}$$

です。よって作用-反作用は r_{ij} の勾配に関する次の関係に由来することがわかりますね[*22]。

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \boldsymbol{r}_j} = \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_j}, \frac{\partial r_{ij}}{\partial y_j}, \frac{\partial r_{ij}}{\partial z_j}\right) = -\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} = -\frac{\partial r_{ij}}{\partial \boldsymbol{r}_i} \tag{付録 D.12}$$

[*21] この計算がピンとこない場合は、x, y, z の各成分ごとに計算することをお勧めします。
[*22] 必ず一度手で計算して確認すること。

付録 E　一様乱数

一様乱数の生成に必要な標準ライブラリ関数 `rand()` の説明をします。この関数は 0 から定数 `RAND_MAX` まで、つまり区間 [0, `RAND_MAX`] にある整数をランダムに返す関数です。関数の宣言と `RAND_MAX` の具体的な値は`"stdlib.h"`で与えられているので、このヘッダーファイルをプログラムの先頭で読み込まなくてはなりません。この関数 `rand()` を以下のように使えば、簡単に区間 $[0, 1)$ での一様乱数を生成することができます（これを `uniform_rn` としましょう）。

```
uniform_rn = rand()/(RAND_MAX+1.0);
```

ここで `RAND_MAX` に 1.0 を加えていることに注意して下さい[*23]。上記の操作を多数回実行すれば、生成される実数は、区間 $[0, 1)$ で一様に分布しているはずです。なお乱数列を初期化するために、プログラムの最初に関数 `srand()` を実行することを忘れないでください。乱数列の種、つまり初期値を設定します（関数の引数として渡します）。種が同じ場合は、常に同じ乱数列が生成されます。

もう少し詳しい一様乱数の解説と使用例については、計算実験序論 2 実習資料を参照のこと。今年度版は、次の URL をたどれば見ることができます。

http://cmt.w3.kanazawa-u.ac.jp/lecture_materials.html

[*23] 加えなくても間違いではありませんが、区間の端が異なります（区間 $[0, 1]$ になる）。

付録 F　LJ クラスターのエネルギー最安定構造

LJ クラスターの最安定構造は、次の URL にあるウェブページにデータベースとしてまとめられています：

http://doye.chem.ox.ac.uk/jon/structures/LJ.html

このページにある N=13 のクラスターの構造を計算実験に用いましょう。各粒子の x, y, z 座標は、LJ 単位系で与えられています。具体的な数値は、

1.0132226417	0.3329955686	0.1812866397
0.7255989775	-0.7660449415	0.2388625373
0.7293356067	-0.2309436666	-0.7649239428
0.3513618941	0.8291166557	-0.5995702064
0.3453146118	-0.0366957540	1.0245903005
0.1140240770	0.9491685999	0.5064104273
-1.0132240213	-0.3329960305	-0.1812867552
-0.1140234764	-0.9491689127	-0.5064103454
-0.3513615244	-0.8291170821	0.5995701458
-0.3453152548	0.0366956843	-1.0245902691
-0.7255983925	0.7660457628	-0.2388624662
-0.7293359733	0.2309438428	0.7649237858
0.0000008339	0.0000002733	0.0000001488

です。この構造でのエネルギーは LJ 単位系で、-44.326801 となります。

付録 G　基準モード

基準振動解析は、多体系のポテンシャルの極小点まわりの小さなゆらぎを調和振動の線形結合で表す方法です。まず最初に N 粒子系の座標を以下のように集合的に表しましょう。

$$\boldsymbol{X} = (X_1, X_2, \cdots, X_{3N}). \tag{付録 G.1}$$

各粒子の座標 $\boldsymbol{r}_i$ との対応は、

$$X_1 = x_1, \quad X_2 = y_1, \quad X_3 = z_1, \quad X_4 = x_2, \quad \ldots, \quad X_{3N} = z_N \tag{付録 G.2}$$

となります。系のポテンシャルエネルギーは、

$$V(\boldsymbol{X}) = V(X_1, \cdots, X_{3N}) \tag{付録 G.3}$$

と書くことができます。このポテンシャル関数の平衡点を

$$\boldsymbol{X}^* = ({X_1}^*, X_2^*, \cdots, {X_{3N}}^*) \tag{付録 G.4}$$

と表記します。平衡点では、力が働かないので

$$\frac{\partial V(\boldsymbol{X})}{\partial X_i}\Big|_{\boldsymbol{X}=\boldsymbol{X}^*} = 0, \qquad i = 1, \cdots, 3N \tag{付録 G.5}$$

