

レナード・ジョーンズ系における計算誤差に対する DPD 熱浴の影響

Effect of DPD Thermostat on Computational Error for Lennard-Jones System

- 日比颯汰, 名工大院, 愛知県名古屋市中区御器所町, E-mail:s.hibi.037@stn.nitech.ac.jp
 山田 格, 名工大院, 愛知県名古屋市中区御器所町, E-mail:yamada.toru@nitech.ac.jp
 玉野真司, 名工大院, 愛知県名古屋市中区御器所町, E-mail:tamano.shinji@nitech.ac.jp
 森西洋平, 名工大院, 愛知県名古屋市中区御器所町, E-mail:morinishi.yohei@nitech.ac.jp
 Sota HIBI, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, Aichi
 Toru YAMADA, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, Aichi
 Shinji TAMANO, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, Aichi
 Yohei MORINISHI, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, Aichi

In this study, we investigated how the DPD thermostat affects the computational error within an equilibrium field in which particles are governed by the Lennard-Jones potential. Our calculations are roughly divided into two parts; the MD simulation with no thermostat, and the DPD simulation with the DPD thermostat. The results were evaluated through kinetic and configurational temperatures as well as the local number density profile. It was found that there was no significant difference in the magnitude of temperature errors while the decrease in the errors reached their plateaus for smaller time step ranges. The local number density profiles showed that the DPD simulation could maintain its uniformity at a lower number density than the MD simulation. Moreover, an “SM-Verlet” algorithm was introduced as a time integration scheme for the DPD simulation. This simulation resulted in an increase in the temperature error and a decrease in the order of accuracy.

1. 緒言

散逸粒子動力学法 (Dissipative Particle Dynamics: DPD) 法⁽¹⁾は、散逸粒子 (DPD 粒子) と呼ばれる仮想粒子を仮定し、流体の輸送現象を考察するための粒子シミュレーション法の一つである。本手法はメソスケール (分子スケールと連続体スケールの中間的な空間スケール) における輸送現象に対して有効で、これまでに燃料電池、コロイド懸濁液、さらには界面活性剤の輸送現象解明の数値計算などが行われている⁽²⁾。また、DPD 法の計算誤差の信頼性に着目した研究も進んでいる。

DPD 法における粒子には、ポテンシャル力に加えて、粗視化された粒子の熱揺動を再現する散逸力とランダム力が熱浴として働く。この熱浴は DPD 法を特徴付けるものであるが、その確率的性質から、それぞれの力が計算誤差に及ぼす影響は未だ十分に解明されていない。

本研究では DPD 熱浴が計算誤差に及ぼす影響を調査するため、レナード・ジョーンズポテンシャルの作用する平衡場において数値計算を行い、DPD 熱浴の有無による計算結果を比較した。

2. 計算手法

2-1. 支配方程式

粒子 i に対する DPD 法の運動方程式を以下に示す。

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad (1)$$

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^{LJ} + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^D + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^R \quad (2)$$

ここで、

$$\mathbf{F}_{ij}^{LJ} = -\frac{\partial U_{LJ}}{\partial \mathbf{r}_{ij}}, \quad (3)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma \omega^D(r_{ij})(\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\mathbf{e}_{ij}, \quad (4)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma \omega^R(r_{ij})\zeta_{ij}\mathbf{e}_{ij} \quad (5)$$

