

シンプレクティック分子動力学法

山内 仁喬

2021 年 6 月 22 日

ここまで運動方程式を差分化することで時間積分アルゴリズムを導出した。また時間発展演算子を用いることでアルゴリズムの導出の見通しが良くなることを見た。本章ではこれまで見てきた時間積分アルゴリズムをシンプレクティック性の観点から再考察する。シンプレクティック分子動力学法を用いると長時間安定なシミュレーションが実現される。

1 ハミルトンの正準方程式とシンプレクティック条件

1.1 ハミルトンの正準方程式

ハミルトンの正準方程式は

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad (1)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (2)$$

とかける。位相空間は q と p で張られる。一点 (=初期値) を決めるとハミルトンの正準方程式に従って点は移動する。ハミルトンの正準方程式は位相空間に対して「速度ベクトル場」を定義している。ハミルトニアンで作られたベクトル場を「ハミルトンベクトル場」と呼ぶ。

一般座標 q_i と一般運動量 p_i をまとめて

$$\Gamma = \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} \quad (3)$$

と書く。ここで q, p は $3N$ の成分を持つ:

$$q = (q_1, q_2, \dots, p_{3N})^t \quad (4)$$

$$p = (p_1, p_2, \dots, p_{3N})^t \quad (5)$$

このとき、ハミルトンの正準方程式は

$$\dot{\Gamma} = J \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma} \quad (6)$$

とかける。また、 J は $6N \times 6N$ 行列で

$$J \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

で定義される。ここで、 $\mathbf{1}$ は $3N \times 3N$ の単位行列である。また $\partial \mathcal{H} / \partial \Gamma$ は位相空間におけるハミルトニアン \mathcal{H} の勾配である。1 粒子系を考えると J はハミルトニアンの勾配に対して 90 度反時計回りに空間を回転させる行列である。ハミルトンの正準方程式は、ハミルトニアンの勾配に直交するようにハミルトンベクトル場を作る方程式と言える。運動は常にハミルトニアンの勾配に直交するためハミルトニアンは保存する。

1.2 シンプレクティック条件

続いて, Γ から別の座標と運動量の組 Γ' への, 時間に依存しない正準変換を考える. Γ' は Γ から正準変換によって導かれるため, Γ についても正準方程式

$$\dot{\Gamma}' = J \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma'} \quad (8)$$

が成り立つ. Γ' を Γ の関数 $\Gamma'(\Gamma)$ と見なすと, 微分のチェーンルールなど用いて, 以下のように $\dot{\Gamma}'$ を変形できる:

$$\begin{aligned} \dot{\Gamma}'_i &= \sum_{j=1}^{6N} \frac{\partial \Gamma'_i}{\partial \Gamma_j} \dot{\Gamma}_j = \sum_{j=1}^{6N} M_{ij} \dot{\Gamma}_j = \sum_{j,k=1}^{6N} M_{ij} J_{jk} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma_k} \\ &= \sum_{j,k,l=1}^{6N} M_{ij} J_{jk} \frac{\partial \Gamma'_l}{\partial \Gamma_k} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma'_l} = \sum_{j,k,l=1}^{6N} M_{ij} J_{jk} M_{lk} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma'_l} \end{aligned}$$

第 3 式から第 4 式への展開では Γ に関する正準方程式を用いた. また M_{lk} は M_{kl} の転置である. 行列記法でまとめ直すと,

$$\dot{\Gamma}' = M J M^t \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma'} \quad (9)$$

となる. また, 行列 M は Γ から Γ' への正準変換におけるヤコビ行列であり, その (i, j) 成分は

$$M_{ij} = \frac{\partial \Gamma'_i}{\partial \Gamma_j} \quad (10)$$

で与えられる. 式 (8) と式 (9) を比較すると,

$$M J M^t = J \quad (11)$$

であることが分かる. 式 (11) は変換が正準変換であるための必要十分条件であり, これをシンプレクティック条件という.

