運動方程式の時間積分法

RESPA 法

RESPA とは Reversible System Propagator Algorithm の略であり、Tuckerman et al. (1992) によって提案された。RESPA は時間発展演算子を利用した方法であり、時間反転対象性を持つ、様々な運動方程式に対して適用しやすいなどの利点がある。多時間刻みの方法に対しても適用が可能である。

古典粒子系のハミルトニアン $\mathcal{H}$ は以下のように表される。

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_1,...,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,...,\boldsymbol{p}_N) = K(\boldsymbol{p}_1,...) + U(\boldsymbol{r}_1,...) = \sum_{a=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_a \cdot \boldsymbol{p}_a}{m_a} + U(\boldsymbol{r}_1,...)$$

ここで $\boldsymbol{r}_a$ は粒子 a の位置、$\boldsymbol{p}_a$ は粒子 a の運動量、m_a は粒子 a の質量。K は粒子全体の運動エネルギー、U は粒子全体のポテンシャルエネルギーを示す。

リューヴィユ演算子 iL は

$$iL = \sum_{a=1}^{N} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{p}_a} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_a} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{r}_a} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_a} \right)$$

またこれは正準交換関係から以下のようにも書ける。

$$iL = \sum_{a=1}^{N} \left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}_a}{\mathrm{d}t} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_a} + \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_a}{\mathrm{d}t} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_a} \right)$$

物理量 X の時間変化は全微分の関係から、リューヴィユ演算子を用いて以下のように表される。

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = iLX$$

これを形式的に解くと、時刻 Δt における物理量 X は

$$X(\Delta t) = \exp(\Delta t iL) X(0)$$

ここで $\exp(\Delta t iL)$ は時間発展演算子となっている。時間発展演算子をとおく

$$G(\Delta t) = \exp(\Delta t iL)$$

座標と運動量の時間変化は

$$\boldsymbol{r}_a(\Delta t) = G(\Delta t)\boldsymbol{r}_a(0)$$

$$\boldsymbol{p}_a(\Delta t) = G(\Delta t)\boldsymbol{p}_a(0)$$

RESPA 法では Trotter 公式によって時間発展演算子を分解し、積分アルゴリズムを組み立てる。Trotter 公式は、交換不可能な演算子 A、B に関して以下のように表される。

$$\exp(A+B) = \lim_{n\to\infty} \left[\exp\left(\frac{A}{n}\right) \exp\left(\frac{B}{n}\right) \right]^n$$

RESPA では時間発展演算子は以下のような形式に分解される。

$$\exp[\Delta t(A+B)] = \left[\exp\left(\frac{\Delta t}{2n} A\right) \exp\left(\frac{\Delta t}{n} B\right) \exp\left(\frac{\Delta t}{2n} A\right) \right]^n + O\left(\frac{\Delta t^3}{n^2}\right)$$

ここでOはランダウの記号と呼ばれるもので、誤差の程度を示す。

積分アルゴリズムを導く際に以下の公式が使われる。これらの関係はテーラー展開の公式などから得られる。

$$\exp\left(c\frac{\partial}{\partial x}\right)A = A$$

$$\exp\left(c\frac{\partial}{\partial x}\right)f(x) = f(x+c)$$

$$\exp\left(cx\frac{\partial}{\partial x}\right)f(x) = f(xe^{c})$$

Nose-Hoover 法への適用

RESPA 法を Nose-Hoover 法に適用する方法を示す。まず運動方程式は以下のように書かれる。

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}_a}{\mathrm{d}t} = \frac{\boldsymbol{p}_a}{m_a}$$

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_a}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_a} - \frac{p_s}{M_s}\boldsymbol{p}_a$$

$$\frac{\mathrm{d}p_s}{\mathrm{d}t} = \sum_a \frac{\boldsymbol{p}_a\cdot\boldsymbol{p}_a}{m_a} - N_\mathrm{f}k_\mathrm{B}T_\mathrm{set}$$

