

計算機物理学および演習

常微分方程式の数値解法 3

畝山多加志

1 分子動力学

1.1 分子動力学法の基礎

統計力学に従えば、多数の分子からなる系の熱力学的性質は分子の取りうるミクロな状態の統計から決定される。 N 個の粒子から表現される系があり、 j 番目の粒子の質量を m_j 、位置を r_j 、運動量を p_j とする。これらの粒子は何らかの相互作用ポテンシャルに従って相互作用しており、相互作用エネルギーを U と表現する。このとき、系の分配関数

$$Z = \int d\{\mathbf{r}_j\} d\{\mathbf{p}_j\} \exp \left[-\frac{H(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{p}_j\})}{k_B T} \right] \quad (1)$$

を求めれば各種熱力学量を計算できる。ここで、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温度、 H は Hamiltonian である。

$$H(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{p}_j\}) = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_j} + U(\{\mathbf{r}_j\}) \quad (2)$$

複雑な相互作用のある系に対して分配関数 Z を解析的に計算することはできない。近似的な計算も全ての場合に有効なわけではない。

計算機を使えばどれだけ複雑な相互作用に対しても数値的に評価することができるはずである。しかし、計算機を使っても $6N$ 次元の積分を実行するというのはあまりにも必要な計算の量が多すぎる。分配関数を計算する際に全てのミクロな状態が必要なわけではなく、エネルギーが極端に大きく Boltzmann 重率が低いような配置は無視して構わないはずである。さらに、エルゴード仮説によれば、アンサンブル平均は長時間の時間平均と一致するので、ダイナミクスを十分長時間追うことができ、その際の状態が評価できればアンサンブル平均の計算が可能なのである¹。このような考え方に基づけば、計算機を使った方法として運動方程式を直接解いて系のダイナミクスを直接的に再現することが考えられる。このような手法は分子動力学法などと呼ばれ、様々な系に適用されている。分子動力学法で解くべき方程式は Newton の運動方程式あるいは Hamilton の正準方程式である。

$$\frac{d\mathbf{r}_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_j} = \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \quad (3)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_j} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_j} \quad (4)$$

相互作用ポテンシャルの形次第で方程式は複雑なものになりうるが、前々回説明したようにこれは $6N$ 次元の 1 階常微分方程式であり、計算機を使えば数値的に解くことができる²。これで全ての粒子の位置と運動量の時系列データが得られるので、あとは求めたい量について平均を取ってやればよい。また、粒子の位置と運動量の時系列データはダイナミクスの情

¹ダイナミクスを考えずにアンサンブルのみを直接的に生成する手法も考えられる。Boltzmann 重率に従って状態が現れるようにある種ランダムにサンプリングを続ける手法で、Monte Carlo 法と呼ばれる。本講義では Monte Carlo 法は扱わないが、シミュレーションでよく用いられる手法である。

²実用的な問題から、運動量ではなく速度 $\mathbf{v}_j = d\mathbf{r}_j/dt$ を変数として採用することが多い。ここでは理論的に扱いやすい運動量を使う。

報を全て含むので、うまく解析してやれば粒子の拡散係数や熱伝導率、粒子が流体を構成する場合は粘度を求めるといったことも可能である。

極論すれば分子動力学で行うべきことは原理的には運動方程式を計算機で解くことである。求められる量が粒子の位置と運動量から決まるので、高精度に運動方程式を解けば求められる量の高精度になるはずである。このように考えると、例えば Runge-Kutta 法などの高精度解法を使えば良さそうである。ところが実際には Runge-Kutta 法などを使って運動方程式を解いてもうまくいかないことがわかっている。これまでに考えてきた高精度なスキームは Taylor 展開の高次項まで取り込むことで打ち切りの際の局所誤差を小さくするというものであった。分子動力学では、これは位置や運動量の時間変化を高精度に再現することに対応する。しかしながら、物理的には個々の粒子の位置や運動量以外にも重要な量が存在する。系全体で考えると、例えばエネルギーが保存していなければならない。個々の粒子の位置や運動量が高精度でも、系全体としてエネルギー保存が高精度に再現できないようでは物理的に適切とは言えない。Runge-Kutta 法などではエネルギー保存はうまく再現できず、従って高精度ではあるが物理的には好ましくないスキームなのである。

