

計算物理学特論  
分子動力学シミュレーション・数値積分法

能勢修一

慶應義塾大学工学部・大学院理工学研究科

## 講義の目的と内容

計算機を用いて物理の研究を行う上での注意点について考えていく。

数値計算法全般にわたる紹介ではない。

数値計算法の技法については、たとえば

- クーニン 計算機物理学 (共立出版)
- 早野・高橋 計算物理 (共立出版)

を参考にしてほしい。

プログラミングは誤っていることが多い。計算が正しいかどうか、常に吟味することが必要である。

用いる計算方法(アルゴリズム)およびプログラミングについて、正しいかどうか判定する技術を磨く必要がある。

この講義では、数値積分法を題材に数値計算での注意点を考える。さらに私の専門の分子動力学シミュレーションに重点をおいて講義する。また、簡単な計算課題を出す。(プログラムはどの言語でもよい。)

# 目次

<b>第1章</b>	<b>計算物理とは何か</b>	<b>1</b>
1.1	計算と物理学との関係について考える。	1
1.1.1	理論とは	1
1.1.2	実験の特色・強み	2
1.1.3	理論の短所	2
1.1.4	実験の短所	3
1.1.5	理論に対する計算の役割	4
1.1.6	実験に対する理論の役割	4
1.2	大規模な計算が行われている分野	4
1.3	計算機の発展の歴史	5
1.4	数値計算の成果・意義	6
<b>第2章</b>	<b>Fermi-Pasta-Ulam の実験</b>	<b>8</b>
2.1	Fermi-Pasta-Ulam の実験	8
2.1.1	Fermi-Pasta-Ulam の実験とは	8
2.1.2	エルゴード的でない例	9
2.1.3	研究の目的	9
2.2	連成振動子系の数学的な記述	9
2.3	Fermi-Pasta-Ulam の実験	11
2.4	Fermi-Pasta-Ulam の実験の結果	12
2.5	FPU の問題	12
2.5.1	エルゴード問題、カオス	13
2.5.2	ソリトン	13
<b>第3章</b>	<b>統計力学の分野でのシミュレーション</b>	<b>15</b>
3.1	統計力学	15
3.2	統計力学のアンサンブル	16

目次	2
3.2.1 小正準集合	16
3.2.2 正準集合	17
3.3 統計力学の問題点	18
3.3.1 厳密に解けるもの	18
3.3.2 近似解法を用いる	19
3.3.3 シミュレーション	19
3.4 統計力学的なシミュレーション	19
3.4.1 分子動力学法 (Molecular Dynamics (MD))	19
3.4.2 モンテカルロ法	19
3.4.3 シミュレーションの制約	20
<b>第 4 章 運動方程式</b>	<b>23</b>
4.1 運動方程式の定式化	23
4.1.1 Newton の運動方程式	23
4.1.2 ラグランジュ形式	23
4.1.3 ハミルトン形式	24
4.2 シンプレクティック形式	25
4.3 力学方程式の持つ性質	25
4.4 Liouville の定理	26
<b>第 5 章 常微分方程式の初期値問題の数値解法</b>	<b>27</b>
5.1 数値解法の分類	27
5.2 数値積分法を選ぶ基準	28
5.3 主な数値積分法の比較	28
5.4 計算誤差	29
5.5 テスト方程式	29
5.6 差分法による解法	31
5.6.1 Euler 法	31
5.6.2 Euler 法で調和振動子の運動方程式を解く	34
5.6.3 逆オイラー法	35
5.6.4 シンプレクティック解法	36
5.6.5 不安定な数値積分法の例 (良くない例)	37
5.7 Runge-Kutta 法	38
5.7.1 一般的な Runge-Kutta 法	38

5.7.2	古典的な Runge-Kutta 法	38
5.7.3	1 次の Runge-Kutta 法 = オイラー法	39
5.7.4	2 次の Runge-Kutta 法	39
5.7.5	Runge-Kutta 法の絶対安定領域	40
5.7.6	Runge-Kutta 法の特徴	42
5.7.7	MD での問題点	42
5.8	予測子・修正子法	42
5.8.1	予測子・修正子法とは	42
5.8.2	テスト方程式	46
5.8.3	予測子・修正子法での誤差	46
5.8.4	予測子・修正子法の利点	47
5.8.5	予測子・修正子法の欠点	47
<b>第 6 章</b>	<b>シンプレクティック解法</b>	<b>48</b>
6.1	いくつかの例	48
6.1.1	オイラー法と逆オイラー法の組み合わせ	48
6.1.2	中心差分法	48
6.1.3	Verlet 法と同等な方法 leap frog 法 (馬飛び法)	49
6.1.4	速度 Verlet 法 (もう 1 つの同等な方法)	50
6.1.5	特徴	50
6.2	シンプレクティック解法	50
6.2.1	いろいろの量、演算子の定義	50
6.2.2	シンプレクティック解法	51
6.2.3	(6.18) の場合	52
6.2.4	(6.18) による時間発展における不変量	54
6.2.5	Verlet 法との関係	54
6.2.6	高次の方法	55
6.3	シンプレクティック解法の長所	56
6.4	シンプレクティック解法の短所	56
<b>第 7 章</b>	<b>種々の条件での MD 法</b>	<b>57</b>
7.1	いろいろの状態	57
7.2	MD の手法の発展の歴史	58
7.2.1	非平衡 MD 法	58

7.2.2	温度一定の方法	59
7.2.3	圧力一定の方法	60
7.2.4	化学ポテンシャル一定の方法	60
7.2.5	Car-Parrinello 法	60
<b>第 8 章</b>	<b>温度一定の MD</b>	<b>61</b>
8.1	現実 統計力学	61
8.2	温度一定のシミュレーション	61
8.3	束縛法	63
8.4	拡張系の方法	67
8.4.1	拡張系の方法の考え方	67
8.4.2	正準分布が実現できることの証明	68
8.4.3	実変数による表現 (Nosé-Hoover 熱浴)	70
8.4.4	正準分布が実現することの証明	71
8.5	Nosé-Poincaré 熱浴	72
8.5.1	Nosé-Poincaré 熱浴と Nosé ハミルトニアンによる定式化の比較	72
8.5.2	Nosé-Poincaré 熱浴	73
8.6	$\zeta, s$ の振動周期の見積もり	73
8.6.1	$Q$ 小 熱浴の変化 $\gg$ 粒子の動き	74
8.6.2	$Q \gg 1$ の時	74

# 第1章 計算物理とは何か

## 1.1 計算と物理学との関係について考える。

まず今までの主な研究手段である理論と実験それぞれについて考え、次に計算との関係を考える。

### 1.1.1 理論とは

理論研究の目的

- 基本法則を知る。基本法則を求める。
- 基本法則に基づいて、物理現象を解明する、説明する。

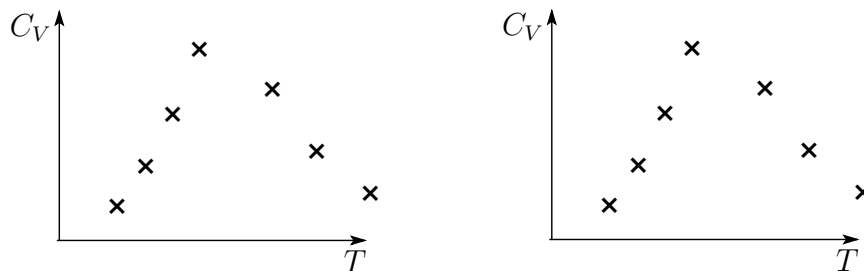
理論研究の方法

- 重要な要素のみを抽出してモデル化を行う。  
うまいモデルが見つかる。→ 機構の解明

理論研究の長所

- 量の間になり立つ関係式を見つけることができる。(数学的な側面を持つ。)

#### ♣ 比熱 $C_V$ の図



(実験データの fitting には理論的裏づけが必要)

滑らかであると考えた場合

ある点で発散していると考えた場合で、結果は大きく異なる。

### 1.1.2 実験の特色・強み

現実の物質や現象を調べている。

(ある意味で、何が出てくるかわからない(出てきてもよい)所がある。)

### 1.1.3 理論の短所

モデルの妥当性が問題(モデル化の時、見落としがあれば正しい結果を与えない)  
モデルが複雑すぎて解けないこともある。

例として磁性体について考える。

現実の磁性体のふるまいは

- 遍歴スピン Fe
- 局在スピン Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

の2つのグループに分けられる。このうち、局在スピンの場合を例にする。

局在スピンで、不純物なし、等方的、交換相互作用のみを考えたものがハイゼンベルグモデルでそのハミルトニアンは

$$H_H = -J \sum_{\{i,j\}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.1)$$

である。ここで  $S_i$  はサイト  $i$  での電子スピンを表す。1つの電子  $e^-$  (スピン  $\frac{1}{2}$ ) の場合もあれば、Fe<sup>3+</sup> のようにスピン  $5/2$  の場合もある。

異方的な極限(容易軸がある)を考えたものが、イジングモデルでそのハミルトニアンは

$$H_I = -J \sum_{\{i,j\}} S_{iz} S_{jz} \quad (1.2)$$

イジングモデルは1次元・2次元の場合解ける。

- 1次元 相転移なし
- 2次元 相転移あり、転移点  $T_c$  で比熱が対数発散



## イジング 2次元の磁化の結果

## ♣ エネルギー、比熱・温度曲線の図

## ハイゼンベルグ

♣ 2次元 (相転移  $T_c = 0$ ) での図

近似解 (解析的に解けない場合、近似を行って解くことを考える。)

## 分子場近似

$$-J \sum_j \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad \Rightarrow \quad -J \sum_j \mathbf{S}_i \langle \mathbf{S}_j \rangle \quad (1.3)$$

このように平均で置き換える。この近似では、ハイゼンベルグモデル、イジングモデル共に、1次元でも相転移がある。

臨界指数 (転移点  $T_c$  近傍でのいろいろの量の変化を特徴付ける指数)

分子場近似では磁化の臨界指数は  $1/2$

$$M \sim (T_c - T)^{1/2} \quad (1.4)$$

## ♣ 磁化、エネルギー、比熱・温度曲線の図

モデルにより、近似手法により、結果 (例えば臨界指数) が異なってくる。

## 1.1.4 実験の短所

- 実験上の制約のため、理想的な実験が難しい。
- 数値的な結果しかでない。
- 量の間になり立つ関係式を得るには理論的な裏づけがいる。

- 現実の物質では類似のものに変えると、多くのパラメーターが同時に変わってしまう。

例 高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$   $T_c = 38\text{K}$

圧力を加えて格子定数を小さくすると、 $T_c$ が上昇するという実験結果より

格子定数を小さくするためにLaをYに変えてみると、 $T_c$ のより高い

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$   $T_c = 93\text{K}$

が得られたが、この二つは結晶構造が違う。

理論、実験の短所、困難な点に対し計算のはたす役割

### 1.1.5 理論に対する計算の役割

理論の補い

(理論で)複雑な系は調べられない。 → 数値計算で答えを出す。

より現実に則した体系を調べることができる。

基本原理にのっとして計算する。

(例)電子状態の計算(近似計算(実効的な方法)から

第一原理計算(実験パラメーターを含まない)へ)

理論に対する実験の役割

モデルに対する厳密な結果を求める。(シミュレーション)

### 1.1.6 実験に対する理論の役割

かなり複雑なモデルについても解析可能 シミュレーション

種々の機構を考えて現実によく対応するものを見つける

あるパラメーターだけを変化させて調べることができる。

計算を理論・実験と対比すべき第3の研究手段として扱っていかうという見解もある。

## 1.2 大規模な計算が行われている分野

大規模計算とはその時代の最高性能のマシンを用いて 100時間程度(人間が待てない)

- 場の理論  
格子ゲージ理論（離散化した時空でのゲージ理論） 量子モンテカルロ法  
筑波 CP-PACS 並列計算機
- 宇宙・天体物理  
銀河・星雲の進化  
偏微分方程式（連続方程式）  
常微分方程式（粒子の集まりで表す）  
万有引力 GRAPE 万有引力計算の LSI を作る（東大 ⇒ 理研）
- 電子状態計算  
原子・分子 → 分子軌道法（行列の対角化）（量子化学）  
結晶 → 密度汎関数法 (Kohn) Car-Parrinello 法で大幅な高速化が可能に
- 分子集団・スピン集団  
統計学的シミュレーション: 分子動力学法 (MD) \ モンテカルロ法 (MC)
- 流体力学  
連続体力学（建築・気象等） 偏微分方程式  
地球シミュレーター（世界最高速） 640 台のベクトルマシンの並列化
- プラズマ（核融合）

### 1.3 計算機の発展の歴史

- 第一世代  
真空管 1946 ENIAC  
1948 EDSAC（プログラム内蔵式コンピューター）
- 第二世代  
トランジスター 1958 ~

- 第三世代

集積回路 (LSI を用いたものを 3.5 世代ということもある。) 1964 ~ IBM360 (あらゆる方向 (360°) に対応できるという意味で命名されている。)

- スーパーコンピュータ 1970 年後半 ベクトル計算機 (パイプライン) CRAY-1

スカラー 中央演算装置 1 個

ベクトル (菱形の形で演算が進む)

- 並列化 1980 年代後半から 90 年代

小さいコンピューターを集める。(一個一個は速くないがたくさん集めて並べる。仕事を分ける)

♣ 年代と計算速度の図

## 1.4 数値計算の成果・意義

数値計算で一番おもしろいのは、予想されない結果が出た時

(まったく新しい研究分野ができる)

### 注意すべき点

(予想されない結果の大部分は計算の間違い) 計算の正誤の判定が重要

### 数値計算による大きな成果 (シミュレーション中心)

- Fermi-Pasta-Ulam の実験 (1953 頃)

非線形格子振動

- Alder 転移 (1957~1960)

剛体球での固体・液体相転移

- ソリトンの発見 KdV 方程式の数値解 (1963) これは完全可積分系であることが後に示された。

♣ 図

- 相関関数の長時間テイルの発見 (1970)

$$C(t) = \langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t) \rangle \quad (1.5)$$

♣ 図

- 1970 Rahman-Stillinger 水のシミュレーション
- 1985 Car-Parrinello 法  
電子状態計算の大幅な高速化 100~1000 倍
- 2002 水の結晶化 (名大 大峰グループ)  
100ns 程度の時間で結晶化 (c.f. Ar は 1ns 程度で結晶化する)

## 第2章 Fermi-Pasta-Ulam の実験

### 2.1 Fermi-Pasta-Ulam の実験

数値計算による重要な成果の代表例

Los Alamos の研究報告 No.1940(1955) Fermi の著作集 p.978

#### 2.1.1 Fermi-Pasta-Ulam の実験とは

非線形格子振動の研究 (1次元)

Fermi の意図は、エルゴード性の検証

¥ subsection エルゴード性とは

(古典) 統計力学の基本仮定 (原理)

- 等重率の仮定 (原理)

エネルギーが同じ、すべての可能な状態は、同等の確率で現れる。

- ボルツマンの関係式

$$\underbrace{S(E, V, N)}_{\text{エントロピー}} = k \ln \underbrace{W(E, V, N)}_{\text{微視的状态の数}} \quad (2.1)$$

位置  $q$  運動量  $p$  としてハミルトニアン (全エネルギー) は

$$H(q, p) = E(\text{一定})$$

$$H(q, p) = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}}_{\text{運動エネルギー}} + \underbrace{\Phi(q)}_{\text{位置エネルギー}} \quad (2.2)$$

位相空間  $\Gamma = (p, q)$

♣ 図

(準エルゴードの仮定)

ある初期条件から出発した軌道は、エネルギーが同じすべての状態を経巡る。(すべての状態の任意の近傍を通る)

### 2.1.2 エルゴード的でない例

調和振動子のような完全可積分系はエルゴード的ではない。

$$H = E_1 + E_2 = E \quad (2.3)$$

に対し  $H = E'_1 + (E - E'_1)$ , ( $E'_1 \neq E_1$ ) の状態は、完全可積分系では出現しない。

♣ 図

調和振動子からなる(連成振動系)も可積分系

### 2.1.3 研究の目的

(Fermi 等の考え) 何か非線形の相互作用を加えると、エルゴード性が満たされるのでは?