という条件を満たします。ここで、この平衡点からの変位を

$$\boldsymbol{x} = (x_1, \cdots, x_{3N}) \tag{付録 G.6}$$

としましょう。勿論、

$$X_i = {X_i}^* + x_i, \qquad i = 1, \ldots, 3N \tag{付録 G.7}$$

と定義されます。また後のために、質量重みつきデカルト座標

$$\tilde{x}_i = \sqrt{m_i} x_i \tag{付録 G.8}$$

を導入しておきます。さて、ポテンシャルエネルギー関数をこの平衡点の周りで

$$\begin{aligned} V(X_1, \cdots, X_{3N}) &= V({X_1}^*, \cdots, {X_{3N}}^*) + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial V}{\partial X_i}\Big|_{\boldsymbol{X}=\boldsymbol{X}^*} x_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j}\Big|_{\boldsymbol{X}=\boldsymbol{X}^*} x_i x_j \\ &\quad + \mathcal{O}(x^3) \qquad\qquad (\text{付録 G.9}) \\ &= V({X_1}^*, \cdots, {X_{3N}}^*) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N} K_{ij} x_i x_j + \mathcal{O}(x^3) \end{aligned}$$

とテイラー展開します。ここでポテンシャルの勾配の項は、平衡点の条件から消えます。また K_{ij} はヘッセ行列と呼ばれるもので

$$K_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j} \right|_{\boldsymbol{X}=\boldsymbol{X}^*} \quad \text{(付録 G.10)}$$

と定義される平衡点でのポテンシャルの二次微分です。

次に平衡点からの変位 $\boldsymbol{x}$ を用いてラグランジアン $\mathcal{L}$ を

$$\mathcal{L} = T - V = \sum_{i=1}^{3N} \frac{m_i}{2} \dot{x}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} K_{ij} x_i x_j \quad \text{(付録 G.11)}$$

と表します。ポテンシャルは、極小点を基準点としました。ここで先に導入した質量で重み付けしたデカルト座標を用いると、ラグランジアンは、

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \dot{\tilde{x}}_i{}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \tilde{K}_{ij} \tilde{x}_i \tilde{x}_j \quad \text{(付録 G.12)}$$

となります。また質量で重み付けをしたヘシアン

$$\tilde{K}_{ij} = \frac{K_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} \quad \text{(付録 G.13)}$$

を導入しました。このラグランジアンを

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \dot{\tilde{\boldsymbol{x}}}^t \dot{\tilde{\boldsymbol{x}}} - \frac{1}{2} \tilde{\boldsymbol{x}}^t \tilde{\mathbf{K}} \tilde{\boldsymbol{x}} \quad \text{(付録 G.14)}$$

と書きましょう。ここで質量で重み付けをしたヘッセ行列 $\tilde{\mathbf{K}}$ は実対称行列なので、

$$\boldsymbol{\Lambda} = \mathbf{U}^t \tilde{\mathbf{K}} \mathbf{U} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \lambda_{3N} \end{pmatrix}$$

と対角化できます。ここで $\lambda_1, \cdots, \lambda_{3N}$ は、$\tilde{\mathbf{K}}$ の固有値です。実直交行列 $\mathbf{U}$ は、固有値 λ_i に属する規格化された固有ベクトル $\boldsymbol{u}_i$ を用いて

$$\mathbf{U} = (\boldsymbol{u}_1, \boldsymbol{u}_2, \cdots, \boldsymbol{u}_{3N}) \quad \text{(付録 G.15)}$$

と書くことができます。この直交行列 $\mathbf{U}$ を用いて、基準座標 $\boldsymbol{q}$ を

$$\tilde{\boldsymbol{x}} = \mathbf{U} \boldsymbol{q} \quad \text{(付録 G.16)}$$

と導入します。ここで

$$\dot{\tilde{\boldsymbol{x}}}^t\dot{\tilde{\boldsymbol{x}}} = \dot{\boldsymbol{q}}^t\mathbf{U}^t\mathbf{U}\dot{\boldsymbol{q}} = \boldsymbol{q}^t\boldsymbol{q}, \qquad \tilde{\boldsymbol{x}}^t\tilde{\mathbf{K}}\tilde{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{q}^t\mathbf{U}^t\tilde{\mathbf{K}}\mathbf{U}\boldsymbol{q} = \boldsymbol{q}^t\boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{q} \tag{付録 G.17}$$

