

# 1 Classical Mechanics

ハミルトンの運動方程式が、位相空間にどのような「流れ」を作り、それがどのような意味を持つかを説明する。

## 1.1 Euler-Lagrange equation

運動方程式とは、要するに  $F = ma$  である。この性質を見ていこう。簡単のため、一次元系を考えよう。質量  $m$  の物体が位置  $x$  にいて、力  $f$  が働いている。すると、運動方程式は

$$m\ddot{x} = f$$

である。これは時間に関する二階微分方程式になっているが、 $\dot{x} = v$  を導入し、一階の連立微分方程式にしたほうが後々都合が良いのでそうしよう。

$$\begin{aligned}\dot{x} &= v \\ m\dot{v} &= f\end{aligned}$$

さて、この式の意味を考えてみよう。一階の連立微分方程式にしたことで、この系の状態は  $(x, v)$  を指定することで一意に定まる。逆に言えば  $(x, v)$  がこの系を記述する空間を張っている。この空間を位相空間と呼ぶ。

よく知っている人のための注：ここで張られた空間は、 $x$  で張られた状態空間  $M$  の接バンドル (Tangent-Bundle)  $TM$  になっており、ハミルトニアンを考える余接バンドル  $T^*M$  とは違う空間である。しかし、以下ではどちらも位相空間として扱う。

運動方程式は時間に関する常微分方程式であるから、初期条件を与えればその後の時間発展は一意に定まる。それは、位相空間で見れば、どこかにトレーサーを置くと、あとはそのトレーサーがどのように動くか決まる、という意味となる。

例えば、原点を中心とする調和振動子系を考えよう。力  $f$  はポテンシャル力であり、バネ定数を 1 とすると  $f(x) = -x$  となる。すると、運動方程式は

$$\begin{aligned}\dot{x} &= v \\ \dot{v} &= -x\end{aligned}$$

となる。図に書いてみるとわかるが、これは原点を中心とする、反時計周りのベクトル場を作っている。そういう意味において、運動方程式は位相空間に速度場を作る。

今、力がポテンシャル力  $V(x)$  で記述されているとしよう。すると、運動方程式は

$$\begin{aligned}\dot{x} &= v \\ m\dot{v} &= -V'(x)\end{aligned}$$

ここで、以下のラグランジアンという量を導入する。

$$\mathcal{L} = \frac{m\dot{x}^2}{2} - V(x)$$

そして、ラグランジアンを時間積分した量を作用 (Action) と呼ぼう。

$$I = \int \mathcal{L} dt$$

この時、作用が最小になるように運動が決まることを主張するのが最小作用の原理 (Least Action Principle) である。ラグランジアンの変分を取ろう。

$$\delta \mathcal{L} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \delta \dot{x} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} \delta x$$

これを積分すると、

$$\begin{aligned} \delta I &= \int \delta \mathcal{L} dt \\ &= \int \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \delta \dot{x} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} \delta x \right) dt \\ &= \int dt \left[ -\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \right) + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} \right] \delta x dt \end{aligned}$$

これがいかなる変分  $\delta x$  についても極値を取るという条件から、

$$-\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \right) + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} = 0$$

これが Euler-Lagrange 方程式である。これに

$$\mathcal{L} = \frac{m\dot{x}^2}{2} - V(x)$$

を代入すると、

$$m\ddot{x} = -V'(x)$$

となり、これは  $F = ma$  に他ならない。

## 1.2 Hamiltonian's equation

### 1.2.1 Energy Conservation

まず、 $x$  の代わりに  $q$  を用いることにしよう。そして、

$$p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}$$

により一般化運動量  $p$  を導入し、Lagrangian から Legendre 変換によってハミルトンの運動方程式に移る。

$$\begin{aligned} \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} \\ \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p} \end{aligned}$$

例えば、調和振動子であれば

$$H = \frac{p^2}{2} + \frac{q^2}{2}$$

というハミルトニアンを考えると、運動方程式は

$$\begin{aligned}\dot{p} &= -q \\ \dot{q} &= p\end{aligned}$$

となる。この式の意味をもう少し見てみよう。

今、世界 (位相空間) は  $(p, q)$  で張られている。そのうちの一点を決めると、運動方程式により「次にどこに動くべきか」の「向き」が与えられる。先程の式は、位相空間の全てに「向き」を定めるので、どこかに「トレーサー」を置くと、あとはその「流れ」に従って動いていく。この点の軌跡が運動であった。すなわち運動方程式は、位相空間の点に対して「速度ベクトル場」を定義している。ハミルトニアンによって作られたベクトル場を「ハミルトンベクトル場 (Hamiltonian Vector Field)」と呼ぶ。

以下では、3次元  $N$  粒子系を考える。座標  $q_i$ 、運動量  $p_i$  がそれぞれ  $3N$  個あるため、位相空間  $\Gamma = (q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N})$  は  $6N$  次元となる。この空間に速度場  $\vec{\Gamma}$  を定めるには、それぞれの成分  $\dot{q}_1, \dots, \dot{p}_{3N}$  全てを  $\{p_i, q_i\}$  の関数として指定しなければならないから、合計  $6N$  個の関数が必要になる。しかし、変分原理を使うと、その  $6N$  個の関数がたった一つのスカラー関数から決まるのであった。そのスカラー関数をハミルトニアン  $H$  と呼び、速度場は

$$\begin{aligned}\dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \\ \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i}\end{aligned}$$

と決まる。繰り返しになるが、位相空間に一つスカラー関数を定めるだけで、全空間に流れ場を定めている。そう考えると不思議な気がしてくる。

さて、この式を見るとただちにわかることがいくつかある。それは  $H$  が時間不変量になることだ (ただし  $H$  は時間に陽に依存しないとする)。

$H$  の時間微分を計算してみると、

$$\begin{aligned}\dot{H} &= \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial H}{\partial p} \dot{p} \right) \\ &= \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} \right) = 0\end{aligned}$$

こうして  $H$  が時間不変量になることがわかる。これはエネルギー保存則に対応している。これをもう少し見てみよう。

また一次元調和振動子を考えよう。ハミルトニアンは

$$H = \frac{p^2}{2} + \frac{q^2}{2}$$

である。これは位相空間全体にわたって定義されたスカラー場である。この勾配を調べてみよう。

$$\begin{aligned}\nabla H &= \begin{pmatrix} \partial_p H \\ \partial_q H \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix}\end{aligned}$$

これは、原点から放射状に伸びるベクトル場である。

この勾配を用いると、運動方程式は

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix} \dot{p} \\ \dot{q} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -\partial_q H \\ \partial_p H \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_p H \\ \partial_q H \end{pmatrix} \\ &= \Omega \nabla H\end{aligned}$$

ただし  $\Omega$  は反対称行列である。これを見ると、ハミルトニアン の勾配を反時計回りに 90 度回したものがハミルトニアンベクトル場であることがわかる。必ずハミルトニアン の勾配の向きに直交した向きに進むのであるから、エネルギーが保存される。

また、この式から、ハミルトンの運動方程式が本質的に回転であり、ハミルトニアン、すなわちエネルギーが回転半径にあたることもわかる。つまり、分子動力学法は、超巨大な位相空間における回転を計算しているに過ぎない。それを「薄目で見ると」タンパク質が動いたり、気泡が生成したりしているように見えるところが面白い。

### 1.2.2 Flow of Hamilton Dynamics

ハミルトンの運動方程式にはもう一つ重要な性質がある。それは

$$\sum_i \left( \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right) = 0$$

が成り立つことだ。以下では、この意味を考えてみたい。

いま、運動量と座標をまとめて  $z_i$  という  $6N$  個の座標で表現しよう。先程の式は

$$\sum_i \frac{\partial \dot{z}_i}{\partial z_i} = 0$$

となる。運動方程式とは位相空間に速度場を定めるものであった。そこで  $\dot{z}_i \equiv v_i$  として、これを速度場と呼ぼう。そうして先程の式をもう一度眺めると、速度場の各成分を、座標の各成分で偏微分したものの和であるから、これは速度場の発散 (divergence) に他ならない。つまり、

$$\begin{aligned}\sum_i \frac{\partial \dot{z}_i}{\partial z_i} &= \sum_i \frac{\partial v_i}{\partial z_i} \\ &= \nabla \cdot \vec{v} \\ &= 0\end{aligned}$$

これは、ハミルトニアンが作る流れ場は非圧縮流である、ということの意味する。

この事実を詳しく見るために、この位相空間に分布関数  $f$  を定義しよう。これは流体力学の言葉で言えば流体の密度場にあたる。いま、速度場  $\vec{v}$  を持つ流れがある時、それに密度場をかけたものが流れ場  $\vec{J} = \vec{v}f$  である。確率の保存則から、流れ場と密度場は以下の連続の式を満たさなければならない。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0$$

これを計算してみよう。

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v}f) \\ &= \underbrace{\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \nabla f}_{\frac{Df}{Dt}} + \underbrace{\nabla \cdot \vec{v} f}_{=0} \\ &= 0 \end{aligned}$$

つまり、

$$\frac{Df}{Dt} = 0$$

となった。ここで  $D/Dt$  はラグランジュ微分であり、流れに沿って見た物理量の変化である。流れに沿って見ると密度が変化しない、と言っているのだから、これは非圧縮流であることを意味する。

## 1.3 Liouville Operator

### 1.3.1 Liouville Operator and Propagator

ハミルトンの運動方程式は位相空間に非圧縮流を作ることがわかった。それが、演算子の言葉ではどう見えるかを見てみよう。そのために、時間発展演算子とリュービル演算子を定義する。

以下簡単のため一自由度系を考える。ハミルトニアン  $H(p, q)$  で記述される系の運動を考えよう。ここで、ハミルトニアンは時間に陽に依存しないものとする。運動方程式は以下のように記述される。

$$\begin{aligned} \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} \\ \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p} \end{aligned}$$

この運動方程式に従い、座標  $(p, q)$  が変化していく。さて、この系に物理量  $A(p(t), q(t))$  が定義されるとしよう。  $A$  は  $p, q$  のみの関数であり、以下  $A(p(t), q(t))$  を  $A(t)$  と略記する。系が時間発展するにつれて、物理量  $A$  も時間変化する。  $A$  を用いて、この系の時間発展演算子  $U(h)$  を、以下のように定義する。

$$A(t+h) = U(h)A(t)$$

ここで、  $A(t+h)$  を  $t$  のまわりでテイラー展開しよう。

$$\begin{aligned}
A(t+h) &= A(t) + h \frac{dA}{dt} + \frac{h^2}{2} \frac{d^2A}{dt^2} + \dots \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{h^k}{k!} \frac{d^k}{dt^k} A \\
&= \exp\left(h \frac{d}{dt}\right) A \\
&\quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{U(h)} \\
&= U(h)A(t)
\end{aligned}$$

ここから、時間発展演算子  $U(h)$  は以下のように書けることがわかった。

$$U(h) = \exp\left(h \frac{d}{dt}\right)$$

さて、 $A$  は  $p, q$  にのみ依存する関数であったから、その時間微分は  $p$  や  $q$  の偏微分として表現できる。

$$\begin{aligned}
\frac{dA}{dt} &= \frac{\partial A}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial A}{\partial p} \dot{p} \\
&= \underbrace{\left(\dot{q} \frac{\partial}{\partial q} + \dot{p} \frac{\partial}{\partial p}\right)}_{-iL} A \\
&= -iLA
\end{aligned}$$

ここに表れた  $L$  をリュービル演算子と呼ぶ。  $-i$  をつけるのは、リュービル演算子をエルミートにするためである。

先程の式は任意の物理量  $A$  で成り立つから、形式的に

$$\frac{d}{dt} = -iL$$

となっている。従って、リュービル演算子は時間微分を与える演算子であることがわかる。先程のテイラー展開の式に代入すると、

$$A(t+h) = \exp(-ihL)A(t)$$

以上から、時間発展演算子  $U$  は、時間微分演算子  $iL$  を指数の肩に乗せたものであることがわかった。

リュービル演算子についてもう少し見てみよう。リュービル演算子は

$$-iL = \dot{q} \frac{\partial}{\partial q} + \dot{p} \frac{\partial}{\partial p}$$

と書けた。  $p, q$  はハミルトンの運動方程式に従うため、  $\dot{p}, \dot{q}$  をハミルトニアンを用いて書き直すと、

$$-iL = \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p}$$

と書ける。ここで、ハミルトニアンが時間に陽に依存しないため、リュービル演算子も時間に陽に依存しないことに注意。リュービル演算子を用いると、 $p, q$  で記述される任意の量の時間微分を表現できる。もちろん  $p, q$  自身の時間微分も表現できるので、運動方程式は以下のように記述できる。

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} = -iL \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix}$$

両辺を形式的に積分してみよう。  $P = p(t+h), Q = q(t+h)$  と表記すると、

$$\begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} = \exp(-ihL) \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix}$$

これは、先程得られた「時間発展演算子はリュービル演算子を指数関数の肩に乗せたもの」

$$U(h) = \exp(-ihL)$$

という結果と同じである。

### 1.3.2 Hermiticity of Liouville Operator

さて、やや唐突だが、演算子エルミート性について考えてみよう。何か線形空間があり、その要素  $f$  と  $g$  の組に対してスカラー量を定める写像  $(f, g)$  を、 $f$  と  $g$  の内積と呼ぶのであった。さて、この空間の要素に作用する演算子  $X$  について、

$$(f, Xg) = (X^\dagger f, g)$$

を満たす演算子  $X^\dagger$  を、 $X$  の随伴作用素 (Adjoint Operator) と呼ぶ。もし随伴作用素が自分自身と等しい場合、すなわち、

$$X^\dagger = X$$

が成り立つ場合、この演算子  $X$  はエルミート演算子 (Hermitian Operator) と呼ばれる。演算子  $X$  がエルミートである場合、 $(Xf, g) = (f, Xg)$  が成り立つ。以下では、リュービル演算子がエルミートであることを示す。

簡単のため、1自由度系を考える。位相空間は  $\vec{\Gamma} = (p, q)$  で張られている。この空間に住む関数  $f(p, q), g(p, q)$  を考え、その内積を以下のように定める。

$$(f, g) \equiv \int d\Gamma f^* g$$

ただし  $f^*$  は複素共役、 $d\Gamma = dpdq$  である。

さて、リュービル演算子がエルミートであることを示すには、 $L$  に対して、 $(Lf, g) = (f, Lg)$  を示せば良い。

リュービル演算子は

$$iL = \dot{q} \frac{\partial}{\partial q} + \dot{p} \frac{\partial}{\partial p}$$

であったから、両辺に  $i$  をかけて、

$$L = -i \left( \dot{p} \frac{\partial}{\partial p} + \dot{q} \frac{\partial}{\partial q} \right)$$

となる。これを  $(f, Lg)$  に代入すると、

$$\begin{aligned} (f, Lg) &= \int d\Gamma f^* Lg \\ &= - \int d\Gamma f^* i \left( \dot{p} \frac{\partial}{\partial p} + \dot{q} \frac{\partial}{\partial q} \right) g \end{aligned}$$

ここで、部分積分をすることで、 $g$  にかかっている微分を  $f$  に移す。

$$\begin{aligned} (f, Lg) &= - \int d\Gamma f^* Lg \\ &= \int d\Gamma i \left( \frac{\partial}{\partial p} (f^* \dot{p}) g + \frac{\partial}{\partial q} (f^* \dot{q}) g \right) \\ &= \int d\Gamma i \left( \dot{p} \frac{\partial f^*}{\partial p} + \dot{q} \frac{\partial f^*}{\partial q} + \underbrace{f^* \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + f^* \frac{\partial \dot{p}}{\partial p}}_{=0} \right) g \\ &= \int d\Gamma (\mathcal{L}^* f^*) g \\ &= (Lf, g) \end{aligned}$$

ただし、途中で部分積分で出てくるゴミが境界条件でゼロになることを仮定した。以上から、

$$(Lf, g) = (f, Lg)$$

であるから、リユービル演算子  $L$  がエルミートであることが示された。

逆に、リユービル演算子がエルミートであるためには、部分積分で出てくる余計な項がゼロ、つまり

$$\frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} = 0$$

でなければならないことがわかる。つまり、リユービル演算子がエルミートであると、そのリユービル演算子を作る位相空間での流れは非圧縮になり、位相空間の流れが非圧縮であれば、対応するリユービル演算子がエルミートであることがわかる。

流れが非圧縮であれば、密度場は定数である。密度場に対応するのは分布関数であり、これは流れにともなって確率密度が変化しない、すなわち「ミクロカノニカル分布」に対応していることがわかる。

以上をまとめると、以下ようになる。

- ハミルトンの運動方程式に対応するリユービル演算子はエルミート演算子になる
- エルミートであるリユービル演算子を作る流れは非圧縮流となる

- 流れが非圧縮であるから密度場は変化しない
- これはマイクロカノニカル分布  $f = \text{const.}$  を意味する

ただし、この結果からわかることは、運動方程式に伴う確率流れの密度が一定であるということであり、これがマイクロカノニカル分布になるかどうかは、別途エルゴード性の議論が必要になる。

## 1.4 Variables and Observables

数値計算は、支配方程式を数値的に解く方法論だ。ここで重要となるのは、変数と観測量の区別である。変数 (Variable) とは「我々が a priori に認める量」であり、観測量 (Observable) は、「変数から導かれる量」だ。何が変数で何が観測量かは支配方程式によって異なる。

例えば、一次元熱伝導方程式を考えよう。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

この方程式では、温度  $T$  は変数である。つまり、「この世界には温度という量がある」ということを無条件に認めている。

また、ナビエ・ストークス方程式を考えてみよう。粘性率一定、非圧縮を仮定し、外場を  $\vec{F}$  とすると以下のようなになるだろう。

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \vec{v} + \vec{F}$$

この方程式では、速度場  $v$  に加えて、圧力場  $p$  も変数である。

さて、MD ではどうだろうか？ 支配方程式としてハミルトンの運動方程式を採用するとこんな方程式となる。

$$\begin{aligned} \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \\ \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \end{aligned}$$

