

シミュレーション科学入門
(化学工学シミュレーション版)

山本量一

2021年10月3日

目次

第 1 章	常微分方程式の数値解法	3
1.1	常微分方程式	3
1.2	Euler 法	4
1.3	Leap-Frog (かえるとび) 法	5
1.4	Runge-Kutta 法	6
1.5	Predictor-Corrector 法	7
1.6	Symplectic 法	7
第 2 章	偏微分方程式の数値解法	11
2.1	楕円型の偏微分方程式	11
2.2	双曲型の偏微分方程式	11
2.3	放物型の偏微分方程式	13
第 3 章	流体のシミュレーション	19
3.1	流体の運動方程式	19
3.2	MAC 法	20
3.3	プロジェクション法	20
3.4	乱流のシミュレーション	21
第 4 章	行列演算	23
4.1	連立 1 次方程式	23
4.2	固有値問題	26
第 5 章	モンテカルロ (MC) シミュレーション	29
5.1	擬似乱数	29
5.2	カノニカルアンサンブル	30
5.3	メトロポリスの方法	31
第 6 章	分子動力学 (MD) シミュレーション	37
6.1	アンサンブル平均と長時間平均	37
6.2	運動方程式 (ミクロカノニカル: E 一定)	37
6.3	データ解析	44

第 1 章

常微分方程式の数値解法

1.1 常微分方程式

常微分方程式とは

$$\frac{dy(t)}{dt} + f(t, y(t)) = 0 \quad (1.1)$$

のように、1つの独立変数 (この場合は t) を持つ微分方程式のことである。これを解くことにより従属変数 $y(t)$ を決定する。上式は 1 次の常微分方程式の一般形であり、 f が簡単な関数、例えば $f = \alpha y(t)$ であれば (1.1) は容易に積分することができて $y(t) = y_0 \exp(-\alpha t)$ などの解が解析的に求まる。ここで α は正の定数、 y_0 は $t = 0$ での y の値である。次に、2 次の常微分方程式の例として

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \alpha_1 \frac{dy}{dt} + \alpha_2 y = 0 \quad (1.2)$$

を考えよう。 y に加えて $v \equiv dy/dt$ を従属変数にとることで、上式は連立する一組の 1 次常微分方程式

$$\frac{dv}{dt} + \alpha_1 v + \alpha_2 y = 0 \quad (1.3)$$

$$\frac{dy}{dt} - v = 0 \quad (1.4)$$

であらわすことが出来る。これから類推されるように、一般に n 次の常微分方程式は n 個の連立 1 次常微分方程式で表すことができ、ベクトル表記を用いると以下の様に書ける。

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} + \mathbf{f}(\mathbf{y}, t) = 0 \quad (1.5)$$

ここで $\mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots, y_n) = (y, \frac{dy}{dt}, \dots, \frac{d^{n-1}y}{dt^{n-1}})$ 、 $\mathbf{f} = (f_1(\mathbf{y}, t), f_2(\mathbf{y}, t), \dots, f_n(\mathbf{y}, t))$ である。数値的に式 (1.5) を解く技術は (1.1) の場合とさほど変わらないので、以降では (1.1) の数値解法を考える。(1.1) を形式的に $t_0 \rightarrow t$ まで積分すれば

$$y(t) = y(t_0) - \int_{t_0}^t dt' f(y(t'), t') \quad (1.6)$$

なる解を得るが、右辺第 2 項の積分を解析的に求められるのは f の形がごく限られた場合のみである。その他の場合には計算機を用いて右辺第 2 項を数値的に評価することにより求められる、つまり計算機シミュレーションの出番となる。それを実現するための数値解法を以下に解説する。

1.2 Euler 法

(1.6) 式の t_0 と t の間を、微小な幅 δt を持つ複数の区間に分割する。 t_n と t_{n+1} に挟まれた n 番目の区間について、 δt が微小であることを用いて以下のように近似する。

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) - \delta t f(y(t_n), t_n) \quad (1.7)$$

簡略化のために以後は以下のように表記する。

$$y_{n+1} = y_n - \delta t f_n \quad (1.8)$$

(1.8) を繰り返し用いることで、初期値 $y_0 \equiv y(t_0)$ から目的の値 $y(t)$ を得る方法を Euler 法と呼ぶ。同様に表記した元々の微分方程式 (1.5) 式 $(dy/dt)|_n + f_n = 0$ と比較すると、Euler 法は前進差分近似

$$\left. \frac{dy}{dt} \right|_n = \frac{y_{n+1} - y_n}{\delta t} \quad (1.9)$$

と同じであることが分かる。元々の微分方程式 (1.5) を Taylor 展開すると

$$y_{n+1} = y_n + \delta t \left. \frac{dy}{dt} \right|_n + \frac{\delta t^2}{2} \left. \frac{d^2y}{dt^2} \right|_n + (\delta t)^3 \quad (1.10)$$

である。一方、Euler 法では

$$y_{n+1} = y_n - \delta t f_n = y_n + \delta t \left. \frac{dy}{dt} \right|_n \quad (1.11)$$

であるので δt に関して 2 次以上の項に誤差が生じる。つまり Euler 法の精度は 1 次である。

Euler 法に限らず数値計算では微小区間の演算を多数回繰り返して目的の解を得るので、毎回発生する誤差の積算によって計算が破綻しないように気をつけなければならない。破綻が起こらない場合にその解法は安定であるという。意味のあるシミュレーションを行うためには、用いた数値解法に対する安定条件を満たす必要がある。Euler 法についてこれを検証してみよう。 $t = t_n$ において、 $y = y_n + \delta y_n$ のように誤差 δy_n を含むとする。この誤差を含めて (1.8) 式を書き直すと

$$y_{n+1} + \delta y_{n+1} = y_n + \delta y_n - \delta t [f_n + \delta f_n] \simeq y_n + \delta y_n - \delta t \left[f_n + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_n \delta y_n \right] \quad (1.12)$$

となる。これに (1.8) を代入すると、以下のような次ステップへの誤差の伝搬を表す式を得る。

$$\delta y_{n+1} = \left[1 - \delta t \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_n \right] \delta y_n \quad (1.13)$$

したがって誤差 δy_n が次ステップに δy_{n+1} として伝搬されたときに増幅されない条件は

$$\left[1 - \delta t \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_n \right]^2 \leq 1 \quad (1.14)$$

であり、これから Euler 法の安定条件として、 $(\partial f / \partial y)|_n > 0$ かつ $\delta t \leq 2 / (\partial f / \partial y)|_n$ が得られる。なお \mathbf{y}, \mathbf{f} が多変数 (ベクトル) の場合、(1.13) は

$$\delta \mathbf{y}_{n+1} = \left[\mathbf{1} - \delta t \left. \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{y}} \right|_n \right] \cdot \delta \mathbf{y}_n \quad (1.15)$$

となり、行列 $\left[1 - \delta t \frac{\partial f}{\partial y}\right]_n$ の全ての固有値の絶対値が 1 以下の時に安定性の条件が満たされる。

1. 指数減衰の式 $dy/dt + \alpha y = 0$ を解く場合、Euler 法の安定条件は以下の通りとなる。

$$\alpha > 0, \quad \delta t \leq 2/\alpha$$

2. 単振動の式 $dy/dt \pm i\omega y = 0$ を解く場合、 $[\dots]^2 = 1 + \omega^2 \delta t^2 > 1$ となり Euler 法では安定には解けない。

3. 非線形の式 $dy/dt + \alpha y^2 = 0$ を解く場合、Euler 法の安定条件は

$$\alpha y > 0, \quad \delta t \leq 1/\alpha y$$

となり、刻々と変化する $y(t)$ の値に依存するので注意が必要である。

1.3 Leap-Frog (かえるとび) 法

Euler 法では前進差分を用いたが、次式のように中心差分

$$\left. \frac{dy}{dt} \right|_n = \frac{y_{n+1} - y_{n-1}}{2\delta t} \quad (1.16)$$

を用いて (1.1) 式を差分化することもできる。

$$y_{n+1} = y_{n-1} - 2\delta t f_n \quad (1.17)$$

これを Leap-Frog 法と呼ぶ。微分方程式 (1.1) を $\pm \delta t$ で Taylor 展開し、その両者の差である

$$y_{n+1} = y_{n-1} + 2\delta t \left. \frac{dy}{dt} \right|_n + (\delta t)^3 + (\delta t)^6 = y_{n-1} - 2\delta t f_n + (\delta t)^3 + (\delta t)^6 \quad (1.18)$$

と (1.17) を比較すると、 δt に関して 3 次以上の項に誤差が生じている。つまり Leap-Frog 法は 2 次の精度を有することが分かる。誤差 δy_n を含めて式 (1.17) を書き直せば

$$\delta y_{n+1} = \delta y_{n-1} - 2\delta t \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_n \delta y_n \quad (1.19)$$

を得る。ここで、誤差伝搬係数 g を用いて $\delta y_n = g\delta y_{n-1}$ 、 $\delta y_{n+1} = g^2\delta y_{n-1}$ と表せば、安定条件は

$$g_{\pm} = \delta t \frac{\partial f}{\partial y} \pm \sqrt{\left(\delta t \frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 + 1}, \quad g_+, g_- \leq 1 \quad (1.20)$$

となる。

1. 指数減衰の式 $dy/dt + \alpha y = 0$ を解く場合、 $g_{\pm} = \alpha \delta t \pm \sqrt{(\alpha \delta t)^2 + 1}$ となる。これより $g_+ \times g_- = -1$ となり、 $|g_+| \geq 1$ または $|g_-| \geq 1$ とならざるを得ない。つまり Leap-Frog 法では安定に解くことが出来ない。
2. 単振動の式 $dy/dt \pm i\omega y = 0$ を解く場合、i) $1 - \omega^2 \delta t^2 \geq 0$ であれば $g_{\pm} = i\omega \delta t \pm \sqrt{1 - \omega^2 \delta t^2}$ 、これより $|g_+|^2 = |g_-|^2 = 1$ となりかろうじて安定性を満たす。ii) $1 - \omega^2 \delta t^2 < 0$ であれば $g_{\pm} = i(\omega \delta t \pm \sqrt{\omega^2 \delta t^2 - 1})$ 、これより $g_+ \times g_- = -1$ となり不安定。つまり Leap-Frog 法で満たすべき安定条件は $1 - \omega^2 \delta t^2 \geq 0$ である。

1.4 Runge–Kutta 法

精度と安定性のバランスに優れ、数値解析で非常によく使われる方法の1つに以下の Runge–Kutta 法 (2次) がある。

$$y_{n+\frac{1}{2}} = y_n - \frac{1}{2}\delta t f(y_n, t_n) \quad (1.21)$$

$$y_{n+1} = y_n - \delta t f(y_{n+\frac{1}{2}}, t_{n+\frac{1}{2}}) \quad (1.22)$$

(1.21) では、まず予備的に Euler 法で $t_n \rightarrow t_{n+1}$ の中間地点 $t_{n+\frac{1}{2}}$ へ歩を進める。(1.22) が主たるステップであり、ここでは中間地点 $t_{n+\frac{1}{2}}$ で評価した $f(y_{n+\frac{1}{2}}, t_{n+\frac{1}{2}})$ を用いることで、Leap-Frog 法で $t_n \rightarrow t_{n+1}$ に進めている。主たるステップが Leap-Frog 法なので、Runge–Kutta 法 (2次) もやはり2次の精度を有する。

前節同様に誤差 δy_n を含めて (1.22) を書き直せば

$$\delta y_{n+1} = \left[1 - \delta t \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_n + \frac{1}{2} \left(\delta t \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_n \right)^2 \right] \delta y_n \quad (1.23)$$

となるので、Runge–Kutta 法 (2次) の安定条件は以下の通りである。

$$\left[1 - \delta t \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_n + \frac{1}{2} \left(\delta t \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_n \right)^2 \right]^2 \leq 1 \quad (1.24)$$

1. 指数減衰の式 $dy/dt + \alpha y = 0$ を解く場合、Runge–Kutta 法 (2次) の安定条件は以下の通りとなる。

$$\alpha > 0, \quad \delta t \leq 2/\alpha$$

1. 単振動の式 $dy/dt \pm i\omega y = 0$ を解く場合、 $[\dots]^2 = 1 + \omega^4 \delta t^4 / 4 > 1$ となり Runge–Kutta 法 (2次) では安定には解けないように見える。しかし、 $\omega^2 \delta t^2 \gg \omega^4 \delta t^4 \approx 0$ でなので、Euler 法よりはましである。

現実の問題では、計算ステップを更に増やして精度を向上させた Runge–Kutta 法 (4次) がよく使われる。その差分式は以下の通りであり、Taylor 展開との比較から4次の精度を持つことがわかる。

$$y_{n+1} = y_n - \frac{1}{6}\delta t \left[f_n + 2f'_{n+\frac{1}{2}} + 2f''_{n+\frac{1}{2}} + f'''_{n+1} \right] \quad (1.25)$$

$$f'_{n+\frac{1}{2}} = f \left[y_n - \frac{\delta t}{2} f_n, t_{n+\frac{1}{2}} \right] \quad (1.26)$$

$$f''_{n+\frac{1}{2}} = f \left[y_n - \frac{\delta t}{2} f'_{n+\frac{1}{2}}, t_{n+\frac{1}{2}} \right] \quad (1.27)$$

$$f'''_{n+1} = f \left[y_n - \delta t f''_{n+\frac{1}{2}}, t_{n+1} \right] \quad (1.28)$$

1.5 Predictor-Corrector 法

Runge-Kutta 法同様、精度と安定性のバランスに優れ、数値解析で非常によく使われる方法の 1 つに Predictor-Corrector 法がある。主たる差分式は

$$y_{n+1} = y_n - \frac{1}{2}\delta t[f(y_{n+1}, t_{n+1}) + f(y_n, t_n)] \quad (1.29)$$