上式において、 \mathbf{r}_i は粒子 i の位置、 \mathbf{v}_i は粒子 i の速度、 m_i は粒子 i の質量である。式 (2) 中の \mathbf{F}_{ij}^{LJ} は他の粒子 (粒子 j) との間のレナード・ジョーンズ (LJ) ポテンシャルにより引き起こされる LJ 力、 \mathbf{F}_{ij}^D は他の粒子との運動量交換による散逸力、および \mathbf{F}_{ij}^R は粒子の分布に基づく熱運動を引き起こすランダム力を表し、それぞれ式(3), (4), および(5)で表される。これらのうち、散逸力およびランダム力が DPD 熱浴として働き、系の温度を一定に保つ。 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ は粒子 i と粒子 j の距離、 $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{r}_j / r_{ij}$ は粒子 i から粒子 j への単位ベクトル、 $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ は粒子 i と粒子 j の相対速度である。さらに、 ζ_{ij} は粒子のランダム運動を引き起こす平均 0、分散 1 のホワイトノイズ、 α , γ , および σ はそれぞれ各力の強さを表す係数、 ω^D および ω^R は散逸力およびランダム力の重み関数である。係数 γ および σ と重み関数 ω^D および ω^R は、以下の関係を満たす必要がある⁽³⁾。

$$\omega^D(r_{ij}) = [\omega^R(r_{ij})]^2, \quad (6)$$

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (7)$$

式(6)および(7)の関係は揺動散逸定理と呼ばれ、Fokker-Plank 方程式により導かれる⁽³⁾。これを満たすとき、熱力学的平衡状態で Maxwell-Boltzmann 分布が与えられることを保証する。 ω^D は一般的に以下の関数で表され、本研究でもこれを用いる。

$$\omega^D(r_{ij}) = \begin{cases} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right)^2 & \text{for } r_{ij} \leq r_c \\ 0 & \text{for } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (8)$$

ここで式(8)中の r_c はカットオフ距離と呼ばれ、これより離れた距離にある粒子との間に力は発生しない。

2-2. 計算条件

本研究では、粒子に LJ 力のみが働く MD 計算および LJ 力に加えて DPD 熱浴が働く DPD 計算を行った。計算領域は図 1 に示すような一片の長さ L の 3 次元立方体中の平衡場で、境界条件として全方向に周期境界条件を適用した。各種パラメータは表 1 に示すとおりである。

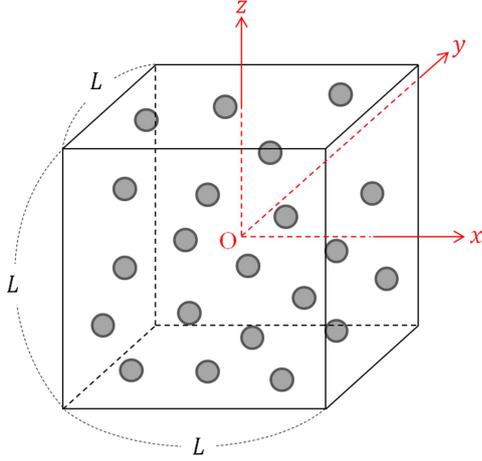


Fig. 1: Schematic of computational domain (gray circles: MD or DPD particles)

Table 1: Computational parameters

	Low	Middle	High
Number of particles: N	2744		
Number density: ρ_0	0.6	0.8	1.0
Domain size: L	16.60	15.08	14.00
Target temperature: $k_B T$	1.0		
Cut-off distance: r_c	3.0		
Strength of dissipative force: γ	4.5		
Strength of random force: σ	3.0		
Time increment: Δt	0.001 - 0.02		
Integration time	2000		

数密度は $\rho_0 = 0.6, 0.8$, および 1.0 の 3 種類を設定し, 本稿ではそれぞれを Low, Middle, および High と呼称する. 初期設定として数密度 ρ で N 個の粒子を立方体中に規則的に配置し, 領域内の温度が $k_B T = 1.0$ となるように確率的に初期速度を与えた. ここから, 時間刻み幅 Δt で $t = 2000$ まで時間進行させて得られた計算結果の評価を行った. 計算結果から算出する平均値は, 領域内が平衡状態になったと見なせる $t = 10$ 以降について計算した.