2 シンプレクティック分子動力学法

ある時刻 t における一般座標 $q(t)$, 一般運動量 $p(t)$ がハミルトニアンにしたがって時間発展し, 時刻 Δt 後にそれぞれ $q(t + \Delta t)$, $p(t + \Delta t)$ に変化したとする. この時間発展は変数変換

$$\begin{bmatrix} q(t) \\ p(t) \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} q(t + \Delta t) \\ p(t + \Delta t) \end{bmatrix} \quad (12)$$

とみなせる. 変数 $(q(t), p(t))$ の組みも, $(q(t + \Delta t), p(t + \Delta t))$ の組みも, とともに同じハミルトニアンに対する正準方程式に従うので, この変換は正準変換である. 既に述べたように, 正準変換に関してシンプレクティック条件が成立するので, ハミルトニアンに従う時間発展で得られる一般座標, 一般運動量はシンプレクティック条件 (11) を満たしている. このように現実の物体はシンプレクティック条件を満たしながら運動をしているが, 運動方程式を差分化して数値積分を実行した場合は, 必ずしもシンプレクティック条件を満たすとは限らない. シンプレクティック条件を満たしながら時間発展を行う分子動力学法をシンプレクティック分子動力学法という.

2.1 シンプレクティック分子動力学法における時間発展

座標 \mathbf{q} と運動量 \mathbf{p} の関数として記述される任意の物理量 $A(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ の時間変化は以下のようにかける:

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \quad (13)$$

$$= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) \quad (14)$$

$$= \left[\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right) \right] A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (15)$$

ここで, 時間発展演算子 $D_{\mathcal{H}}$ を

$$D_{\mathcal{H}} \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right) \quad (16)$$

と定義すると, 物理量 $A(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ の時間変化は

$$\frac{dA}{dt} = D_{\mathcal{H}} A \quad (17)$$

とかける. この微分方程式は形式に

$$A(t + \Delta t) = e^{D_{\mathcal{H}} \Delta t} A(t) \quad (18)$$

と解くことができる.

ハミルトニアンが運動量だけに依存する項と, 座標だけに依存する項に分かれている場合を考える. 典型的には運動量項 K とポテンシャル項 U の和

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = K(\mathbf{p}) + U(\mathbf{q}) \quad (19)$$

の形になっていることが多い. この場合, 時間発展演算子も

$$D_{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \quad (20)$$

$$= D_K + D_U \quad (21)$$

と分離することができる. ここで, 運動量だけに依存する項と座標だけに依存する項に対応する演算子をそれぞれ

$$D_K \equiv \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (22)$$

$$D_U \equiv - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \quad (23)$$

と定義した.

鈴木・トロッター分解を用いると全体の時間発展演算子 $D_{\mathcal{H}}$ を各項の時間発展演算子 D_K , D_U を用いて, 例えば

$$e^{D_{\mathcal{H}}} = e^{D_U \frac{\Delta t}{2}} e^{D_K \Delta t} e^{D_U \frac{\Delta t}{2}} \quad (24)$$

のように書くことができる. 一般に分子動力学シミュレーションでは, $e^{D_{\mathcal{H}}}$ に基づく時間発展を厳密に解くことはできないが, 近似として $e^{D_U \frac{\Delta t}{2}} e^{D_K \Delta t} e^{D_U \frac{\Delta t}{2}}$ による時間発展を実行することはできる. もちろん, より高

次の鈴木・トロッター分解に基づく時間発展も可能である。

$e^{D_K \Delta t}$ および $e^{D_U \Delta t}$ はそれぞれ K あるいは U をハミルトニアンと見なした場合の時間発展演算子であるので、これらの時間発展はシンプレクティック条件 (11) を満たす。すなわち、それぞれが作用したときに発生した状態が正準方程式を満たし、これらの時間発展演算子による写像によって位相空間の体積が変化しないことも意味している。各部分がシンプレクティック条件を満たしているので、 $e^{D_U \frac{\Delta t}{2}} e^{D_K \Delta t} e^{D_U \frac{\Delta t}{2}}$ による時間発展もシンプレクティック条件を満たす。加えて、式 (24) では時間発展演算子を時間反転に対して対称になるように分割している。このため、シンプレクティック分子動力学法は時間反転可逆な時間発展アルゴリズムになっている。すなわち、

$$e^{-D_H \Delta t} e^{D_H \Delta t} = e^{D_H \Delta t} e^{-D_H \Delta t} = 1 \quad (25)$$

が成立する。

演算子 D_K , D_U はその定義式 (22), (23) により、 \mathbf{q} と \mathbf{p} に以下のように作用する：

$$D_K q_i = \frac{\partial K}{\partial p_i}, \quad D_K^2 q_i = 0, \quad D_U q_i = 0 \quad (26)$$

$$D_U p_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i}, \quad D_U^2 p_i = 0, \quad D_K p_i = 0 \quad (27)$$