であるが、右辺に求めるべき変数 y_{n+1} が含まれるのでこのままでは解けない。このため y_{n+1} をまずオイラー法

$$y'_{n+1} = y_n - \delta t f(y_n, t_n) \quad (1.30)$$

で予測 (Predict) し、(1.29) に $f(y'_{n+1}, t_{n+1})$ を用いた次式で補正 (Correct) する。

$$y_{n+1} = y_n - \frac{1}{2}\delta t[f(y'_{n+1}, t_{n+1}) + f(y_n, t_n)] \quad (1.31)$$

導出は省略するが、Runge-Kutta 法 (2 次) と同等の精度と安定性を有する。

1.6 Symplectic 法

これまでに紹介した数値解法では、程度の差こそあれ t の増大とともに数値的に得た解と真の解との間に乖離が起こる。この問題は、全エネルギーの保存が要請される Newton 力学系など、物理量の保存性が問題になる場合に特に注意が必要となる (安定性は誤差による数値的発散をおさえるものであり、真の解との乖離が小さく留まることを保証するものではない)。このような場合に有効な数値解析法が Symplectic 法である。

わかりやすい例として、以下のハミルトニアン H で表される 1 次元調和振動子 (運動量 $p(t)$ 、変位 $q(t)$) について保存性の問題を考える。

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + q^2) \quad (1.32)$$

Hamilton の運動方程式により、この調和振動子の運動は以下の常微分方程式に従う。

$$\frac{dq(t)}{dt} = p(t), \quad \frac{dp(t)}{dt} = -q(t) \quad (1.33)$$

この式は解析的に解くことが出来て、その解は

$$\begin{bmatrix} q(t) \\ p(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos t & \sin t \\ -\sin t & \cos t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q(0) \\ p(0) \end{bmatrix} \quad (1.34)$$

となる。これは面積を保存する写像、つまり $[q(0), p(0)] \rightarrow [q(t), p(t)]$ の Jacobi の行列を $\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \cos t & \sin t \\ -\sin t & \cos t \end{bmatrix}$ とすると $\det \mathbf{M} = \cos^2 t + \sin^2 t = 1$ である。この面積保存性の高次元への拡張

$$\sum dp_i \wedge dq_i = \sum dp_i \wedge dq_i \quad (1.35)$$

を Symplectic 保存性と呼ぶ。力学ではこれを正準変換と呼ぶが、当然 Hamilton の運動方程式

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad (1.36)$$

も正準変換であるので、その解は Symplectic 性を持たなければならない。

この1次元調和振動子をまずは Euler 法で数値的に解いてみよう。差分方程式は以下のようになる。

$$\begin{bmatrix} q(t+\delta t) \\ p(t+\delta t) \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} q(t) \\ p(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \delta t \\ -\delta t & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q(t) \\ p(t) \end{bmatrix} \quad (1.37)$$

この場合 $\det \mathbf{M} = 1 + \delta t^2$ となり、Symplectic 性は δt の1次までしか保証されない。このため、

$$H(t+\delta t) = \frac{1}{2}(q(t+\delta t)^2 + p(t+\delta t)^2) = (1 + \delta t^2)H(t) \quad (1.38)$$

のように、本来保存すべき系の全エネルギー $H(t)$ が単調増加してしまう。

一方、4次の Runge-Kutta 法では差分方程式は以下のようになる。

$$\begin{bmatrix} q(t+\delta t) \\ p(t+\delta t) \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} q(t) \\ p(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 - \frac{\delta t^2}{2} + \frac{\delta t^4}{24} & \delta t - \frac{1}{6}\delta t^3 \\ -\delta t + \frac{1}{6}\delta t^3 & 1 - \frac{\delta t^2}{2} + \frac{\delta t^4}{24} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q(t) \\ p(t) \end{bmatrix} \quad (1.39)$$

この場合は

$$H(t+\delta t) = \left(1 - \frac{\delta t^6}{72} + \frac{\delta t^8}{576}\right) H(t) \quad (1.40)$$

となり Euler 法に比べると著しく改善されるものの、 $H(t)$ の微少な単調減少を引き起こしてしまう。

このような挙動を改善するには、はじめから Symplectic 性を満たした数値解析法を用いればよい。例えば、Euler 法を改良して

$$\begin{bmatrix} q(t+\delta t) \\ p(t+\delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \delta t \\ -\delta t & 1 - \delta t^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q(t) \\ p(t) \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} q(t) \\ p(t) \end{bmatrix} \quad (1.41)$$

のような差分方程式を考えれば $\det \mathbf{M} = 1$ となり、Symplectic 性が満たされる。Symplectic 性が正準変換と同じであることから、(1.41) の差分方程式は元の調和振動子のハミルトニアン H に近い、別のハミルトニアン H' に対する厳密な解法になっていることが予測できる。つまり、本来の H は保存しないものの、影のハミルトニアンである H' が高精度で保存することが期待できる。実際、(1.41) から

$$H' = H + \frac{1}{2}\delta t p q \quad (1.42)$$

の厳密な保存を導くことができる。 H' と H の差が δt の1次のオーダーであることから、式(1.41)は1次の Symplectic 法と呼ばれる。

補遺1)

任意のハミルトニアン H について1次の Symplectic 法を導いてみよう。ただし、ここでは

$$H(q, p) = T(p) + V(q) \quad (1.43)$$

と変数分離できる場合のみを考える。 q と p をまとめて Γ と書くと、Hamilton 方程式はリウヴィル演算子 iL_H を用いて

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \{\Gamma, H\} = iL_H \Gamma \quad (1.44)$$

と書ける。ここで

$$\{A, B\} \equiv \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial q} \quad (1.45)$$

は Poisson 括弧である。微分方程式 (1.44) を形式的に解いて

$$\Gamma(t + \delta t) = \exp(i\delta t L_H)\Gamma(t) \quad (1.46)$$

を得る。Liouville 演算子は線形なので $iL_H = iL_T + iL_V$ であり、微小量 δt について 1 次の精度で以下のように分解することができる。

$$\exp(i\delta t L_H) = \exp[i\delta t(L_T + L_V)] \simeq \exp(i\delta t L_T) \exp(i\delta t L_V) \quad (1.47)$$

この部分の近似を良くすればより次数の高い Symplectic 法を系統的に導くことができる。例えば 2 次精度のものは以下の通り。

$$\exp(i\delta t L_H) \simeq \exp(i\delta t L_T/2) \exp(i\delta t L_V) \exp(i\delta t L_T/2) \quad (1.48)$$

1 次の精度の (1.46) 式を採用して δt の 2 次以上の項を全て無視すれば

$$\Gamma(t + \delta t) \simeq \exp(i\delta t L_T) \exp(i\delta t L_V)\Gamma(t) \quad (1.49)$$

となり、これが 1 次の Symplectic 法に他ならない。ここで登場する 2 つの演算子 $\exp(i\delta t L_T)$ と $\exp(i\delta t L_V)$ はそれぞれハミルトニアンが $T(p)$ と $V(q)$ のみで表される系に対する δt だけの時間発展を意味する。各々が Symplectic 性を満たすことは明らかであるので、その合成写像も Symplectic 性を満たす。またそれぞれの演算子による写像は位相空間での直線運動になり、その厳密な解は簡単に求まる。 $\exp(i\delta t L_T)$ と $\exp(i\delta t L_V)$ を順番通りに $\Gamma(t)$ に作用させると、最終的な合成変換は以下のように書き下すことが出来る。

$$q(t + \delta t) = q(t) + \delta t \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{p(t)}, \quad p(t + \delta t) = p(t) - \delta t \left. \frac{\partial V}{\partial q} \right|_{q(t+\delta t)} \quad (1.50)$$

ハミルトニアンの変数分離ができる場合にはこのままの差分方程式が使えるが、分離できない場合には第 1 式の右辺に $(\partial T/\partial p)_{p(t), q(t+\delta t)}$ のように $t + \delta t$ の項が現れるので陰的解法が必要になる。

補遺 2)

任意のハミルトニアンに対して作った 1 次の Symplectic 法 (1.49) に対する影のハミルトニアンを導いてみよう。影のハミルトニアンを H' と書けば、明らかに

$$\exp(\delta t L_T) \exp(\delta t L_V) = \exp(\delta t L_{H'}) \quad (1.51)$$

を満たすはずであり、これから

$$H' = T + V + \frac{\delta t}{2}\{V, T\} + \frac{\delta t^2}{12}(\{\{V, T\}, T\} + \{\{T, V\}, V\}) + O(\delta t^3) \quad (1.52)$$

が求める影のハミルトニアンである。したがって調和振動子 $H = \frac{1}{2}(q^2 + p^2)$ の場合は

$$H' = H + \frac{\delta t}{2}pq + O(\delta t^2) \quad (1.53)$$

であり、非線形振動子 $H = \frac{1}{2}q^2 + \frac{1}{4}p^4$ の場合は

$$H' = H + \frac{\delta t}{2}pq^3 + O(\delta t^2) \quad (1.54)$$

となることがわかる。(1.52 を証明するには Baker-Campbell-Hausdorff の公式

$$\exp X \exp Y = \exp Z \quad (1.55)$$

$$Z = X + Y + \frac{1}{2}[X, Y] + \frac{1}{12}([X[X, Y]] + [Y[X, Y]]) + \dots \quad (1.56)$$

$$[X, Y] \equiv XY - YX \quad (1.57)$$

を用いる。

第 2 章

偏微分方程式の数値解法

偏微分方程式は、 $\phi(x, y, z)$ のように従属変数 ϕ が 2 つ以上の独立変数 x, y, z に依存する場合に現れる。これらの中で特に物理で重要となるものは、次の形の 2 次元 2 階偏微分方程式に帰着する。

$$a \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + d \frac{\partial \phi}{\partial x} + e \frac{\partial \phi}{\partial y} + f \phi + g = 0 \quad (2.1)$$

各項の係数 a, b, c の関係によって以下のように 3 つの型に分類でき、それぞれ異なる計算手法が必要となる。

- $b^2 < ac$ の場合を楕円型と呼び、Laplace 方程式などがこれに相当する。
- $b^2 > ac$ の場合を双曲型と呼び、波動方程式などがこれに相当する。
- $b^2 = ac$ の場合を放物型と呼び、拡散方程式などがこれに相当する。

2.1 楕円型の偏微分方程式

楕円型偏微分方程式の代表的例は、Laplace 方程式

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0 \quad (2.2)$$

や Poisson 方程式

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = f(x, y) \quad (2.3)$$

である。Laplace 方程式は、一様な物質中の熱や電気の定常流れや非圧縮流体の無渦流れなどを求める際に現れ、Poisson 方程式は、電荷密度分布と電位の関係を表す式などとして現れる。通常これらの楕円型微分方程式は、時間に依存しない平衡状態や定常状態を記述する方程式であり、閉空間の端で境界条件を設定することで解くことができる。楕円型偏微分方程式は線形の多元連立方程式として定式化することができるので、その具体的な解法については 4 章行列演算の中で扱うこととする。

2.2 双曲型の偏微分方程式

双曲型の偏微分方程式の代表的例として 1 次元の波動方程式を取り上げる。場所 x 、時刻 t における波の変位を $y(x, t)$ とすると、その運動は以下の偏微分方程式で表すことが

出来る。正の定数 c は音速を表す。

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0 \quad (2.4)$$

上式は $(\frac{\partial}{\partial t} + c \frac{\partial}{\partial x})(\frac{\partial}{\partial t} - c \frac{\partial}{\partial x})y = 0$ と書き直せるので、以下のように1組の連立1次偏微分方程式に分割出来る。

$$\frac{\partial z}{\partial t} + c \frac{\partial z}{\partial x} = 0 \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} + c \frac{\partial y}{\partial x} = z \quad (2.6)$$

式(2.5)は y に依らず独立に解けるが、式(2.6)を解くには(2.5)を解いて求めた z を用いる。どちらの式も技術的には同じ数値計算法で解くことが出来るので、(2.4)を数値的に解くことは、(2.5)を初期条件 $z_0(x) \equiv z(x, t=0)$ について与えられた境界条件のもとで解く問題に帰着する。

2.2.1 単純な方法

式(2.4)の第一項 (t に関する時間微分) を前進差分 (つまり Euler 法)、第二項 (x に関する空間微分) を中心差分を用いて差分化すると

$$z_j^{n+1} = z_j^n - \frac{c\delta t}{2\delta x}(z_{j+1}^n - z_{j-1}^n) \quad (2.7)$$

を得る。ここで $z_j^n \equiv z(j\delta x, n\delta t)$, つまり上付添字は時間ステップ, 下付添字は離散化された場所を表す。

差分方程式(2.7)の精度は、テイラー展開

$$z_j^{n+1} - z_j^n = \delta t \frac{\partial z}{\partial t} \Big|_j^n + \frac{1}{2} \delta t^2 \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} \Big|_j^n + \dots \quad (2.8)$$

$$z_{j+1}^n - z_{j-1}^n = 2\delta x \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_j^n + \frac{1}{3} \delta x^3 \frac{\partial^3 z}{\partial x^3} \Big|_j^n + \dots \quad (2.9)$$

を(2.7)へ代入した結果

$$\delta t \frac{\partial z}{\partial t} \Big|_j^n + \frac{1}{2} \delta t^2 \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} \Big|_j^n + \dots = -\frac{c\delta t}{2\delta x} \left(2\delta x \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_j^n + \frac{1}{3} \delta x^3 \frac{\partial^3 z}{\partial x^3} \Big|_j^n + \dots \right) \quad (2.10)$$

と、(2.5)に添字を付けた表式

$$\frac{\partial z}{\partial t} \Big|_j^n = -c \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_j^n \quad (2.11)$$

との比較によって調べることが出来る。両者は δt について2次以上, δx について3次以上が異なっており, 単純な方法(2.7)は, 時間 t について1次, 空間 x について2次の精度を持つことがわかる。