2-3. レナード・ジョーンズポテンシャル

レナード・ジョーンズ (LJ) ポテンシャル⁽⁴⁾は MD 法などで広く用いられているポテンシャルで, 交換斥力および van der Waals 力をモデル化したものである. 本研究では, 以下の式で表される 12-6-LJ ポテンシャルを用いた.

$$U_{LJ} = 4\epsilon \sum_{j \neq i} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (9)$$

$$\mathbf{F}_i^{LJ} = -\frac{\partial U_{LJ}}{\partial \mathbf{r}_i} = \left(\frac{48\epsilon}{\sigma_{LJ}^2} \right) \sum_{j \neq i} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^8 \right] \mathbf{r}_{ij} \quad (10)$$

ここで, ϵ はポテンシャルの強度, σ_{LJ} は長さスケールを持つパラメータである. r_{ij}^{-6} の項が van der Waals 力を表し, 粒子間距離が少し離れた位置での引力を示している. 一方, r_{ij}^{-12} の項は Pauli の排他律に基づく交換斥力を表しており, 粒子間距離が 0 に近づくと力が無限大に発散することで, 粒子同士の重なりを防いでいる. この特徴から, 粒子間距離は常に一定以上の距離を保たなければならない, DPD 法で広く用いられている調和振動子型のソフトポテンシャルに比べて時間刻み幅を小さくする必要はある.

3. 時間進行法

本研究では, MD 計算には velocity Verlet 法⁽⁵⁾, DPD 計算には modified velocity Verlet (M-Verlet) 法⁽⁶⁾および Split M-Verlet (SM-Verlet) 法を用いて数値計算を行った. 以下にそれぞれの手法の計算アルゴリズムを示す.

3-1. velocity Verlet 法

velocity Verlet 法⁽⁵⁾は MD 法で一般的に用いられている時間進行法であり, 以下のような計算アルゴリズムで示される.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \mathbf{F}_i(t), \\ \mathbf{F}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i(t + \Delta t)), \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t (\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)) \end{aligned} \quad (11)$$

ここで, \mathbf{F}_i は粒子 i に働く合力ベクトルである. 座標 $\mathbf{r}(t)$ の Taylor 展開から \mathbf{r} のみを時間発展させる Verlet 法に速度の項を加えた手法である. velocity Verlet 法は MD 計算に対し 2 次精度が保証される.

3-2. M-Verlet 法

M-Verlet 法⁽⁶⁾は, velocity Verlet 法を DPD 法にあわせて修正したものであり, DPD 法が開発されてから現在に至るまで最も広く用いられている時間進行法である. その計算アルゴリズムを以下に示す.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \mathbf{F}_i(t), \\ \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \lambda \Delta t \mathbf{F}_i(t), \\ \mathbf{F}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i(t + \Delta t), \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t)), \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t (\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)) \end{aligned} \quad (12)$$

ここで, $\tilde{\mathbf{v}}_i$ は粒子 i の中間速度ベクトルである (後述). DPD 熱浴の散逸力は粒子の対の相対速度に依存するため, velocity Verlet 法では散逸力の計算が陰的になってしまう. そこで M-Verlet 法では, 任意の係数 λ を用いて時刻 t から $t + \Delta t$ の間の任意の時刻における中間速度 $\tilde{\mathbf{v}}_i$ を仮定することで, 速度が陽的となるように修正されている. 実際の数値計算では, LJ 力項, 散逸力項, ランダム力項をそれぞれ独立に時間発展させ, 粒子の運動を観察する際にこれらの和を用いて計算を行う. 係数 λ は通常経験的に $\lambda = 0.5$ が用いられており, 本研究でもこの値を採用している. MD 法で velocity Verlet 法を用いた計算では 2 次精度が得られることが保証されるが, M-Verlet 法を用いた DPD 熱浴を含む計算では, 係数 λ の影響により 2 次精度が消失する.