以上のような理由から、分子動力学法においてはエネルギー保存を満たすような「物理的に」適切なスキームを使う必要がある。そのため、一般的な常微分方程式ではなく分子動力学に特化したスキームが色々と考えられている。今回はこのような分子動力学のためのスキームについて考える。

1.2 エネルギー保存則

数値スキームの前に、まずエネルギー保存則を解析的に確認しておく。系の全エネルギー、つまり Hamiltonian の時間発展を考えれば、

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \sum_{j=1}^N \left[\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{d\mathbf{r}_j}{dt} + \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_j} \cdot \frac{d\mathbf{p}_j}{dt} \right] \\ &= \sum_{j=1}^N \left[\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} - \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_j} \right] = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

となり、確かにエネルギーは保存している。

問題は、離散化して数値的に解いたときの挙動である。これまでと同様にして時間、位置、運動量を離散化する。

$$t_i = ih \quad (i = 0, 1, 2, \dots) \quad (6)$$

$$\mathbf{r}_{j,i} = \mathbf{r}_j(t_i) \quad (7)$$

$$\mathbf{p}_{j,i} = \mathbf{p}_j(t_i) \quad (8)$$

Hamiltonian は位置と運動量の関数であったから、時間 $t = t_i$ のときの Hamiltonian は

$$H_i = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_{j,i}^2}{2m_j} + U(\{\mathbf{r}_{j,i}\}) \quad (9)$$

となる。Hamiltonian の時間変化として差分を考えて $H_{i+1} - H_i$ がゼロであれば、エネルギーは保存し、そうでなければエネルギーは保存しないと解釈できる。

これらをもとに、単純な 1 次元調和振動子にスキームとして Euler 法を使った場合にどうなるのか考えてみる。 $t = t_i$ のときの位置、運動量を r_i, p_i とする。また、簡単のため質量 1、調和ポテンシャルのばね定数を 1 とする。Euler 法を使うと

$$r_{i+1} = r_i + hp_i \quad (10)$$

$$p_{i+1} = p_i - hr_i \quad (11)$$

とできる。 H_{i+1} を h について展開して整理してやれば

$$\begin{aligned} H_{i+1} - H_i &= \frac{(p_i - hr_i)^2}{2} + \frac{(r_i + hp_i)^2}{2} - \left(\frac{p_i^2}{2} + \frac{r_i^2}{2} \right) \\ &= \frac{h^2}{2} (r_i^2 + p_i^2) \\ &= h^2 H_i \end{aligned} \quad (12)$$

となり、 $O(h^2)$ の項が残ってしまう。Euler 法が局所誤差 $O(h)$ だったことを考えれば自然な結果ではあるが、これではエネルギーが時間とともに変化してしまい、もはやエネルギー保存則は成立しない。しかも、 h^2 の係数は正であり Hamiltonian に比例しているので、時間とともに指数関数的にエネルギーが増加することになってしまう。実際に H_i を求めると

$$H_i = (1 + h^2)^i H_0 \quad (13)$$

となる。ポテンシャルが複雑だったり数値スキームを Heun 法や Runge-Kutta 法のような高精度なものに変えても状況はあまり変わらない。エネルギーが増加すると、調和振動子の場合は振幅がどんどん大きくなっていく³。短時間ではあまり大きな影響はないが、長時間に渡るとエネルギーが増加していき徐々に動きがおかしくなり、ついには計算が破綻してしまう。

2 リーフログ法、Verlet 法

上で説明したような事情から、分子動力学法では Euler 法のような差分スキームではなく、分子動力学に特化したエネルギーの保存性に優れた、安定したスキームが用いられる。リーフログ法と呼ばれるスキームは非常に単純なものの安定して計算が行えることが知られている。リーフログ法では位置と運動量を扱うための時間の離散化をずらす。

$$\mathbf{p}_{j,i+1/2} = \mathbf{p}_j(t_i + h/2) \quad (14)$$

位置と運動量はちょうど時間が $h/2$ だけずれた点でのみ定義されており、そのため両者を同時に計算するのではなく、互い違いに計算する。(これがリーフログ法、つまり蛙飛びの名前の由来である。)

$$\mathbf{p}_{j,i+1/2} = \mathbf{p}_{j,i-1/2} + h\mathbf{F}_{j,i} \quad (15)$$

$$\mathbf{r}_{j,i+1} = \mathbf{r}_{j,i} + h \frac{\mathbf{p}_{j,i+1/2}}{m_j} \quad (16)$$

