

計算機実験 II (L3) — 転送行列・分子動力学

藤堂眞治

wistaria@phys.s.u-tokyo.ac.jp

2019/11/29

- 1 多体系の統計力学
- 2 数え上げ
- 3 転送行列法
- 4 分子動力学法

典型的な統計力学モデル

■ 古典粒子系

▶ 調和振動子 $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}x^2$

▶ 多粒子系

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{ij} V(x_i, x_j)$$

▶ バネビーズ模型

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + \frac{k}{2} \sum_{ij} (x_i - x_j)^2$$

■ 磁性体

▶ イジング模型 $H = -J \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad \sigma_i = \pm 1$

多体系の統計力学

- カノニカル分布 $P(c) = \exp[-\beta H(c)]/Z$ ($\beta = k_B T$)
- 分配関数・自由エネルギー

$$\begin{aligned} Z(T) &= \int \exp[-\beta H(p, x)] dp dx && \text{(粒子系)} \\ &= \sum_c \exp[-\beta H(c)] && \text{(イジング模型)} \end{aligned}$$

$$f(T) = -\beta^{-1} \log Z(T)$$

- 物理量の期待値

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= Z^{-1} \int A(p, x) \exp[-\beta H(p, x)] dp dx && \text{(粒子系)} \\ &= Z^{-1} \sum_c A(c) \exp[-\beta H(c)] && \text{(イジング模型)} \end{aligned}$$

多体系の統計力学

■ 内部エネルギー

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = Z^{-1} \sum_c H(c) \exp[-\beta H(c)]$$

■ 比熱

$$C = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\beta^2}{N} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2)$$

代表的な数値計算手法

- 数え上げ
 - ▶ 計算コスト \times (指数関数的)
 - ▶ メモリコスト $\circ (\mathcal{O}(1))$
- 転送行列法
 - ▶ 計算コスト Δ (指数関数的)
 - ▶ メモリコスト Δ (指数関数的)
- 分子動力学法
 - ▶ 計算コスト $\circ (\mathcal{O}(N))$
 - ▶ メモリコスト $\circ (\mathcal{O}(N))$
 - ▶ 統計誤差あり
- マルコフ連鎖モンテカルロ法
 - ▶ 計算コスト $\circ (\mathcal{O}(N))$
 - ▶ メモリコスト $\circ (\mathcal{O}(N))$
 - ▶ 統計誤差あり

厳密な数え上げ

- 全ての状態についてボルツマン重みを計算し足し合わせる
 - ▶ 状態数 = 2^N (N スピン数)
- 状態を N ビットの整数で表す (0 から $2^N - 1$)
 - ▶ i 番目の格子点のスピンの状態を i ビット目に保存
 - ▶ $\sigma = \pm 1$ をビットの 1 or 0 で表現
 - ▶ シフト演算 (\gg) と AND 演算 ($\&$) でスピン状態を取り出す
- 例: `exact_counting.c`

Log-sum-exp 法

- Boltzmann 重みは低温で非常に大きくなる
 - ▶ そのまま足し合わせていくと、桁あふれの可能性
 - ▶ C 言語の double で表せる最大の数 $\sim 10^{308}$
 - ▶ そのままの数ではなく、その**対数の値を保存**しておけばよい
 - ▶ それらの和を計算する時、どうすればよいのか？
- Log-sum-exp 法
 - ▶ 対数の値から元の値に戻すと桁があふれるので、**途中で大きな数が出てこないようにする**
 - ▶ $a > b$ の時: $e^c = e^a + e^b = e^a(1 + e^{-(a-b)})$
 - ▶ 対数を取ると $c = \log(e^a + e^b) = a + \log(1 + e^{-(a-b)})$
 - ▶ 右辺の指数関数の中身はかならず負
 - ▶ $a < b$ の時も同様に考える。まとめると

$$c = \max(a, b) + \log(1 + e^{-|a-b|})$$
- 別の方法: 基底状態のエネルギーが分かっている場合には $e^{-\beta E_0}$ で重みを規格化しておく

転送行列: 一次元イジング模型

- ハミルトニアン: $H = -\sum_i \sigma_i \sigma_{i+1}$
- 分配関数

$$Z = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_L} e^{\beta \sigma_1 \sigma_2} e^{\beta \sigma_2 \sigma_3} \dots e^{\beta \sigma_L \sigma_1}$$