変数は座標  $q_i$  と運動量  $p_i$  であり、ここには温度や圧力は表れない。したがって、温度や圧力は  $q_i$  や  $p_i$  から定義される観測量となる。熱伝導方程式においては、温度を変数にとっているから「温度とは何か」という問いは意味をもたない。しかし、分子動力学法においては温度は定義するものであるので、「私はこの量を温度と呼ぶ」と宣言することになる。そこには様々な温度の定義があり得る。もちろん平衡状態では熱力学と整合するようには選ばれるべきだが、後で見るように、異なる温度の定義は非平衡状態では一致しない。MD においては「温度とは何か」という問いは本質的な問いとなる。同様に MD においては圧力も定義するものであり、その定義には複数の立場があり得る。特に界面がある系における圧力定義は微妙な問題となるので、後でそれにも触れる。

## 2. Pressure

しつこいが、分子動力学法において規定されているのは全エネルギーのみである。それ以外の物理量は我々が定義しなければならない。ここでは、圧力について考えてみよう。以下、系全体が感じる大域的な圧力と、局所的な圧力の定義について論じる。

### 2.1 Global Pressure

#### 2.1.1 Virial Theorem

教科書によく書いてある古典的なビリアル定理から圧力を定義してみよう。天下りだが、以下のような量を考えよう。

$$G = \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{q}_i$$

両辺を時間微分してみる。

$$\dot{G} = \sum_i \underbrace{\vec{p}_i \cdot \dot{\vec{q}}_i}_{(1)} + \sum_i \underbrace{\dot{\vec{p}}_i \cdot \vec{q}_i}_{(2)}$$

まず (1) の項だが、 $\dot{\vec{q}}_i = \vec{p}_i/m$  であるから、

$$\vec{p}_i \cdot \dot{\vec{q}}_i = \frac{\vec{p}_i^2}{m}$$

である。エネルギー等分配則から

$$\frac{\vec{p}_i^2}{m} = 3k_B T$$

和を取ると、

$$\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m} = 3Nk_B T$$

次に、(2) だが、 $\dot{\vec{p}}_i = \vec{f}_i$  であるから、

$$\dot{\vec{p}}_i \cdot \vec{q}_i = \vec{q}_i \cdot \vec{f}_i$$

ここで  $\vec{f}_i$  は、粒子  $i$  にかかる力である。ここで、粒子間に働く力と、外力  $\vec{f}_i^{\text{ext}}$  にわけよう。粒子間力は二体力とし、粒子  $j$  から  $i$  に働く力を  $\vec{f}_{ij}$  とすると、

$$\dot{\vec{p}}_i \cdot \vec{q}_i = \vec{q}_i \cdot \sum_{i \neq j} \vec{f}_{ij} + \vec{q}_i \cdot \vec{f}_i^{\text{ext}}$$

と書ける。  $i$  に関する和を取ると、

$$\sum_i \dot{p}_i \vec{q}_i = \underbrace{\sum_i \vec{q}_i \sum_{i \neq j} \vec{f}_{ij}}_{(3)} + \underbrace{\sum_i \vec{q}_i \cdot \vec{f}_i^{\text{ext}}}_{(4)}$$

まずは (3) について計算しよう。

$$\begin{aligned} (3) &= \sum_i \vec{q}_i \sum_{i \neq j} \vec{f}_{ij} \\ &= \sum_{i < j} (\vec{q}_i \cdot \vec{f}_{ij} + \vec{q}_j \cdot \vec{f}_{ji}) \\ &= \sum_{i < j} (\vec{q}_i \cdot \vec{f}_{ij} - \vec{q}_j \cdot \vec{f}_{ij}) \\ &= \sum_{i < j} \vec{q}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} \end{aligned}$$

ただし、 $\vec{q}_{ij} = \vec{q}_i - \vec{q}_j$  である。

次に、外力からの寄与 (4) を計算する。 $\vec{f}_i^{\text{ext}}$  は、外力から粒子  $i$  に働く力であるから、その反作用が壁に働く。従って、

$$\begin{aligned} (4) &= \sum_i \vec{q}_i \cdot \vec{f}_i^{\text{ext}} \\ &= - \int_{\partial V} \vec{r} \cdot (P\vec{n}) dA \\ &= -P \int_V \underbrace{\nabla \cdot \vec{r}}_3 dV \\ &= -3PV \end{aligned}$$

ただし、途中でガウスの定理を使った。また、

$$\nabla \cdot \vec{r} = \frac{\partial x}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial z} = 3$$

を用いた。

以上から、

$$\dot{G} = 3Nk_B T + \sum_{i < j} \vec{q}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} - 3PV$$

となった。

次に、両辺の時間平均を取ろう。時間変化する物理量  $A(t)$  の時間平均  $\bar{A}$  は、

$$\bar{A} \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(t)$$

で定義される。 $\dot{G}$  の時間平均は

$$\begin{aligned}\bar{G} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \dot{G}(t) \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{G(\tau) - G(0)}{\tau}\end{aligned}$$

ここで、 $G$  という量に上限があるなら、十分に長い  $\tau$  を取ればゼロになる。以上から、

$$\bar{G} = 3Nk_B T + \overline{\sum_{i < j} \vec{q}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij}} - 3PV = 0$$

時間平均  $\bar{A}$  とアンサンブル平均  $\langle A \rangle$  を同一視すると、

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i < j} \vec{q}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} \right\rangle$$

これが古典的なビリアル定理による、粒子系の圧力の導出である。最初の  $Nk_B T$  が理想気体からの寄与、つまり粒子の運動から圧力への寄与であり、右辺第二項が相互作用からの寄与である。

### 2.1.2 Derivation from Partition Function

さて、先ほどのビリアル定理からの圧力の導出では、

- いきなり  $G$  という量を定義して時間微分する意味が不明瞭
- 粒子にかかる力を粒子間力と外力に分けたが、周期境界条件ではどうなるかわかりにくい

という問題がある。そこで、「分子動力学法の世界にはハミルトニアンしか存在しない」という立場から、分配関数経由で導出してみよう。

まずはこの系のハミルトニアンを定義しよう。

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \Phi(q_{ij})$$

これがこの系の全エネルギーを定義する。

さて、熱力学関係式

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

から出発しよう。  $P$  は圧力、  $T$  が温度、  $F$  はヘルムホルツ自由エネルギーである。

ヘルムホルツ自由エネルギーは分配関数  $Z$  を用いて

$$F = -k_B T \ln Z$$

と書けるので、

$$\begin{aligned}
P &= - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\
&= k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V}
\end{aligned}$$

となる。さて、分配関数はハミルトニアン  $H$  を用いて

$$Z = \int d\Gamma e^{-\beta H}$$

と書けるから、

$$\frac{\partial Z}{\partial V} = \int d\Gamma \left( -\beta \frac{\partial H}{\partial V} \right) e^{-\beta H}$$

である。これを先程の式に代入して整理すると、

$$\begin{aligned}
P &= -Z^{-1} \int d\Gamma \left( \frac{\partial H}{\partial V} \right) e^{-\beta H} \\
&= - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle
\end{aligned}$$

すなわち、圧力を求めるにはハミルトニアンの体積微分のアンサンブル平均を取れば良い。もちろんこの式は、熱力学関係式

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

に対応している。

さて、ハミルトニアンの体積微分を取るために、系のサイズを変化させることを考えよう。一辺  $L$  の立方体の系を考えると、 $V = L^3$  である。この系の長さを一様に  $L \rightarrow \alpha L$  と拡大することを考える。

空間を一辺  $\alpha$  倍にすると、 $\vec{q}_i \rightarrow \alpha \vec{q}_i$  となる。ここで、

$$\vec{p}_i = \frac{\partial L}{\partial \vec{q}_i}$$

であったから、 $\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_i / \alpha$  となることに注意すると、拡大された世界のハミルトニアンは

$$H(\alpha) = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2\alpha^2 m} + \sum_{i < j} \Phi(\alpha q_{ij})$$

となる。

やや紛らわしいが、 $\alpha = 1$  の時の体積を  $V$  とすると、 $V \rightarrow \alpha^3 V$  となるから

$$dV = 3\alpha^2 V d\alpha$$

となる (微分する変数としての  $V$  と基準体積  $V$  で同じ記号を使っていることに注意)。これにより、

$$\frac{\partial H}{\partial V} = \lim_{\alpha \rightarrow 1} \frac{\partial H}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dV} = \lim_{\alpha \rightarrow 1} \frac{\partial H}{\partial \alpha} \frac{1}{3\alpha^2 V}$$

と、 $V$  による微分を  $\alpha$  による微分に置き換えることができる。

以下、 $\partial H / \partial \alpha$  を計算しよう。

まず、運動エネルギー部分を考える。

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha \rightarrow 1} \frac{\partial K(\alpha)}{\partial \alpha} &= \lim_{\alpha \rightarrow 1} \sum_i \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{p_i^2}{2\alpha^2 m} \\ &= -2K \\ &= -3Nk_B T \end{aligned}$$

ただし、途中でエネルギー等分配則を用いた。

次にポテンシャル部分の計算であるが、まずポテンシャル項の  $\alpha$  微分は

$$\lim_{\alpha \rightarrow 1} \frac{\partial \Phi(\alpha q_{ij})}{\partial \alpha} = \Phi'(q_{ij}) q_{ij}$$

ここで、

$$q_{ij} = |\vec{q}_i - \vec{q}_j|$$

である。粒子  $j$  から  $i$  に働く力  $\vec{f}_{ij}$  は

$$\vec{f}_{ij} = -\Phi'(q_{ij}) \frac{\vec{q}_i - \vec{q}_j}{|\vec{q}_i - \vec{q}_j|}$$

である (ベクトルの向きに注意)。以上をまとめると、

$$\lim_{\alpha \rightarrow 1} \frac{\partial \Phi(\alpha q_{ij})}{\partial \alpha} = -\vec{q}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij}$$

となるので、両辺和を取れば、

$$\lim_{\alpha \rightarrow 1} \sum_{i < j} \frac{\partial \Phi(\alpha q_{ij})}{\partial \alpha} = - \sum_{i < j} \vec{q}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij}$$

以上から、

$$\begin{aligned} -P &= \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle_S \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 1} \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle \underbrace{\frac{d\alpha}{dV}}_{1/3V} \\ &= \frac{1}{3V} (-3Nk_B T - \langle \sum_{i < j} \vec{q}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} \rangle) \end{aligned}$$

整理すると、

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i < j} \vec{q}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} \right\rangle$$

先程ビリアル定理で導かれた圧力が導出された。導出を見れば、分母の  $3V$  は  $d\alpha/dV$  から、 $Nk_B T$  の項は運動エネルギー由来、ビリアル項は相互作用由来であることがわかるであろう。また、境界条件に依存しない導出であることもわかるであろう。

分子動力学法では  $\vec{q}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij}$  は容易に計算できるため、これで圧力が計算できることになる。

### 2.1.3 Andersen Method

先ほど、仮想的に体積を変化させることで圧力を計算した。これは、圧力  $P$  と体積  $V$  が共役の関係にあるからである。一般に、かけてエネルギーの関係にあり、かつ片方が示強性 (Intensive)、もう一方が示量性 (Extensive) な量である時、その二つの量をお互いに共役であると呼ぶ。

この性質を使って、体積  $V$  を仮想的に変化させることで圧力を制御するのが Andersen の方法 (Andersen Method、もしくは Andersen Valostat) である。

先ほど求めた Virial 定理を、後のために変形して置こう。煩雑なので  $\langle \dots \rangle$  のカッコを省略する。

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \sum_{i < j} \vec{q}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij}$$

両辺に 3 をかけて、さらに  $Nk_B T$  を運動エネルギー  $K$  で表すと、

$$3PV = 2K + \sum_{i < j} \vec{q}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij}$$

となる。この式を覚えておこう。

さて、先ほど、一辺の長さを  $\alpha$  倍したハミルトニアン  $H(\alpha)$  を考えた。

$$H(\alpha) = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2\alpha^2 m} + \sum_{i < j} \Phi(\alpha q_{ij})$$

Andersen は、この  $\alpha$  を運動方程式に含めることで、圧力を制御する方法を考えた。拡張されたハミルトニアンは以下の通りとなる。

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2\alpha^2 m} + \sum_{i < j} \Phi(\alpha q_{ij}) + \frac{\pi^2}{2M} + P_0 \alpha^3$$

ただし、 $\pi$  は  $\alpha$  を一般化座標とみなした時の共役な一般化運動量であり、 $P_0$  が目標圧力である。ここで、 $\pi$  と  $\alpha$  の運動を考える。  $\alpha$  の従う運動方程式は簡単で、

$$\dot{\alpha} = \frac{\partial H}{\partial \pi} = \frac{\pi}{M}$$

となる。  $\pi$  は、

$$\begin{aligned}\dot{\pi} &= -\frac{\partial H}{\partial \alpha} \\ &= \frac{1}{\alpha^3} \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m} - \sum_{i<j} \Phi'(\alpha q_{ij}) q_{ij} - 3\alpha^2 P_0\end{aligned}$$

となる。ここで、 $\alpha$  でスケールされた運動量と座標を  $\vec{p}'_i, \vec{q}'_i$  とする。つまり、

$$\begin{aligned}\vec{p}'_i &= \frac{\vec{p}_i}{\alpha} \\ \vec{q}'_i &= \alpha q_i\end{aligned}$$

すると、先ほどの運動方程式は、

$$\begin{aligned}\dot{\pi} &= \underbrace{\frac{1}{\alpha} \sum_i \frac{\vec{p}'_i{}^2}{m}}_{2K} - \frac{1}{\alpha} \sum_{i<j} \underbrace{\Phi'(q'_{ij})}_{-F_{ij}} q'_{ij} - 3 \underbrace{\alpha^2}_{V/\alpha} P_0 \\ &= \frac{2K}{\alpha} + \frac{1}{\alpha} \sum_{i<j} \vec{f}_{ij} \cdot \vec{q}'_{ij} - \frac{3V}{\alpha} P_0 \\ &= \frac{1}{\alpha} \left[ 2K + \sum_{i<j} \vec{f}_{ij} \cdot \vec{q}'_{ij} - 3VP_0 \right]\end{aligned}$$

先ほどの Virial 定理の式、

$$3PV = 2K + \sum_{i<j} \vec{q}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij}$$

を使ってさらに整理すると、

$$\dot{\pi} = \frac{3}{\alpha} (P - P_0)$$

すなわち、Virial から求まる内圧  $P$  が、目標圧力  $P_0$  より大きければ  $\dot{\pi}$  は正、つまり、 $\alpha$  は大きくなる向きに動く。系が膨張するのだから、圧力は下がることになる。逆もまた然りである。目標圧力と内圧の関係をみて、サーモスタットのように系のサイズを変化させることで圧力が制御される (なので Valostat と呼ばれる)。ただし、圧力制御のためのサイズ変更は一定の時間遅れを伴う。その早さを決めるパラメータが  $M$  である。

運動方程式を修正し、かつ「運動方程式に従う座標と運動量」と、「我々が観測する座標と運動量」を異なるものにする、というアイディアは、その後 Nose の方法を始めとする拡張ハミルトニアンと呼ばれる多くの手法に発展していった。

## 2.2 Local Stress

さて、ビリアル定理にて全体的な圧力は定義できたが、MD シミュレーションをしていると局所圧力を知りたいことがある。例えばいま、直方体の領域で、気液の相分離が起きているとしよう。中央に気液界面があるとすると。気液共存領域では、その温度、圧力、密度における気相と液相の自由エネルギー密度が一致

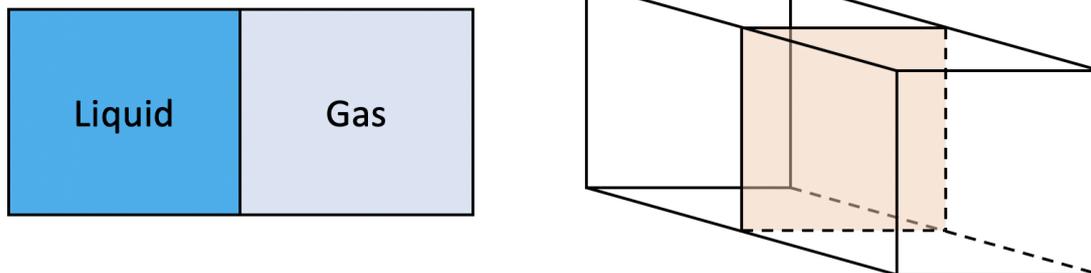


図 1: 相共存する系には相界面が存在する

するため、どちらの状態でも良い。しかし、気液界面付近にいる粒子はとても不幸な状態であるため、界面の面積を減らそうとする。

この、面積を減らそうとする熱力学的力が界面張力である。界面張力により、界面付近では圧力異常が起きる。具体的には、圧力の界面に垂直方向には何も異常が起きない(一定圧力)であるが、界面に並行な方向では圧力が下がるように見える。直感的には、水平方向は界面張力があるため、界面張力と一緒に圧力を支える分、粒子からの寄与が下がるのが原因である。

この、界面付近の圧力構造を可視化したいとする。とりあえず系をビンに区切って、そのビン内の平均圧力を定義することで局所圧力を可視化することを考えよう。当然、界面の構造がわかる程度の解像度で局所圧力を定義しなければならない。以下は、ある温度  $T = 0.7$  における Lennard-Jones 粒子系の気液共存状態の密度プロファイルだ。

左にある高密度状態が液相、右側が気相である。気液界面は、 $\tanh((x_c - x)/\lambda)$  でよくフィットできることが知られている。ここで  $x_c$  が界面位置、 $\lambda$  は界面厚さである。例えば LJ 単位系で  $T = 0.7$  の時の厚さは  $\lambda = 1.1$  程度である。LJ 系のカットオフは  $2.5 \sim 3.5$  程度に取るため、カットオフ距離よりも小さいビンに切って圧力を定義する必要がある。すなわち、粒子が二つ以上離れたビンに存在する時、間に挟まれた(粒子のいない)ビンは、その粒子間の相互作用に起因する圧力を感じるべきかを決めなければならない。

