

計算物理学および演習

さまざまな数値計算手法

畝山多加志

1 格子モデル

これまでに扱ってきた対象は常微分方程式と偏微分方程式であり、連続的な関数を離散化して近似することで数値解法を求めてきた。しかし、物理に表れる問題は必ずしも連続的な量となっているわけではなく、常微分方程式と偏微分方程式では取り扱えないような対象も存在する。ここでは、そのような例として、格子モデルを考えてみる。

結晶の構造は結晶格子を用いて表現できる。最も単純な格子である単純正方格子を考え、この格子点状に原子が存在して結晶を形成しているとする。基本格子ベクトルを a_1, a_2, a_3 とすれば、格子点の位置は

$$T_{ijk} = ia_1 + ja_2 + ka_3 \quad (1)$$

のように整数 i, j, k の組で表現できる。いま、この結晶が単一の原子ではなく、2種類の原子 A, B からできているとする。結晶に欠陥等は含まれないとすると、ある格子点には原子 A か B かのどちらかが存在するということになる。格子点 i, j, k に原子 A があるか B があるかを

$$s_{ijk} = \begin{cases} 1 & (\text{原子 A があるとき}) \\ -1 & (\text{原子 B があるとき}) \end{cases} \quad (2)$$

と表現することにする。

原子間には相互作用ポテンシャルが働くので、格子上に配置した原子の持つ全相互作用エネルギーを考えることができる。一般に種類の異なる原子の間の相互作用は異なるので、原子 A 同士、原子 B 同士、原子 A, B 間の相互作用エネルギーは異なる。簡単のため、同種原子間の相互作用は同じであるとする。また、相互作用ポテンシャルとして長距離に及ばないものと考えたとすると、ある原子と相互作用するのは最隣接の格子点にある原子だけとしていいであろう。そうすると、 i, j, k と最隣接格子点 (i, j, k のどれかが ± 1 ずれた点) の 1 つ i', j', k' の間の相互作用エネルギーは

$$e_{ijk, i'j'k'} = \begin{cases} \epsilon_0 & (s_{ijk} = s_{i'j'k'}) \\ \epsilon_1 & (s_{ijk} \neq s_{i'j'k'}) \end{cases} = \bar{\epsilon} - \epsilon s_{ijk} s_{i'j'k'} \quad (3)$$

のように表現できることになる。ただし、 ϵ_0, ϵ_1 は定数であり、 $\bar{\epsilon} = (\epsilon_1 + \epsilon_0)/2$ 、 $\epsilon = (\epsilon_1 - \epsilon_0)/2$ とした。A と B の相性が相対的に良ければ $\epsilon < 0$ 、そうでなければ $\epsilon > 0$ である。このとき、全相互作用エネルギーは

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k} \sum_{i',j',k':\text{NN}} e_{ijk, i'j'k'} = -\frac{1}{2} \epsilon \sum_{i,j,k} \sum_{i',j',k':\text{NN}} s_{ijk} s_{i'j'k'} + E_0 \quad (4)$$

となる。 E_0 はすべての格子点において $\bar{\epsilon}$ のエネルギーを持つときの全相互作用エネルギーで、これは原子の配置によらず一定なので以降では無視する。

全相互作用エネルギーが与えられたということは、原理的には分配関数を求めて自由エネルギーを求められるということである。磁性を記述する単純なモデルである Ising モデル、気液相転移の単純なモデルである格子気体モデルも本質的に同じ相互作用エネルギーを持つ。一見簡単に見えるかもしれないが、この問題は非常に難しく、いまだに解析解は得ら

れていない¹。従って、数値計算を行うことでこのモデルの性質を調べると言うのが正攻法となる。

また、結晶格子上でしか動けないもののダイナミクスの記述に格子モデルが使われることもある。例えば、少数の格子欠陥を導入した不完全な結晶では熱運動のせいで欠陥が動くことがあり、そのような過程は Newton の運動方程式よりも格子上をとんで動くような運動とみなしたほうが理解しやすい。原子 A と原子 B が相互に入れ替わるような運動も同様に格子上での入れ替えのような運動とみなせる。このような運動は普通の微分方程式とは少し違うような運動としてモデル化される²。

