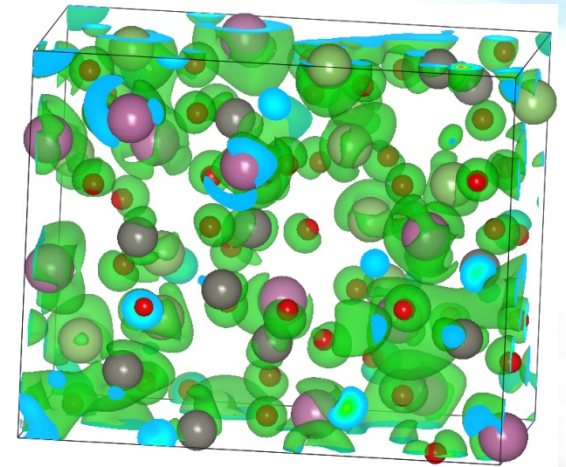
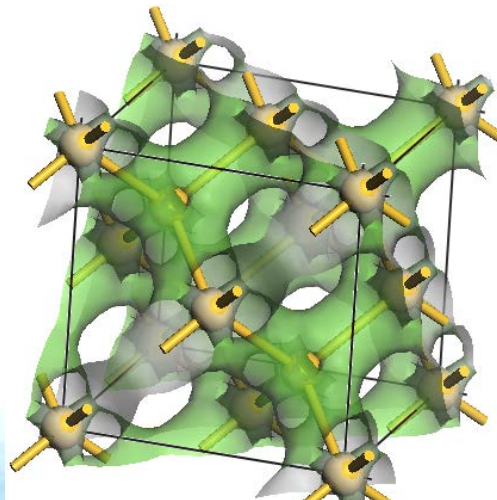
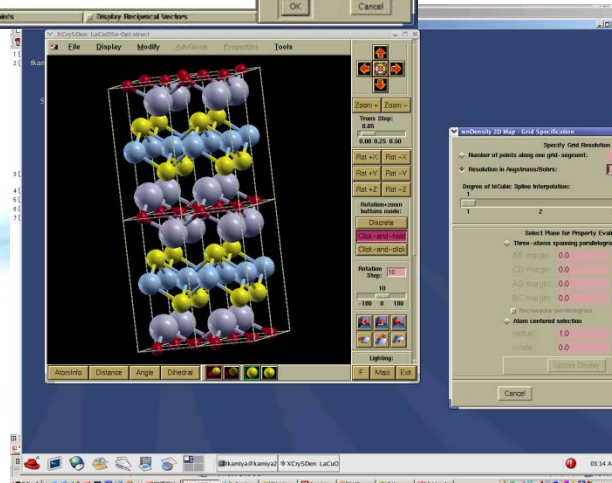
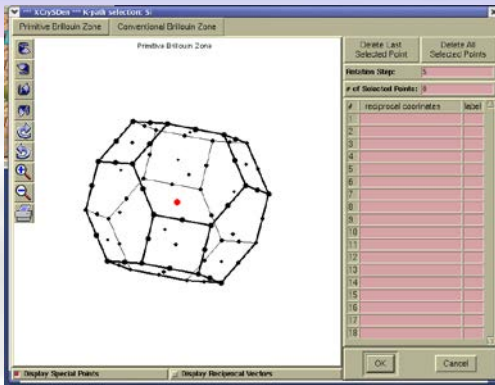


計算材料科学特論

神谷利夫



講義予定

神谷担当講義資料配布: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/>

- 6月12日 神谷1 (コンピュータの原理)
- 6月15日 神谷2 (数値微分・積分)
- 6月19日 神谷3 (常微分方程式、分子動力学法、補間、平滑化)
- 6月22日 神谷4 (平滑化、線形最小自乗、最適化、方程式の数値解)
- 6月26日 神谷5 (非線形最小自乗、Monte Carlo法、Fourier変換、行列)
- 6月29日 笹川1 (量子論おさらい1)
- 7月 3日 若井1 (微構造形成への応用、Monte Carlo法その1)
- 7月 6日 笹川2 (量子論おさらい2)
- 7月10日 若井2 (微構造形成への応用、Monte Carlo法その2)
- 7月13日 笹川3 (第一原理計算:基礎)
- 7月17日 若井3 (微構造形成への応用、Phase Field法)
- 7月20日 笹川4 (第一原理計算:応用1)
- 7月24日 若井4 (有限要素法その1)
- 7月27日 笹川5 (第一原理計算:応用2)
- 7月31日 若井5 (有限要素法その2)
- 8月 3日 期末試験

数值积分

数値積分の誤差: 特異点のある場合

$$S = \int_{-1}^1 \sqrt{1-x^2} dx \quad \text{解析解: } \pi/2 = 1.5707963$$

分割数	Rieman	台形則	Simpson	Simpson 3/8	Bode	Romberg	Cubic Spline	3次Gauss- Legendre	I.M.T.	二重指数 関数型
1	1.57E+00	1.57E+00				1.57E+00			1.57E+00	
2	5.71E-01	5.71E-01	2.37E-01			2.37E-01		2.08E-02	1.03E+00	4.71E+00
3	3.14E-01	3.14E-01		1.57E-01					1.74E-01	1.54E+00
4	2.05E-01	2.05E-01	8.28E-02		7.24E-02	7.24E-02	6.93E-02	7.24E-03	2.72E-02	1.57E+00
5	1.47E-01	1.47E-01					5.26E-02		3.40E-03	8.86E-01
6	1.12E-01	1.12E-01	4.48E-02	5.47E-02			3.97E-02	3.92E-03	2.99E-03	5.40E-01
7	8.90E-02	8.90E-02					3.17E-02		8.70E-04	2.86E-01
8	7.29E-02	7.29E-02	2.90E-02		2.54E-02	2.47E-02	2.60E-02	2.54E-03	2.37E-05	1.42E-01
9	6.12E-02	6.12E-02		2.96E-02			2.18E-02		7.98E-05	6.55E-02
10	5.23E-02	5.23E-02	2.07E-02				1.87E-02	1.81E-03	4.90E-05	2.88E-02
11	4.53E-02	4.53E-02					1.62E-02		1.32E-05	1.22E-02
12	3.98E-02	3.98E-02	1.57E-02	1.92E-02	1.38E-02		1.42E-02	1.38E-03	4.53E-06	5.04E-03
13	3.53E-02	3.53E-02					1.26E-02		8.86E-06	2.02E-03
14	3.16E-02	3.16E-02	1.25E-02				1.13E-02	1.09E-03	6.87E-06	7.91E-04
15	2.85E-02	2.85E-02		1.37E-02			1.02E-02		2.03E-06	3.03E-04
16	2.59E-02	2.59E-02	1.02E-02		8.95E-03	8.62E-03	9.25E-03	8.93E-04	1.23E-05	1.14E-04
17	2.36E-02	2.36E-02					8.45E-03		2.22E-06	4.23E-05
18	2.17E-02	2.17E-02	8.54E-03	1.04E-02			7.76E-03	7.48E-04	1.05E-05	1.55E-05
19	2.00E-02	2.00E-02					7.15E-03		1.21E-05	5.59E-06
20	1.85E-02	1.85E-02	7.29E-03		6.40E-03		6.63E-03	6.38E-04	1.12E-05	1.99E-06
32						3.04E-03				