♣ 図

## 2.2 連成振動子系の数学的な記述

バネの自然の長さ 1

粒子の質量 1

バネ定数 1

とする単位系で考える。

♣ 図

釣り合いの位置からの変位を  $x_i$  とする。特に  $x_0$  (左端の壁),  $x_{N+1}$  (右端の壁) とし、 $x_0 \equiv 0, x_{N+1} \equiv 0$  と定義する。

バネが線形するとき、運動方程式は

$$\begin{aligned}\ddot{x}_n &= -(x_n - x_{n-1}) + (x_{n+1} - x_n) \\ &= x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n\end{aligned}\quad (2.4)$$

全エネルギー

$$H = \sum_n \frac{1}{2} \dot{x}_n^2 + \sum_{n=1}^{N+1} \frac{1}{2} (x_n - x_{n-1})^2 \quad (2.5)$$

$$y_m = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{n=1}^N x_n \sin\left(\frac{n\pi}{N+1}m\right) \quad (2.6)$$

と定義される基準座標を考えると

$$x_n = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{m=1}^N y_m \sin\left(\frac{m\pi}{N+1}n\right) \quad (2.7)$$

$$H = \sum_m \frac{1}{2} (\dot{y}_m^2 + \omega_m^2 y_m^2) = \sum_m \frac{1}{2} A_m^2 \omega_m^2 \quad (2.8)$$

ただし

$$\omega_m = 2 \sin \frac{m\pi}{2(N+1)}, \quad (m = 1, 2, \dots, N) \quad (2.9)$$

運動方程式は

$$\ddot{y}_m = -\omega_m^2 y_m \quad (2.10)$$

解は

$$y_m = A_m \cos(\omega_m t + \delta_m) \quad (2.11)$$



振動の一般解は

$$x_n = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{m=1}^N \sin\left(\frac{m\pi}{N+1}n\right) A_m \cos(\omega_m t + \delta_m) \quad (2.12)$$

と  $N$  個の基準座標 (固有モード) の重ね合わせで表される。

♣ モードの図

## 2.3 Fermi-Pasta-Ulam の実験

相互作用に非線形性を付け加える。

位置エネルギー

$$U(x) = \sum_n \frac{1}{2} (x_n - x_{n-1})^2 + \frac{\alpha}{3} \sum_n (x_n - x_{n-1})^3 \quad (2.13)$$

$$\text{または} + \frac{\beta}{4} \sum_n (x_n - x_{n-1})^4$$

または + 力が折れ線になる

♣ 力の図

これからは主に 3 次項の場合を考える。

$$H = \sum_n \frac{1}{2} \dot{x}_n^2 + \sum_n \frac{1}{2} (x_n - x_{n-1})^2 + \frac{\alpha}{3} \sum_n (x_n - x_{n-1})^3 \quad (2.14)$$

固有モード  $y_m$  を用いて書き直すと

$$H = \sum_m \frac{1}{2} \dot{y}_m^2 + \sum_m \frac{1}{2} \omega_m^2 y_m^2 + \frac{\alpha}{3} \sum_{k,\ell,m} A_{k,\ell,m} y_k y_\ell y_m \quad (2.15)$$

運動方程式

$$\ddot{y}_m = -\omega_m^2 y_m - \alpha \underbrace{\sum_{k,\ell} A_{k,\ell,m} y_k y_\ell}_{\text{モード間の結合}} \quad (2.16)$$

$\alpha$  が小さい (摂動と考える)

全エネルギーは各固有モードのエネルギーの和として、ほぼ表される。

$$H \simeq \sum_m \frac{1}{2} A_m^2 \omega_m^2 \quad (2.17)$$

## 2.4 Fermi-Pasta-Ulam の実験の結果

初期条件として、振動数が一番小さいモードのみを振動させた。

♣ 図

すべての振動モードの平均エネルギーは同じになる (等分配則)  $\Rightarrow$  エルゴード性を満たすと思っていたが、結果は違った。

再帰現象が観測された。

非線形を加えたのに、規則的な運動が見られた。

(非線形性の強さを4倍にすると、再帰時間は約半分)

再帰のたびにズレが増大するように見えるが、何回か繰り返すと、最初の状態に非常に近くなることもある。(超回帰)

FPU 問題の教訓 頭の中で考えているだけではわからないことがある。まず、やってみることが重要。

## 2.5 FPU の問題

線形 (可積分) + 弱い非線形

のその後の発展

### 2.5.1 エルゴード問題、カオス

(1954-1960)

#### KAM 定理

可積分系に小さな摂動を加えても、全エネルギーが小さいときには、トーラスが保たれる。(保存量がある)

♣ 図

仮定：

モード間に共鳴がない。

$$\sum_i n_i \omega_i \neq 0 \quad (2.18)$$

$N = 2^n$  の FPU 問題では満たされている。

FPU の問題点 エネルギーが低かった。計算時間が短かった。

→ 誘導現象

規則的な振る舞いが壊れて、乱雑な振る舞いとなるには、ある一定時間が必要。

♣ モードエネルギーの図

### 2.5.2 ソリトン

ソリトン 非線形項のある場合でも、減衰せずに伝わることもある。

孤立波 (solitary wave) ソリトン (soliton) が存在する。

再帰時間

$$t_R = 0.44 \frac{N^{3/2}}{\sqrt{|\alpha|B}} t_L \quad (2.19)$$

$B$  : 波の振幅

$\alpha$  : 非線形性の大きさ

$$t_L = \frac{2N}{\sqrt{\kappa/m}} = 2N : \text{長波長の波が鎖を伝わる時間} \quad (2.20)$$

ソリトンの発見

KdV 方程式の解

FPU の 3 次の場合で連続極限を求めると、KdV 方程式になる。

可積分な非線形格子 (戸田格子) の発見 (1967)

$$U(x) = \sum_{n=1}^N [e^{-b(x_n - x_{n-1})} + b(x_n - x_{n-1})] \quad (2.21)$$

$$\simeq \sum_{n=1}^N \left[ 1 + \frac{1}{2} b^2 (x_n - x_{n-1})^2 - \frac{b^3}{6} (x_n - x_{n-1})^3 + \dots \right]$$

♣ 戸田格子ポテンシャルの図

# 第3章 統計力学の分野でのシミュレーション

## 3.1 統計力学

統計力学

互いに相互作用をする多数の粒子の集まりの示す性質を調べる。

平衡状態における多粒子系の性質は初期状態によらずに決まる。

平衡値（平均値） $\langle A \rangle$

♣  $\langle A \rangle$  の時間依存の図

A 示量性の量

$$A = A_1 + A_2 \quad (3.1)$$

$$A \propto N \text{ (粒子数)}$$

$$\delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} \propto \sqrt{N} \quad (3.2)$$

$$\frac{\delta A}{\langle A \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.3)$$

粒子数が多くなると相対誤差は小さくなる。

♣  $P(A)$  の図

微視的状态（古典力学）

すべての粒子の位置と運動量が与えられている。

位相空間

$$\Gamma = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (3.4)$$

出現確率  $f(\Gamma)$  分布関数

平均は

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int d\Gamma A(\Gamma) f(\Gamma) \\ &= \int dA A \underbrace{\int d\Gamma \delta(A(\Gamma) - A) f(\Gamma)}_{A(\Gamma) \text{ が } A \text{ となる確率}} \\ &= \int dA A P(A) \end{aligned} \quad (3.5)$$

♣  $A(\Gamma) = A$  の図

## 3.2 統計力学のアンサンブル

### 3.2.1 小正準集合

$$(E, V, N) \equiv (\text{エネルギー}, \text{体積}, \text{粒子数}) \text{ が一定} \quad (3.6)$$

この条件を満たしている微視的状態の出現確率は等しい。

$$f(\Gamma) = c \delta(H(\Gamma) - E) \quad (3.7)$$

$$W = \int \delta(H(\Gamma) - E) d\Gamma \quad (3.8)$$

$$H(\Gamma) = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.9)$$

♣ 位相空間と分布関数の図

$W : (E, V, N)$  が一定の条件を満たす微視的状态の数

統計力学の基本式 (ボルツマンの関係式)

$$\underbrace{S(E, V, N)}_{\text{エントロピー}} = k \ln W(E, V, N) \quad (3.10)$$

$k$  はボルツマン定数

熱力学量                      統計力学的な表現

熱力学ポテンシャル (平衡状態の安定性を決める量)

♣  $H(\Gamma) = E$  の図

エルゴード性  $H(\Gamma) = E$  の面上のほとんどすべての点を通る。

### 3.2.2 正準集合

$(T, V, N)$  が一定 ( $T$  は温度)

$$f(\Gamma) = C e^{-\frac{H(\Gamma)}{kT}} \quad (3.11)$$

$$Z = \int e^{-\frac{H(\Gamma)}{kT}} d\Gamma \quad (3.12)$$

$$F = -kT \ln Z \quad (3.13)$$

ここで  $F$  はヘルムホルツの自由エネルギー

♣  $f(\Gamma)$  の図

### 3.3 統計力学の問題点

厳密に解けるものはほとんどない。(粒子間相互作用を考えて分配関数を求める)

#### 3.3.1 厳密に解けるもの

厳密に解けるもの: 理想気体、調和振動子系、および

格子系

- 2次元 Ising 模型 (1944 Onsager) 磁場なし?

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i<j} S_{iz} S_{jz} - \mu_B H \sum_i A_{iz} \quad (3.14)$$

♣ 格子の図

- 1次元 XY モデル (1962 桂)

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i<j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad \mathbf{S} = (S_x, S_y, 0) \quad (3.15)$$

- 2次元 6-vertex 模型 1967 Lieb  
8-vertex 模型 197? Baxter

これらは誘電体のモデルや氷のモデルとなる。

♣ 誘電体の分極と vertex モデルの図

氷モデル 許される水素結合パターン数を求める

♣ 水素結合の図



### 3.3.2 近似解法を用いる

分子場近似

Bethe 近似

近似のために示す性質が異なってしまうことがある。

イジング模型 1次元は相転移しないが、分子場近似では相転移がある。

### 3.3.3 シミュレーション

粒子配置を計算機の中で作って、統計平均を求めていく。

統計力学的なシミュレーション

## 3.4 統計力学的なシミュレーション

### 3.4.1 分子動力学法 (Molecular Dynamics (MD))

運動方程式を数値積分して粒子の動きを再現

小正準集合 ( $E, V, N$ )

### 3.4.2 モンテカルロ法

確率論的に平衡分布をつくる。

モンテカルロ法 (Monte Carlo method)(MC)

メトロポリス法

メトロポリス法はよく用いられる。

正準分布

$i$  ステップでのエネルギー  $E_i$

この配置を元に、少し変えた状態  $E_j$  を考える。

$E_j < E_i$  なら、 $i+1$  ステップ目を  $E_j$  とする。

$E_j > E_i$  の時、

$e^{-\frac{1}{kT}(E_j-E_i)}$  と  $0 \leq \xi \leq 1$  の一様乱数  $\xi$  を比べる。

$$e^{-\frac{1}{kT}(E_j-E_i)} > \xi \quad \text{なら} \quad E_{i+1} = E_i$$

$$e^{-\frac{1}{kT}(E_j-E_i)} < \xi \quad \text{なら} \quad E_{i+1} = E_j$$

とする。

満たすべき2つの条件

### 1. 詳細釣り合い

平衡状態で  $i \rightarrow j$  へ変わる確率と  $j \leftarrow i$  へ変わる確率が等しい。

$$T_{ji}P_i = T_{ji}e^{-\frac{E_i}{kT}} = T_{ij}e^{-\frac{E_j}{kT}} = T_{ij}P_j \quad (3.16)$$

### 2. エルゴード性

1つの状態から、すべての状態へ移ることが可能

## 3.4.3 シミュレーションの制約

### 1. 体系の大きさ

有限の大きさでしかできない。

境界の存在は、周期境界条件で除くことができる。

$10^3 = 1000$  個の格子点のうち、内側にあるものは  $8^3 = 512$  しかない。

♣ 図

本当に  $N \rightarrow \infty$  の性質を導き出すには、大きさの異なる系でのシミュレーションから  $N \rightarrow \infty$  の漸近の仕方を求める。

(有限サイズ・スケーリング法)

臨界現象では相関の長さが臨界点で発散する。

♣ 相関長  $\xi$  のサイズ依存性の図

一次相転移なら、数百個でもかなりよい結果。

## 2. シミュレーションの計算の長さ

MD → 時間

MC → ステップ数

平衡に達しているか、  
再現性はあるか、  
統計誤差が小さくなっているか、

## ♣ 物理量の平均の時間変化の図

## エネルギーと熱容量

$$E = \langle H \rangle$$

$$C_V = \frac{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle}{NkT^2} \quad (3.17)$$

ゆらぎから熱容量が求まる。

## ♣ ゆらぎの図

信頼できる統計平均を得るために必要な計算ステップの目安

平均 1000 ~ 5000 ステップ

ゆらぎで決まる量 (比熱など) 単純平均の約 10 倍

ゆらぎの相関

$$\int \langle \delta A(t) \delta A(j + \tau) \rangle d\tau \quad (3.18)$$

から、輸送係数、拡散係数、粘性係数が求まる。単純平均の約 100 倍の計算ステップが必要。

## 3. シミュレーションに用いたモデルの精度

磁性体 → ハイゼンベルグスピン、イジングスピン、その他  
相互作用のカットオフ距離

LJ

$$\phi(r) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (3.19)$$

♣ LJ ポテンシャルとカットオフの図

♣ 計算時間と系の大きさの図

## 第4章 運動方程式

MD シミュレーションでは、運動方程式を数値積分して、粒子の動きを再現していく。この章では、運動方程式の持っている性質に注目する。

### 4.1 運動方程式の定式化

#### 4.1.1 Newton の運動方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (4.1)$$

2 階常微分方程式

#### 4.1.2 ラグランジュ形式

$$L = K - \Phi = \sum_i \frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2 - \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad (4.2)$$

