Molecular Dynamics 法

MD と MC

- 多体系の物理量 X の観測値

$$\overline{X} = \frac{1}{t-t_0}\int_{t_0}^{t} X(t')dt' \qquad t-t_0 : \text{観測時間}$$

- モンテカルロ (MC) 法

$$\langle X \rangle = \int_{\text{位相空間}} X(\vec{r}^N, \vec{p}^N) f(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N \qquad f(\vec{r}^N, \vec{p}^N) : \text{確率分布関数}$$

既約なエルゴード的 Markov 過程により生成した状態を用いた平均

- 分子動力学 (MD) 法

$$\overline{X} = \frac{1}{t-t_0}\int_{t_0}^{t} X\left(t'\right) dt'$$

物理法則にしたがって生成した状態を用いた平均

状態の生成

～ 古典系 ～

運動方程式の解

微分方程式を差分方程式で近似

- Verlet 法
- 予測子-修正子法
- シンプレクティック法

⋮

アンサンブル

所望のアンサンブルを満たすように差分方程式を変更

- エネルギー一定 (NVE)
- 温度一定 (NVT)
- 圧力一定 (NpH)
- 温度・圧力一定 (NpT)

MC : Metropolis 法

物理法則

- **運動方程式**

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i}, \qquad \frac{d\vec{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i}$$

- **Maxwell 方程式**

$$\mathrm{rot}\,\vec{H} = \vec{i} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \qquad \mathrm{div}\,\vec{B} = 0, \qquad \vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}$$

$$\mathrm{rot}\,\vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \qquad \mathrm{div}\,\vec{D} = \rho, \qquad \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

- **Schrödinger 方程式**

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$$

- **Navier-Stokes 方程式**

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \rho K - \mathrm{grad}\,p + (\lambda + \mu)\,\mathrm{grad}\,\Theta + \mu \Delta \vec{v}$$

物理法則 (微分方程式) は一般に解析的に解けない

$$f(t+\delta) = f(t) + \frac{df(t)}{dt}\delta + \frac{1}{2}\frac{d^2f(t)}{dt^2}\delta^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3f(t)}{dt^3}\delta^3 + O\left(\delta^4\right) \qquad (\delta \text{ 微小})$$

$$f(t-\delta) = f(t) - \frac{df(t)}{dt}\delta + \frac{1}{2}\frac{d^2f(t)}{dt^2}\delta^2 - \frac{1}{3!}\frac{d^3f(t)}{dt^3}\delta^3 + O\left(\delta^4\right)$$

- $f(t)$ の 1 階微分

$$\frac{df(t)}{dt} = \pm\{f(t\pm\delta) - f(t)\}/\delta + O(\delta) = \{f(t+\delta) - f(t-\delta)\}/(2\delta) + O(\delta^2)$$

- $f(t)$ の 2 階微分

$$\frac{d^2f(t)}{dt^2} = \{f(t+\delta) - 2f(t) + f(t-\delta)\}/\delta^2 + O(\delta^2)$$

差分法の基礎 (2)

- $\underline{\dfrac{df(t)}{dt} = g(t)}$

$$\pm\{f(t\pm\delta) - f(t)\}/\delta + O(\delta) = g(t)$$

$$\rightarrow \quad \pm(f_{n\pm1} - f_n)/\delta + O(\delta) = g_n \quad (t = n\delta)$$

$$f_{n+1} = f_n + g_n\delta + O(\delta^2)$$

$$f_n = f_{n-1} + g_n\delta + O(\delta^2)$$

$$\{f(t+\delta) - f(t-\delta)\}/(2\delta) + O(\delta^2) = g(t)$$

$$f_{n+1} = f_{n-1} + 2g_n\delta + O(\delta^3)$$

- $\underline{\dfrac{d^2f(t)}{dt^2} = h(t)}$

$$\{f(t+\delta) - 2f(t) + f(t-\delta)\}/\delta^2 + O(\delta^2) = h(t)$$

$$\rightarrow \quad (f_{n+1} - 2f_n + f_{n-1})/\delta^2 + O(\delta^2) = h_n$$

$$f_{n+1} = 2f_n - f_{n-1} + h_n\delta^2 + O(\delta^4)$$

Verlet 法

$$x_{n+1} = 2x_n + x_{n-1} + \frac{F_n}{m}\delta^2 + O(\delta^4), \quad m\frac{d^2x(t)}{dt^2} = F_n = -\nabla\Phi(x_n)$$

$$v_n = \frac{x_{n+1} - x_{n-1}}{2\delta} + O(\delta^2)$$

計算の流れ

1. $x_0,\ x_{-1}$ を用意する
2. $F_n = -\nabla\Phi(x_n)$
3. $x_n,\ x_{n-1},\ F_n \rightarrow x_{n+1}$
4. $x_{n+1},\ x_{n-1} \rightarrow v_n$
5. $x_{n+1}, x_n \rightarrow x_n, x_{n-1}$
6. 2 に戻る