微分方程式の数値解法

惑星の運動 – 解析解

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -G \frac{mM}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

$$mr^2 \frac{d\theta}{dt} = l \quad l \text{ は定数、角運動量保存の法則}$$

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + m \left(\frac{l^2}{2m^2 r^2} - \frac{GM}{r} \right) = E$$

$$r(\theta) = \frac{b}{1 + \varepsilon \cos(\theta - \delta)}$$

$$b = \frac{l^2}{mc} \quad \varepsilon = \sqrt{1 + 2El^2 / mc^2}$$

楕円方程式

軌道長半径

$$a' = 2b / (1 - \varepsilon^2)$$

軌道短半径

$$b' = 2b / \sqrt{1 - \varepsilon^2}$$

離心率 = 焦点間の距離 / 長径

$$\varepsilon = \sqrt{1 + 2El^2 / mc^2}$$

近点距離

$$q = a'(1 - e) = b / (1 + \varepsilon)$$

遠点距離

$$Q = a'(1 + e) = b / (1 - \varepsilon)$$

周期

$$T = 2\pi \sqrt{ma^3 / c}$$

方程式の規格化(無次元化)

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -G \frac{mM}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r}$$



係数 τ_0, l_0 を使って T, R に変数を変換

$$t = \tau_0 T \quad r = l_0 R \quad \tau_0, l_0 \text{ は系に特徴的な時間と長さ}$$

T, R が1.0に近い値になるように選ぶとよい

$$m \frac{l_0}{\tau_0^2} \frac{d^2 \mathbf{R}}{dT^2} = -G \frac{1}{l_0^2} \frac{mM}{R^2} \frac{\mathbf{R}}{R}$$

惑星シミュレーションでの例:

τ_0 = 公転周期あるいは自転周期

l_0 = 公転半径あるいは1天文単位

分子動力学での例:

τ_0 = 時間ステップ

l_0 = Bohr半径(原子単位)

$$\frac{d^2 \mathbf{R}}{dT^2} = -G' \frac{mM}{R^2} \frac{\mathbf{R}}{R}$$

$$G' = \frac{G \tau_0^2}{l_0^3}$$

一階微分方程式の数値解法: Euler法

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t)$$

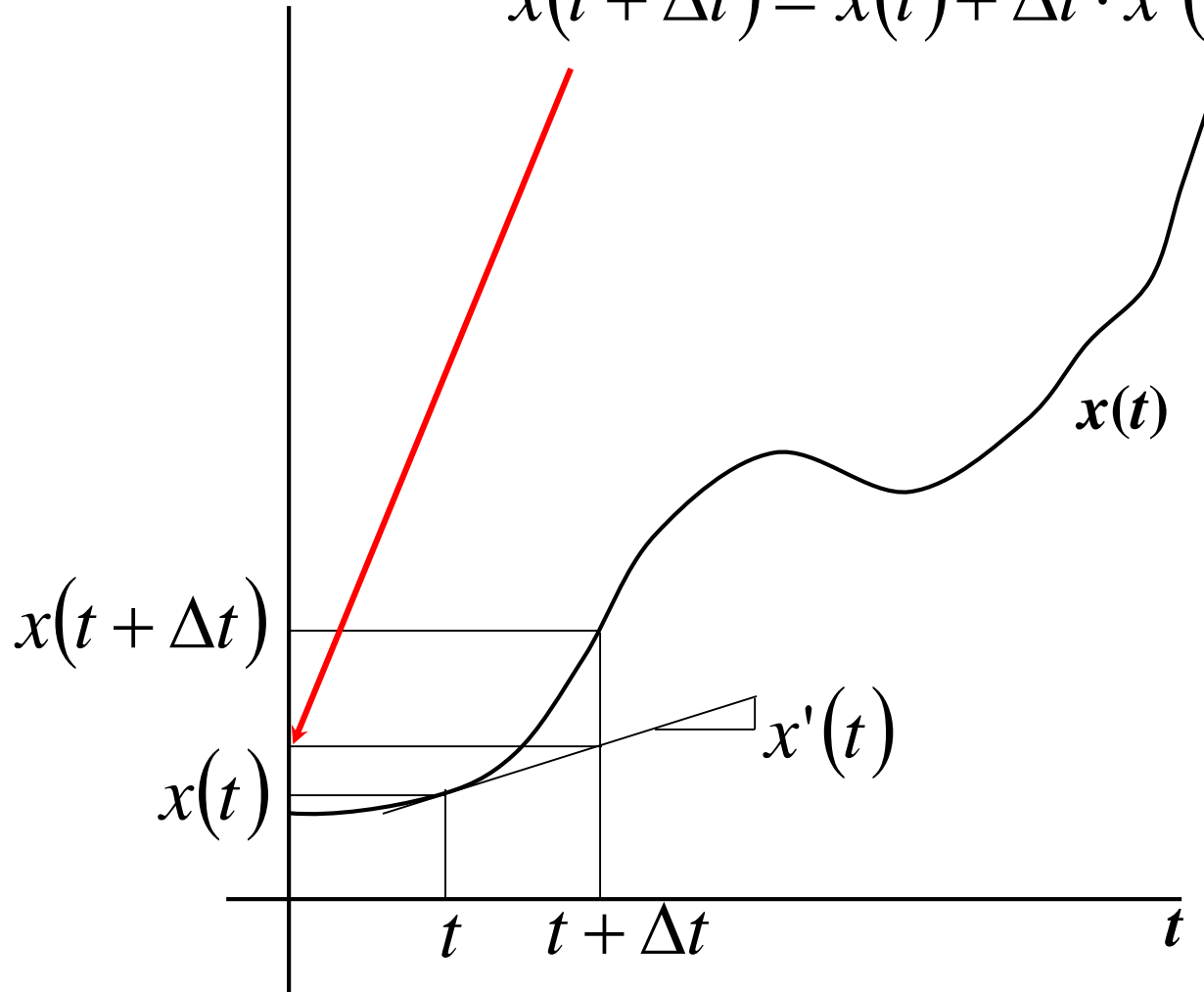
$$\frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t} = f(t, x(t))$$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta t \cdot f(t, x(t))$$

- ・精度が悪い
- ・ $t, t + \Delta t$ に対して対称ではない

Euler法のイメージ

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta t \cdot x'(t)$$



一階微分方程式の数値解法: Heun(ホイン)法

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x(t))$$

▪ $t, t+\Delta t$ のEuler法を平均する

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{1}{2} \Delta t [f(t, x(t)) + f(t + \Delta t, x(t + \Delta t))]$$

問題: $t+\Delta t$ の解はわかっていないはず
=> Euler法の $t+\Delta t$ の解を利用

$$x(t + \Delta t) \sim x(t) + \Delta t f(t) = x(t) + k_1 \quad k_1 = \Delta t \cdot f(t, x(t))$$

$$k_2 = \Delta t \cdot f(t + \Delta t, x(t + \Delta t)) \sim \Delta t \cdot f(t + \Delta t, x(t) + k_1)$$