3-3. SM-Verlet 法

M-Verlet 法で消失した 2 次精度を回復する方法として, M-Verlet 法における力の記述を LJ 力 (保存) 項および DPD 熱浴 (非保存) 項に分離し, それぞれ時間発展させる方法についても検討した. 本計算アルゴリズムを以下に示し, これを SM-Verlet 法と呼ぶこととする.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \mathbf{F}_i^{LJ}(t), \\ \mathbf{v}_i^{LJ}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \lambda \Delta t \mathbf{F}_i^{LJ}(t), \\ \mathbf{F}_i^{LJ}(t + \Delta t) &= \mathbf{F}_i^{LJ}(\mathbf{r}_i(t + \Delta t)), \\ \tilde{\mathbf{v}}_i^{LJ}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i^{LJ}(t + \Delta t) + \lambda \Delta t \mathbf{F}_i^{LJ}(t), \\ \mathbf{F}_i^{D,R}(t + \Delta t) &= \mathbf{F}_i^{D,R}(\mathbf{r}_i(t + \Delta t), \tilde{\mathbf{v}}_i^{LJ}(t + \Delta t)), \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \tilde{\mathbf{v}}_i^{LJ}(t + \Delta t) + \Delta t \mathbf{F}_i^{D,R}(t + \Delta t) \end{aligned} \quad (13)$$

ここで, $\mathbf{F}_i^{D,R}$ は粒子 i に働く散逸力およびランダム力の合力ベクトルである. 非保存項の時間進行部分に解析解を導入すると保存項の時間進行部分の精度のみが現れ⁽⁷⁾, velocity Verlet 法の場合理

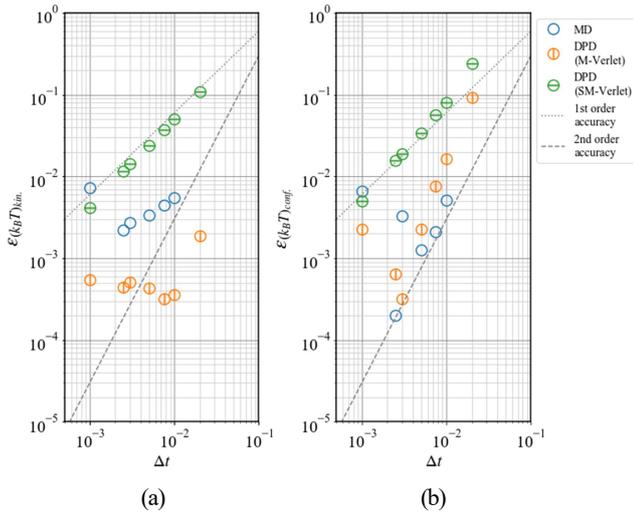


Fig. 2: Time step effect on errors in (a) kinetic and (b) configurational temperatures in the case “Low”

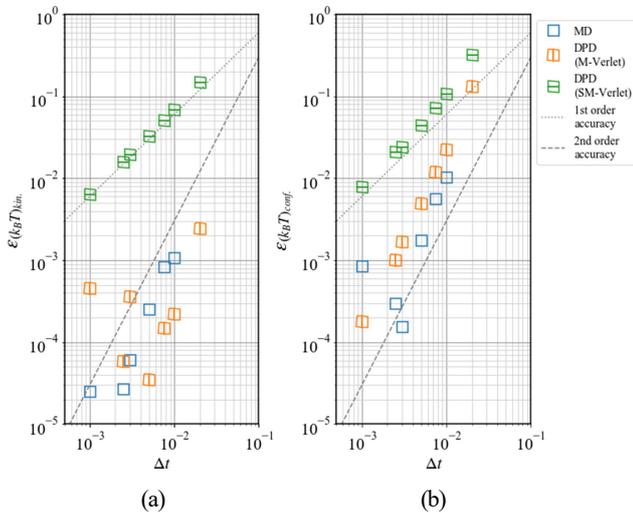


Fig. 3: Time step effect on errors in (a) kinetic and (b) configurational temperatures in the case “Middle”