- 長所
  x について誤差が $O(\delta^4)$
  F_n はたいてい $F(x_n)$ だから x_n だけ解けば良い
- 短所
  v の精度が x より低い
  x と v が同時に求まらない
  メモリ使用量 $5N$

L. Verlet: Phys. Rev., **159**(1967)98–103.

x_n から x_{n+1} を求めるときに、途中を利用して精度を向上させる

例：$n+\frac{1}{2}$ を利用して精度を向上 (2 次)

$$\begin{aligned}
x_{n+1} &= x_n + v_n\delta + \frac{1}{2}\frac{F_n}{m}\delta^2 + O(\delta^3) \\
&= x_n + \delta\left\{v_n + \frac{F_n}{m}\frac{\delta}{2}\right\} + O(\delta^3) \\
&= x_n + \delta\left\{v_{n+\frac{1}{2}} + O\left((\tfrac{\delta}{2})^2\right)\right\} + O(\delta^3) \\
&= x_n + v_{n+\frac{1}{2}}\delta + O(\delta^3) \\
v_{n+1} &= v_n + \frac{F_{n+\frac{1}{2}}}{m}\delta + O(\delta^3)
\end{aligned}$$

Runge-Kutta 法
手順

$$x_{n+1} = x_n + v_{n+\frac{1}{2}}\delta, \qquad x_{n+\frac{1}{2}} = x_n + v_n \times \frac{\delta}{2}$$

$$v_{n+1} = v_n + \frac{F_{n+\frac{1}{2}}}{m}\delta, \qquad v_{n+\frac{1}{2}} = v_n + \frac{F_n}{m} \times \frac{\delta}{2}, \qquad F_n = -\nabla\Phi(x_n)$$

1. $x_0,\ v_0$ を用意する
2. $x_n \to F_n$
3. $x_n,\ v_n \to x_{n+\frac{1}{2}}$
4. $v_n,\ F_n \to v_{n+\frac{1}{2}}$
5. $x_{n+\frac{1}{2}} \to F_{n+\frac{1}{2}}$
6. $x_n,\ v_{n+\frac{1}{2}} \to x_{n+1}$
7. $v_n,\ F_{n+\frac{1}{2}} \to v_{n+1}$

- 長所
  x と v が同じ精度 $O(\delta^3)$
  x と v が同時に求まる
- 短所
  δ 進むのに F の計算が 2 回
  メモリ $6N$
  よく使われる 4 次の場合は F の計算が 4 回
  精度は $O(\delta^4)$

予測子-修正子法 (Predictor-Corrector)

$$X_{n+1}^{(0)} = X_n + \sum_{i=0}^{r} \alpha_i F_{n,i}$$

$$X_{n+1}^{(m+1)} = X_{n+1}^{(m)} + \delta\beta \left\{ f\left(X_{n+1}^{(m)}\right) - f\left(X_{n+1}^{(m-1)}\right) \right\}, \qquad \frac{dX}{dt} = f(X,t)$$

$X_n = x_n$, v_n, $|X_{n+1}^{(m+1)} - X_{n+1}^{(m)}| < \varepsilon$ を満たすまで or $m = M$ まで繰り返し、最後に $X_{n+1}^{(m)} \to X_{n+1}$ とする。

$$F_{n,i} = \begin{cases} \delta f(X_{n-i}, t = (n-i)\delta) & [r+1 \text{ 個の過去の情報から未来を予測}] \\ \left(\delta \dfrac{d}{dt}\right)^{i+1} X_n & [r+1 \text{ 個の今の情報から未来を予測}] \end{cases}$$

力の計算回数, 要求されるメモリ容量が他の方法と比べて大きい

シンプレクティック法

シンプレクティック法

- 系が満たすべき保存則
  $H =$ 一定
- $H =$ 一定 $\xrightarrow{\text{近似}} \tilde{H} =$ 一定
  $\Downarrow$ 近似無し
- 差分方程式
  $\Downarrow$ 誤差
- 数値計算

従来の方法

- 微分方程式
  $\Downarrow$ 近似
- 差分方程式
  $\Downarrow$ 誤差
- 数値計算

シンプレクティック?