次に差分方程式(2.7)の安定性を, 以下のような平面波の解を与えて考える。

$$z_j^n = v^n e^{ikx_j} \quad (2.12)$$

(2.12)を(2.7)に代入すると

$$v^{n+1} e^{ikx_j} = v^n e^{ikx_j} - \frac{c\delta t}{2\delta x} v^n (e^{ikx_{j+1}} - e^{ikx_{j-1}}) \quad (2.13)$$

$$v^{n+1} = \left[1 - i \frac{c\delta t}{\delta x} \sin(k\delta x) \right] v^n \quad (2.14)$$

を得る。ここで、平面波の振幅に相当する変数 v に誤差を導入して $v^n \rightarrow v^n + \delta v^n$ とすると、

$$\delta v^{n+1} = \left[1 - i \frac{c\delta t}{\delta x} \sin(k\delta x) \right] \delta v^n \quad (2.15)$$

となる。 n ステップにおける誤差が $n+1$ ステップで拡大しないための条件は

$$\left[1 - i \frac{c\delta t}{\delta x} \sin(k\delta x) \right]^2 = 1 + \left(\frac{c\delta t}{\delta x} \right)^2 \sin^2(k\delta x) \leq 1$$

となるが、これは満たされることはない。つまり単純な方法では波動方程式を安定に解くことは出来ないことがわかる。

2.2.2 Lax 法

Lax 法では以下のように単純な方法 (2.7) に少し変更を加える。

$$z_j^{n+1} = \frac{1}{2}(z_{j+1}^n + z_{j-1}^n) - \frac{c\delta t}{2\delta x}(z_{j+1}^n - z_{j-1}^n) \quad (2.16)$$

単純な方法の場合と同様、平面波の解 (2.12) を代入し、誤差を考慮すると

$$\delta v^{n+1} = \left[\cos(k\delta x) - i \frac{c\delta t}{\delta x} \sin(k\delta x) \right] \delta v^n \quad (2.17)$$

を得る。 n ステップにおける誤差が $n+1$ ステップで拡大しないための条件は

$$\begin{aligned} \left[\cos(k\delta x) - i \frac{c\delta t}{\delta x} \sin(k\delta x) \right]^2 &= \cos^2(k\delta x) + \left(\frac{c\delta t}{\delta x} \right)^2 \sin^2(k\delta x) \\ &= 1 - \sin^2(k\delta t) \left(1 - \left(\frac{c\delta t}{\delta x} \right)^2 \right) \leq 1 \end{aligned} \quad (2.18)$$

となる。つまり Lax 法で波動方程式を安定に解くための条件は、すべての波数 k について $\delta t \leq \delta x/c$ である。これは、音速 c の波が δx 進行するのに要する時間より δt を小さくしなければならないことを意味している。

本書では取り扱わないが、双曲型の偏微分方程式の数値解法として以下の方法が提案されている。

- Lelevier 法
- Lax-Wendroff 法
- Leap-Frog 法
- Quasi-Second Order 法

各方法の詳細は、参考文献 [Numerical Recipe] を参照されたい。

2.3 放物型の偏微分方程式

放物型の偏微分方程式の代表的例として拡散方程式

$$\frac{\partial u}{\partial t} - K \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0 \quad (2.19)$$

を取り上げる。 K は正の定数で拡散係数と呼ばれる。この式を与えられた境界条件のもと、初期条件 $u_0(x) \equiv u(x, t = 0)$ について解くことを考える。

2.3.1 単純な方法

式 (2.19) の第一項 (t に関する時間微分) を前進差分 (Euler 法)、第二項 (x に関する空間微分) を中心差分を用いて差分化すると

$$u_j^{n+1} = u_j^n + \frac{K\delta t}{\delta x^2} (u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n) \quad (2.20)$$

を得る。ここに平面波 $u_j^n = v^n e^{ikx_j}$ を代入し、誤差を考慮すると

$$\delta v^{n+1} = \left[1 - \frac{4K\delta t}{\delta x^2} \sin^2 \left(\frac{k\delta x}{2} \right) \right] \delta v^n \quad (2.21)$$

となる。したがって拡散方程式を単純な方法で安定に解くための条件は

$$\left[1 - \frac{4K\delta t}{\delta x^2} \sin^2 \left(\frac{k\delta x}{2} \right) \right]^2 \leq 1 \quad (2.22)$$

である。波数 k が $0 < k \leq \pi/\delta x$ の範囲にあることを考慮すると、満たすべき条件は

$$\delta t \leq \frac{1}{2} \frac{\delta x^2}{K} \quad (2.23)$$

となる。この条件を満足するように δt を小さく取れば問題ないように見えるが、 δx^2 は微量の2乗なので δt を極めて小さな値にする必要がある。この場合、(2.20) を繰り返して目的の時刻に達するためには膨大なステップを要し、計算効率が悪くなる。

2.3.2 Dufort-Frankel 法

Dufort-Frankel 法では以下のように単純な方法 (2.20) に変更を加える。

$$u_j^{n+1} = u_j^{n-1} + \frac{2K\delta t}{\delta x^2} (u_{j+1}^n - (u_j^{n+1} + u_j^{n-1}) + u_{j-1}^n) \quad (2.24)$$

上式は左右両辺に $n+1$ ステップの変数があるので、それらを左辺に集めて陽解法の形に整理すると

$$u_j^{n+1} = \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right) u_j^{n-1} + \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right) (u_{j+1}^n + u_{j-1}^n), \quad \alpha \equiv 2K \frac{\delta t}{\delta x^2} \quad (2.25)$$

計算は省略するが、前節同様の方法で安定性を調べると、Dufort-Frankel 法では常に安定性の条件が満たされることがわかる。

2.3.3 Crank-Nicholsen 法

単純な方法では、 x に関する偏微分を中心差分

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{\delta x^2} (u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n) \equiv \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_j^n \quad (2.26)$$

を用いて差分化した。Crank–Nicholson 法では、これを以下のように差分化する。

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_j^n + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_j^{n+1} \right) = \frac{1}{2\delta x^2} (u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n + u_{j+1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j-1}^{n+1}) \quad (2.27)$$

単純な方法同様、 t に関する偏微分に前進差分を用いて拡散方程式 (2.19) を差分化すると

$$u_j^{n+1} = u_j^n + \frac{K\delta t}{2\delta x^2} (u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n + u_{j+1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j-1}^{n+1}) \quad (2.28)$$

となる。これをテイラー展開と比較すると、Crank–Nicholson 法は δt と δx 両方について 2 次の精度を有することがわかる。 $n+1$ ステップの変数を左辺、 n ステップの変数を右辺にまとめて整理すると

$$-u_{j+1}^{n+1} + \left(2 + \frac{2}{\alpha}\right) u_j^{n+1} - u_{j-1}^{n+1} = u_{j+1}^n - \left(2 - \frac{2}{\alpha}\right) u_j^n + u_{j-1}^n \equiv d_j^n \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (2.29)$$

$$\alpha \equiv K \frac{\delta t}{\delta x^2} \quad (2.30)$$

を得る。ここに平面波 $u_j^n = v^n e^{ikx_j}$ を代入すると

$$-\alpha v^{n+1} e^{ikx_{j+1}} + (2+2\alpha)v^{n+1} e^{ikx_j} - \alpha v^{n+1} e^{ikx_{j-1}} = \alpha v^n e^{ikx_{j+1}} + (2-2\alpha)v^n e^{ikx_j} + \alpha v^n e^{ikx_{j-1}} \quad (2.31)$$

$$v^{n+1} (1 + \alpha - \alpha \cos(k\delta x)) = v^n (1 - \alpha + \alpha \cos(k\delta x)) \quad (2.32)$$

を得る。誤差を考慮すると

$$\delta v^{n+1} = \left[\frac{1 - \alpha + \alpha \cos(k\delta x)}{1 + \alpha - \alpha \cos(k\delta x)} \right] \delta v^n = \left[\frac{1 - 2\alpha \sin^2\left(\frac{k\delta x}{2}\right)}{1 + 2\alpha \sin^2\left(\frac{k\delta x}{2}\right)} \right] \delta v^n \quad (2.33)$$

となり、すべての k について自動的に安定性の条件 $\left[\frac{1 - 2\alpha \sin^2\left(\frac{k\delta x}{2}\right)}{1 + 2\alpha \sin^2\left(\frac{k\delta x}{2}\right)} \right]^2 \leq 1$ が満たされるこという優れた性質を持っていることがわかる。

(2.29) は N 元連立方程式であり、左辺に $u_{j+1}^{n+1}, u_j^{n+1}, u_{j-1}^{n+1}$ があることからわかるように u_j^{n+1} は j 番目の式だけでなくその前後 $j+1, j-1$ 番目の式にも登場する。このような場合各式を独立に扱うことはできず、Crank–Nicholson 法では陰的解法が要請される。両端 $j=1, N$ の式は境界条件によって異なるが、簡単のため n が変わっても変化しないとする固定境界条件 $u_1^n = u_1^0, u_N^n = u_N^0$ の場合を考える。

1. 直説法 (Gauss 消去法)

(2.29) の N 元連立方程式を行列を使って書き直すと以下ようになる。

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 + \frac{2}{\alpha} & -1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 + \frac{2}{\alpha} & \ddots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & 2 + \frac{2}{\alpha} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & 2 + \frac{2}{\alpha} & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1^{n+1} \\ u_2^{n+1} \\ u_3^{n+1} \\ \vdots \\ u_{N-2}^{n+1} \\ u_{N-1}^{n+1} \\ u_N^{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1^n \\ d_2^n \\ d_3^n \\ \vdots \\ d_{N-2}^n \\ d_{N-1}^n \\ d_N^n \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

説明を簡単にするため、上式を以下のように表記し、既知の変数 a, b, c, d から未知の変数 u を求める問題を考える。

$$\begin{bmatrix} b_1 & -c_1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ -a_2 & b_2 & -c_2 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -a_3 & b_3 & \ddots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & b_{N-2} & -c_{N-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -a_{N-1} & b_{N-1} & -c_{N-1} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & -a_N & b_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ \vdots \\ u_{N-2} \\ u_{N-1} \\ u_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \vdots \\ d_{N-2} \\ d_{N-1} \\ d_N \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Gauss 消去法では、行列で書いた上の連立方程式について以下の操作を行う。

- 1 行目の (1) 式と 2 行目の (2) 式から u_1 を消去し、それを (2)' 式とする。

$$b_1 u_1 - c_1 u_2 = d_1 \quad (1)$$

$$-a_2 u_1 + b_2 u_2 - c_2 u_3 = d_2 \quad (2)$$

↓

$$\alpha_2 u_2 - c_2 u_3 = s_2 \quad (2)'$$

$$\alpha_1 = b_1, \quad s_1 = d_1, \quad \alpha_2 = b_2 - \frac{a_2 c_1}{\alpha_1}, \quad s_2 = d_2 + \frac{a_2 s_1}{\alpha_1}$$

- 以後同様に、 $(i-1)'$ 式と i 行目の (i) 式から u_{i-1} を消去し、それを (i)' 式とする。
($i = 3, \dots, N-1$)

$$\alpha_{i-1} u_{i-1} - c_{i-1} u_i = s_{i-1} \quad (i-1)'$$

$$-\alpha_i u_{i-1} + b_i u_i - c_i u_{i+1} = d_i \quad (i)$$

↓

$$\alpha_i u_i - c_i u_{i+1} = s_i \quad (i)'$$

$$\alpha_i = b_i - \frac{a_i c_{i-1}}{\alpha_{i-1}}, \quad s_i = d_i + \frac{a_i s_{i-1}}{\alpha_{i-1}}$$

- 最後に $(N-1)'$ 式と N 行目の (N) 式から u_{N-1} を消去し、それを (N)' 式とする。

$$\alpha_{N-1} u_{N-1} - c_{N-1} u_N = s_{N-1} \quad (N-1)'$$

$$-\alpha_N u_{N-1} + b_N u_N = d_N \quad (N)$$

↓

$$\alpha_N u_N = s_N \quad (N)'$$

$$\alpha_N = b_N - \frac{a_N c_{N-1}}{\alpha_{N-1}}, \quad s_N = d_N + \frac{\alpha_N s_{N-1}}{\alpha_{N-1}}$$

ここでまず (N)' 式から $u_N = s_N / \alpha_N$ を求め、(i)' 式を変形した $u_i = (s_i + c_i u_{i+1}) / \alpha_i$ を $i = N-1, N-2, \dots, 1$ の順番で用いることで、すべての u_i を求めることが出来る。

1. 反復法

Crank-Nicholson 法による拡散方程式の差分形 (2.28) を以下のように整理する。

$$\begin{aligned} u_j^{n+1} &= u_j^n + \frac{K \delta t}{2 \delta x^2} (u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n + u_{j+1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j-1}^{n+1}) \\ &= \frac{1}{2} \alpha (u_{j+1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j-1}^{n+1}) + b^n \end{aligned} \quad (2.36)$$

$b^n = u_j^n + \frac{1}{2} \alpha (u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n)$ は時刻 n ステップの変数のみを含むので既知である。反復法では、とりあえず左辺の u_j^{n+1} と右辺の $u_{j+1}^{n+1}, u_j^{n+1}, u_{j-1}^{n+1}$ を独立なものと考え、

u_j^{n+1} の試行的な値 $(u_j^{n+1})^l$ を右辺に代入し、左辺の $(u_j^{n+1})^{l+1}$ を求める。その結果を右辺に代入した $(u_j^{n+1})^l$ と比べ、両者が等しいとみなせるまで、この操作を $l = 1, 2, \dots$ とくり返すことで最終的に正しい u_j^{n+1} を決定する。これを実現する具体的な方法として、以下の方法がある。

- 最も簡単な方法では、以下のように (2.36) をそのまま反復する。この場合、 $l = 1, 2, \dots$ と繰り返して解が正しい値に収束するのは $0 < \alpha \leq 1/2$ の条件を満たす場合に限られる。

$$(u_j^{n+1})^{l+1} = \frac{1}{2}\alpha[(u_{j+1}^{n+1})^l - 2(u_j^{n+1})^l + (u_{j-1}^{n+1})^l] + d_j^n \quad (2.37)$$