2 Monte Carlo 法

分配関数を求めるためには、格子上の原子の配置をすべて考え、個々の配置に対して全相互作用エネルギーを計算して足し合わせればよいはずである。しかし、格子上への原子の配置の数 (状態数) は莫大であり、計算機を持ってしても全部を考えるのはほとんど無理である。例えば、格子点が $N = 10^6$ 個あり、各格子点に原子 A または原子 B を配置できるとすると、可能な組み合わせの数は

$$\Omega = 2^N \approx 10^{3.0 \times 10^5} \quad (5)$$

にもなる ($\ln 2 / \ln 10 \approx 0.30$ を用いた)。これは到底計算機で扱えるような数ではない。 ($N = 10^6 = (10^2)^3$ なので、格子点自体は 3 方向にそれぞれ 100 点しかないわけであり、さほど大きいわけではない。あくまで組み合わせが膨大なだけである。)

しかし、そもそも分配関数を計算する際にすべての原子の配置が本当に必要かという、そういうわけでもない。ある配置に対してその統計重率は Boltzmann 因子で決まるので、Boltzmann 因子が極端に小さいような配置は大した寄与を持たない。また、極端な配置は Boltzmann 因子が大きくとも状態数としては非常に小さいので、やはり大した寄与を持たない。統計的にもっともらしい、典型的な配置のみを考えれば分配関数の近似的な評価には十分ということである。

そこで、計算機を使って統計的にもっともらしい配置を生成し、それらについての性質を調べるという方法が考えられる。特に、配置の生成にランダムな数 (乱数) を使ってやれば、プログラムで何度も同様の処理を繰り返しているうちにもっともらしい分布に収束させることが可能であり、そのような手法は Monte Carlo 法と呼ばれる³。今の問題の場合には、配置を一定のルールに従ってランダムに変え、Boltzmann 因子で統計重率が与えられるようなアンサンブルを生成することになる。

Monte Carlo 法の一つである Metropolis の方法を示す。簡単なグランドカノニカル型のアンサンブルを考える。系に含まれる原子 A の数は保存されている必要はないとする。また、化学ポテンシャルは 0 とし、統計重率は相互作用エネルギーのみで決まるとする。(どのようなアンサンブルを考えるかによって詳細は変わる。) まず、適当な初期状態を準備する。ここでは原子 A と原子 B が格子上にランダムにセットされたような状態を初期状態とする。ランダムにどれか 1 つの格子点を選ぶとする。このとき、どの格子点を選ばれる確率も同じであるとしておく。(格子点の数を N とすれば、ある特定の格子点を選ばれる確率は $1/N$ である。) 選ばれた格子点が i, j, k であったとする。この格子点にある原子を $s_{ijk} \rightarrow -s_{ijk}$ として別の種類に入れ替えることを考える。(つまり、原子 A があつたら原子 B に、原子 B があつたら原子 A に入れ替えることを考える。) 原子を入れ替えた隣接格子点にある原子との相互作用が変わるので、相互作用エネルギーは変化するはずである。入れ替え前後での相互作用エネルギーの差は

$$\Delta E = -\epsilon \sum_{i',j',k':\text{NN}} (-s_{ijk})s_{i'j'k'} + \epsilon \sum_{i',j',k':\text{NN}} s_{ijk}s_{i'j'k'} = 2\epsilon \sum_{i',j',k':\text{NN}} s_{ijk}s_{i'j'k'} \quad (6)$$

¹ 次元の場合には転送行列の方法で解析解が求まる。また、2 次元の場合には Onsager が解析解を求めているが、かなり大変な計算になる。

² ここではダイナミクスの具体的な数値解法は議論しないが、次節の Monte Carlo 法の要領で確率的に格子上を動くようなダイナミクスを表現・シミュレーションすることができる。

