

Symplectic Integratorによる 定圧定温の分子動力学法*

— 長時間の分子動力学法の実行に向けて —

科学技術振興事業団 岡部 恒康 **

(2000 年 1 月 31 日受理)

分子動力学法において、多粒子系の粒子の軌跡を長時間追っていくと、一般に差分スキームの不安定性によって数値誤差が系統的に蓄積し、本来その系で保存すべき物理量が時間と共に一定方向にずれていく。この系統的なずれをなくす安定な差分スキームとして Symplectic Integrator がある。ここでは、このスキームを分子動力学法へと適用する具体的な手法を構築する。¹

1 Introduction

近年、コンピュータの演算性能は飛躍的に高まった。そして、今後も演算性能が高まるであろう事は確実である。分子動力学法 (MD) において、この高い演算性能を使って、粒子の軌跡を長時間追跡する事が可能になった。このような長時間の MD は、準安定状態を多数持ち、冪的な構造緩和を経て安定な構造に達するような系に対し有効である。しかしながら、長時間の MD を行う時本来保存すべき物理量であるエネルギーの値が、時間と共に常に同じ方向に増大 (減少) していく現象が知られている。たとえば、一ステップの時間刻みを短くした所で、その現象はなくなり、長時間 MD を実行すれば、元のエネルギーの値から系統的にずれていく。このずれは、短時間の MD では無視できるが、長時間の MD では無視できなくなる。このようなずれを修正する方法として、運動量等に拘束条件を課し、強制的に運動エネルギーを修正する方法などがあるが、その際、差分スキームが複雑になる上に、このような人為的な拘束の影響も無視できなくなる。ならば最初から、そのエネルギーの一方向のずれ (エネルギードリフト) をなくすように差分スキームを作れば良い。それが Symplectic Integrator (SI) である。但し、SI は、数値誤差を全て無くすわけではない (MD が数値計算である以上、そんな事は不可能である)。その数値誤差の中でもやっかいなエネルギードリフトを無くすハミルトン系専用の差分スキームである。²⁻¹⁰

Symplectic Integrator (SI) の歴史は古く、1956 年に De Vogelaere が導入し²、その後 1980 年代に再び脚光を浴び、Neri, Ruth, Kang 等を始めとする多数の研究者の尽力によって発

* 本稿は、編集部の方から特にお願いして執筆していただいた記事である。

** E-mail: okabe@tsphys.eng.niigata-u.ac.jp

展した^{3-5,7}. さらに, Yoshida⁸や Suzuki⁹などの研究によって, 高次の SI スキームの係数を系統的に求める事ができるようになった. そして, 力学の日本語の本にも解説が載るようになり^{11,12}, ハミルトン系の微分方程式のスタンダードな数値解法として定着したと思われる. (但し, 可変時間刻みへの対応は, まだ改良の余地がある¹³) 詳しい SI の解説として, 後ろに参考文献を幾つかあげた.²⁻¹² ここでは簡単に SI を紹介する.

2 Symplectic Integrator

SI は, 注目するハミルトン系の持つ Symplectic 構造を, 時間離散な系においても保持する差分スキームである. 簡単に言えば, 時間刻み δt の時間発展前後の力学変数が, 正準変換を満たすということである. そして, その正準変換で接続される離散的な時間発展において, 元のハミルトニアンに摂動項が付け加わり変形されたハミルトニアンの正準構造を厳密に保存する. つまり, SI は, 時間離散な系においてハミルトン系もどきを構築する差分スキームである. このため全エネルギーは, 元のエネルギーからその摂動分だけしかずれない. この摂動部分が発散せず収束するなら, いつも全エネルギーはある一定値の回りを揺らぎ, エネルギードリフトは起らない. さらに, 正準変換をみたすため, ハミルトン系の性質であるポアンカレ不変量 (相空間の”液滴”の体積保存) の存在を保証する.¹⁴ これは振動や回転運動などの周期的運動の存在を安定にする. 例えば, 調和振動子系などの軌跡を差分スキームで長時間追跡すると, SI スキームでない従来のスキームは, 相空間内の軌跡が, 本来あるべき閉曲面からどんどんずれていくが, それに対し, SI スキームによる軌跡は, 少し構造が歪むものの同じ閉曲面上に留まる. 従って SI スキームは, 準周期的な運動を解析するのに適している. このため, 惑星の 40 億年という長時間の運動の解析や加速器中のビームの軌跡が回転によってどう移り変わるか追跡するときに使用されている.^{15,16}

SI スキームを構成する時には, ハミルトニアン H が $H = T(\vec{p}) + \Phi(\vec{q})$ ($\vec{q}$ は一般化座標, $\vec{p}$ はそれに共役な一般化運動量とする) という分離形を取るかどうかで, その構成法が変わる. 一般にハミルトニアンが分離形の場合, SI は陽的な解法になる. 分離形のハミルトニアンを持たず, また正準変換等で等価な分離形のハミルトニアンに変形できない時は, 陰的な解法になる時が多い.

今, ハミルトニアン H が分離形で, 且つ陽的な差分スキームが作れると仮定する. (この仮定は, 定積の MD の場合には, 妥当である.) そのときの時刻 t から時刻 $t + \delta t$ の時間発展は, 次のように陽的な写像の繰り返しで作られる.

$$\begin{aligned}
\vec{p}_2 &= \vec{p}(t) - c_1 \delta t \Phi_{\vec{q}(t)}(\vec{q}(t)), \\
\vec{q}_2 &= \vec{q}(t) + d_1 \delta t T_{\vec{p}}(\vec{p}_2), \\
\vec{p}_3 &= \vec{p}_2 - c_2 \delta t \Phi_{\vec{q}_2}(\vec{q}_2), \\
\vec{q}_3 &= \vec{q}_2 + d_2 \delta t T_{\vec{p}}(\vec{p}_3), \\
&\dots \\
\vec{p}(t + \delta t) &= \dots, \\
\vec{q}(t + \delta t) &= \dots,
\end{aligned}$$

ここで, $c_k, d_k, (k = 1, m)$ は定数である. $T_{\vec{p}}(\vec{p}_k)$ は, $T(\vec{p})$ を $\vec{p}$ で偏微分したものに, $\vec{p}_k$ の値を代入するという意味である. $\Phi_{\vec{q}_k}$ も同様の意味である. それぞれの写像は, 係数 c_k, d_k の値を除き, テイラー展開の一次である. 但し, これは Euler 差分法ではない事に注意する. その違いは, 右辺の第 2 項の関数の引数に注目すればわかる. 必ず, 前の写像の結果を引数の中に繰り込んでいる. ここが Euler 差分との重要な違いで, 逆に言えば, これ以外の違いはない. これだけで, 今までの差分法とは比べ物にならない安定性が得られる.