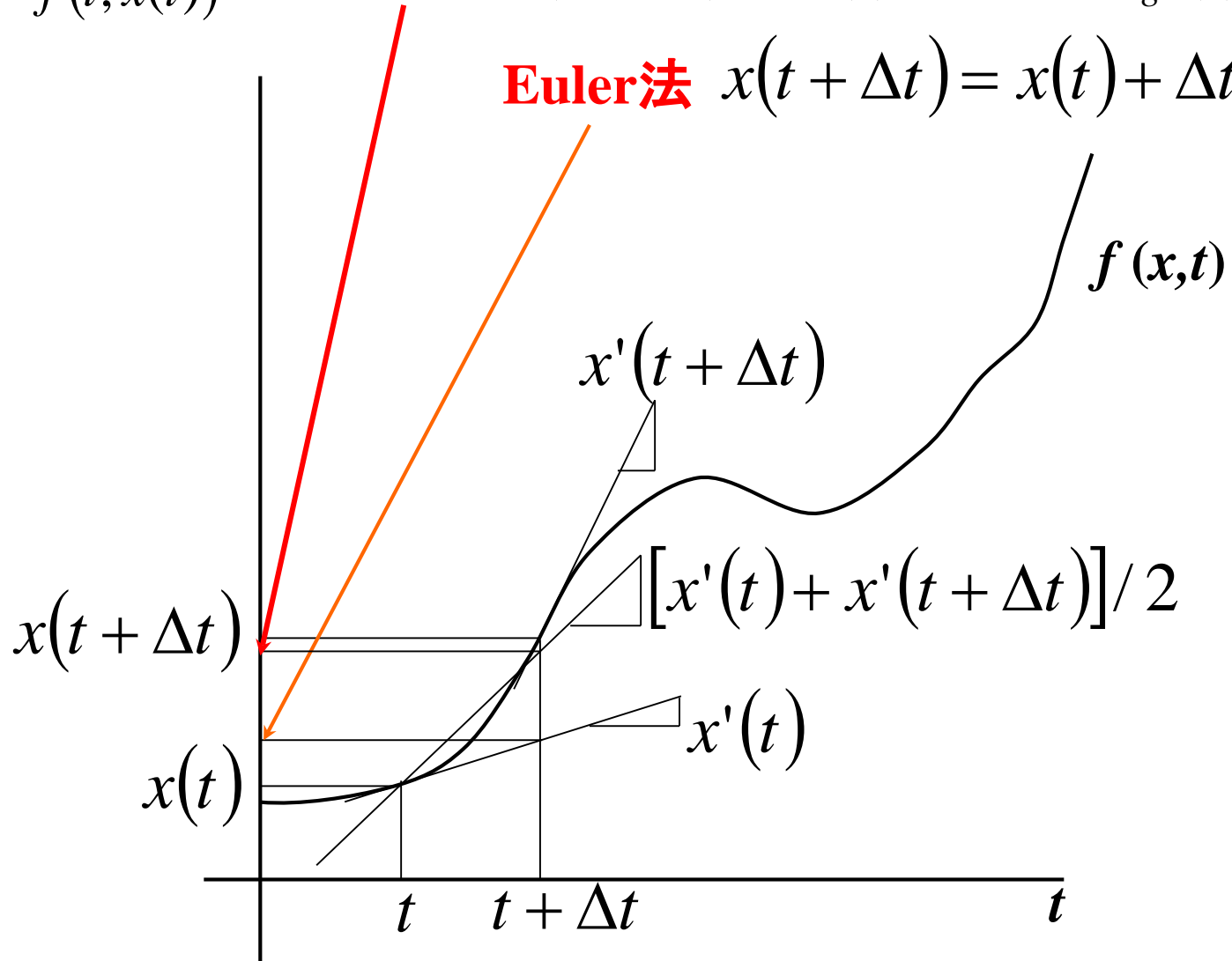
$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{k_1 + k_2}{2}$$

x' の平均をとって精度を上げる(Heun法)

$$\frac{dx}{dt} = x'(T) = f(t, x(t))$$

Heun法 $x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta t \cdot x'_{avg}(t)$

Euler法 $x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta t \cdot x'(t)$



一階微分方程式の数値解法: Simpson法

$$\int_{x_0}^{x_2} g(x') dx' \sim \frac{1}{3} h [g(x_0) + 4g(x_1) + g(x_2)] = f(x_2) - f(x_0)$$

$$\frac{df(x)}{dx} = g(x) \text{ の解}$$

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x)$$

$$x(t + 2\Delta t) = x(t) + \frac{1}{3} \Delta t [f(t) + 4f(t + \Delta t) + f(t + 2\Delta t)]$$

Δt を半分にして

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{1}{6} \Delta t [f(t) + 4f(t + \Delta t / 2) + f(t + \Delta t)]$$

3段3次のRunge-kutta公式

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{k_1 + 4k_2 + k_3}{6} + O(h^4)$$

$$k_1 = \Delta t \cdot f(t, x)$$

$$k_2 = \Delta t \cdot f\left(t + \Delta t / 2, x + k_1 / 2\right)$$

$$k_3 = \Delta t \cdot f\left(t + \Delta t, x + 2k_2 - k_1\right)$$

同じ精度で違う取り方もできる

$$k^* = \Delta t \cdot f\left(t + \Delta t / 4, x + \Delta x / 4\right)$$

$$k_1 = \Delta t \cdot f(t, x)$$

$$k_2 = \Delta t \cdot f\left(t + \Delta t / 2, x + k^* / 2\right)$$

$$k_3 = \Delta t \cdot f\left(t + \Delta t, x + k_2\right)$$

微分方程式の数値解法: Runge-kutta法

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x)$$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{dx}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2x}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3x}{dt^3} \Delta t^3 + \dots$$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \mu_1 k_1 + \mu_2 k_2 + \mu_3 k_3 + \dots$$