ここで D_K は 2 回以上 q_i に演算子した時に 0 になり、 D_U は 2 回以上 p_i に演算子した場合に 0 になることに注意。これらを用いると時間発展演算子 $e^{D_K \Delta t}$ と $e^{D_U \Delta t}$ による \mathbf{q} , \mathbf{p} の時間変化は以下のように計算される：

$$e^{D_K \Delta t} q_i = q_i + \frac{\partial K}{\partial p_i} \Delta t \quad (28)$$

$$e^{D_K \Delta t} p_i = p_i \quad (29)$$

$$e^{D_U \Delta t} q_i = q_i \quad (30)$$

$$e^{D_U \Delta t} p_i = p_i - \frac{\partial U}{\partial q_i} \Delta t \quad (31)$$

$$(32)$$

ただし以上の計算において、時間発展演算子 $e^{D \Delta t}$ が

$$e^{D \Delta t} = 1 + D \Delta t + \frac{1}{2} D^2 (\Delta t)^2 \dots \quad (33)$$

と展開できることを用いた。

粒子 i に座標 \mathbf{r}_i とその運動量 \mathbf{p}_i を用いてハミルトニアン

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}) \quad (34)$$

とかける場合を考える。式 (24) のように時間発展演算子を近似した場合、座標 \mathbf{r}_i と運動量 \mathbf{p}_i の時間発展は、

$$\mathbf{p}_i^{n+\frac{1}{2}} = \mathbf{p}_i^n + \mathbf{F}_i^n \frac{\Delta t}{2} \quad (35)$$

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + \frac{\mathbf{p}_i^{n+\frac{1}{2}}}{m_i} \Delta t \quad (36)$$

$$\mathbf{p}_i^{n+1} = \mathbf{p}_i^{n+\frac{1}{2}} + \mathbf{F}_i^{n+1} \frac{\Delta t}{2} \quad (37)$$

となる。ここで、上付の n は n ステップ目での物理量であることを表している。式 (35)–(37) による時間発展は速度ベルレ法による運動方程式の差分方程式と一致していることが分かる。すなわち、速度ベルレ法はシンプレクティック分子動力学法の一つである。また、速度ベルレ法を変形して得られるベルレ法やリープ・フロツ

グ法も同様にシンプレクティック分子動力学法である.

一方で, 式 (24) の代わりに $e^{\mathcal{H}\Delta t}$ を

$$e^{D\mathcal{H}} = e^{D_K \frac{\Delta t}{2}} e^{D_U \Delta t} e^{D_K \frac{\Delta t}{2}} \quad (38)$$

のように近似した場合, 時間発展は

$$\mathbf{r}_i^{n+\frac{1}{2}} = \mathbf{r}_i^n + \frac{\mathbf{p}_i^n \Delta t}{m_i} \quad (39)$$

$$\mathbf{p}_i^{n+1} = \mathbf{p}_i^n + \mathbf{F}_i^{n+\frac{1}{2}} \Delta t \quad (40)$$

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^{n+\frac{1}{2}} + \frac{\mathbf{p}_i^{n+1} \Delta t}{m_i} \quad (41)$$

となる. これは位置ベルレ法と呼ばれる. 位置ベルレ法では, 半ステップずれた時刻 ($\Delta t/2$) で力を計算する. このため瞬間圧力

$$P(t) = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2(t)}{m_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right) \quad (42)$$

など座標, 運動量, 力に依存する関数を計算するときには同時刻のそれぞれの項 (瞬間圧力の場合, 運動エネルギーとヴィリアル) を直接計算することができない. 同時刻の運動エネルギーとヴィリアルを計算する必要がある場合には, \mathbf{r}_i^{n+1} から \mathbf{r}_i^{n+1} を計算するか, $n - \frac{1}{2}$ ステップ目と $n + \frac{1}{2}$ ステップ目のヴィリアルから内装して近似的に n ステップ目のヴィリアルを求める必要がある. このような手間が生じるため, 時間発展には速度ベルレ法が用いられることが多い.