この $t \rightarrow t + \delta t$ の時間発展において, この繰り返しの回数 m と係数 $c_k, d_k, (k = 1, m)$ の値によって, Symplectic Integrator の次数が決まる..^{2-5, 7-10} ここで, SI の次数と係数 c_k, d_k, m の値を表に示した^{2-5, 7-10}. n_{force} は, $t \rightarrow \delta t$ の間に必要な $\Phi_{\vec{q}_k}$ の計算の回数を表す.

m, c_k, d_k	2-nd	3-rd	4-th	6-th
m	2	3	4	8
n_{force}	1	3	3	7
c_1	$\frac{1}{2}$	u_0	v_2	$\frac{w_3}{2}$
d_1	1	$u_0 + u_1$	v_0	w_3
c_2	$\frac{1}{2}$	$u_1 + u_2$	v_3	$\frac{w_3 + w_2}{2}$
d_2	0	$u_1 + u_2$	v_1	w_2
c_3		$u_0 + u_1$	v_3	$\frac{w_2 + w_1}{2}$
d_3		u_0	v_0	w_1
c_4			v_2	$\frac{w_1 + w_0}{2}$
d_4			0	w_0
c_5				$\frac{w_1 + w_0}{2}$
d_5				w_1
c_6				$\frac{w_2 + w_1}{2}$
d_6				w_2
c_7				$\frac{w_3 + w_2}{2}$
d_7				w_3
c_8				$\frac{w_3}{2}$
d_8				0

この表の中の係数 u, v, w は, 次のような値である..^{3, 4, 7-9}.

$$\begin{aligned}u_0 &= 0.2683300957817599, \\u_1 &= 0.6513314272356399, \\u_2 &= -0.8393230460347997,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}v_0 &= \frac{1}{2 - \sqrt[3]{2}}, \\v_1 &= \frac{-\sqrt[3]{2}}{2 - \sqrt[3]{2}}, \\v_2 &= \frac{v_0}{2}, \\v_3 &= (1 - \sqrt[3]{2}) \times v_2,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}w_1 &= -0.117767998417887 \times 10, \\w_2 &= 0.235573213359357, \\w_3 &= 0.784513610477560, \\w_0 &= 1 - 2 \times (w_1 + w_2 + w_3),\end{aligned}$$

結局，次のようにプログラミングすれば良い．

```
do k = 1, m
   $\vec{p} = \vec{p} - c_k \delta t \Phi_{\vec{q}}(\vec{q})$ 
   $T_{\vec{p}}(\vec{p})$  の計算
   $\vec{q} = \vec{q} + d_k \delta t T_{\vec{p}}(\vec{p})$ 
   $\Phi_{\vec{q}}(\vec{q})$  の計算
enddo
```

参考のために定積の MD に対する偶次の陽的 SI スキームのプログラムを載せておく．時刻 t の力学変数を、時刻 $t + \delta t$ へと進ませるプログラムである。

```
do k = 1, m-1
  do i = 1, N
    vx(i) = vx(i) + c(k)*dt*fx(i)/mass(i)
    vy(i) = vy(i) + c(k)*dt*fy(i)/mass(i)
    vz(i) = vz(i) + c(k)*dt*fz(i)/mass(i)
    x(i) = x(i) + d(k)*dt*vx(i)
    y(i) = y(i) + d(k)*dt*vy(i)
    z(i) = z(i) + d(k)*dt*vz(i)
  enddo ! end of particle-number-loop
  call force(N, x,y,z, fx,fy,fz, pot)
enddo ! end of SI-stage-loop

v2t = 0.0d+00
```

```

do i = 1, N
  vx(i) = vx(i) + c(m)*dt*fx(i)/mass(i)
  vy(i) = vy(i) + c(m)*dt*fy(i)/mass(i)
  vz(i) = vz(i) + c(m)*dt*fz(i)/mass(i)
  v2t = v2t + (vx(i)*vx(i) + vy(i)*vy(i) + vz(i)*vz(i))*mass(i)
enddo ! end of particle-number-loop
energy_total = 0.5d+00*v2t + pot

```

ここで、変数 (x,y,z) , (v_x,v_y,v_z) , (f_x,f_y,f_z) が、それぞれの粒子の座標、速度、力を示す。また、 $mass$ はそれぞれの粒子の質量で、 dt は固定時間刻みである。定数 c, d, m は、SI の次数によって決る定数で、前の表に記載されている。実際は、周期的境界条件や丸め誤差対策のために座標の増分値のみを保存したりして、プログラムはもっと複雑になる。しかし、過去の座標や運動量の値をメモリに保存しておく必要がなく、非常に簡単な差分スキームとなる。

ここで簡単に、陽的 SI スキームの利点をまとめておく。

- 一段階法である。(現在の力学的変数の値のみで時間発展できる)
- エネルギードリフトがない。
- 周期運動の安定性が高い。
- 差分スキームが単純である。
- 精度の調整が容易である。(m, c_k, d_k を変えるだけ)
- 余分なメモリをくわない。

ここで、陰的な SI スキームも幾つか紹介しておく。^{5,6}

陰的な一次の SI スキーム:

$$\begin{cases} \vec{p}(t + \delta t) = \vec{p}(t) - \delta t H_{\vec{q}}(\vec{p}(t + \delta t), \vec{q}(t)), \\ \vec{q}(t + \delta t) = \vec{q}(t) + \delta t H_{\vec{p}}(\vec{p}(t + \delta t), \vec{q}(t)). \end{cases} \quad (1)$$