ただしここで時刻 i における力を

$$\mathbf{F}_{j,i} = - \left. \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_j} \right|_{t=t_i} \quad (17)$$

とした。直感的には \mathbf{r}_{i+1} を求める際に Heun 法のように、時間 t_i と t_{i+1} の平均値として $\mathbf{p}_{i+1/2}$ を使っていると思えばよい。 $\mathbf{p}_{i+1/2}$ を求める際にもやはり $t_i - h/2$ と $t_i + h/2$ の平均値として t_i における力を使っている。

先ほど Euler 法ではうまくいかないことを示した一次元調和振動子にリーフログ法を適用してみる。

$$p_{i+1/2} = p_{i-1/2} - hr_i \quad (18)$$

$$r_{i+1} = r_i + hp_{i+1/2} \quad (19)$$

³陰解法を使うと逆にエネルギーが指数関数的に減少していき、振幅が小さくなっていく。エネルギーが増加するときほどひどい動きではないが、これも物理的に適切とは言えない。

変形すると

$$p_{i+1/2} = p_{i-1/2} - hr_i \quad (20)$$

$$r_{i+1} = r_i + hp_{i-1/2} - h^2 r_i \quad (21)$$

のように、 $p_{i-1/2}, r_i$ から $p_{i+1/2}, r_{i+1}$ を求める式として書き直せる。時間 t_i における Hamiltonian を

$$H_i = \frac{r_i^2}{2} + \frac{p_{i-1/2}^2}{2} \quad (22)$$

と表現することにすれば⁴、

$$\begin{aligned} H_{i+1} - H_i &= \frac{(r_i + hp_{i-1/2} - h^2 r_i)^2}{2} + \frac{(p_{i-1/2} - hr_i)^2}{2} - \left(\frac{r_i^2}{2} + \frac{p_{i-1/2}^2}{2} \right) \\ &= \frac{h^2}{2} [-r_i^2 + (p_{i-1/2} - hr_i)^2] = \frac{h^2}{2} (-r_i^2 + p_{i+1/2}^2) \end{aligned} \quad (23)$$

となる。Euler 法のとくと同じく $O(h^2)$ の項が残ってしまったが、しかし h^2 の係数の符号は正であるとは限らない。括弧内の第 1 項はポテンシャルエネルギー、第 2 項は運動エネルギーに相当するから、平均では打ち消しあってゼロとなるものと考えられる。実際、リープフロッグ法では長時間にわたって計算を続けてもエネルギーは平均値まわりで振動を示すだけで単調増加はしない。

Verlet 法 (速度 Verlet 法) と呼ばれるスキームはリープフロッグのように互い違いの点は使わない。

$$\mathbf{r}_{j,i+1} = \mathbf{r}_{j,i} + h \frac{\mathbf{p}_{j,i}}{m_j} - \frac{h^2}{2} \frac{\mathbf{F}_{j,i}}{m_j} \quad (24)$$

$$\mathbf{p}_{j,i+1} = \mathbf{p}_{j,i} + \frac{h}{2} (\mathbf{F}_{j,i} + \mathbf{F}_{j,i+1}) \quad (25)$$

リープフロッグ法と比べて位置 \mathbf{r}_{i+1} を計算するのに Taylor 展開の高次項まで残し、運動量を計算するのに時間 t_{i+1} と t_i の平均の力を使う形となっている。ここでは計算しないが、Verlet 法もリープフロッグ法と同様にエネルギーの保存性に優れている。

3 シンプレクティック法

リープフロッグ法や Verlet 法はエネルギーの保存性が良く、長時間計算を続けて i が大きくなってもエネルギーが単調増加するような振る舞いは示さない。これはリープフロッグ法や Verlet 法がエネルギーを保存するスキームであることを意味するが、なぜこれらのスキームがうまくエネルギーを保存するのは理論的には自明ではない。実は、これらのスキームはエネルギー保存則から導かれるシンプレクティック法と呼ばれるスキームの一種に相当している。

