

## ハンズオンで学ぶ計算物理化学の基礎

### 実習 2 分子動力学計算

公益財団法人計算科学振興財団

令和 8 年 3 月 10-12 日

#### 【実習 1 : エネルギー保存則の確認、分子運動の視認】

1. **ファイル | 新規プロジェクト**をクリックし、**プロジェクト名**に「energy\_conserve」(必ず半角英字)と入力し**保存**をクリックします。
2. **ファイル | インポート | Samples ファイル | water\_liquid.data**をクリックし**破棄して読み込み**をクリックします。
  - このデータは 300 K で平衡化済みのため、平衡化は不要です。
3. 上部ツールバーの**ソルバ**を「LAMMPS」に変更し**ワークフロー設定**をクリックします。
4. **Preset**を「Fluid/Amorphous/Crystal NVE Production」に変更し、**Simulation time**を「10」に変更し**OK**をクリックします。
5. **実行**をクリックし、WARNING メッセージがでたら**OK**をクリックします。
6. メインウィンドウ左下の**アクション**で**Animation**をクリックします。
7. メインウィンドウ右上の**アニメーション操作エリア**で再生ボタンをクリックし、分子が動く様子を確認します。
8. **選択 | 分子によるグループ選択**をクリックし、**Mole1**の行をクリックして**Close**をクリックします。
9. **表示 | 透明化**をクリックし、**全原子を透明化**をクリックしてから**グループ選択原子を不透明化**をクリックします。
10. **透明度**を「255」に変更し、メインウィンドウ右上の**アニメーション操作エリア**の再生ボタンをクリックします。1分子の運動の様子を確認します。
11. メインウィンドウ右下の**座標表示エリア**で1番目の原子の行をクリックします。
12. メインウィンドウ右上の**Custom Plot**をクリックします。
13. **X axis**で「Step Number」を「Atomic Position (x)」に変更し**Apply**をクリックします。
14. **Y axes**で上から2番目のラジオボタンをクリックし、「Step Number」を「Atomic Position (y)」に変更し**Add Y Axis**をクリックします。
15. **Sort by X axis**にチェックがついている場合は外します。
16. 1番目の原子のブラウン運動の様子をグラフで確認します。
17. **Close**ボタンをクリックします。
18. メインウィンドウ左の**作業フォルダ**でwork1\_LMP\_NVEの状態が**END**に移行するまで待ちます。

19. メインウィンドウ左下のアクションから **Diffusion Constant/MSD** をクリックします。
20. **Draw** をクリックします。
21. グラフ左下の **Show Setting** をクリックし、**X Axis** と **Y Axis** の **Logarithm** にチェックを入れます。
  - X 軸の後半部分で平均二乗変位が時間に比例しており、ブラウン運動を示していることがわかります。
22. グラフ下の **Diffusion Constant** の欄で計算から得られた自己拡散係数を確認できます。
  - 実験値の水の 298.15 K での自己拡散係数は  $2.3 \text{ e-}5 \text{ cm}^2/\text{s}$  程度であり、近い値が得られたことがわかります。 (<https://dtrx.de/od/diff/>)
23. メインウィンドウ左下のアクションから **Energy Plot** をクリックします。
24. **Uncheck All** をクリックし **PotEng**, **KinEng**, **TotEng** にチェックをいれ **Draw** をクリックします。
  - **PotEng** (ポテンシャルエネルギー) と **KinEng** (運動エネルギー) の変動幅に比べ、**TotEng** (全エネルギー) の変動幅が 1 桁以上小さく、また **TotEng** が一定値で振動していることから、エネルギーの保存を確認することができます。
25. メインウィンドウ左下のアクションから **Coordinate (Initial)** をクリックし、上部ツールバーの **ワークフロー設定** をクリックします。
26. 「継続ジョブを実行しますか？」と聞かれたらいいえをクリックし、
27. **Details** をクリックし、**Basic** タブの **Time step** を「8」に変更し **OK** をクリックします。
  - 通常では設定しないような大きい時間刻みに敢えて設定します。
28. **実行** をクリックし、**WARNING** メッセージがでたら **OK** をクリックします。
29. メインウィンドウ左下のアクションから **Energy Plot** をクリックします。
  - 時間刻みが運動に対し大きく離散化誤差が蓄積することから **TotEng** が上昇し、エネルギーの保存が破れていることを確認します。

