九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

計算科学とシミュレーション

小柳, 義夫
東京大学大学院情報理工学系研究科

https://doi.org/10.15017/1470707

出版情報：九州大学情報基盤センター広報 : 全国共同利用版. 4 (2), pp.59-68, 2004-08. Computing and Communications Center, Kyushu University
バージョン：
権利関係：

計算科学とシミュレーション

東京大学大学院情報理工学系研究科
小柳義夫

本稿では、第三の科学とよばれる「計算科学」の主要な研究方法であるシミュレーションについて、その基本原理、基本手法、対象による違い、シミュレーション結果をどう見るか、などについて述べる。

1 計算機実験からシミュレーションへ

1.1 計算科学とは何か

計算科学(computational sciences)とは、コンピュータによる大規模計算を主要な道具とする科学研究の方法論である。特定の分野ではなく一つの方法論であり、実験、理論と対比して第三の科学と呼ばれることもある。現在では、実験的研究においても理論的研究においてもコンピュータの利用は不可欠であるが、だからといって全ての研究が計算科学なのではなく、あくまで大規模計算を主要な道具とする方法論を計算科学と呼ぶ。

実験科学は、実験データや観測データを帰納的に分析して何らかの法則性を見いだしモデル化を行う。理論は、既存のモデルを解析したり、自分でモデルを提案した上で、その論理的帰結を演繹的に推論する。これらに対して、計算科学はモデルの振る舞いをコンピュータで計算し、その出力を実験データのように帰納的に分析して何らかの法則性を見いだし法則性を探究する。このようにモデルに基づく点で理論に類似し、データを帰納的に分析する点で実験に近いので、どちらでもない第三の科学と呼ばれるのである。

計算科学的研究において行われるコンピュータによる大規模計算の多くはシミュレーション(simulation)と呼ばれる手法である。シミュレーションまたはコンピュータ・シミュレーションの概念は多義的であるが、ここでは多くの構成要素から成る系の振る舞い（時間的発展、定常状態の性質、統計的平衡状態での統計量など）を、構成要素の間の基本法則に従ってコンピュータで計算し、そのマクロな振る舞いを観測する手法と定義する。対象が連続系の場合は離散化により多くの要素に分解した上でコンピュータに乗せることになる。構成要素間の基本法則をミクロな法則と呼ぶことにすれば、計算によりミクロからマクロを予言するのがシミュレーションの方法論である。

フォン・ノイマン（J. von Neumann）は既に1940年代に、乱流、量子力学、多体系などの研究にコンピュータを使うことを夢みていたが、当時のコンピュータの能力では実現不可能であった。現在可能になったと言っても、10^{23}個もの分子から成り立つ系のシミュレーションは、いくらコンピュータが進歩しても不可能である。TFlops（テラ・フロップス、コンピュータの速度の単位で、1秒間に10^{12}回の計算ができることを表す）級のコンピュータを用いても、せいぜい10^{8}分子程度（古典分子動力学の場合）が限界である。またモデルを構成するときにもしばしば単純化が必要になる。このように現実に実行できるシミュレーションは限定されたものであるが、これからいかに意味のある結果を導出するかが課題である。また逆にコンピュータ・シミュレーションは、現実に

はあり得ない相互作用、あり得ない状況、物理的には実現不可能な極限状態での系の振る舞いを調べることもでき、これにより基本法則とマクロな振る舞いとの関連を知ることができる。

1.2 初期の成果

シミュレーションは歴史的には計算機実験(computer experiment)とも呼ばれた。コンピュータを使った一種の実験と考えられたからである。その端緒はフェルミ・パスタ・ウラム(Fermi-Pasta-Ulam)[a] による再帰現象(recurrence phenomena)の発見である。E. Fermiらはエルゴード問題に関心をもち、線形格子では各モードが独立なのでエルゴード的にはならないが、非線形項を入れればモード間の結合によってエルゴード的になるだろうと予想した。1950年代はじめに、当時利用可能になった「電子計算機」を用いて32個または64個のノードからなる非線形格子のシミュレーションを行った。最初に最低エネルギーのモードにエネルギーを与えると、確かに他のモードにもエネルギーが移行するが、予想に反してすべてのモードにエネルギーが等分配されることはなく、一定の時間が経つと最初のモードにエネルギーが戻ってくることを発見した。