先に答えを言うと、「この人は粒子による圧力を感じる」と定義した方が良いことが知られている。以下、その局所圧力定義を導出してみよう。

### 2.2.1 Local Stress Tensor

系に含まれる粒子  $i$  の位置を  $\vec{q}^i$ 、運動量を  $\vec{p}^i$  とする。後で座標の成分を明示したいので、粒子のインデックスは上付きにしておく。

この系の密度分布関数は

$$\rho(\vec{r}) = m \sum_i \delta(\vec{q}^i - \vec{r})$$

で定義される。要するに粒子のある場所にデルタ関数的に質量が存在しているとする定義である。同様に、運動量分布関数  $\vec{g}(\vec{r})$  も、

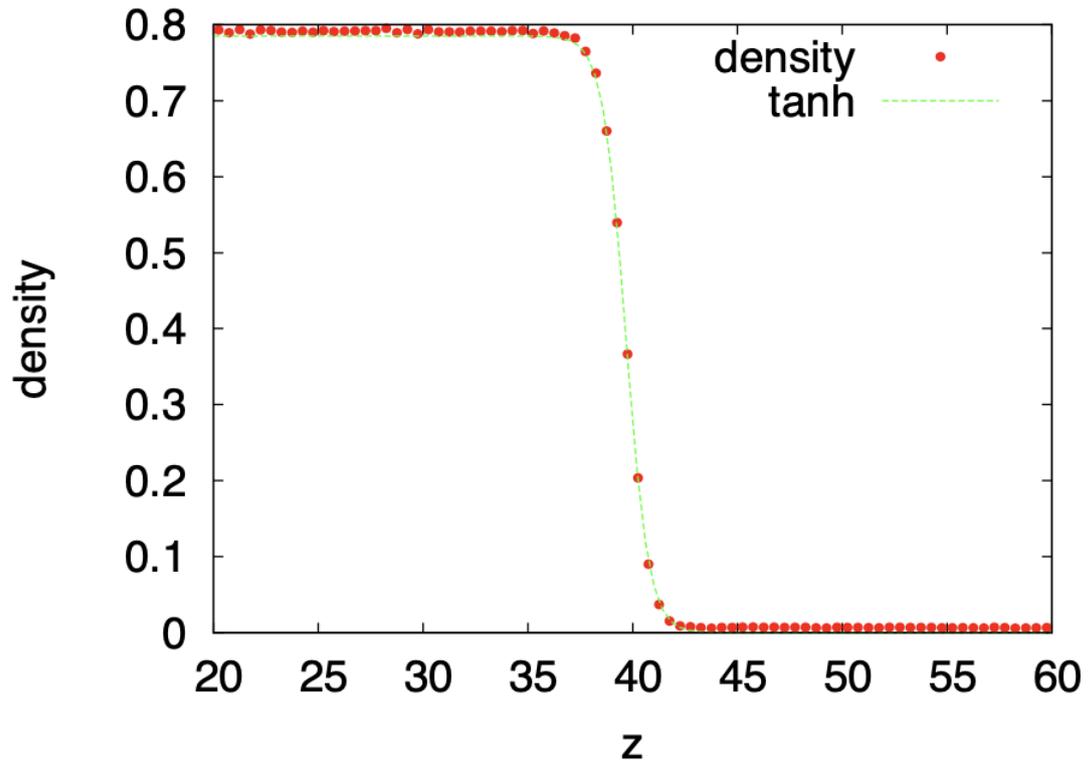


図 2: 気液共存状態の密度プロファイル

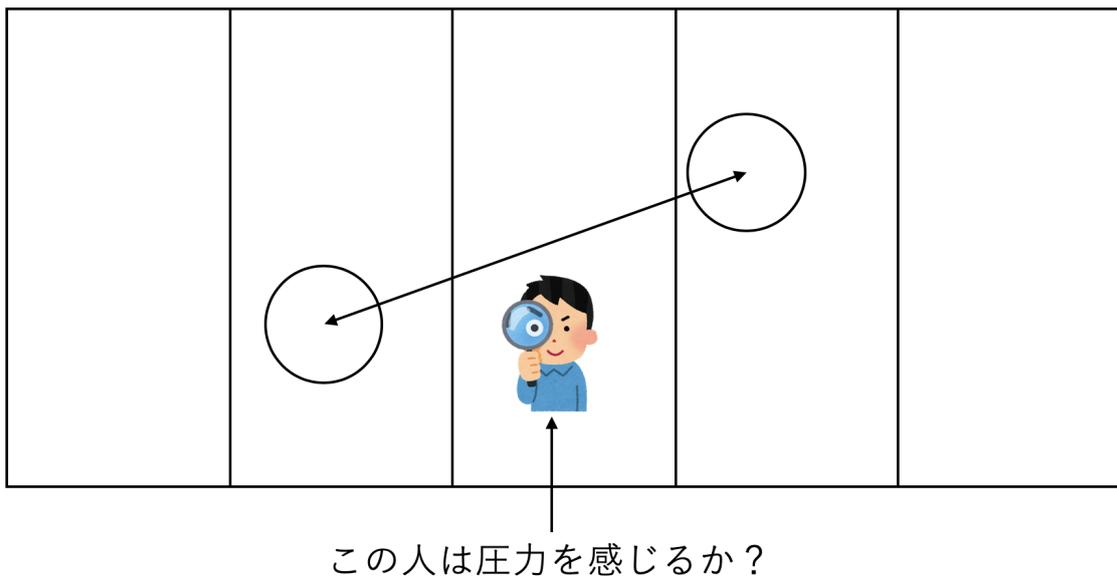


図 3: 局所圧力定義の問題

$$\vec{g}(\vec{r}) = \sum_i \vec{p}^i \delta(\vec{q}^i - \vec{r})$$

と定義できる。これはベクトル場であり、後の便利の時に成分表示をしておく。

$$g_\alpha(\vec{r}) = \sum_i p_\alpha^i \delta(\vec{q}^i - \vec{r})$$

ただし  $\alpha = [x, y, z]$  である。ここで、応力テンソル分布関数を  $\pi_{\alpha\beta}$  としよう。運動量分布  $g_\alpha$  と応力テンソル  $\pi_{\alpha\beta}$  の間には、連続の式

$$\frac{Dg_\alpha}{Dt} = -\frac{\partial \pi_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta}$$

が要請される。ただし  $D/Dt$  はラグランジュ微分である。これは「運動量分布の時間変化は、ストレステンソルの divergence に比例する」ということを表しており、要するに  $f = ma$  の分布関数版である。これが全ての空間で無矛盾に成立するように、局所的な応力テンソル分布関数を決めるのが以下の目的である。

まずは運動量分布関数の式からスタートする。

$$g_\alpha(\vec{r}) = \sum_i p_\alpha^i \delta(\vec{q}^i - \vec{r})$$

両辺を時間でラグランジュ微分しよう。分布に関するラグランジュ微分は、粒子のときの常微分になることに注意。

$$\begin{aligned} \frac{Dg_\alpha}{Dt} &= \sum_i p_\alpha^i q_\alpha^i \frac{\partial}{\partial q_\beta^i} \delta(\vec{q}^i - \vec{r}) + \sum_i \dot{p}_\alpha^i \delta(\vec{q}^i - \vec{r}) \\ &= \underbrace{\sum_i \frac{p_\alpha^i p_\beta^i}{m} \frac{\partial}{\partial q_\beta^i} \delta(\vec{q}^i - \vec{r})}_A + \underbrace{\sum_i f_\alpha^i \delta(\vec{q}^i - \vec{r})}_B \end{aligned}$$

右辺第一項の  $A$  は、運動エネルギーからの寄与分であり、理想気体ではこの項しか存在しない。第二項の  $B$  はポテンシャル項からの寄与分だ。そこで、応力テンソルを

$$\pi_{\alpha\beta} = \pi_{\alpha\beta}^K + \pi_{\alpha\beta}^U$$

と、運動項とポテンシャル項に分けよう。先程の連続の式は、

$$\frac{Dg_\alpha}{Dt} = -\frac{\partial \pi_{\alpha\beta}^K}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \pi_{\alpha\beta}^U}{\partial x_\beta}$$

となる。

まず、 $A$  については、

$$\begin{aligned}
A &= \sum_i \frac{p_\alpha^i p_\beta^i}{m} \frac{\partial}{\partial q_\beta^i} \delta(\vec{q}^i - \vec{r}) \\
&= -\frac{\partial}{\partial x_\beta} \underbrace{\left[ \frac{p_\alpha^i p_\beta^i}{m} \delta(\vec{q}^i - \vec{r}) \right]}_{\pi_{\alpha\beta}^K} \\
&= -\frac{\partial \pi_{\alpha\beta}^K}{\partial x_\beta}
\end{aligned}$$

以上から、

$$\pi_{\alpha\beta}^K = \sum_i \frac{p_\alpha^i p_\beta^i}{m} \delta(\vec{q}^i - \vec{r})$$

と定義するのが妥当であることがわかる。

次に、ポテンシャル項  $\pi_{\alpha\beta}^U$  を求めよう。

運動が二体ポテンシャル  $\phi$  によって支配されているとするならば、粒子  $i$  にかかる力の  $\alpha$  成分  $f_\alpha^i$  は

$$f_\alpha^i = -\sum_j \frac{\partial U(q_{ij})}{\partial q_\alpha^i}$$

であるので、

$$\begin{aligned}
B &= \sum_i f_\alpha^i \delta(\vec{q}^i - \vec{r}) \\
&= -\sum_i \sum_j \frac{\partial U(q_{ij})}{\partial q_\alpha^i} \delta(\vec{q}^i - \vec{r}) \\
&= -\sum_{i<j} \frac{\partial U(q_{ij})}{\partial q_\alpha^i} \left[ \delta(\vec{q}^i - \vec{r}) - \delta(\vec{q}^j - \vec{r}) \right]
\end{aligned}$$

ここを divergence の形に書き直したいので、デルタ関数の部分を以下のように変形する (Appendix 参照)。

$$\delta(\vec{q}^i - \vec{r}) - \delta(\vec{q}^j - \vec{r}) = -\frac{\partial}{\partial x_\beta} (q_\beta^i - q_\beta^j) \int_0^1 d\lambda \delta(\vec{q}^i - \vec{r} + \lambda(\vec{q}^j - \vec{q}^i))$$

これを先程の式に代入し、位置に関する微分が粒子の座標と可換であることを用いると、

$$\begin{aligned}
B &= \frac{\partial}{\partial x_\beta} \underbrace{\sum_{i<j} (q_\beta^i - q_\beta^j) \frac{\partial U(q_{ij})}{\partial q_\alpha^i} \int_0^1 d\lambda \delta(\vec{q}^i - \vec{r} + \lambda(\vec{q}^j - \vec{q}^i))}_{-\pi_{\alpha\beta}^U} \\
&= -\frac{\partial \pi_{\alpha\beta}^U}{\partial x_\beta}
\end{aligned}$$

以上から、

$$\pi_{\alpha\beta}^U = - \sum_{i < j} (q_{\beta}^i - q_{\beta}^j) \frac{\partial U(q_{ij})}{\partial q_{\alpha}^i} \int_0^1 d\lambda \delta(\vec{q}^i - \vec{r} + \lambda(\vec{q}^j - \vec{q}^i))$$

と定義するのが妥当であることがわかった。これで、局所的な応力テンソル  $\pi_{\alpha\beta}$  が求まった。

### 2.2.2 Physical Meaning of Irving-Kirkwood Gauge

応力は二階のテンソルであり、三次元であれば3行3列の行列となる。その対角成分が垂直応力、非対角項がせん断応力に対応する。

応力テンソルは、運動量に関する連続の式、つまり「運動量分布の時間微分が応力テンソルの発散となる」ことから、以下のように定義された。

$$\frac{Dg_{\alpha}}{Dt} = - \frac{\partial \pi_{\alpha\beta}}{\partial x_{\beta}}$$

ベクトルで書くと

$$\frac{D\vec{g}}{Dt} = -\text{div}\Pi$$

と書ける。ここで、適当なベクトル場  $\vec{A}$  を持ってきて、 $\Pi$  を  $\Pi + \text{rot}A$  としても、

$$\text{div} \cdot \text{rot}\vec{A} = 0$$

であるから、元の式が変わらない。従って、応力テンソルには任意のベクトル場  $\vec{A}$  について  $\text{rot}A$  のゲージ不定性がある。ひらたく言うと、応力テンソルが微分の形で定義されているから、積分定数の不定性が生じる。分子シミュレーションで局所圧力を計算するためには、何かしらゲージを決めなければならない。ここで、先程の計算のように決める方法を Irving-Kirkwood ゲージと呼ぶ。

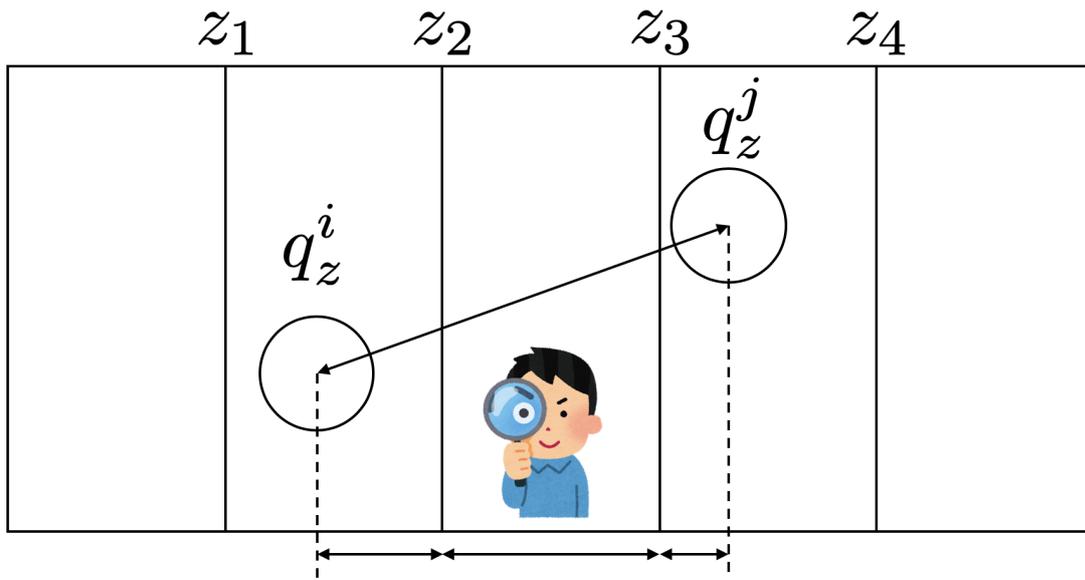
Irving-Kirkwood ゲージの最終的な式はかなりごちゃごちゃしたが、とにかく場の関数として応力テンソルが決まった。流体であれば応力テンソルの対角項しか存在しないので、静水圧の  $x, y, z$  成分のみに落ちる。シミュレーションでは、局所圧力は計算する系をセルもしくはビンに分割し、その内部について応力テンソルを全て積分したものと決まる。運動項は一体分布関数なので、そのセルに入っている粒子の分を数えるだけである。問題は粒子間相互作用のあるポテンシャル由来の項だが、Irving-Kirkwood の式を積分すると、「粒子対の持つビリアルを、観測するスライスにまたがる割合に応じて分配せよ」ということになる。

すなわち、Irving-Kirkwood ゲージでは、粒子が含まれないビンにいる観測者にも、粒子の相互作用からくる圧力を感じる、という解釈を取る。

ここでは二体相互作用の場合を考えたが、三体以上の相互作用があるとかかなり面倒になる。この時にどのように圧力を決めるべきかは未だに議論があるようだ。

参考文献：

- J. H. Irving and J. G. Kirkwood, "The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics", J. Chem. Phys. 18, 817 (1950)
- R. Goetz and R. Lipowsky, "Computer simulations of bilayer membranes: Self-assembly and interfacial tension", J. Chem. Phys. 108, 7397 (1998)



この人↑はこれ↓くらいの圧力を感じる

$$\frac{z_3 - z_2}{q_z^j - q_z^i} \phi_z$$

図 4: Irving-Kirkwood ゲージによる圧力の分配

- K. M. Nakagawa and H. Noguchi, "Nonuniqueness of local stress of three-body potentials in molecular simulations", Phys. Rev. E 94, 053304/1-11 (2016)

## 3. Temperature

### 3.1 Maxwell Distribution

温度とは何であろうか？我々は日常的に「熱い/冷たい」「暑い/寒い」と、温度を感じており、温度という量が自然に存在することに疑問を抱かない。しかし、以前に述べたように分子動力学法における変数は運動量  $p_i$  と座標  $q_i$  のみであるから、この変数の組  $\{p_i, q_i\}$  で温度を定義しなければならない。