³ Monte Carlo はカジノで有名な都市の名前。Las Vegas 法でも良かったような気がするが。

となる。Metropolis 法では、入れ替えによってエネルギーが下がるのであれば原子を入れ替え、エネルギーが上がるのであれば確率 $e^{-\Delta E/k_B T}$ で入れ替えるとする。次々と格子点を選び、上記のルールに従って入れ替えを続けていけば、やがて各状態が Boltzmann 分布に従って表れるようになる。非常に単純な手続きではあるが、Boltzmann 分布が再現されるのであれば、あとは興味ある物理量の平均を取れば実質的にアンサンブル平均を計算できるというわけである。なお、Fortran や C のようなプログラムでは乱数を生成するための関数が標準で用意されており⁴、上記のような手続きは比較的簡単にプログラムできる。

Metropolis 法で Boltzmann 分布に従うアンサンブルが再現されることは簡単に示すことができる。まず、原子を入れ替える前と後の状態を形式的に Γ, Γ' と書くことにする。各状態のエネルギーを $E(\Gamma), E(\Gamma')$ と表現すれば、平衡状態での状態の実現確率は Boltzmann 型

$$P(\Gamma) = \frac{1}{Z} e^{-E(\Gamma)/k_B T}, \quad P(\Gamma') = \frac{1}{Z} e^{-E(\Gamma')/k_B T} \quad (7)$$

となる。 Z は分配関数である。Metropolis 法では Γ から Γ' へと確率的に状態を動かす。状態が動く確率 $W(\Gamma'|\Gamma)$ はエネルギー差で決まり、

$$W(\Gamma'|\Gamma) = \begin{cases} 1 & (E(\Gamma') - E(\Gamma) < 0) \\ e^{-(E(\Gamma') - E(\Gamma))/k_B T} & (E(\Gamma') - E(\Gamma) \geq 0) \end{cases} \quad (8)$$

で与えられていた。ところで、いま考えたのとは逆に、入れ替え前の状態が Γ' で、入れ替え後の状態が Γ となることもあるはずである。しかも、Boltzmann 分布が実現されるのであれば、「選んだ状態が Γ で、そこから Γ' に動く」確率と「選んだ状態が Γ' で、そこから Γ に動く」確率が同じになっていなければならないはずである。そうでなければ入れ替えを続けると Boltzmann 分布からずれていってしまう。従って、

$$W(\Gamma'|\Gamma)P(\Gamma) = W(\Gamma|\Gamma')P(\Gamma') \quad (9)$$

が成立していれば Boltzmann 分布が実現されることがわかる(詳細釣り合い条件)。Metropolis 法の確率は詳細釣り合い条件を満たすので、Metropolis 法で入れ替えを続けて行けばあとは自動的に Boltzmann 分布に従うアンサンブルが実現される。

3 分子動力学法

常微分方程式の数値解法のところで述べたように、古典力学を記述する Newton の運動方程式あるいは Hamilton の正準方程式は常微分方程式である。従って、古典系は Hamiltonian と初期状態が与えられれば時間発展を数値的に解くことが可能であり、分子の動きや物性を計算することができる。このような計算手法は分子動力学法と呼ばれる。

N 個の粒子があり、 j 番目の粒子の質量と位置、運動量を $m_j, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j$ と表現する。相互作用エネルギーが $U(\{\mathbf{r}_j\})$ で与えられているとすると、分子動力学で用いる基礎方程式は

$$\frac{d\mathbf{r}_j}{dt} = \frac{\mathbf{p}_j}{m_j}, \quad \frac{d\mathbf{p}_j}{dt} = \mathbf{F}_j = -\frac{\partial U(\{\mathbf{r}_j\})}{\partial \mathbf{r}_j} \quad (10)$$

である。運動方程式を解くために、まずは時間 $t_i = ih$ ($i = 0, 1, 2, \dots$) のように刻み幅 h で離散化する。位置、運動量は $\mathbf{r}_{j,i} = \mathbf{r}_j(t_i), \mathbf{p}_{j,i} = \mathbf{p}_j(t_i)$ のように離散化される。あとは Euler 法等の方法で運動方程式を解いていけば運動を再現できそうである。

まず最も単純な Euler 法を適用するとすれば、

$$\mathbf{r}_{j,i+1} = \mathbf{r}_{j,i} + h \frac{\mathbf{p}_{j,i}}{m_j}, \quad \mathbf{p}_{j,i+1} = \mathbf{p}_{j,i} + h \mathbf{F}_{j,i} \quad (11)$$