また線状の水路の水面に孤立波が立ち、その伝播速度が波高に依存することは19世紀から知られていた(Scott Russel, 1834)が、1965年にザブスキー(Zabusky)とクラスカル(Kruskal)[b] はKdV(Korteweg-de Vries)方程式における孤立波のシミュレーションを行い、KdV方程式は非線形で重ね合わせの原理が成立しないにもかかわらず、孤立波が孤立波を追い越してもそれ以前の性質を持ち続けることを見いだした。これを彼らはソリトン(soliton)と名付けた。Fermiらの発見した再帰現象も、速度の異なる複数のソリトンが互いに追い抜き合って元の状態に戻る現象と解釈できることが分かった。

さらにアルダー(Alder)[c] らは1958年頃から、多数の分子の古典的な運動をシミュレーション（今の言葉で言えば分子動力学）により研究していたが、斥力だけを及ぼし合う剛体球分子の集まりに圧力を加えていくと、無秩序な状態（流体相）から秩序ある状態（固体相）に相転移することを見いだした。これをAlder転移と呼ぶ。融解・凝固の現象は、予想に反し引力ではなく斥力が本質的な役割を演じていることが解明された。

いずれもコンピュータでの大規模計算により予期されなかった現象が発見された好例である。現在のパーソナルコンピュータにも遙かに及ばない能力のコンピュータによりこのような基本的な発見がなされたことは驚くべきであろう。この他格子に多数の不純物が入っても振動スペクトルが広がらず際だったピークをもつこと、多数の不純物の入った格子は非線形項があるほどかえって熱伝導がよくなることなどが1960年代に見いだされた。

1.3 シミュレーション

1) 決定論的シミュレーションと確率論的シミュレーション

計算科学の中心的な手法はシミュレーションである。シミュレーションの手法は大きく決定論的(deterministic)手法と確率論的(stochastic)手法とに分けられる。確率論的手法とは、系を記述する方程式に熱的ゆらぎや雑音のような何らかの確率変数を含むもので、系を記述する変数も確率変数となる。確率変数を含む系のシミュレーションを一般にモンテカルロ・シミュレーション(Monte Carlo simulation)と呼び、ゆらぎを表すために乱数(random number)を用いる。これに対し決定論的手法とは、系を記述する方程式に確率変数が含まれないものである。この区別は方法論的なものであり、対象とする系の本質

的性質ではない。確率的な系でも、例えば雑音を含むランジバン(Langevin)方程式に従う変数の確率分布密度関数はフォッカー・プランク(Focker-Planck)方程式という決定論的な方程式に従う。また分子動力学は、決定論的な方程式に従う分子系が、エルゴード性によりある確率的な振る舞いをすることを利用している。ボルツマン(Boltzmann)分布に従う系に関する期待値は多次元積分という決定論的な形で表現できるが、これを実際に計算するにはメトロポリス(Metropolis)法のような確率論的な手法を用いる。ほとんどのモンテカルロ・シミュレーションは超多次元積分に対する確率的評価と見なすことができる。

2) シミュレーションの対象

シミュレーションは対象によって、古典粒子系、古典連続系、量子的粒子系、量子場の理論系などに区別される。古典粒子系では、分子、イオン、電子などの粒子（場合によっては星や銀河でも）を古典的運動方程式に従うものとして取り扱う。後で述べるスピン系もこのこの分類に入れることができよう。古典連続系とは、空間上で場所の関数として定義された古典的物理量（速度、温度、圧力、密度、電位、磁場など）の振る舞いが偏微分方程式で記述されるものである。偏微分方程式を数値的に解くには、差分法(finite difference method)や有限要素法(finite element method)により空間を離散化する。プラズマを多数の正イオンと電子が電磁力で相互作用する系と見れば古典粒子系であるし、電磁流体力学で取り扱えば連続系である。PIC (Particle-in-Cell)法などは粒子系と連続系の両方が関係している。量子力学に従う多数の粒子（主として電子）を扱うのが量子的粒子系で、計算化学は多くこのタイプの問題を取り扱う。量子場の理論のシミュレーションは最近可能になったが、粒子系と違って空間の各点に量子的自由度があるので、その自由度は離散化しても膨大であり、通常は経路積分(path integral)の方法を用いる。量子色力学(QCD, quantum chromodynamics)を離散化した格子ゲージシミュレーションはその典型である。