陰的な二次の SI スキーム:

$$\begin{cases} \vec{p}(t + \delta t) = \vec{p}(t) - \delta t H_{\vec{q}}(\vec{p}(t + \delta t), \vec{q}(t + \frac{1}{2}\delta t)), \\ \vec{q}(t + \frac{3}{2}\delta t) = \vec{q}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \delta t H_{\vec{p}}(\vec{p}(t + \delta t), \vec{q}(t + \frac{1}{2}\delta t)), \\ \vec{q}(t + \delta t) = \frac{\vec{q}(t + \frac{3}{2}\delta t) + \vec{q}(t + \frac{1}{2}\delta t)}{2}. \end{cases} \quad (2)$$

陰的な二次の SI スキームは、座標と運動量の時間発展に関する限り陰的な一次の SI スキームと同じである。但し、取り出す座標の値は、前後の座標の midpoint となる。これで、二次の SI スキームになる。

また別の陰的な二次の SI スキームとして、次の陰的な midpoint 公式も有名である。

$$\begin{cases} \vec{p}(t + \delta t) = \vec{p}(t) - \delta t H_{\vec{q}}\left(\frac{\vec{p}(t + \delta t) + \vec{p}(t)}{2}, \frac{\vec{q}(t + \delta t) + \vec{q}(t)}{2}\right), \\ \vec{q}(t + \delta t) = \vec{q}(t) + \delta t H_{\vec{p}}\left(\frac{\vec{p}(t + \delta t) + \vec{p}(t)}{2}, \frac{\vec{q}(t + \delta t) + \vec{q}(t)}{2}\right). \end{cases}$$

さらにこれより高次の陰的な SI スキームは、Gauss-Legendre Runge-Kutta スキームと呼ばれている。⁶

分子動力学法への適用を考えた時に、高次の陰的なスキームは、その方程式を解き、 δt 後の変数の値を正確に求めるための計算時間が必要なため、あまり実用的ではない。だから、ここではこれ以上深く説明しない。

3 分子動力学法への応用

最初は定積の MD について考える。このハミルトニアンは、一般に分離形である。だから、通常の陽的な SI スキームの構成と同じになる。まず、レナードジョーンズ系での全エネルギーの保存性を各スキーム毎に図 1 で示す。細かいシミュレーションの条件については、Ref.[1] に記した。全エネルギーの保存性のチェックは、通常の揺らぎの解析のように平均値を使わず、初期値からのずれの絶対値 $\epsilon_r(t) = \left| \frac{E(t) - E(0)}{E(0)} \right|$ で評価する。ここで、 E は、全エネルギーである。

まず、Nordsieck-Gear (擬) 予測子-修正子法 (以下 Gear 法)¹⁷ において、予測子 $\rightarrow$ 修正子の手順を一回だけ繰り返したものと 4 回まで繰り返したものの結果 (Gear1 と Gear4) を見る。本来収束条件を満たすまで繰り返すのが予測子-修正子法なので、(擬) をつけた。(MD では、計算時間の短縮が優先されるので通常一回の繰り返しのみの Gear 法が主流である) この繰り返しの数を増やせば、確かに全エネルギーの精度は上がるが、全体的な全エネルギーの時間依存性は、Runge Kutta Gill (RKG) 法と同じである。RKG 法と Gear 法共に、最初の誤差 $\epsilon_r(t)$ は小さいが、それが時間と共に線形に増大していく。これが、Symplectic 構造を持たない差分スキームの特徴である。この系統的なエネルギードリフトのせいで、長時間の MD には、Gear 法や RKG 法は不適である。

これに対し SI は、どの次数においてもエネルギーのドリフトを起さない安定な差分スキームである。この全ての次数において、SI は時間的に安定であるという性質をこれから活用する。SI は、従来のスキームのように一ステップ当りの誤差を押えるというよりも、むしろステップ全体の誤差を押さえる方法である。さらに、高次の SI は、長時間に渡って高精度のエネルギー保存を実現できる。レナードジョーンズ系においては、6 次の SI で時

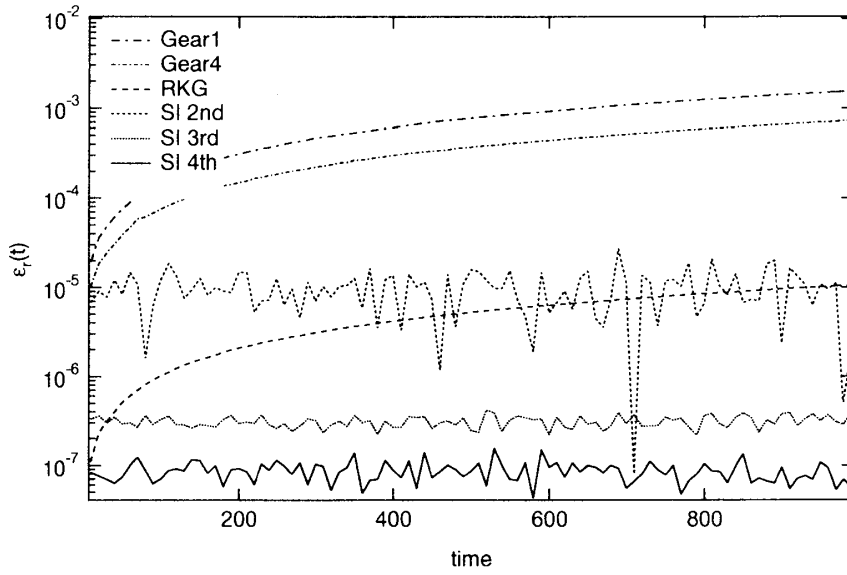


図 1: 定積 MD の全エネルギーの相対誤差の絶対値 $\epsilon_r(t)$ を、図示した. レナードジョーンズ系は、108 個のアルゴン系パラメータを用い、初期温度は 100[K] である. どれも固定時間刻み $\delta t=0.02$ で、全ステップ数 50000 の結果である. 同一の系とパラメータに対する陽的な SI スキーム、RKG(Runge Kutta Gill) スキーム、Gear スキーム (Gear1 が予測子 → 修正子への 1 回の繰り返し、Gear4 が 4 回の繰り返しを示す) の結果も一緒に示した.