シンプレクティック変換

座標変換 $x \to X$ (次元は特に明示しない) に対して、2-形式

$$w_z = \frac{1}{2} a_{ij} dz_i \wedge dz_j$$

が不変に保たれる $w_x = w_X$ 変換。

$x = (q, p)$, $X = (Q, P)$ が正準座標なら

$$a = \begin{pmatrix} 0 & I \\ -I & 0 \end{pmatrix} = J$$

となり、

$$\text{シンプレクティック変換} = \text{正準変換}$$

正準変換と差分式

正準変換 $(q, p) \to (Q, P)$，母関数 $W(q, P)$ のとき

$$p_j = \frac{\partial W}{\partial q_j}, \qquad Q_j = \frac{\partial W}{\partial P_j}$$

$\Downarrow$ $W(q, P) = q_j P_j + \delta \times S(q, P)$ のとき

$$p_j = P_j + \delta \frac{\partial S(q, P)}{\partial q_j}, \qquad Q_j = q_j + \delta \frac{\partial S(q, P)}{\partial P_j}$$

δ [T] が小さいとき、$p_j \sim P_j$ として、$S(q, P) \sim S(q, p) \to H(q, p)$ とする

$$P_j = p_j - \delta \frac{\partial H}{\partial q_j} + O(\delta^2), \qquad Q_j = q_j + \delta \frac{\partial H}{\partial p_j} + O(\delta^2)$$

時間発展 $\sim$ 正準変換

$$dq_j \wedge dp_j = dQ_j \wedge dP_j + O(\delta^2)$$

Liouville 演算子

$$\frac{dA(t)}{dt} = \dot{q}_k \frac{\partial A}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial A}{\partial p_k} = \left(\frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial}{\partial q_k} - \frac{\partial H}{\partial q_k}\frac{\partial}{\partial p_k} \right) A = iLA$$

$$A(t) = \mathrm{e}^{itL} A(0)$$

$A(t) = q_j(t)$ のとき : $q_j(t+\delta) = \mathrm{e}^{i\delta L} q_j(t) = (1 + i\delta L) q_j(t) + O(\delta^2) = q_j(t) + \delta \frac{\partial H}{\partial p_j} + O(\delta^2)$

$\mathrm{e}^{i\delta L}$ の近似を良くすると、差分式の精度が上がる。

$$iL = -\frac{\partial H}{\partial q_k}\frac{\partial}{\partial p_k} + \frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial}{\partial q_k} = iL_K + iL_U$$

$\mathrm{e}^{i\delta L} \to \mathrm{e}^{i\delta L_K} \mathrm{e}^{i\delta L_U} = \mathrm{e}^{i\delta L'}$ $\quad$ ($\because$ 演算子 X, Y に対して $\mathrm{e}^{X+Y} \neq \mathrm{e}^X \times \mathrm{e}^Y$)

$H = K + U \to H' = K + U + \frac{\delta}{2}\{U, K\} + O(\delta^2)$ $\quad$ ($\{a, b\}$ は Poisson 括弧)

シンプレクティック 1 次

$L, H \to L', H' = H + O(\delta)$ より

$$iL = \frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial}{\partial q_k} - \frac{\partial H}{\partial q_k}\frac{\partial}{\partial p_k} \qquad \to \qquad iL' = \frac{\partial H'}{\partial p_k}\frac{\partial}{\partial q_k} - \frac{\partial H'}{\partial q_k}\frac{\partial}{\partial p_k}$$

$$\begin{aligned}\frac{dA(t)}{dt} &= \left(\frac{\partial H'}{\partial p_k}\frac{\partial}{\partial q_k} - \frac{\partial H'}{\partial q_k}\frac{\partial}{\partial p_k}\right) A \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial}{\partial q_k} - \frac{\partial H}{\partial q_k}\frac{\partial}{\partial p_k}\right) A + O(\delta)\end{aligned}$$