2.1.1 シンプレクティック性の確認: 速度ベルレ法

■運動量の時間発展に関するシンプレクティック性 速度ベルレ法における運動量の時間発展

$$\mathbf{P} \equiv \mathbf{p}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{p}_i(t) + \mathbf{F}_i(t) \frac{\Delta t}{2} \quad (43)$$

$$\mathbf{Q} \equiv \mathbf{q}_i(t) \quad (44)$$

について, ヤコビ行列 (10) は

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial \mathbf{q}} & \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial \mathbf{p}} \\ \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{q}} & \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{p}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \frac{\partial \mathbf{F}_i(t)}{\partial \mathbf{q}_i(t)} \frac{\Delta t}{2} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (45)$$

と計算される. シンプレクティック条件 (11) について具体的に計算すると,

$$\mathbf{M} \mathbf{J} \mathbf{M}^t = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \frac{\partial \mathbf{F}_i(t)}{\partial \mathbf{q}_i(t)} \frac{\Delta t}{2} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \frac{\partial \mathbf{F}_i(t)}{\partial \mathbf{q}_i(t)} \frac{\Delta t}{2} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (46)$$

$$= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & \frac{\partial \mathbf{F}_i(t)}{\partial \mathbf{q}_i(t)} \frac{\Delta t}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \frac{\partial \mathbf{F}_i(t)}{\partial \mathbf{q}_i(t)} \frac{\Delta t}{2} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (47)$$

$$= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & -\frac{\partial \mathbf{F}_i(t)}{\partial \mathbf{q}_i(t)} \frac{\Delta t}{2} + \frac{\partial \mathbf{F}_i(t)}{\partial \mathbf{q}_i(t)} \frac{\Delta t}{2} \end{pmatrix} \quad (48)$$

$$= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (49)$$

$$= \mathbf{J} \quad (50)$$

となり, シンプレクティック条件を満たしていることが確認できる.

■座標の時間発展に関するシンプレクティック性 速度ベルレ法における座標の時間発展

$$P \equiv p_i(t) \quad (51)$$

$$Q \equiv q_i(t + \Delta t) = q_i(t) + \frac{1}{m_i} p_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \quad (52)$$

を考える。ヤコビ行列 (10) は

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\partial Q}{\partial q} & \frac{\partial Q}{\partial p} \\ \frac{\partial P}{\partial q} & \frac{\partial P}{\partial p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{\Delta t}{m_i} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (53)$$

と計算される。シンプレクティック条件 (11) について具体的に計算すると、

$$MJM^t = \begin{pmatrix} 1 & \frac{\Delta t}{m_i} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{\Delta t}{m_i} & 1 \end{pmatrix} \quad (54)$$

$$= \begin{pmatrix} -\frac{\Delta t}{m_i} & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{\Delta t}{m_i} & 1 \end{pmatrix} \quad (55)$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (56)$$

$$= J \quad (57)$$

となり、シンプレクティック条件を満たしていることが確認できる。

3 シンプレクティック分子動力学法における保存量

シンプレクティック分子動力学法における保存量を見るために、式 (24) のように近似的に分解された時間発展演算子を逆に一つにまとめた演算子を

$$e^{D_{\tilde{H}} \Delta t} \equiv e^{D_U \frac{\Delta t}{2}} e^{D_K \Delta t} e^{D_U \frac{\Delta t}{2}} \simeq e^{D_H \Delta t} \quad (58)$$

と定義する。ベーカー・キャンベル・ハウスドルフの公式を使うことで、 $D_{\tilde{H}}$ を D_K , D_U で表していく。演算子 A , B , C , の間に

$$e^A e^B = e^C \quad (59)$$

の関係が成り立つとき、演算子 C は演算子 A , B を用いて

$$C = A + B + \frac{1}{2}[A, B] + \frac{1}{12} \{ [A, [A, B]] + [[A, B], B] \} + \dots \quad (60)$$

と表わされる。ここで、 $[A, B]$ は A , B の交換子で

$$[A, B] \equiv AB - BA \quad (61)$$

と定義される。すなわち、 C は A , B およびそれらの交換子の組み合わせで表すことができる。このような関係式 (60) をベーカー・キャンベル・ハウスドルフの公式という。例えば、式 (58) のように

$$e^C = e^{\frac{A}{2}} e^B e^{\frac{A}{2}} \quad (62)$$

と3つの演算子で定義される演算子を1つにまとめるには、ベーカー・キャンベル・ハウスドルフの公式を2回繰り返して適用すればいい。詳しい導出は付録にまわして結果だけ述べると演算子 C は

$$C = A + B - \frac{1}{24}[A, [A, B]] + \frac{1}{12}[[A, B], B] + \dots \quad (63)$$