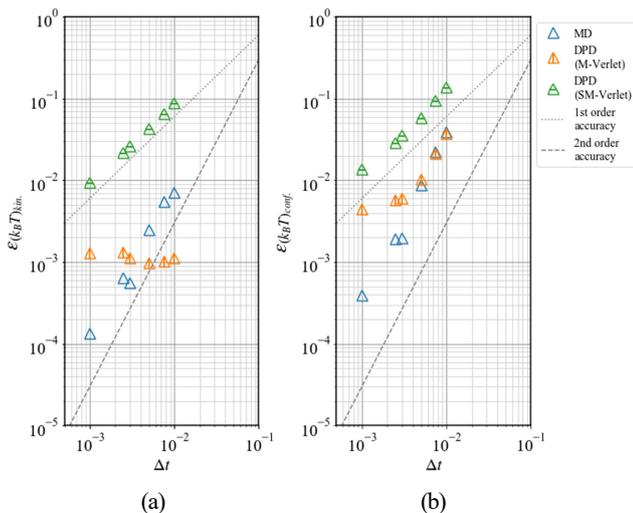


Fig. 4: Time step effect on errors in (a) kinetic and (b) configurational temperatures in the case “High”

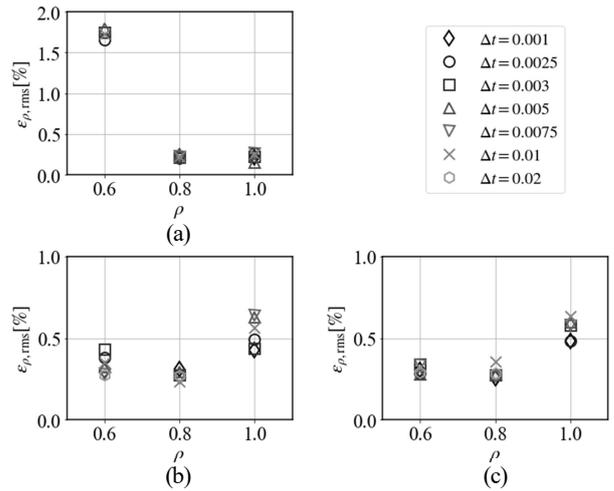


Fig. 5: Magnitude of errors in local number density for (a) MD, (b) DPD integrated by M-Verlet scheme, and (c) DPD integrated by SM-Verlet scheme

論的には2次精度となる。しかしながら、本研究では解析解を導入する代わりに、非保存項の計算部分には最も単純な時間進行法である1次精度のEuler法を採用し、数値計算結果では何次精度が現れるのかを確認した。

4. 結果および考察

本研究では、DPD熱浴を含まないMD計算およびDPD熱浴を含むDPD計算を行った。MD計算は温度制御されていないため、最も小さい時間刻み幅 $\Delta t = 0.0005$ で得られた温度を基準値とし、そこからの誤差を評価した。また、DPD計算については時間進行法としてM-Verlet法およびSM-Verlet法を用いて、両者を比較した。得られた結果から運動温度および状態温度を算出し、誤差の時間精度を評価した。さらに、局所的な数密度分布を調べることにより、平衡場としての数値計算の妥当性も評価した。

4-1. 温度による評価

Low, Middle, および High の計算結果について、運動温度と状態温度の誤差の時間刻み幅による影響を示したグラフをそれぞれ図2, 図3, および図4に示す。いずれの数密度の場合も、MD計算およびM-Verlet法を用いたDPD計算の誤差はほぼ同等であることがわかる。一方でSM-Verlet法を用いたDPD計算の誤差は、他の手法を用いた計算よりも 10^1 から 10^2 程度大きい値となる。また、MD計算およびM-Verlet法を用いたDPD計算では概ね2次精度直線に沿って誤差が減少するが、時間刻み幅 Δt が小さい範囲では誤差の減少が停滞または増加に転じる場合があることが見てとれる。これに対して、SM-Verlet法を用いたDPD計算ではいずれの場合も1次精度直線に沿い、誤差の減少の停滞は見られなかった。本研究では非保存項の時間進行に解析解ではなく1次精度のEuler法を用いたが、保存項より非保存項の精度が卓越して1次精度が現れたものと考えられる。