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} = s\frac{p_s}{M_s}$$

ここでsとp_sは Nose-Hoover 法で新たに導入された拡張系の変数である。M_sは正の実数定数である。s、p_s、M_sそれぞれの次元は無次元、$[\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{s}^{-1}]$、$[\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^2]$である。

時間発展演算子を分解する方法は色々あるが、一例として以下のように表される。

$$\begin{aligned}
G(\Delta t) = &\exp\left[\frac{\Delta t}{2}\left(\sum_a \frac{\boldsymbol{p}_a\cdot\boldsymbol{p}_a}{m_a} - N_\mathrm{f}k_\mathrm{B}T_\mathrm{set}\right)\frac{\partial}{\partial p_s}\right]\exp\left[\frac{\Delta t}{2}s\frac{p_s}{M_s}\frac{\partial}{\partial s}\right]\\
&\times\exp\left[-\frac{\Delta t}{2}\frac{p_s}{M_s}\boldsymbol{p}_a\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_a}\right]\exp\left[-\frac{\Delta t}{2}\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_a}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_a}\right]\\
&\times\exp\left[\Delta t\frac{\boldsymbol{p}_a}{m_a}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_a}\right]\\
&\times\exp\left[-\frac{\Delta t}{2}\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_a}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_a}\right]\exp\left[-\frac{\Delta t}{2}\frac{p_s}{M_s}\boldsymbol{p}_a\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_a}\right]\\
&\times\exp\left[\frac{\Delta t}{2}s\frac{p_s}{M_s}\frac{\partial}{\partial s}\right]\exp\left[\frac{\Delta t}{2}\left(\sum_a \frac{\boldsymbol{p}_a\cdot\boldsymbol{p}_a}{m_a} - N_\mathrm{f}k_\mathrm{B}T_\mathrm{set}\right)\frac{\partial}{\partial p_s}\right]
\end{aligned}$$

これを用いた場合の計算手順は以下のようになる。

初期条件として時刻tでの粒子の位置と運動量、力が計算されているとする。

1. $p_s(t+\frac{\Delta t}{2}) = p_s(t) + \frac{\Delta t}{2}\left(\sum_a \frac{\boldsymbol{p}_a(t)\cdot\boldsymbol{p}_a(t)}{m_a} - N_{\mathrm{f}} k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{set}}\right)$

2. $s(t+\frac{\Delta t}{2}) = s(t)\exp\left(\frac{\Delta t}{2}\frac{1}{M_s}p_s(t+\frac{\Delta t}{2})\right)$

3. $\boldsymbol{p}_a(t+\frac{\Delta t}{2}) = \boldsymbol{p}_a(t)\exp\left(-\frac{\Delta t}{2}\frac{1}{M_s}p_s(t+\frac{\Delta t}{2})\right) - \frac{\Delta t}{2}\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_a}(t)$

4. $\boldsymbol{r}_a(\Delta t) = \boldsymbol{r}_a(t) + \Delta t\,\frac{\boldsymbol{p}_a}{m_a}(t)$

5. 新しい座標での力$-\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_a}(t+\Delta t)$を計算する。

6. $\boldsymbol{p}_a(t+\Delta t) = \left[\boldsymbol{p}_a(t+\frac{\Delta t}{2}) - \frac{\Delta t}{2}\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_a}(t+\Delta t)\right]\exp\left(-\frac{\Delta t}{2}\frac{1}{M_s}p_s(t+\frac{\Delta t}{2})\right)$

7. $s(\Delta t) = s(t+\frac{\Delta t}{2})\exp\left(\frac{\Delta t}{2}\frac{1}{M_s}p_s(t+\frac{\Delta t}{2})\right)$

8. $p_s(t+\Delta t) = p_s(t+\frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2}\left(\sum_a \frac{\boldsymbol{p}_a(t+\Delta t)\cdot\boldsymbol{p}_a(t+\Delta t)}{m_a} - N_{\mathrm{f}} k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{set}}\right)$

9. 1 から 8 を繰り返す

文献

Tuckerman, M., Berne, B. J. (1992): Reversible Multiple Time Scale Molecular Dynamics, the Journal of Chemical Physics, Vol. 97, Issue 3, pp. 1990-2001.