作用

$$S = \int L dt = \int L(\dot{\mathbf{r}}, \mathbf{r}, t) dt \quad (4.3)$$

作用が一番小さくなる経路（運動）が実現する。

（最小作用の原理）

$$\begin{aligned} \delta S &= (S + \delta S) - S = \int \delta L dt \\ &= \int \left( \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} \cdot \delta \mathbf{r} + \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \cdot \delta \dot{\mathbf{r}} \right) dt \\ &= \int \left( \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \right) \cdot \delta \mathbf{r} dt = 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

でなければならない。これよりラグランジュの運動方程式

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} \quad (4.5)$$

が導かれ、これはニュートンの運動方程式を与える。

### 4.1.3 ハミルトン形式

$r_i$  のかわりに  $q_i$  と表す。

運動量

$$\mathbf{p}_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{q}}_i}, \quad (\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{q}}_i) \quad (4.6)$$

ハミルトニアンは Legendre 変換を行って得られる。

$$\begin{aligned} H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &= \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{q}}_i - L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) \\ &= \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} - \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \Phi(\mathbf{q}) \\ &= \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \Phi(\mathbf{q}) = E \text{ (全エネルギー)} \end{aligned} \quad (4.7)$$

正準方程式は

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad \rightarrow \quad \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} \quad \rightarrow \quad \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}_i} \end{aligned} \quad (4.8)$$

であり、これより Newton の方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{q}_i}{dt^2} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}_i}$$

が導かれる。

## 4.2 シンプレクティック形式

位相空間のベクトル  $\Gamma$  およびハミルトニアン  $H$  の微分を用いると

$$\Gamma = \begin{pmatrix} \mathbf{q}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{q}_N \\ \mathbf{p}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{p}_N \end{pmatrix}, \quad \frac{\partial H}{\partial \Gamma} = \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_N} \\ \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_N} \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

正準方程式は

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 & \cdots & \\ 0 & & & 0 & 0 & 0 & & \\ 0 & & & 0 & 0 & 0 & & 1 \\ -1 & 0 & & & & & & \\ 0 & -1 & \cdots & & & & & \\ & & & & & & & -1 \end{pmatrix}}_{=J} \frac{\partial H}{\partial \Gamma} \quad (4.10)$$

と表される。

これはシンプレクティック形式による表現となっている。この表現を用いて、エネルギーの時間変化を表すと

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \left( \frac{\partial H}{\partial \Gamma} \right)^t \frac{d\Gamma}{dt} = \left( \frac{\partial H}{\partial \Gamma} \right)^t J \frac{\partial H}{\partial \Gamma} \\ &= \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}, \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \right) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \\ \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \end{pmatrix} = \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}, \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \right) \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \\ -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \end{pmatrix} = 0 \end{aligned} \quad (4.11)$$

となる。

## 4.3 力学方程式の持つ性質

### 1. 時間反転対称性

$$(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0) \xrightarrow{\text{時間発展}} (\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) \xrightarrow{\text{時間反転}} (\mathbf{q}(t), -\mathbf{p}(t)) \xrightarrow{-t \text{ 方向へ時間発展}} (\mathbf{q}_0, -\mathbf{p}_0) \quad (4.12)$$

## ♣ 図

2. エネルギー保存
3. シンプレクティック性の保存 (位相空間の体積保存)

## 4.4 Liouville の定理

連続方程式

確率分布  $f(\Gamma)$ 

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot (\dot{\Gamma} f) = 0 \quad (4.13)$$

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\Gamma} \cdot \frac{\partial f}{\partial \Gamma} \quad (4.14)$$

## ♣ 説明の図

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\Gamma} \cdot \frac{\partial f}{\partial \Gamma} + \left( \frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot \dot{\Gamma} \right) f = 0 \quad (4.15)$$

$$\frac{df}{dt} = - \left( \frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot \dot{\Gamma} \right) f \quad (4.16)$$

正準方程式に従うときには

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot \dot{\Gamma} &= \sum_i \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) \\ &= \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0 \\ \frac{df}{dt} &= - \left( \frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot \dot{\Gamma} \right) f = 0 \end{aligned} \quad (4.17)$$



# 第5章 常微分方程式の初期値問題の数値解法

## 5.1 数値解法の分類

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (5.1)$$

$t = t_0$  での  $\mathbf{r}_i(t_0)$ ,  $\mathbf{v}_i(t_0)$  から  $\mathbf{r}_i(t)$ ,  $\mathbf{v}_i(t)$  を求める。

変数を

$$\mathbf{y} = (y_1(t), y_2(t), \dots) \quad (5.2)$$

として一階の常微分方程式系

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{y}, t) \quad (5.3)$$

を考える。正準方程式はこのように表されている。

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \quad \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i$$

時間  $t$  について連続的に求めることは難しいので、刻み  $\Delta t$  ごとの時刻  $t_n = n\Delta t$  での値を差分法を用いて求めていく。

### ♣ 時間刻みの図

時間  $t_n = n\Delta t$  での変数を

$$\mathbf{y}_n = \mathbf{y}(t_n) \quad (5.4)$$

のように略記して表す。

$$\mathbf{y}_{n+1} = G(\mathbf{y}_{n+1}, \mathbf{y}_n, \mathbf{y}_{n-1}, \dots) \quad (5.5)$$

$G$  が  $\mathbf{y}_{n+1}$  を含まないとき 陽的 (explicit) な方法で簡単

$G$  が  $\mathbf{y}_{n+1}$  を含むとき 陰的 (implicit) な解法 複雑であるが利点を持つときもある。

どれだけ過去のデータが必要か (段数)

$$\mathbf{y}_{n+1} = G(\mathbf{y}_{n+1}, \mathbf{y}_n), \quad \mathbf{y}_n \text{ と 1 つだけ} \quad \text{一段階法} \quad (5.6)$$

$$\mathbf{y}_{n+1} = G(\mathbf{y}_{n+1}, \underbrace{\mathbf{y}_n, \dots, \mathbf{y}_{n-k+1}}_{k \text{ 個}}), \quad k \text{ 段解法} \quad (5.7)$$

多段階 (過去のデータ) の代わりに、 $t_n$  での高階の微分

$$\mathbf{y}_n, \mathbf{y}'_n, \mathbf{y}''_n, \dots \quad (5.8)$$

を用いるとき、多値法とよぶ。両方用いる方法もある。

## 5.2 数値積分法を選ぶ基準

- 精度 正しい解にどれ位近いか?

$$\mathbf{y}(t) - \mathbf{y}_n \simeq O((\Delta t)^k) \quad (5.9)$$

誤差の次数  $k$

- 安定性 正しい解が得られる範囲
- 簡便さ
- 計算時間 (積分にかかる時間ではない) シミュレーションの1ステップで何回力の計算が必要か。(普通はほとんどの CPU は力の計算に費やされる)

## 5.3 主な数値積分法の比較

評価?    積分法                      段数                      1ステップの                      self-start                      精度

			力の計算回数	できるか	$(\Delta t)^k$
×	Euler 法	1 段階	1 回		1
△	Runge-Kutta 法	1 段階	4 回		4
	中心差分法 (Verlet 法)	2 段階	1 回	×	2
	予測子・修正子法 (Gear 法)	多値法 (6)	2 回 (1 回でも)	×	5

## 5.4 計算誤差

計算の方法に由来する誤差 切断誤差 (truncation error)

計算機の中での計算精度に由来する誤差 丸めの誤差 (round-off error)

単精度実数 32 ビット

♣ 図

♣ 誤差と  $\Delta t$  の図

## 5.5 テスト方程式

数値積分法の評価は

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x \quad (5.10)$$

で考えればよい。(テスト方程式)

$\lambda > 0$  微生物の増殖

$\lambda < 0$  放射性元素の自然崩壊

解の安定性を議論する。

一般に

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) \quad (5.11)$$

これの解を  $\mathbf{x}_0(t)$  とする。

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0(t) + \underbrace{\delta\mathbf{x}(t)}_{\text{誤差}} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{x}}{dt} &= \frac{d\mathbf{x}_0}{dt} + \frac{d(\delta\mathbf{x})}{dt} \\ &= \mathbf{f}(\mathbf{x}_0(t) + \delta\mathbf{x}(t), t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}_0, t) + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}_0} \cdot \delta\mathbf{x} + \dots \end{aligned} \quad (5.13)$$

より、

$$\frac{d(\delta\mathbf{x})}{dt} = \left. \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} \delta\mathbf{x} + \dots \quad (5.14)$$

$\delta\mathbf{x}$  は小さいとして高次の項を無視する。

さらに  $\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}_0}$  を対角化すると

$$\frac{d\delta x_i}{dt} = \lambda_i \delta x_i \quad (5.15)$$

となる。

テスト方程式

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x \quad (5.16)$$

の解

$$\frac{dx}{x} = \lambda dt \quad \rightarrow \quad \ln x = \lambda t + c \quad \rightarrow \quad x = C e^{\lambda t} \quad (5.17)$$

$\lambda > 0$  で増大、 $\lambda < 0$  で減少

## 5.6 差分法による解法

### 5.6.1 Euler 法

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \dot{x}(t)\Delta t + \ddot{x}(t)\frac{(\Delta t)^2}{2!} + \dots \quad (5.18)$$

テイラー展開の2項目までで  $\dot{x}$  を近似する。

$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t} \\ \frac{dx}{dt} = f(x, t) &\rightarrow \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t} = f(x(t), t) \end{aligned}$$

より、Euler 法

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta t f(x(t), t) \quad (5.19)$$

を得る。

♣ 図

$$x_{n+1} = x_n + \Delta t f(x_n, t) \quad (5.20)$$

テスト方程式の場合

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_n + \Delta t \lambda x_n = (1 + \lambda \Delta t)x_n \\ x_n &= (1 + \lambda \Delta t)^n x_0 \end{aligned} \quad (5.21)$$

解の収束性

$t = n\Delta t$  の時、 $\Delta t \rightarrow 0$  の極限で正しい解に近づくか？

Euler 法では ok

$$\begin{aligned}
 \epsilon_n &= (1 + \lambda\Delta t)^n x_0 - e^{\lambda t} x_0 \\
 &= (1 + \lambda\Delta t)^{t/\Delta t} x_0 - e^{\lambda t} x_0 \\
 1 + \lambda\Delta t &= 1 + \lambda\Delta t + \frac{1}{2!}(\lambda\Delta t)^2 + \dots - \frac{1}{2!}(\lambda\Delta t)^2 - \dots \\
 &= e^{\lambda\Delta t} - \frac{1}{2!}(\lambda\Delta t)^2 - \dots \\
 (1 + \lambda\Delta t)^{t/\Delta t} &= \left( e^{\lambda\Delta t} - \frac{1}{2!}(\lambda\Delta t)^2 - \dots \right)^{t/\Delta t} \\
 &= e^{\lambda t} \left( 1 - \frac{1}{2!}(\lambda\Delta t)^2 e^{-\lambda\Delta t} - \dots \right)^{t/\Delta t}
 \end{aligned}$$

これより、誤差は

$$\begin{aligned}
 \epsilon_n &= e^{\lambda t} x_0 \left[ \left( 1 - \frac{1}{2!}(\lambda\Delta t)^2 e^{-\lambda\Delta t} - \dots \right)^{t/\Delta t} - 1 \right] \\
 &= e^{\lambda t} x_0 \left[ -\frac{1}{2!}(\lambda\Delta t)^2 e^{-\lambda\Delta t} \frac{t}{\Delta t} + \dots \right] \\
 &= e^{\lambda t} x_0 \left( -\frac{1}{2} \lambda^2 \Delta t e^{-\lambda\Delta t} + \dots \right) \tag{5.22}
 \end{aligned}$$

これより、 $\Delta t \rightarrow 0$  で  $\epsilon_n \rightarrow 0$  となる。

☒

一般的には

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t) \tag{5.23}$$

に対して、リプシッツ条件

$$|f(x, t) - f(y, t)| < L|x - y| \tag{5.24}$$

(ここで  $L$  は定数) を満たしていると、 $\Delta t \rightarrow 0$  で正しい解に収束する。 $f$  が微分可能ならば ok

だめな例  $f$  に飛びがある。 連続でもだめなことがある。

## 解の安定性

$$\begin{aligned}
\epsilon_{n+1} &= x_{n+1} - x(t + \Delta t) \\
\epsilon_n &= x_n - x(t) \\
\epsilon_{n+1} &= \epsilon_n + (x_{n+1} - x_n) - (x(t + \Delta t) - x(t)) \\
&= \epsilon_n + \lambda \Delta t x_n - \int_t^{t+\Delta t} \frac{dx}{dt'} dt', \quad \left( \frac{dx}{dt} = \lambda x \text{ を代入} \right) \\
&= \epsilon_n + \lambda \Delta t x_n - \lambda \int_t^{t+\Delta t} x(t') dt' \\
&= \epsilon_n + \lambda \int_0^{\Delta t} (x_n - x(t+t')) dt' \\
&\quad x(t+t') = x(t) + x'(t)t' + \frac{1}{2}x''(t)t'^2 + \dots \text{より} \\
&= \epsilon_n + \lambda \epsilon_n \Delta t - \lambda x'(t) \frac{(\Delta t)^2}{2} + \dots \\
&= (1 + \lambda \Delta t) \epsilon_n + O((\Delta t)^2) \tag{5.25}
\end{aligned}$$

## すなわち

$$\epsilon_{n+1} \simeq (1 + \lambda \Delta t) \epsilon_n \tag{5.26}$$

$$\begin{aligned}
|1 + \lambda \Delta t| > 1 & \quad \text{誤差は増加} \\
|1 + \lambda \Delta t| < 1 & \quad \text{誤差は減少} \leftarrow \text{絶対安定}
\end{aligned}$$

## 多変数の場合

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) \tag{5.27}$$

$$\epsilon_{n+1} = \left( 1 + \Delta t \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}_0} \right) \epsilon_n + O((\Delta t)^2) \tag{5.28}$$

$1 + \Delta t \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}_0}$  の固有値  $\lambda_i$  のすべてが  $|\lambda_i| < 1$  ならば安定

♣ Euler 法の時  $|1 + \Delta t \lambda| < 1$  の図

## 相対的な安定性

近似解と解析解が同程度のふるまい、すなわち

$$\frac{x_n - x(t)}{x(t)} \quad \text{が} \quad t \rightarrow \infty \quad \text{でも有界} \quad (5.29)$$

Euler 法でテスト方程式の場合

$$\begin{aligned} \frac{(1 + \lambda\Delta t)^{t/\Delta t} - e^{\lambda t}}{e^{\lambda t}} &= e^{-\lambda t} (1 + \lambda\Delta t)^{t/\Delta t} - 1 \\ &= e^{-\frac{1}{2}\lambda^2 \Delta t + \frac{t}{3}\lambda^3 (\Delta t)^2} - 1 \end{aligned} \quad (5.30)$$