広く受け入れられているのは「温度は運動エネルギーに比例する」という事実を利用した定義だ。三次元  $N$  粒子系を考えると、分子動力学法における温度  $T$  は運動エネルギーを  $K$  として

$$T = \frac{2K}{3Nk_B}$$

という量の時間平均で定義される。ただし、 $k_B$  はボルツマン定数である。簡単のため、全ての粒子の質量  $m$  が等しいとすると、運動エネルギー  $K$  の定義は

$$K = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

で与えられる。この量が温度と結びつくのは、運動量がマクスウェル分布に従うことから説明される。すなわち、温度  $T$  の粒子系における運動量分布は、いわゆる Maxwell 分布

$$f(\{p_i\}) \propto \exp\left(-\frac{\sum_i p_i^2}{2mk_B T}\right)$$

に従うことが知られており、ここからいわゆるエネルギー当分配則

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

が導かれる。これを認めれば運動エネルギーと温度が結びつく、というストーリーである。

### 3.2 Canonical Distribution

さて、マクスウェル分布は観測事実であるが、これを別の基本原理から「導く」ことを考えてみよう。

まず、ハミルトニアンを議論の出発点としよう。三次元  $N$  粒子系で、全ての粒子の質量が等しい場合は、以下のようなハミルトニアンになるだろう。

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(\{q_i\})$$

ここで、 $V(\{q_i\})$  は座標にのみ依存するポテンシャル関数とする。さて、 $p_i$  と、 $q_i$  が張る位相空間を  $\Gamma$  としよう。この  $\Gamma$  上に、分布関数  $f(\{p_i, q_i\})$  を定める。これは、位相空間上の点  $\{p_i, q_i\}$  における系の存在確率をあらわす。したがって、分布関数  $f$  は規格化されていなければならない。

$$\int f d\Gamma = 1$$

次に、天下りだが、この分布関数の対数をとったものの平均に  $-k_B$  をかけた量を考え、 $S$  と名前をつけよう。

$$S = -k_B \int f \ln f d\Gamma$$

もちろんこの量はエントロピーであるが、それがどういう量かはよくわからない。さて、なぜだかわからないが、あなたははこの  $S$  という量を最大化したくなった。いま、系のエネルギーが  $E$  であるとしよう。この条件で  $S$  を最大化するには、規格化条件をラグランジュの未定乗数法で扱って、

$$I = \alpha \int f d\Gamma + \int f \ln f d\Gamma$$

の変分をとればよい。計算の便利のために、ラグランジュの未定乗数  $\alpha$  にボルツマン定数を含めている。変分条件  $\delta I = 0$  よりただちに、

$$f = \frac{1}{\Omega}$$

が導かれる。ただし、 $\Omega$  は規格化条件から決まる以下の量である。

$$\Omega = \int \delta(H - E) d\Gamma$$

これは等エネルギー面の面積に他ならない。エネルギー一定条件のもとで  $S$  分布関数が一定になることが導かれた

ミクロカノニカル分布であり、ミクロカノニカルであれば分布関数は一定である、ということに対応している。

ミクロカノニカルでは、エネルギー一定条件を考えたが、これを少し緩めて、エネルギーの期待値一定の条件にしてみよう。

分布関数  $f$  により、この系における物理量の期待値  $\langle A \rangle$  を以下のように定義する。

$$\langle A \rangle \equiv \int A f d\Gamma$$

ハミルトニアン  $H$  の期待値が内部エネルギー  $U$  である。

$$U \equiv \langle H \rangle = \int H f d\Gamma$$

分布関数  $f$  が規格化条件を満たし、内部エネルギー  $U$  が一定である、という条件で  $S$  を最大化することを考える。すると、ラグランジュの未定定数  $\alpha, \beta$  を用いて、

$$I = \alpha \int f d\Gamma + \beta \int H f d\Gamma + \int f \ln f d\Gamma$$

の変分を取ればよい。先ほどと同様、後の便利のために  $\alpha, \beta$  にボルツマン定数を吸収させ、かつ  $S$  に関する条件式に負符号をつけていることに注意 (これが自由エネルギー  $F = U - TS$  になるように、 $S$  の定義の負符号と変分の負符号がキャンセルするように選んでいる)。変分条件  $\delta I = 0$  より、

$$\alpha + \beta H + 1 + \ln f = 0$$

ここからただちに分布関数が

$$f = e^{-(\alpha+1)} e^{-\beta H} d\Gamma$$

となる。規格化条件から

$$e^{\alpha+1} = \int e^{-\beta H} d\Gamma \equiv Z$$

と  $\alpha$  が求まるため、最終的に分布関数は

$$f = Z^{-1} e^{-\beta H}$$

となる。これはボルツマン重みに従う分布、すなわちカノニカル分布に他ならない。

さて、ここで  $S$  をエントロピーだと思ふことにしよう。  $S$  と  $U$  の間に熱力学関係式

$$dS = \frac{dU}{T}$$

が成り立つことを要請すると、残るラグランジュの未定定数  $\beta$  は

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

と、温度と結びつく。このストーリーでは、「まず世の中にはエネルギー  $U$  とエントロピー  $S$  というものが存在し、 $U$  一定の条件で  $S$  を最大化しようとするするとカノニカル分布が導かれ、エネルギーとエントロピーの熱力学関係式を要請すると、ラグランジュの未定定数  $\beta$  が逆温度であることがわかる」という流れになっている。

### 3.3 Generalized Virial Theorem

さて、先程のような温度の導入をすると、運動エネルギー以外にも温度の定義ができることがわかる。

カノニカル分布を持つ系において、ビリアルと呼ばれる量  $p_i \partial_{p_i} H$  を考えてみよう。このビリアルについて、以下の関係が成り立つ。

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{1}{\beta}$$

これは部分積分を使うだけで容易に証明できる。

$$\begin{aligned}
\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle &= Z^{-1} \int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \exp(-\beta H) d\Gamma \\
&= Z^{-1} \int \frac{p_i}{(-\beta)} \frac{\partial}{\partial p_i} (\exp(-\beta H)) d\Gamma \\
&= \frac{Z^{-1}}{\beta} \int \frac{\partial p_i}{\partial p_i} \exp(-\beta H) d\Gamma \\
&= \frac{1}{\beta}
\end{aligned}$$

ここで、ハミルトニアン の定義から

$$p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m}$$

であるから、等分配則

$$\left\langle \frac{p_i}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2\beta}$$

が導かれた。

さて、導出を見ると、 $p_i$  を  $q_i$  に変えても全く同様なことができる。

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = \frac{1}{\beta}$$

運動量のビリアルから定まる温度を **運動温度 (Kinetic Temperature)**、座標から決まる温度を **状態温度 (Configuration Temperature)** と呼んで区別することがある。この二つの温度は、系がカノニカル分布に従う場合、すなわち平衡状態にある場合は一致するが、一般に非平衡状態においては一致しない。

ここまでの議論において、ビリアルの期待値から温度が出てくるのは、要するに分布関数が  $\exp(-\beta H)$  という形をしていることと部分積分を使っているだけなので、さらに一般化することができる。位相空間  $\{p_i, q_i\}$  をまとめて  $\{z_i\}$  と表記しよう。これは運動量と座標をまとめて連番を振ったもの、つまり、

$$\{z_i\} = \{p_1, p_2, \dots, q_1, q_2, \dots\}$$

である。何か適当な量  $B_i$  と、 $\partial_{z_i} H$  との積  $B_i \partial_{z_i} H$  を考える。部分積分により、

$$\left\langle B_i \frac{\partial H}{\partial z_i} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \left\langle \frac{\partial B_i}{\partial z_i} \right\rangle$$

さて、いま位相空間  $\Gamma = \{z_i\}$  中に、ベクトル場  $\vec{B}$  が定義されているとしよう。先ほどの式はそれぞれの座標成分  $z_i$  ごとに成り立つので、全ての成分について和をとると、以下のようにベクトルの形で書くことができる。

$$\langle \vec{B} \cdot \nabla H \rangle = \frac{1}{\beta} \langle \nabla \cdot \vec{B} \rangle$$

この式の左辺を一般化ビリアルと呼ぶ。 $\vec{B}$  が運動量成分しか含まない場合、すなわち

$$\vec{B} = (p_1, p_2, \dots, p_N, 0, \dots, 0)$$

の場合に導かれる温度は運動温度となり、いわゆるエネルギー等分配則を表す。逆に、 $\vec{B}$  が座標成分しか含まない場合は状態温度を導く。

## 4 Numerical Integration

### 4.1 Integration of ODE

何か物理系が、変数の組  $\vec{x} = (x_1, x_2, \dots)$  で記述されているとしよう。この変数が時間に依存しており、その時間微分  $\dot{\vec{x}}$  が、 $\vec{x}$  の関数として書かれている時、この系を力学系 (*Dynamical System*) と呼ぶ。特に、外力がなく、系を記述する変数だけで方程式が閉じている時、この系を自励的 (*autonomous*) と言う。以下、自励的な系のみを扱う。

我々は、時刻  $t = 0$  における系の状態  $\vec{x}(0)$  を指定した時、任意の時刻  $t$  の系の状態  $\vec{x}(t)$  を知りたい。このような問題設定を初期値問題と呼び、数値計算における基本課題となっている。以下、簡単のために一次元系で考えよう。方程式は以下のように表現されている。

$$\frac{dx}{dt} = f(x)$$

これを形式的に積分すると、任意の時刻  $t$  における  $x$  の値は以下のように求めることができる。

$$x(t) = x(0) + \int_0^t f(x) dt$$

さて、右辺の積分は一般には厳密に求積することはできない。そこでなんらかの近似を行うことにしよう。最も簡単な近似は、短い時間  $h$  の間であれば  $f(t)$  はあまり変化しないと思って、定数として扱ってしまうことであろう。

$$x(t+h) = x(t) + \int_t^{t+h} f(x) dt \sim x(t) + f(x)h$$

こうして、 $x(t)$  から  $x(t+h)$  が求まるので、 $t = 0$  から  $h$  刻みで次々と状態を更新していけば、任意の時刻の  $x(t)$  を求めることができる。このような方法を数値積分と呼び、特に今回の積分方法はオイラー法と呼ばれる。

このオイラー法の精度を調べてみよう。 $x(t+h)$  を  $t$  のまわりでテイラー展開してみよう。

$$x(t+h) = x(t) + \dot{x}(t)h + O(h^2)$$

ここで、 $\dot{x} = f(x)$  であったから、

$$x(t+h) = x(t) + f(x)h + O(h^2)$$

オイラー法は、 $h$  に関して一次まで正しい。これを一次精度であると呼ぶ。さて、オイラー法は非常に精度が悪く、数値解が指数関数的に厳密解から離れていくことが知られている。

さて、オイラー法は、本来は時刻  $t$  から  $t+h$  まで時々刻々と変化する微分係数  $f(x)$  を、時刻  $t$  での値で代表させたのだが、さすがにこれは乱暴に過ぎた。そこで、時間刻み  $h$  ではなく、その中点  $h/2$  での時間微分を使うことにしよう。

まず、系を一次のオイラー法で  $h/2$  だけ時刻を進める。すると、その場所  $x_m$  は

$$x_m = x(t) + \frac{f(x)h}{2}$$

となる。この地点での微分係数  $f(x_m)$  を使って、あらためて現在地点  $x(t)$  から  $x(t+h)$  の位置を推定すると、

$$x(t+h) = x(t) + f(x_m)h$$

となる。これは中点法と呼ばれ、二次精度となる。念の為に確認しておこう。 $x(t+h)$  を二次までテイラー展開しよう。

$$\begin{aligned}\ddot{x} &= \frac{df}{dt} \\ &= \frac{df}{dx} \frac{dx}{dt} \\ &= f'(x)f(x)\end{aligned}$$

であることに注意すると、

$$\begin{aligned}x(t+h) &= x(t) + \dot{x}(t)h + \frac{\ddot{x}h^2}{2} + O(h^3) \\ &= x(t) + f(x)h + \frac{f'(x)f(x)h^2}{2} + O(h^3)\end{aligned}$$

となる。また、中点法は、

$$\begin{aligned}x(t+h) &= x(t) + f(x_m)h \\ &= x(t) + f\left(x(t) + \frac{f(x)h}{2}\right)h \\ &= x(t) + f(x)h + \frac{f'(x)f(x)h^2}{2} + O(h^3)\end{aligned}$$

となり、 $x(t+h)$  のテイラー展開と  $h$  の二次まで一致する。ここでは中点を一つだけとったが、これを4点とるのが古典的な Runge-Kutta 法であり、比較の実装が容易で4次精度と精度が高いために広く使われている。

その他、これまでの軌跡を覚えておいて、そこから線形補完して場所を予測し、予測点を使って改めて将来の点を修正する、予測子-修正子法も広く使われている。

## 4.2 Integration of Equations of Motion

### 4.2.1 Euler method

さて、分子動力学法の運動方程式を考えよう。簡単のために一次元系を考える。ハミルトニアン  $H(p, q)$  に支配されている系の運動方程式は以下のように書けるのだった。

$$\begin{aligned}\dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} \\ \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p}\end{aligned}$$

この系は  $(p, q)$  の変数の組で記述されており、ハミルトニアン  $H$  は  $p, q$  の関数であるから、変数の時間微分が自身の関数として表現されている。つまり、ハミルトンの運動方程式も力学系である。力学系であるから、通常の常微分方程式の数値積分法を使うことができる。

いま、系として調和振動子を考えよう。ハミルトニアンは  $H = p^2/2 + q^2/2$  であり、運動方程式は以下のように書ける。

$$\begin{aligned}\dot{p} &= -q \\ \dot{q} &= p\end{aligned}$$

さて、運動方程式における初期値問題とは、ある時刻  $t = 0$  における初期値  $(p(0), q(0))$  から、任意の時刻  $t$  における値  $(p(t), q(t))$  を求めることである。まず、オイラー法を適用してみよう。時刻  $t$  の時の微分係数を使って  $t + h$  の座標を予測するのであるから、

$$\begin{aligned}p(t+h) &= p - qh \\ q(t+h) &= q + ph\end{aligned}$$

と求めることができる。なお、煩雑なので  $p(t)$  や  $q(t)$  は  $p, q$  と記述した。さて、時間非依存なハミルトンの運動方程式は、

$$\dot{H} = \frac{\partial H}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial H}{\partial q} \dot{q} = 0$$

であるから、ハミルトニアンが保存量となる。調和振動子系なら、 $p^2/2 + q^2/2$  が保存されなければならない。計算してみよう。

$$p(t+h)^2 + q(t+h)^2 = (p - qh)^2 + (q + ph)^2 = (1 + h^2)(p^2 + q^2)$$

つまり、時刻  $t$  においてエネルギーが  $p^2 + q^2$  であった系は、1 ステップ後に  $(1 + h^2)$  倍に、 $n$  ステップ進むと  $(1 + h^2)^n$  倍になる。「オイラー法が厳密解から指数関数的にずれる」という意味がわかるであろう。

#### 4.2.2 Velocity Verlet method

さて、調和振動子の運動方程式をオイラー法で数値積分するとエネルギーがあつという間に発散することがわかった。そこで、Runge-Kutta や予測子-修正子法のような高次の数値積分法を使っても良いのだが、より簡便で、かつ非常に安定な数値積分法が発見された。velocity Verlet (VV) 法である。以下の運動方程式を考えよう。

$$\begin{aligned}\dot{p} &= f \\ \dot{q} &= p\end{aligned}$$

簡単のために一次元系で、質量を 1 としている。  $f(q)$  は力であり、ポテンシャル  $V(q)$  によるものなら  $f(q) = -V'(q)$  である。この運動方程式に対して、VV 法は、以下のように構成される。

まず、位置については、二次までテイラー展開する。

$$\begin{aligned}q(t+h) &= q(t) + \dot{q}(t)h + \frac{\ddot{q}(t)h^2}{2} \\ &= q + ph + \frac{fh^2}{2}\end{aligned}$$

ここで、運動方程式では位置の時間微分は速度、速度 (運動量) の時間微分は力であるから、それぞれ既知なのがミソである。

速度も二次まで展開したいが、速度の微分は力であり、力の微分まで計算するのは面倒だ。そこで、差分を工夫する。先程、すでに時刻  $t+h$  における位置  $q(t+h)$  がわかっているのです、その場所における力  $f(t+h)$  を使うことができる。すると、

$$p(t+h) = p + \frac{f(t+h) + f(t)}{2} h$$

と表すことができる。これが二次まで正しいテイラー展開になっていることは容易に確認できるであろう。

さて、このようにして構築された VV 法は、位置に関しても運動量に関しても二次まで正しい展開になっているため、二次精度の数値積分法になっていることが予想される。事実、VV 法は二次精度なのだが、この時間発展を行うとエネルギーが厳密に保存する。

実際に調和振動子系で確認してみよう。VV 法を適用すると

$$\begin{aligned} q(t+h) &= q + ph - \frac{qh^2}{2} \\ &= hp + \left(1 - \frac{h^2}{2}\right) q \\ p(t+h) &= p - \frac{q(t+h) + q(t)}{2} h \\ &= \left(1 - \frac{h^2}{2}\right) p + \left(-h + \frac{h^3}{4}\right) q \end{aligned}$$

エネルギーの保存を確認すると、

$$p(t+h)^2 + q(t+h)^2 = p^2 + q^2$$

となっており、VV 法はステップが進んでもエネルギーが厳密に保存される。実は VV 法は、シンプレクティック積分と呼ばれる手法の一種になっている。シンプレクティック積分は、軌道は厳密解からずれるものの、エネルギーが厳密に保存するために長時間の安定した計算を可能とするため、分子動力学法で広く使われている。

VV 法でエネルギーが保存する理由をもう少し詳しく見てみよう。シミュレーションによる時間発展とは、次の時刻  $t+h$  における  $p(t+h), q(t+h)$  を、時刻  $t$  の座標  $p(t), q(t)$  で表現することである。簡単のため、以下では  $P = p(t+h), Q = q(t+h)$  と表記することになると、時間発展は  $(p, q)$  から  $(P, Q)$  への座標変換とみなすことができる。一般のこの変換は非線形だが、調和振動子の場合にはこの変換が線形となり、行列で表現することができる。

調和振動子にオイラー法を適用した場合を見てみよう。

$$P = p - qh$$

$$Q = q + ph$$

これが変数変換であることが見やすいように行列表示してみよう。

$$\begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} = U(h) \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix}$$