⁴ただし、標準で提供される乱数はうるさいことを言うと色々と問題がある。そもそも計算機では本当にランダムなもの発生することはできないので、正確にはここで言う「乱数」は「ランダムなように見える数列」のことを意味し、擬似乱数と呼ばれる。擬似乱数を生成するための方法は色々知られているが、昔から使われていて標準関数になっているような方法は統計的に質が良くない(つまり、あまりランダムではない)。

ところが、このような安直な方法はうまくいかない。系全体のエネルギーが時間発展を進めると単調に大きくなってしまいうためである。Heun 法や Runge-Kutta 法を使って精度を上げて、やはりエネルギーが単調に増えるという性質自体は共通している。これではまともに運動や物性を調べることはできない。陽解法の代わりに陰解法、例えば

$$\mathbf{r}_{j,i+1} = \mathbf{r}_{j,i} + h \frac{\mathbf{p}_{j,i+1}}{m_j}, \quad \mathbf{p}_{j,i+1} = \mathbf{p}_{j,i} + h \mathbf{F}_{j,i+1} \quad (12)$$

を使えばいいと思うかもしれないが、このようなスキームでは逆に系全体のエネルギーが単調に減少してしまい、やがて運動が止まってしまう。しかも、 $6N$ 個の自由度がある系で陰解法を適用するのは非常に困難である。

これらの問題を解決するために、分子動力学ではエネルギーの保存性に優れた専用の数値スキームが用いられる。エネルギー保存則は物理の最も基本的な法則であり、仮に誤差が大きいたとしても、エネルギーが保存するのであればそのスキームは物理的には優れていると言える。ここでは詳細な導出は省略するが、以下の Euler 法とそっくりなスキームはエネルギーをよく保存することがわかっている。

$$\mathbf{r}_{j,i+1} = \mathbf{r}_{j,i} + h \frac{\mathbf{p}_{j,i}}{m_j}, \quad \mathbf{p}_{j,i+1} = \mathbf{p}_{j,i} + h \mathbf{F}_{j,i+1} \quad (13)$$

Euler 法との違いは $\mathbf{F}_{j,i}$ が $\mathbf{F}_{j,i+1}$ になっているという点だけである。しかも、これは陰解法ではなく陽解法であるので、計算が大変になるということもない。このスキームはシンプレクティック 1 次差分と呼ばれる⁵。シンプレクティック 1 次差分での時間発展は 2 段階に分かれる。まず、運動量 $\mathbf{p}_{j,i}$ を使って位置を $\mathbf{r}_{j,i}$ から $\mathbf{r}_{j,i+1}$ へ更新する。続いて、「更新した位置 $\mathbf{r}_{j,i+1}$ 」を使って運動量を $\mathbf{p}_{j,i}$ から $\mathbf{p}_{j,i+1}$ へと更新する。つまり、位置と運動量を互い違いに更新するような形になっていると言える。この互い違いになっている部分がポイントで、非物理的なエネルギーの増減をうまく打ち消してくれているのである。

1 次元調和振動子を例に、Euler 法とシンプレクティック法の違いを確認してみる。 $m = 1$, $U = x^2/2$ とする。Euler 法は

$$x_{j,i+1} = x_{j,i} + hp_{j,i}, \quad p_{j,i+1} = p_{j,i} - hx_{j,i} \quad (14)$$

であり、シンプレクティック 1 次差分は

$$x_{j,i+1} = x_{j,i} + hp_{j,i}, \quad p_{j,i+1} = p_{j,i} - hx_{j,i+1} \quad (15)$$

である。Euler 法でエネルギー（つまり Hamiltonian）の変化を考えると

$$H_{i+1} = \frac{1}{2}(p_{j,i+1}^2 + x_{j,i+1}^2) = \frac{1}{2}[(p_{j,i} - hx_{j,i})^2 + (x_{j,i} + hp_{j,i})^2] = (1 + h^2)H_i \quad (16)$$