#### 【実習 2 : 1 本鎖ポリマーにおけるエントロピー増大の確認】

1. **ファイル | 新規プロジェクト** をクリックし、**プロジェクト名** に「single\_polymer」(必ず半角英字) と入力し **保存** をクリックします。
2. **ファイル | インポート | Samples ファイル | c100h202.xyz** をクリックし、**破棄して読み込み** をクリックします。
3. 上部ツールバーの **ワークフロー設定** をクリックします。
4. 「電荷を設定しますか？」と聞かれたらいいえをクリックします。

- アルカンは分子内分極が少なく、この解析の目的において分極の影響はほぼ無視できるため電荷は設定しません。
5. 「セルを作成」と表示されたら **OK** をクリックします。
  6. 力場を割り当てウィンドウで **OK** をクリックします。
  7. 「力場が設定されました」と表示されたら **OK** をクリックします。
  8. **Preset** を「Isolated system NVT Equilibration」に変更し、**2nd job** の **Simulation time** を「200」に変更します。
  9. **2nd job** の **Temperature** を「600」に変更してから **Ensemble** を「NVE」に変更し、**OK** をクリックします。
    - **Temperature** の値が初速度に反映され、**Ensemble** を NVE に変更してからだと **Temperature** を変更できないためこの順番で設定します。
  10. 並列数で **# of MPI Procs** を「1」に変更し**実行**をクリックします。
    - 孤立系の計算において並列計算（領域分割アルゴリズム）が破綻する場合がありますため念のためこのように設定します。
  11. メインウィンドウ左の**プロジェクト表示エリア**で**作業フォルダ**から **work2\_LMP\_NVT** をクリックします。
  12. メインウィンドウ左下の**アクション**で **Animation** をクリックし、メインウィンドウ右上の**アニメーション操作エリア**で再生ボタンをクリックします。
    - 直線状であったポリマーがコイル状（糸まり状）になり、エントロピーの高い配置に自発的に変化することを確認します。

### 【実習3：温度・圧力制御の確認、計算結果の分布の確認、カオス性の確認】

1. **ファイル | 新規プロジェクト**をクリックし、**プロジェクト名**に「water500」（必ず半角英字）と入力し**保存**をクリックします。
2. 上部ツールバーの**溶媒を配置/セルを構築**をクリックします。
3. **Add Water** をクリックし、「500」と入力し **OK** をクリックします。
4. **Build** をクリックし、「系の作成に成功しました」と表示されたら **OK** をクリックします。
  - 密度は、常温常圧の水の値よりも低いデフォルトの  $0.6 \text{ g/cm}^3$  とします。
5. 上部ツールバーの**ワークフロー設定**をクリックします。
6. 力場割り当てウィンドウで **OK** をクリックします。「力場が設定されました」と表示されたら **OK** をクリックします。
7. **Temperature** と **Pressure** がそれぞれ 300 K と 1 atm に設定されているのを確認します。（変更は不要）
8. 計算を早めに終わらせるため **1st, 2nd, 3rd job** の **Precision** を全て「Low」に変更します。