$e^{\lambda t}$  の発散が  $(1 + \lambda\Delta t)^{t/\Delta t}$  より強いと ok

$$\begin{aligned} |1 + \lambda\Delta t| &< |e^{\lambda\Delta t}| \\ \lambda\Delta t &= x + iy \\ \sqrt{(1+x)^2 + y^2} &< e^x \end{aligned} \quad (5.31)$$

現実的な解の良さの目安

$$|e^{(\lambda-\epsilon)t}| < (1 + \lambda\Delta t)^{t/\Delta t} < |e^{\lambda t} e^{\epsilon t}| \quad (5.32)$$

♣ 図

### 5.6.2 Euler 法で調和振動子の運動方程式を解く

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} &= p, & \frac{dp}{dt} &= -q \\ \frac{q_{n+1} - q_n}{\Delta t} &= p_n, & \frac{p_{n+1} - p_n}{\Delta t} &= -q_n \\ \begin{pmatrix} q_{n+1} \\ p_{n+1} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & \Delta t \\ -\Delta t & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_n \\ p_n \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} q_{n+1} \\ p_{n+1} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & \Delta t \\ -\Delta t & 1 \end{pmatrix}^n \begin{pmatrix} q_0 \\ p_0 \end{pmatrix} \\ &= (1 + (\Delta t)^2)^{n/2} \begin{pmatrix} \cos n\theta & \sin n\theta \\ -\sin n\theta & \cos n\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_0 \\ p_0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.33)$$



ただし、 $\tan \theta = \Delta t$

$$\theta = \Delta t - \frac{1}{3}(\Delta t)^3 + \frac{1}{5}(\Delta t)^5 - \dots$$

$$\begin{aligned} \det \begin{pmatrix} 1 - \lambda & \Delta t \\ -\Delta t & 1 - \lambda \end{pmatrix} &= 0 \\ (1 - \lambda)^2 + (\Delta t)^2 &= 0 \\ \lambda &= 1 \pm i\Delta t = \sqrt{1 + (\Delta t)^2} e^{\pm i\theta} \end{aligned} \quad (5.34)$$

♣ エネルギー増加の図

### 5.6.3 逆オイラー法

差分を  $t + \Delta t$  から行う。

$$\begin{aligned} x(t) &= x(t + \Delta t - \Delta t) \\ &= x(t + \Delta t) - x'|_{t+\Delta t} \Delta t + \dots \\ x(t + \Delta t) &= x(t) + x'(t + \Delta t) \Delta t = x(t) + f(t + \Delta t, t + \Delta t) \Delta t \\ x_{n+1} &= x_n + f(x_{n+1}, t + \Delta t) \Delta t, \quad \text{陰解法} \end{aligned} \quad (5.35)$$

テスト方程式  $\frac{dx}{dt} = \lambda x$

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_n + \lambda x_{n+1} \Delta t \\ x_{n+1} &= \frac{1}{1 - \lambda \Delta t} x_n = \frac{1}{(1 - \lambda \Delta t)^n} x_0 \end{aligned} \quad (5.36)$$

誤差はオイラー法と同程度

絶対安定領域  $\left| \frac{1}{1 - \lambda \Delta t} \right| < 1$

♣ 絶対安定領域の図

陰解法では安定領域が広がる。

解くことが難しくなる。

調和振動子を解くと、全エネルギーは 0 に近づいていく。

#### 5.6.4 シンプレクティック解法

$$\frac{dq}{dt} = p, \quad \frac{dp}{dq} = -q \quad (5.37)$$

の一方をオイラー法で、他方を逆オイラー法で解く。

$$\frac{q_{n+1} - q_n}{\Delta t} = p_n, \quad \frac{p_{n+1} - p_n}{\Delta t} = -q_{n+1}$$

$$q_{n+1} = q_n + p_n \Delta t$$

$$\begin{aligned} p_{n+1} &= p_n - q_{n+1} \Delta t = p_n - (q_n + p_n \Delta t) \Delta t \\ &= p_n - q_n \Delta t - p_n (\Delta t)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} q_{n+1} \\ p_{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \Delta t \\ -\Delta t & 1 - (\Delta t)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_n \\ p_n \end{pmatrix}$$

$$\det \begin{pmatrix} 1 & \Delta t \\ -\Delta t & 1 - (\Delta t)^2 \end{pmatrix} = 0$$

$$(1 - \lambda)^2 - (\Delta t)^2(1 - \lambda) + (\Delta t)^2 = 0$$

$$\lambda^2 - (2 - (\Delta t)^2)\lambda + 1 = 0$$

$$\lambda = \left(1 - \frac{1}{2}(\Delta t)^2\right) \pm i\Delta t \sqrt{1 - \frac{(\Delta t)^2}{4}}$$

$$\cos \theta = 1 - \frac{(\Delta t)^2}{2}, \quad \sin \left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{\Delta t}{2}$$

$$\lambda = \cos \theta \pm i \sin \theta = e^{\pm i\theta}, \quad |\lambda| = 1 \quad (5.38)$$

$$A = q_n^2 + \Delta t q_n p_n + (1 - (\Delta t)^2) p_n^2 = q_0^2 + \Delta t q_0 p_0 + (1 - (\Delta t)^2) p_0^2 \quad (5.39)$$

は保存量になっている。

♣ 位相空間での軌道の図

エネルギーの値は、ほぼ一定値に保たれる。

♣ エネルギーの図

力学方程式の持つ対称性を保持したシンプレクティック解法の例

### 5.6.5 不安定な数値積分法の例 (良くない例)

オイラー法では、 $\frac{dx}{dt}$  を  $\frac{x_{n+1} - x_n}{\Delta t}$  で近似した。誤差は  $\frac{1}{2}x''(\Delta t)$   
 2ステップ法では、 $\frac{dx}{dt}$  を  $\frac{x_{n+1} - x_{n-1}}{2\Delta t}$  で近似する。誤差は  $\frac{1}{6}x'''(\Delta t)^2$   
 2ステップ法は一見良さそうに見えるが、テスト方程式で考えると

$$\begin{aligned}\frac{x_{n+1} - x_{n-1}}{2\Delta t} &= \lambda x_n \\ x_{n+1} &= x_{n-1} + 2\lambda\Delta t x_n\end{aligned}\tag{5.40}$$

$x_0, x_1$  または  $x_0, x'_0$  の2つの値を与えて計算する。

$$x_{n+1} - 2\lambda\Delta t x_n - x_{n-1} = 0\tag{5.41}$$

で  $x_n = \alpha^n$  の形の解を考える。

$$\begin{aligned}\alpha^2 - 2\lambda\Delta t\alpha - 1 &= 0 \\ \alpha_{\pm} &= \lambda\Delta t \pm \sqrt{1 + (\lambda\Delta t)^2} \\ x_n &= A\alpha_+^n + B\alpha_-^n\end{aligned}\tag{5.42}$$

$|\alpha_{\pm}| < 1$  ならば安定、しかし  $\alpha_+\alpha_- = -1$  であるから、 $\alpha_+, \alpha_-$  のどちらかは絶対値が1より大きい。すなわち、絶対安定領域がない。

♣ 図

## 5.7 Runge-Kutta 法

### 5.7.1 一般的な Runge-Kutta 法

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (5.43)$$

一般的な Runge-Kutta 法  $p$  次の方法

逐次に  $k_i$  を決める。

$$\begin{aligned} k_i &= \Delta x f(x_n, y_n) \\ k_j &= \Delta x f(x_n + \nu_j \Delta t, y_n + \mu_j k_{j-1}) \\ y_{n+1} &= y_n + \alpha_1 k_1 + \alpha_2 k_2 + \cdots + \alpha_p k_p \end{aligned} \quad (5.44)$$

$\alpha_1, \dots, \alpha_p, \nu_1, \dots, \nu_p, \mu_1, \dots, \mu_p$  は計算精度ができるだけ良くなるように決める。(ただし、 $f$  の形にはよらないこと)

テイラー展開のどの次数まで一致させることができるか。

1ステップでの誤差

ある一定時間までの誤差  $(\Delta t)^k$

次数 $p$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
計算の精度 $k$	1	2	3	4	4	5	6	6	7	7

$p = k = 4$  は古典的な Runge-Kutta 法

### 5.7.2 古典的な Runge-Kutta 法

$p = 4$

$$\begin{aligned} \alpha_1 = \alpha_4 &= \frac{1}{6}, & \alpha_2 = \alpha_3 &= \frac{1}{3} \\ \nu_2 = \nu_3 &= \frac{1}{2}, & \nu_4 &= 1, & \mu_2 = \mu_3 &= \frac{1}{2}, & \mu_4 &= 1 \end{aligned} \quad (5.45)$$

の場合、古典的な Runge-Kutta 法という。

$$\begin{aligned}
 k_1 &= \Delta x f(x_n, y_n) \\
 k_2 &= \Delta x f\left(x_n + \frac{1}{2}\Delta x, y_n + \frac{1}{2}k_1\right) \\
 k_3 &= \Delta x f\left(x_n + \frac{1}{2}\Delta x, y_n + \frac{1}{2}k_2\right) \\
 k_4 &= \Delta x f(x_n + \Delta x, y_n + k_3) \\
 y_{n+1} &= y_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)
 \end{aligned} \tag{5.46}$$

♣ 図

$f(x, y)$  が  $y$  を含まない場合、シンプソンの  $\frac{1}{3}$  公式と同じ

### 5.7.3 1 次の Runge-Kutta 法 = オイラー法

### 5.7.4 2 次の Runge-Kutta 法

$$\begin{aligned}
 y_{n+1} &= y_n + \alpha_1 \underbrace{\Delta x f(x_n, y_n)}_{=k_1} + \alpha_2 \underbrace{\Delta x f(x_n + \nu_2 \Delta x, y_n + \mu_2 k_1)}_{=k_2} \\
 \frac{dy}{dx} &= f(x, y) \\
 \frac{d^2 y}{dx^2} &= \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dx} = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} f \\
 \frac{d^3 y}{dx^3} &= \frac{d}{dx} 8f_x + f_y f = f_{xx} + f_{xy} f + f_{yy} f^2 + f_y^2 f \\
 &= y_n + \alpha_1 \Delta x f(x_n, y_n) + \alpha_2 \Delta x \left( f(x_n, y_n) + f_x \nu_2 \Delta x \right. \\
 &\quad \left. + f_y \mu_2 k_1 + \frac{1}{2} f_{xx} (\nu_2 \Delta x)^2 + f_{xy} \nu_2 \Delta x \mu_2 k_1 + \frac{1}{2} f_{yy} (\mu_2 k_1)^2 + \dots \right) + \dots \\
 &= y_n + (\alpha_1 + \alpha_2) \Delta x f + (\Delta x)^2 \alpha_2 (f_x \nu_2 + f_y \mu_2 f) \\
 &\quad + \frac{1}{2} (\Delta x)^3 \alpha_2 (f_{xx} \nu_2^2 + 2f_{xy} \nu_2 \mu_2 f + f_{yy} \mu_2^2 f^2) + \dots
 \end{aligned} \tag{5.47}$$

正しい展開

$$y_{n+1} = y_n + \Delta x f + \frac{(\Delta x)^2}{2}(f_x + f_y f) + \frac{(\Delta x)^3}{6}(f_{xx} + f_{xy} f + f_{yy} f^2 + f_y^2 f) + \dots \quad (5.48)$$

より、

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1, \quad \alpha_2 \nu_2 = \frac{1}{2}, \quad \alpha_2 \mu_2 = \frac{1}{2} \quad (5.49)$$

$(\Delta x)^2$  の項まで正しい。

$$\alpha_1 = 1 - \alpha_2, \quad \nu_2 = \mu_2 = \frac{1}{2\alpha_2} \quad (5.50)$$

任意のパラメター  $\alpha_2$  を持つ。

$\alpha_2 = \frac{1}{2}$  にすると、単純 Runge-Kutta 法

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{2} \Delta x [f(x_n, y_n) + f(x_n + \Delta x, y_n + \Delta x f(x_n, y_n))] \quad (5.51)$$

♣ 図

$\alpha_2 = 1$  にすると、オイラー・コーシー法

$$y_{n+1} = y_n + \Delta x f \left( x_n + \frac{1}{2} \Delta x, y_n + \frac{1}{2} \Delta x f(x_n, y_n) \right) \quad (5.52)$$

♣ 図

### 5.7.5 Runge-Kutta 法の絶対安定領域

$\frac{dy}{dx} = y$  を古典的 Runge-Kutta 法で解いて見る。初期条件を  $x = 0, y = 1$  とする。厳密解は  $y = e^x$

$$\begin{aligned}
k_1 &= \Delta x \cdot 1 = \Delta x \\
k_2 &= \Delta x f\left(x_n + \frac{1}{2}\Delta x, y_n + \frac{1}{2}k_1\right) = \Delta x \left(1 + \frac{\Delta x}{2}\right) \\
k_3 &= \Delta x \left(1 + \frac{1}{2}\Delta x \left(1 + \frac{\Delta x}{2}\right)\right) \\
k_4 &= \Delta x(1 + k_3) = \Delta x \left(1 + \Delta x + \frac{1}{2}(\Delta x)^2 + \frac{1}{4}(\Delta x)^3\right)
\end{aligned} \tag{5.53}$$

これより

$$\begin{aligned}
y_1 &= y_0 + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \\
&= 1 + \frac{1}{6} \left[ \Delta x + 2\Delta x \left(1 + \frac{\Delta x}{2}\right) + 2\Delta x \left(1 + \frac{\Delta x}{2} + \frac{(\Delta x)^2}{4}\right) \right. \\
&\quad \left. + \Delta x \left(1 + \Delta x + \frac{(\Delta x)^2}{2} + \frac{(\Delta x)^3}{4}\right) \right] \\
&= 1 + \Delta x + \frac{1}{2}(\Delta x)^2 + \frac{1}{6}(\Delta x)^3 + \frac{1}{24}(\Delta x)^4
\end{aligned} \tag{5.54}$$

また、直ちに

$$y_{n+1} = y_n \left(1 + \Delta x + \frac{1}{2!}(\Delta x)^2 + \frac{1}{3!}(\Delta x)^3 + \frac{1}{4!}(\Delta x)^4\right) \tag{5.55}$$

となることがわかる。したがって、絶対安定領域は

$$\left|1 + \Delta x + \frac{1}{2!}(\Delta x)^2 + \frac{1}{3!}(\Delta x)^3 + \frac{1}{4!}(\Delta x)^4\right| < 1 \tag{5.56}$$

♣ R-K 法の安定領域の図

Runge-Kutta 法は次数を大きくすると絶対安定領域が大きくなる。

4 次の Runge-Kutta 法

1 ステップでの誤差  $(\Delta x)^5$  (local error)

$x = n\Delta x$  までの誤差  $(\Delta x)^4$  (global error)

### 5.7.6 Runge-Kutta 法の特徴

- 安定性が良い。
- 手順が簡単（微分がいらぬ。）
- ある時点から計算が開始できる。（self-start）
- 汎用的

一般的な数値計算には Runge-Kutta 法が用いられる。

### 5.7.7 MD での問題点

- 1ステップの計算に4回の力の計算が必要  
（力が簡単な場合を除いて用いられない。）
- 力学的な性質は保持しない。例えば調和振動子でエネルギーが減少していく。