位置と運動量の関数 $f(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{p}_j\})$ の時間発展は形式的に Liouville 演算子を使って記述できる。

$$\frac{df}{dt} = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{d\mathbf{r}_j}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_j} \cdot \frac{d\mathbf{p}_j}{dt} \right] = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_j} + \mathbf{F}_j \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_j} \right] = \mathcal{L}f \quad (26)$$

ここで \mathcal{L} は Liouville 演算子である⁵。Hamilton の正準方程式を Liouville 演算子を使って書き直せば

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \mathbf{r}_j \\ \mathbf{p}_j \end{bmatrix} = \mathcal{L} \begin{bmatrix} \mathbf{r}_j \\ \mathbf{p}_j \end{bmatrix} \quad (27)$$

⁴ $p_{i-1/2}$ の代わりに $p_{i+1/2}$ を使って Hamiltonian を計算してもよい。結果は変わらない。

⁵様々な事情から、慣例的に Liouville 演算子は虚数単位 i を付けた形 $i\mathcal{L}$ という形で定義することが多い。(もちろん、どのように表記しても Liouville 演算子自体の性質は同じである。) ここでは虚数単位を付けない形の定義にしておく。

とでき、これを時間 $t = t_i$ から $t = t_{i+1}$ まで形式的に積分すれば

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r}_{j,i+1} \\ \mathbf{p}_{j,i+1} \end{bmatrix} = e^{h\mathcal{L}} \begin{bmatrix} \mathbf{r}_{j,i} \\ \mathbf{p}_{j,i} \end{bmatrix} \quad (28)$$

のように書ける。これは位置と運動量を $\mathbf{r}_{j,i}, \mathbf{p}_{j,i}$ から $\mathbf{r}_{j,i+1}, \mathbf{p}_{j,i+1}$ へと変換する式と見ることができ。これは解析力学における正準変換に相当しており⁶、時間を h だけ発展させることを正準変換をかけることと読み替えることができる。もちろん、 $e^{h\mathcal{L}}$ は演算子であり通常は解析的に求めることはできない。数値解法を得るためには、何らかの形で $e^{h\mathcal{L}}$ を近似することが必要となる。物理的にはその際に正準変換でなくなってしまうことは好ましくない。従って、正準変換であることを保った近似形を考える必要がある。

近似形を考えるために、Liouville 演算子を 2 つの部分に分ける。

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_R + \mathcal{L}_P, \quad \mathcal{L}_R f = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_j}, \quad \mathcal{L}_P f = \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_j} \quad (29)$$

$\mathcal{L}_R, \mathcal{L}_P$ はそれぞれ、位置と運動量の時間発展に対応する演算子である。さて、このように分けた Liouville 演算子はそれぞれ互い違いのような形で作用させるとゼロになる。

$$\mathcal{L}_R \mathbf{p}_i = 0, \quad \mathcal{L}_P \mathbf{r}_i = 0 \quad (30)$$

さらに、1 回作用してゼロでなくても同じ演算子を 2 回作用させるとゼロとなる。

$$(\mathcal{L}_R)^2 \mathbf{r}_j = \mathcal{L}_R \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} = 0, \quad (\mathcal{L}_P)^2 \mathbf{p}_j = \mathcal{L}_P \mathbf{F}_j = 0, \quad (31)$$

従って、本来無限回の演算子の適用が必要な $e^{h\mathcal{L}_R}, e^{h\mathcal{L}_P}$ が簡単な形で解析的に求められる。具体的には以下のような形となる。

$$e^{h\mathcal{L}_R} \begin{bmatrix} \mathbf{r}_j \\ \mathbf{p}_j \end{bmatrix} = (1 + h\mathcal{L}_R) \begin{bmatrix} \mathbf{r}_j \\ \mathbf{p}_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{r}_j + h\mathcal{L}_R \mathbf{r}_j \\ \mathbf{p}_j \end{bmatrix} \quad (32)$$

$$e^{h\mathcal{L}_P} \begin{bmatrix} \mathbf{r}_j \\ \mathbf{p}_j \end{bmatrix} = (1 + h\mathcal{L}_P) \begin{bmatrix} \mathbf{r}_j \\ \mathbf{p}_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{r}_j \\ \mathbf{p}_j + h\mathcal{L}_P \mathbf{p}_j \end{bmatrix} \quad (33)$$