となる。明らかに、時間発展とともにエネルギーが増大するようになっている。一方、シンプレクティック 1 次差分では

$$\begin{aligned} H_{i+1} &= \frac{1}{2}[(p_{j,i} - hx_{j,i+1})^2 + (x_{j,i} + hp_{j,i})^2] \\ &= \frac{1}{2}[(p_{j,i} - h(x_{j,i} + hp_{j,i}))^2 + (x_{j,i} + hp_{j,i})^2] \\ &= H_i + \frac{h^2}{2}(x_{j,i+1}^2 - p_{j,i}^2) \end{aligned} \quad (17)$$

となる。最後の行の第 2 項はポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの差に相当する。これはゼロではないが、平均すればエネルギー等分配則から両者は同じになっているはずである。つまり、平均ではエネルギーは保存すると期待できる。実際に数値計算を行うと、シンプレクティック 1 次差分ではエネルギーは平均値のまわりで周期的にふらふらとゆらぐことを確認できる。エネルギー保存則のような物理的に満たされるべき条件をよく満たすスキームは物理として好ましいものであり、分子動力学法以外の計算を行うときにも保存則や対称性等の物理的観点からスキームを選ぶと物理的に良い振る舞いを示すことが多い。

⁵Euler 法の実装を間違えてシンプレクティック 1 次差分になっているという状況をよく見かける。間違いであるにも関わらず逆に精度は良くなるというのだが。

4 量子系の計算

分子軌道や導電率のような電子の構造や物性を考えたいときには、古典的な運動方程式では量子効果は扱えないので、量子力学に従って対象を記述する必要がある。量子力学の基礎方程式である Schrödinger 方程式は偏微分方程式であるから、偏微分方程式の数値解法を適用すればいいように思うかもしれない。時間発展を解くのであれば確かに初期値問題の解法を使って対応できる（精度等を考えると安直に解くのはあまり好ましくはないが）。しかし、時間依存しない問題を解く場合には問題が生じる。既に学んだように境界値問題は数値的に解くことができるのだが、量子力学における時間依存しない Schrödinger 方程式は通常の境界値問題ではないためである。

1 つの粒子についての時間依存しない Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (18)$$

で与えられる。 $\psi(\mathbf{r})$ は波動関数、 \hbar は換算 Planck 定数、 m は粒子の質量、 $V(\mathbf{r})$ はポテンシャル、 E はエネルギーである。この Schrödinger 方程式は固有値方程式である。つまり、Schrödinger 方程式を満たす固有関数 $\psi(\mathbf{r})$ と対応するエネルギー固有値 E を求めることが目的となる。これは明らかにこれまでに学んだ境界値問題とは異なる。

1 次元調和ポテンシャル中の Schrödinger 方程式を例として、どのように解けばいいのか考えてみる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) = E\psi(x) \quad (19)$$

k は調和ポテンシャルの定数である。まず、波動関数 $\psi(x)$ は場の量なので、離散化せねばならない。これまで同様に $x_j = j\Delta$ ($j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N$) と離散化することにしてやれば、 $\psi_j = \psi(x_j)$ となる。離散化した点の数を決める N は $L = N\Delta$ が十分大きく、波動関数の値が十分に小さくなるような値を取っておけばよいであろう。このとき境界条件は

$$\psi_{-N} = \psi_N = 0 \quad (20)$$

とできる。空間微分を中心差分で置き換えれば、

$$-\frac{\psi_{j+1} - 2\psi_j + \psi_{j-1}}{\Delta^2} + \alpha x_j^2\psi_j = \lambda\psi_j \quad (21)$$

とできる。ただし、

$$\lambda = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad \alpha = \frac{mk}{\hbar^2} \quad (22)$$

とした。さらに書き換えてやれば

$$\sum_k A_{j,k}\psi_k = \lambda\psi_j \quad (23)$$

と書き直せる。ここで、

$$A_{j,k} = \begin{cases} 1/\Delta^2 & (k = j \pm 1) \\ -2/\Delta^2 + \alpha x_j^2 & (k = j) \end{cases} \quad (24)$$

とした。 $A_{j,k}$ を行列の成分、 ψ_j をベクトルの成分とみなせば最終的に

$$\mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\psi} = \lambda\boldsymbol{\psi} \quad (25)$$