ただし、 $U(h)$  は以下のような行列である。

$$U(h) = \begin{pmatrix} 1 & -h \\ -h & 1 \end{pmatrix}$$

$U(h)$  は、 $(p, q)$  に作用して時間を  $h$  だけ進める行列 (演算子) であるから、時間発展行列 (演算子) になっている。さて、これは式だけ見れば一次変換であるから、その変換の性質は行列  $U(h)$  で決まる。特に重要なのが行列式  $|U(h)|$  である。一次変換において変換行列の行列式は、変換の前後で面積要素の変化率を表すのであった。オイラー法の場合、

$$|U(h)| = 1 + h^2 > 1$$

であるから、この変換が、面積要素を拡大することがわかる。

同様に、VV 法の時間発展行列を行列表現すると、

$$U(h) = \begin{pmatrix} 1 - h^2/2 & h \\ -h + h^3/4 & 1 - h^2/2 \end{pmatrix}$$

となり、明らかに  $|U(h)| = 1$  となる。つまり、この行列による変換は、画像を歪めても、面積要素は保存する。実は、この時間発展行列の行列式が 1 であるということが、エネルギー、すなわちハミルトニアンが厳密に保存することと対応している。調和振動子におけるエネルギー (の 2 倍)  $p^2 + q^2$  は、円の面積に対応する。オイラー法に対応する変換では、面積要素が毎ステップ拡大してしまうため、エネルギーが増えていってしまうが、VV 法に対応する変換では、空間は歪むものの面積要素は保存されるため、エネルギーも保存する、という仕組みになっている。

## 4.3 Symplectic Integrator

### 4.3.1 Matrix Form

VV 法が調和振動子の場合にエネルギーを保存するのは、時間発展を記述する行列の行列式が 1 であることに対応していた。実は、VV 法は「Symplectic Integrator」と呼ばれる手法の一種になっており、Symplectic Integrator は指数分解公式から作られる。

ここでは、まずは調和振動子において指数分解公式から時間発展演算子を構築する様子を見てみよう。

運動方程式は行列の形で

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} &= \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_L \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} \\ &= L \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} \end{aligned}$$

と書ける。ここで  $L$  は時間微分を表す行列だ。これを形式的に積分すると、

$$\begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} = \underbrace{e^{hL}}_{U(h)} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix}$$

つまり、時間微分行列を指数の肩の上に乗せると時間発展行列が得られる。

$$U(h) = \exp(hL)$$

線形代数の講義でやったように、 $L$  を対角化するなどすれば厳密に計算できて、

$$U(h) = \begin{pmatrix} \cos h & \sin h \\ -\sin h & \cos h \end{pmatrix}$$

となる。つまり、調和振動子の時間発展は回転で表すことができる。しかし、一般に時間発展行列 (演算子) は厳密に求めることができないので、なんらかの近似をすることになる。

まず、オイラー法は以下のように近似している。

$$U_E(h) = \begin{pmatrix} 1 & h \\ -h & 1 \end{pmatrix}$$

厳密解と見比べてみて、1 次まで正しい近似になっていることがわかるであろう。

さて、VV 法はこうなっていた。

$$U(h) = \begin{pmatrix} 1 - h^2/2 & h \\ -h + h^3/4 & 1 - h^2/2 \end{pmatrix}$$

VV 法による近似は、テイラー展開の二次まで正しい。ただし、三次の項をうまく付け加えることで、この行列の行列式を 1 にしているのがポイントである。

さて、今回はある行列  $L$  を指数の肩に乗せた  $\exp(hL)$  の表式が厳密に求められたが、そのためには  $L$  を対角化する必要があり、もし対角化できたら問題は解けたと同義である。そこで、 $\exp(ihL)$  を近似することを考えよう。

いま、行列  $L$  が、 $iL = A + B$  と二つの行列の和で書けるとしよう。

一般に  $A$  と  $B$  は非可換であるので、

$$e^{A+B} \neq e^A e^B$$

である。しかし、以下の等式が成り立つことが知られている。

$$e^{A+B} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( e^{A/n} e^{B/n} \right)^n$$

これを Lie-Trotter 公式と言う。この式は  $n$  を無限に飛ばすと厳密だが、それを有限で止めることで、以下のように近似できる。

$$\begin{aligned} \exp(hL) &= \exp(hA) \exp(hB) + O(h^2) \\ \exp(hL) &= \exp(h/2B) \exp(hA) \exp(h/2B) + O(h^3) \end{aligned}$$

これを指数分解公式と呼ぶ。最初の分解が一次、次が二次の公式である。

さて、ここで

$$A^2 = 0, B^2 = 0$$

という性質があったとしよう。すると、これらを指数の肩に乗せても二次以降が消えてしまうので、

$$\exp(hA) = I + hA$$

$$\exp(hB) = I + hB$$

と、厳密に値を求めることができる。ただし、 $I$  は単位行列である。このような分解を利用して数値積分を構成するのがシンプレクティック積分である。

調和振動子の時間微分行列 (リュービル演算子) は

$$L = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

であった。これを

$$\begin{aligned} L &= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}}_A + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_B \\ &= A + B \end{aligned}$$

と分解しよう。明らかに  $A^2 = B^2 = 0$  であるから、

$$\exp(hA) = I + hA$$

$$\exp(hB) = I + hB$$

が成り立つ。さて、まずは一次の指数分解公式

$$e^{h(A+B)} \sim e^{hA} e^{hB}$$

を考えてみよう。これを時刻  $t$  の座標  $(p, q)$  にかけて時刻  $t+h$  の座標  $(P, Q)$  が得られる。つまり、

$$\begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} = e^{hA} e^{hB} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix}$$

である。まずは  $e^{h(B)}$  を考えよう。

$$\begin{aligned} \exp(hB) &= I + hB \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ h & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

であるから、

$$\begin{aligned} e^{hB} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ h & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} p \\ q + ph \end{pmatrix} \end{aligned}$$

つまり、現在の速度  $p$  で位置が等速直線運動をさせたのと同じである。

次に、 $e^{hA}$  をかけよう。

$$\begin{aligned} e^{hA} \begin{pmatrix} p \\ q + ph \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & -h \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ q + ph \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} (1 - h^2)p - hq \\ q + ph \end{pmatrix} \end{aligned}$$

行列の形からわかるように、これは運動量しか更新しない。以上の時間発展をまとめると、

$$\begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 - h^2 & -h \\ h & 1 \end{pmatrix}}_{\tilde{U}_1(h)} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix}$$

となり、近似された時間発展行列  $\tilde{U}_1(h)$  は

$$\tilde{U}_1(h) = \begin{pmatrix} 1 - h^2 & -h \\ h & 1 \end{pmatrix}$$

となる。 $|\tilde{U}_1(h)| = 1$  となっているのがわかるであろう。

このように

- 最初に  $q$  だけオイラー法で更新する
- 次に 更新した位置を使って  $p$  をオイラー法で更新する

として時間積分を構築すると、オイラー法を適用したつもりが、一次のシンプレクティック積分になる (個人的に「なんちゃってオイラー法」と呼んでいる)。正しいオイラー法は

- 最初に  $q$  だけオイラー法で更新する
- 次に 更新する前の位置を使って  $p$  をオイラー法で更新する

と、更新前の  $q$  を覚えておかなければならない。

さて、指数分解公式がシンプレクティック積分を作る様子を見てみよう。もともと、時間発展行列は、時間微分行列  $L$  を指数の肩に乗せたものであり、シンプレクティック性とはその行列式が 1 となること、つまり

$$|e^{hL}| = 1$$

を満たすことであった。さて、指数分解公式は時間微分行列  $L$  を  $A^2 = B^2 = 0$  を満たすように  $L = A + B$  と分解し、それを使って  $\exp(hA)$  と  $\exp(hB)$  を組み合わせて時間発展行列を作る。ここで、 $A^2 = 0$  であるから、

$$\exp(hA) = I + hA$$

さて、行列  $A$  は

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

という形であったから、

$$1 + hA = \begin{pmatrix} 1 & -h \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

明らかに

$$|\exp(hA)| = |I + hA| = 1$$

と、行列式 1 になることがわかるであろう。

念の為、一般的に  $A^2 = 0$  なら  $|\exp(hA)| = 1$  であることを証明しておこう。

まず、 $X^n = 0$  と、べき乗してゼロになる行列を冪零行列と言う。冪零行列の固有値は全て 0 である。なぜなら固有値  $\lambda$  と固有ベクトル  $v$  には  $Xv = \lambda v$  の関係があるが、 $X^n v = \lambda^n v$  であり、 $X^n = 0$  であるから  $\lambda^n = 0$ 、したがって  $\lambda = 0$  である。さて、ある行列  $X$  の行列式  $|X|$  は、固有値の積である。つまり、 $X$  の固有値を  $\lambda_i$  とすると、

$$|X| = \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_N$$

また、行列指数関数  $e^X$  の固有値は、固有値を指数の肩に乗せたものだ。したがって

$$|e^X| = e^{\lambda_1} e^{\lambda_2} \cdots e^{\lambda_N}$$

$A^2 = 0$  であるから  $A$  は冪零行列であり、冪零行列の固有値は全てゼロであるから、

$$|\exp(hA)| = |\exp(A)|^h = 1^h = 1$$

以上で  $A^2 = 0$  なら  $|\exp(hA)| = 1$  が証明された。  $B$  も同様である。

行列の積の行列式は、行列式の積になるから、 $e^A$  と  $e^B$  の積で作られる行列はかならず行列式が 1 となる。つまり、変換の面積要素が保存される。これが指数分解公式がシンプレクティック積分を作る理由となる。

以上を行列の言葉でまとめておこう。

- ハミルトンの運動方程式に対応する時間微分行列  $L$  は歪エルミート行列となる (これを嫌って、通常は時間微分演算子を  $iL$  として、 $L$  をエルミートに取る)

- 時間発展行列  $U = e^L$  は、歪エルミート行列  $L$  を指数関数の肩に乗せたものなので、ユニタリ行列になる
- ユニタリ行列の行列式は 1 となる。
- 行列式が 1 となる行列による変換は、面積要素を保存する。これによりエネルギーが保存する。
- 指数分解公式は、時間微分行列  $L$  を冪零行列の和  $A + B$  で表し、時間発展演算子を冪零行列を指数の肩に乗せたもので表現する方法である。
- 冪零行列を指数の肩に乗せると行列式が 1 となるので、 $|\exp(hA)| = |\exp(hB)| = 1$  である。以上からこの積で作られた行列の行列式が 1 となり、時間発展がシンプレクティックとなる

### 4.3.2 Liouville Operator

調和振動子の場合、時間微分演算子、時間発展演算子が行列で書けた。しかし、一般に時刻  $t$  の座標  $(p, q)$  から時刻  $t + h$  の座標  $(P, Q)$  への写像は非線形となり、それぞれの演算子が行列では書けない。この場合の指数分解公式と、シンプレクティック性について見てみよう。

一般の時間微分演算子を考える。

$$\begin{pmatrix} \dot{p} \\ \dot{q} \end{pmatrix} = iL \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix}$$

ここに現れる演算子  $iL$  を、Liouville Operator と呼ぶ。ハミルトンの運動方程式におけるリュービル演算子は以下のように書ける。

$$i\mathcal{L} = \underbrace{\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q}}_{i\mathcal{L}_K} + \underbrace{\left(-\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p}\right)}_{i\mathcal{L}_V}$$

これを見て

$$i\mathcal{L} = i\mathcal{L}_K + i\mathcal{L}_V$$

という分解を自然に思いつくであろう。さて、いまハミルトニアンが以下の様に、運動量だけに依存する項  $K$  と座標だけに依存する項  $V$  の和で書けていたとする。

$$H(p, q) = K(p) + V(q)$$

ただし、 $K(p) = p^2/2m$  である。これを自然ハミルトニアンと呼ぶ。この場合、先程分解した二つの演算子が以下ようになる。

$$i\mathcal{L}_K = \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} = \frac{\partial K}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q}$$

$$i\mathcal{L}_V = -\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} = -\frac{\partial V}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p}$$

ここで、 $\partial_q$  の係数が  $p$  のみに依存し、 $\partial_p$  の係数が  $q$  のみに依存することに注意。さて、この演算子を  $p$  や  $q$  に演算してみよう。

まず  $i\mathcal{L}_K$  を  $p$  にかけて、 $\partial_q$  で消えるのでゼロである。  $q$  にかけて、

$$i\mathcal{L}_K q = \frac{\partial K}{\partial p} \frac{\partial q}{\partial q} = \frac{\partial K}{\partial p}$$

$K$  は  $p$  のみの関数であるから、さらに  $q$  で偏微分するとゼロになる。従って

$$(i\mathcal{L}_K)^2 q = 0$$

全く同様に、

$$(i\mathcal{L}_V)^2 p = 0$$

ここから、この演算子を指数関数の肩に乗せたものを  $p$  や  $q$  に演算した結果を厳密に計算することができる。

$$\begin{aligned} e^{ih\mathcal{L}_K} p &= 0 \\ e^{ih\mathcal{L}_K} q &= q + h \underbrace{\frac{\partial K}{\partial p}}_v \\ e^{ih\mathcal{L}_V} q &= 0 \\ e^{ih\mathcal{L}_V} p &= p - h \underbrace{\frac{\partial V}{\partial q}}_f \end{aligned}$$

ここで、 $\partial_p K = p/m = v$  は速度、 $\partial_q V = V'(q) = f$  は力であるから、それぞれ「時間  $h$  の間等速直線運動をした時の座標の変化」「時間  $h$  の間、力  $f$  を受け続けた運動量の変化」を表している。あとは全く同様に指数分解公式を用いることで、数値積分法を構築できる。

一次のシンプレクティック積分法であれば、

$$e^{ih\mathcal{L}} \sim e^{ih\mathcal{L}_V} e^{ih\mathcal{L}_K}$$

と分解できるので、

$$\begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} = e^{ih\mathcal{L}_V} e^{ih\mathcal{L}_K} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix}$$

を計算すれば良い。これは、

- 最初に現在の速度で時間  $h$  だけ等速直線運動をさせて
- 次に、更新された座標を使って計算される力が  $h$  だけ持続した時の力積により運動量を変化させる

というアルゴリズムになっている。

次に、二次の分解公式を考えよう。これは

$$e^{ih\mathcal{L}} \sim e^{ih\mathcal{L}_V/2} e^{ih\mathcal{L}_K} e^{ih\mathcal{L}_V/2}$$

と分解する方法だ。対応する数値積分アルゴリズムは

1. 最初に現在の力が  $h$  だけ持続した時の力積により運動量を変化させ
2. 次に更新された運動量で時間  $h$  だけ等速直線運動をさせ、
3. 最後に更新された座標における力が  $h/2$  だけ持続した場合の力積変化を計算する

というアルゴリズムになっている。指数分解公式を使うというと難しく感じるが、要するに座標と運動量を更新する際、どちらかが止まっている (定数である) と思って、片方を更新するのを繰り返しているだけである。

### 4.3.3. Symplecity of Velocity Verlet Algorithm

では、最後に VV 法が二次のシンプレクティック積分になっていることを示そう。自然ハミルトニアン

$$H = p^2 + V(q)$$

を考える。簡単のため、質量を 1 としている。

二次のシンプレクティック積分のアルゴリズムは

1. 最初に現在の力が  $h$  だけ持続した時の力積により運動量を変化させ
2. 次に更新された運動量で時間  $h$  だけ等速直線運動をさせ、
3. 最後に更新された座標における力が  $h/2$  だけ持続した場合の力積変化を計算する

となっていた。時刻  $t$  において、座標が  $(p, q)$  であったとしよう。このアルゴリズムにより更新された時刻  $t+h$  における座標を  $(P, Q)$  とする。

まず、現在かかっている力が  $h/2$  だけ持続したとして運動量を変化させる

$$p(t+h/2) = p + \frac{f(t)h}{2}$$

次に、更新された運動量で時間  $h$  だけ等速直線運動をさせる。

$$Q = q + p(t+h/2)h$$

最後に、更新された座標  $Q$  における力が  $h/2$  だけ持続した場合の運動量変化を考える。

$$P = p(t+h/2) + \frac{f(t+h)h}{2}$$

以上で、 $(p, q)$  から  $(P, Q)$  への写像、すなわち時間積分が完成した。  $p(t+h/2)$  を消去すると、

$$\begin{aligned} Q &= q + ph + \frac{fh^2}{2} \\ P &= p + \frac{f(t) + f(t+h)}{2}h \end{aligned}$$

これは、VV 法に他ならない。

先程、二次の指数分解公式として

$$e^{ih\mathcal{L}} \sim e^{ih\mathcal{L}_V/2} e^{ih\mathcal{L}_K} e^{ih\mathcal{L}_V/2}$$

を考えた。この分解を逆にして、

$$e^{ih\mathcal{L}} \sim e^{ih\mathcal{L}_K/2} e^{ih\mathcal{L}_V} e^{ih\mathcal{L}_K/2}$$

とすると、数値積分法として

1. まず  $h/2$  だけ等速直線運動をさせる
2. 現在の力が  $h$  だけ持続したとして運動量を変化させる
3. 最後に更新された運動量で  $h/2$  だけ等速直線運動をさせる

というステップを繰り返すアルゴリズムが構築できる。このステップを繰り返すと、同じ速度で座標を  $h/2$  の時間だけ二回更新するのが無駄である。そこで、

1.  $h$  だけ等速直線運動をさせる
2. 現在の力が  $h$  だけ持続したとして運動量を変化させる

というステップを繰り返しつつ、もし座標の情報が欲しい場合は時刻を  $h/2$  だけずらす、という方法が考えられた。これは座標と運動量が時間  $h/2$  だけずれて交互に更新されるように見えることから Leap-frog 法と呼ばれる。

やっている計算は一次のシンプレクティック積分と変わらないのだが、観測のタイミングが異なると二次になるのが面白い点である。

## 5. Nose-Hoover Method

### 5.1 Temperature Control

熱力学における自然な変数には、内部エネルギーや圧力、体積、温度やエントロピーなどがある。これらの変数は示量性の量と示強性の量にわけることができる。さて、「お互いにかけてエネルギーになる示量性の量と示強性の量の組」は共役な量と呼ばれる。

例えば体積  $V$  と圧力  $P$ 、エントロピー  $S$  と温度  $T$ 、粒子数  $N$  と化学ポテンシャル  $\mu$  が互いに共役であり、それぞれ前者が示量性、後者が示強性の量である。