$$k_1 = \Delta t \cdot f(t, x)$$

$$k_2 = \Delta t \cdot f(t + \alpha_1 \Delta t, x + \beta_1 k_1)$$

$$k_3 = \Delta t \cdot f(t + \alpha_2 \Delta t, x + \beta_2 k_1 + \beta_3 k_2)$$

誤差が最小になるようにする。

k_i の数 $n \Rightarrow n$ 段公式

$O(\Delta t^p) = 0$ となる公式を p 次公式という。

$$k_1 = \Delta t \cdot f(t, x)$$

$$k_2 = \Delta t \cdot f(t + \Delta t / 2, x + k_1 / 2)$$

$$k_3 = \Delta t \cdot f(t + \Delta t / 2, x + k_2 / 2)$$

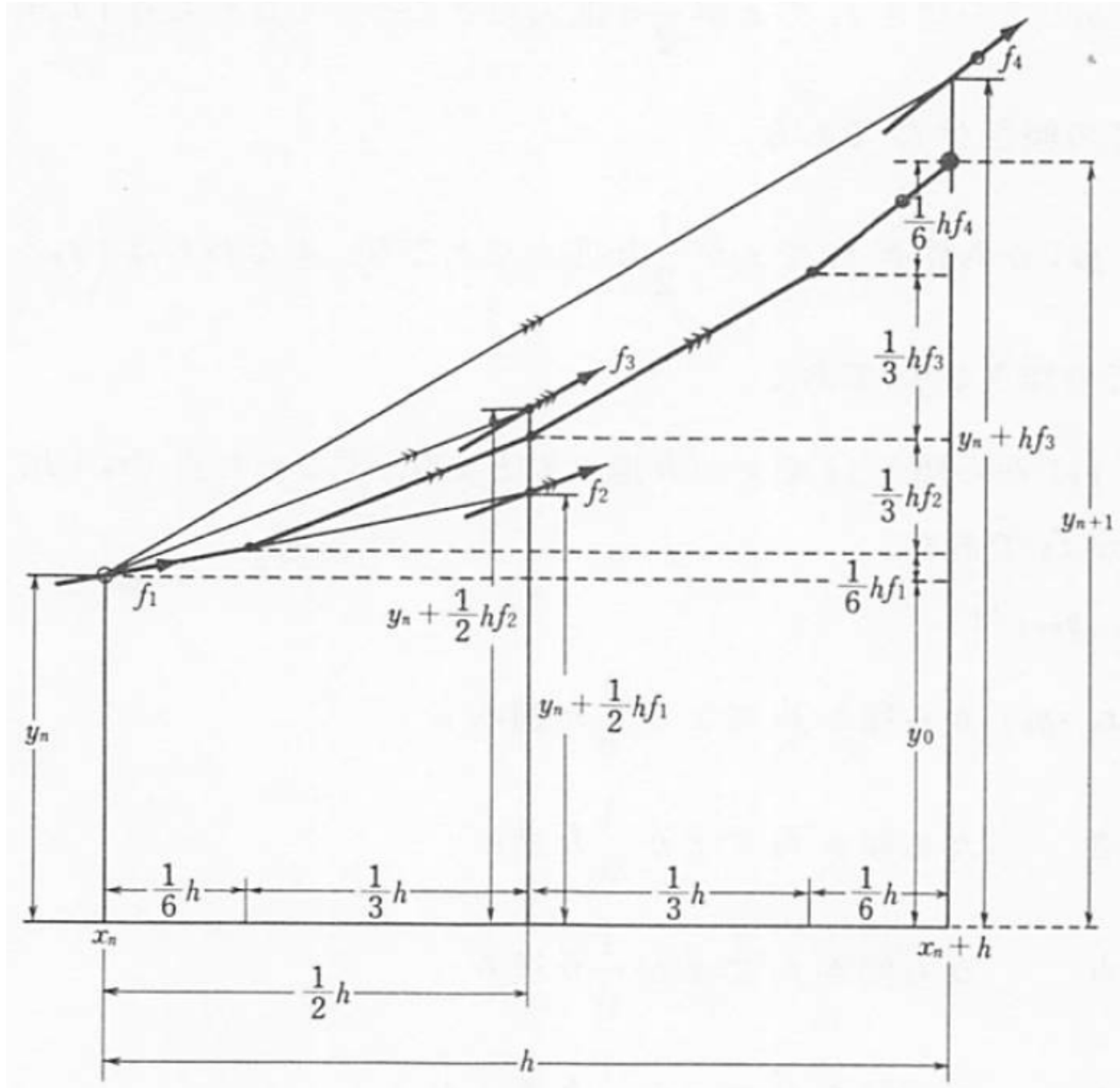
$$k_4 = \Delta t \cdot f(t + \Delta t, x + k_3)$$

4段4次のRunge-kutta公式

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{1}{6} k_1 + \frac{1}{3} k_2 + \frac{1}{3} k_3 + \frac{1}{6} k_4$$

微分方程式の数値解法: Runge-kutta法

戸田英雄, 小野令美, 入門 数値計算, オーム社 (昭和58年)



分子動力学法: 二階微分方程式の数値解法

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i / m_i$$

- ・二階微分方程式の場合、一階微分方程式に分解するのが良い

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = f(t, x, v)$$

$$\frac{dv}{dt} = f(t, x, v) \quad \frac{dx}{dt} = v$$

Euler法

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \Delta t \cdot f(t, x(t), v(t))$$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta t \cdot v(t)$$

二階微分方程式の数値解法: Heun法

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = f(t, x, v)$$

$$\frac{dv}{dt} = f(t, x, v)$$

$$k_1 = \Delta t \cdot f(t, v(t))$$

$$k_2 = \Delta t \cdot f(t + \Delta t, x(t) + k_1', v(t) + k_1)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}(k_1 + k_2)$$

$$\frac{dx}{dt} = v(t, x, v)$$

$$k_1' = \Delta t \cdot v(t)$$

$$k_2' = \Delta t \cdot v(t + \Delta t, x(t) + k_1', v(t) + k_1)$$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{1}{2}(k_1' + k_2')$$

二階微分方程式の数値解法: Verlet (ベルレ)法

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = f(t, x, v)$$

$$\frac{d^2 x(t + \Delta t)}{dt^2} \sim \frac{x(t + 2\Delta t) - 2x(t + \Delta t) + x(t)}{\Delta t^2}$$

$$x(t + 2\Delta t) = 2x(t + \Delta t) - x(t) + \Delta t^2 f(t + \Delta t)$$

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \Delta t^2 f(t, v(t))$$

$$v(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)\}$$

- ・Euler法より精度が高い
- ・二階微分方程式を直接解ける

欠点: 上式に $x(t)$ 同士の引き算が出るため、桁落ちが発生しやすい
 f に v が入っている場合、上式の $v(t)$ では計算できない

velocity Verlet 法

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = f(t, x, v)$$

$$\frac{d^2 x(t + \Delta t)}{dt^2} \sim \frac{x(t + 2\Delta t) - 2x(t + \Delta t) + x(t)}{\Delta t^2}$$

$$x(t + 2\Delta t) = 2x(t + \Delta t) - x(t) + \Delta t^2 f(t + \Delta t)$$

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \Delta t^2 f(t, v(t))$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2} \{f(t + \Delta t) + f(t)\}$$

・Verlet法よりも数値解の精度がでる

二階微分方程式の数値解法: かえる跳び(Leap Flog)法

本質的にVerlet法と同じ。ただしVerlet法では、

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \Delta t^2 f(t, v(t))$$

に $x(t)$ 同士の引き算が出るため、桁落ちが発生しやすい

$$v(t + \Delta t) = v(t - \Delta t) + 2\Delta t \cdot f(t)$$

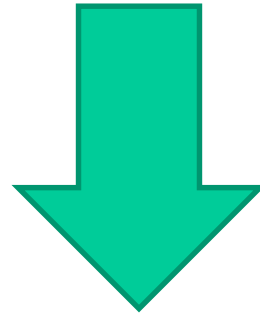
$$x(t + 2\Delta t) = x(t) + 2\Delta t \cdot v(t + \Delta t)$$