- ▶ $e^{\beta \sigma_1 \sigma_2}$ は 4 通りの値を持つ $\rightarrow 2 \times 2$ 行列 $T_{\sigma_1 \sigma_2}$ の形に書くと

$$\sum_{\sigma_2} e^{\beta \sigma_1 \sigma_2} e^{\beta \sigma_2 \sigma_3} = \sum_{\sigma_2} T_{\sigma_1 \sigma_2} T_{\sigma_2 \sigma_3} = (T^2)_{\sigma_1 \sigma_3}$$

$$Z = \text{tr } T^L$$

分配関数の計算方法

■ $\text{tr} T^L$ の計算方法

- 1 L 個の行列 T を掛けて、最後にトレースを取る (行列・行列積)
- 2 $(1, 0)^t$ と $(0, 1)^t$ にそれぞれ行列 T を L 回掛けて、それぞれの第 1 成分と第 2 成分を足し合わせる (行列・ベクトル積)
- 3 行列 T を固有値分解: $T = U\Lambda U^{-1}$ しておく

$$\text{tr} T^L = \text{tr}(U\Lambda U^{-1})^L = \text{tr} U\Lambda^L U^{-1} = \text{tr} \Lambda^L = \lambda_1^L + \lambda_2^L$$

特に $|\lambda_1| > |\lambda_2|$ とすると $L \rightarrow \infty$ で

$$\text{tr} T^L \simeq \lambda_1^L$$

二次元正方格子への拡張

■ $L \times M$ の正方格子

- ▶ 第 i 列のスピンをまとめて $s_i = (\sigma_{i,1}, \sigma_{i,2}, \dots, \sigma_{i,M})$ とする
- ▶ s_i は 2^M 通りの値をとる

■ 転送行列

- ▶ 横方向の相互作用: $\exp[\beta \sum_j \sigma_{i,j} \sigma_{i+1,j}]$ ($2^M \times 2^M$ の密行列)
- ▶ 縦方向の相互作用: $\exp[\beta \sum_j \sigma_{i,j} \sigma_{i,j+1}]$ ($2^M \times 2^M$ の対角行列)
- ▶ それぞれ U, D と表すと

$$Z = \text{tr } DUDU \cdots DU$$

- ▶ さらに $T = D^{1/2} T D^{1/2}$ と定義すると、 T は対称行列となり

$$Z = \text{tr } T^L$$

計算コスト

- 必要メモリと必要計算量の見積もり
 - 1 L 個の行列 T を掛けて、最後にトレースを取る
メモリ $\sim (2^M)^2$, 計算量 $\sim L(2^M)^3$
 - 2 2^M 個の基底ベクトルにそれぞれ行列 T を L 回掛けて、それぞれの対応する成分を足し合わせる
メモリ $\sim (2^M)^2$, 計算量 $\sim L(2^M)^3$
 - 3 行列 T を固有値分解 (Householder 法)
メモリ $\sim (2^M)^2$, 計算量 $\sim (2^M)^3$

疎行列分解

- 行列 U は疎行列の積に分解できる: $U = U_1 U_2 \cdots U_M$
ここで

$$(U_k)_{s_i, s_{i+1}} = \exp[\beta \sigma_{i,k} \sigma_{i+1,k}] \prod_{j \neq k} \delta_{\sigma_{i,j} \sigma_{i+1,j}}$$

- ▶ 各行各列に非零の要素は 2 つだけ
- ▶ U_k の要素はその場で簡単に計算できる (メモリコスト=0)
- ▶ ベクトルと行列 U_k の積: 計算量 $\sim 2 \times 2^M$
- ▶ 密行列と行列 U_k の積: 計算量 $\sim 2 \times (2^M)^2$

計算コスト再見積もり

- 必要メモリと必要計算量の見積もり
 - 1 L 個の行列 T を掛けて、最後にトレースを取る
メモリ $\sim (2^M)^2$, 計算量 $\sim LM(2^M)^2$
 - 2 2^M 個の基底ベクトルにそれぞれ行列 T を L 回掛けて、それぞれの対応する成分を足し合わせる
メモリ $\sim 2^M$, 計算量 $\sim LM(2^M)^2$
 - 3 行列 T を固有値分解
 - L 有限の場合
メモリ $\sim (2^M)^2$, 計算量 $\sim (2^M)^3$
 - $L \rightarrow \infty$ の極限: 最大固有値 λ_1 のみ必要
メモリ $\sim 2^M$, 計算量 $\sim O(100) \times M(2^M)$