間刻みを小さくとれば、倍精度の限界まで、精度を上げる事ができた.¹ より高次の 8 次等の SI も構成できるが、倍精度の範囲ではもはや意味が薄くなる.

このような特性を MD で生かすためには、まず数値誤差を、不可避なものだけに押さえる事が重要である. 特に MD においては、ポテンシャルの打ち切り誤差が、その数値誤差の主原因である. だから、ポテンシャルの打ち切り誤差が目立たなくなるように調整する必要がある. その手法は、次の三通りである.

- 打ち切りの距離 r_c を、ポテンシャルや力に影響を与えなくなるほど大きく取る.
- 打ち切りの距離 r_c で、ポテンシャルや力が滑らかに接続できるようにポテンシャルに補正項をいれる.
- 周期的境界条件がある逆幂ポテンシャル系では、Ewald の方法等を使い、実質の打ち切りの距離 r_c を短くする事が出来る.

レナードジョーンズ系においては、 $\phi(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right)$ という距離のみに依存する対ポテンシャルに、 $a+br+cr^2$ ($r < r_c$) なる補正項を入れた. 係数 a, b, c は、 $\phi(r_c) = \dot{\phi}(r_c) = \ddot{\phi}(r_c) = 0$ という条件を満たすように決めた. このようにすれば、ポテンシャルの打ち切り誤差の影響はなくなる. また、指数型のポテンシャルを使うなら、 r_c を大きく取る方が良い. この

ようにポテンシャルの打ち切り誤差を抑えるテクニックは、ポテンシャルの性質に応じて使い分ける必要がある。

次に SI を分子動力学法で使う利点を考える。分子動力学法においては、精度よりむしろ計算速度の方が重要である。このため、高次の SI スキームは実用的ではない。一方、低次の SI スキームは、時間刻みを粗く取る事ができ、且つエネルギードリフトも起さない。結果として計算時間を短くでき、且つ目的とするエネルギー値をシミュレートできる。つまり MD に関しては低次の SI スキームは、Gear 法と RKG 法よりも計算能力の点で優れている。

推奨するのは、次の陽的 2 次 SI スキームである。

$$\begin{cases} \vec{p}(t + \frac{\delta t}{2}) = \vec{p}(t) - \frac{\delta t}{2} \Phi_{\vec{q}}(\vec{q}(t)), \\ \vec{q}(t + \delta t) = \vec{q}(t) + \delta t T_{\vec{p}}(\vec{p}(t + \frac{\delta t}{2})), \\ \vec{p}(t + \delta t) = \vec{p}(t + \frac{\delta t}{2}) - \frac{\delta t}{2} \Phi_{\vec{q}}(\vec{q}(t + \delta t)). \end{cases}$$

このスキームは、次のハミルトニアン $\dot{H}$ を厳密に保存する。

$$\dot{H} = H + \delta t^2 \left(\frac{1}{12} H_{\vec{q}\vec{q}} H_{\vec{p}}^2 - \frac{1}{24} H_{\vec{p}\vec{p}} H_{\vec{q}}^2 \right) + O(\delta t^4).$$

このような元のハミルトニアンの高階偏微分で作られる摂動項の影響を小さくする事が精度を上げることになる。そのために、 δt をある範囲まで小さくし、逆幂ポテンシャルでは、変数が 1 より小さくならないように還元単位でスケールしておく等の工夫がある。時間刻みの大きさ δt にも大きくする限度があり、その時間刻みの最大の大きさ δt_{lim} は系の状態によって決る。一般に、この δt_{lim} は、差分スキームの次数が低いものほど、大きくなる。この δt_{lim} が大きければ大きいほど、一ステップ当りに進む時間が大きく出来、結果として高速化につながる事に注意する。

ところで、MD を行っている人は、このようなエネルギードリフトしない安定な差分スキームを既に知っている。それは、定積の MD に対する Verlet 法や leap-frog 法である。実は、陽的 2 次の SI スキームは、velocity Verlet 法や half-step leap-frog 法に等しい。^{18,19} これらのスキームとの差は、過去の座標や運動量に対するメモリを節約できるという点しかない。逆に言えば、これらのスキームは、SI スキームに等しいからこそ、安定だったのである。

この安定な性質を定温や定圧の MD でも、継承させようというのが、次の章の内容である。velocity Verlet 法や half-step leap-frog 法を単純に拡張しても SI スキームにはならず、安定ではない。従って SI スキームにするためには、拡張されたハミルトン系に戻って考える必要がある。

4 定温定圧の分子動力学法

4.1 Nose-Hoover の拡張系

定温の Nose-Hoover の拡張系のハミルトニアンは、次のようになる..²⁰⁻²²

$$H(\vec{z}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i s^2} + \Phi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) + \frac{p_s^2}{2m_s} + gk_B T \ln s,$$

ここで、自由度の数 g は、レナードジョーンズ系の場合 $3N+1$ である (実系の方程式系に変換すると $g=3N$ となる).²²

このミクロカノニカル系において、運動エネルギーをスケールする因子 s を導入し、それを $\ln s$ というポテンシャルによって、カノニカルアンサンブル的に内部エネルギーを揺がせる手法が Nose-Hoover の定温分子動力学法である.²² 但し、内部エネルギーをカノニカルアンサンブルに従って揺がせるためには、 s のポテンシャルと系の内部エネルギーとの間で共鳴が起き、且つ s に関する共役な運動量 p_s がほとんど無視できる位小さくなるという条件がつく. そのような状態に達するように m_s や初期の p_s の値を系の状態に併せ調整する必要がある. しかし、エネルギードリフトの効果があると、 p_s へのエネルギーの集中等の様々な不都合が表れ、長時間の MD において、安定で且つ妥当な m_s や p_s の値を見つけるのは至難の技である. このような不具合を抑止するために、定温の陽的 SI スキームを作る.