と展開することができる。この公式を時間発展演算子 (58) に適用すると

$$D_{\tilde{\mathcal{H}}}\Delta t = D_U\Delta t + D_K\Delta t + \frac{1}{24}\{2[[D_U\Delta t, D_K\Delta t], D_K\Delta t] - [D_U\Delta t, [D_U\Delta t, D_K\Delta t]]\} \quad (64)$$

となるので、

$$D_{\tilde{\mathcal{H}}} = D_U + D_K + \frac{1}{24}\{2[[D_U, D_K], D_K] - [D_U, [D_U, D_K]]\}(\Delta t)^2 \quad (65)$$

を得る。続いて各項を計算すると以下のようにポアソン括弧を用いて書き直すことができる。第1項目と第2項目は、式 (22), 式 (23) より

$$D_K + D_U = D_{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} = \{ \cdot, \mathcal{H} \} \quad (66)$$

と計算される。\$D_U\$ と \$D_K\$ の交換子については

$$[D_U, D_K] = - \left\{ \cdot, \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\} \quad (67)$$

$$[D_U, [D_U, D_K]] = \left\{ \cdot, \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_j \partial p_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\} \quad (68)$$

$$[[D_U, D_K], D_K] = \left\{ \cdot, \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_j \partial q_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\} \quad (69)$$

と計算される。なお具体的な導出は付録を参照のこと。以上で得られたポアソン括弧を式 (65) に代入すると、

$$D_{\tilde{\mathcal{H}}} = \{ \cdot, \mathcal{H} \} + \left\{ \cdot, \frac{1}{24} \left(2 \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_j \partial p_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} - \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_j \partial q_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right) \right\} (\Delta t)^2 + \dots \quad (70)$$

を得る。すなわち \$D_{\tilde{\mathcal{H}}}\$ をポアソン括弧によって表すことができた。したがって、時間発展演算子 (24) に基づく分子動力学シミュレーションは

$$\tilde{\mathcal{H}} \equiv \mathcal{H} + \frac{1}{24} \left(2 \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_j \partial p_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} - \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_j \partial q_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right) (\Delta t)^2 + \dots \quad (71)$$

をハミルトニアンと見做した時の時間発展を厳密に解く方法と言える。この \$\tilde{\mathcal{H}}\$ を影のハミルトニアンという。ポアソン括弧で表せることから分かるように、影のハミルトニアンは厳密に保存する。そのため、長時間シミュレーションを行っても誤差が蓄積しにくい。また物理系のハミルトニアン \$\mathcal{H}\$ は影のハミルトニアンの値の周りを誤差 \$(\Delta t)^2\$ の範囲で揺らぐ。一方、シンプレクティックでない方法を用いた場合、\$\tilde{\mathcal{H}}\$ のような保存量が存在しないため、長時間シミュレーションを行うと誤差が蓄積してハミルトニアンがだんだん異なる値になっていく。

4 付録: 計算ノート

4.1 ベーカー・キャンベル・ハウスドルフの公式で3つの演算子をまとめる

式 (62), 式 (63) で見たように, ベーカー・キャンベル・ハウスドルフ (BCH) の公式を用いて, 以下のような3つの演算子

$$e^C = e^{\frac{A}{2}} e^B e^{\frac{A}{2}}$$

を1つにまとめる計算過程を追う. ここで

$$e^D \equiv e^{\frac{A}{2}} e^B$$

のように演算子 D を定義する. BCH の公式を用いると

$$D = \frac{1}{2}A + B + \frac{1}{4}[A, B] + \frac{1}{48}[A, [A, B]] + \frac{1}{24}[[A, B], B]$$

が得られる. 続いて

$$e^C = e^D e^{\frac{A}{2}}$$

に対して, もう一度 BCH 公式を用いると

$$C = D + \frac{A}{2} + \frac{1}{4}[D, A] + \frac{1}{24}[D, [D, A]] + \frac{1}{48}[[D, A], A]$$

を得る. 各項を具体的に計算していく.