古典多粒子系

■ ハミルトニアン

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{ij} V(x_i, x_j)$$

■ 分配関数

$$Z(T) = \int \exp[-\beta H(p, x)] dp dx$$

- ▶ 運動量 p に関する積分は簡単に実行できる (ガウス積分)
- ▶ 位置 x に関する積分: 数値積分、マルコフ連鎖モンテカルロ法、分子動力学法

数値積分

■ 一次元の場合

- ▶ 台形公式: 積分区間 (a, b) を M 個の幅 $\Delta = (b - a)/M$ の区間に分けて線形関数で近似

$$\begin{aligned}\int_a^b f(x) dx &= \sum_{i=1}^M \int_{a+\Delta(i-1)}^{a+\Delta i} f(x) dx \\ &\simeq \sum_{i=1}^M \Delta \frac{f(a + \Delta(i-1)) + f(a + \Delta i)}{2}\end{aligned}$$

- ▶ より高次の公式: シンプソンの公式 (区間を二次式で近似) など

■ 高次元になると区間の数が指数関数的に増える (次元の呪い)

マルコフ連鎖モンテカルロ法

■ メトロポリス法

- ▶ 一つの粒子を選ぶ (位置 x)
- ▶ 新しい位置の候補をある確率分布に従って選ぶ (x')
- ▶ ポテンシャルエネルギーの変化量 (ΔE) を計算し、確率 $P = \min(1, \exp[-\beta\Delta E])$ で新しい位置を採択

■ 新しい位置の選び方

- ▶ 大きく変えすぎると棄却率が増加
- ▶ もとの位置を中心とする局所的な分布
- ▶ $\sigma = \mathcal{O}(1)$ の標準偏差をもつ正規分布など: $N(x, \sigma^2)$

分子動力学法

- 適当な初期条件から、運動方程式に従って位置と運動量を時間発展させる
 - ▶ Euler 法、Runge-Kutta 法など
 - ▶ $6N$ 次元の連立微分方程式
- 時間発展に関する物理量の時間平均から平均を評価

$$\begin{aligned}\langle A(p, x) \rangle &= \frac{1}{Z(E)} \int A(p, x) \delta(H(p, x) - E) dp dx \\ &\simeq \frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} A(p(t), x(t)) dt\end{aligned}$$

- ▶ 運動方程式では全エネルギーが保存する→ミクロカノニカル分布

初期値問題の解法 (Euler 法)

- h を微小量として微分を差分で近似する (前進差分)

$$\frac{dy}{dt} \approx \frac{y(t+h) - y(t)}{h} = f(t, y)$$

- $t = 0$ における $y(t)$ の初期値を y_0 、 $t_n \equiv nh$ 、 y_n を $y(t_n)$ の近似値とおくと、

$$y_{n+1} - y_n = hf(t_n, y_n)$$

- Euler 法

▶ y_0 から始めて、 y_1, y_2, \dots を順次求めていく

高次の Runge-Kutta 法

■ 3 次 Runge-Kutta 法

$$\begin{aligned}k_1 &= hf(t_n, y_n) \\k_2 &= hf\left(t_n + \frac{2}{3}h, y_n + \frac{2}{3}k_1\right) \\k_3 &= hf\left(t_n + \frac{2}{3}h, y_n + \frac{2}{3}k_2\right) \\y_{n+1} &= y_n + \frac{1}{4}k_1 + \frac{3}{8}k_2 + \frac{3}{8}k_3\end{aligned}$$

■ 4 次 Runge-Kutta 法

$$\begin{aligned}k_1 &= hf(t_n, y_n) \\k_2 &= hf\left(t_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_1\right) \\k_3 &= hf\left(t_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_2\right) \\k_4 &= hf(t_n + h, y_n + k_3) \\y_{n+1} &= y_n + \frac{1}{6}k_1 + \frac{1}{3}k_2 + \frac{1}{3}k_3 + \frac{1}{6}k_4\end{aligned}$$