- Jacobi 反復法では、以下のように右辺の $(u_j^{n+1})^l$ を $(u_j^{n+1})^{l+1}$ に置き換えた上で反復を試みる。この場合はすべての α について解の収束が保証されている。

$$(u_j^{n+1})^{l+1} = \frac{1}{2}\alpha[(u_{j+1}^{n+1})^l - 2(u_j^{n+1})^{l+1} + (u_{j-1}^{n+1})^l] + b^n \quad (2.38)$$

$$= \frac{\alpha}{2(1+\alpha)}[(u_{j+1}^{n+1})^l + (u_{j-1}^{n+1})^l] + \frac{b^n}{1+\alpha} \quad (2.39)$$

- 上記 Jacobi 反復法において、離散化した場所を表す添字 j については、小さな値から大きな値に順に計算する。この場合、 $(u_j^{n+1})^{l+1}$ を求める時点で $(u_{j-1}^{n+1})^{l+1}$ は既知であるので、Jacobi 反復法を以下のように改良できる。これを Gauss-Seidel 反復法と呼ぶ。この場合もすべての α について解の収束が保証され、収束速度は Jacobi 法の 2 倍である。

$$(u_j^{n+1})^{l+1} = \frac{\alpha}{2(1+\alpha)}[(u_{j+1}^{n+1})^l + (u_{j-1}^{n+1})^{l+1}] + \frac{b^n}{1+\alpha} \quad (2.40)$$

第3章

流体のシミュレーション

3.1 流体の運動方程式

一定の密度 ρ 、粘度 μ を持つ流体の運動は、以下の偏微分方程式で表わされる。

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \mathbf{u} \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3.2)$$

ここで $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ 、 $p(\mathbf{x}, t)$ は、それぞれ座標 \mathbf{x} 、時刻 t における流体の流速ベクトルと圧力であり、(3.1) の偏微分方程式はナビエ・ストークス方程式と呼ばれる流体の運動方程式、(3.2) は流体の非圧縮性を表わす式である。問題の見通しをよくするため、上記連立偏微分方程式の無次元化を行う。流れの代表的な長さを L 、代表的な速度を U として、以下の様にチルダの付いた無次元変数を導入する。

$$\mathbf{x} = L\tilde{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{u} = U\tilde{\mathbf{u}}, \quad t = \frac{L}{U}\tilde{t}, \quad p = \rho U^2 \tilde{p}, \quad \nabla = \frac{1}{L} \tilde{\nabla} \quad (3.3)$$

これを (3.1)、(3.2) に代入し、煩雑さを避けるためにチルダを消去すれば

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \frac{1}{Re} \nabla^2 \mathbf{u} \quad (3.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3.5)$$

を得る。ここで、 $Re = \rho UL/\mu$ はレイノルズ数と呼ばれる無次元パラメータであり、無次元化したナビエ・ストークス方程式 (3.4) に現れる唯一のパラメータである。

流速が音波の進行速度より十分に遅い場合には、流体の非圧縮性を表わす (3.5) 式をナビエ・ストークス方程式と共に用いることで、 $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$ と p の4変数で閉じた連立偏微分方程式となり、流体運動のシミュレーションが可能となる。しかし、(3.4) 式を解いて求めた \mathbf{u} が非圧縮条件 (3.5) 式を満たすためには、あらかじめそのように p を決定しておく必要があるため、高精度で効率のよいシミュレーションの実現には工夫が必要となる。

3.2 MAC 法

MAC 法では、以下の手順で連立偏微分方程式 (3.4)、(3.5) のシミュレーションを実現する。まず、(3.4) 式の発散をとり、以下の式を得る。

$$\frac{\partial(\nabla \cdot \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot \{(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u}\} = -\nabla^2 p + \frac{1}{\text{Re}} \nabla^2(\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (3.6)$$

右辺第2項の導出には、 $\nabla \cdot (\nabla^2 \mathbf{u}) = \nabla \cdot \{\nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) - \nabla \times \nabla \times \mathbf{u}\} = \nabla^2(\nabla \cdot \mathbf{u})$ を用いられよ。さらに $\nabla \cdot \mathbf{u} \equiv D$ と定義して、次式を得る。

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \nabla \cdot \{(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u}\} = -\nabla^2 p + \frac{1}{\text{Re}} \nabla^2 D \quad (3.7)$$

ここで、 $\frac{\partial D}{\partial t} = \frac{D^{n+1} - D^n}{\Delta t}$ を用いて (3.7) を差分化して次式を得る。

$$\frac{D^{n+1} - D^n}{\Delta t} + \nabla \cdot \{(\mathbf{u}^n \cdot \nabla)\mathbf{u}^n\} = -\nabla^2 p + \frac{1}{\text{Re}} \nabla^2 D^n \quad (3.8)$$

いま、求めるべき \mathbf{u}^{n+1} が非圧縮条件 (3.5) を満たすように $D^{n+1} = 0$ とおくと

$$\nabla^2 p = -\nabla \cdot \{(\mathbf{u}^n \cdot \nabla)\mathbf{u}^n\} + \frac{D^n}{\Delta t} + \frac{1}{\text{Re}} \nabla^2 D^n \quad (3.9)$$

となる。このポアソン方程式を解いて求めた p を p^* とする。なお、 $\Delta t \ll 1$ であるので右辺第3項は無視して構わない。ここで、 $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \frac{\mathbf{u}^{n+1} - \mathbf{u}^n}{\Delta t}$ を用いて (3.4) 式を差分化し、次式を得る。

$$\mathbf{u}^{n+1} = \mathbf{u}^n + \Delta t \left[-(\mathbf{u}^n \cdot \nabla)\mathbf{u}^n - \nabla p^* + \frac{1}{\text{Re}} \nabla^2 \mathbf{u}^n \right] \quad (3.10)$$

このようにして p^* を用いて求めた \mathbf{u}^{n+1} は、近似的に非圧縮条件 (3.5) 式を満たすことが保証される。

3.3 プロジェクション法

プロジェクション法では、以下の手順で連立偏微分方程式 (3.4)、(3.5) のシミュレーションを実現する。まず、 $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \frac{\mathbf{u}^{n+1} - \mathbf{u}^n}{\Delta t}$ を用いて (3.4) 式を差分化し、次式を得る。

$$\mathbf{u}^{n+1} = \mathbf{u}^n + \Delta t \left[-(\mathbf{u}^n \cdot \nabla)\mathbf{u}^n - \nabla p^n + \frac{1}{\text{Re}} \nabla^2 \mathbf{u}^n \right] \quad (3.11)$$

このようにして単純に p^n を用いて求めた \mathbf{u}^{n+1} は、非圧縮条件 (3.5) 式を満たす保証がない。そこで、以下の様に微少な緩和係数 ε を用いた l 回の反復操作を行い、解の改善を試みる。

$$(\mathbf{u}^{n+1})^l = (\mathbf{u}^{n+1})^0 - \Delta t \nabla p^l \quad (3.12)$$

$$p^{l+1} = p^l - \varepsilon \nabla \cdot (\mathbf{u}^{n+1})^l \quad (3.13)$$

この (3.13) 式が収束すれば、 $p^{l+1} - p^l = 0$ より $\nabla \cdot (\mathbf{u}^{n+1})^l = 0$ 、つまり非圧縮条件 (3.5) 式が満たされる。

(3.13) 式が収束する条件を考察する。(3.12) を (3.13) に代入すれば

$$\frac{p^{l+1} - p^l}{\varepsilon} = \Delta t \nabla^2 p^l - \nabla \cdot (\mathbf{u}^{n+1})^0 \quad (3.14)$$

となるが、これは ε を仮想的な時間ステップ、 Δt を仮想的な拡散係数とみなした場合の拡散方程式の単純な解法 (3-3-1 参照) になっている。つまり、 Δx を流体格子の間隔 (解像度) とすれば、収束条件は $\varepsilon \leq \frac{1}{2} \frac{\Delta x^2}{\Delta t}$ である。

3.4 乱流のシミュレーション

連立偏微分方程式 (3.4)、(3.5) 自体は乱流 ($Re \gg 1$) でも有効であるが、計算機で乱流のシミュレーションを行うのは非常に難しい。これは、乱流では大小さまざまなスケールの流れや渦が発生するので、実際にその Re で発生する最小スケールの流れを解像するためには非常に細かい計算格子を用いる必要があることと、流れの時間変化が激しいために短い時間ステップが求められることに起因する。式 (3.1)、(3.2) を用いた乱流の定量的なシミュレーションは膨大な計算量を必要とし、スーパーコンピュータを用いたとしても出来ることが限られるのが現状である。そのため、限られた計算資源で乱流のシミュレーションを行うために、流体格子より小さなスケールで起こる時間変動の激しい流れの影響を統計平均量として効果的に反映する各種の乱流モデルが提案されてきた。

4-4-1. レイノルズ方程式と渦粘性

時間変化の激しい乱流下の流速と圧力について、次式のようにある程度長い時間 T で平滑化した平均量を定義し、

$$\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{T} \int_t^{T+t} \mathbf{u}(\mathbf{x}, t') dt', \quad \bar{p}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{T} \int_t^{T+t} p(\mathbf{x}, t') dt' \quad (3.15)$$

乱流下で激しく時間変動する量 (\mathbf{u}, p) を、なだらかに変動する平均量 ($\bar{\mathbf{u}}, \bar{p}$) と平均値 0 のまわりの揺らぎ (\mathbf{u}', p') の和で表現する。

$$\mathbf{u} = \bar{\mathbf{u}} + \mathbf{u}', \quad p = \bar{p} + p' \quad (3.16)$$

(3.16) を (3.1)、(3.2) に代入し、両辺を時間 T で平滑化する。 $\bar{\mathbf{u}} = \bar{\mathbf{u}}$ 、 $\bar{\mathbf{u}}' = 0$ であることに注意すると、次式が得られる。

$$\frac{\partial \bar{\mathbf{u}}}{\partial t} + (\bar{\mathbf{u}} \cdot \nabla) \bar{\mathbf{u}} = -\frac{1}{\rho} \nabla \bar{p} + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \bar{\mathbf{u}} - \nabla \overline{\mathbf{u}' \mathbf{u}'} \quad (3.17)$$

$$\nabla \cdot \bar{\mathbf{u}} = 0 \quad (3.18)$$

平滑化された変数に対する新しい連立偏微分方程式 (3.17)、(3.18) を、元の方程式 (3.1)、(3.2) と比較すると、違いは (3.17) 式の右辺最後の項だけである。つまりこの項によって、時間変動の激しい流れの影響が、統計平均量として平滑化された流れに反映されること他ならない。残念ながら $\overline{\mathbf{u}' \mathbf{u}'}$ は未知量であるのでこれ以上その詳細に立ち入ることが出来ないが、その役割については物理的な考察を行うことは可能である。乱流とは大小の渦が相互に影響し合った流れであるので、それによって運動量の交換が促進されるはずである。つまり、 $\overline{\mathbf{u}' \mathbf{u}'}$ の項は流体要素間の速度差をならす働きをされると考えられる。これは流体の粘性とよく似た働きであるので、以下の様なモデルが考えられた。これを Boussinesq の渦粘性近似と呼ぶ。

$$-\overline{\mathbf{u}' \mathbf{u}'} = \frac{\mu_t}{\rho} (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) - \frac{2}{3} k \delta \quad (3.19)$$

ここで、 δ は単位行列、 $k = \frac{1}{2} \overline{|\mathbf{u}'|^2}$ は乱流エネルギーと呼ばれる量で、流体の非圧縮性で決まる。渦粘性 μ_t については各種乱流モデルが提案されており、例えば混合距離モデルや k - ε モデルなどがある。

第 4 章

行列演算

この章では、行列演算の重要な例として、計算機を用いた「連立 1 次方程式」と「行列の固有値問題」の数値的解法を解説する。

4.1 連立 1 次方程式

N 元の連立 1 次方程式を解く問題は、線形方程式

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b} \quad (4.1)$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & a_{NN} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_N \end{bmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_N \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

において、既知の行列 \mathbf{A} とベクトル \mathbf{b} を与え、解となる未知のベクトル \mathbf{x} を求める問題に一般化できる。このような線形連立方程式の数値的な解法として用いられている直接法と反復法について、それぞれ 5-1-1 節、5-1-2 節で詳しく取り上げる。

4.1.1 直接法

1) LU 分解法

いま、任意の行列 \mathbf{A} が、次式のように 2 つの行列 \mathbf{L} と \mathbf{U} の積で与えられるものとする。

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{A} \quad (4.3)$$

\mathbf{L} は対角項より上の項がゼロの下三角行列、 \mathbf{U} はその逆の上三角行列である。

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{N1} & \alpha_{N1} & \cdots & \alpha_{NN} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{U} = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1N} \\ 0 & \beta_{22} & \cdots & \beta_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \beta_{NN} \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

これを用いて線形方程式 (4.1) を書き直し、さらに新しい変数 $\mathbf{y} \equiv \mathbf{U} \cdot \mathbf{x}$ を導入すると、(4.1) は以下の 2 つの線形方程式に分解することができる。

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{y} = \mathbf{b} \quad (4.5)$$

$$\mathbf{U} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{y} \quad (4.6)$$

この場合、まず下三角行列 \mathbf{L} の性質を利用した (4.5) 式に対する漸化式

$$y_1 = \frac{b_1}{\alpha_{11}}, \quad y_i = \frac{1}{\alpha_{ii}} \left[b_i - \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} y_j \right] \quad (i = 2, 3, \dots, N) \quad (4.7)$$

から \mathbf{y} を求め、次に上三角行列 \mathbf{U} の性質を利用した (4.6) 式に対する漸化式

$$x_N = \frac{y_N}{\beta_{NN}}, \quad x_i = \frac{1}{\beta_{ii}} \left[y_i - \sum_{j=i+1}^N \beta_{ij} x_j \right] \quad (i = N-1, N-2, \dots, 1) \quad (4.8)$$