に注意すると、ラグランジアンは

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\boldsymbol{q}^t\boldsymbol{q} - \frac{1}{2}\boldsymbol{q}^t\boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{q} = \sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{2}\dot{q_i}^2 - \sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{2}\lambda_i {q_i}^2 \tag{付録 G.18}$$

となります。オイラー・ラグランジュ方程式

$$\frac{d}{dt}(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{q}_i}) - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial q_i} = 0, \qquad i = 1,\ldots,3N \tag{付録 G.19}$$

より、運動方程式は、

$$\ddot{q}_i + \lambda_i q_i = 0, \qquad i = 1,\ldots,3N \tag{付録 G.20}$$

とモードごとに独立な形となります。一般解は、直ちに

$$q_i(t) = A_i\cos(\omega_i t + \phi_i), \qquad i = 1,\ldots,3N \tag{付録 G.21}$$

と書き下すことができます（${\omega_i}^2 = \lambda_i$）。基準座標で問題が解けたので、その線形結合をとることにより元のデカルト座標での解が求まります。

$$\tilde{x}_i = \sum_j U_{ij}q_j \quad \rightarrow \quad x_i = \frac{\tilde{x}_i}{\sqrt{m_i}} = \frac{1}{\sqrt{m_i}}\sum_j U_{ij}q_j. \tag{付録 G.22}$$

ここで x_i は平衡位置からの変位であったことを思い出しましょう（粒子の位置自身ではない)。特定のモード j のみに注目すると、各原子は

$$x_i = \frac{1}{\sqrt{m_i}}U_{ij}q_j = \frac{1}{\sqrt{m_i}}U_{ij}A_j\cos(\omega_j t + \phi_j), \qquad i = 1,\ldots,3N \tag{付録 G.23}$$

と、平衡構造のまわりでゆらいでいることがわかります。

ここで各モードの振幅 A_i について考えてみましょう。系が温度 T の熱平衡状態にあるとすると、モード i のゆらぎは、ガウス積分の公式を使って

$$\langle {q_i}^2\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty}dq_i\ {q_i}^2 e^{-\frac{\beta}{2}\omega_i^2 {q_i}^2}}{\int_{-\infty}^{\infty}dq_i\ e^{-\frac{\beta}{2}\omega_i^2 {q_i}^2}} = \frac{1}{\beta{\omega_i}^2} \tag{付録 G.24}$$

と直ちに計算できます。一方、運動方程式の解より時間平均を考えてみましょう。周期 $T_i = 2\pi/\omega_i$ で平均すると

$$\langle {q_i}^2\rangle = \frac{1}{T_i}\int_0^{T_i} A_i^2\cos^2(\omega_i t + \phi_i)dt = \frac{A_i^2}{T_i}\int_0^{T_i}\frac{\cos 2(\omega_i t + \phi_i) + 1}{2}dt = \frac{{A_i}^2}{2} \tag{付録 G.25}$$

となります。結局、温度 T でのモード i の振幅 A_i は、式 (付録 G.24) と (付録 G.25) より

$$\frac{{A_i}^2}{2} = \frac{k_B T}{{\omega_i}^2} \quad \rightarrow \quad A_i = \sqrt{\frac{2k_B T}{{\omega_i}^2}} \tag{付録 G.26}$$

と決定することができます。

次に各々の原子のゆらぎを計算しましょう。質量で重み付けをした座標のゆらぎは

$$\begin{aligned}\left\langle (\tilde{x}_i)^2 \right\rangle &= \left\langle \left(\sum_j U_{ij} q_j \right)^2 \right\rangle = \sum_j U_{ij}^2 \langle {q_j}^2 \rangle \\ &= k_B T \sum_{j=7}^{3N} \left(\frac{U_{ij}}{\omega_j} \right)^2 \end{aligned} \tag{付録 G.27}$$