■ 4 次までは次数と f の計算回数が等しい

シンプレクティック積分法

- ハミルトン力学系の満たすべき特性 (位相空間の体積保存) を満たす
- 一般的には陰解法
- ハミルトニアンが $H(p, q) = T(p) + V(q)$ の形で書ける場合は陽的なシンプレクティック積分法が存在する
- エネルギーは近似的に保存する
- n 次のシンプレクティック積分法では、エネルギーは $O(h^n)$ の範囲で振動 (発散しない)

温度の制御

- カノニカル分布を実現するには?
 - ▶ 巨大な環境 (熱浴) を付ける必要がある?
 - ▶ シミュレーションで巨大な環境を用意するのは非現実的
- 速度スケールング (Velocity Scaling) 法
 - ▶ 平均の運動エネルギーが対応する温度に一致するように毎回速度 (運動量) をスケールしなおす

$$p_i \Rightarrow p'_i = \sqrt{\frac{3mNk_B T}{\sum_i p_i^2}} p_i$$
$$\sum_i \frac{p_i'^2}{2m} = \frac{3mNk_B T}{\sum_i p_i^2} \sum_i \frac{p_i^2}{2m} = \frac{3}{2} Nk_B T$$

- ▶ 位置エネルギーも運動エネルギーに引きずられてカノニカル分布に収束? ⇒ 理論的根拠なし

温度の制御

■ ランジュバン (Langevin) 法

- ▶ 乱数を使う方法
- ▶ 摩擦項と揺動項 (ランダム力) を付け加える

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} - \gamma_i p_i + R_i(t)$$

- ▶ γ_i : 摩擦係数
- ▶ $R_i(T)$: 平均零の白色ノイズ

$$\langle R_i(t)R_i(t') \rangle = 2m\gamma_i k_B T \delta(t - t')$$

- ▶ 摩擦項と揺動項がつりあうところで、温度 T のカノニカル分布が実現する

Nose-Hoover 熱浴

■ Nose (能勢)-Hoover 法

- ▶ 熱浴をたった1つの自由度 (s) だけで実現する!
- ▶ 現実系のハミルトニアン

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{x})$$

- ▶ 仮想系のハミルトニアン (温度 T をパラメータとして含む)

$$H'(\mathbf{p}', \mathbf{x}', p_s, s) = \sum_i \frac{p_i'^2}{2ms^2} + U(\mathbf{x}') + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \log s$$

s : 熱浴の自由度、 p_s : s に共役な運動量、 Q : 熱浴の「質量」、
 g : 系の自由度 ($3N + 1$ または $3N$)

Nose-Hoover 熱浴

■ 仮想系の運動方程式

$$\frac{dx'_i}{dt'} = \frac{\partial H'}{\partial p'_i} = \frac{p'_i}{ms^2}$$

$$\frac{dp'_i}{dt'} = -\frac{\partial H'}{\partial x'_i} = -\frac{\partial U}{\partial x'_i}$$

$$\frac{ds}{dt'} = \frac{\partial H'}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}$$

$$\frac{dp_s}{dt'} = -\frac{\partial H'}{\partial s} = \sum_i \frac{p_i'^2}{ms^3} - \frac{gk_B T}{s}$$

- 現実系と仮想系との間に以下の関係を仮定する
 $x_i = x'_i$ 、 $p_i = p'_i/s$ 、 $t = \int^t s^{-1} dt'$ 、 $dt = dt'/s$

Nose-Hoover 熱浴

- 現実系の変数による書き換え

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x_i} - \frac{p_s}{Q} p_i$$

$$\frac{dp_s}{dt} = 2 \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \frac{gk_B T}{2} \right]$$

- あるいは、 $x_s = \log s$ を導入すると、最後の2つの式は

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x_i} - \frac{dx_s}{dt} p_i$$

$$\frac{d^2 x_s}{dt^2} = \frac{2}{Q} \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \frac{gk_B T}{2} \right]$$