$$\begin{aligned} [D, A] &= \left[\frac{1}{2}A + B + \frac{1}{4}[A, B] + \frac{1}{48}[A, [A, B]] + \frac{1}{24}[[A, B], B], A \right] \\ &= \frac{1}{2}[A, A] + [B, A] + \frac{1}{4}[[A, B], A] + \frac{1}{48}[[A, [A, B]], A] + \frac{1}{24}[[[A, B], B], A] \\ &= [B, A] + \frac{1}{4}[[A, B], A] + \frac{1}{48}[[A, [A, B]], A] + \frac{1}{24}[[[A, B], B], A] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [D, [D, A]] &= \left[\frac{1}{2}A + B + \frac{1}{4}[A, B] + \frac{1}{48}[A, [A, B]] + \frac{1}{24}[[A, B], B], \right. \\ &\quad \left. [B, A] + \frac{1}{4}[[A, B], A] + \frac{1}{48}[[A, [A, B]], A] + \frac{1}{24}[[[A, B], B], A] \right] \\ &= \frac{1}{2}[A, [B, A]] + [B, [B, A]] + \frac{1}{4}[[A, B], [B, A]] \\ &\quad + \frac{1}{48}[[A, [A, B]], [B, A]] + \frac{1}{24}[[[A, B], B], [B, A]] + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [[D, A], A] &= \left[[B, A] + \frac{1}{4}[[A, B], A] + \frac{1}{48}[[A, [A, B]], A] + \frac{1}{24}[[[A, B], B], A], A \right] \\ &= [[B, A], A] + \frac{1}{4}[[[A, B], A], A] + \frac{1}{48}[[[A, [A, B], A], A] + \dots \end{aligned}$$

交換子の性質 $[A, B] = -[B, A]$ を用いて, 以上の計算をまとめると

$$\begin{aligned} [D, A] &= -[A, B] - \frac{1}{4}[A, [A, B]] \\ [D, [D, A]] &= -\frac{1}{2}[A, [A, B]] + [[A, B], B] + \dots \\ [D, A], D] &= [A, [A, B]] + \dots \end{aligned}$$

と近似できる. したがって

$$\begin{aligned} C &= \frac{1}{2}D + \frac{A}{2} - \frac{1}{4}[D, A] + \frac{1}{24}[D, [D, A]] + \frac{1}{48}[[D, A], A] \\ &= \frac{1}{2}A + B + \frac{1}{4}[A, B] + \frac{1}{24}[D, [D, A]] + \frac{1}{48}[[D, A], A] \\ &\quad + \frac{1}{2}A \\ &\quad + \frac{1}{4} \left\{ -[A, B] - \frac{1}{4}[A, [A, B]] + \dots \right\} \\ &\quad + \frac{1}{24} \left\{ -\frac{1}{2}[A, [A, B]] + [[A, B], B] + \dots \right\} \\ &\quad + \frac{1}{48} \{ [A, [A, B]] + \dots \} \\ &= A + B - \frac{1}{24}[A, [A, B]] + \frac{1}{12}[[A, B], B] + \dots \end{aligned}$$

以上の計算によって

$$C = A + B - \frac{1}{24}[A, [A, B]] + \frac{1}{12}[[A, B], B] + \dots$$

の表式が得られた.

4.2 D_U と D_K の交換関係の計算

ここでは, D_U と D_K の交換関係式 (67), (68), (69) の導出過程を見ていく. 計算の便利のために縮約記号を導入する. すなわち, 同じインデックスについては和をとる. また偏微分を表すのに ∂_x の記号を使用する. 縮約記号を使用すると D_U, D_K はそれぞれ

$$\begin{aligned} D_K &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} = \partial_{p_i} \mathcal{H} \partial_{q_i} \\ D_U &= - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} = -\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i} \end{aligned}$$

とかける. この縮約記号を使うとポアソン括弧は次のようになる:

$$\begin{aligned} \{F, G\} &= \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} \right) = \partial_{q_i} F \partial_{p_i} G - \partial_{p_i} F \partial_{q_i} G \\ \{ , G\} &= \partial_{p_i} G \partial_{q_i} - \partial_{q_i} G \partial_{p_i} \end{aligned}$$