## 5.8 予測子・修正子法

(Predictor-Corrector 法) または Gear 法という。

MD 法では Nordsieck が考えた。

Nordsieck, Math. Comp.16, 22(1962)

Gear が2階微分方程式に拡張した。

Gear: Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, Prentice Hall (1971)

### 5.8.1 予測子・修正子法とは

多値法、すなわち  $\frac{dx}{dt} = f(x, t)$  を  $x(t), x'(t), \dots, x^{(k)}(t)$  を用いる。



予測 (有限項数のテイラー展開)

$$\mathbf{X}^P(t + \Delta t) = P\mathbf{X}(t) \tag{5.57}$$

$$\mathbf{X}(t) = \begin{pmatrix} x(t) \\ \frac{1}{1!}x^{(1)}(\Delta t)^1 \\ \frac{1}{2!}x^{(2)}(\Delta t)^2 \\ \vdots \\ \frac{1}{k!}x^{(k)}(\Delta t)^k \end{pmatrix}, \quad P = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & \dots \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 6 & 10 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 4 & 10 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 5 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \dots \\ \vdots & & & & & & \dots \\ 0 & & & & & & \dots \end{pmatrix}$$

ここで、行列  $P$  の成分は  $P_{ij} = {}_{j-1}C_{i-1}, (j \geq i), P_{ij} = 0(j < i)$

有限項なので

$$x^{P(1)}(t + \Delta t) \quad \text{と} \quad f(x^P(t + \Delta t), t + \Delta t) \tag{5.58}$$

は同じにならない。これが一致するように修正する。

$$\delta = \Delta t [f(x^P(t + \Delta t), t + \Delta t) - x^{P(1)}(t + \Delta t)]$$

$$\mathbf{X}(t + \Delta t) = \mathbf{X}^P(t + \Delta t) + \delta\mathbf{C} \tag{5.59}$$

ここで

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ \vdots \\ C_k \end{pmatrix} \tag{5.60}$$

は定数で解ができるだけ安定で、かつ、精度が高くなるように決めた。

### 1 階微分方程式

	$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
3 項	$\frac{5}{12}$	1	$\frac{1}{2}$			
4 項	$\frac{3}{8}$	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{6}$		
5 項	$\frac{251}{750}$	1	$\frac{11}{12}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{24}$	
6 項	$\frac{95}{288}$	1	$\frac{25}{24}$	$\frac{35}{72}$	$\frac{5}{48}$	$\frac{1}{120}$

## 2階微分方程式

	$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$
4項	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$	1	$\frac{1}{3}$			
5項	$\frac{19}{120}$	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{12}$		
6項	$\frac{3}{20}$	$\frac{251}{360}$	1	$\frac{11}{18}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{60}$	
7項	$\frac{863}{6048}$	$\frac{665}{1008}$	1	$\frac{25}{36}$	$\frac{35}{144}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{360}$

## 一回微分で3項の場合

$$X_n = x(n\Delta t), \quad Y_n = \Delta t x'(n\Delta t), \quad Z_n = \frac{(\Delta t)^2}{2} x''(n\Delta t) \quad (5.61)$$

とおく。予測して修正すると

$$\begin{aligned} X_{n+1} &= X_n + Y_n + Z_n + \overbrace{C_1}^{C_0 \text{に相当}} \delta \\ Y_{n+1} &= Y_n + 2Z_n + C_2 \delta \\ Z_{n+1} &= Z_n + C_3 \delta \\ \delta &= \Delta t f(\underbrace{X_n + Y_n + Z_n}_{x^P(t+\Delta t)}, t + \Delta t) - \underbrace{(Y_n + 2Z_n)}_{=\Delta t x^{P1}(t+\Delta t)} \end{aligned} \quad (5.62)$$

$C_2 = 1.0$  とする。

誤差の発展

$$\delta X_{n+1} = \delta X_n + \delta Y_n + \delta Z_n + C_1 (p\delta X_{n+1} - \delta Y_n - 2\delta Z_n) \quad (5.63)$$

ここで  $p = \Delta t \frac{\partial f}{\partial X_{n+1}}$

$$\begin{aligned} \delta Y_{n+1} &= \delta Y_n + 2\delta Z_n + \underbrace{C_2}_{=1} (p\delta X_{n+1} - \delta Y_n - 2\delta Z_n) = p\delta X_{n+1} (\simeq p\delta X_n) \\ \delta Z_{n+1} &= \delta Z_n + C_3 (p\delta X_{n+1} - \delta Y_n - 2\delta Z_n) \end{aligned} \quad (5.64)$$

$\delta Y_n = p\delta X_n$  と考えて  $\delta Y_n$  を消去する。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \delta X_{n+1} \\ \delta Z_{n+1} \end{pmatrix} &= A \begin{pmatrix} \delta X_n \\ \delta Z_n \end{pmatrix} \\ A &= \begin{pmatrix} 1 + \frac{p}{1-C_1 p} & 1 + \frac{C_1(p-2)}{1-C_1 p} \\ \frac{C_3 p^2}{1-C_1 p} & 1 + \frac{C_3(p-2)}{1-C_1 p} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.65)$$

この行列の固有値を求めると、1つは  $e^p = \exp(\Delta t \frac{\partial f}{\partial x})$  に近いものになる。その他の根  $\lambda_i$  は、すべて  $|\lambda_i| < 1$  ならば安定。

$$\det(A - \lambda E) = \det \begin{pmatrix} 1 + \frac{p}{1-C_1p} - \lambda & 1 + \frac{C_1(p-2)}{1-C_1p} \\ \frac{C_3p^2}{1-C_1p} & 1 + \frac{C_3(p-2)}{1-C_1p} - \lambda \end{pmatrix} = 0$$

$$(1 - C_1p)(1 - \lambda)^2 + (1 - \lambda)(p + C_3(p - 2)) - 2pC_3 = 0 \quad (5.66)$$

$p = 0$  で  $\lambda = 1$  となる解

$$\begin{aligned} \lambda &= 1 + a_1p + a_2p^2 + \dots \\ &= 1 + p + \frac{p^2}{2} + \frac{p^3}{6} + \left( \frac{3C_1 + \frac{1}{2}C_3 - \frac{3}{2}}{C_3} \right) \frac{p^3}{6} + \dots \end{aligned} \quad (5.67)$$

$p = 0$  の時、 $\lambda = 0$  となるように選ぶ。  $p = 0$  とおくと

$$\begin{aligned} (1 - \lambda)^2 - 2C_3(1 - \lambda) &= (1 - \lambda)(1 - \lambda - 2C_3) = 0 \\ \lambda = 1, \quad \lambda = 1 - 2C_3 = 0 \quad C_3 &= \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (5.68)$$

♣ 図

$p = 0$  で  $\lambda = 1$  となる固有値が  $e^P$  にできるだけ一致するように  $C_1$  を決める。

$$\begin{aligned} 3C_1 + \frac{1}{2}C_3 - \frac{3}{2} &= 0 \\ 3C_1 = -\frac{1}{4} + \frac{3}{2} = \frac{5}{4}, \quad \rightarrow C_1 &= \frac{5}{12} \\ \lambda = 1 + p + \frac{p^2}{2} + \frac{p^3}{6} + O(p^4) \\ \lambda = \frac{p}{12} - \frac{7}{144}p^2 + \frac{37}{1728}p^3 + O(p^4) \end{aligned} \quad (5.69)$$

一般的な場合 (1階微分)

$p = 0$  の時、固有値が1つだけ1で他がすべて0となるように、 $C_3, C_4, \dots$  を決める。 $C_1$  は、固有値の1つが  $e^P$  にできるだけ一致するように決める。(2階微分の場合は  $C_4, C_5, \dots$  を決める。 $C_1, C_2$  を用いる。

## 5.8.2 テスト方程式

$\frac{dx}{dt} = x$  を考える。  $t = 0, x = 1$  として解は、  $x = e^t, x' = e^t, x'' = e^t$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{X}_0 &= \begin{pmatrix} 1 \\ \Delta t \\ \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \end{pmatrix} \\
 \mathbf{X}_1^P &= \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \Delta t \\ \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \Delta t + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \\ \Delta t(1 + \Delta t) \\ \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \end{pmatrix} \\
 \delta &= \Delta t (f(x^P(t + \Delta t)) - x^{P(1)}(t + \Delta t)) \\
 &= \Delta t \left[ 1 + \Delta t + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 - (1 + \Delta t) \right] = \frac{1}{2}(\Delta t)^3 \\
 \mathbf{X}_1 &= \mathbf{X}_1^P + \delta \begin{pmatrix} \frac{5}{12} \\ 1 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \Delta t + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 + \frac{5}{24}(\Delta t)^3 \\ \Delta t (1 + \Delta t + \frac{1}{2}(\Delta t)^2) \\ \frac{1}{2}(\Delta t)^2 (1 + \frac{1}{2}\Delta t) \end{pmatrix} \\
 \mathbf{X}_2 &= \begin{pmatrix} 1 + (2\Delta t) + \frac{1}{2}(2\Delta t)^2 + \frac{33}{32}\frac{(2\Delta t)^3}{6} + \frac{115}{192}\frac{(2\Delta t)^4}{24} + \dots \\ \Delta t \left( 1 + (2\Delta t) + \frac{1}{2}(2\Delta t)^2 + \frac{23}{32}\frac{(2\Delta t)^3}{6} + \dots \right) \\ \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \left( 1 + \frac{3}{4}(2\Delta t) + \frac{23}{48}\frac{(2\Delta t)^2}{2} + \dots \right) \end{pmatrix} \\
 x_3 &= 1 + (3\Delta t) + \frac{1}{2}(3\Delta t)^2 + \underbrace{\frac{109}{108}}_{\rightarrow 1 + \frac{1}{4n^3}} \frac{(3\Delta t)^3}{6} + \dots
 \end{aligned} \tag{5.70}$$

1ステップで  $(\Delta t)^3$  の誤差  
 $t = n\Delta t$  まででは  $(\Delta t)^2$

Gear 法では誤差の次数が同じ

## 5.8.3 予測子・修正子法での誤差

微分方程式

$$y^{(p)} = f(y, y^{(1)}, \dots, y^{(p-q)}, t) \tag{5.71}$$

$p$ : 階数

$q$ : 力の項に含まれる微分の次数 ( $p - q$ )

$k$ : 微分法の項数

$y$  の誤差は  $(\Delta t)^{k+q-p}$

運動方程式の場合  $p = 2, q = 2, (\Delta t)^k$   
エネルギーは力の計算 厳密には2回必要

♣ 図

統計力学的なシミュレーションでは1回でも良い。

♣ 図

#### 5.8.4 予測子・修正子法の利点

- 刻み幅の変更が容易、自動的な精度制御が可能
- 速度依存の場合も同じように解ける。

#### 5.8.5 予測子・修正子法の欠点

- 初期条件を完全に設定するのが難しい。  
シミュレーションでは正しく設定しなくても、やっていると良くなる。
- ポテンシャル等の不連続性が現れると、同様の変動がおこる。
- 力の不連続性に弱い。
- 安定領域が大きくない。(次数を大きくすると、領域が小さくなる。)
- 記憶容量がたくさんいる。
- 力学と適合していない。

## 第6章 シンプレクティック解法

力学の運動方程式を解くための数値積分法

### 6.1 いくつかの例

#### 6.1.1 オイラー法と逆オイラー法の組み合わせ

$$\begin{aligned} q_{n+1} &= q_n + p_n \Delta t \\ p_{n+1} &= p_n - q_{n+1} \Delta t \end{aligned} \tag{6.1}$$

#### 6.1.2 中心差分法

数学では Strömer 法

MD では Verlet 法

$$\begin{aligned} \mathbf{q}(t + \Delta t) &= \mathbf{q}(t) + \dot{\mathbf{q}}\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\mathbf{q}}(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}\mathbf{q}^{(3)}(\Delta t)^3 + \frac{1}{4!}\mathbf{q}^{(4)}(\Delta t)^4 + \dots \\ \mathbf{q}(t - \Delta t) &= \mathbf{q}(t) - \dot{\mathbf{q}}\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\mathbf{q}}(\Delta t)^2 - \frac{1}{3!}\mathbf{q}^{(3)}(\Delta t)^3 + \frac{1}{4!}\mathbf{q}^{(4)}(\Delta t)^4 + \dots \end{aligned}$$

両辺を各々加えると

$$\mathbf{q}(t + \Delta t) + \mathbf{q}(t - \Delta t) = 2\mathbf{q}(t) + \ddot{\mathbf{q}}(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{12}\mathbf{q}^{(4)}(\Delta t)^4 + \dots$$

となる。これより加速度を次のように表すと、誤差は  $(\delta t)^2$  程度となる。

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{q}}(t) &= \frac{\mathbf{q}(t + \Delta t) - 2\mathbf{q}(t) + \mathbf{q}(t - \Delta t)}{(\Delta t)^2} \\ &= \frac{\mathbf{F}}{m} \end{aligned}$$

したがって、 $q(t)$ ,  $q(t - \Delta t)$  より、 $t + \Delta t$  での位置は

$$q(t + \Delta t) = 2q(t) - q(t - \Delta t) + \frac{F(q(t), t)}{m} (\Delta t)^2 \quad (6.2)$$

$t$  での速度は

$$\begin{aligned} v(t) &= \frac{q(t + \Delta t) - q(t - \Delta t)}{2\Delta t} \\ &= \frac{q(t) - q(t + \Delta t)}{\Delta t} + \frac{F(q(t), t)}{2m} \Delta t \end{aligned} \quad (6.3)$$

と求まる。

$t = 0$  で  $q(0)$ ,  $v(0)$  の初期条件から始めるには、 $-\Delta t$  での位置を

$$q(-\Delta t) = q(0) - v(0)\Delta t + \frac{F(q(0), 0)}{m} \frac{(\Delta t)^2}{2} \quad (6.4)$$

と定めておく。

### 6.1.3 Verlet 法と同等な方法 leap frog 法 (馬飛び法)

微分方程式

$$\frac{dq}{dt} = \frac{p}{m}, \quad \frac{dp}{dt} = F \quad (6.5)$$

を以下のように、時刻、及び時刻を中心として中心差分

$$\begin{aligned} p\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) &= p\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + F(q(t))\Delta t \\ q(t + \Delta t) &= q(t) + \frac{p\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)}{m} \Delta t \end{aligned} \quad (6.6)$$

で表す。

♣ 図

$$\begin{aligned} q(t + \Delta t) &= q(t) + \frac{p\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)}{m} \Delta t \\ q(t) &= q(t - \Delta t) + \frac{p\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)}{m} \Delta t \end{aligned}$$

辺ごとに引くと

$$\begin{aligned} \mathbf{q}(t + \Delta t) &= 2\mathbf{q}(t) - \mathbf{q}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{p}(t + \frac{\Delta t}{2}) - \mathbf{p}(t - \frac{\Delta t}{2})}{m} \Delta t \\ &= 2\mathbf{q}(t) - \mathbf{q}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{q}(t), t)}{m} (\Delta t)^2 \end{aligned} \quad (6.7)$$