3) シミュレーションと時間

シミュレーションの形態としては、時間発展そのものを見る場合、定常状態に興味がある場合、統計的平衡状態に興味がある場合などに分類できる。なお温度一定の統計的平衡系の場合は、運動方程式が与えられなくても、エネルギー関数だけが与えられればシミュレーションを行うことができる。古典粒子系の場合、統計的平衡状態を対象とする場合と、反応、変形、破壊、構造形成など時間発展を見る場合とがある。古典粒子系は有限温度では定常状態にはならない。古典連続系の場合、離散化により、時間発展は多成分常微分方程式に帰着する。時間発展を追跡して定常状態を求めることもあるが、大次元の行列の対角化に帰着することもある。流体力学は時間発展の一例である。層流なら定常状態も存在する。乱流のようにカオス的な場合には、統計的な研究対象にもなる。量子的粒子系の場合、量子化学における分子軌道法は定常状態を求める典型である。反応の分析には時間発展が重要になる。分子間の力を仮定せずに量子力学によって計算し運動を求める「第一原理分子動力学」という手法もある。場の理論のシミュレーションでは、通常、虚数時間に変換して経路積分を使うので、統計的平衡状態の分析と似た手法が使われる。

4) シミュレーションと測定

シミュレーションの結果は、可視化によって目で見ることも重要であるが、マクロな振る舞いを示す何らかの物理量を求めることが多い。シミュレーションの途中で種々の量を計算（測定と言ってもよい）する必要があるが、これにはシミュレーション自体と同程度の計算を要することもある。統計的分析では、比熱、帯磁率、圧力のような全系

にわたるグローバルな量と、相関のようなローカルな量がある。一般にグローバルな量で統計平衡に達したように見えても、ローカルな量ではまだ達していないことが多い。

2 古典論的手法の例

いくつかの典型的な例について簡単に紹介する。

2.1 分子動力学(molecular dynamics)

古典的な相互作用をするn個の粒子系の運動は、ニュートンの運動方程式によって記述される。時間を独立変数とする微分方程式を解くこと、すなわちある時間間隔で位置や速度などの変数の値を求めることを時間積分というが、これには多くのアルゴリズムが知られている。時間積分には大きく分けてルンゲ・クッタ(Runge-Kutta)法や蛙飛び(leap-frog)法のような陽的解法と、台形法(trapezoidal method)のような陰的解法とがある。陰的解法では、各時間ステップで線形または非線形の方程式を解く必要があるが、安定性は極めて高い。これとは別に、直前の１個の時間ステップの変数の値だけから計算する単段階法（ルンゲ・クッタ法、台形法など）と、直前の複数の時間ステップの変数の値から計算する多段階法（蛙跳び法など）との区別がある。分子動力学の場合は2階の（多変数）常微分方程式であり、必要な精度、積分する時間、演算の精度など考慮して、アルゴリズムや時間間隔を決める必要がある。粒子によって違った時間間隔を適用する手法もある。アルダー転移で扱った剛体球の場合は、接触する以外は等速直線運動をするので簡単なように見えるが、どの粒子とどの粒子が最初に接触するかを効率的に判定するアルゴリズムが必要になる。統計的な分析を行い現実の系と比較するには、単に運動方程式を追跡するだけではなく温度や圧力を制御する必要があり、能勢・Hooverの方法などが知られている。

相互作用の性質によって種々の計算上の工夫が必要である。万有引力のような長距離相互作用の場合、すべての粒子間の力を計算する必要があり、$O(n^2)$の計算量になるが、遠くの粒子からの力を平均化するバーンズ・ハット(Barns-Hut)法や多重極法により、$O(n\log n)$またはそれ以下に減らすことができる。イオン結晶からの静電ポテンシャルの場合はエワルド(Ewald)の方法が用いられる。レナード・ジョーンズ(Lenard-Jones)ポテンシャルのような短距離力では、一定の距離より遠い粒子は無視してよいが、どの粒子が近くにあるかを効率よく知るための工夫が重要になる。構造をもった粒子や結晶などでは、多重極ポテンシャルや多体ポテンシャルが必要になることもある。