このハミルトニアンは、分離形をしていないが、簡単な正準変換によって、分離形に直せる.¹ (s と p_s を符号に注意して入れ替えれば良い) そうして、SI スキームを構築して、元に戻す. 次がそうして作った定温の 2 次の陽的 SI スキームである.¹ p_i と s がペアになり、 q_i と p_s がペアになる. (従来の定温の Verlet 法で、これと同等になるような構成をした差分スキームは筆者の知る限りでは存在しない.)

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{p}_i(t + \frac{\delta t}{2}) = \vec{p}_i(t) - \frac{\delta t}{2} \Phi_{\vec{q}_i}(\vec{q}(t)), \\ s(t + \frac{\delta t}{2}) = s(t) + \frac{\delta t}{2} \frac{p_s(t)}{m_s}, \\ \vec{q}_i(t + \delta t) = \vec{q}_i(t) + \delta t \frac{\vec{p}_i(t + \frac{\delta t}{2})}{m_i s^2(t + \frac{\delta t}{2})}, \\ p_s(t + \delta t) = p_s(t) + \delta t \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2(t + \frac{\delta t}{2})}{m_i s^3(t + \frac{\delta t}{2})} - \frac{g k_B T}{s(t + \frac{\delta t}{2})} \right), \\ \vec{p}_i(t + \delta t) = \vec{p}_i(t + \frac{\delta t}{2}) - \frac{\delta t}{2} \Phi_{\vec{q}_i}(\vec{q}(t + \delta t)), \\ s(t + \delta t) = s(t + \frac{\delta t}{2}) + \frac{\delta t}{2} \frac{p_s(t + \delta t)}{m_s}. \end{array} \right.$$

実際の系の力学変数との対応は、次の変換によって行う。

$$\dot{\vec{p}}_i = \frac{\vec{p}_i}{s}, p'_s = \frac{p_s}{s}, \dot{\vec{q}}_i = \vec{q}_i, s' = s, dt' = \frac{dt}{s}.$$

得られた結果が、実際の系の時間刻み $\delta t'$ が可変の場合に対応している事に注意をする。その時間刻み $\delta t'$ は、 s の逆数の積分によって支配されている。そのため、実際の系での固定時間刻みの結果になるように時間に関する重みを加えて、得られた軌跡 $(\vec{p}(t'), \vec{q}(t'))$ を滑らかに補間する必要がある。²²

以上の定温 SI スキームを定積の MD と同様にレナードジョーンズ系で、 $\epsilon_r(t)$ を使って検証したものを図 2 に示した。¹

これを見ると明らかなように、定積の MD と同じような SI の安定性を示す。また定積と定温の MD 共に、100000000step まで時間を延長しても、図 1,2 で示された安定性が全く変わらない事も確認してある。さらにこの定温の SI スキームでは、 s はある一定値の回りを安定に揺れている。だから、 s の運動エネルギーへの過剰な集中は起らない。

以上のように、陽的 SI スキームは、元のハミルトン系の性質を保存している。

最終形として定温定圧の分子動力学法を考える。^{20, 22, 23} 拡張系のハミルトニアンは、

$$H(\vec{z}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i s^2 V^{\frac{2}{3}}} + \Phi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, V) + \frac{p_s^2}{2m_s} + g k_B T \ln s + \frac{p_V^2}{2m_V} + P_{ex} V,$$

となる。新しく導入した変数として、体積 V とそれに共役な運動量 P_V がある。 P_{ex} は、与えられた圧力である。 m_V はピストンの質量である。

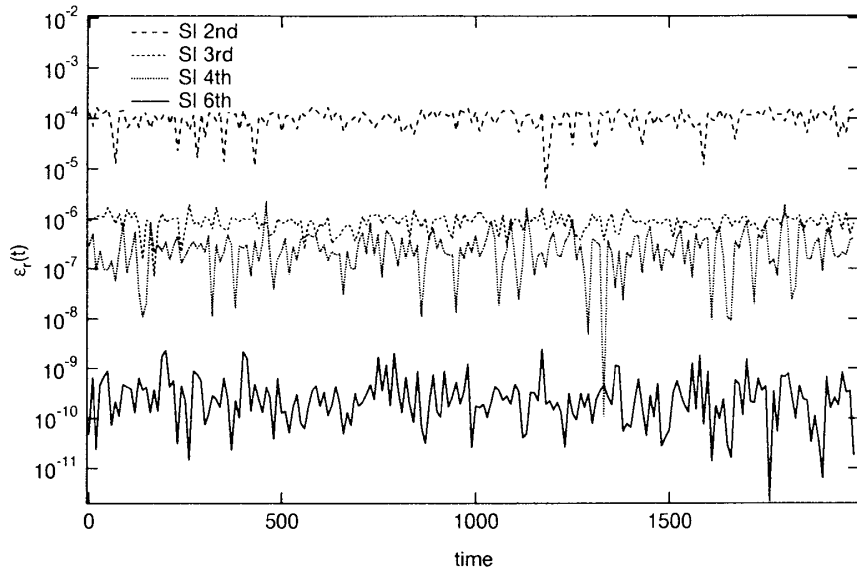


図 2: 定温 MD の全エネルギーの相対誤差の絶対値 $\epsilon_r(t)$ を，拡張系での仮想的な時間に対して図示した．その時の拡張系での仮想的な固定時間刻み δt は，0.02 である．そして全ステップ数は，100000 である．この計算において使ったレナードジョーンズ系は，108 個のアルゴン系で，温度は初期温度と目標温度を共に，100[K] とした．熱浴の質量パラメーター m_s は，20[reduced unit] である．