カノニカル分布の実現

- $H'(\mathbf{p}', \mathbf{x}', p_s, s)$ による仮想時間発展によりエネルギー E' のミクロカノニカルアンサンブルが実現しているとする
 - ⇔ 仮想時間 t' でサンプルすると $2(3N + 1)$ 次元の位相空間上で $H' = E$ の曲面上に均等に分布 (エルゴード性)
 - ⇔ 分布関数: $\delta[H'(\mathbf{p}', \mathbf{x}', p_s, s) - E']$
 - ⇒ 現実系の変数 (p, q) に関する周辺分布を考える
- 仮想系のミクロカノニカル分配関数

$$\begin{aligned}
 Z' &= \int d\mathbf{p}' d\mathbf{x}' dp_s ds \delta[H'(\mathbf{p}', \mathbf{x}', p_s, s) - E'] \\
 &= \int d\mathbf{p} d\mathbf{x} dp_s ds s^{3N} \delta[H(\mathbf{p}, \mathbf{x}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \log s - E']
 \end{aligned}$$

カノニカル分布の実現

- s について積分 (*)

$$\int ds s^{3N} \delta[f(s)] = s_0^{3N} / |f'(s_0)| = s_0^{3N+1} / g k_B T$$

$f(s) \equiv H(\mathbf{p}, \mathbf{x}) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_B T \log s - E'$ 、 s_0 は $f(s) = 0$ の解

$$s_0 = \exp \left[-\frac{1}{g k_B T} \left(H(p, x) + \frac{p_s^2}{2Q} - E' \right) \right]$$

- さらに p_s についてガウス積分を行い、 $g = 3N + 1$ とすると

$$Z' = \frac{1}{3N + 1} \sqrt{\frac{2Q\pi}{k_B T}} e^{E'/k_B T} \int d\mathbf{p} d\mathbf{x} \exp[-H(p, x)/k_B T]$$

補足 (*)

- $f(s) = 0$ の解を s_0 とすると、 $\delta[f(s)] = \frac{\delta(s - s_0)}{|f'(s_0)|}$ が成り立つ
証明: $u = f(s)$ とおくと、 $du = f'(s)ds$ から

$$\int h(s)\delta[f(s)] ds = \int h(f^{-1}(u))\delta(u) \frac{du}{|f'(f^{-1}(u))|}$$

$f^{-1}(0) = s_0$ なので

$$= \frac{h(s_0)}{|f'(s_0)|} = \int h(s) \frac{\delta(s - s_0)}{|f'(s_0)|} ds$$

実時間発展の場合

- 実時間に直した方程式の時間発展を計算した場合、物理量 $A(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ の実時間平均は

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_t &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(\mathbf{p}(t), \mathbf{x}(t)) \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\tau'}{\tau} \frac{1}{\tau'} \int_0^{\tau'} dt' A(\mathbf{p}'(t')/s(t'), \mathbf{x}'(t'))/s(t')\end{aligned}$$

- $\tau = \int_0^\tau dt = \int_0^{\tau'} dt'/s(t')$ なので

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_t &= \frac{\lim_{\tau' \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau'} \int_0^{\tau'} dt' A(\mathbf{p}'(t')/s(t'), \mathbf{x}'(t'))/s(t')}{\lim_{\tau' \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau'} \int_0^{\tau'} dt' 1/s(t')} \\ &= \langle A(\mathbf{p}, \mathbf{x})/s \rangle_{t'} / \langle 1/s \rangle_{t'}\end{aligned}$$

実時間発展の場合

- 分子・分母の t' に関する期待値を計算すると、 s_0 が1つキャンセルするので

$$\langle A \rangle_t = \frac{\int d\mathbf{p}d\mathbf{x} A(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \exp\left[-\frac{3N}{gk_B T} H(\mathbf{p}, \mathbf{x})\right]}{\int d\mathbf{p}d\mathbf{x} \exp\left[-\frac{3N}{gk_B T} H(\mathbf{p}, \mathbf{x})\right]}$$

- $g = 3N$ とすると、実時間発展の長時間平均とカノニカル分布における位相平均が一致

温度の制御

■ Nose-Hoover 熱浴

- ▶ 運動方程式 (実時間発展の場合)

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x_i} - \frac{p_s}{Q} p_i$$

$$\frac{dp_s}{dt} = 2 \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \frac{g k_B T}{2} \right]$$

- ▶ 「摩擦係数」 p_s にネガティブフィードバックがかかる
 - ▶ $g = 3N$ ととれば、 (\mathbf{p}, \mathbf{q}) の周辺分布はカノニカル分布になる
- ### ■ 温度圧力一定 (NPT アンサンブル) も体積を表すもう 1 つの自由度を追加することで実現可