9. **2nd job** の **Details** をクリックし、**Basic** タブの **Random seed** を適宜変更し、**OK** をクリックします。
10. **LAMMPS Workflow Setup** ウィンドウに戻ったら **OK** をクリックします。
11. **ジョブの設定** ウィンドウで **実行** をクリックします。
12. メインウィンドウ左の **プロジェクト表示エリア** で **作業フォルダ** から **work1\_LMP\_MIN** をクリックします。
13. メインウィンドウ左下の **アクション** で **Energy Plot** をクリックします。
14. **Uncheck All** をクリックしてから **Temp** (温度)、**PotEng** (ポテンシャルエネルギー)、**Press** (圧力)、**Density** (密度) にチェックを入れ **Draw** をクリックします。
15. エネルギー極小化計算によりポテンシャルエネルギーが低下している様子を確認したら **Close** をクリックします。
16. メインウィンドウ左下の **アクション** で **Animation** をクリックし、メインウィンドウ右上の **アニメーション操作エリア** で再生ボタンをクリックします。
  - エネルギー極小化計算によりポテンシャルエネルギーが低下するように原子が動いている様子を確認します。
17. メインウィンドウ左の **プロジェクト表示エリア** で **作業フォルダ** から **work2\_LMP\_NVT** をクリックします。
18. メインウィンドウ左下の **アクション** で **Energy Plot** をクリックします。
  - 温度制御により温度が設定値である 300 K に向かって調整されている様子を確認します。
  - 密度が 0.6 g/cm<sup>3</sup> のため圧力は負になっている (液体が引っ張られている準安定状態、長時間経過後 (かなり時間がかかるが) 相分離を起こし蒸気圧に落ち着くと予想される) ことを確認します。
19. 確認したら **Close** をクリックします。
20. メインウィンドウ左下の **アクション** で **Animation** をクリックし、メインウィンドウ右上の **アニメーション操作エリア** で再生ボタンをクリックします。
  - 分子が動いている様子を確認します。
21. メインウィンドウ左の **プロジェクト表示エリア** で **作業フォルダ** から **work3\_LMP\_NPT** をクリックします。
22. メインウィンドウ左下の **アクション** で **Energy Plot** をクリックします。
  - 圧力制御により圧力が設定値である 1 atm に向かって調整され、それに伴い密度が変化している様子を確認します。
23. 確認したら **Close** をクリックします。
24. メインウィンドウ左下の **アクション** で **Animation** をクリックし、メインウィンドウ右上の **アニメーション操作エリア** で再生ボタンをクリックします。
  - 分子運動に加え、圧力制御によりセルが変形し、密度が低い領域が消滅する

様子を確認します。

25. メインウィンドウ左の**作業フォルダ**で **work3\_LMP\_NPT** の状態が **END** に移行するまで待ちます。
26. 上部ツールバーの**ワークフロー設定**をクリックします。
27. 「**継続ジョブを実行しますか**」？と表示されたら**はい**をクリックします。
28. **work3\_LMP\_NPT** を選択して **OK** をクリックします。
29. **Preset** を「Fluid/Amorphous NPT Production」に変更し、**Precision** を「Low」、**Simulation time** を「500」（講義の進捗に合わせて適宜調整）に変更します。
  - **Temperature** と **Pressure** がそれぞれ 300 K と 1 atm に設定されているのを確認します。（変更は不要）
30. **OK** をクリックします。
31. **ジョブの設定**ウィンドウで**実行**をクリックします。
32. メインウィンドウ左の**作業フォルダ**で **work4\_LMP\_NPT** の状態が **END** に移行するまで待ちます。
33. メインウィンドウ左下の**アクション**で **Energy Plot** をクリックします。
34. **Uncheck All** をクリックしてから **Temp**（温度）にチェックを入れ **Draw** をクリックします。
35. グラフ右下の **Options** をクリックし、**Calculate Histogram** をクリックし **OK** をクリックします。
36. **Histograms** ウィンドウのグラフ右下の **Options** をクリックし、**Fit Curve** をクリックします。
37. **Type** を「Gaussian」（正規分布）に変更し、**Fit** をクリックします。
  - MD 計算から得られた温度が正規分布に従うことを確認します。
  - 瞬時温度や瞬時圧力は MD 計算上では大きな揺らぎを持っていますが、我々が体感するアボガドロ数オーダーの世界で MD 計算よりも圧倒的に自由度が多いため揺らぎは限りなく小さくなります。
38. **Fit Curve** ウィンドウと **Histograms** ウィンドウで **Close** をクリックします。
39. **Calc Ave** をクリックし、**OK** をクリックします。
  - 平均（Average）と標準誤差（Standard Error）から、温度（Temperature）と圧力（Pressure）が設定値に制御されていることを確認します。
  - 平均（Average）と標準誤差（Standard Error）から、その他の物性値について Random Seed の違う計算との間で概ね一致することを確認します。（計算時間が不十分な場合は一致が悪くなります）
  - MD 計算の結果は初期条件や細かい計算条件に対しカオス的な挙動を示しますが、熱力学的な特性については再現性のあるものが得られることがわかります。