と表現できる。これは行列 \mathbf{A} に対する固有方程式に他ならない。つまり、時間依存しない Schrödinger 方程式を解く問題は、行列 \mathbf{A} に対して固有値 λ と固有ベクトル $\boldsymbol{\psi}$ を求めるという問題に帰着したわけである。

ところが行列 A の固有値と固有ベクトルを求めるのはさほど簡単ではない。ここでは最も簡単な固有値と固有ベクトルを求める方法である累乗法を紹介する⁶。累乗法は反復計算によって固有ベクトルと固有値を求める方法である。簡単のため実対称行列 (いまの問題では Hamiltonian の性質から行列は実対称になる) に限定して考える。まず、行列 A の固有値を絶対値の大きい順に固有値を $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ と並べ、対応する規格化した固有ベクトルを v_1, v_2, \dots とする。規格化された適当なベクトル、例えば u_0 を考え ($|u_0| = 1$)、 u_i を漸化式で

$$u_{i+1} = \frac{A \cdot u_i}{|A \cdot u_i|} \quad (26)$$

のように決めるとする。数値スキームとしては、ベクトル u_i に A をかけてから規格化するという更新操作を行うということである。規格化のため、常に $|u_i| = 1$ となっている。一般に任意のベクトルは固有ベクトルを用いて展開できるので、

$$u_i = \phi_{i,1}v_1 + \phi_{i,2}v_2 + \dots \quad (27)$$

のように展開できるはずである。 $\phi_{i,j}$ は展開係数である。従って

$$A \cdot u_i = \lambda_1 \phi_{i,1}v_1 + \lambda_2 \phi_{i,2}v_2 + \dots \quad (28)$$

すなわち

$$\phi_{i+1,1} = \frac{\lambda_1}{\sqrt{\sum_j \lambda_j^2 \phi_{i,j}^2}} \phi_{i,1}, \quad \phi_{i+1,2} = \frac{\lambda_2}{\sqrt{\sum_j \lambda_j^2 \phi_{i,j}^2}} \phi_{i,2}, \quad \dots \quad (29)$$

となる。固有値は絶対値の大きい順に並べてあったので、 $\phi_{i,j}$ の前にくる係数は $j = 1$ のものが最大である。何度も繰り返し処理を行うと、 $j \geq 2$ の係数はほとんどゼロになってしまうはずである。従って、十分大きな m に対して

$$\phi_{m,1} \approx 1, \quad \phi_{m,2} \approx 0, \quad \phi_{m,3} \approx 0, \quad \dots \quad (30)$$

となる。すなわち、

$$u_m \approx v_1, \quad |A \cdot u_m| \approx \lambda_1 \quad (31)$$

となるわけである。このようにして λ_1, v_1 が得られる。さらに、 $A' = A - \lambda_1 v_1 v_1^T$ として得られる A' に対して累乗法を同様に適用すれば λ_2, v_2 が得られる。同様に繰り返し計算することで固有値と固有ベクトルの組が固有値の絶対値の大きい順に求められる。

このようにして行列から固有値と固有ベクトルが求まるので、それを使えば E と ψ_j を求めることができる。いま、行列 A は $(2N-1) \times (2N-1)$ の対称行列なので、固有値と固有ベクトルは $(2N-1)$ 個存在する。調和振動子の固有値と固有関数は本来は無数に存在するが、離散化したせいで有限の個数しか求まらなくなってしまう。しかし、多くの場合、全ての固有値と固有関数を知る必要はなく、基底状態や第一励起状態が求められれば十分である。そのため、これはあまり大きな問題にはならない (そもそも計算機で無限は扱えない)。また、実際にはここで説明したように実空間で離散化するのではなく、Fourier モードのような基底関数を用いて、スペクトル法のような形で離散化することが多い。

⁶累乗法は簡単ではあるが効率や精度の面からは好ましくない。実際には QR 法と呼ばれる方法等、より効率的で高精度な方法が用いられる。固有値計算を行うための専用のライブラリが色々と開発されているので、必要な場合はそれらを用いるとよい。