このハミルトニアンは，正準変換によって分離形に変形する事が出来なかった．これは，体積の変数 V が，内部運動エネルギー，ポテンシャル両方に入っているせいである．だから，陰的な公式を使うしかない．しかし幸い，このハミルトン系では陰的な公式が陽的な公式になった.¹ その 2 次の定温定圧 SI スキームが，次式である．

$$\left\{ \begin{array}{l}
\vec{p}_i(t + \delta t) = \vec{p}_i(t) - \delta t \Phi_{\vec{q}_i}(V^{\frac{1}{3}}(t + \frac{1}{2}\delta t)\vec{q}(t + \frac{1}{2}\delta t)), \quad (i = 1, N), \\
s(t + \delta t) = s(t) + \delta t \frac{p_s(t + \frac{1}{2}\delta t)}{m_s}, \\
p_V(t + \delta t) = p_V(t) + \delta t \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2(t + \delta t)}{3m_i s^2(t + \delta t) V^{\frac{5}{3}}(t + \frac{1}{2}\delta t)} - \Phi_V(V^{\frac{1}{3}}(t + \frac{1}{2}\delta t)\vec{q}(t + \frac{1}{2}\delta t)) - P_{ex} \right), \\
\vec{q}_i(t + \frac{3}{2}\delta t) = \vec{q}_i(t + \frac{1}{2}\delta t) + \delta t \frac{\vec{p}_i(t + \delta t)}{m_i s^2(t + \delta t) V^{\frac{2}{3}}(t + \frac{1}{2}\delta t)}, \quad (i = 1, N), \\
p_s(t + \frac{3}{2}\delta t) = p_s(t + \frac{1}{2}\delta t) + \delta t \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2(t + \delta t)}{m_i s^3(t + \delta t) V^{\frac{2}{3}}(t + \frac{1}{2}\delta t)} - \frac{gk_B T}{s(t + \delta t)} \right), \\
V(t + \frac{3}{2}\delta t) = V(t + \frac{1}{2}\delta t) + \delta t \frac{p_V(t + \delta t)}{m_V}, \\
\vec{q}_i(t) = \frac{\vec{q}_i(t + \frac{3}{2}\delta t) + \vec{q}_i(t + \frac{1}{2}\delta t)}{2}, \quad (i = 1, N), \\
p_s(t) = \frac{p_s(t + \frac{3}{2}\delta t) + p_s(t + \frac{1}{2}\delta t)}{2}, \\
V(t) = \frac{V(t + \frac{3}{2}\delta t) + V(t + \frac{1}{2}\delta t)}{2},
\end{array} \right.$$

全エネルギーの保存性等は、今までの SI スキームの保存性と同じである。これが、安定な定温定圧 Verlet 法である。

4.2 定温の Nose-Hoover 系の実系

さて以上のように拡張系において、SI スキームを構成してきた。ここでは、定温の MD に戻って再考してみる。

定温の SI スキームでも実系の力学変数の時間発展が得られるとはいえ、拡張系での固定時間刻みによる時間発展は、力学変数 s の変動によって実系の可変な時間刻みによる時間発展になる。だから時間に対する重みを考慮した補間などを行って、実系における固定時間刻みによる実系の力学変数の時間発展を求める面倒な手続きが必要になる。

そこで、定温の MD を行う通常の場合、実系での固定時間刻みの時間発展が得られるように、力学変数を全て実系の変数によるものに変換し、微分方程式自身もそれにあわせて変換する手法が一般的である。しかしながら、その変換は正準変換ではないので、その微分方程式系は、もはやハミルトン系の方程式ではなく Symplectic 構造も持たない。だから、そのような実系の微分方程式系が元の拡張系の微分方程式系とどのような対応を持っているかは実は明らかではない。でもそのような変換で得られた実系の微分方程式は、一応目的とする温度調整のバランスによって駆動するので、実用上は問題ない。しかしながら、元のハミルトニアンで本来意図していたカノニカルな揺らぎをどこまで再現できるかは、保証されない。以上の理由により、拡張系と対応する実系に対し、SI スキームを構成するのは、Symplectic 構造が存在しないため、原理的に不可能である。

そこであくまで拡張系と実系との対応を保持したまま、今までの SI スキームによる拡張系の時間発展の時間刻みを実系での固定時間刻みになるように毎ステップごとに変化させることによって、実系での固定時間刻みによる力学変数の時間発展を求めてみた。¹ 具体的には、今までの SI スキームに対し、 $\delta t'$ を固定して、 $\delta t = s(t)\delta t' \ll 1$ によって、毎ステップごとに拡張系での時間刻み δt を変動させる。 $\delta t'$ は、 s の変動に対し δt が十分小さくなるように、最初から小さく決める。これは、かなり小さくとらないといけない。後は、今まで通り、得られた拡張系の変数を実系の変数に変換すれば良い。このようなやり方で求めた実系の軌跡は、全て実系に変換した微分方程式系の軌跡と一致する事を確認した。つまり実系での変換された微分方程式系による固定時間刻みの軌跡は、拡張系において可変時間刻みで実系に変換させた(擬)SI スキームの軌跡に対応している。ここで比べた二つの軌跡は共に、拡張系における固定時間刻みに対する軌跡とは直接の関係はない。何故ならば、変動する時間刻み自身が変数 s によるため、単純に時刻だけがずれた軌道にはならず、本質的に違う軌道になる。^{24,25} (どちらの軌道が熱浴に浸った系として“正しい”か、ここでは論じないが等価ではない事を指摘しておく。)

SI スキームは、固定時間刻みから可変時間刻みにすると、一般に Symplectic 構造は失われる。だから、このような可変刻みを利用して対応をつけても、結局はエネルギーがドリフトする。だから論文 (Ref.[1]) 中では、このスキームを(擬)SI スキームと呼んだ。この(擬)SI スキームは、 s の変動が小さければ小さいほど SI スキームに近くなるので、運動量 p_s をある値より大きくならないように強制的に修正した。このスキームは短い時間の定温 MD には使えるが、長時間の定温 MD において、従来のスキームと同程度の信頼性しかなく、SI スキーム特有の安定性が失われる。このように実系における固定時間刻みの SI スキームの構築にはまだ問題点がある。今後の課題である。これは、可変時間刻みの SI スキームの問題でもある。このスキームは、いろいろな分野からの要望があるので、現在さかんに研究されている¹³。