タンパク質の立体構造を分子動力学によって予言しようという研究が行われている。タンパク質の化学的な性質は立体構造によって決まるので、立体構造が分かれば生体の機能が理解でき、薬の開発にも大いに役立つと期待されている。タンパク質はアミノ酸の直鎖であり、アミノ酸同士の角度を変数として同様なシミュレーションを行う。直鎖状のタンパク質は水中でマイクロ～ミリ秒程度で立体構造を取ることが知られているが、この際重要なのは水の役割である。水分子を独立な粒子として扱うか、誘電率の変化として近似的に表現するかなど種々の手法がある。いずれにせよ時間間隔はフェムト秒程度にとる必要があるので、10^{10}以上のステップの計算を行うことになり極めて困難である。今後のハイ・パフォーマンス・コンピュータの重要な応用分野と考えられている。古典的分子動力学でなく、第一原理分子動力学により量子的なシミュレーションでタンパク質の立体構造を予言しようと言う試みもある。これには更に大きな計算能力が必要である。

2.2 古典連続系

連続系は時間と空間を独立変数とする偏微分方程式により記述される。時間を含む場合（時間依存という。時間発展を記述する）と、時間を含まない場合（時間独立という。定常状態を記述する）とがある。偏微分方程式は線形でも複雑な振る舞いを示すことがあるが、流体力学を記述するナビエ・ストークス(Navier-Stokes)方程式のように非線形な場合にはその振る舞いはさらに複雑で、乱流ではカオス的な振る舞いを示す。

偏微分方程式を解くには、空間の離散化と（時間依存の場合は）時間の離散化が必要である。空間の離散化とは、ある時間点（または定常状態）での物理量の空間分布を有限個の情報で近似的に表現する手法で、差分法、有限要素法、スペクトル法(spectral method)などがある。それぞれの手法には空間に関する偏微分の近似値を与えるアルゴリズムも含まれている。時間独立な問題では、偏微分方程式をこれらの有限個の量の間の方程式に変換して解く。線形な場合は（大規模）線形方程式となり、通常は反復解法(iterative methods)によって解く。非線形な場合は、ニュートン法などの反復解法で解を求めるが、その際に線形方程式の解法が必要となることが多い。時間依存の問題では、これらの有限個の量は時間の関数として（多成分）常微分方程式に従う。偏微分方程式を解くとは、時間積分によりこの量の値をある時間間隔で計算することである。その解法は基本的に分子動力学の項で述べたものと同様である。空間離散化にも時間離散化にもそれぞれ誤差が含まれており、問題の性質や求めたい量に応じて離散化法やその細かさを決める必要がある。解法にも依存するが、空間離散化の細かさと時間離散化の細かさとの間には満たすべきある条件があり、時間間隔をある値以上に取ると不安定が起こる。

2.3 メトロポリス法ー離散系

統計的平衡状態のモンテカルロ・シミュレーションの代表例として、スピン系、とくにイジング・スピン系のカノニカル分布のシミュレーションを実行するメトロポリス(Metropolis）法[d)] について述べる。メトロポリス法は、温度一定の熱浴に接しているあらゆる系の統計力学的な研究において、エネルギー、比熱、帯磁率、相関係数などの熱力学的な量を求め、相構造を分析するために用いられる。

イジング模型とは、1～3次元の格子点i上にスピンσ_iと呼ばれる物理量があり、+1または-1のいずれかの値を取るものである。格子点の総数をNとすると、この系は2^N個の状態を取ることができる。ある状態（配位ともいう）nのエネルギーは、

$$H_n = -c\sum \sigma_i \sigma_j$$

で与えられる。ただしΣは隣接する格子点$\{i, j\}$のすべての組み合わせについてとるものとする。係数cが正であれば、スピンの向きが揃うとエネルギーが低くなるので、なるべく揃う状態に行こうとするが、温度によるゆらぎとのバランスで状態分布が定まる。すなわち、温度Tのときの分布（カノニカル分布）、すなわち状態nが出現する確率は、