となります[*24]。$\left\langle (\tilde{x}_i)^2 \right\rangle = m_i \left\langle (x_i)^2 \right\rangle$ に注意すれば、平衡構造まわりの原子のゆらぎの平均は

$$\left\langle (x_i)^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{m_i} \sum_{j=7}^{3N} \left(\frac{U_{ij}}{\omega_j} \right)^2, \qquad i = 1, \ldots, 3N \tag{付録 G.28}$$

と求めることができます。

[*24] 最初の 6 つのモードはクラスター全体の並進と回転に対応し、固有値が 0 なので和から除きます。

付録 H　可視化について

クラスターの分子動力学計算を実行したら、是非とも可視化して実際にミクロな運動を”観察”しましょう。301 室のコンピュータには、VMD という可視化ソフトウェアがインストールされています。この VMD は色々なフォーマットのファイルを読むことができますが、ここでは書式が簡単で取り扱いやすい xyz フォーマットについて説明します。例えば、アルゴンクラスターの最安定構造を可視化するには（ファイル名は、例えば argon13_gm.xyz)、

```
13
Argon cluster
Ar         1.0132226417        0.3329955686        0.1812866397
Ar         0.7255989775       -0.7660449415        0.2388625373
Ar         0.7293356067       -0.2309436666       -0.7649239428
Ar         0.3513618941        0.8291166557       -0.5995702064
Ar         0.3453146118       -0.0366957540        1.0245903005
Ar         0.1140240770        0.9491685999        0.5064104273
Ar        -1.0132240213       -0.3329960305       -0.1812867552
Ar        -0.1140234764       -0.9491689127       -0.5064103454
Ar        -0.3513615244       -0.8291170821        0.5995701458
Ar        -0.3453152548        0.0366956843       -1.0245902691
Ar        -0.7255983925        0.7660457628       -0.2388624662
Ar        -0.7293359733        0.2309438428        0.7649237858
Ar         0.0000008339        0.0000002733        0.0000001488
```

という中身のファイルをつくるだけです[*25]。一行目は全粒子数、二行目はコメント、三行目以降は各粒子の xyz 座標です。ここで最初のカラムは元素記号です。MD の結果をアニメーションにするには、上記の内容のものを一つのファイルの中に繰り返し書き出します。MD のトラジェクトリファイルから xyz フォーマットのファイルを作るには、次のようにすればよいでしょう（構造はあまり多いと重くなるので適当に間引いて)。プログラム例は次ページです。

[*25] VMD は、座標の単位は Å が仮定されているので、上記の LJ 単位系のままで入力すると表示が多少おかしくなることがありますが、大きな問題はないので当面は気にしないでおきましょう。勿論、座標データに σ をかけて単位を Å に変換すればより現実的ではありますが。。。

```
#include <stdio.h>

#define N          13
#define NSTEP   10000
#define NSKIP      10

int main(void)
{
  int i, istep;
  double x[N], y[N], z[N];

  for (istep = 1; istep <= NSTEP; istep++) {

    for (i = 0; i < N; i++)
      scanf("%lf  %lf  %lf", &x[i], &y[i], &z[i]);

    if (istep%NSKIP == 0) {
      printf("%d\n", N);
      printf("LJ cluster\n");

      for (i = 0; i < N; i++)
        printf("Ar  %g  %g  %g\n", x[i], y[i], z[i]);
    }

  }

  return 0;
}
```

実行プログラム名を get_xyz、トラジェクトリのファイル名を cluster_r.trj、作成する xyz フォーマットのファイル名を cluster_trj.xyz とすると、

```
%./get_xyz < cluster_r.trj > cluster_trj.xyz
```

とすれば生成されます。

付録 I　プログラム例

調和振動子

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>

int main(void)
{
  int istep, nstep=100;
  double x, v, f, dt, ham;

  dt = 2.0*M_PI/100.0; // 時間刻みの設定
  x = 1.0; v = 0.0;    // 初期位置と初期速度
  f = -x;              // 現在の位置から力を計算

  for (istep = 1; istep <= nstep; istep++) {

    /*=====  速度ベルレ法の差分式  =====*/
    v += 0.5*dt*f;  // 速度の更新
    x += dt*v;      // 位置の更新
    f = -x;         // 力の計算
    v += 0.5*dt*f;  // 速度の更新
    /*================================*/