5 重心の保存性

数値誤差によって引き起こされる有名な運動として、系の重心の運動がある。本来初期条件で重心の速度を 0 (重心の運動エネルギーを 0) にしたら、作用反作用の法則により、重心の位置はずっとそこを動かないはずである。しかし、数値誤差による揺らぎがランダムな揺動力として働くことによって、最も低い励起運動である系の重心の運動にその数値誤差のエネルギーが移り、系の重心がランダムに動く現象が知られている。これは、数値誤差が存在する限り不可避な現象である。しかし、たとえ数値誤差があったとしても、それがよほど酷い揺らぎを示さない限り、そのような重心の運動エネルギーは、系の内部運動エネルギーに比べれば 0 に等しいはずである。だから数値誤差によって、系の内部運動エネルギーの揺らぎが重心の運動エネルギーの揺らぎと共鳴を起し、重心の運動エネルギーが急激に増加するのを防ぐ必要がある。この目的のためにも、SI スキームは有効である。

SI スキームにおいては、重心の運動エネルギーへのエネルギー集中は起らず、重心の運動エネルギーが過剰に大きくなって系の内部運動エネルギーを下げる事はない。これは重心の座標が全然動かないとっているわけではなく、動いたとしてもエネルギー的に無視できる程度の動きしか示さない。勿論、数値誤差を揺動力としてずれるのであるから、ポテンシャルの打ち切り誤差対策は重要である。

それを確認するために重心の運動エネルギー $T_G \equiv \frac{(\sum_{i=1}^N \dot{\vec{p}}_i)^2}{2Nm}$ の時間依存性を定積 SI スキームと定温 SI スキームについて図 3 に図示した。

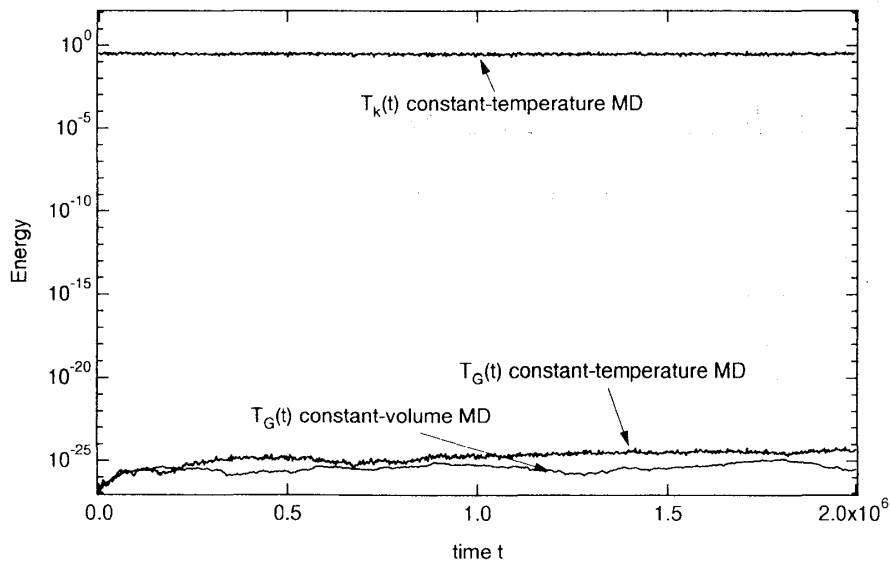


図 3: 重心の運動エネルギー T_G の時間依存性を表示した。32 個のアルゴンに対するレナードジョーンズ系において、時間刻み $\delta t=0.02$ でステップ数 100000000 まで、定積 SI スキームと定温 SI スキームで計算した。使った SI スキームの次数は、3 である。参考のために、定温の MD の一粒子当りの内部運動エネルギー T_k も一緒に表示した。

レナードジョーンズ系において、時間固定刻み $\delta t = 0.02$ で 100000000step に渡って計算を実行した。この間全エネルギーの保存性 ($\epsilon_r(t)$) において、定積と定温 SI スキームは安定で、定温 (擬)SI スキームは不安定であった。重心の運動エネルギー T_G は、一粒子当りの内部運動エネルギー $T_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i}$ よりも 20 桁以上小さい。どのスキームも数値的にはほとんど 0 である事が分った。定積の MD も定温の MD も同じように揺らぎ、定温の MD になったからといって、急激に重心の運動エネルギーが増加する現象は、見られなかった。(定温 (擬)SI スキームでも増加しなかった。) この重心の動きは、高精度の SI を使えば使うほど、押える事ができる。この重心の保存の性質は、重心の運動量 $\vec{P}_G$ が、SI スキームの中で、次の形で時間発展していることによって保証されている。

$$\begin{aligned}\vec{P}_G(t + \alpha(t)\delta t) &= \sum_{i=1}^N \vec{p}_i(t + \alpha(t)\delta t) \\ &= \sum_{i=1}^N \vec{p}_i(t) + \alpha(t)\delta t \sum_{i=1}^N \dot{\vec{f}}_i(t) \\ &= \vec{P}_G(t) + \alpha(t)\delta t \sum_{i=1}^N \vec{f}_i(t)\end{aligned}$$

最後の 2 項目は、力 $\vec{f}_i$ に対する作用反作用の法則より 0 になる。これにより重心の運動量が保存される。 $\alpha(t)$ は、SI スキームのなかで表れる適当なスカラー量である。従って、元の系が重心保存の性質を持っているなら、SI スキームも重心保存の性質を持つ。

また全く別の話になるが、拘束条件を課したハミルトン系において、SI を構成する試み²⁶ などもある。この手法を使えば、重心の自由度を減した SI スキームを構築できる。ただ、どの程度実用的かどうかは、筆者は検証していない。