#### 【実習 4：熱運動中のコンフォメーション変化の確認】

1. ファイル | **新規プロジェクト**をクリックし、**プロジェクト名**に「butane\_liquid」（必ず半角英字）と入力し**保存**をクリックします。
2. 上部ツールバーの**フラグメント**を「-CH3」に変更し、**Replace**を4回クリックします。
  - トランス体のボタンが作成されたことを確認します。
3. 上部ツールバーの**溶媒を配置/セルを構築**をクリックします。
4. **Add Displayed Molecule**をクリックし「100」と入力し**OK**をクリックします。
5. **Set Density**の値を「0.572」（実験値）に変更し**Build**をクリックします。
6. 「系の作成に成功しました」と表示されたら**OK**をクリックします。
7. 上部ツールバーの**ワークフロー設定**をクリックします。
8. 「電荷を設定しますか？」と表示されたら**はい**をクリックします。
9. **電荷を割り当て**ウィンドウで**OK**をクリックします。
10. 「正常に電荷が設定されました」と表示されたら**はい**をクリックします。
11. **力場割り当て**ウィンドウで**OK**をクリックします。
12. **Preset**を「Fluid/Amorphous/Crystal NVT Equilibrium」に変更します。
13. **1st job, 2nd job**の**Precision**を「Low」に変更します。
14. **2nd job**の**Simulation time**を「500」、**# of snapshots**を「500」に変更します。
15. **2nd job**の**Details**をクリックします。
16. **Basic** タブで **Pair style** を「1j/cut/coul/cut」、**Time Step** を「1」に変更し**OK**をクリックします。
  - 計算時間を短縮するのと、n-アルカンでは分子内分極が小さく長距離で働く静電相互作用の影響が小さいため静電相互作用の計算精度を落とします。
17. **LAMMPS Workflow Setup** ウィンドウで**OK**をクリックします。
18. **実行**をクリックします。
19. アクションで **Bond/Angle/Dihedral Distribution** をクリックします。
20. **Edit Group | Create Group (by Element)**をクリックします。
21. 「C」にチェックをいれ **Create** をクリックし、「carbon」と入力し**OK** をクリックします。
22. 「Successfully created a new group」と表示されたら**OK**をクリックします。
23. **Create Group** ウィンドウで **Close** をクリックします。
24. 「Updated Target Group」と表示されたら**OK**をクリックします。
25. **Target Group** に「3: carbon」を選択します。
26. **First Frame** を「0」に変更し、**Type** を「dihedral」に変更し、**Calculate for target group** にチェックをいれ **Draw** をクリックします。

27. 二面角の分布が初期構造のトランスを示す-180 および 180 度に集中していることを確認し、**Close** をクリックします。
28. メインウィンドウ左の**作業フォルダ**で **work2\_LMP\_NVT** の状態が **END** に切り替わるまで待ちます。
29. メインウィンドウ左の**作業フォルダ**で **work2\_LMP\_NVT** をクリックし、その下の**アクション**で **Animation** をクリックします。
30. **分子表示エリア**である一つのボタン分子の炭素原子（緑色）を端から順に 4 つ続けてクリックします。
31. メインウィンドウ右上の**アニメーション操作エリア**で **Custom Plot** をクリックします。
32. **Y axes** で 2 つめのラジオボタンをクリックし、「Step number」を「Dihedral」に変更し **Add Y axis** をクリックします。
33. グラフ右下の **Options | Change Range for Cyclic Variable** をクリックし、「-180」「180」「0」と続けて入力します。
34. 着目したボタン分子の二面角の時間変化が表示され、熱運動によりトランス (180)、シス (60, 300) の位置を行き来することを確認し **Close** をクリックします。
35. **アクション**で **Bond/Angle/Dihedral Distribution** をクリックします。
36. **Edit Group | Create Group by Element** をクリックします。
37. 「C」にチェックをいれ **Create** をクリックし、「carbon」と入力し **OK** をクリックします。
38. 「Successfully created a new group」と表示されたら **OK** をクリックします。
39. **Create Group** ウィンドウで **Close** をクリックします。
40. 「Updated Target Group」と表示されたら **OK** をクリックします。
41. **Target Group** に「3: carbon」を選択します。
42. **Type** を「dihedral」に変更し、**Calculate for target group** にチェックをいれ **Draw** をクリックします。
  - 二面角の分布がゴーシュである-60, 60 度付近にも生じ、熱運動によりトランスからゴーシュに移行したことを確認します。
43. **Obtain Chandler correlation function** にチェックをいれ **Draw** をクリックします。
  - Chandler correlation function は、トランスで 1、ゴーシュで 0 となる時系列データに関する自己相関関数です。
  - 得られたグラフの後半はサンプルが不十分なため信頼できませんが、二面角の自己相関関数が 100 ps 程度で減衰しており、数十から 100 ps 程度で二面角の変化が起こっていることがわかります。
44. **Bond/Angle/Dihedral Distribution** ウィンドウで **Close** をクリックします。