として、桁落ちを少なく、精度を高められる。
ただし、求められる $x(t)$ と $v(t)$ が Δt だけずれる。

かえる跳び(Leap Flog)法とVerlet法

Leap Flog法がVerlet法と等価であることの確認

Leap Flog法 $x(t + 2\Delta t) = x(t) + 2\Delta t \cdot v(t + \Delta t)$



$$v(t - \Delta t) = \frac{x(t) - x(t - \Delta t)}{\Delta t}$$

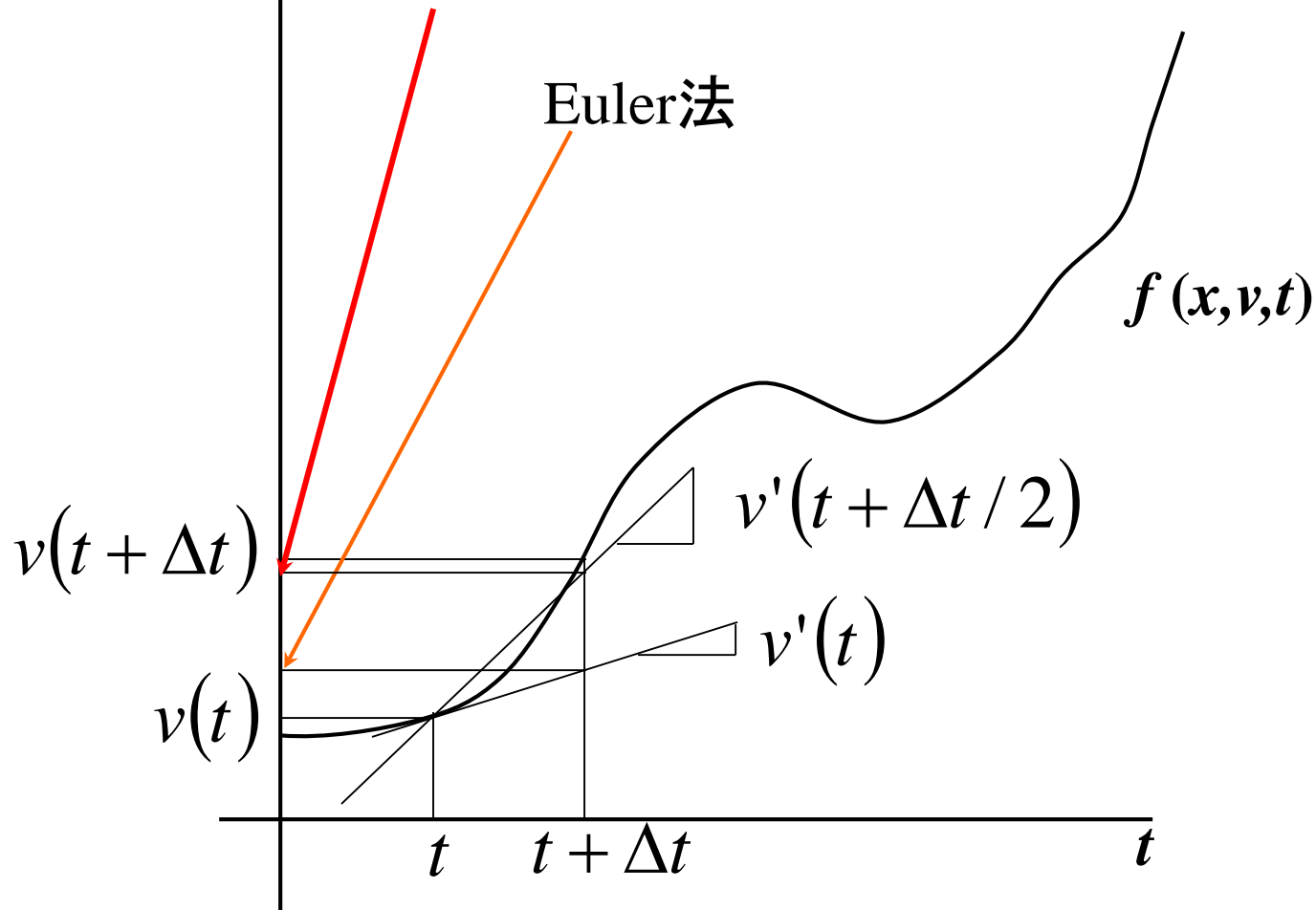
$$\frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t} = \frac{x(t) - x(t - \Delta t)}{\Delta t} + 2\Delta t \cdot f(t)$$

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + 2\Delta t \cdot f(t)$$

Verlet法

Verlet法, Leap Flog法のイメージ

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \Delta t^2 f(t, v(t))$$



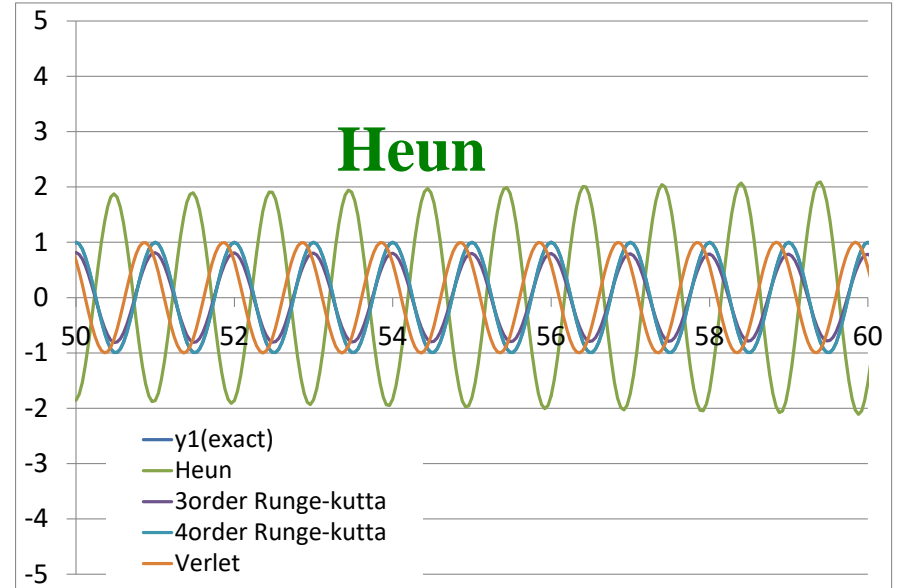
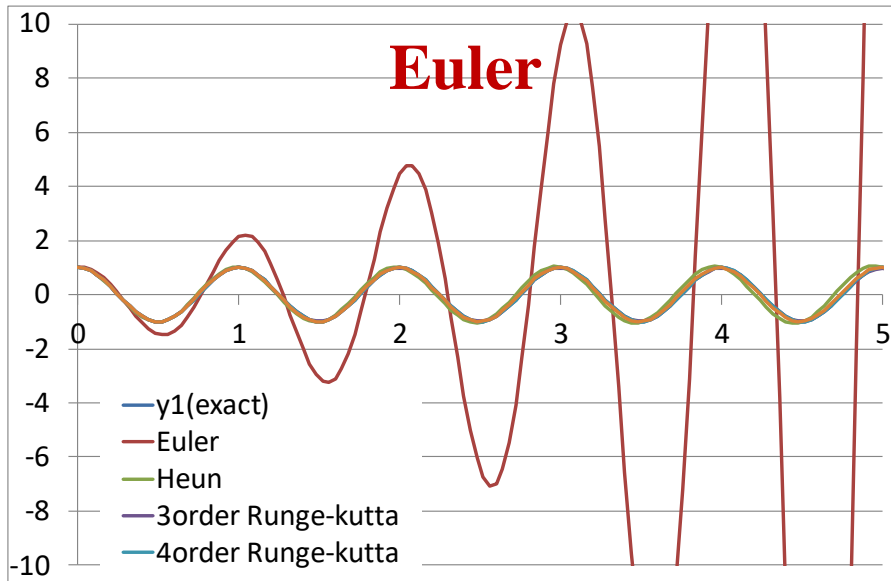
微分方程式の数値解の精度

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -4\pi^2 x \quad \left(\frac{dx}{dt} = v, \quad \frac{dv}{dt} = -4\pi^2 x \right)$$

厳密解 ($t = 0: x = 1.0, v = 0.0$)