から \mathbf{x} を求めることが出来る。

2) LU 分解の実行

任意の行列 \mathbf{A} を下三角行列 \mathbf{L} と上三角行列 \mathbf{U} の積に分解すれば、線形方程式 (4.1) の解は容易に求めることが出来ることが示された。残された問題である \mathbf{L} と \mathbf{U} を具体的に求める方法を考えよう。LU 分解の式 (4.3) において、行列の各成分を書き下せば

$$\alpha_{i1}\beta_{1j} + \alpha_{i2}\beta_{2j} + \dots + \alpha_{ii}\beta_{ij} = a_{ij} \quad i < j \quad (4.9)$$

$$\alpha_{i1}\beta_{1j} + \alpha_{i2}\beta_{2j} + \dots + \alpha_{ii}\beta_{jj} = a_{ij} \quad i = j \quad (4.10)$$

$$\alpha_{i1}\beta_{1j} + \alpha_{i2}\beta_{2j} + \dots + \alpha_{ij}\beta_{jj} = a_{ij} \quad i > j \quad (4.11)$$

となる。(4.9)~(4.11) は N^2 個の連立方程式であるが、決めるべきゼロ出ない未知数 α_{ij} 、 β_{ij} は $N^2 + N$ 個もある。そこで、あらかじめ N 個の未知数を

$$\alpha_{ii} = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.12)$$

とおき、残りの N^2 個の未知数を N^2 個の連立方程式から決定する。まず、上三角行列 \mathbf{U} の各成分 β_{ij} を考える。この場合、(4.9)、(4.10)、(4.12) より

$$\beta_{ij} = a_{ij} - \sum_{k=1}^{i-1} \alpha_{ik}\beta_{kj} \quad (4.13)$$

が得られるので、 $j = 1, 2, \dots, N$ のそれぞれについて、上式を $i = 1, 2, \dots, j$ の順で用いて全ての β_{ij} を求めることが出来る。下三角行列 \mathbf{L} の場合は、(4.11) より

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{\beta_{jj}} \left(a_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} \alpha_{ik}\beta_{kj} \right) \quad (4.14)$$

が得られ、 $j = 1, 2, \dots, N$ のそれぞれについて、上式を $i = j+1, j+2, \dots, N$ の順で用いて全ての α_{ij} を求めることが出来る。

原理的にはこれで \mathbf{L} と \mathbf{U} を求めることが出来るが、数値誤差を少なくするためには (4.14) 式で用いる β_{jj} がゼロに近い状況避けるべきである。行列 \mathbf{A} の行を入れ換えることで、そのような β_{jj} の出現を避けることが出来る。これをピボット選択という。

3) 逆行列 \mathbf{A}^{-1} の求め方

LU 分解法自体は解 \mathbf{x} を求めるための方法であり、 \mathbf{A} の逆行列 \mathbf{A}^{-1} は自動的に求めない。 \mathbf{A}^{-1} を求めるためには、 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{I}$ を用いる。いま、 $\mathbf{I} = [\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_N]$ 、 $\mathbf{A}^{-1} = [\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_N]$ を用いて行列をベクトルの集まりで表わせば、各々のベクトルについて

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{a}'_i = \mathbf{e}_i \quad (4.15)$$

と表わすことが出来る。あとは、(4.5)、(4.6) と同様の手順で $\mathbf{A}^{-1} = [\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_N]$ を求めることが出来る。

4.1.2 反復法

任意の行列 \mathbf{A} の各成分を、次式のように3つの行列 \mathbf{D} 、 \mathbf{L} 、 \mathbf{U} に分割する。

$$\mathbf{A} = \mathbf{D} + \mathbf{L} + \mathbf{U} \quad (4.16)$$

ここで、 \mathbf{D} は対角行列、 \mathbf{L} は対角項とそれより上の項がゼロの行列、 \mathbf{U} はその逆の行列である。

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \gamma_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \gamma_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \gamma_{NN} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{L} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \alpha_{21} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{N1} & \alpha_{N1} & \cdots & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{U} = \begin{bmatrix} 0 & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1N} \\ 0 & 0 & \cdots & \beta_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad (4.17)$$

これを用いて線形方程式 (4.1) を書き直せば次式を得る。

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = (\mathbf{D} + \mathbf{L} + \mathbf{U}) \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b} \quad (4.18)$$

これを整理すると

$$\mathbf{D} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b} - (\mathbf{L} + \mathbf{U}) \cdot \mathbf{x} \quad (4.19)$$

ここで \mathbf{D} は対角行列なので、その逆行列 \mathbf{D}^{-1} はたちどころに求まり、

$$\mathbf{x} = \mathbf{D}^{-1} [\mathbf{b} - (\mathbf{L} + \mathbf{U}) \cdot \mathbf{x}] \quad (4.20)$$

を得る。求めるべき解 \mathbf{x} が両辺にあるので、以下の様な l 回の反復操作を、 \mathbf{x} が収束するまで行う。これを Jacobi 法と呼ぶ。

$$\mathbf{x}^{l+1} = \mathbf{D}^{-1} [\mathbf{b} - (\mathbf{L} + \mathbf{U}) \cdot \mathbf{x}^l] \quad (4.21)$$

行列 \mathbf{D} の対角成分にゼロに近い値があると、対応する \mathbf{D}^{-1} の対角成分は非常に大きな値となり Jacobi 法は破綻する。行列 \mathbf{A} の行と列を入れ替えるか、複数の行の線形結合を取ることによって、 \mathbf{D} がそのような性質を持たないように調整する。

Jacobi 法は反復法の中でも最も単純で分かり易いが、解の収束に必要な反復回数が大きいため、計算効率は良くない。そのため実際の計算機シミュレーションでは、SOR 法などのより計算効率の高い方法が用いられることが多い。

4.1.3 Poisson 方程式の数値解法

3-1 節で述べたように、楕円型偏微分方程式の代表的例である Laplace 方程式や Poisson 方程式は、線形の多元連立方程式として定式化することができる。ここでは簡単のため、1つの変数 x を持つ1次元の Poisson 方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = f(x) \quad (4.22)$$

を扱うが、複数の変数を持つ一般的な Laplace 方程式や Poisson 方程式でも同様の方法を用いることができる。(4.22) 式を中心差分を用いて書き直せば

$$u_{j-1} - 2u_j + u_{j+1} = \delta x^2 f_j \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (4.23)$$

となる。行列を用いると、(4.23) 式を (4.1) 式の形で書くことが出来る。ここで

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & \ddots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -2 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & -2 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ \vdots \\ u_{N-2} \\ u_{N-1} \\ u_N \end{bmatrix}, \quad \mathbf{b} = \delta x^2 \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ \vdots \\ f_{N-2} \\ f_{N-1} \\ f_N \end{bmatrix} \quad (4.24)$$

である。行列 \mathbf{A} の最初と最後の行は用いる境界条件に依存する。上記の例では周期的境界条件 ($u_0 = u_N$, $u_{N+1} = u_1$) を用いているが、両端固定の境界条件 ($u_0 = u_N = 0$) など他の境界条件を用いることも可能である。

このように、Poisson 方程式 (4.22) を解く問題は線形方程式 (4.1) を解く問題、つまり行列 \mathbf{A} とベクトル \mathbf{b} が与えられた時に、解となる未知のベクトル \mathbf{x} を求める問題に帰着することが出来るが、別解法として Fourier 変換を用いる方法もよく用いられる。この場合、まず Fourier 変換を次式で定義する。

$$\text{正変換: } \hat{u}_k \equiv \sum_{j=1}^N u_j \exp(i2\pi jk/N) \quad (5.25)$$

$$\text{逆変換: } u_j \equiv \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \hat{u}_k \exp(-i2\pi jk/N) \quad (5.26)$$

逆変換の式 (5.26) を (4.23) に代入すると

$$\hat{u}_k (\exp(i2\pi k/N) + \exp(-i2\pi k/N) - 2) = \delta x^2 \hat{f}_k \quad (4.25)$$

となり、次式が得られる。

$$\hat{u}_k = \frac{\delta x^2 \hat{f}_k}{4(\sin^2(\pi k/N))} \quad (4.26)$$

この式を用いると、以下の手順で解 u_j を求めることが出来る。

- 1) 与えられた関数 f_j に対して Fourier 正変換を行い、 \hat{f}_k を求める。
- 2) \hat{f}_k を (4.26) 式に代入し、 \hat{u}_k を求める。
- 3) \hat{u}_k に対して Fourier 逆変換を行い、 u_j を求める。

このようにして求めた解 u_j は、Fourier 変換の性質から $u_j = u_{j+N}$ の周期性を持ち、周期境界条件を満たす。 $u_0 = u_N = 0$ の固定境界条件を満たす解を求める場合は、Fourier 変換の代わりに sin 変換を用いればよい。

4.2 固有値問題

任意の行列 \mathbf{A} について

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \lambda \mathbf{x} \quad (4.27)$$

を満たすスカラー λ (固有値) とベクトル \mathbf{x} (固有ベクトル) の組を求める問題を固有値問題と呼び、行列 \mathbf{A} の型に応じて解法が確立されている。固有値問題の数値解法の詳しい解説は、この本では扱わない。実際、自分でプログラムを作るより、科学技術計算ライブラリを用いる方がずっと安全で、しかも高速である。代表的なライブラリとして、LAPACK (無料)、IMSL (有料)、NAG (有料)、Intel MKL (有料) などが知られてい

る。物理現象のシミュレーションに固有値問題が出てくる例は数多いが、以下では量子力学の基礎方程式である Schrödinger 方程式を取り上げ、固有値問題との関係を解説する。具体的には、時間に依存しない定常状態の 1 次元 Schrödinger 方程式

$$-\nabla^2\psi + V(x)\psi = E\psi \quad (4.28)$$

の数値的解法を考える。

まず始めに、座標 x の離散化を考える。これまでと同様に、下付の添字 $j (= 1, 2, \dots, N)$ で場所を表わすものとする。中心差分を用いて (4.28) を書き直せば

$$[-\psi_{j-1} + (2 + \delta x^2 v_j)\psi_j - \psi_{j+1}]/\delta x^2 = E\psi_j \quad (4.29)$$

となるが、 $N \times N$ の 3 重対角行列 \mathbf{H} を用いて

$$\mathbf{H} \cdot \psi = E\psi \quad (4.30)$$

と書くことが出来る。(4.30) は固有値方程式 (4.27) そのものなので、これを解くことにより Schrödinger 方程式 (4.28) の固有エネルギー E と固有波動関数 ψ を求めることが出来そうである。しかし、一般に座標 x の複雑な関数である $\psi(x)$ を精度良く求めるためには、非常に細かく離散化を行う必要があり、添字 j の上限 N は膨大な数になる。 \mathbf{H} は $N \times N$ の要素を持つ巨大な行列であるため、(4.30) の固有値問題をそのまま解くことは現実的ではない。

そこで、波動関数 ψ を適当な基底関数の組 $\phi_\beta (\beta = 1, 2, \dots, m)$ の線形結合で展開することを考える。

$$\psi(x) = \sum_{\beta=1}^m a_\beta \phi_\beta(x) \quad (4.31)$$

誤差をゼロにするためには無限個 ($m = \infty$) の固有関数が必要となるが、問題に適した基底関数を用いることで、現実的な数 ($m \ll N$) の固有関数で高い精度の解が得られると期待される。このような基底関数として、分子科学の分野では個々の原子核に局在した電子軌道を、固体物理の分野では平面波を用いることが多い。(4.31) を (4.28) に代入すると

$$\sum_{\beta} a_\beta (-\nabla^2 + V(r))\phi_\beta(x) = E \sum_{\beta} a_\beta \phi_\beta(x) \quad (4.32)$$

となり、両辺に $\phi_\alpha^*(x)$ をかけて x で積分すると

$$\sum_{\beta} \int dx \phi_\alpha^* (-\nabla^2 + V)\phi_\beta a_\beta = E \sum_{\beta} \int dx \phi_\alpha^* \phi_\beta a_\beta$$

となる。ここで $h_{\alpha\beta} \equiv \int dx \phi_\alpha^* (-\nabla^2 + V)\phi_\beta$ 、 $s_{\alpha\beta} \equiv \int dx \phi_\alpha^* \phi_\beta$ 、を $\alpha\beta$ 成分に持つ行列 $m \times m$ の \mathbf{H} 、 \mathbf{S} を用いて書いて次式を得る。

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{E} \mathbf{S} \cdot \mathbf{a} \quad (4.33)$$

普通は、任意の $\alpha\beta$ に対して $S_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ となるようにそれぞれ直交した基底関数の組を与えるのが便利であり、そのように取れば最終的に

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{a} = E\mathbf{a} \quad (4.34)$$

と得る。これは (4.27) の固有値問題そのものである。

第 5 章

モンテカルロ (MC) シミュレーション

5.1 擬似乱数

賭博で有名な地名モンテカルロから由来しているモンテカルロ法とは、乱数を用い、ランダムな要素を含む問題を確率論理的に解く方法をいう。また元来は確率的要素を含まない、つまり決定論的な場合でも、問題となる方程式などの構造を調べ、それにある確率事象を導入して数値的に問題を解く場合にも用いられる。したがって、モンテカルロ法の応用分野は実に広く、ここでこれらのすべてにわたって述べることなど到底できない。ここでは統計力学への応用について述べる。統計力学の初歩の所で必ず出合うように、力学的システムに確率分布を導入するが、モンテカルロ法によるシミュレーションはこの確率分布を用いて行なう。このようなモンテカルロ法による計算が盛んになったのは、その理論的研究の成果はもとより、電子計算機の利用によることは言うまでもなからう。電子計算機で発生する乱数は簡単な四則演算による場合が多い。ランダムでない方法によって発生されるこれらの乱数は「擬似乱数」とよばれる。以下に簡単な擬似乱数の発生法について述べよう。