【実習5：気体の状態方程式の確認】

1. ファイル | 新規プロジェクトをクリックし、プロジェクト名に「ideal\_gas」（必ず半角英字）と入力し保存をクリックします。
2. 編集 | 原子を削除をクリックします。
3. 分子表示エリアで残った原子を右クリックし元素を選んで変更 | Ar 18 をクリックします。
4. 上部ツールバーで溶媒を配置/セルを構築をクリックします。
5. Add Displayed Molecule をクリックし、「256」と入力し OK をクリックします。
6. Set Density の右に「0.001」と入力し Build をクリックします。
7. 「系の作成に成功しました」と表示されたら OK をクリックします。
8. ファイル | ファイルをエクスポートをクリックし、「rho0.001」と入力し保存をクリックします。
9. ツール | 構造スキャンをクリックし、「変更を上書き保存しますか？」と聞かれたらはいをクリックします。
10. Transform cell similarly にチェックを入れ、Min に「-0.5」、# of steps に「11」と入力し OK をクリックします。
11. 上部ツールバーのワークフロー設定をクリックします。
12. 「...電荷を設定しますか？」と表示されたらいいえをクリックします。
13. 一般を「UFF」に変更し OK をクリックします。
14. 「現在のフレームのみに対して力場を割り当てますか？」と聞かれたらいいえをクリックします。
15. 「力場が設定されました」と表示されたら OK をクリックします。
16. Preset を「Fluid/Amorphous/Crystal NVT Equilibration」に変更します。
17. Enable parameter/structure scan にチェックを入れ、Config をクリックします。
18. Target Variable を「%WM\_STRUCT%」に変更し OK をクリックします。
19. # of Jobs を「3」に変更し、3rd job の Initial velocity を「From parent」に変更し、OK をクリックします。
20. 実行をクリックします。
21. メインウィンドウ左の最近使ったプロジェクトで ideal\_gas の状態が ALL END に移行するまで待ちます。
22. ファイル | プロジェクト | パラメータ/構造スキャン結果表示をクリックします。  
Uncheck All をクリックし work3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33 にチェックを入れます。
23. X Axis を「Volume (体積)」、Y Axis を「Press (圧力)」に変更し Draw をクリックします。
24. グラフ右下の Options をクリックし、Fit Curve をクリックします。

25. **Type** を「Inverse」に変更し **Fit** をクリックし、 $P \propto V^{-1}$  の関係を確認したら **Close** をクリックします。
26. **Parameter/Structure Scan Results** ウィンドウで **Cancel** をクリックします。
27. **ファイル | ファイルをインポート** をクリックし、一つ上のフォルダに移動して `rho0.001.wmm` を選択し **開く** をクリックし、**破棄して読み込み** をクリックします。
28. 上部ツールバーの **ワークフロー設定** をクリックし、「**継続ジョブを実行しますか?**」と聞かれたら **いいえ** をクリックします。
29. 「**電荷を設定しますか?**」と表示されたら **いいえ** をクリックします。
30. **一般** を「UFF」に変更し **OK** をクリックします。
31. 「**力場が設定されました**」と表示されたら **OK** をクリックします。
32. **Config** をクリックし、**Target Variable** を「`%WM_SCAN1%`」に変更します。
33. **Enter Step** をクリックし、**Minimum value** に「300」、**Interval** に「10」、**Number of steps** に「11」と入力し **OK** をクリックします。
34. **2nd job** と **3rd job** の **Temperature** にそれぞれ「`%WM_SCAN1%`」と入力し **OK** をクリックします。
35. **実行** をクリックします。
36. メインウィンドウ左の **最近使ったプロジェクト** で `ideal_gas` の状態が **ALL END** に移行するまで待ちます。
37. **ファイル | プロジェクト | パラメータ/構造スキャン結果表示** をクリックします。  
**Uncheck All** をクリックし `work36, 39, 42, 45, 48, 51, 54, 57, 60, 63, 66` にチェックを入れます。
38. **X Axis** を「Temp (温度)」、**Y Axis** を「Press (圧力)」に変更し **Draw** をクリックします。
39. グラフ右下の **Options** をクリックし、**Fit Curve** をクリックします。
40. **Type** を「Linear (b=0)」に変更し **Fit** をクリックし、 $P \propto T$  の関係を確認したら **Close** をクリックします。
41. **Parameter/Structure Scan Results** ウィンドウで **Cancel** をクリックします。