6 再び Symplectic Integrator

以上のように、分子動力学法における SI の構成法を紹介し、低次 SI スキームの安定性が、長時間の MD には重要である事を見てきた。さらに、ここでは高次 SI の意義について考えてみる。まず、高次 SI は、他のスキームでは不可能な高精度の全エネルギーの保存が実現できる。この性質を生かし、プログラムの中に今までは結果に重大な影響を及ぼさないと見逃されてきたミスや系統的な数値誤差等を発見するデバugga として使える。従来のスキームでも、時間刻みを小さくする事でプログラムが正しいかどうか検証できたが、時間刻みを小さくすれば、誤差が小さくなるのは当たり前であるから、本当の意味での検証になっていない。特に周期的境界条件が複雑に絡み合う場合は、間違えやすい。また、ポテンシャルの打ち切り誤差等が正しく補正されているのかも検証できる。その意味で、高精度の SI はプログラムの検証に使える。

また、肝心の物理量の解析において、定量的及び定性的に精度によって異った結果が表れる事がある。従来のスキームでは、時間刻みを変えても、さほど構造が変らなかった。これは、元々系統的な数値誤差が真の軌跡を系統的にぼかしているため、いくら時間刻みを

細かくしても、その構造がボケている事には代りがないため結果が変わらなかった。²⁷ しかし、高精度 SI スキームにおいては、その軌跡の系統的なボケを押える事ができ、相空間の軌跡の構造をくっきりと捕らえることが可能になる。例えば、準周期的な運動が顕著な系では、高精度 SI スキームと従来の非 SI スキームでは、相空間の構造が違う。²⁷ 相空間の軌跡が作る構造は、精度つまり SI の次数や時間刻みの粗さによって変化するのである。一次元重力振り子の一次 SI スキームがカオスで有名な標準写像である事を考えれば、差分化の精度によって相空間の構造がどのように劇的に変化するかは想像できる。だから準周期的な運動等の可積分的な運動が重要な系に対しては、低次 SI スキームや従来の非 SI スキームと結果が変わらないかどうか高精度 SI スキームを用いて確認する必要がある。

但し、斥力でゴツゴツと弾性衝突するような、軌道の不安定性が強い多粒子系では、もともと周期的運動の占める割合が低いいため、従来のスキームと比べて SI スキームと定性的及び定量的な明確な違いはない。こういう系では、ただ低次の SI スキームの安定性のみを利用すれば良い。

後記

元の微分方程式の重要な性質を継承するように、差分方程式が作れるということは考えてみれば不思議である。例えば Symplectic Integrator だけではなく、直接エネルギーを保存させるスキーム²⁸もある。これらの手法は系に内在する性質に注目し、その性質を上手に利用して差分化を行っている。このような手法がうまく行くという事は、微分系が存在しなくても、差分系単独で変分原理みたいなものが作れるのではないかと思わせる。でも一旦解析接続という微分方程式の良き性質から抜け出すと、五里霧中なのが現状であろうと思う。でも、もしこういう微分方程式の性質を継承する差分力学系というものが、変分原理から導けるならば、ハミルトン系のみではなくラグランジアン系に対しても性質を継承する差分スキームが汎用的に作れるかもしれない。いずれにしろ今後は、闇雲に差分化するのではなく、元の系の重要な性質を継承するような差分スキームの開発がさらに重要になる。

謝辞

物質工学工業技術研究所の三上益弘グループリーダーと産業技術融合領域研究所の川田正晃博士と電子技術総合研究所の古明地勇人主任研究官には、最近の分子動力学法について議論させて頂いた。また、新潟大学の山田弘明博士とは、SI を始めとする全般的な議論を行った。ここに感謝する。

参考文献

- [1] T. Okabe and H. Yamada and M. Goda, *Int. J. Mod. Phys. C*, **7**, 613 (1996).
- [2] De Vogelaere, *Methods of integration which preserve the contact transformation property of the Hamiltonian equations*, (Report 4, Department of Mathematics, University of Norte Dame, 1956).
- [3] F. Neri, *Lie algebras and canonical integration*. (Technical Report University of Maryland, 1988); preprint.
- [4] R. D. Ruth, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **30**, 2669 (1983).
- [5] F. Kang and Q. Meng-zhao, *Lecture Notes in Mathematics* **1297** (1987).
- [6] J. M. Sanz-Serna, *Bit* **28**, 877 (1988); *Acta. Numrica.* 243 (1991).
- [7] E. Forest and R. D. Ruth, *Physica. D.* **43**, 105 (1990).
- [8] H. Yoshida, *Phys. Lett.* **A150**, 262 (1990).
- [9] M. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 3015 (1992).
- [10] R. I. McLachlan, *SIAM J. Sci. Comput.* **16**, 151 (1995)
- [11] 大貫義朗・吉田春夫, 岩波講座 現代の物理学 1 力学 第三刷, 213 (岩波書店, 1997).
- [12] 吉田春夫, 数理科学 No.384, 37 (サイエンス社, 1995)
- [13] 船渡 陽子・牧野 淳一郎, 数理科学 No. 434, 34 (サイエンス社, 1999).
- [14] E. Cartan, *Leçons sur les Invariant Integraux*, (Paris, 1922).
- [15] H. Kinoshita, H. Yoshida and H. Nakai, *Celest. Mech.* **34**, 203 (1990).
- [16] E. Forest and K. Hirata, *A Contemporary Guide to Beam Dynamics*, (KEK Report 92-12, 1992).
- [17] C. W. Gear, *Numerical Initial Value Problem in Ordinary Differential Equations*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971)
- [18] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [19] M.P.Allen and D.J.Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Oxford Science Publications, 1989).

- [20] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [21] W. G. Hoover, A. J. C. Ladd, and B. Moran, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1818 (1982).
- [22] S. Nose, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984); *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984); S. Nose and M. L. Klein, *Mol. Phys.* **50**, 1055 (1983).
- [23] M. Parrinello and A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1196 (1980).
- [24] H. J. C. Berendsen et al *J. Chem. Phys.* **81** 3684 (1984).
- [25] D. Janzic and B. Orel, *Inter. J. Qua. Chem.* **51**, 407 (1994).
- [26] B. J. Leimkuhler and R. D. Skeel, *J. Comp. Phys.* **112**, 117 (1994).
- [27] P. J. Channell and C. Scovel, *Nonlinearity* **3**, 231 (1990).
- [28] D. Greenspan, *Comp. Math. Applic.* **19**, 91 (1990).