$$P_n = \frac{\exp(-H_n / kT)}{Z}$$

ただしkはボルツマン定数で、Zは分配関数、

$$Z = \sum_n \exp(-H_n / KT)$$

である。この系に関係する任意の物理量は配位nの関数であるから、これをP_nの分布で平均を取ればその統計的期待値が計算できる。したがって本質的に決定論的なシミュレ

ーションなのであるが、状態の総数は極めて大きい。100×100の2次元格子でも2^{10000}個になる。従って完全な総和を取ることは非現実的でモンテカルロ法が必要になる。しかし単純なランダム抽出では意味のある結果を得ることはできない。物理的に言えば、あるエネルギーに近い状態だけが大きな寄与を与えるので、その様な状態だけを重点的に抽出する必要がある。そのため、この分布を漸近分布とするマルコフ(Markov)連鎖のシミュレーションを行い期待値を計算する。

メトロポリスらが提案したマルコフ連鎖をこの場合に当てはめると、

a)直前のステップの状態nにおいて、一つの格子点を等確率で選ぶ。

b)その格子点のスピンだけを反転させた状態をmとする。

c)$H_n \geqq H_m$ なら、次の状態はmとする。

$H_n < H_m$ なら 、$\exp((H_n - H_m)/kT)$の確率で次の状態をmとし、

$1-\exp((H_n - H_m)/kT)$の確率でnのままとする。

マルコフ連鎖において状態nから状態mへの遷移確率(transition matrix)をT_{mn}としたとき、行列Tにペロン・フロベニウス(Peron-Frobenius)の定理を適用すると、絶対値最大の固有値は1で多重度1であり、これに対応する右固有ベクトルが、定常分布、すなわちカノニカル分布になる。これをメトロポリス法という。実際には、格子点をランダムではなく順番に取り、上の操作を行うことが多い。

メトロポリス法を修正したものに、熱浴法(heat bath method)[e)] がある。これはメトロポリス法を多少修正し、

$$\frac{\exp(-H_n/kT)}{\exp(-H_n/kT)+\exp(-H_m/kT)}$$

の確率で状態nを選択し、

$$\frac{\exp(-H_m/kT)}{\exp(-H_n/kT)+\exp(-H_m/kT)}$$

の確率で状態mを選択するというアルゴリズムである。これは他の全てのスピンを固定し一つのスピンだけについてカノニカル分布に比例する分布を実現するものであり、一つのスピンだけを熱浴に触れさせることに相当するので、熱浴法と呼ばれる。

いずれも、カノニカル分布が定常分布となるように構成されていれば、すなわち

$$P_m = \sum_n T_{mn} P_n \quad P_m$$

が成立していれば、エルゴード的であること（任意の状態から、他の任意の状態に、何回かの遷移で必ず遷移できること）と周期的でないことを条件に、この分布に収束することが保証される。メトロポリス法の優れた点は、数多くある状態の中から小さな部分集合を取り、その中だけに遷移させることを繰り返すことにより、目的の分布を実現できることである。この部分集合の取り方には任意性があるが、上記の条件を満たすように取ることが絶対必要条件である。多くの場合、詳細釣り合い(detailed balance)を満たすように取ることが多い。詳細釣り合いとは任意のmとnに対して

$$T_{mn} P_n = T_{nm} P_m$$

を満たすことである。スピン系のメトロポリス法において、スピンを順番に更新する場合には、詳細釣り合いは各スピンの更新では成立するが全体的には成立しない。

この手法は1990年頃からマルコフ連鎖モンテカルロ法として統計学においても利用されている。

2.4 メトロポリス法ー連続系

このアルゴリズムは変数が連続的な値をとる場合にも拡張することができる。Metropolisらは、はじめ分子動力学で扱われるような粒子系の平衡分布を研究するためにこの手法を提案した。連続の場合の例としてハイゼンベルク(Heisenberg)模型を取る。ハイゼンベルク模型とは1～3次元の正方格子上にO(d)スピンσ_i(d次元空間での単位ベクトル)を配置したもので、d=1 がイジング模型に対応する。相互作用は最近接格子点との間のみと仮定すると、形式的にイジング模型と同じ形に書ける。ただしスピンの積は内積とする。イジング模型と同様スピンを一つずつ動かすが、メトロポリス法と熱浴法とについて説明する。