さて、世の中の量は「a priori」に認める量と、その量から導かれる量の二種類があるのであった。我々は一般に示量性の量を a priori に認めることが多い。例えば「長さ」は知っているものとするから、体積  $V$  は a priori に認め、共役な量である圧力  $P$  はそこから導かれる量とする。個数  $N$  も基本的な量として、相方である化学ポテンシャル  $\mu$  はそこから定義される量である。

分子動力学法では、示強性の量を制御したい場合がある。先ほど、圧力  $P$  を制御するのに、共役な量の相方である体積  $V$  をコントロールした。これはわかりやすい。

では、温度  $T$  を制御するにはどうすればよいだろうか？ 圧力制御からの類推では、エントロピーをコントロールすることになるが、エントロピーとはどうやってコントロールすればよいのだろうか。そもそもエントロピーと温度、どちらが基本的な量であり、どちらを従属的な量であろうか？ この問いへの回答は筆者の能力を超える。ここでは「両方の立場があり得る」とだけコメントしておく。例えば田崎さんの熱力学の教科書は温度を基本的な量に取ってエントロピーを導く形式であり、清水さんの教科書はエントロピーを基本的な量に取って温度を導く形式である。

いずれにせよ、「温度の制御」は、何を制御した結果が温度が制御されているのか、あまり自明でないことは指摘しておきたい。

さて、熱力学、統計力学などで、系のサイズが大きくなると、ミクロカノニカルとカノニカルとの差が小さくなることを学んだであろう。従って、もし事前に所望の温度  $T$  に対応する全エネルギーの期待値  $\langle H \rangle_T$  がわかっていたなら、エネルギー  $E = \langle H \rangle_T$  を与えて時間発展させれば、所望の温度における物理量の期待値が得られる。

しかし、そのためには、任意の温度におけるエネルギーの期待値がわかっていなければならない。

温度とエネルギーの関係は、比熱 (specific heat)  $C$  を用いて

$$C = \frac{\partial E}{\partial T}$$

で表される。したがって、温度  $T$  における全系のエネルギー  $E$  は、

$$E = \langle H \rangle = \int_0^T C dT$$

で与えられる。

さて、エネルギーの期待値は分配関数  $Z$  を用いて

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

で与えられる。すなわち、比熱の温度依存性  $C(T)$  がわかる、ということは、その系の分配関数  $Z(T)$  がわかる、ということと同義である。分配関数がかかるということは、その問題が解けているということになる。

もちろん、通常は分配関数をあらかじめ求めることは困難であるから、比熱の温度依存性もシミュレーションを行う前にはわからない。従って、ある温度  $T$  におけるエネルギーの期待値も事前にはわからないために、温度制御が必要になるのである。

これまで、多くの温度制御法が提案されてきた。

- Velocity Scaling
- Gaussian Thermostat
- Berendsen Thermostat
- Nose-Hoover Thermostat
- Langevin Thermostat

このうち、現在でも広く用いられているのは Berendsen、Nose-Hoover、そして Langevin であろう。以下では、Nose-Hoover 法について説明する。

## 5.2 Nose-Hoover Method

### 5.2.1 Nose's Hamiltonian to Nose-Hoover Method

Andersen の方法では、系のサイズパラメタをスケールすることで圧力を制御した。同様に、能勢は時間をスケールすることで温度を制御する方法を考案した。

能勢のハミルトニアンは以下で与えられる。

$$H_{\text{Nose}} = H(p/s, q) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{\ln s}{\beta}$$

運動方程式は以下の通り。後で時間のスケールをする都合上、時間微分を陽に書いている。

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} &= \frac{1}{s} \partial_1 H(p/s, q) \\ \frac{dp}{dt} &= -\frac{\partial H(p/s, q)}{\partial q} \\ \frac{dp_s}{dt} &= \frac{p}{s^2} \partial_1 H(p/s, q) - \frac{1}{s\beta} \\ \frac{ds}{dt} &= \frac{p_s}{Q} \end{aligned}$$

ただし、 $\partial_1$  は多変数関数の一つ目の変数に関する微分という意味である。

能勢の方法は、スケール変換された現実の系が指定温度のカノニカル分布に従うというものだが、時間のスケールが煩雑であった。そこで、Hoover は Nose の運動方程式を変形し、簡単な形にした。

ここで、 $p/s = p'$ 、 $dt' = dt/s$  という変換を考える。

まず、 $q$  について、 $p/s = p'$  を考えると、

$$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{s} \frac{\partial H}{\partial p'}$$

時間を  $t$  から  $t'$  に変えると、

$$\frac{dq}{dt'} = \frac{\partial H}{\partial p'}$$

次に、 $p' = p/s$  について考えてみよう。 $p'$  を時間微分すると、

$$\begin{aligned}\frac{dp'}{dt} &= \frac{1}{s} \frac{dp}{dt} - \frac{p}{s^2} \frac{ds}{dt} \\ &= -\frac{1}{s} \frac{\partial H}{\partial q} - \frac{p'}{s} \frac{p_s}{Q}\end{aligned}$$

時間を  $t$  から  $t'$  に変えると、

$$\frac{dp'}{dt'} = -\frac{\partial H}{\partial q} - p'\zeta$$

ただし  $\zeta = p_s/Q$  である。

次に、 $\zeta$  の時間微分を考えよう。

$$\begin{aligned}\frac{d\zeta}{dt} &= \frac{1}{Q} \frac{dp_s}{dt} \\ &= \frac{1}{Q} \left( \frac{p}{s^2} \partial_1 H(p/s, q) - \frac{1}{s\beta} \right) \\ &= \frac{1}{Qs} \left( p' \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{1}{\beta} \right)\end{aligned}$$

時間を  $t$  から  $t'$  に変えると、

$$\frac{d\zeta}{dt'} = \frac{1}{Q} \left( p' \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{1}{\beta} \right)$$

さて、あらためて  $t', p'$  を  $t, p$  と表記すると、運動方程式は

$$\begin{aligned}\dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial q} \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial p} - p\zeta \\ \dot{\zeta} &= \frac{1}{Q} \left( p \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{1}{\beta} \right)\end{aligned}$$

となり、これを Nose-Hoover 法と呼ぶ。この方程式が定常状態として指定の温度のカノニカル分布を持つことは後で証明する。

### 5.2.2 Nose's Conserved Quantity

先程の運動方程式は  $(p, q, \zeta)$  で閉じてしまい、 $s$  に関する式が含まれていなかった。これについて見てみよう。

もともと能勢のハミルトニアンはこのような形であった。

$$H_{\text{Nose}} = H(p/s, q) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{\ln s}{\beta}$$

この、最後の  $\ln s/\beta$  を改めて  $\eta$  と定義しよう。  $\eta$  の時間微分は

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dt} &= \frac{1}{\beta s} \frac{ds}{dt} \\ &= \frac{1}{\beta s} \frac{p_s}{Q} \\ &= \frac{\zeta}{\beta s} \end{aligned}$$

さらに  $t$  から  $t'$  に移ると

$$\frac{d\eta}{dt'} = \frac{\zeta}{\beta}$$

これも含めれば運動方程式は、

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial q} \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial p} - p\zeta \\ \dot{\zeta} &= \frac{1}{Q} \left( p \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{1}{\beta} \right) \\ \dot{\eta} &= \frac{\zeta}{\beta} \end{aligned}$$

となる。  $(p, q, \zeta)$  で運動方程式が閉じているので、  $\eta$  の時間発展を計算する必要は無いが、  $\eta$  まで考えると、もともとの能勢のハミルトニアン

$$H_{\text{Nose}} = H(p/s, q) + \frac{p_s^2}{2Q} + \eta$$

が時間不変量になっていることがわかる。もともと能勢の方法では、ハミルトンの運動方程式に従うために、能勢のハミルトニアンが保存量となっていたのだが、変数変換を行ってハミルトンの運動方程式でなくなった今でも、これは時間不変量のままとされている。この量を能勢の保存量、もしくは Nose-Hoover 保存量と呼ぶことがある。

$\eta$  そのものは時間発展には不必要だが、Nose-Hoover 保存量を見ることで時間発展の精度を確認するために計算される場合がある。

### 5.2.3 Different way to derive Nose-Hoover method

先程は能勢のハミルトニアンから導出された運動方程式を、変数変換することで Nose-Hoover 法が導出された。以下では逆に、「定常状態として指定の温度のカノニカル分布が実現するとしたら、運動方程式はどのような形でなければならないか」を考えてみよう。以下、簡単のために一自由度系を考える。

今、カノニカル分布を実現したいハミルトニアン  $H_0(p, q)$  があるとする。実現したい分布は

$$f(p, q) \sim \exp(-\beta H)$$

である。ただし、 $\beta = 1/kT$  は逆温度である。この位相空間は  $(p, q)$  で張られている。

さて、この分布を直接実現するのは難しそうなので、自由度  $\zeta$  を追加し、拡大された位相空間  $(p, q, \zeta)$  を考える。この空間で、 $\zeta$  も含めたカノニカル分布

$$f_{\text{ex}}(p, q, \zeta) \sim \exp(-\beta H) \exp\left(-\beta \frac{Q\zeta^2}{2}\right)$$

を考えよう。 $Q$  の意味は後述する。もしこの分布が実現されたなら、 $\zeta$  に関して積分してしまうことで、所望の分布  $f$  を得ることができる。

$$f_0 = \int_{-\infty}^{\infty} f_{\text{ex}} d\zeta \sim \exp(-\beta H)$$

さて、拡大された位相空間  $(p, q, \zeta)$  に、先程の分布関数  $f$  を定常状態に持つような運動方程式を導入したい。ハミルトンの運動方程式の場合には「作用を最小化する」という変分原理から運動方程式が導けたが、温度制御された系にはそのような変分原理は存在しないので、適当に決めることになる。

とりあえずハミルトニアン<sup>1</sup>の運動方程式をなるべく修正しない方向で検討しよう。温度制御のため、運動量  $p$  と追加自由度  $\zeta$  の相互作用は必要であろう。そこで、以下のような運動方程式を考えてみる。

$$\begin{aligned}\dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} - \phi_p(p, \zeta) \\ \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p} \\ \dot{\zeta} &= \phi_\zeta(p, q, \zeta)\end{aligned}$$

我々の目標は、このダイナミクスが拡張された空間でのカノニカル分布  $f_{\text{ex}}$  を定常状態に保つように  $\phi_p$  や  $\phi_\zeta$  を決めることである。

いま、位相空間が  $\Gamma = (p, q, \zeta)$  で張られており、そこに速度場  $\dot{\Gamma} = (\dot{p}, \dot{q}, \dot{\zeta})$  が定義されているとしよう。この空間の分布関数  $f_{\text{ex}}$  を考えると、分布関数と速度場の積  $\dot{\Gamma} f_{\text{ex}}$  が流れ場  $J$  となる。確率の保存則から、分布関数は以下の連続の式を満たす。

$$\frac{\partial f_{\text{ex}}}{\partial t} = -\text{div} \underbrace{J}_{\dot{\Gamma} f_{\text{ex}}}$$

もし  $f_{\text{ex}}$  が定常状態なら時間微分がゼロとなるので、

$$\text{div}(\dot{\Gamma} f_{\text{ex}}) = \frac{\partial}{\partial p}(\dot{p} f_{\text{ex}}) + \frac{\partial}{\partial q}(\dot{q} f_{\text{ex}}) + \frac{\partial}{\partial \zeta}(\dot{\zeta} f_{\text{ex}}) = 0$$

ここで、

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_{\text{ex}}}{\partial p} &= -\beta \frac{\partial H}{\partial p} f_{\text{ex}} \\ \frac{\partial f_{\text{ex}}}{\partial q} &= -\beta \frac{\partial H}{\partial q} f_{\text{ex}} \\ \frac{\partial f_{\text{ex}}}{\partial \zeta} &= -\beta Q \zeta f_{\text{ex}}\end{aligned}$$

であることに注意して、一つ一つ愚直に計算していくと、

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial p}(\dot{p}f_{\text{ex}}) &= \left( -\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} - \frac{\partial \phi_p}{\partial p} + \beta \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} + \beta \frac{\partial H}{\partial p} \phi_p \right) f_{\text{ex}} \\ \frac{\partial}{\partial q}(\dot{q}f_{\text{ex}}) &= \left( \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} - \beta \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} \right) f_{\text{ex}} \\ \frac{\partial}{\partial \zeta}(\dot{\zeta}f_{\text{ex}}) &= \left( \frac{\partial \phi_\zeta}{\partial \zeta} - \beta Q \zeta \phi_\zeta \right) f_{\text{ex}}\end{aligned}$$

となる。整理すると、

$$-\frac{\partial \phi_p}{\partial p} + \beta \frac{\partial H}{\partial p} \phi_p + \frac{\partial \phi_\zeta}{\partial \zeta} - \beta Q \zeta \phi_\zeta = 0$$

が満たされなければならない。ここで、ハミルトンの運動方程式由来の項が消えていることに注意しよう。ハミルトンの運動方程式が作る流れは非圧縮であるので、圧縮性流れに寄与しない。

さて、逆に上式が満たされれば、どのような  $\phi_p, \phi_\zeta$  を与えようとも、カノニカル分布が定常状態に持つような運動方程式を作ることができる。

まず、簡単のために  $\phi_\zeta$  が  $\zeta$  に依存しないとしよう。すると

$$\frac{\partial \phi_\zeta}{\partial \zeta} = 0$$

となる。次に、 $p$  と  $q$  の相互作用を決める  $\phi_p$  について、 $p$  と  $q$  を含む最も簡単な非線形関数である  $pq$  としてしまおう。すると、満たすべき式は、

$$-\zeta + \zeta \beta p \frac{\partial H}{\partial p} - \beta Q \zeta \phi_\zeta = 0$$

となる。 $\phi_\zeta$  について解くと、

$$\phi_\zeta = \frac{1}{Q} \left( p \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{1}{\beta} \right)$$

以上から、運動方程式は

$$\begin{aligned}\dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} - p\zeta \\ \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p} \\ \dot{\zeta} &= \frac{1}{Q} \left( p \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{1}{\beta} \right)\end{aligned}$$

これは Nose-Hoover 法にほかならない。要するに Nose-Hoover 法とは、

- 系に一つ自由度  $\zeta$  を追加し、
- 自由度を追加した世界でのカノニカル分布を実現するように運動方程式を修正したもの

に過ぎない。そこになんらかの物理的な意味を認めるかどうかは、研究者の間で意見が別れている。

### 5.2.4 Nose-Hoover Conserved Quantity

さて、Nose-Hoover 法には、Nose のハミルトニアンに由来する保存量がある。この量を知らないものとして、導出してみよう。

まず、Nose-Hoover 法が実現する、拡張された空間におけるカノニカル分布は以下のように書かれる。

$$f_{\text{ex}}(p, q, \zeta) \sim \exp(-\beta H) \exp\left(-\beta \frac{Q\zeta^2}{2}\right)$$

ここで  $H$  は、もともと我々がカノニカル分布を実現したいハミルトニアンであった。さて、これを見ると、拡張されたハミルトニアン

$$H_{\text{ex}} = H + \frac{Q\zeta^2}{2}$$

に対するカノニカル分布に見える。そこで、この拡張されたハミルトニアンの時間微分を計算してみよう。

$$\begin{aligned} \dot{H}_{\text{ex}} &= \dot{H} + Q\zeta\dot{\zeta} \\ &= \frac{\partial H}{\partial p}\dot{p} + \frac{\partial H}{\partial q}\dot{q} + \zeta\left(p\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{1}{\beta}\right) \\ &= -p\zeta\frac{\partial H}{\partial p} + p\zeta\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\zeta}{\beta} \\ &= -\frac{\zeta}{\beta} \end{aligned}$$

ほとんどの項がキャンセルするのだが、最後に少しゴミが残る。そこで、時間微分がこのゴミとキャンセルするような新たな自由度  $\eta$  を導入しよう。

$$\dot{\eta} = \frac{\zeta}{\beta}$$

定義から自明だが、 $H_{\text{ex}} + \eta$  は時間保存量となる。これは、Nose-Hoover 保存量と一致する。能勢のハミルトニアンから Nose-Hoover 法を導出した時には、Nose-Hoover 保存量は能勢のハミルトニアン由来という意味があったが、「分布関数がカノニカル分布になるべし」という立場から Nose-Hoover 法を導くと、拡張されたハミルトニアンの時間微分のゴミをキャンセルしただけのように見える。その物理的解釈については読者に委ねる。

### 5.3 Problems on Nose-Hoover method

Nose-Hoover 法は実装が容易であり、他の熱浴 (例えば Velocity Scaling 法や Berendsen の方法) と違って厳密にカノニカル分布を定常状態に持つことから広く使われている。しかし、Nose-Hoover 法で温度制御された系が、意図する状態にならない場合がある。広く知られているのは調和振動子に Nose-Hoover 法を適用するとエルゴード性が破れる例だが、他にもいくつか問題がある。以下では Nose-Hoover 法を使う上での注意点について述べる。

### 5.3.1 Ergodicity of the Nose-Hoover Method

Nose-Hoover 法が保証するのは「位相空間をボルツマン重みに比例して走る」ということだけである。さらに「軌道が位相空間をくまなく走る」という条件が満たされて初めて、定常状態が指定温度のカノニカル分布となる。この条件をエルゴード性と呼ぶ。

エルゴード性の定義は難しい。一般的には、時間平均とアンサンブル平均が等しいことを持ってエルゴード的であると定義する。逆に、時間平均とアンサンブル平均が一致しない場合、「エルゴード性が破れている」と表現する。厳密さを犠牲にした表現をすれば、力学系において「長時間極限で到達可能性のある領域全てに到達可能」であればエルゴード的、そうでなければ非エルゴード的と呼ぶ。