4-2. 数密度分布による評価

局所的な数密度分布を調べ、全体の数密度 ρ_0 に対する偏差 ε_ρ の大きさを時間の方向に積算したrms値から粒子分布の妥当性を評価する。偏差 ε_ρ およびそのrms値は以下の式で表される。

$$\varepsilon_\rho(x) = \frac{\rho(x) - \rho_0}{\rho_0} \times 100 [\%], \quad (14)$$

$$\varepsilon_{\rho,rms} = \sqrt{\frac{\int_{-L/2}^{L/2} \{\varepsilon_\rho(x)\}^2 dx}{L}} [\%] \quad (15)$$

図 5(a), 図 5(b), および図 5(c) に MD 計算, M-Verlet 法を用いた DPD 計算, および SM-Verlet 法を用いた DPD 計算から得られた結果をそれぞれ示す. 図 5(a) より, MD 計算において Low のとき $\epsilon_{\rho, \text{ms}}$ が 1.5%以上であり, Middle や High に比べて大きくなることがわかる. このことから, MD 計算において, Low は粒子が一樣に分布するためには数密度が低すぎるため, より高い数密度を選択しなければ, 平衡場において一樣分布の数値計算が行えないものと考えられる. これに対して, 図 5(b) および図 5(c) に示した DPD 計算では, いずれの数密度に対しても $\epsilon_{\rho, \text{ms}}$ は 0.8%以下に抑えられた. また, MD 計算とは反対に High の $\epsilon_{\rho, \text{ms}}$ は比較的大きく, Δt によって受ける影響も大きいことがわかる.

5. 結言

本研究では, 計算誤差に対する DPD 熱浴の影響を調査するため, レナード・ジョーンズポテンシャルが作用する粒子系において DPD 熱浴を含めない MD 計算および DPD 熱浴を含めた DPD 計算を実施し, それらの計算結果の比較から以下の知見を得た.

- MD 計算および M-Verlet 法を用いた DPD 計算では温度の誤差の大きさにあまり差はなかった.
- MD 計算および M-Verlet 法を用いた DPD 計算では $\Delta t \geq 0.005$ で温度の誤差が 2 次精度直線に従い, これよりも時間刻み幅の小さい範囲では, 誤差の低減が停滞した.
- SM-Verlet 法を用いた DPD 計算では, 他の 2 つの計算に比べ誤差が 10^1 から 10^2 程度大きくなり, 精度の低下が見られた.
- 数密度分布からは, DPD 計算では MD 計算に比べてより低い数密度でも粒子が一樣に分布した系の数値計算が可能であることがわかった.

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP19K14886 の補助を受けている. ここに記して感謝の意を表す.

参考文献

- (1) Hoogerbrugge, P. J., and Koelman, J. M. V. A., "Simulating microscopic hydrodynamics phenomena with dissipative particle dynamics," *Europhys. Lett.*, 19 (3) (1992), pp. 155 - 160.
- (2) Español, P., and Warren, P. B., "Perspective: Dissipative particle dynamics," *J. Chem. Phys.*, 146, 150901 (2017).
- (3) Español, P., and Warren, P., "Statistical mechanics of dissipative particle dynamics," *Europhys. Lett.*, 30 (4) (1995), pp. 191 - 196.
- (4) Rapaport, D. C., "The art of molecular dynamics simulation," Cambridge University Press (1995), pp. 13 - 16.
- (5) Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H., and Wilson, K. R., "A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the physical clusters of molecules: Application to small water clusters," *J. Chem. Phys.*, 76 (637) (1982), pp. 637 - 649.
- (6) Groot, R. D., and Warren, P. B., "Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation," *J. Chem. Phys.*, 107 (11) (1997), pp. 4423 - 4435.
- (7) Abdulle, A., Vilmart, G., and Zygalkis, K. C., "Long time accuracy of Lie-Trotter splitting methods for Langevin dynamics," *J. Numer. Anal.*, 53 (1) (2015), pp. 1 - 16.