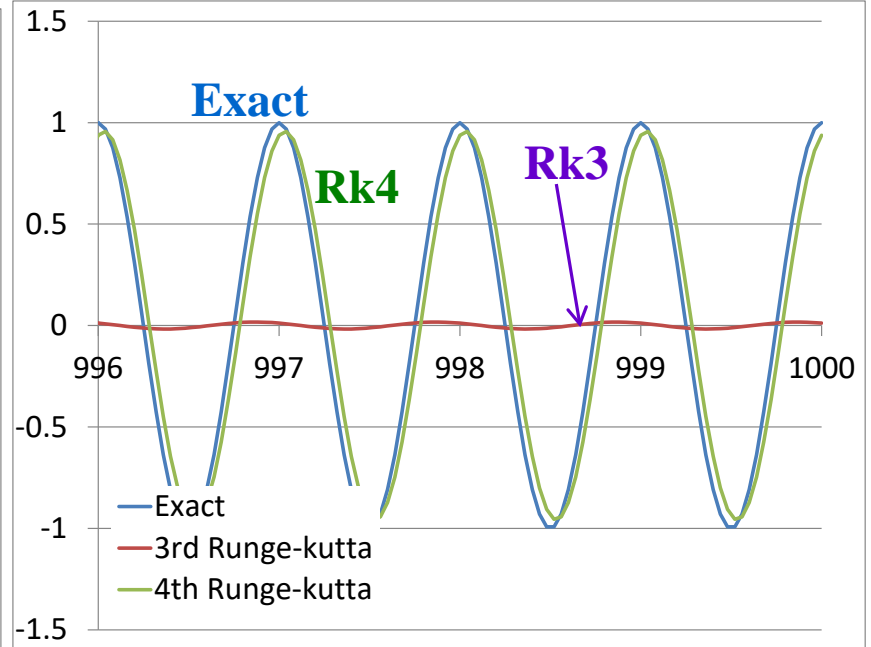
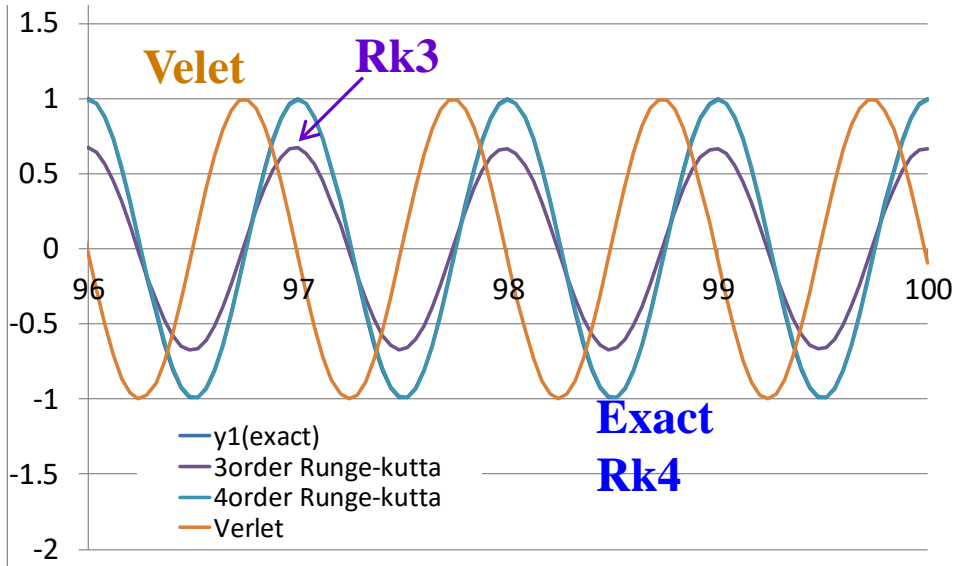
$$x = \cos(2\pi t) \quad v = -2\pi \sin(2\pi t)$$