メトロポリス法では、前の状態nにおいて着目するスピンだけをd次元単位球面上で一様にランダムに動かしたものを状態mとする。しかしこの方法では温度が低い場合には状態mが採択される確率が低くなり、状態の変化が遅くなるので、d次元単位球面上全体ではなく、前の状態のスピンから一定の角度以内の部分に限りこの範囲で一様にランダムに取ることができる。この角度を統一的に取れば、詳細釣り合いが成立する。また、状態の変化を加速するために、同じスピンに対して続いてこの更新を行うことができる。ただし、その回数は全てのスピンで同一でなければならず、特に、新しい状態が採択されたところで終了するという棄却法のようなアルゴリズムは正しい平衡状態を与えない。

熱浴法(d≧3)では、着目するスピン以外を固定してカノニカル分布を実現すればよいから、着目するスピンσ_iの最近接格子点のスピン(2^d個)の和をSとする。実現したい確率分布は

$$P(\sigma_i) \propto \exp(c\sigma_i S / kT)$$

であるから、まずSの方向にx_d軸を取り、-1≦x_d≦1の範囲で

$$P(x_d) \propto \exp(c\sigma_i |S| / kT)(1-x_d^2)^{(d-3)/2}$$

となるようにランダムにx_dを生成する。後ろの因子は、d次元での球面の面積要素に由来するものである。まず指数分布に従うx_dを逆関数法で生成し、後ろの因子については棄却法を行えばよい。残りの、x_1 ～x_{d-1}については断面(d-1 次元球面)上で一様にランダムに取ればよい。最後にハウスホルダー(Householder)変換などにより元の座標軸に戻す。d=2の場合はXY模型と呼ばれコスタリッツ・サウレス転移を示すが、上記の方法が使えないので$x_2 = \cos\theta$とおいてθを変数として生成する。

連続系では、適当な運動エネルギー項を付け加えることにより力学系と見なすことができ、エルゴード性があれば、分子動力学的に時間発展を追跡することにより統計力学的な平衡状態に達することが期待される。モンテカルロ法と分子動力学法とどちらが有利かは対象や条件によって異なるが、両者を併用したハイブリッド法も用いられている。

3 量子論的手法の例

量子力学によって対象を取り扱うには、古典論よりもはるかに多量の計算を必要とする。コンピュータの発展および新しい手法の開発により、大きな系の精度の高い量子的シミュレーションが実行可能になってきている。

3.1 分子軌道法

計算化学で非常によく用いられている分子軌道法(molecular-orbitals method, MO)は、

分子の電子状態をシュレディンガー(Schroedinger)方程式を近似的に解くことによって求め、分子の構造や物性を求める手法である。基底状態だけでなく、励起状態にも適応可能である。1個の電子は、原子核と他の電子の作る平均的なポテンシャルの中を運動すると見なし、その波動関数を分子軌道と呼ぶ。分子軌道法とは、分子軌道を用いて分子の全ての電子の波動関数を近似する手法である。ハートリー・フォック(Hartree-Fock)法では、一つの（安定な）電子配置を仮定し、スピン軌道の反対称化された積を用いてハミルトニアンを最小化する。求めた波動関数から再度平均ポテンシャルを計算することを繰り返し、自己無撞着的に計算する。さらに多くの電子配置から出発して反対称化し、その線形結合で波動関数を近似する配置相互作用(configuration interaction, CI)法があり計算量は多いが精度は高い。

分子軌道法ではいろいろな演算子を二つの分子軌道関数で挟んだ多数の積分（分子積分）の計算が必要になる。これらをすべてまともに計算するものを非経験的(ab initio)分子軌道法と言い、一部を実験値や経験的なパラメータで置き換えて簡略化したものを半経験的分子軌道法と言う。分子軌道法計算のために、Gaussian, MOPAC, Gamessなどの種々のソフトウェアが流布されている。