示したい交換関係を縮約記号を使って書くと以下ようになる:

$$\begin{aligned}
[D_U, D_K] &= - \left\{ , \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\} = - \{ , \partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i} \mathcal{H} \} \\
[D_U, [D_U, D_K]] &= \left\{ , \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_j \partial p_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\} = \{ , \partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_i} \mathcal{H} \} \\
[[D_U, D_K], D_K] &= \left\{ , \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_j \partial q_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\} = \{ , \partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_i q_j} \mathcal{H} \partial_{p_i} \mathcal{H} \}
\end{aligned}$$

4.2.1 $[D_U, D_K]$ の計算

$$\begin{aligned}
[D_U, D_K] &= [-\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i}, \partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j}] \\
&= (-\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j}) - (\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j})(-\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i}) \\
&= -\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j} + \partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i} \\
&= -\partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_j p_i} \mathcal{H} \partial_{q_i} + \partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i} \\
&= -\partial_{p_i} (\partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_j} \mathcal{H}) \partial_{q_i} + \partial_{q_i} (\partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_j} \mathcal{H}) \partial_{p_i} \\
&= \{ , \partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_j} \mathcal{H} \}
\end{aligned}$$

途中 3 行目から 4 行目で第 1 項目の i, j のインデックスを置換した.

4.2.2 $[D_U, [D_U, D_K]]$ の計算

$$\begin{aligned}
[D_U, [D_U, D_K]] &= [-\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k}, (-\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j}) - (\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j})(-\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})] \\
&= (-\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k}) [(-\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j}) - (\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j})(-\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})] \\
&\quad - [(-\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j}) - (\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j})(-\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})] (-\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k})
\end{aligned}$$

と展開できる. 各項を並べると,

$$\begin{aligned}
\text{第 1 項目} &= (\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k})(\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j}) = (\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_j})(\partial_{p_k} \mathcal{H} \partial_{q_k}) \\
\text{第 2 項目} &= -(\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k})(\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j})(\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i}) = -(\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j})(\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k}) \\
\text{第 3 項目} &= -(\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j})(\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k}) = -(\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j})(\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k}) \\
\text{第 4 項目} &= (\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j})(\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k}) = (\partial_{p_i} \mathcal{H} \partial_{q_i})(\partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_j})(\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k})
\end{aligned}$$

である. 左辺から右辺の展開について, インデックス i, j, k を置換しても結果が変わらないことを利用して, インデックスの順序を整理した. また第 2 項目と第 3 項目は同じであることが分かる. 以下, 各項を具体的に計算していく.

■第 1 項目

$$\begin{aligned}
 (\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_j})(\partial_{p_k} \mathcal{H} \partial_{q_k}) &= (\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_j p_k} \mathcal{H} \partial_{q_k}) \\
 &= \partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_i} (\partial_{p_j p_k} \mathcal{H}) \partial_{q_k} \\
 &= \partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j p_k} \mathcal{H} \partial_{q_k} \\
 &= \partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_k} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_k} \\
 &= \partial_{p_k} [\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H}] \partial_{q_k}
 \end{aligned}$$

また, 途中の計算において $\partial_{q_i} \mathcal{H}$ と $\partial_{q_j} \mathcal{H}$ が可換であることと, \mathcal{H} に対して p_i, p_j, p_k に関する偏微分の順番を入れ替えられることを用いた.

■第 2 項目

$$\begin{aligned}
 -(\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j})(\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k}) &= -(\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k}) \\
 &= -\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k} - \partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_k} \mathcal{H} \partial_{p_i p_k} \\
 &= -\partial_{q_k} [\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H}] \partial_{p_k} + \partial_{q_k q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_k} \\
 &\quad - \partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_k} \mathcal{H} \partial_{p_i p_k}
 \end{aligned}$$

2 行目から 3 行目の変形では, 2 行第 1 項目の q_j に関する偏微分を前に持ってきて, その結果現れる項を足すことで辻褄を合わせている. まとめると

$$\begin{aligned}
 \text{第 2 項目 1 式} &= -\partial_{q_k} [\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H}] \partial_{p_k} \\
 \text{第 2 項目 2 式} &= \partial_{q_k q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_k} \\
 \text{第 2 項目 3 式} &= -\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_k} \mathcal{H} \partial_{p_i p_k}
 \end{aligned}$$

が得られた.