速度を求めるには

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{p}(t + \frac{\Delta t}{2}) + \mathbf{p}(t - \frac{\Delta t}{2})}{2m} \quad (6.8)$$

### 6.1.4 速度 Verlet 法 (もう1つの同等な方法)

$$\begin{aligned} \mathbf{q}(t + \Delta t) &= \mathbf{q}(t) + \mathbf{v}(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{q}(t))}{m} \frac{(\Delta t)^2}{2} \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{2} \left( \frac{\mathbf{F}(\mathbf{q}(t))}{m} + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{q}(t + \Delta t))}{m} \right) \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{q}(t) \\ \mathbf{v}(t) \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \mathbf{q}(t + \Delta t) \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) \end{pmatrix}$$

### 6.1.5 特徴

計算が簡単

安定性がよい。

長時間にわたるエネルギーのズレがない。時間反転対称性を持つ。

これはシンプレクティック (Symplectic) 性の反映であった。

## 6.2 シンプレクティック解法

### 6.2.1 いろいろの量、演算子の定義

正準方程式の積分を考える。

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (6.10)$$



ある量  $Z(p, q)$  の変化を考える。

$$\begin{aligned}
 \frac{dZ}{dt} &= \sum_i \left( \frac{\partial Z}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial Z}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) \\
 &= \sum_i \left( \frac{\partial Z}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial Z}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \\
 &\equiv \{Z, H\} \quad (\text{ポアソンの括弧式}) \\
 &= \underbrace{\left[ \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial q_i} \right) \right]}_{\equiv D_H} Z = D_H Z
 \end{aligned} \tag{6.11}$$

これより

$$\frac{dZ}{dt} = D_H Z, \quad \frac{d^2 Z}{dt^2} = D_H(D_H Z) = D_H^2 Z, \quad \dots$$

$$Z(t) = e^{D_H t} Z(0) = Z(0) + Z'(0)t + \frac{1}{2!} Z''(0)t^2 + \dots \tag{6.12}$$

ここで  $e^{D_H t}$  は時間推進演算子

$H$  が  $t$  に陽に依存する場合には

$$Z(t) = \exp \left\{ \int_0^t D_H(t') dt' \right\} Z(0) \tag{6.13}$$

$$Z(t + \Delta t) = e^{D_H \Delta t} Z(t) \tag{6.14}$$

であるから、 $e^{D_H \Delta t}$  がわかれば、解けたことになる。この形で解いていくと、力学の構造を保存する。すなわち

時間反転対称性、エネルギー保存、位相空間の体積保存  $\rightarrow$  シンプレクティック性

## 6.2.2 シンプレクティック解法

シンプレクティック解法とは、正準形式を保ちながら、近似的に時間発展を求めていくこと。

計算が困難な時間推進演算子を、計算が容易な時間推進演算子の積で近似する。

$$e^{D_H t} \simeq e^{D_1 a_1 \Delta t} e^{D_2 a_2 \Delta t} \dots e^{D_k a_k \Delta t} \tag{6.15}$$

ハミルトニアンが運動量と座標部分に分離できるとき、陽的解法が可能

$$\begin{aligned}
 H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= T(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) \\
 D_H &= D_T + D_V
 \end{aligned}
 \tag{6.16}$$

$$e^{D_H \Delta t} = e^{(D_T + D_V) \Delta t} \tag{6.17}$$

$$\simeq e^{D_T \Delta t} e^{D_V \Delta t} \tag{6.18}$$

$$\simeq e^{D_T \frac{\Delta t}{2}} e^{D_V \Delta t} e^{D_T \frac{\Delta t}{2}} \tag{6.19}$$

(6.18) および (6.19) は (6.17) の近似解法である。

$A, B, C$  を演算子とすると

$$e^A e^B = e^C \tag{6.20}$$

となる  $C$  は

$$C = A + B + \frac{1}{2}[A, B] + \frac{1}{12} \{ [A, [A, B]] + [[A, B], B] \} + \dots \tag{6.21}$$

と  $A, B$  および  $[A, B] = AB - BA$  の交換子のみで表される。これは Baker-Campbell-Hausdorff の公式と呼ばれている。

### 6.2.3 (6.18) の場合

$$e^{(D_T + D_V) \Delta t} \simeq e^{D_T \Delta t} e^{D_V \Delta t} \tag{6.22}$$

$$\begin{aligned}
 D_V &= \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = - \sum_i \frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \\
 D_T &= \sum_i \left( \frac{\partial T}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial T}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = \sum_i \frac{\partial T}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i}
 \end{aligned}
 \tag{6.23}$$

これより  $e^{D_V \Delta t}$  による時間発展を求めると、 $D_V \mathbf{p}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}_i}$ ,  $D_V^2 \mathbf{p}_i = 0$  より

$$\begin{aligned}
 \mathbf{p}'_i &= e^{D_V \Delta t} \mathbf{p}_i = \left( 1 + D_V \Delta t + \frac{1}{2} D_V^2 (\Delta t)^2 + \dots \right) \mathbf{p}_i \\
 &= \mathbf{p}_i - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}_i} \Delta t
 \end{aligned}
 \tag{6.24}$$

$$\mathbf{q}'_i = e^{D_V \Delta t} \mathbf{q}_i = \mathbf{q}_i, \quad (D_V \mathbf{q}_i = \mathbf{0}) \quad (6.25)$$

となる。次に、 $e^{D'_T \Delta t}$  による時間発展は

$$\mathbf{p}''_i = e^{D'_T \Delta t} \mathbf{p}'_i = \mathbf{p}'_i, \quad (D'_T \mathbf{p}'_i = \mathbf{0}) \quad (6.26)$$

$$\mathbf{q}''_i = e^{D'_T \Delta t} \mathbf{q}'_i = \mathbf{q}'_i + \frac{\partial T}{\partial \mathbf{p}'_i} \Delta t \quad (6.27)$$

$$\left( D'_T \mathbf{p}'_i = \frac{\partial T}{\partial \mathbf{p}'_i}, \quad D'^2_T \mathbf{q}'_i = \mathbf{0} \right)$$

となる。これをまとめると、 $p_i$  についてはオイラー法、 $q_i$  については逆オイラー法を用いて時間発展したことになる。

$$\mathbf{p}_i(t + \Delta t) = \mathbf{p}_i(t) - \left. \frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}_i} \right|_t \Delta t, \quad \text{オイラー法} \quad (6.28)$$

$$\mathbf{q}_i(t + \Delta t) = \mathbf{q}_i(t) + \left. \frac{\partial T}{\partial \mathbf{q}_i} \right|_{t+\Delta t} \Delta t, \quad \text{逆オイラー法} \quad (6.29)$$

上記の演算は、最初に  $e^{D_V \Delta t}$  で時間推進した変数を用いて、 $e^{D'_T \Delta t}$  で推進する。これは元の変数のみで表した場合と演算子の順序が逆になる。

$$e^{D'_T \Delta t} e^{D_V \Delta t} = e^{D_V \Delta t} e^{D'_T \Delta t} \quad (6.30)$$

証明

$$Z(\mathbf{p}', \mathbf{q}') = e^{D_V \Delta t} Z(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \quad \rightarrow \quad Z(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = e^{-D_V \Delta t} Z(\mathbf{p}', \mathbf{q}') \quad (6.31)$$

演算子の性質

$$A(\mathbf{p}', \mathbf{q}') = e^{D_V \Delta t} A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) e^{-D_V \Delta t} \quad (6.32)$$

が成り立つ。なぜなら

$$\begin{aligned} A(\mathbf{p}', \mathbf{q}') f(\mathbf{p}', \mathbf{q}') &= e^{D_V \Delta t} A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) e^{-D_V \Delta t} f(\mathbf{p}', \mathbf{q}') \\ &= e^{D_V \Delta t} (A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) f(\mathbf{p}, \mathbf{q})) \\ &= A(\mathbf{p}', \mathbf{q}') f(\mathbf{p}', \mathbf{q}') \end{aligned} \quad (6.33)$$

したがって、

$$A(\mathbf{p}', \mathbf{q}') e^{D_V \Delta t} = (e^{D_V \Delta t} A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) e^{-D_V \Delta t}) e^{D_V \Delta t} = e^{D_V \Delta t} A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \quad (6.34)$$

$A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = e^{D'_T \Delta t}$  において証明された。

## 6.2.4 (6.18) による時間発展における不変量

$$e^{D'_T \Delta t} e^{D_V \Delta t} = e^{D_V \Delta t} e^{D_T \Delta t} = e^{D_{\tilde{H}} \Delta t} \quad (6.35)$$

となる  $\tilde{H}$  を求める。  $\tilde{H}$  は不変量である。

$$D_{\tilde{H}} = D_V + D_T + \frac{1}{2}[D_V, D_T]\Delta t + \frac{1}{12}(\Delta t)^2 \{ [D_V, [D_V, D_T]] + [D_T, [D_T, D_V]] \} + \dots \quad (6.36)$$

ここで

$$[D_A, D_B] = D_{\{B, A\}} = -D_{\{A, B\}} \quad (6.37)$$

を用いると

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= V + T - \frac{1}{2}\Delta t \{V, T\} + \frac{1}{12}(\Delta t)^2 (\{V, \{V, T\}\} + \{\{V, T\}, T\}) + \dots \\ &= H - \frac{1}{2}\Delta t \sum_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \frac{\partial T}{\partial p_i} + \frac{1}{12}(\Delta t)^2 \sum_{i,j} \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \frac{\partial^2 T}{\partial p_i \partial p_j} \frac{\partial V}{\partial q_j} + \frac{\partial T}{\partial p_i} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \frac{\partial T}{\partial p_j} \right) + \dots \\ &= H - \frac{1}{2}\Delta t V_q T_p + \frac{1}{12}(\Delta t)^2 (V_q T_{pp} V_q + T_p V_{qq} T_p) + \dots \end{aligned} \quad (6.38)$$

最後の行は、その前の行の結果を表す略記法である。

♣  $H, \tilde{H}$  の時間変化の図

## 6.2.5 Verlet 法との関係

Verlet 法での時間発展

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{n+\frac{1}{2}} &= \mathbf{p}_{n-\frac{1}{2}} + \mathbf{F}_n \Delta t \\ \mathbf{q}_{n+1} &= \mathbf{q}_n + \frac{1}{m} \mathbf{p}_{n+\frac{1}{2}} \Delta t \\ \mathbf{p}_n &= \frac{1}{2}(\mathbf{p}_{n+\frac{1}{2}} + \mathbf{p}_{n-\frac{1}{2}}) \\ \mathbf{p}_{n+\frac{1}{2}} &= \mathbf{p}_n + \mathbf{F}_n \frac{\Delta t}{2} \\ \mathbf{p}_{n-\frac{1}{2}} &= \mathbf{p}_n - \mathbf{F}_n \frac{\Delta t}{2} \\ \mathbf{q}_{n+1} &= \mathbf{q}_n + \frac{\mathbf{p}_n}{m} \Delta t + \frac{\mathbf{F}_n}{m} \frac{(\Delta t)^2}{2} \end{aligned}$$

を、次のように、3つに分けて考えると、それぞれが  $e^{D_V \frac{\Delta t}{2}}$ ,  $e^{D_T \Delta t}$ ,  $e^{D_V'' \frac{\Delta t}{2}}$  での時間発展になっている。

1.  $e^{D_V \frac{\Delta t}{2}}$

$$\begin{aligned} \mathbf{q}' &= \mathbf{q}_n \\ \mathbf{p}' &= \mathbf{p}_{n+\frac{1}{2}} = \mathbf{p}_n + \mathbf{F}_n \frac{\Delta t}{2} \end{aligned} \quad (6.39)$$

2.  $e^{D_T \Delta t}$

$$\begin{aligned} \mathbf{q}'' &= \mathbf{q}_{n+1} = \mathbf{q}_n + \frac{1}{m} \mathbf{p}_{n+\frac{1}{2}} \Delta t = \mathbf{q}' + \frac{\mathbf{p}'}{m} \Delta t \\ \mathbf{p}'' &= \mathbf{p}' \end{aligned} \quad (6.40)$$

3.  $e^{D_V'' \frac{\Delta t}{2}}$

$$\begin{aligned} \mathbf{q}''' &= \mathbf{q}'' = \mathbf{q}_n + \frac{\mathbf{p}_n}{m} \Delta t + \frac{\mathbf{F}_n (\Delta t)^2}{m} \\ \mathbf{p}''' &= \mathbf{p}_{n+1} = \mathbf{p}'' + \mathbf{F}(\mathbf{q}'') \frac{\Delta t}{2} = \mathbf{p}_{n+\frac{1}{2}} + \mathbf{F}_{n+\frac{1}{2}} \frac{\Delta t}{2} \end{aligned} \quad (6.41)$$

したがって、Verlet 法による時間発展は、

$$e^{D_H \Delta t} \simeq e^{D_V'' \frac{\Delta t}{2}} e^{D_T \Delta t} e^{D_V \frac{\Delta t}{2}} \quad (6.42)$$

となる。これを同時刻の時間発展のみで書き直すと

$$\begin{aligned} e^{D_V \frac{\Delta t}{2}} e^{D_T \Delta t} e^{D_V \frac{\Delta t}{2}} e^{-D_T \Delta t} e^{-D_V \frac{\Delta t}{2}} e^{D_V \frac{\Delta t}{2}} e^{D_T \Delta t} e^{-D_V \frac{\Delta t}{2}} e^{D_V \frac{\Delta t}{2}} \\ = e^{D_V \frac{\Delta t}{2}} e^{D_T \Delta t} e^{D_V \frac{\Delta t}{2}} \\ = e^{D_{\tilde{H}} \Delta t} \end{aligned} \quad (6.43)$$

となる。保存量は、

$$\tilde{H} = H + \frac{1}{24} (\Delta t)^2 (2T_p V_{qq} T_p - V_q T_{pp} V_q) + O((\Delta t)^4) \quad (6.44)$$

となる。

### 6.2.6 高次の方法

$$S_2(\Delta t) = e^{D_V \frac{\Delta t}{2}} e^{D_T \Delta t} e^{D_V \frac{\Delta t}{2}} \quad (6.45)$$

偶数次のシンプレクティック解法は、2次の方法の繰り返しで実行できる。

例えば、4次の方法は

$$S_4(\Delta t) = S_2(d_1\Delta t)S_2(d_2\Delta t)S_2(d_1\Delta t) \quad (6.46)$$

となる。この時の  $d_1, d_2$  の値は

$$d_1 = \frac{1}{2 - 2^{1/3}}, \quad d_2 = \frac{-2^{1/3}}{2 - 2^{1/3}} \quad (6.47)$$

である。

また、6次の方法は

$$S_6(\Delta t) = S_2(d_1\Delta t)S_2(d_2\Delta t)S_2(d_3\Delta t)S_2(d_4\Delta t)S_2(d_3\Delta t)S_2(d_2\Delta t)S_2(d_1\Delta t) \quad (6.48)$$