    ham = 0.5*v*v + 0.5*x*x;  // 全エネルギーの計算
    printf("%d  %e  %g  %g\n", istep, ham, x, v);
  }

  return 0;
}
```

クラスターの初期配置、初期速度（全てゼロ）を生成して標準出力に出力

```
#include<stdio.h>
#include<stdlib.h>
#include<math.h>
#define N 13

int main(void)
{
  int i;
  unsigned int seed=1121;
  double x[N], y[N], z[N], vx[N], vy[N], vz[N], delta=0.02;

  srand(seed); // Initialize random number generator

  // Minimum energy configuration
  x[0]  =  1.0132226417; y[0]  =  0.3329955686; z[0]  =  0.1812866397;
  x[1]  =  0.7255989775; y[1]  = -0.7660449415; z[1]  =  0.2388625373;
  x[2]  =  0.7293356067; y[2]  = -0.2309436666; z[2]  = -0.7649239428;
  x[3]  =  0.3513618941; y[3]  =  0.8291166557; z[3]  = -0.5995702064;
  x[4]  =  0.3453146118; y[4]  = -0.0366957540; z[4]  =  1.0245903005;
  x[5]  =  0.1140240770; y[5]  =  0.9491685999; z[5]  =  0.5064104273;
  x[6]  = -1.0132240213; y[6]  = -0.3329960305; z[6]  = -0.1812867552;
  x[7]  = -0.1140234764; y[7]  = -0.9491689127; z[7]  = -0.5064103454;
  x[8]  = -0.3513615244; y[8]  = -0.8291170821; z[8]  =  0.5995701458;
  x[9]  = -0.3453152548; y[9]  =  0.0366956843; z[9]  = -1.0245902691;
  x[10] = -0.7255983925; y[10] =  0.7660457628; z[10] = -0.2388624662;
  x[11] = -0.7293359733; y[11] =  0.2309438428; z[11] =  0.7649237858;
  x[12] =  0.0000008339; y[12] =  0.0000002733; z[12] =  0.0000001488;

  for (i = 0; i < N; i++) {  // Generate a distorted structure
    x[i] += delta*(rand()/(RAND_MAX+1.0)-0.5);
    y[i] += delta*(rand()/(RAND_MAX+1.0)-0.5);
    z[i] += delta*(rand()/(RAND_MAX+1.0)-0.5);
  }

  for (i = 0; i < N; i++) {  // Initial velocities are set to be zero
    vx[i] = 0.0; vy[i] = 0.0; vz[i] = 0.0;
  }

  for (i = 0; i < N; i++)
    printf("%.18e  %.18e  %.18e  %.18e  %.18e  %.18e\n",
           x[i], y[i], z[i], vx[i], vy[i], vz[i]);