乱数はモンテカルロ計算に欠くことのできないものであるが、多数個の乱数を速く発生することが要求される。大型計算機では乱数の発生プログラムがサブルーチンとして用意されていることがほとんどであり、ユーザーは単にこれ呼び出して (CALL という) 利用すれば事足りるが、既製品ではどうも……という人達に、簡単に、乱数発生の方法を述べよう。一般に電子計算機で発生する擬似乱数は次のような式を用い、第 $(n+1)$ 番目の乱数 x_{n+1} をそれまでの値 x_m ($m \leq n$) を用いて作り出す。

$$x_{n+1} = F(x_n, x_{n-1}, x_{n-2}, \dots) \quad (5.1)$$

ここで、 F は簡単な四則演算やあふれた桁を捨てることを含むものである。この F の選び方によっていろいろな擬似乱数列ができるわけであるが、具体的な話に入る前に、モンテカルロ計算に用いられる乱数はどのような条件を満たしていなければならないかを見ておくことにしよう。

- (1) 多数個 (たとえば 10^7 程度) の乱数をすみやかに発生できること。
- (2) 乱数の周期は十分に長いものであること。少なくとも用いる乱数の個数よりも十分に長いこと。

(3) 乱数の統計的性質が良好なものほど良い。

ここで、統計的性質とは、たとえば、一様乱数を例にとると、一様に分布しているかどうか (頻度テストという) などのことで、この他にも乱数の素性を調べるいくつかのテストがある。

次に、乱数の中で一番基本的な一様乱数について、現在良く用いられている発生方法についてみよう。(5.1) 式の特別な場合として、次の線形漸化式を考える。

$$x_{n+1} = a_0 x_n + a_1 x_{n-1} + \dots + a_j x_{n-j} + b \pmod{p} \quad (5.2)$$

この方法を合同法という。mod p は p (正の整数) の整数倍は捨てるという意味である。したがって、 x_{n+1} は常に p より小さい。 p を計算機の 1 語の長さ (d ビットなら 2^d) にとれば、桁あふれ(オーバー・フロー)した桁を取り去ることと同じである。 a_0, a_1, \dots, a_j, b は非負の整数の定数で、乱数列はこれらの定数と初期値 x_0, x_1, \dots, x_j (非負の整数) に依存することになる。(5.2) で得られる x の値は $x = \{\text{整数} \mid 0 \leq x < p\}$ である。これから x/p を作れば区間 $(0, 1)$ の一様乱数が得られる。(5.2) 式の簡単な場合として、 $x_{n+1} = x_n + x_{n-1}$ (フィボナッチ法)、 $x_{n+1} = ax_n$ (乗積合同法)、 $x_{n+1} = ax_n + b$ (混合合同法) などがある。なお、いずれも mod p を用い、 a, b は非負の整数。合同法(レーマ)による擬似乱数は一番良く用いられている方法である。たとえば、FACOM FORTRAN SSL II (科学用サブルーチン・ライブラリ) にある一様乱数 (区間 $(0, 1)$) のサブプログラム RA NU 2 もこの方法に基づいている。ここでは、 $a = 32771$, $b = 1234567891$, $p = 2^{31}$ ととられている。

区間 $(0, 1)$ の一様乱数を r と記せば、この一様乱数 12 個の組 r_j ($j = 1, 2, \dots, 12$) から、1 個の正規乱数 (ガウス分布) を次のようにして得ることができる。平均値が 0、分散 1 の正規乱数を Z とすると

$$Z = \sum_{j=1}^{12} r_j - 6 \quad (\text{中心極限定理})$$

また別の方法として、ボックス・ミュラーの方法がある。これは 2 個の一様乱数 r_i, r_{i+1} を用いて、次の変換により正規乱数 (平均値 m , 分散 σ^2) Z_i, Z_{i+1} を得る。

$$\left. \begin{aligned} Z_i &= \sigma(-2 \log r_i)^{1/2} \cos 2\pi r_{i+1} + m \\ Z_{i+1} &= \sigma(-2 \log r_i)^{1/2} \sin 2\pi r_{i+1} + m \end{aligned} \right\} \quad (5.3)$$

いずれも証明は省略する。

5.2 カノニカルアンサンブル

質量 m の N 個の同種の古典粒子からなる系を考える。

$$H(\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, d\mathbf{p}_2 \cdots \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \cdots \mathbf{r}_N) \quad (5.4)$$

N, V, T 一定のカノニカルアンサンブルにおいてエネルギー H のミクロ状態を体積要素

$$d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N; d\mathbf{p}_1, d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_N \equiv d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$$

に見出す確率 p は

$$p \propto \exp(-\beta H) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (5.5)$$

を満たす。ただし $\beta = k_B T$ である。

粒子の位置座標だけに依存する物理量 A を考える。 ($A \in U, P, \text{etc} \dots$)

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{1}{Z_N N! h^{3N}} \int d\mathbf{p}^N \int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp(-\beta H) \quad (5.6)$$

$$= \frac{1}{Q_N} \int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) \quad (5.7)$$

ただし

$$Z_N \equiv \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{p}^N \int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta H) \quad (5.8)$$

$$= \frac{2\pi m k_B T^{3N/2}}{h^2} \frac{1}{N!} Q_N \quad (5.9)$$

$$Q_N \equiv \int_{V^N} d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U) \quad (5.10)$$

(5.7) 式をいかにしてコンピューターで評価するのか?

→モンテカルロ法 (乱数を用いて積分)

5.3 メトロポリスの方法

5.3.1 粗いサンプリング

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))}{\int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))} \quad (5.11)$$

(5.11) 式の定義通りに V^N の位相空間の中で $\mathbf{r}^N = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ をランダムに一樣の確率でサンプリングしてそれぞれの $A(\mathbf{r}^N)$ の値に重み $\exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))$ をかけて平均をとる。

→多粒子系の場合このやり方ではほとんどのサンプルで粒子のオーバーラップが発生するので効率が悪い。 ($\exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) \simeq 0$)

5.3.2 Importance サンプリング (重み付きサンプリング)

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int^D d\mathbf{r}^N D^{-1}(\mathbf{r}^N) A(\mathbf{r}^N) \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))}{\int^D d\mathbf{r}^N D^{-1}(\mathbf{r}^N) \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))} \quad (5.12)$$

$\int^D_{d\mathbf{r}^N}$ は一樣ではなくサンプル密度 $D(\mathbf{r}^N)$ で位相空間をサンプルする操作をする。

$$\int^D_{d\mathbf{r}^N} D^{-1}(\mathbf{r}^N) = \int d\mathbf{r}^N \quad (5.13)$$

効率の良いサンプリング密度のとり方として

$$D(\mathbf{r}^N) \propto \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) \quad (5.14)$$

とする。 (U の小さな所を重点的にサンプリングする。)

その場合,

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int^D d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N)}{\int^D d\mathbf{r}^N} \quad (5.15)$$

となり, それぞれのサンプルの $A(\mathbf{r}^N)$ の値に重みをかけないで平均すればよい. \rightarrow 出現するサンプル全てが同じ重みで平均の計算に寄与する. \rightarrow 効率が良い.

5.3.3 メトロポリスの方法

$D(\mathbf{r}^N) \propto \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))$ を実現するアルゴリズムの一つ. (最もよく使われる.) ($\mathbf{r}^N \rightarrow q_i (i = 1, 2, \dots, m)$ i は位相空間における離散的な状態を表す.)

- 任意の 2 つの状態 q_i, q_j が互いに到達可能.
- 平均再帰時間が無限でなく周期的でもない.

\Rightarrow エルゴート状態

$$w_k = \sum_i w_i P_{ik} \quad (5.16)$$

ここで, w_k :状態密度, P_{ik} :遷移確率 $i \rightarrow k$

w_k として (5.14) 式の $D(\mathbf{r}^N)$ を代入すると $U_k = U(\mathbf{r}^N)$ として

$$\begin{aligned} \exp(-\beta U_k) &= \sum_i \exp(-\beta U_i) P_{ik} \\ &= \exp(-\beta U_k) P_{kk} + \sum_{i \neq k} \exp(-\beta U_i) P_{ik} \end{aligned} \quad (5.17)$$

左辺に $1 = \sum_i P_{ki} = P_{kk} + \sum_{i \neq k} P_{ki}$ をかけると

$$\sum_{i \neq k} \exp(-\beta U_k) P_{ki} = \sum_{i \neq k} \exp(-\beta U_i) P_{ik} \quad (5.18)$$

平衡状態では詳細釣り合いの原理が成り立っているので

$$\begin{aligned} \exp(-\beta U_k) P_{ki} &= \exp(-\beta U_i) P_{ik} \\ \therefore \frac{P_{ik}}{P_{ki}} &= \frac{\exp(-\beta U_k)}{\exp(-\beta U_i)} = \exp(-\Delta_{ik}) \end{aligned} \quad (5.19)$$

ただし

$$\Delta_{ik} \equiv \beta[U_k - U_i] \quad (5.20)$$

N 粒子系での実際のアルゴリズムを以下に示す.

1. N 個の粒子から 1 個をランダムに選び出す. (番号 = α)
2. 粒子 α を状態 $i(\mathbf{r}_\alpha)$ から状態 $k(\mathbf{r}_\alpha + \Delta\mathbf{r}_\alpha)$ へ移動する.
 $\Delta\mathbf{r}_\alpha = (\Delta x_\alpha, \Delta y_\alpha, \Delta z_\alpha)$
 $j \in (x, y, z)$ に対して, δ :小さな数, ξ_j :一様乱数 $[0 \sim 1]$ として
 $\Delta j_\alpha = \delta(1 - 2\xi_j)$
3. 粒子 α の移動前後の Δ_{ik} を計算する.

- $\Delta_{ik} \leq 0 \rightarrow$ 状態 k を採用する. = 確率 1
- $\Delta_{ik} > 0 \rightarrow$ 確率 $\exp(-\Delta_{ik})$ で状態 k を採用する. (採用しない場合は i のまま)

4. 1 へ戻る

このサンプリングでは $i \rightarrow k$ の遷移確率は

A. 遷移先を選ぶ確率 ($P'_{ik} = P'_{ki}$)

B. 遷移するかどうかの確率 ($P''_{ik} = \min[1, \exp(-\Delta_{ik})]$, $P''_{ki} = \min[1, \exp(-\Delta_{ki})]$)

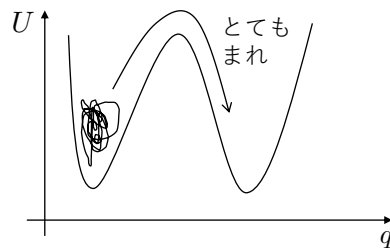
の積である.

$$\therefore \frac{P_{ik}}{P_{ki}} = \frac{P'_{ik} P''_{ik}}{P'_{ki} P''_{ki}} = \exp(-\Delta_{ik}) \quad (5.21)$$

5.3.4 マルチカノニカルサンプリング

Importance サンプリング ($D(q) \propto \exp(-\beta U(q))$) はエルゴード性が強い場合は効率が良いが, 弱い場合 (例えば位相空間の 2 つの領域が高いポテンシャルエネルギーのバリアで枝てられている様な時) は効率が悪くなる.

\rightarrow Why? バリア部分をほとんどサンプリングしないので, おのおのの領域から抜け出すのに時間がかかる.



粗いサンプリング $D(q) = \text{const}$

Importance サンプリング $D(q) \propto \exp(-\beta U(q))$

の中間的なサンプリングをしてやればよい.

$$D'(q) \propto \exp(J(U(q))) \quad (5.22)$$

ただし J は U の関数.

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int^{D'} dq A(q) \exp(-\beta U) \exp(-J)}{\int^{D'} dq \exp(-\beta U) \exp(-J)} \quad (5.23)$$

ここで $J(U) \simeq S(U)$ とすると

$$\exp(J) \simeq \exp(S) = n(U) \quad (5.24)$$

ただし $n(U)$ はポテンシャルエネルギー U における状態密度.

つまり

$$\int^{D'} dq \simeq \int n(U) dU$$

すべてのエネルギー状態が等しくサンプルされる。→エネルギーのバリアを超えられる。
詳細釣り合い。

$$\frac{P_{ik}}{P_{ki}} = \exp(-\Delta) \quad (5.25)$$

ただし

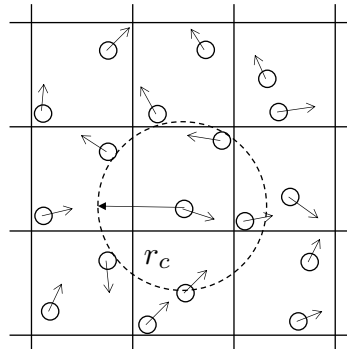
$$\Delta \equiv J_i - J_k \quad (5.26)$$

実際のアigorリズムは Importance サンプリングと同じ。ただし $\Delta \equiv J_i - J_k$ を用いる。
応用例：スピングラス，ガラス，タンパク質 etc ...

5.3.5 液体の内部エネルギーと状態方程式

添字が v なのか ν なのか分かりませんでした。周期境界条件

少数 (100~10000) の粒子で液体などのバルクは性質をシミュレートする際に必須。



$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi(r_{ij}) \quad (\text{ただし } i \neq j) + \frac{1}{2} \sum_v \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi(r_{ijv}) \quad (5.27)$$

注) 第一項は同じセルについて，第二項は異なるセルについての計算を表している。

- 実際の計算では \sum_v は隣のセルのみ取り入れる。
- また $r_{ij}, r_{ijv} > r_c$ については $\phi = 0$ とする。(クーロン力を除く。)

(5.27) 式の U を (5.15) 式の A に代入すれば $\langle U \rangle$ が求まる。運動エネルギーの平均 $\frac{3}{2}Nk_B T$ を加えると

$$\langle H \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T + \langle U \rangle \Rightarrow \text{内部エネルギー}$$

ビリアル定理

粒子の座標と運動量の間数である力学量 F を時間の関数とみて $F(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t))$ と書くとき $F(t)$ の長時間平均は

$$\langle F(t) \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau F(t) dt \quad (5.28)$$

体積 V の閉容器内で運動する質量 m の N 個の粒子系を考える。粒子 i の運動方程式は

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i + \mathbf{W}_i \quad (5.29)$$

ここで \mathbf{F}_i は他の粒子からの力, \mathbf{W}_i は壁からの力である. 両辺と \mathbf{r}_i との内積をとり, 長時間平均を取る.