これらはともに正準変換である⁷。あとは $e^{h\mathcal{L}} = e^{h\mathcal{L}_R + h\mathcal{L}_P}$ を $e^{h\mathcal{L}_R}, e^{h\mathcal{L}_P}$ を使って近似すればよい。

最も単純な近似は

$$e^{h\mathcal{L}} \approx e^{h\mathcal{L}_P} e^{h\mathcal{L}_R} \quad (34)$$

である。両辺を Taylor 展開すれば、 $O(h^2)$ の精度があることがわかる。 $(\mathcal{L}_R$ と \mathcal{L}_P は非可換であるため、この近似形は h の 1 次までしか合わない。) 先ほどの近似のもとで、 $\mathbf{r}_{j,i+1}, \mathbf{p}_{j,i+1}$ は「厳密に」

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r}_{j,i+1} \\ \mathbf{p}_{j,i+1} \end{bmatrix} = e^{h\mathcal{L}_P} e^{h\mathcal{L}_R} \begin{bmatrix} \mathbf{r}_{j,i} \\ \mathbf{p}_{j,i} \end{bmatrix} = (1 + h\mathcal{L}_P)(1 + h\mathcal{L}_R) \begin{bmatrix} \mathbf{r}_{j,i} \\ \mathbf{p}_{j,i} \end{bmatrix} \quad (35)$$

となる。これは、まず \mathcal{L}_R で、続いて \mathcal{L}_P での更新を行っていることになる。すなわち、以下のような 2 段階での計算を行うことに相当する。

$$\mathbf{r}_{j,i+1} = \mathbf{r}_{j,i} + h \frac{\mathbf{p}_{j,i}}{m_j} \quad (36)$$

$$\mathbf{p}_{j,i+1} = \mathbf{p}_{j,i} + h \mathbf{F}_{j,i+1} \quad (37)$$

⁶Hamilton の正準方程式で微小時間だけ時間を進めることは正準変換 (微小正準変換) を行うことに相当する。微小正準変換を積分して得られる変換もやはり正準変換となる。

⁷Hamiltonian として運動エネルギーあるいは位置エネルギーのみしか持たない関数を用いた正準方程式による時間発展となっているため。

このスキームはシンプレクティック 1 次差分法と呼ばれる。一見、Euler 法を適用しただけのようにも見えるが、2 段階目の式に現れる力が時間 t_i のものではなく t_{i+1} のものになっている。Euler 法との違いはたったこれだけであるが⁸、シンプレクティック差分は正準変換に基づいているためエネルギーを保存する。また、この形はリープフロッグ法と非常に近い。実際、リープフロッグ法の $p_{j,i+1/2}$ を $p_{j,i}$ で置き換えてやればシンプレクティック 1 次差分と一致する。リープフロッグ法がうまくいく理由はシンプレクティック型のスキームとなっているからなのである。

e^{hL} を e^{hL_R}, e^{hL_P} を使って近似する際により高次の項まで取り込めば精度を上げることができる。系統的に高次の近似形を求める方法が知られており、それを使うと Verlet 法のような高精度かつエネルギーの安定性に優れたスキームを求めることができる。

計算物理においては、このように Taylor 展開からわかる局所誤差だけでなく、エネルギー保存則のように物理的な条件をちゃんと満たすスキームが望ましい。保存則等を気にしないでいい単純な常微分方程式を解くだけであれば Runge-Kutta 法などで十分だが、分子動力学のように物理的な保存則が課される際には、精度だけでなく保存則を満たすスキームになっているかどうかにも注意する必要がある。

⁸Euler 法を実装しようとして間違えてシンプレクティック差分の実装にしまう人を見かける。間違えた結果として逆にうまく動くようになってしまう、というのは何とも複雑な状況である。