$\Delta t = 0.04$

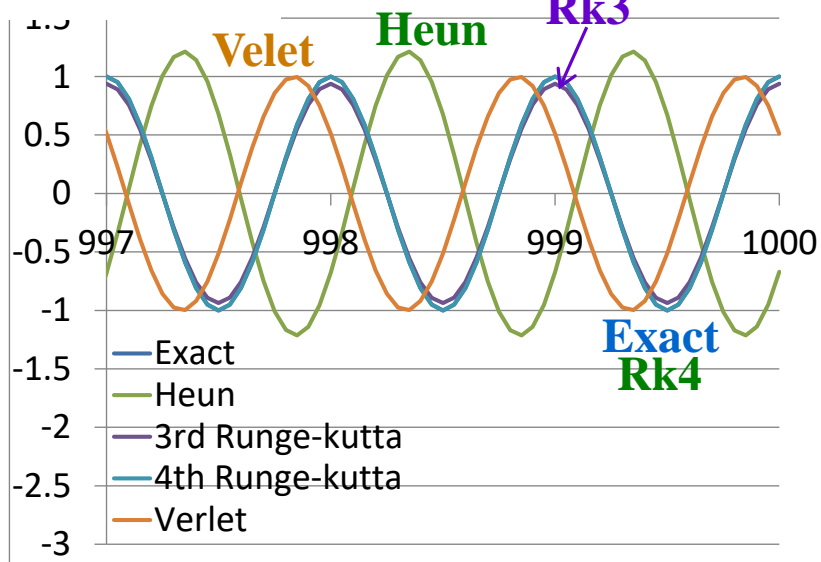


微分方程式の数値解の精度

$\Delta t = 0.04$

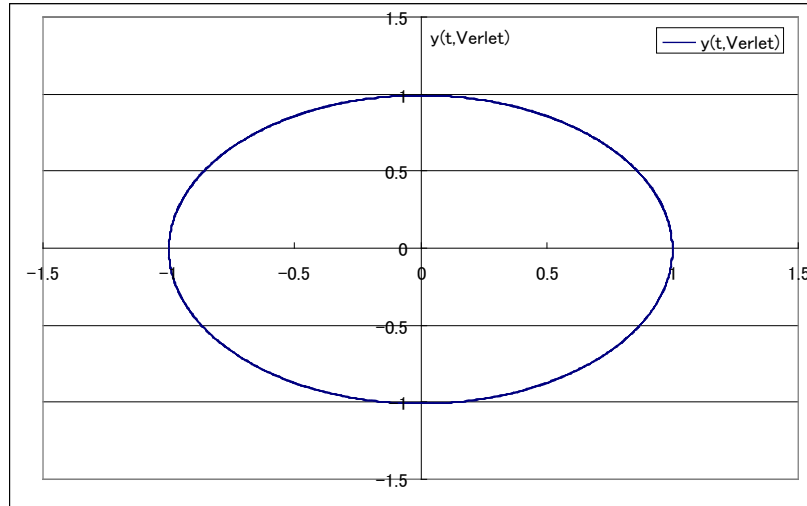


$\Delta t = 0.01$

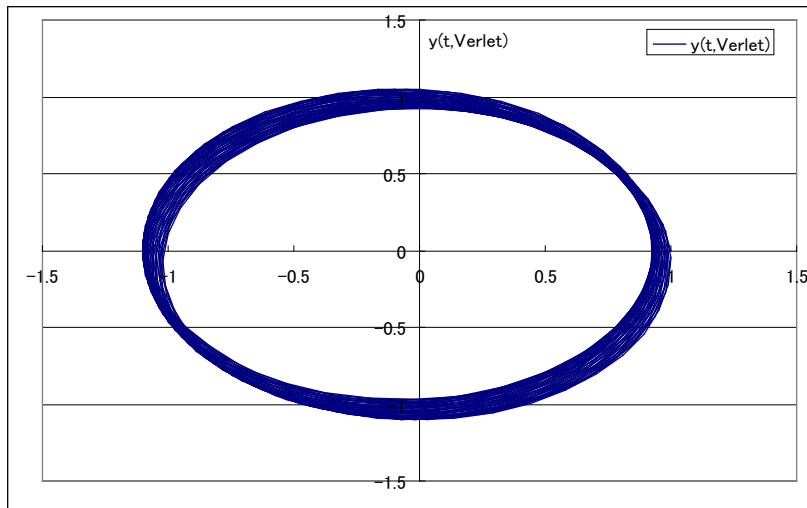


惑星の運動 – 数値解

$\Delta t = 1 \text{ day}$

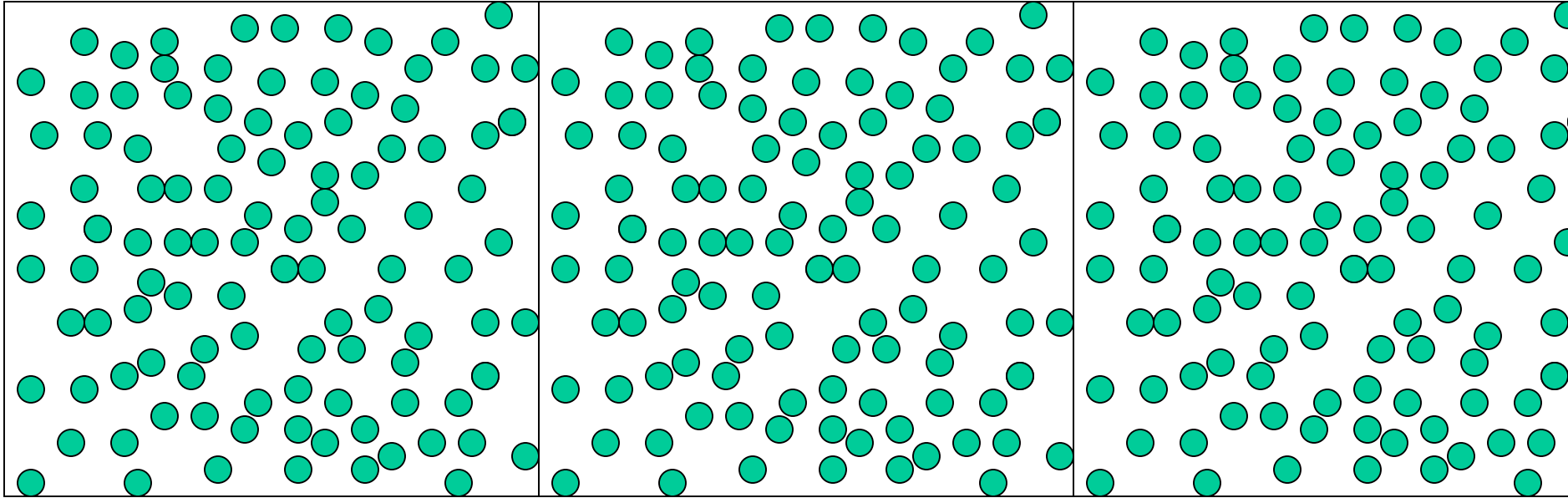


$\Delta t = 10 \text{ days}$



分子动力学法

周期的境界条件: MD格子



$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t)$$

原子間ポテンシャル

ハードコア(剛体)ポテンシャル

$$\begin{aligned}\phi(r) &= \infty & r \leq \sigma \\ &= 0 & r > \sigma\end{aligned}$$

Lennard-Jones(LJ)ポテンシャル

$$\phi_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right\}$$

Born-Mayer-Huggins(BMH)ポテンシャル

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} b \cdot \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8}$$

Kawamuraの方法(MXDOrto/MXDTricl)

$$\phi_{ij} = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) + \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6}$$

$$\begin{aligned}\phi_{ij}(r) &= \frac{z_i z_j e^2}{r} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r}{b_i + b_j}\right) \\ &+ D_{ij} \left(\exp[-2\beta_{ij}(r - r^*)] - 2 \exp[-\beta_{ij}(r - r^*)] \right)\end{aligned}$$

Morseポテンシャル

原子間ポテンシャル

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left[\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right] + \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6}$$

静電ポテンシャル

反発力

分散力

イオンごとのパラメータ

イオン電荷 : z_i
イオン半径に対応 : a_i
イオンの硬さに対応 : b_i
分散力 : c_i

形式電荷に固定
結晶構造に合わせる
アモルファスの密度に合わせる
固定

分子動力学法で使われる数値解法

条件

- ・計算精度があること(エネルギー保存則、運動量保存則)
- ・計算が速いこと(最も時間がかかるのは力の計算)

例

- ・ヴェルレ(L.Verlet)法(かえる跳び(Leap Flog)法)
- ・Beeman法
- ・予測子-修正子法
 - ラーマンの予測子-修正子法
 - ギアの予測子-修正子法
- ・(Runge-kutta法)
 - 精度は高いが、各ステップ毎に4回力を計算する必要がある

離散データの近似

離散データの近似、補間

・データ点 (標本点) を必ず通る

n 個の標本点は $(n - 1)$ 次の多項式で再現できる
補間データが標本点から大きく外れることがある

3次以上の多項式では特に顕著になる

補間データの外れを抑えて自然な曲線にする

隣接区間との接続点で一次微分を連続にする

n 個の標本点は n 次の多項式で再現できる

隣接区間との接続点で N 次微分を連続にする

n 個の標本点は $(n + N - 1)$ 次の多項式で再現できる

・平滑化

データ点のバラつきだけを抑える

・標本点を通らないが、補間データは標本点から大きく外れない

・最小二乗法

・ミニマックス近似

標本点を通る多項式

n 個 ($i = 1, \dots, n$) の標本点 (x_i, y_i) は $(n-1)$ 次の多項式で再現できる

$$y_i = \sum_{k=0}^{n-1} a_k x_i^k \quad (i = 1, \dots, n)$$

$$\begin{pmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 & \cdots & x_1^{n-1} \\ 1 & x_2 & x_2^2 & & x_2^{n-1} \\ 1 & x_3 & x_3^2 & & x_3^{n-1} \\ \vdots & & & \ddots & \\ 1 & x_n & x_n^2 & & x_n^{n-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_{n-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix}$$

$|x_i| > 1$ だとのデータがあると桁あふれ

$|x_i| < 1$ だとのデータがあると桁落ちが起こる

=> 規格化 例: $x_i' = 2 \frac{x_i - x_{average}}{x_{max} - x_{min}}$

標本点を通る多項式: Lagrangeの補間公式

戸田英雄, 小野令美, 入門 数値計算, オーム社 (昭和58年)

n 個の標本点で関数値が一致する

$\Rightarrow (n-1)$ 次の多項式は一意に決まる

Lagrangeの補間公式 ($i = 0, \dots, n-1$)

$$P_{n-1}(x) = f(x_0)\varphi_0(x) + f(x_1)\varphi_1(x) + \dots + f(x_{n-1})\varphi_{n-1}(x)$$

$$\varphi_i(x) = \frac{\prod_{k \neq i}^{n-1} (x - x_k)}{\prod_{k \neq i} (x_i - x_k)} = \prod_{k \neq i}^{n-1} \frac{(x - x_k)}{(x_i - x_k)}$$

$n = 2$ の場合、一次式

$$P_1(x) = \frac{f(x_0)}{(x_0 - x_1)}(x - x_1) + \frac{f(x_1)}{(x_1 - x_0)}(x - x_0)$$