3.2 密度汎関数理論

多体のシュレーディンガー方程式を解くために、密度汎関数理論(density functional theory)に基づく手法が1970年代から使われるようになった。分子軌道法が1体近似に基づいているのに対し、密度汎関数理論では全電子密度関数の汎関数としてエネルギーを表し、それを密度関数に関して最小化すると基底状態のエネルギーを与えることに基づく。この手法は原子、分子、結晶などあらゆる物質の電子状態の解析に用いられる。密度関数の汎関数として表されたエネルギー[f)]（Hohenberg-Kohnエネルギー）は、運動エネルギー、ハートリー項（クーロン相互作用からの寄与）、および交換相関ポテンシャル項の3つの成分からなると考えられる。交換相関ポテンシャル項については厳密には知ることができないが、これを同じ密度をもつ一様な自由電子ガスの効果で代用する局所密度近似(local density approximation)が広く用いられている。局所密度近似を越えて、密度勾配の補正を入れるとか、さらに運動エネルギー密度を入れるなど種々の拡張の試みがなされている。

このような考えを具体化したのがKohn-Sham方程式[g)]であり、Hohenberg-Kohnエネルギーを密度関数で変分することによって得られる有効ポテンシャルを含む一体のシュレーディンガー方程式である。最初に有効ポテンシャルを仮定して解き、その解から密度関数を計算し、新たに有効ポテンシャルを計算しなおす。この反復を繰り返して有効ポテンシャルが変化しなくなったとき解とする。このような自己無撞着的に求めた解から種々の物性値などを計算する。分子軌道法が共有結合やイオン結合性化合物を得意とするのに対し、密度汎関数理論では金属を多く含む物質に強いと言われている。

1985年CarとParrinelloは局所密度近似による電子状態の計算と分子の運動とを同時に計算する手法を提唱した[h)]。これをカー・パリネロ法という。この方法では、ハミルトニアンの対角化を陽に行わず、波動関数を仮想的な粒子と見なして仮想的な運動方程式を構成し、これを分子動力学により解く。さらに、波動関数を平面波展開することにより、高速フーリエ変換(FFT)を用いて演算量を減らすことができる。このため対角化より高速でメモリーも少なくてすむ。また、原子の位置も動力学的な変数として扱うことができ、系の近似的な時間的発展を、相互作用を仮定することなく追跡することができる。

その意味で第一原理分子動力学法(first-principle molecular dynamics method)と呼ばれることがある。その後、平面波でなく原子に局在した基底を用いるタイトバインディング(Tight Binding)法などが提案されている。

3.3 量子系のモンテカルロ計算

反強磁性体や高温超伝導など強い相関を持った多体量子系を取り扱うためには1体近似では不十分であり、相関を考慮に入れた計算が必要である。しかし系の莫大な自由度すべてを計算するのではなく、サンプリングによって評価する手法が用いられる。これを量子モンテカルロ法と総称し、さまざまな手法が提案されているが代表的なものを挙げる。

変分モンテカルロ(variational Monte Carlo)法は、ハミルトニアンを多体の試行波動関数で挟んだ積分を、ランダムに選んだ空間座標の組で評価する方法である。波動関数の絶対値の2乗に比例した確率で座標を生成させるためにメトロポリス法が用いられる。試行波動関数としては、ハートリー・フォック法や密度汎関数法で求めた1電子関数のスレーター行列式と相関因子の積で構成する。

拡散モンテカルロ(diffusion Monte Carlo)法は、演算子 $\exp(-tH)$ が $t\to\infty$ の極限で基底状態の射影演算子になるという性質を用いる。これは虚数時間でシュレーディンガー方程式を解くことに対応し、拡散方程式と同じ形になる。このことから、古典的なランダムウォークのシミュレーションから量子系の情報が得られる。

グリーン関数モンテカルロ(Green function Monte Carlo)法は、拡散モンテカルロと似ているが、対応する古典的な拡散方程式の時間発展の追跡から、量子多体系の基底状態の性質や波動関数に関する情報を知る方法である。

経路積分モンテカルロ(path-integral Monte Carlo)法は、ファインマン(R. P. Feynman)[i]の導いた量子力学の確率振幅を全ての経路の確率振幅の和として表す公式に基づいてシミュレーションを行う手法である。時間を離散化して各時刻毎の粒子の座標を統計的にサンプルする。時間の分割を細かくした極限で厳密解に（強）収束することはトロッター公式によって保証される。鈴木はこの公式が量子モンテカルロ法に有用であることを示し、さらに次数・精度の高い公式を導いた。