となる。 $d_1, d_2, d_3, d_4$  には、3通りの解がある。

♣ 図

### 6.3 シンプレクティック解法の長所

- 保存系の力学を解くのに優れている。
- 時間反転対称
- 長期的なエネルギー保存

### 6.4 シンプレクティック解法の短所

- 時間刻みの変更には不便（自動精度制御ができない。）
- 非保存系では特色が生かされない（定温・定圧手法、速度がでてくるときなど）

# 第7章 種々の条件でのMD 法

## 7.1 いろいろの状態

伝統的な MD

古典力学の運動方程式の数値積分

$(E, V, N)$  一定 小正準集合

熱力学量の分類

- 示量変数 (extensive) 体系を2つに分けると部分の和で表される量

♣ 図

$$A = A_1 + A_2, \quad A \propto N \quad (7.1)$$

- 示強変数 (intensive) 各部分で同じ値を示す量  $B_1 = B_2$

示量変数			示強変数	
エネルギー	$E$	$\iff$	温度	$T$
体積	$V$	$\iff$	圧力	$p$
粒子数	$N$	$\iff$	化学ポテンシャル	$\mu$

示量変数に対応する示強変数に置き換えていくことで、いろいろな状態が得られる。

♣ 共役な変数の組の図表

## 7.2 MD の手法の発展の歴史

対象となるシミュレーションの種類

非平衡 MD 法

温度一定

圧力一定

化学ポテンシャル一定

Car-Parrinello 法

と、手法の機構

束縛法

拡張系の方法

乱数を用いる方法

制御論的方法

によって分類することができる。

### 7.2.1 非平衡 MD 法

- 1) 拡散係数・粘性係数・熱伝導率等の輸送係数については、Green-Kubo 公式により、相関関数より求めることができるが、精度よく求めるためには、長時間の計算時間が必要である。
- 2) 外力に対する応答より輸送係数を直接求める非平衡 MD 法がそれぞれの量について開発されている。
- 3) 特に注目すべきは、1982 Evans et al. により提案された粘性係数に対する sllod 法で、これは、外力の大きさが 0 の極限だけでなく、任意の速度勾配について正しい方法になっている。
- 4) 束縛条件が加わった場合の運動方程式を求める一般的方法が 1982 Evans et al. により、ガウスの最小束縛原理を基に与えられた。



### 7.2.2 温度一定の方法

- 1) 温度一定の条件で行う方法の最初の方法は、1971 Woodcock により与えられた。今まで、シミュレーションの準備段階で温度制御のために用いられてきた速度スケールリングをシミュレーション本体でも用いようとするもの。提案された時点では、その妥当性は不明だったため、ad hoc scaling と呼ばれることもあった。
- 2) ブラウン運動の理論で用いられる Langevin 方程式（速度に比例する抵抗力と、乱雑な力を加えたもの）と類似の方程式により温度制御する方法が 1978 Schneider-Stoll により提案された。（正しい分布が得られることが保証されている。）
- 3) 1980 Andersen 圧力一定の方法を提案したのと同じ論文で提案。粒子が仮想的な熱浴粒子との衝突により、記憶をなくし、温度  $T$  の Boltzman 分布から選ばれた新しい速度に変わるとする。（正しい速度分布になることは保証されている。）
- 4) 1982 ガウスの最小束縛原理による一般的な運動方程式の1例として、運動エネルギー一定の条件に適用することにより、温度一定条件の運動方程式が得られた。（ガウス熱浴法） 1) の速度スケールリングと関連していることがわかり、速度スケールリングを毎ステップごとに行うと、ガウス熱浴法と同じになることがわかった。
- 5) 1984 能勢 熱浴に対応する自由度を含む拡張系において正準分布を実現する手法
- 6) 1985 Hoover 能勢の方法を実時間に対する運動方程式として表現（Nos e-Hoover 熱浴）
- 7) 1990 Bulgac-Kusnezov Nos e-Hoover 形の方程式を一般化、任意の正準形式の運動方程式に対し、温度一定条件の運動方程式をつくることが可能になる。
- 8) 1999 Bond et al. 5) の能勢の方法を正準形式を保ちながら、実時間の運動方程式へ変換する。（Nos e-Poincar e 熱浴）

### 7.2.3 圧力一定の方法

- 1) 1980 Andersen 体積を独立な変数として、圧力一定の方法を導く。拡張系の方法の考え方の出発点。
- 2) 1980 Parrinello-Rahman シミュレーションセルの形を独立変数に選ぶ。シミュレーションセルの変形を許す。
- 3) 1990 Cleveland, Wentzovich シミュレーションセルの運動エネルギーがシミュレーションセルの取り方に依存しないように定式化

### 7.2.4 化学ポテンシャル一定の方法

- 1) 1990 Çagin, MontGomery Pettitt  
粒子数が可変なシミュレーション  
大きさが1に満たない (fractional) な粒子を用いて、粒子数が可変なシミュレーションを可能とした。

### 7.2.5 Car-Parrinello法

- 1) 1985 電子の波動関数の自由度も考慮して運動方程式を考える。

## 第8章 温度一定のMD

### 8.1 現実 統計力学

粒子系（粒子数  $N$ ）と熱浴（粒子数  $N'$ ）からなる体系を考える。粒子系と熱浴の間でのエネルギーのやり取りを許す。

#### ♣ 熱浴と物理系の図

現実には  $N \ll N'$  熱浴の粒子数が多い場合、熱浴の種類や、熱浴と物理系の間での熱のやり取りの方法によらず、正準分布が実現する。

### 8.2 温度一定のシミュレーション

シミュレーションでは  $N \gg N'$  の条件で考える。特に多くの場合  $N' = 1$

MD をやるためには、外系（熱浴）との相互作用をどのように考慮するか？により手法が区別される。

#### 1. 束縛法 (Constraint Method)

温度  $\longleftrightarrow$  運動エネルギーの平均

$$\langle K \rangle = \left\langle \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k T \quad (8.1)$$

$K$  を一定値に保って、ゆらぎを許さない。

他の平均量も正準集合での平均値になるか？が問題

#### 2. 確率論的な方法 (Stochastic Method)

a) 外系の影響  $\longleftrightarrow$  各粒子に乱雑な力がはたらく。(ブラウン運動)

♣ 図

Langevin 方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{q}_i}{dt^2} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}_i} - \underbrace{m_i \gamma_i \frac{d\mathbf{q}_i}{dt}}_{\text{抵抗力}} + \mathbf{R}_i \quad (8.2)$$

$$\langle \mathbf{R}_i(t)_\alpha \mathbf{R}_j(t)_\beta \rangle = 2m_i \gamma_i kT \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (8.3)$$

これは正準分布を与える。

b) Anderson の方法

仮想粒子との衝突を考える。衝突後、Boltzmann 分布から選ばれた速度になる。

### 3. 拡張系の方法 (Extended system method)

Andersen が圧力一定の方法で、体積を独立変数として扱ったものが拡張系の方法の最初

外系に相当する仮想的な自由度を導入する。

♣ 図

$N \gg N' = 1$  の条件で、熱浴および、熱浴と物理系との相互作用の形をうまく選ぶことにより、正準分布を実現できるか？

これは可能である。

### 4. 制御論的な方法

Berendsen et. al. J. Chem. Phys. **81**, 3684(1984)

♣ 図

平衡値より温度がずれると、平衡値に近づくように力が働く。エネルギー ( $E$ )、圧

力 ( $p$ ) 等の値は平均の式より求めることができる。ゆらぎは正しくないので比熱等の公式を用いることはできない。森下の公式を用いると、比熱などを知ることができる。

### 8.3 束縛法

運動エネルギーを一定に保つ。

#### (a) 運動スケールリング法

Woodcock, Chem. Phys. Lett. **10**, 257 (1971)

MD法の準備段階で用いる速度スケールリングをシミュレーションの本体部分でも行う。

ad hoc scaling (理論的根拠がない)

leap frog algorithm

$$\mathbf{v}'_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v}_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} \Delta t \quad (8.4)$$

$$K' \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \sum_i \frac{m_i}{2} \left( \mathbf{v}'_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) \right)^2 = \frac{3}{2} NkT' \quad (8.5)$$

これが  $\frac{3}{2} NkT$  になるように

$$\mathbf{v}_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) = s \mathbf{v}'_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (8.6)$$

とスケールする。

$$K \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \sum_i \frac{m_i}{2} \left( \mathbf{v}_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) \right)^2 = s^2 \frac{3}{2} NkT' = \frac{3}{2} NkT \quad (8.7)$$

$$s = \sqrt{\frac{T}{T'}} = \sqrt{\frac{\frac{3}{2} NkT}{\sum_i \frac{m_i}{2} (\mathbf{v}'_i (t + \frac{\Delta t}{2}))^2}} \quad (8.8)$$

♣ 図

スケールリングの頻度をどうするか？

できるだけ少なく？ 毎ステップ？

現在の結論は毎ステップすべき。

ガウス熱浴法の近似解法になる。

### (b) Gauss 熱浴法

W. G. Hoover et. al. Phys. Rev. Lett. **48**, 1818 (1982)

D. J. Evans J. Chem. Phys. **78**, 3297 (1983)

運動エネルギー  $K = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}$  一定の条件を課しながら、運動方程式を解く。

束縛力が一番小さくなる形に選ぶ (Gauss の最小束縛原理)

束縛条件

$$R(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) = 0 \quad (8.9)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial \mathbf{q}} \cdot \dot{\mathbf{q}} + \frac{\partial R}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \cdot \ddot{\mathbf{q}} = 0 \quad (8.10)$$

束縛力を含んだ運動方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{q}_i}{dt^2} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}_i} + \mathbf{F}_{ic} \quad (8.11)$$

$$\mathbf{F}_{ic} \cdot \frac{\partial R}{\partial \dot{\mathbf{q}}_i} = \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial R}{\partial \dot{\mathbf{q}}_i} - m_i \frac{\partial R}{\partial t} - m_i \dot{\mathbf{q}}_i \cdot \frac{\partial R}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (8.12)$$

♣ 図

束縛力  $\mathbf{F}_{ic}$  を一番小さくするには、 $\mathbf{F}_{ic}$  が  $\frac{\partial R}{\partial \dot{\mathbf{q}}_i}$  と同方向になるように選べばよい。

$$\mathbf{F}_{ic} \propto \frac{\partial R}{\partial \dot{\mathbf{q}}_i} \quad (8.13)$$

の形にとると良い。

温度一定の条件 ( $K = \text{一定}$ )

$$R = \sum_i \frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{q}}_i^2 - \frac{3}{2} NkT \equiv 0 \quad (8.14)$$

$$\frac{\partial R}{\partial \dot{\mathbf{q}}_i} = m_i \dot{\mathbf{q}}_i = \mathbf{p}_i \quad (8.15)$$

束縛力が  $p_i$  に比例する形に選ぶ。

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (8.16)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{q}_i} - \zeta\mathbf{p}_i \quad (8.17)$$

$$\dot{\mathbf{R}} = \sum_i \dot{\mathbf{q}}_i \cdot \dot{\mathbf{q}}_i = 0 \quad (8.18)$$

(8.17) 式を (8.18) 式に代入すると

$$\sum_i \dot{\mathbf{q}}_i \cdot \left( -\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{q}_i} - \zeta\mathbf{p}_i \right) = 0 \quad (8.19)$$

が得られる。これより未定係数  $\zeta$  を求めると

$$\zeta = \frac{-\sum_i \dot{\mathbf{q}}_i \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{q}_i}}{\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m}} = \frac{-\frac{d\Phi}{dt}}{gkT} \quad (8.20)$$

となる。ここで  $g$  は自由度の数である。

位相空間  $\Gamma = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$  で分布関数  $f(\mathbf{p})$  の従う方程式を考える。

連続方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial\Gamma} (\dot{\Gamma} f) = 0 \quad (8.21)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\Gamma} \cdot \frac{\partial f}{\partial\Gamma} + \left( \frac{\partial}{\partial\Gamma} \cdot \dot{\Gamma} \right) f = 0 \quad (8.22)$$

ここで流れに沿った微分を、 $\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\Gamma} \cdot \frac{\partial f}{\partial\Gamma}$  と定義すると

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \sum_i \left( \frac{\partial f}{\partial\mathbf{q}_i} \cdot \dot{\mathbf{q}}_i + \frac{\partial f}{\partial\mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right) \\ &= - \left( \frac{\partial}{\partial\Gamma} \cdot \dot{\Gamma} \right) f = - \left[ \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial\mathbf{q}_i} \cdot \dot{\mathbf{q}}_i + \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right) \right] f \end{aligned} \quad (8.23)$$

となる。

正準方程式の場合は

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial\mathbf{p}_i}, \quad \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial\mathbf{q}_i} \quad (8.24)$$

$$\sum_i \left( \frac{\partial}{\partial\mathbf{q}_i} \frac{\partial H}{\partial\mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_i} \frac{\partial H}{\partial\mathbf{q}_i} \right) = 0 \quad (8.25)$$

となり、Liouville の定理

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (8.26)$$

が成り立つ。

束縛力が入った場合は

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{q}_i} - \zeta\mathbf{p}_i \quad (8.27)$$

$$\begin{aligned} \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial\mathbf{q}_i} \cdot \dot{\mathbf{q}}_i + \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right) &= \sum_i \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_i} (-\zeta\mathbf{p}_i) \\ &= -3N\zeta - \underbrace{\sum_i \frac{\partial\zeta}{\partial\mathbf{p}_i} \cdot \mathbf{p}_i}_{-\zeta} = -(3N-1)\zeta \end{aligned} \quad (8.28)$$

となる。これより

$$\frac{df}{dt} = (3N-1)\zeta f = -\frac{(3N-1)}{gkT} \frac{d\Phi}{dt} f \quad (8.29)$$

$$f \propto e^{-\frac{3N-1}{g} \frac{\Phi}{kT}}$$

となるから、 $g = 3N - 1$  と選ぶと

$$f \propto e^{-\frac{\Phi(\mathbf{q})}{kT}} \quad (8.30)$$

位置エネルギー部分について正準分布が実現している。

運動方程式は

$$\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} = \frac{g}{2}kT = \frac{3N-1}{2}kT \quad (8.31)$$

の束縛条件を満たしているので、分布関数の運動量分布を補うと

$$f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \propto \delta \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \frac{3N-1}{2}kT \right) e^{-\frac{\Phi(\mathbf{q})}{kT}} \quad (8.32)$$

となる。速度スケーリング法はガウス熱浴法の近似解法になっている。



## 8.4 拡張系の方法

S. Nosé Mol. Phys. **52**,255 (1984); J. Chem. Phys. **81**,511,(1984); Prog. Theor. Phys. Suppl. **103**, 1 (1991)

### 8.4.1 拡張系の方法の考え方



熱浴を加えた能勢ハミルトニアンは

$$H_N = \underbrace{\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \Phi(\mathbf{q})}_{\text{物理系 } H_0(\underline{\mathbf{p}}_s, \mathbf{q})} + \underbrace{\frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s}_{\text{熱浴}} \quad (8.33)$$