#### 【実習 6 : 相平衡・界面】

1. **ファイル | 新規プロジェクト** をクリックし、プロジェクト名に「`phase_equil`」(必ず半角英字) と入力し **保存** をクリックします。
2. **ファイル | インポート | Samples ファイル | water\_vapor\_liquid\_300k.data** をクリックし、**破棄して読み込み** をクリックします。
  - このデータは 300 K で平衡化済みです。
3. 分子表示エリア左のツールバーで **X 軸から表示** と **ウィンドウに合わせる** をクリックし全体を表示します。

4. 上部ツールバーのワークフロー設定をクリックします。
5. **Preset** を「Fluid/Amorphous/Crystal NVT Production」に変更し、**Temperature** を「500」、**Simulation time** を「20」（最低 10）に変更し **OK** をクリックします。
6. **実行** をクリックし、WARNING メッセージがでたら **OK** をクリックします。
  - リモートジョブとして実行する場合はこの段階でリモートジョブの設定を行います。
7. メインウィンドウ左下のアクションで **Energy Plot** をクリックします。
8. **Uncheck All** をクリックしてから **Temp**（温度）と **PotEng**（ポテンシャルエネルギー）にチェックを入れ **Draw** をクリックします。**Temp** と **PotEng** の変化が落ち着く（平衡に達する）シミュレーション時間を覚えておきます。（5000 fs 程度）
9. **Calc Ave** をクリックし、平衡に達した時間を入力し **OK** をクリックします。
  - $v\_GamNsurf$  を界面数(2) で割った値が表面張力、 $Pzz$  が蒸気圧となります。
  - 先行研究の値：表面張力 24.7 mN/m, 蒸気圧 15.7 atm (SPC/E water, R. Sakamaki *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 134, 124708 (2011).)
10. メインウィンドウ左下のアクションで **Animation** をクリックし、メインウィンドウ右上のアニメーション操作エリアで再生ボタンをクリックします。
  - 界面が波打ち、界面から分子が出入りする様子を観察します。
11. ファイル | インポート | **Samples** ファイル | **si\_solid\_liquid\_4x4x8\_2400k.data** をクリックし、「出力可能なファイル形式に変更し編集を続行しますか？」と聞かれたらはいをクリックし、**破棄して読み込み** をクリックします。
  - このデータは 2400 K で平衡化済みです。
12. 分子表示エリア左のツールバーで **X 軸から表示とウィンドウに合わせる** をクリックし全体を表示します。
13. 上部ツールバーのワークフロー設定をクリックします。
14. 「継続ジョブを実行しますか?...」と聞かれたらいいえをクリックします。
15. **Preset** を「Fluid/Amorphous NPT Production」に変更し、**Ensemble** を「NPH(z)」、**Simulation time** を「1000」（最低 500）に変更し **OK** をクリックします。
16. **実行** をクリックし、WARNING メッセージがでたら **OK** をクリックします。
  - リモートジョブとして実行する場合はこの段階でリモートジョブの設定を行います。
17. メインウィンドウ左下のアクションで **Energy Plot** をクリックします。
  - 温度とポテンシャルエネルギーの変化の様子を確認します。
  - ここで得られる固・液共存温度（融点）が実験値からずれるのは、使用している力場の精度のためです。

18. メインウィンドウ左下のアクションで **Animation** をクリックし、メインウィンドウ右上のアニメーション操作エリアで **Options | Enable Dynamic Bond** にチェックを入れてから再生ボタンをクリックします。
  - 温度の変化に合わせて界面が移動する様子を確認します。

以上