この他、補助場法、カイネティック・モンテカルロ法、ボルメトリック(volumetric)モンテカルロ法など種々の手法が提案され、いろいろな問題に応用されている。

3.4 格子ゲージシミュレーション

ゲージ不変性を保ちながら4次元超立方格子上で定義した場の理論を格子ゲージ理論と呼ぶ。4次元の時空（ただし時間は虚数）で離散化したことにより、紫外発散も赤外発散も起こらず厳密に取り扱える。4次元格子上の場の配位(スピン系での状態に対応する)は、経路積分における一つの経路に対応するので、配位をサンプルすることによって種々の物理量を計算することができる。ここでは量子色力学(quantum chromodynamics, QCD)を例にとる。量子色力学はクォークを表すフェルミオン場（格子点の上で定義）とグルーオンを表すゲージ場（格子点を結ぶリンクの上で定義。3×3のユニタリー行列）Uから構成されるが、フェルミオンについての積分は実行できて、

$$\int \det M(U)\exp(-S(U))[dU]$$

の形のグルーオン場に関する多次元積分をモンテカルロ法で行えばよい。ここで$S(U)$はグルーオンの作用で格子上の最小正方形(プラケットと呼ぶ)で定義されている。$M(U)$

はゲージ場と結合したディラック方程式を離散化した行列で、反対称性のために行列式の形で現れる。

クエンチ近似ではクォーク場の寄与det $M(U)$ を無視してグルーオンについてだけの計算を行う。作用は実数であるから、グルーオン変数に関するメトロポリス法や熱浴法によりシミュレーションを行う。1個のU の自由度は実質的に8であるが、16^4程度の小さな格子でも$16^4 \times 4 \times 8 = 2097152$次元の積分になる。$\exp(-S(U))$に比例した確率でグルーオン場の配位をたくさん生成し、その上で種々の物理量の期待値を求める。最初の成果はクォークが閉じ込められていることを示したことである。またグルーオン場の上でクォークの伝播関数を求め、これから中間子やバリオンの伝播関数を計算してその質量を求めることができた。クォーク場の寄与を完全に取り入れたシミュレーションをfull QCD simulationまたはdynamical quark simulationというがこのために種々のアルゴリズムが研究され、多くの結果が得られている。

格子ゲージ理論による量子色力学の研究は、第一原理計算物理学の典型であり少数のパラメータ（ゲージ結合定数とクォーク質量）だけから、ハドロンの全てを予言しようとするものである。とくに、クォークは我々の世界ではハドロンの中に閉じ込められていて直接観測することはできないが、シミュレーションによりクォーク模型の正しさが示された。

4 高性能計算機の動向と計算科学

近年高性能コンピュータの発展が著しく、TFlops級の計算機も手近に利用可能になりつつある。これにより、従来は不可能であったシミュレーションの実行が可能になり、計算科学のカバーする領域は急速に広がりつつある。さらに、基礎科学だけではなく、産業界における製品開発においても計算科学的手法が広く用いられはじめ、開発期間の短縮やコストの削減に寄与している。今後、計算科学はますます大きな役割を果たすと期待される。

参考文献

a) E. Fermi, J. Pasta and S. Ulam, Document LA-1940(May 1955). Collected Papers of Enrico Fermi, Vol. 2 (Univ. Chicago Press, 1965) p. 49.

b) N. J. Zabusky and M. D. Kruskal, Phys. Rev. Lett. 15 (1965) 240.

c) B. J. Alder and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys. 33 (1960) 1439; Phys. Rev. 127 (1962) 350.

d) N. Metropolis, A. W. Rosenblush, M. N. Rosenblush, A. H. Teller and E. Teller, "Equations of state calculations by fast computing machines", Journal of Chemical Physics 21 (1953) 1087-1091.

e) M. Creutz, "Confinement and the critical dimensionality of space-time", Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 553-556.

f) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136(1964)B864

g) W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140(1965)A1133

h) R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., 55(1985)2471

i) R. P. Feynman, "Space-Time Approach to Quantum Electrodynamics", Phys. Rev. 76 (1949) 769-789.