  return 0;
}
```

クラスターの分子動力学計算のプログラム。閉じ込めポテンシャルの部分は各自実装すること。

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>

#define N 13

double get_vr(double r)
{
  double rinv = 1.0/r;
  return 4.0*(pow(rinv, 12.0) - pow(rinv, 6.0));
}

double get_dvdr(double r)
{
  double rinv = 1.0/r;
  return -24.0*(2.0*pow(rinv, 13.0) - pow(rinv, 7.0));
}

double getforce(double *x, double *y, double *z,
                double *fx, double *fy, double *fz)
{
  int i, j;
  double rij_norm, dvdr, pe=0.0;
  double xij, yij, zij, drdxi, drdyi, drdzi;

  for (i = 0; i < N; i++) {
    fx[i] = 0.0; fy[i] = 0.0; fz[i] = 0.0;
  }

  /*------------------------------------*/
  /*  Loop over i-j pairs               */
  /*------------------------------------*/
  for (i = 0; i < N-1; i++) {
    for (j = i+1; j < N; j++) {
      xij = x[i] - x[j];
      yij = y[i] - y[j];
      zij = z[i] - z[j];

      rij_norm = sqrt(xij*xij + yij*yij + zij*zij);

      pe += get_vr(rij_norm);
      dvdr = get_dvdr(rij_norm);
```

```
      drdxi = xij/rij_norm;
      drdyi = yij/rij_norm;
      drdzi = zij/rij_norm;

      fx[i] -= drdxi*dvdr;
      fy[i] -= drdyi*dvdr;
      fz[i] -= drdzi*dvdr;

      fx[j] += drdxi*dvdr;
      fy[j] += drdyi*dvdr;
      fz[j] += drdzi*dvdr;
    }
  }

  /*====================================*/
  /*  Confinement potential stuff       */
  /*  should be implemented here!       */
  /*====================================*/

  return pe;
}

void update_v(double *vx, double *vy, double *vz,
              double *fx, double *fy, double *fz, double dt)
{
  int i;
  for (i = 0; i < N; i++) {
    vx[i] += 0.5*dt*fx[i];
    vy[i] += 0.5*dt*fy[i];
    vz[i] += 0.5*dt*fz[i];
  }
}

void update_r(double *x, double *y, double *z,
              double *vx, double *vy, double *vz, double dt)
{
  int i;
  for (i = 0; i < N; i++) {
    x[i] += dt*vx[i];
    y[i] += dt*vy[i];
    z[i] += dt*vz[i];
  }
}
```

```
double get_ke(double *vx, double *vy, double *vz)
{
  int i;
  double ke=0.0;
  for (i = 0; i < N; i++)
    ke += vx[i]*vx[i] + vy[i]*vy[i] + vz[i]*vz[i];

  return 0.5*ke;
}

int main(void)
{
  int i, istep, nstep, nskip=10;
  double x[N], y[N], z[N], vx[N], vy[N], vz[N], fx[N], fy[N], fz[N];
  double dt, ke, pe, ham, keav, peav;
  FILE *start_in_ptr, *start_out_ptr, *physav_ptr, *physinst_ptr;
  FILE *trj_r_ptr, *trj_v_ptr;

  // Input total number of MD steps
  scanf("%d", &nstep);

  // Open files
  start_in_ptr = fopen("start.in", "r");
  start_out_ptr = fopen("start.out", "w+");
  physinst_ptr = fopen("physinst.dat", "w+");
  physav_ptr = fopen("physav.dat", "w+");
  trj_r_ptr = fopen("cluster_r.trj", "w+");
  trj_v_ptr = fopen("cluster_v.trj", "w+");

  // Set time increment dt
  dt = 0.01;

  // Read position and velocity
  for (i = 0; i < N; i++) {
      fscanf(start_in_ptr, "%lf  %lf  %lf  %lf  %lf  %lf",
             &x[i], &y[i], &z[i], &vx[i], &vy[i], &vz[i]);
  }

  // Get force at t =0
  pe = getforce(x, y, z, fx, fy, fz);

  keav = 0.0; peav = 0.0;
  // Start molecular dynamics calculation
  for (istep = 1; istep <= nstep; istep++) {
```

```
}

    /*-----  velocity Verlet integrator (start)  -----*/
    update_v(vx, vy, vz, fx, fy, fz, dt);

    update_r(x, y, z, vx, vy, vz, dt);

    pe = getforce(x, y, z, fx, fy, fz);

    update_v(vx, vy, vz, fx, fy, fz, dt);
    /*-----  velocity Verlet integrator (end)  -----*/

    // Calculate total energy at the istep
    ke = get_ke(vx, vy, vz);
    ham = ke + pe;

    keav += ke; peav += pe;

    printf("%d  %e  %f  %f\n", istep, ham, ke, pe);

    if (istep%nskip == 0) {
      fprintf(physinst_ptr, "%d  %f  %f\n", istep, ke, pe);
      fprintf(physav_ptr, "%d  %f  %f\n", istep, keav/istep, peav/istep);

      for (i = 0; i < N; i++) {
        fprintf(trj_r_ptr, "%f  %f  %f\n", x[i], y[i], z[i]);
        fprintf(trj_v_ptr, "%f  %f  %f\n", vx[i], vy[i], vz[i]);
      }

    }

  }

  // Save a restart file
  for (i = 0; i < N; i++)
    fprintf(start_out_ptr, "%.18e  %.18e  %.18e  %.18e  %.18e  %.18e\n",
            x[i], y[i], z[i], vx[i], vy[i], vz[i]);

  fclose(start_in_ptr);
  fclose(start_out_ptr);
  fclose(physav_ptr);
  fclose(trj_r_ptr);
  fclose(trj_v_ptr);

  return 0;
}
```