さて、Nose-Hoover 法は条件によってはエルゴード性を失うことが知られている。以下では、エルゴード性を失うとはどういうことか、エルゴード性はなぜ失われるか、どうすればエルゴード性を回復するかを見てみよう。

一次元調和振動子系に Nose-Hoover 法を適用してみよう。質量を 1、目標温度を 1 とすると、運動方程式は以下ようになる。

$$\begin{aligned}\dot{p} &= -q - p\zeta \\ \dot{q} &= p \\ \dot{\zeta} &= \frac{1}{Q}(p^2 - 1)\end{aligned}$$

さて、この運動方程式が、 $(p, q, \zeta)$  空間でどのような流れを作っているか見てみよう。

まず、ハミルトンの運動方程式由来の流れは以下の通り。

$$\begin{aligned}\dot{p} &= -q \\ \dot{q} &= p\end{aligned}$$

この系は  $C = p^2 + q^2$ 、すなわち原点を中心とした円軌道を時間不変量に持つ。従って、この運動方程式は  $(p, q)$  空間において、原点を中心として反時計回りに回転する流れを作っている。

Nose-Hoover 法として追加された流れ場は以下の通り。

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dt} &= -p\zeta \\ \frac{d\zeta}{dt} &= \frac{1}{Q}(p^2 - 1)\end{aligned}$$

よく見ると、この微分方程式は変数分離形になっているために求積できる。

$$\begin{aligned}\frac{dp}{d\zeta} &= \frac{Qp\zeta}{(p^2 - 1)} \\ \left(p - \frac{1}{p}\right) dp &= -Q\zeta d\zeta\end{aligned}$$

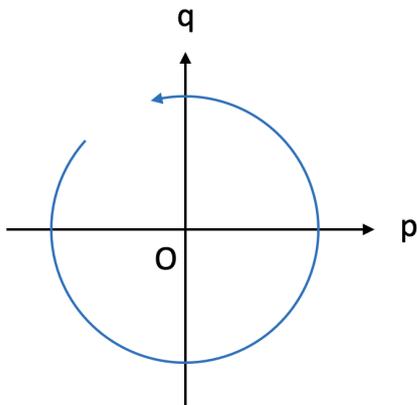
ここから、以下の時間不変量を得る。

$$C = \frac{p^2}{2} - \ln p + \frac{Q\zeta^2}{2}$$

これは  $(p, \zeta)$  空間において閉曲線を作っており、先程の運動方程式はその閉曲線上を走る、やはり回転する流れを作っている。

以上をまとめると、調和振動子+Nose-Hoover 系は位相空間に以下のような流れ場を作っている。

ハミルトンの運動方程式由来の流れ



熱浴由来の流れ

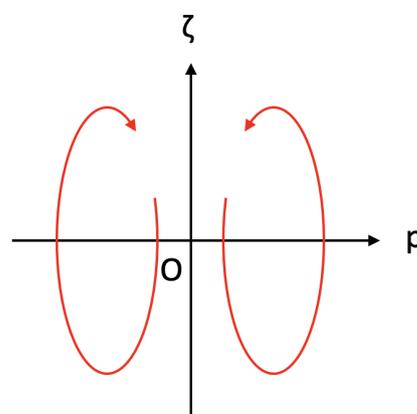


図 1: 調和振動子+Nose-Hoover 法の流れ

さて、調和振動子系のハミルトニアンは  $H = p^2/2 + q^2/2$  である。この系においてカノニカル分布が実現するとは、分布関数  $f(p, q)$  が、ボルツマン重み

$$f \sim \exp(-\beta H)$$

に従うことだ。ここで、エネルギーが高ければ高いほど、その分布の実現確率は指数関数的に低くなるが、ゼロではないことに注意したい。これから、調和振動子系に Nose-Hoover 法を適用すると、系に非自明な保存量が構築され、その結果としてエネルギーに下限、上限ができるためにカノニカル分布が実現しないことを示す。

まず、 $(p, q)$  空間において回転しているので、極座標を取るのが自然であろう。以下のように  $(p, q)$  から  $(r, \zeta)$  に変数変換する。

$$p = r \cos \theta$$

$$q = r \sin \theta$$

ここから  $(r, \zeta, \zeta)$  の運動方程式を導こう。

まず、 $r^2/2 = p^2/2 + q^2/2$  であるから、両辺を時間で微分すると、

$$\begin{aligned} r\dot{r} &= p\dot{p} + q\dot{q} \\ &= p(-q - p\zeta) + pq \\ &= -p^2\zeta \\ &= -r^2\zeta \cos^2 \theta \end{aligned}$$

以上から、

$$\dot{r} = -r\zeta \cos^2 \theta$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q}(r^2 \cos^2 \theta - 1)$$

ここで、 $Q$  が十分に大きい場合、 $r, \zeta$  の運動は  $\theta$  に比べて非常に遅くなるであろう。そこで、 $\theta$  について平均を取る (断熱近似)。

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{r\zeta}{2}$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left( \frac{r^2}{2} - 1 \right)$$

これは  $r, \zeta$  に関して変数分離形になっている。

$$\frac{dr}{d\zeta} = -\frac{r\zeta}{2} \frac{Q}{(r^2/2 - 1)}$$

$$\left( \frac{r}{2} - \frac{1}{r} \right) dr = -\frac{Q\zeta}{2} d\zeta$$

ここから直ちに以下の時間不変量 (第一積分) を得る。

$$C = r^2 - \ln r + Q\zeta^2$$

さて、 $Q\zeta^2$  はゼロより大きいので、

$$r^2 - \ln r \leq C$$

ここで  $r^2 - \ln r$  は  $r \rightarrow 0$  もしくは  $r \rightarrow \infty$  で無限大となり、その間に最小値を取るような下に凸な関数である。それがあある閾値以下に制限されているということは、 $r$  のとり得る値に下限と上限が存在する、ということの意味する。

もともと  $H = r^2/2$  であったから、これはエネルギーに非自明な下限と上限が設けられた、すなわち軌道が位相空間全体を埋め尽くさず、結果としてエルゴード性を失うことがわかる。

ここでは  $Q$  が大きいとして断熱近似を行ったが、実際にやってみると  $Q$  がある程度小さくても実効的に変数分離が起きて、エルゴード性が破れることがわかる。

たまた、エルゴード性が破れるのは系が単自由度である場合であり、多自由度系であれば問題ない、といった誤解を見かける。しかし、エルゴード性が破れるのは追加自由度  $\zeta$  が系の部分自由度と強く結合して非自明な保存量を構築するからであった。従って、多自由度系であっても同様なことが起き得るので注意が必要である。

この問題は早くから認識され、エルゴード性を回復する手法が提案された。最も簡単には、熱浴自由度を追加してしまう方法が考えられる。

代表的なものの一つは Kinetic-Moments 法で、これは  $p$  の高次のモーメントも制御する方法である。もう一つは Nose-Hoover-Chain 法で、追加自由度  $\zeta$  も、別の自由度で温度制御しよう、という方法だ。いずれも自由度が追加されているため、断熱近似しても変数分離形にならず、結果としてエルゴード性が破れない。

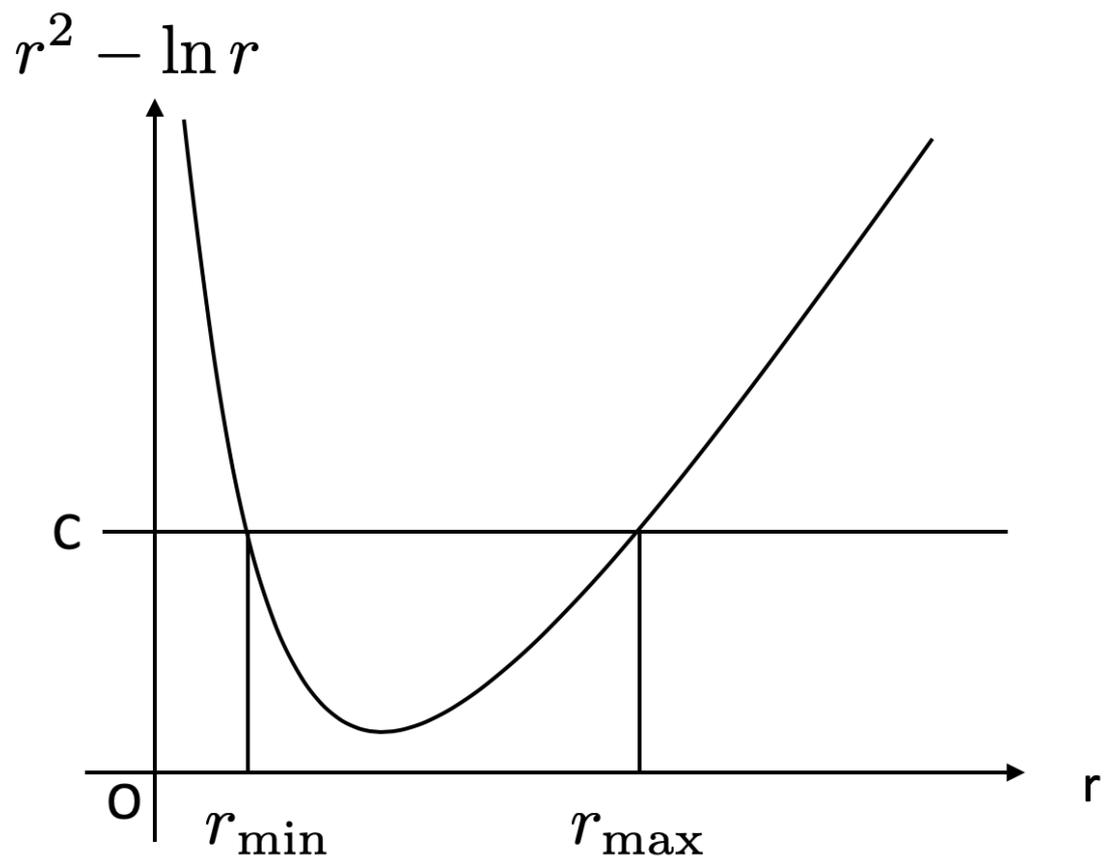


図 2: 断熱近似によるエルゴード性の破れ

### 5.3.2 Non-uniform Steady State

Nose-Hoover 法の問題として調和振動子でエルゴード性が破れる現象が有名であるが、実用上では他の現象が問題となることの方が多い。そのうちの一つは、「系の温度が非一様のまま定常状態となる」問題だ。

Nose-Hoover 法が制御するのは「系全体の温度」つまり平均温度である。従って、平均温度が指定の温度になっていれば Nose-Hoover 法から見れば温度が制御できているように見える。しかし、なんらかの原因により高温の領域と低温領域にわかれてしまい、それが定常化する場合がある。

典型例は相分離する系である。例えば液滴と気相の共存状態を作ろうとして、最初に真空中に液滴を置いて蒸発させることで定常状態を作ろうとすると、液滴は気化熱により温度が下がり、その分 Nose-Hoover 法は全体の温度を上げて対応しようとするため、低温の液滴と高温の蒸気に分かれて安定化してしまう。液滴と蒸気の相互作用は非常に弱いため、現実的な時間では温度が一様にならない。

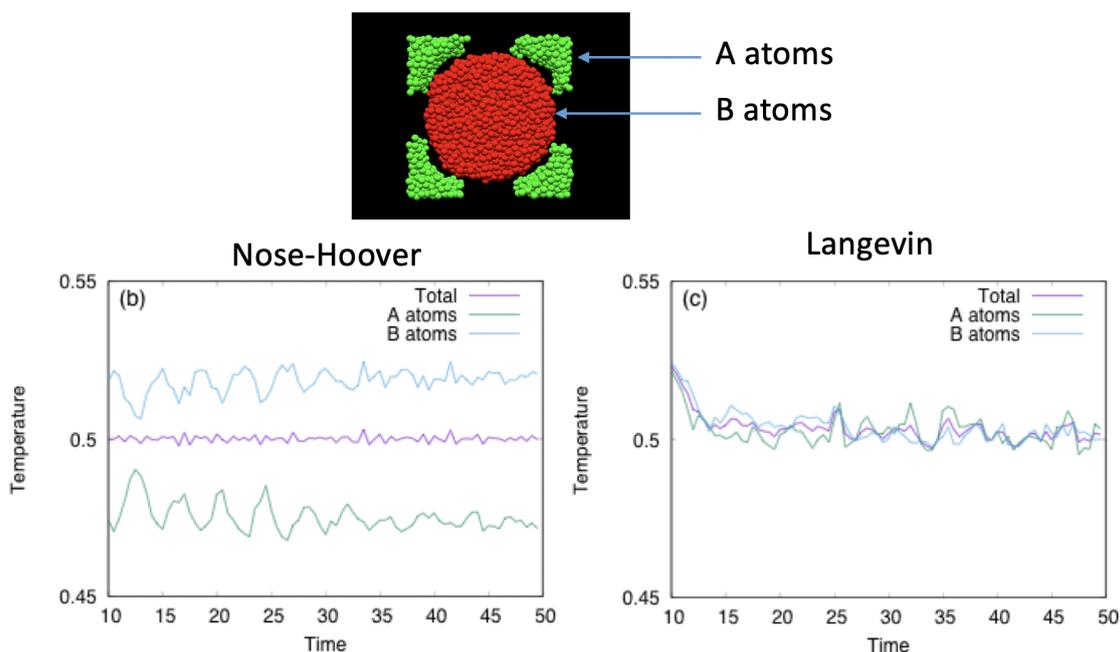


図 3: 温度が非一様のまま定常化

上図は、二種の合金が相分離した例だ。Nose-Hoover 法は全体だけを見て温度を制御した気になっているが、実は A 原子と B 原子それぞれの温度を見ると、異なる温度で固定されてしまっている。Langevin 系では、全体も、A、B 原子個別に見ても同じ温度に緩和していることがわかる。

この問題は、Nose-Hoover 系のみならず、系全体の平均運動エネルギーを制御する熱浴 (Velocity-Scaling, Berendsen, Kinetic-Moments その他の他自由度熱浴) 全てで起きる可能性がある。なお、Langevin 熱浴は各自由度ごとに制御がかかるため、このような問題は生じない。

### 5.3.3 Non-trivial Oscillation

Nose-Hoover 法は、新たに追加した自由度  $\zeta$  が、 $(p, \zeta)$  空間に回転流れを作ることは既に述べた。Nose-Hoover 法を用いると、この回転に由来する「振動」が系に導入される。

上左図は、熱浴をつけてない場合とつけた場合の系の温度の時間発展だ。熱浴をつけていない系はおよそ 1.3 の温度を持つが、熱浴で  $T = 1$  に制御した系は、意図通り温度が 1 付近で揺らいでいるように見える。

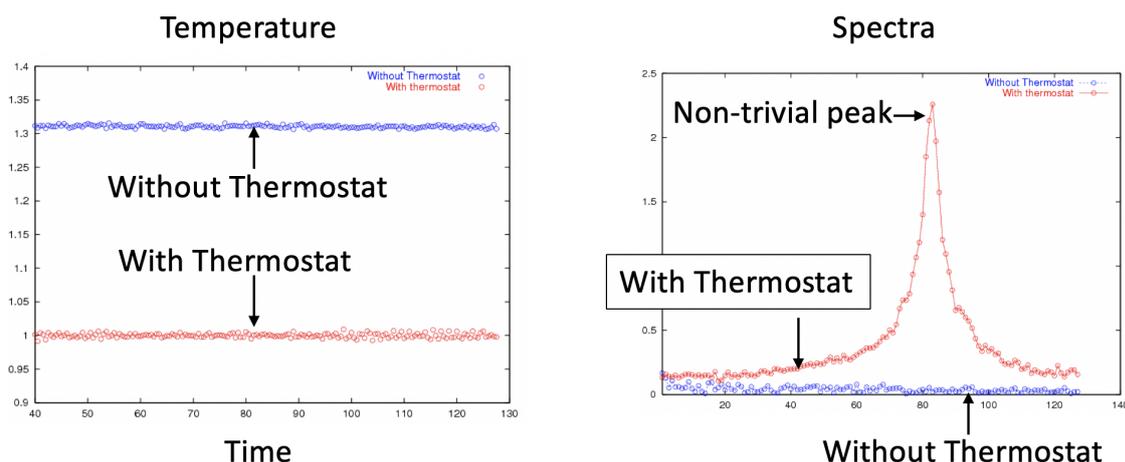


図 4: 熱浴による振動

この温度の時間変化をフーリエ変換し、パワースペクトルを見てみよう。熱浴をつけていない場合は、原点に強いピークが立つが、それ以外の成分はほとんどゼロ、すなわちこの系の温度ゆらぎは、ほぼホワイトノイズとみなすことができる。

しかし、熱浴をつけた場合は、スペクトルに熱浴由来のピークが立つ。静的な性質を調べている場合はあまり問題とならないが、何かのゆらぎやスペクトルを調べている場合には、熱浴由来の振動と干渉しないように十分に注意しなければならない。この問題は温度を一階の遅れで制御する Nose-Hoover 系特有の問題であり、Velocity-Scaling 法や Berendsen 法では起きない。

### 5.3.4 Slow relaxation of Configuration Temperature

温度には「運動温度 (Kinetic Temperature)」と「状態温度 (Configuration Temperature)」があることは既に述べた。それぞれ

$$\left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle = k_B T$$

$$\left\langle q \frac{\partial H}{\partial q} \right\rangle = k_B T$$

と定義され、カノニカル分布について部分積分すると上記の式が証明できる。これらは平衡状態では一致するが、非平衡状態では一般に一致しない。

我々が温度依存性を知りたいのは、運動エネルギー部分ではなく、状態部分であることが多い。Nose-Hoover 法を始めとする多くの熱浴は、運動温度を制御することで、「そのうち状態温度も指定の温度に緩和するだろう」ということを期待するが、一般に運動温度に比べて状態温度の緩和は遅い。

上図は、FCC に組んだ LJ 原子系の運動温度と状態温度の緩和を見たものだ。なお、温度制御はしておらず、純粋にハミルトンの運動方程式を解いている (そのため、運動温度が振動していない)。二つの温度は最終的に一致するが、二つの温度が異なることがわかるであろう。