左辺)

$$\frac{m}{\tau} \int_0^\tau \mathbf{r}_i \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} dt = \frac{m}{\tau} \left[\mathbf{r}_i \cdot \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right]_0^\tau - \frac{m}{\tau} \int_0^\tau \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \cdot \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} dt \quad (5.30)$$

第二項は $\tau \rightarrow \infty$ でゼロになることに注意する.

右辺)

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathbf{r}_i \cdot (\mathbf{F}_i + \mathbf{W}_i) dt \quad (5.31)$$

$$\therefore - \left\langle m \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 \right\rangle_t = \left\langle \mathbf{r}_i \cdot (\mathbf{F}_i + \mathbf{W}_i) \right\rangle_t \quad (5.32)$$

$$-2 \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \frac{m}{2} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 \right\rangle_t = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot (\mathbf{F}_i + \mathbf{W}_i) \right\rangle_t \quad (5.33)$$

ここで $\langle \dots \rangle_t = \langle \dots \rangle$ である. また, (5.33) 式左辺は $\frac{3}{2} Nk_B T$ である. 故に,

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{W}_i \right\rangle = -3Nk_B T - \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle \quad (5.34)$$

$-\mathbf{W}_i$ は内壁が粒子 i から受ける力である. 全ての粒子から受けるこの力の平均を壁の単位面積あたりに直したものは圧力 P を与える. つまり, 内壁上に位置ベクトル \mathbf{r} の面積要素 dS をとり, その外向き法線ベクトルを \mathbf{n} とすれば dS が受ける平均の力は $P\mathbf{n}dS$ である. これと \mathbf{r} との内積を内壁全体に渡って積分すると

$$\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{W}_i \right\rangle = - \int P\mathbf{n}dS \quad (5.35)$$

簡単のため容器は x, y, z 軸に平行な稜線を持つ一辺 L の立方体とする. y 軸に垂直な 2 つの面についての面積分は, dS_{y+} の位置ベクトルを \mathbf{r} , dS_{y-} を \mathbf{r}' として

$$\begin{aligned} - \int P\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} dS_{y+} - \int P(-\mathbf{n}) \cdot \mathbf{r}' dS_{y-} &= -P \int \mathbf{n} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') dS_{y+} \\ &= -PL \int dS_{y+} \\ &= PV \end{aligned} \quad (5.36)$$

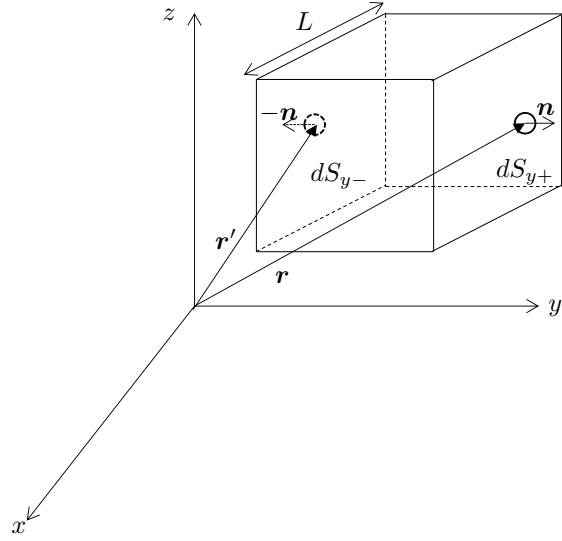
同様に, x, z についても $-PV$ を得る.

$$\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{W}_i \right\rangle = - \int P\mathbf{n}dS = -3PV \quad (5.37)$$

(立方体ではなく一般的な場合を証明するためにはガウスの定理を用いて面積分を体積分に変換する.)

(5.37) 式を (5.34) 式に代入して

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle \quad (5.38)$$



粒子間の力が対ポテンシャル $\phi(r_{ij})$ で表される場合

$$\begin{aligned}
 \left\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle &= - \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle \\
 &= - \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle \quad (i \neq j) \\
 &= - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle \quad (i \neq j) \\
 &= - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (i \neq j) \\
 &= - \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N r_{ij} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \tag{5.39}
 \end{aligned}$$

ただし4行目から5行目にかけて、 $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = r_{ij}$ を用いた。

$$\therefore PV = Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \tag{5.40}$$

第 6 章

分子動力学 (MD) シミュレーション

6.1 アンサンブル平均と長時間平均

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N A(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N) P(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N P(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)}$$

$$\langle A \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(\mathbf{q}^N(t), \mathbf{p}^N(t))$$

($\mathbf{q}^N(t), \mathbf{p}^N(t)$ は運動方程式の解として与えられる.)

適切な分布関数と運動方程式を選べば

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_t$$

例えば

1. P_{NVE} (ミクロカノニカル分布関数) と Neqton の運動方程式 (エネルギー一定)
2. P_{NVT} (カノニカル分布関数) と Nose-Hoover 等温度計付の運動方程式
3. P_{NPT} と温度計, 圧力計付の運動方程式

6.2 運動方程式 (ミクロカノニカル: E 一定)

質量 m の同種粒子 N 個からなる系を考える.

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

\mathbf{F}_i : まわりの粒子から粒子 i が受ける力 粒子間の相互作用がペアポテンシャル $\phi(r)$ で与えられる場合

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= -\frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} \\ &= -\sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \phi(r_{ij}) \quad (i \neq j) \\ &\equiv \sum_{j=1}^N \mathbf{f}_{ij} \quad (i \neq j) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} = e_x \frac{\partial}{\partial x_i} + e_y \frac{\partial}{\partial y_i} + e_z \frac{\partial}{\partial z_i} \right)$$

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

より

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = \frac{x_i - x_j}{r_{ij}}$$

$$\begin{aligned} \therefore \mathbf{f}_{ij} &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \phi(r_{ij}) \\ &= -\left. \frac{d}{dr} \phi(r) \right|_{r=r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}} \\ &= -r \left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}^2} \\ &= -\mathbf{f}_{ji} \end{aligned}$$

6.2.1 Verlet(ベルレ) 法

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (6.1)$$

$\mathbf{r}_i(t \pm \delta t)$ を Taylor 展開

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \left. \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right|_t + \frac{\delta t^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + O(\delta t^3) \quad (6.2)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \delta t \left. \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right|_t + \frac{\delta t^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} - O(\delta t^3) \quad (6.3)$$

(6.2) 式+(6.3) 式より,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) + \mathbf{r}_i(t - \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \delta t^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + O(\delta t^4) \quad (6.4)$$

(6.2) 式-(6.3) 式より,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) = 2\delta t \left. \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right|_t + O(\delta t^3) \quad (6.5)$$

$$\therefore \mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \delta t^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} \quad (6.6)$$

$$\left. \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right|_t \equiv \mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\delta t} \{ \mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) \} \quad (6.7)$$

Verlet の差分方程式 (2 次の精度)

- $\delta t \rightarrow -\delta t$ の時間反転に対して対象
- 安定性が高いのでよく使われる

(追加) Velocity Verlet 法

$$\begin{cases} \mathbf{r}_i(t+dt) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)dt + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \\ \mathbf{v}_i(t+dt) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t+dt) + \mathbf{F}_i(t)}{2m}dt \end{cases} \quad (6.8)$$

$$\mathbf{v}_i(t+dt) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t+dt) + \mathbf{F}_i(t)}{2m}dt \quad (6.9)$$

この Velocity Verlet 法もまた Verlet 法の別表現になっていることを示そう.

(6.8) 式で両辺の時間を dt だけすすめる.

$$\mathbf{r}_i(t+2dt) = \mathbf{r}_i(t+dt) + \mathbf{v}_i(t+dt)dt + \frac{\mathbf{F}_i(t+dt)}{2m} \quad (6.10)$$

(6.8) 式を変形すると

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t+dt) - \mathbf{v}_i(t)dt - \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \quad (6.11)$$

(6.10) 式 +(6.11) 式より

$$\mathbf{r}_i(t+2dt) + \mathbf{r}_i(t) = 2\mathbf{r}_i(t+dt) + [\mathbf{v}_i(t+dt) - \mathbf{v}_i(t)]dt + \frac{dt^2}{2m} [\mathbf{F}_i(t+dt) - \mathbf{F}_i(t)] \quad (6.12)$$

これに (6.9) 式を代入すると

$$\mathbf{r}_i(t+2dt) + \mathbf{r}_i(t) = 2\mathbf{r}_i(t+dt) + \frac{dt^2}{m} \mathbf{F}_i(t+dt) \quad (6.13)$$

両辺の時間を dt だけ戻して整理すると

$$\mathbf{r}_i(t+dt) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-dt) + \frac{dt^2}{m} \mathbf{F}_i(t) \quad (6.14)$$

⇒Verlet 法

6.2.2 Leap-Frog 法

(6.7) 式の代わりに次式で速度を与える.

$$\left. \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right|_{t+\frac{\delta t}{2}} = \mathbf{v}_i(t+\delta t/2) = \frac{1}{\delta t} \{\mathbf{r}_i(t+\delta t) - \mathbf{r}_i(t)\} \quad (6.15)$$

(6.7) 式より

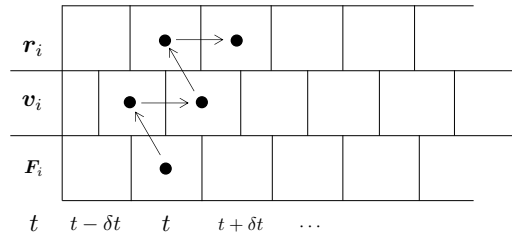
$$\mathbf{r}_i(t+dt) - \mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-dt) + dt^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m}$$

(6.15) 式より

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t - \frac{\delta t}{2}) - \delta t \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} \quad (6.16)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) \quad (6.17)$$

Leap-Frog 法 (かえる跳び) Verlet 法の別表現→安定



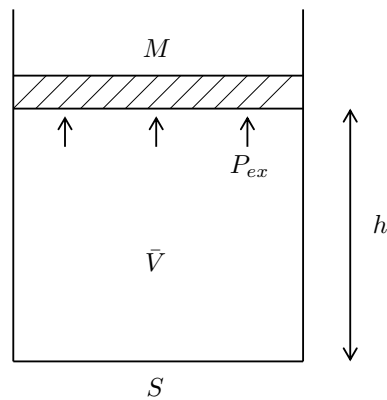
6.2.3 その他の方法

1. Predictor-Corrector 法
2. Runge-kutta 法
3. Symplectic 法

→高次の精度 (多少遅い)

6.2.4 拡張系の運動方程式 1 (圧力一定) Andersen 法

fig() の様な可動ピストン (重さ M) の系を考える.



$$\begin{cases} \frac{M}{2} \dot{h}^2 = \frac{M}{2} \frac{\dot{V}^2}{s^2} & (\text{運動エネルギー}) \\ Mh = P_{ex}Sh = P_{ex}\bar{V} & (\text{ポテンシャルエネルギー}) \end{cases}$$

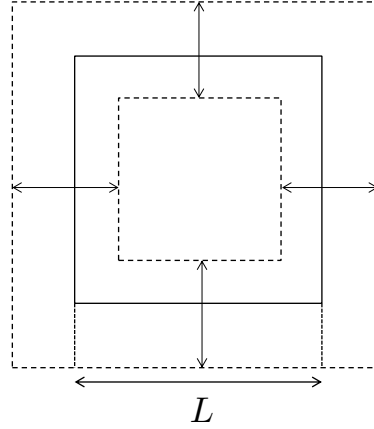
同様に有効質量 M_s^2 の可変体積系では

$$\begin{cases} \frac{M}{2} \dot{V}^2 & (\text{運動エネルギー}) \\ P_{ex}\bar{V} & (\text{ポテンシャルエネルギー}) \end{cases}$$

その内部に質量 m の同種粒子 N 個があるとする. 1 辺の長さ L で規格化した粒子座標 \mathbf{S} を導入すると

$$\mathbf{r}_i = L\mathbf{S}_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (6.18)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \dot{L}\mathbf{S}_i + L\dot{\mathbf{S}}_i \simeq L\dot{\mathbf{S}}_i \quad (6.19)$$



全系のラグランジアンは

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{m}{2} (L\dot{\mathbf{S}}_i)^2 + \frac{M}{2} \dot{\bar{V}}^2 - U(L\mathbf{S}^N) - P_{ex}\bar{V} \quad (6.20)$$

\mathbf{S}_i, \bar{V} に正準共役な運動量を π_i, Π とする.

$$\pi_i \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{S}}_i} = mL\dot{\mathbf{S}}_i, \quad \Pi \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\bar{V}}} = M\dot{\bar{V}} \quad (6.21)$$

全系のハミルトニアンを $\mathbf{S}_i, \bar{V}, \pi_i, \Pi$ で表す.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_{i=1}^N \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2 + U(\mathbf{r}^N) + \frac{M}{2} \dot{\bar{V}}^2 + P_{ex}\bar{V} \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{m}{2} (L\dot{\mathbf{S}}_i)^2 + U(L\mathbf{S}^N) + \frac{M}{2} \dot{\bar{V}}^2 + P_{ex}\bar{V} \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m\bar{V}^{\frac{2}{3}}} \pi_i^2 + U(\bar{V}^{\frac{1}{3}}\mathbf{S}^N) + \frac{1}{2M} \Pi^2 + P_{ex}\bar{V} \end{aligned} \quad (6.22)$$

これより $\mathbf{S}_i, \bar{V}, \pi_i, \Pi$ に対する, 正準運動方程式を得ることができる.