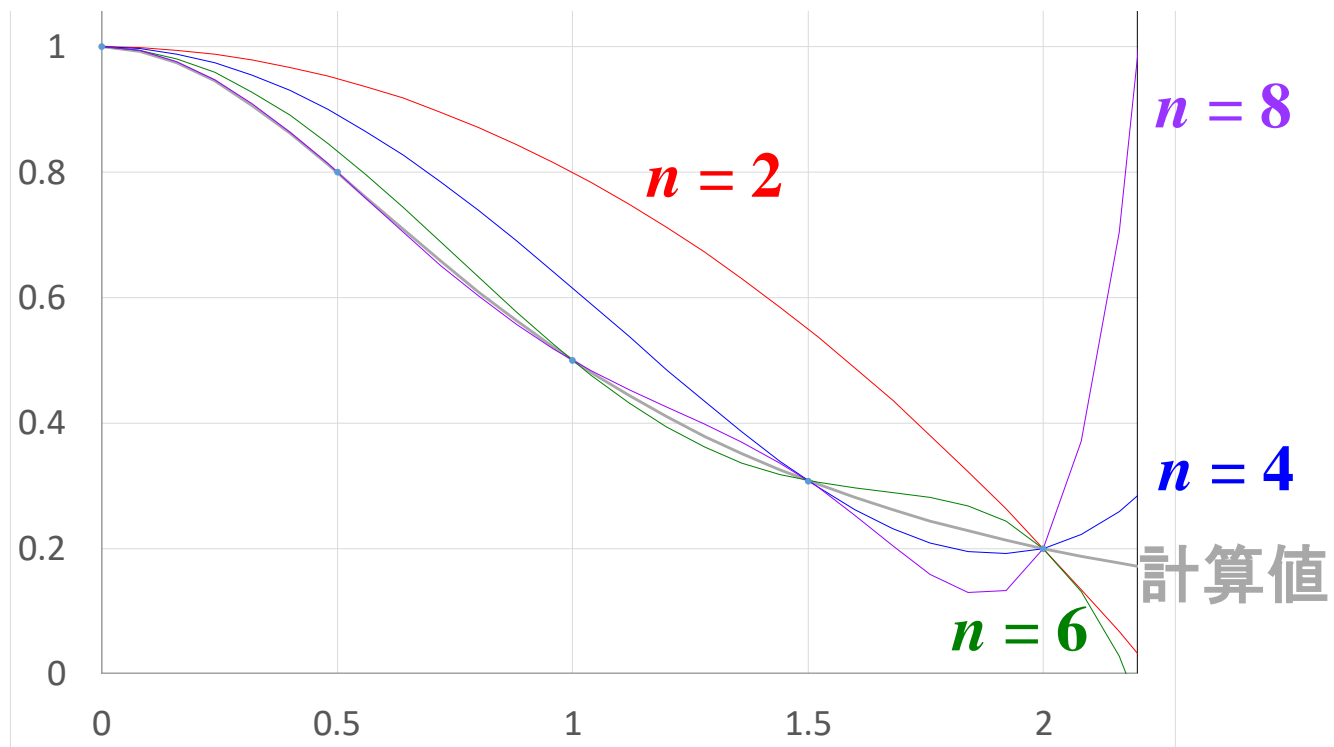
すべてのデータ点を通る多項式の問題

- ・標本点の数を増やすと全く違う多項式になる

・Rungeの現象

多項式の次数が大きくなると (特に三次以上)、
標本点以外で大きく振動することがある

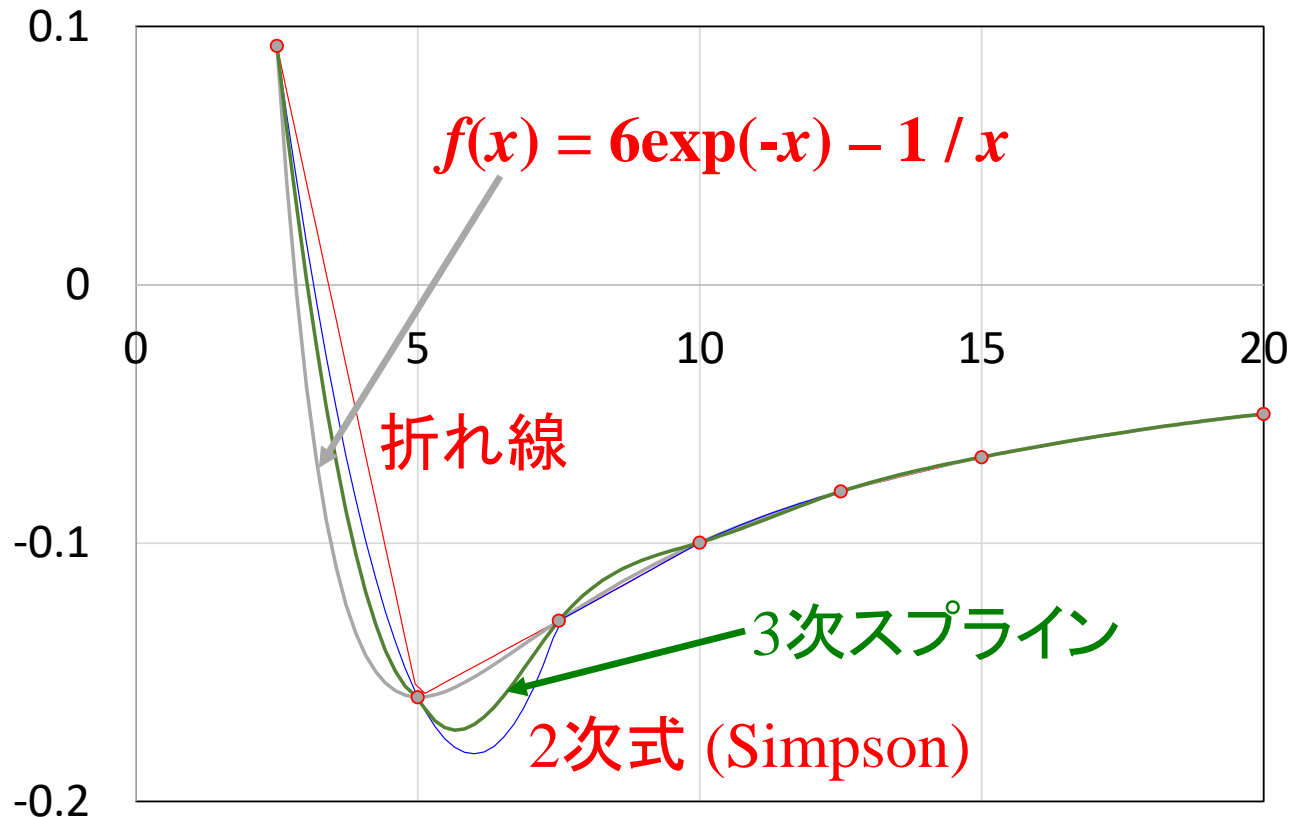
$f(x) = 1 / (1 + x^2)$, $x = [-2, 2]$ 中の $(n+1)$ 点を通るように補間



補間: 区間多項式補間

折れ線公式: 各区間を直線で結ぶ

区間のつなぎ目 (分点) で一次微分が非連続



n 次のスプライン関数: 全域で $(n-1)$ 次微分まで連続にする
3次のスプライン関数

平滑化

平滑化 (Smoothing)

データ点をもとにある種の平均を取る

- ・移動平均

- ・単純移動平均:

- 近い時系列のデータを同じ重みで平均を取る

- ・加重移動平均:

- 近い時系列のデータを何らかの重みを加えて平均を取る

- 重み: 線形、三角形、指数関数、Gauss関数...

- ・畳み込み

データ点を何らかの関数で近似する

- ・多項式による平滑化

- ・スプライン平滑化

- ・最小二乗法

その他

- ・フーリエ変換

平滑化 (Smoothing)

・移動平均

平均に使うデータ点数が多いほど平滑になる

単調関数でない場合にはスペクトル形状が歪む

ピークや谷を持つ場合、ピーク高さ、谷深さが大きく影響を受ける

ピーク間隔より多い平滑点数をとるとピークが分離しなくなる

S/N比の悪いXRD回折図形