$$A(t+\delta) = A(t) + \delta\frac{dA(t)}{dt} + O(\delta^2)$$

$\mathrm{e}^{i\delta L'}$ による誤差は $O(\delta^2)$、 δ の 1 次までは正確

シンプレクティック１次

差分式

$$
\begin{aligned}
\begin{pmatrix} q(t+\delta) \\ p(t+\delta) \end{pmatrix}
&= e^{i\delta L_K} e^{i\delta L_U} \begin{pmatrix} q(t) \\ p(t) \end{pmatrix}
= \exp\left(-\delta \frac{\partial H}{\partial q_\ell}\frac{\partial}{\partial p_\ell}\right) \exp\left(\delta \frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial}{\partial q_k}\right) \begin{pmatrix} q(t) \\ p(t) \end{pmatrix} \\
&= \exp\left(-\delta \frac{\partial H}{\partial q_\ell}\frac{\partial}{\partial p_\ell}\right) \left\{ 1 + \delta \frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial}{\partial q_k} + \delta^2 \left(\frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial}{\partial q_k}\right)^2 + O(\delta^3) \right\} \begin{pmatrix} q(t) \\ p(t) \end{pmatrix} \\
&= \exp\left(-\delta \frac{\partial H}{\partial q_\ell}\frac{\partial}{\partial p_\ell}\right) \begin{pmatrix} q(t)+\delta\frac{\partial H}{\partial p}+O(\delta^2) \\ p(t) \end{pmatrix} \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\text{は } q(t), p(t) \text{ で評価}\right) \\
&= \left\{ 1 - \delta \frac{\partial H}{\partial q_\ell}\frac{\partial}{\partial p_\ell} + O(\delta^2) \right\} \begin{pmatrix} q(t)+\delta\frac{\partial H}{\partial p}+O(\delta^2) \\ p(t) \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} q(t)+\delta\frac{\partial H}{\partial p}+O(\delta^2) \\ p(t)-\delta\frac{\partial H}{\partial q}+O(\delta^2) \end{pmatrix} \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial q}\text{は } q(t)+\delta\frac{\partial H}{\partial p}, p(t) \text{ で評価}\right)
\end{aligned}
$$

高次シンプレクティック

1	$\exp(i\delta L_K)\exp(i\delta L_U)$
	$\exp(i\delta L_U)\exp(i\delta L_K)$
2	$\exp\left(i\delta \frac{L_K}{2}\right)\exp(i\delta L_U)\exp\left(i\delta \frac{L_K}{2}\right) \qquad = S_2(\delta)$
	$\exp\left(i\delta \frac{L_U}{2}\right)\exp(i\delta L_K)\exp\left(i\delta \frac{L_U}{2}\right)$
4	$S_2(d_1\delta)S_2(d_2\delta)S_2(d_1\delta),\ d_1 = (2-2^{1/3})^{-1},\ d_2 = -2^{1/3}d_1$

Maxwell 方程式とシンプレクティック法

シンプレクティック法

- 系が満たすべき保存則
  $H=$ 一定
- $H=$ 一定 $\xrightarrow{\text{近似}}$ $\tilde{H}=$ 一定
  $\Downarrow$ 近似無し
- 差分方程式
  $\Downarrow$ 誤差
- 数値計算

電磁場の Hamiltonian

$$
\begin{aligned}
H(\mathbf{B},\mathbf{E}) &= \frac{1}{2}\mathbf{B}\cdot\mathrm{curl}\,\mathbf{B} \\
&\quad + \frac{1}{2}\mathbf{E}\cdot\mathrm{curl}\,\mathbf{E} - \mathbf{j}\cdot\mathbf{B}
\end{aligned}
$$

$$\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{B}}$$

$$-\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{E}}$$

N. Anderson and A. M. Arthurs:

Int. J. Electronics,**54**(1983)861.

参考文献

- 上田顯. (2003). 分子シミュレーション, 裳華房 ISBN:4-7853-1534-2.
- 木村利栄, 菅野礼司. (1999). 微分形式による解析力学, 吉岡書店 ISBN:4-8427-0261-3.
- 吉田春夫. (1995). シンプレクティック数値解法. 数理科学, **384**:37–46.
- N. Anderson and A. M. Arthurs. (1983). Helicity and variational principles for Maxwell's equations. Int. J. Electronics, **54**(6):861–864.