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\mathbf{S}_i}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \pi_i} = \frac{1}{m\bar{V}^{\frac{2}{3}}} \pi_i \end{aligned} \right. \quad (6.23)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\pi_i}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{S}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{S}_i} \end{aligned} \right. \quad (6.24)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\bar{V}}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Pi} = \frac{\Pi}{M} \end{aligned} \right. \quad (6.25)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\Pi}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \bar{V}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial L} = \frac{2}{3} \bar{V}^{\frac{2}{3}-1} \sum_i \frac{\pi_i^2}{2m} - \frac{1}{3} \bar{V}^{-\frac{2}{3}} \frac{\partial U}{\partial L} - P_{ex} \end{aligned} \right. \quad (6.26)$$

$\{\mathbf{r}_i, \mathbf{P}_i, \bar{V}, \Pi\}$ に戻すと

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \frac{\mathbf{P}_i}{m} + \frac{\mathbf{r}_i}{3\bar{V}} \frac{d\bar{V}}{dt} \end{aligned} \right. \quad (6.27)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\mathbf{P}_i}{dt} &= -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\mathbf{P}_i}{3\bar{V}} \frac{d\bar{V}}{dt} \end{aligned} \right. \quad (6.28)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\bar{V}}{dt} &= \frac{\Pi}{M} \end{aligned} \right. \quad (6.29)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\Pi}{dt} &= -P_{ex} + \frac{1}{3\bar{V}} \left(\sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{m} - \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \end{aligned} \right. \quad (6.30)$$

ここで (6.30) 式の第2項を $P(t)$ とおく. (6.29) 式, (6.30) 式をよく見ると

$$\begin{cases} P(t) - P_{ex} > 0 \Rightarrow \bar{V} \text{増加} \\ P(t) - P_{ex} < 0 \Rightarrow \bar{V} \text{減少} \end{cases} \quad (6.31)$$

$$(6.32)$$

正準方程式を解いているので \mathcal{H} (6.22) 式は保存する.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= K + U + \frac{M}{2} \dot{\bar{V}}^2 + P_{ex} \bar{V} = \text{const} \\ &\simeq K + U + P_{ex} \bar{V} = H = \text{const} \quad (H \text{ はエンタルピー}) \end{aligned}$$

従ってこの拡張系の運動方程式を解くことにより,

$\Rightarrow NPH$ 一定のアンサンブル平均が求まる.

6.2.5 拡張系の運動方程式 2(温度一定)Nose 法

対象とする N 粒子系のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_0(\mathbf{P}^N, \mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}^N)$$

に熱浴と相互作用する新しい自由度 s を導入し, 次のような仮想的なハミルトニアンを考える. (s は粒子の速度をスケールするパラメーター.)

$$H_{\text{nose}}(s) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i'^2}{2ms^2} + U(\mathbf{r}'^N) + \frac{P_s^2}{2Q} + gk_B T \log s \quad (6.33)$$

$$\left(\begin{array}{l} \mathbf{p}'^N, \mathbf{r}'^N : \text{拡張系における粒子の座標 } \mathbf{r}'^N \text{ とそれに正準共役な運動量 } \mathbf{p}'^N \\ P_s, s : \text{熱浴との相互作用を表す自由度 } s \text{ とそれに正準共役な運動量 } P_s \\ Q : \text{自由度 } s \text{ の有効質量} \end{array} \right)$$

現実系	拡張系	対応関係
\mathbf{r}_i	\mathbf{r}'_i	$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i$
\mathbf{P}_i	\mathbf{P}'_i	$s\mathbf{P}_i = \mathbf{P}'_i$
t	t'	$t = \int_0^t dt' / s$ ($sdt = dt'$)

(6.33) 式のハミルトニアン ($\mathcal{H}_{\text{Nose}}$) を持つ拡張系の運動方程式が得られれば, それを解くことによって拡張系のミクロカノニカル集団が得られる.

$$Z_{\text{Nose}} = \frac{1}{N!} \int d\mathbf{p}'^N \int d\mathbf{r}'^N \int dp_s \int ds \delta[\mathcal{H}_{\text{Nose}} - E_0] \quad (6.34)$$

$d\mathbf{p}'^N = s^{3N} d\mathbf{p}^N, d\mathbf{r}'^N = d\mathbf{r}^N$ に注意して変数を現実系に変更する.

$$Z_{\text{Nose}} = \frac{1}{N!} \int d\mathbf{p}^N \int d\mathbf{r}^N \int dp_s \int ds s^{3N} \delta\left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}^N) + \frac{P_s^2}{2Q} + gk_B T \log s - E_0\right] \quad (6.35)$$

$[\dots] \equiv [f(s)]$ とおく.

$$\delta[f(s)] = \frac{\delta(s - s_0)}{\left. \frac{df}{ds} \right|_{s=s_0}} \quad (6.36)$$

ただし s_0 は $f(s) = 0$ の根

$f(s) = 0$ より

$$s_0 = \exp\left[-\frac{1}{gk_B T} \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} - E_0 \right\}\right] \quad (6.37)$$

$$\left. \frac{df}{ds} \right|_{s=s_0} = \frac{gk_B T}{s_0} \quad (6.38)$$

$$\begin{aligned} \therefore Z_{\text{Nose}} &= \frac{1}{N!} \int d\mathbf{p}^N \int d\mathbf{r}^N \int dp_s \int ds \frac{s^{3N+1}}{gk_B T} \delta(s - s_0) \\ &= \frac{1}{N!} \int d\mathbf{p}^N \int d\mathbf{r}^N \int dp_s \frac{s_0^{3N+1}}{gk_B T} \\ &= \frac{1}{N!} \int d\mathbf{p}^N \int d\mathbf{r}^N \int dp_s \exp\left[-\frac{3N+1}{gk_B T} \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} - E_0 \right\}\right] \quad (6.39) \end{aligned}$$

$\exp\left(\frac{3N+1}{gk_B T} E_0\right)$ を前に出して, $g = 3N + 1$ として $\int dp_s \exp\left(-\frac{3N+1}{gk_B T} \frac{p_s^2}{2Q}\right)$ を積分すると

$$Z_{\text{Nose}} = \text{const.} \frac{1}{N!} \int d\mathbf{p}^N \int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_0}{k_B T}\right) \quad (6.40)$$

(6.40) の const から右はカノニカル分配関数である.

\therefore 拡張系 $(\mathbf{p}'^N, \mathbf{r}'^N, p_s, s)$ のミクロカノニカル \Rightarrow 現実系 $(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ のカノニカル

$\mathcal{H}_{\text{Nose}}(\mathbf{p}'^N, \mathbf{r}'^N, p_s, s)$ について運動方程式 (正準方程式) を求める.

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'} &= \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nose}}}{\partial \mathbf{P}'_i} = \frac{\mathbf{P}'_i}{ms^2} \end{aligned} \right. \quad (6.41)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\mathbf{P}'_i}{dt'} &= -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nose}}}{\partial \mathbf{r}'_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}'_i} \end{aligned} \right. \quad (6.42)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t'} &= \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nose}}}{\partial P_s} = \frac{P_s}{Q} \end{aligned} \right. \quad (6.43)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial P_s}{\partial t'} &= -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nose}}}{\partial s} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}'_i^2}{ms^2} - \frac{3Nk_B T}{s} \end{aligned} \right. \quad (6.44)$$

現実系に変数変換する. $(\mathbf{r}'_i \rightarrow \mathbf{r}_i, \mathbf{P}'_i \rightarrow \mathbf{P}_i, t' \rightarrow t)$

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \frac{\mathbf{P}_i}{m} \\
 \frac{d\mathbf{P}_i}{dt} &= -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} - \xi \mathbf{P}_i \\
 \frac{d\xi}{dt} &= \frac{1}{Q} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{m} - 3Nk_B T \right] \\
 \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{m} = \text{現実系の全運動エネルギー} \times 2 \right) \\
 \frac{ds}{dt} &= s\xi \\
 (\xi &\equiv \frac{p_s}{Q})
 \end{aligned}$$

この運動方程式では

$$\mathcal{H}_{\text{Nose}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} Q \xi^2 + 3Nk_B T \log s \quad (6.45)$$

が保存量である. (\mathcal{H}_0 ではない!!)

6.3 データ解析

6.3.1 熱力学平均値

分子動力学シミュレーションのデータ

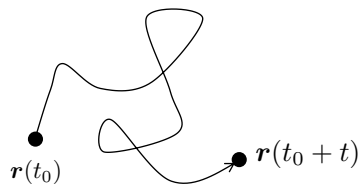
$$\mathbf{r}^N(t), \mathbf{P}^N(t) \quad (t = t_0 + \delta t j, j = 1, 2, \dots, N_{\text{step}})$$

$$\langle A \rangle_t = \frac{1}{N_{\text{step}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{step}}} A(\mathbf{r}^N(t_0 + \delta t j), \mathbf{P}^N(t_0 + \delta t j))$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \langle A \rangle_{NVE} \text{ Newton's Eq. motion} \\
 \langle A \rangle_{NPH} \text{ Andersen's Eq. motion} \\
 \langle A \rangle_{NVT} \text{ Nose Eq. motion} \\
 \dots \text{ etc}
 \end{array} \right.$$

6.3.2 輸送係数

自己拡散



平均 2 乗変位

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{r}(t_0 + t) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle &\equiv \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \\ &= \int d\mathbf{r} r^2 \text{Prob}(\mathbf{r}, t) \\ \text{Prob}(\mathbf{r}, t) &\equiv \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t_0 + t) + \mathbf{r}(t_0)) \rangle \end{aligned}$$

時刻 $t = 0$ で原点にあった粒子が時刻 t に場所 \mathbf{r} にいる確率 \Rightarrow 拡散方程式に従う.

D を自己拡散係数として...

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \text{Prob}(\mathbf{r}, t) &= D \nabla^2 \text{Prob}(\mathbf{r}, t) \\ (\text{Prob}(\mathbf{r}, t) &= \delta(\mathbf{r})) \end{aligned}$$

$$\text{Prob}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt}\right)$$

$$\therefore \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = 6Dt \quad \leftarrow \text{Einstein relation (長時間)}$$

(追加)

$$\begin{aligned} \text{Prob}(\mathbf{r}, t) &\equiv \langle \rho^1(\mathbf{r}, t) \rho^1(\mathbf{0}, 0) \rangle \\ &= \langle \int d\mathbf{r}' \rho^1(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \rho^1(\mathbf{r}', 0) \rangle \\ &= \langle \int d\mathbf{r}' \delta[\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}(t_0 + t)] \times \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}(t_0)] \rangle \\ &= \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t_0 + t) + \mathbf{r}(t_0) + \mathbf{r}(t_0)) \rangle \\ &= \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)) \rangle \end{aligned}$$

5 行目は”時刻 $t = 0$ で原点にいた粒子が時刻 t で座標 \mathbf{r} にいる確率”を表す.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho^1(\mathbf{r}, t) = D \nabla^2 \rho^1(\mathbf{r}, t) + \text{Noise}(\dot{\mathbf{r}}, t)$$

$\rho^1(\mathbf{r}, t) \rightarrow 1$ 粒子密度 \rightarrow 拡散

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho^1(\mathbf{r}, t) \rho^1(\mathbf{0}, 0) \rangle &= D \nabla^2 \langle \rho^1(\mathbf{r}, t) \rho^1(\mathbf{0}, 0) \rangle \\ \therefore \frac{\partial}{\partial t} \text{Prob}(\mathbf{r}, t) &= D \nabla^2 \text{Prob}(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

$\text{Prob}(\mathbf{r}, t)$ は拡散方程式に従う.

$$D = \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (t \Rightarrow \text{大})$$

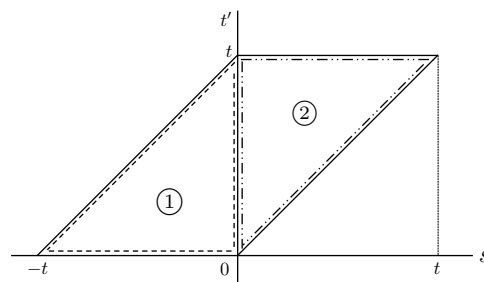
↑ 拡散係数を求める 1 つの方法

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) &= \int_0^t \mathbf{v}(t') dt' \\ \therefore \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle &= \int_0^t \int_0^t \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle dt' dt'' \end{aligned}$$

平衡状態では $\langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle = \langle \mathbf{v}(t' - t'') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ (時間差だけの関数) $t'' \rightarrow s \equiv t' - t''$ に変更すると

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle &\equiv \int_0^t dt' \int_{t'-t}^{t'} ds \langle \mathbf{v}(s) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \\ &= \int_0^t dt' \int_{t'-t}^0 ds \langle \dots \rangle + \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \langle \dots \rangle \end{aligned} \quad (6.46)$$

2行目の第一項を①, 第二項を②とおく. 積分順序を変更.

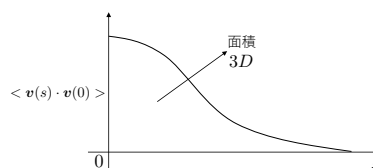


$$\begin{aligned} &= \int_{-t}^0 ds \int_0^{t+s} dt' \langle \dots \rangle + \int_0^t ds \int_s^t dt' \langle \dots \rangle \\ &= \int_{-t}^0 ds (t+s) \langle \dots \rangle \quad (s \rightarrow -s \text{ に変更}) + \int_0^t ds (t-s) \langle \dots \rangle \\ &= \int_0^t ds (t-s) \langle \mathbf{v}(-s) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle + \int_0^t ds (t-s) \langle \mathbf{v}(s) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \\ &= 2 \int_0^t ds (t-s) \langle \dots \rangle \\ &= 2t \int_0^t ds \left(1 - \frac{s}{t}\right) \langle \dots \rangle \end{aligned}$$

$t \rightarrow \infty$ では

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle &= 6Dt \\ &= 2t \int_0^\infty ds \langle \mathbf{v}(s) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \end{aligned}$$

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty ds \langle \mathbf{v}(s) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (\text{久保公式の一例})$$



久保公式の一般形

$$K = \int_0^\infty dt \langle \dot{Q}(t) \dot{Q}(0) \rangle$$

K : 輸送係数, \dot{Q} : 物理量 Q の流れ

終