$\ln s$  は望む分布  $e^{-H/kT}$  の逆関数

温度を制御するには

$$\left\langle \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{3}{2} NkT \quad (8.34)$$

運動エネルギーを制御すればよい。運動エネルギーを制御するには、粒子の速度  $\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{q}}{dt}$  を制御することにより実現できる。

$$\mathbf{v} = \frac{\Delta \mathbf{q}}{\Delta t} \quad \Delta \mathbf{q}' = \Delta \mathbf{q} \quad (8.35)$$

速度の制御は、1ステップの時間の長さを、スケール変数  $s$  を導入して、 $\Delta t' = \frac{\Delta t}{s}$  とすることによって実現できる。

$$\underbrace{\Delta t'}_{\text{本当の時間}} = \frac{\Delta t}{s} \quad (8.36)$$

$s$  は時間の長さを変える変数、 $\Delta t$  は計算の1ステップ

$$\mathbf{v}' = \frac{\Delta \mathbf{q}'}{\Delta t'} = d \frac{\Delta \mathbf{q}}{\Delta t} = s\mathbf{v}, \quad (\text{速度スケールリング}) \quad (8.37)$$

実の変数

仮想の変数

$$\begin{aligned}
 \mathbf{q}' &= \mathbf{q} \\
 \mathbf{p}' &= \frac{\mathbf{p}}{s} \\
 \mathbf{v}' &= s\mathbf{v} \\
 dt' &= \frac{dt}{s}
 \end{aligned}$$

 $H_N$  による正準方程式は

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2} \quad (8.38)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{q}_i} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (8.39)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H_N}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \quad (8.40)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H_N}{\partial s} = \frac{1}{s} \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^2} - gkT \right) \quad (8.41)$$

#### 8.4.2 正準分布が実現できることの証明

 $H_N$  の分配関数は

$$Z = \iiint \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p} d\mathbf{q} ds dp_s \delta \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \Phi(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s - E \right) \quad (8.42)$$

となる。ここで、変数変換

$$\mathbf{p}' = \frac{\mathbf{p}}{s}, \quad \mathbf{q}' = \mathbf{q} \quad \longrightarrow \quad d\mathbf{p} d\mathbf{q} = s^{3N} d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' \quad (8.43)$$

により、 $(s, p_s, \mathbf{p}', \mathbf{q}')$  の空間の表式に書き直すと

$$Z = \int ds \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' s^{3N} \delta \left( H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s - E \right) \quad (8.44)$$

となる。デルタ関数の中がゼロとなる条件より

$$s_0 = \exp \left\{ \frac{E - \frac{p_s^2}{2Q} - H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')}{gkT} \right\} \quad (8.45)$$

$$\delta(f(s)) = \frac{\delta(s - s_0)}{f'(s)}$$

ここで  $f(s) = 0$  となる  $s$  は1つだけ、しかも必ずある。そこで

$$\begin{aligned} Z &= \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds s^{3N} \left( \frac{\delta(s - s_0)}{\frac{gkT}{s_0}} \right) \\ &= \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \frac{1}{gkT} \exp \left[ \frac{(3N + 1) \left( E - \frac{p_s^2}{2Q} - H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') \right)}{gkT} \right] \end{aligned}$$

$g = 3N + 1$  と選ぶと

$$\begin{aligned} &= \int dp_s e^{\frac{1}{kT} \left( E - \frac{p_s^2}{2Q} \right)} \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' e^{-\frac{H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')}{kT}} \\ &= \left( \int dp_s e^{\frac{1}{kT} \left( E - \frac{p_s^2}{2Q} \right)} \right) \times Z_C \end{aligned} \quad (8.46)$$

ここで、 $Z_C$  は物理系での正準集合の分配関数である。

物理量の拡張系で小正準分布 (MC) に従う期待値を計算すると

$$\begin{aligned} \left\langle A \left( \frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{q} \right) \right\rangle_{MC} &= \frac{\int ds \int dp_s \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} A \left( \frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{q} \right) \delta(H_N - E)}{\int ds \int dp_s \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} \delta(H_N - E)} \\ &= \frac{\left( \int dp_s e^{\frac{1}{kT} \left( E - \frac{p_s^2}{2Q} \right)} \right) \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' A(\mathbf{p}', \mathbf{q}') e^{-\frac{H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')}{kT}}}{\left( \int dp_s e^{\frac{1}{kT} \left( E - \frac{p_s^2}{2Q} \right)} \right) \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' e^{-\frac{H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')}{kT}}} \\ &= \left\langle A(\mathbf{p}', \mathbf{q}') \right\rangle_C, \end{aligned} \quad (8.47)$$

と、物理系の正準分布での期待値が計算される。

物理量の時間平均は

$$\overline{A \left( \frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{q} \right)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A \left( \frac{\mathbf{p}(t)}{s(t)}, \mathbf{q}(t) \right) dt \quad (8.48)$$

拡張系のエルゴード性を仮定すると

$$= \left\langle A \left( \frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{q} \right) \right\rangle_{MC} \equiv \left\langle A(\mathbf{p}', \mathbf{q}') \right\rangle_C \quad (8.49)$$

と拡張系のアンサンブル平均と等しい。したがって物理系のアンサンブル平均と等しい。

うまく働かない例 理想気体、調和振動子

♣ 図

$Q$  : 熱浴の質量  $Q \ll Q_0$  エルゴード性を満たさない。

### 8.4.3 実変数による表現 (Nosé-Hoover 熱浴)

$$H_N = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \Phi(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s \quad (8.50)$$

実変数に直す。

$$dt' = \frac{dt}{s}, \quad \mathbf{q}' = \mathbf{q}, \quad \mathbf{p}' = \frac{\mathbf{p}}{s} \quad (8.51)$$

$$\frac{d\mathbf{q}'_i}{dt'} = s \frac{d\mathbf{q}'_i}{dt} = s \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s} = \frac{b\mathbf{p}'_i}{m_i} \quad (8.52)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} &= s \frac{d}{dt} \left( \frac{\mathbf{p}_i}{s} \right) = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} \mathbf{p}_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}'_i} - \frac{ds}{dt} \frac{\mathbf{p}_i}{s} \\ &= -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}'_i} - \underbrace{\frac{1}{s} \frac{ds}{dt}}_{=\zeta} \mathbf{p}'_i \end{aligned} \quad (8.53)$$

$$\zeta = \frac{1}{s} \frac{ds}{dt'} \quad (8.54)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\zeta}{dt'} &= s \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} \right) = s \frac{d}{dt} \left( \frac{p_s}{Q} \right) \\ &= \frac{s}{Q} \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^3} - \frac{gkT}{s} \right) \\ &= \frac{1}{Q} \left( \sum_i \frac{(\mathbf{p}'_i)^2}{m_i} - gkT \right) \end{aligned} \quad (8.55)$$

以上まとめると、Nosé-Hoover 熱浴

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (8.56)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{q}_i} - \zeta\mathbf{p}_i \quad (8.57)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left( \sum_i \frac{(\mathbf{p}_i)^2}{m_i} - gkT \right) \quad (8.58)$$

を得る。

この定式化では、温度が一定に保たれる原理を簡単に理解することができる。

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{gkT}{Q} (T(t) - T_0) \quad (8.59)$$

温度  $T(t)$  が  $T_0$  より大きい場合、

$$T(t) > T_0 \quad \rightarrow \quad \frac{d\zeta}{dt} > 0$$

より、 $\zeta$  は増加する。時間がたって  $\zeta > 0$  となると、(8.57) 式より、粒子の速度は減速する。このまましばらくたつと、 $T(t) < T_0$  の状態となる。すなわち負のフィードバックが働き等温に保つ。

#### 8.4.4 正準分布が実現することの証明

$\Gamma = (\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)$  の空間での分布関数  $f(\Gamma)$  を用いて

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot (\dot{\Gamma} f) = 0 \quad (8.60)$$

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\Gamma} \cdot \frac{\partial f}{\partial \Gamma} = - \left( \frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot \dot{\Gamma} \right) f \quad (8.61)$$

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot \dot{\Gamma} = \sum_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i = \sum_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot (-\zeta \mathbf{p}_i) = -3N\zeta \quad (8.62)$$

$$\frac{df}{dt} = 3N\zeta f \quad (8.63)$$

ここで

$$H_T = H_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \frac{1}{2} Q \zeta^2 \quad (8.64)$$

という量を定義する。この量の時間微分は

$$\begin{aligned}\frac{dH_T}{dt} &= \sum_i \left( \frac{\partial H_0}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \dot{\mathbf{q}}_i + \frac{\partial H_0}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right) + Q\zeta\dot{\zeta} \\ &= \sum_i \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \left( -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}_i} - \zeta \mathbf{p}_i \right) \right) + Q\zeta \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gkT \right) \frac{1}{Q} \\ &= -gkT\zeta\end{aligned}\tag{8.65}$$

より

$$\frac{df}{dt} = -\frac{1}{gkT} \frac{dH_T}{dt} 3Nf = -\frac{1}{kT} \frac{dH_T}{dt} f\tag{8.66}$$

ここで  $g = 3N$  とした。

$$\frac{df}{dt} = -\frac{1}{kT} \frac{dH_T}{dt} f\tag{8.67}$$

$$f \propto e^{-\frac{H_T}{kT}} = e^{-\frac{H_0(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{kT} - \frac{Q\zeta^2}{kT^2}}\tag{8.68}$$

正準分布

実時間での平均

$$\begin{aligned}\lim_{T' \rightarrow \infty} \frac{1}{T'} \int_0^{T'} A\left(\frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{q}\right) dt' &= \lim_{T' \rightarrow \infty} \frac{\frac{1}{T} \int_0^T A\left(\frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{q}\right) \frac{dt}{s}}{\frac{1}{T} \int_0^T \frac{1}{s} dt} \\ &= \frac{\left\langle \frac{1}{s} A\left(\frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{q}\right) \right\rangle}{\left\langle \frac{1}{s} \right\rangle} = \langle A(\mathbf{p}', \mathbf{q}') \rangle_C\end{aligned}\tag{8.69}$$

$g = 3N$  にとる。

## 8.5 Nos e-Poincar e 熱浴

### 8.5.1 Nos e-Poincar e 熱浴とNos e ハミルトニアンによる定式化の比較

Nosé-Hoover 熱浴 実変数 非正準形式 熱浴の数を増やすことができる。

より一般化したものは、Bulgac and Kusnezov, Phys. Rev. **A42**, 5045 (1990)

Nosé ハミルトニアン  $H_N$  による定式化 仮変数 正準形式

両方の定式化は熱浴が1変数の場合には同等である。

$H_N$  による定式化を、実時間正準形式を保つように行う。Nosé-Poincaré 熱浴

### 8.5.2 Nosé-Poincaré 熱浴

$H_N$  による定式化は実時間正準形式にできる。これを、Nosé-Poincaré 熱浴とよぶ。Bond et al. J. comp. phys. **151**,114 (1999)

$$H_{\text{NP}} = s [H_N - H_N(t=0)] \quad (8.70)$$

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial H_{\text{NP}}}{\partial \mathbf{p}_i} = s \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (8.71)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H_{\text{NP}}}{\partial \mathbf{q}_i} = -s \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (8.72)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H_{\text{NP}}}{\partial p_s} = s \frac{\partial H_N}{\partial p_s} \quad (8.73)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H_{\text{NP}}}{\partial s} = -s \frac{\partial H_N}{\partial s} - \underbrace{[H_N - H_N(t=0)]}_{=0} \quad (8.74)$$

仮変数の時間

$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{p}_i}$  に対し、 $dt = \frac{dt'}{s}$  で定義される実時間での運動方程式になっている。

正準形式を保っているので、シンプレクティック解法による数値積分が可能となる。

♣ 図

## 8.6 $\zeta, s$ の振動周期の見積もり

熱浴の質量  $Q$

♣  $Q$  と  $K$ (運動エネルギー?) の時間的変化の図

## ♣ 確率分布の図

$\zeta, s$  の振動周期の見積もり

8.6.1  $Q$  小 熱浴の変化  $\gg$  粒子の動き

$Q \ll 1$  の時

$$Q\ddot{s} = \frac{1}{s} \left( \sum_i \frac{(\mathbf{p}_i)^2}{m_i s^2} - gkT \right) \quad (8.75)$$

$$s = \langle s \rangle + \delta s \quad (8.76)$$

$$\begin{aligned} Q \frac{d^2 \delta s}{dt^2} &\simeq \frac{1}{\langle s \rangle} \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i \langle s \rangle^2} \left( 1 - \frac{2\delta s}{\langle s \rangle} \right) - gkT \right) \\ &= -2 \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i \langle s \rangle^4} \right) \delta s \end{aligned} \quad (8.77)$$

$$\overline{\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i \langle s \rangle^2}} = gkT \quad (8.78)$$

$$Q \frac{d^2 \delta s}{dt^2} = -2gkT \frac{\delta s}{\langle s \rangle^2} \quad (8.79)$$

$$\omega^2 = \frac{2gkT}{Q \langle s \rangle^2} \quad (8.80)$$

$$\text{実時間} \quad \omega_1^2 = \frac{2gkT}{Q} \quad (8.81)$$

8.6.2  $Q \gg 1$  の時♣  $Q \gg 1$  の時の図



$$\begin{aligned}
 Q \frac{1}{\langle s \rangle} \frac{d^2 \delta s}{dt^2} &= gk(T(t) - T) \\
 &= -gk \underbrace{\left[ -\frac{(T(t) - T)}{\delta s} \right]}_{\text{定数になるだろう}} \delta s = -gkA\delta s
 \end{aligned} \tag{8.82}$$

$$\omega_2^2 = \frac{sgkA}{Q} = \frac{gk}{2C_V} \omega_1^2 \tag{8.83}$$

$$\begin{aligned}
 A &= \left| \frac{T(t) - T}{\delta s} \right| \\
 &\propto \sqrt{\frac{\langle (\delta T)^2 \rangle}{\langle (\delta s)^2 \rangle}} \\
 \langle (\delta T)^2 \rangle_C &= \langle (\delta T)^2 \rangle + \langle (\delta T)^2 \rangle_{MC} \\
 \langle (\delta T)^2 \rangle &= \langle (\delta T)^2 \rangle_C - \langle (\delta T)^2 \rangle_{MC} \\
 &= \frac{2T^2}{g} - \frac{2T^2}{g} \left( 1 - \frac{gk}{2C_V} \right) = \frac{kT^2}{C_V} \\
 \langle (\delta s)^2 \rangle &= \frac{\langle s^2 \rangle C_V}{g^2 k} \\
 A &= \sqrt{\frac{kT^2 g^2 k}{C_V \langle s \rangle^2 C_V}} = \frac{gkT}{\langle s \rangle C_V}
 \end{aligned} \tag{8.84}$$

Di Tolla and Ronchetti, Phys. Rev. **E48**, 1726 (1993)

♣  $s$  の振動分布のピークの図