■第 3 項目

$$\begin{aligned}
 -(\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j})(\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k}) &= -(\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i})(\partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k}) \\
 &= -\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k} - \partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_k} \mathcal{H} \partial_{p_i p_k}
 \end{aligned}$$

を得る. 各項ごとにまとめると

$$\begin{aligned}
 \text{第 3 項目 1 式} &= -\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k} \\
 \text{第 3 項目 2 式} &= -\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_k} \mathcal{H} \partial_{p_i p_k}
 \end{aligned}$$

となる. 第 3 項目 1 式の i と j を置換して式を整理すると,

$$\begin{aligned}
 \text{第 3 項目 1 式} &= -\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k} \\
 &= -\partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_i q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k} \quad (i \text{ と } j \text{ を置換}) \\
 &= -\partial_{q_k q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_k} \\
 &= -\text{第 2 項目 2 式}
 \end{aligned}$$

となるため第 3 項目 1 式と第 2 項目 2 式は打ち消し合うことが分かる.

■第 4 項目

$$\begin{aligned}
 (\partial_{p_i} \mathcal{H} \partial_{q_i})(\partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_j})(\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k}) &= (\partial_{p_i} \mathcal{H} \partial_{q_i})(\partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_j p_k}) \\
 &= \partial_{p_i} \mathcal{H} \partial_{q_i q_j} \mathcal{H} \partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_j p_k} + \partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{q_i q_k} \mathcal{H} \partial_{p_j p_k}
 \end{aligned}$$

を得る．各項ごとにまとめると

$$\text{第 4 項目 1 式} = \partial_{p_i} \mathcal{H} \partial_{q_i q_j} \mathcal{H} \partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_j p_k}$$

$$\text{第 4 項目 2 式} = \partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{q_i q_k} \mathcal{H} \partial_{p_j p_k}$$

である．ここで，第 2 項目 3 式の i, j を置換すると

$$\begin{aligned} \text{第 2 項目 3 式} &= -\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_k} \mathcal{H} \partial_{p_i p_k} \\ &= -\partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_i} \mathcal{H} \partial_{q_i q_k} \mathcal{H} \partial_{p_j p_k} \quad (i \text{ と } j \text{ を置換}) \\ &= -\partial_{p_i} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{q_i q_k} \mathcal{H} \partial_{p_j p_k} \\ &= -\text{第 4 項目 2 式} \end{aligned}$$

となり第 2 項目 3 式と第 4 項目 2 式が打ち消し合うことが分かる．更に，第 3 項目 2 式の i, j を置換した後に j, k を置換すると

$$\begin{aligned} \text{第 3 項目 2 式} &= -\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j q_k} \mathcal{H} \partial_{p_i p_k} \\ &= -\partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_i} \mathcal{H} \partial_{q_i q_k} \mathcal{H} \partial_{p_j p_k} \quad (i \text{ と } j \text{ を置換}) \\ &= -\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_i} \mathcal{H} \partial_{q_i q_j} \mathcal{H} \partial_{p_j p_k} \quad (j \text{ と } k \text{ を置換}) \\ &= -\partial_{p_i} \mathcal{H} \partial_{q_i q_j} \mathcal{H} \partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_j p_k} \\ &= -\text{第 4 項目 1 式} \end{aligned}$$

となり第 3 項目 2 式と第 4 項目 1 式が打ち消し合うことが分かる．

■ $[D_U, [D_U, D_K]]$ の計算過程まとめ ここまでの計算で残ったのは，第 1 項目と第 2 項目 1 式であることから

$$\begin{aligned} [D_U, [D_U, D_K]] &= \partial_{p_k} [\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H}] \partial_{q_k} - \partial_{q_i} [\partial_{q_k} \mathcal{H} \partial_{p_k p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H}] \partial_{p_i} \\ &= \partial_{p_k} [\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H}] \partial_{q_k} - \partial_{q_k} [\partial_{q_i} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_j} \mathcal{H}] \partial_{p_k} \\ &= \{ \quad, \partial_{q_j} \mathcal{H} \partial_{p_i p_j} \mathcal{H} \partial_{q_i} \mathcal{H} \} \end{aligned}$$

が得られる．1 行目から 2 行目の変形において，2 項目のインデックス i, k を置換した．

4.2.3 $[[D_U, D_K], D_K]$ の計算

$[D_U, [D_U, D_K]]$ の計算過程と同じように頑張ればポアソン括弧が得られる．