特に系が相分離する場合や、ガラス系に見られるような遅い構造緩和を持つ場合は、状態温度の緩和は非常に遅くなる。このような時、運動温度しかモニターしていないと、自分が意図する温度とはずれた状態温度における振る舞いを観測してしまうので注意が必要である。

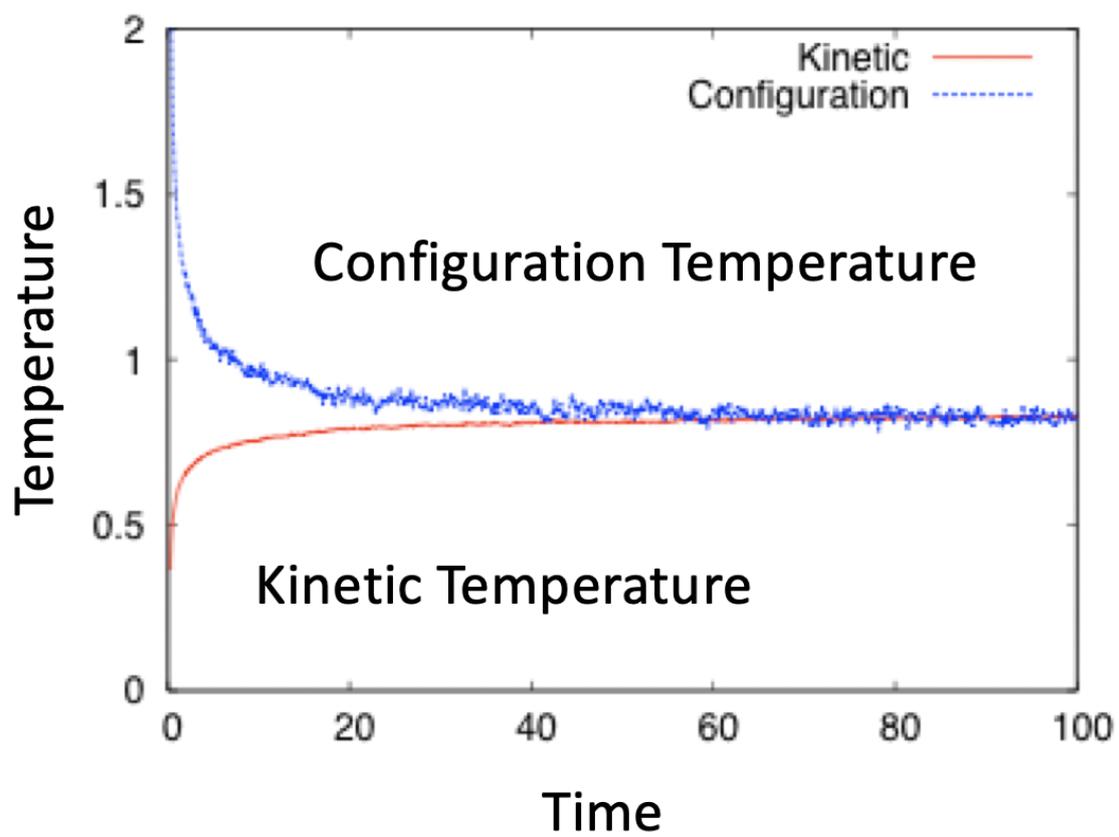


図 5: 二つの温度

この問題は、決定論熱浴だけでなく、Langevin 法などの確率的熱浴でも起こり得る。

## 6. Langevin Thermostat

Nose-Hoover 法は決定論的な熱浴であったが、次は確率的な熱浴であるランジュバン熱浴を考えてみよう。

### 6.1 Langevin Equation

以下のようなランジュバン方程式を考える。

$$\begin{aligned}\dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} - \gamma \frac{\partial H}{\partial p} + \sqrt{2D}\hat{R} \\ \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p}\end{aligned}$$

ただし、 $\gamma$  は定数、 $\hat{R}$  は

$$\langle R(t_1)R(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2)$$

を満たすランダムな力 (White Noise) である。

さて、この方程式がハミルトニアン  $H$  に関するカノニカル分布

$$f \sim \exp(-\beta H)$$

を定常状態に持って欲しい。そこで、Nose-Hoover 法と同様に分布関数  $f$  に関する連続の式、

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}$$

を考える。 $\vec{J}$  を求めるために Kramers–Moyal 展開をしよう。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (-\nabla)^n (C_n f)$$

ただし、 $C_n$  は、遷移確率のモーメントであり、

$$C_n(\vec{\Gamma}) = \int (\vec{\Gamma}' - \vec{\Gamma})^n W(\vec{\Gamma}'|\vec{\Gamma}) d\vec{\Gamma}'$$

が定義である。

一次のモーメント  $C_1$  はドリフト項と呼ばれ、ランダム力以外の項が残る。

$$\nabla(C_1 f) = \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( -\frac{\partial H}{\partial q} - \gamma \frac{\partial H}{\partial p} \right) + \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{\partial H}{\partial q} \right) \right] f$$

二次のモーメント  $C_2$  は拡散項と呼ばれ、ランダム力のみが残る。

$$\frac{1}{2} \nabla^2 (C_2 f) = \frac{\partial^2}{\partial p^2} (Df)$$

これらを連続の式の形に書くと、

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial p} \left( -\frac{\partial H}{\partial q} \underbrace{-\gamma \frac{\partial H}{\partial p} - D \frac{\partial}{\partial p}}_{(*)} \right) f - \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right) f$$

定常状態  $f_{\text{eq}}$  では  $\partial f_{\text{eq}}/\partial t = 0$  となることと、ハミルトンの運動方程式由来の項がキャンセルする (ハミルトニアン由来の項は非圧縮流を作るため、分布関数を変化させない) ことを使うと、結局 (\*) の項しか残らず、

$$\left( -\gamma \frac{\partial H}{\partial p} - D \underbrace{\frac{\partial}{\partial p}}_{-\beta \frac{\partial H}{\partial p}} \right) f_{\text{eq}} = 0$$

が要請される。ここで、 $f_{\text{eq}} \sim \exp(-\beta H)$  であるから、

$$\gamma = D\beta$$

つまり、

$$\beta = \gamma/D$$

これは Einstein の関係式と呼ばれ、ランジュバン系の温度は、摩擦係数 (散逸力) と揺動力の比が決めるということを意味する。

以上から、摩擦係数  $\gamma$  と、拡散係数  $D$  の比を適切に設定すれば、指定の温度のカノニカル分布が定常状態となる。

## 6.2 Euler-Maruyama Method

ランジュバン熱浴を実装するためには、シミュレーションで用いている時間刻み  $h$  の間だけホワイトノイズを積分しただけの力積を計算する必要がある。しかし、ホワイトノイズ (連続的な確率過程) を積分する、という処理を数学的に厳密に扱うのは難しく、真面目にやるなら Wiener 過程を導入して、などとやるのであろうが、以下では厳密さを犠牲にして直感的な導出を試みる。

今、運動量  $p$  がホワイトノイズ  $\sqrt{2D}\hat{R}$  にさらされているとしよう。運動方程式は、

$$\dot{p} = \sqrt{2D}\hat{R}$$

であり、 $\hat{R}$  は

$$\langle R(t_1)R(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2)$$

を満たす標準揺動力とする。この運動量の確率分布関数  $f(p, t)$  を考える。先程の運動方程式に対応する Focker-Plank 方程式は

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial p} \left( -D \frac{\partial}{\partial p} \right) f \\ &= D \frac{\partial^2 f}{\partial p^2}\end{aligned}$$

これは拡散係数  $D$  を持つ一次元拡散方程式に他ならない。今、時刻  $t$  において運動量が  $p_0$  であったとすると、時刻  $t+h$  の分布は

$$f(p, t+h) = \mathcal{N}(p_0, \underbrace{2Dh}_{\sigma^2})$$

つまり、平均  $p_0$ 、分散  $2Dh$  となるガウス分布となる。ここで、Einstein の関係式から

$$D = k_B \gamma T$$

$k_B = 1$  とする単位系を取れば、最終的に

$$f(p, t+h) = \mathcal{N}(p_0, 2\gamma Th)$$

となる。実装では、Langevin 部分は一次のオイラー法を用いて

$$p(t+h) = p(t) - \gamma p(t)h + \hat{w}$$

とすることが多い。ただし、 $\hat{w}$  は平均 0、分散  $2\gamma Th$  のガウス分布に従う乱数であり、例えば C++ を使うなら、

```
std::normal_distribution<double> nd(0.0, 2.0 * gamma * T * h);
std::mt19937 mt;
double w = nd(mt);
```

などとして生成することができる。なお、この手法を Euler-Maruyama の方法と呼ぶ。

### 6.3 H Theorem

Nose-Hoover 法が保証するのは、「位相空間をボルツマン重みに比例する確率で走る」ということのみであり、さらに運動がエルゴード的であって初めてカノニカル分布が達成される。先ほど、Langevin 方程式もカノニカル分布を定常状態を持つことを示したが、Langevin 系の場合は Nose-Hoover 系よりもう少し強いことが言える。すなわち、Langevin 系では、いかなる初期条件から初めても、必ずカノニカル分布に収束することを示すことができる。以下、それを見てみよう。簡単のため、一自由度系を考え、位相空間  $(p, q)$  上に、ハミルトニアン  $H(p, q)$  が定義されているとしよう。

まず、時間に依存する自由エネルギー  $F$  を以下のように定義しよう。

$$F = U - TS$$

ここで  $U$  は内部エネルギーであり、ハミルトニアン  $H$  の期待値である。

$$U = \int H f dpdq$$

$S$  はエントロピーで、定義は以下の通り。

$$S = -k_B \int f \ln f dpdq$$

以上から、自由エネルギーは

$$F = \int (Hf + k_B T f \ln f) dpdq$$

と表せる。後の便利のために両辺  $k_B T$  で割っておこう。

$$\beta F = \int (\beta H f + f \ln f) dpdq$$

さて、この両辺を時間で微分する。

$$\begin{aligned} \beta \dot{F} &= \int \left( \beta H \frac{\partial f}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial t}}_{=0} + \ln f \frac{\partial f}{\partial t} \right) dpdq \\ &= \int \frac{\partial f}{\partial t} (\beta H + \ln f) dpdq \end{aligned}$$

途中で、確率の保存則

$$\int f dpdq = 1$$

を用いた。さて、 $f$  は連続の式、

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial p} \left( -\frac{\partial H}{\partial q} - \gamma \frac{\partial H}{\partial p} - D \frac{\partial}{\partial p} \right) f - \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right) f$$

を満たす。このうち、ハミルトニアン由来の項はエントロピーの増加に寄与しない(しつこいが、非圧縮流れを作るため)ため、それ以外を代入すると、

$$\begin{aligned} \beta \dot{F} &= \int \frac{\partial}{\partial p} \left[ \left( \gamma \frac{\partial H}{\partial p} + D \frac{\partial}{\partial p} \right) f \right] (\beta H + \ln f) dpdq \\ &= - \int \left( \gamma \frac{\partial H}{\partial p} f + D \frac{\partial f}{\partial p} \right) \left( \beta \frac{\partial H}{\partial p} + \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial p} \right) dpdq \\ &= - \int \frac{D}{f} \left( \underbrace{\gamma}_{\beta} \frac{\partial H}{\partial p} f + \frac{\partial f}{\partial p} \right) \left( \beta \frac{\partial H}{\partial p} f + \frac{\partial f}{\partial p} \right) dqdq \\ &= - \int \frac{D}{f} \left( \beta \frac{\partial H}{\partial p} f + \frac{\partial f}{\partial p} \right)^2 dpdq \leq 0 \end{aligned}$$

すなわち、自由エネルギーが単調減少することが示された。

以上から、Langevin 系は時間発展に伴って必ず自由エネルギーが単調減少することが示された。自由エネルギーが変化しなくなった場合は、定常状態としてカノニカル分布に収束する。

ここで、自由エネルギーは、現在の分布と、カノニカル分布との Kullback–Leibler (KL) 距離になっていることに注意したい。実際、

$$\begin{aligned} D_{KL}(f|f_{\text{eq}}) &\equiv \int f \ln \frac{f}{f_{\text{eq}}} dpdq \\ &= \int (f \ln f - f \ln f_{\text{eq}}) dpdq \\ &= \int (f \ln f + \beta H f) dpdq + C \\ &= \beta F + C \end{aligned}$$

ただし  $C$  は定数である。ランジュバン系では、分布関数とカノニカル分布の KL 距離が単調に減少し、最終的に距離がゼロ、つまりカノニカル分布が実現した時が定常状態であることがわかる。

## 7. Integration scheme for non-Hamilton systems

常微分方程式の数値積分には多数の方法があるが、分子動力学法、すなわちハミルトンの運動方程式の積分には、ほとんどの場合においてシンプレクティック積分が用いられている。その理由は、シンプレクティック積分が軌道には誤差を持ちつつも、エネルギーを厳密に保存するからであった。シンプレクティック積分は

- リュービル演算子がエルミートになっている
- リュービル演算子が、エルミート演算子の和に分解できる
- 分解した演算子それぞれについて、指数関数の肩に乗せた時間発展演算子が厳密に計算できる

という性質を使い、指数分解の公式により数値積分法を構築する手法である。こうして構築されたシンプレクティック積分は、位相空間の体積を厳密に保存する。

では、温度制御が入った場合はどうだろうか？温度制御が入るということは、本質的に分布関数が揺らぐため、位相空間の体積は保存しない。この時、シンプレクティック積分と同様な数値積分法が構築できるだろうか？

ここでは、まず、温度制御が入った場合の Liouville 演算子の性質を調べてから、シンプレクティック積分と同様に指数分解の方法を使って数値積分法を構築する RESPA と呼ばれる手法と、その性質について紹介する。

### 7.1 Non-Hermiticity of Liouville Operator

ハミルトンダイナミクスにおいてはリュービル演算子がエルミートになり、さらにエルミート性から「位相空間の流れ」が非圧縮となることを見た。確率流が非圧縮であることから、分布関数が不変になること、すなわち (エルゴード的であれば) ミクロカノニカルであることが結論されるのであった。

では、定常状態としてカノニカル分布を持つような系のリュービル演算子がどのような性質を持つか見てみよう。

簡単のため、位相空間を  $\Gamma = \vec{z} = (z_1, z_2, \dots)$  と書く。なんらかの方法により、この空間に運動方程式  $\dot{\vec{z}} = (\dot{z}_1, \dot{z}_2, \dots)$  が導入されたとしよう。この系のリュービル演算子は

$$iL = \sum_i \dot{z}_i \frac{\partial}{\partial z_i}$$

となる (虚数単位  $i$  と添え字が紛らわしいが、文脈で判別して欲しい)。

この空間に住む分布関数を  $f$  とすると、確率保存から連続の式

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= -\nabla \cdot (\dot{\vec{z}} f) \\ &= -\sum_i \frac{\partial}{\partial z_i} (\dot{z}_i f) \end{aligned}$$

定常状態としてカノニカル分布

$$f_{\text{eq}} = Z^{-1} \exp(-\beta H)$$

を持つならば、

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial z_i} (\dot{z}_i e^{-\beta H}) = 0$$

が成り立つ必要がある。従って、

$$\sum_i \frac{\partial \dot{z}_i}{\partial z_i} = \beta \sum_i \frac{\partial H}{\partial z_i}$$

が成り立つ必要がある。Nose-Hoover でも Kinetic-Moments でも、Nose-Hoover-Chain でも、カノニカル分布を定常状態に持つ決定論的運動方程式は必ずこの関係式を満たしている。

さて、この式の意味を見てみよう。この位相空間に住むスカラー関数  $f, g$  に対して、内積  $(f, g) \in \mathcal{R}$  が定義されている時、リウビル演算子がエルミートであるとは、

$$(Lf, g) = (f, Lg)$$

が成り立つことであった。それぞれ式で書くと、

$$(f, Lg) = - \int d\Gamma f^* \left( i \sum_i \dot{z}_i \frac{\partial g}{\partial z_i} \right)$$

$$(Lf, g) = - \int d\Gamma \left( i \sum_i \dot{z}_i \frac{\partial f}{\partial z_i} \right)^* g$$

となる。さて、 $(f, Lg)$  の式を部分積分すると、

$$\begin{aligned} (f, Lg) &= - \int d\Gamma f^* \left( i \sum_i \dot{z}_i \frac{\partial g}{\partial z_i} \right) \\ &= i \int d\Gamma g \sum_i \frac{\partial}{\partial z_i} (\dot{z}_i f^*) \\ &= i \int d\Gamma g \sum_i \dot{z}_i \frac{\partial f^*}{\partial z_i} + i \int d\Gamma f^* g \sum_i \frac{\partial \dot{z}_i}{\partial z_i} \\ &= \int d\Gamma \left( -i \sum_i \dot{z}_i \frac{\partial f}{\partial z_i} \right)^* g + i\beta \int d\Gamma f^* g \sum_i \frac{\partial H}{\partial z_i} \\ &= (Lf, g) - \left( i\beta \sum_i \frac{\partial H}{\partial z_i} f, g \right) \\ &= \left( \left[ L - i\beta \sum_i \frac{\partial H}{\partial z_i} \right] f, g \right) \\ &\equiv (L^\dagger f, g) \end{aligned}$$

ここから、以下の関係式が導かれる。

$$L^\dagger = L - i\beta \sum_i \frac{\partial H}{\partial z_i}$$

ハミルトンダイナミクスの場合には、Liouville 演算子がエルミート、すなわち

$$L^\dagger = L$$

であったことを思い出そう。カノニカル分布を定常状態に保つ運動方程式に付随する Liouville 演算子は必ず非エルミートとなり、その非エルミート部分の amplitude に (逆) 温度が現れる。

## 7.2 RESPA

簡単のため、一自由度系を考える。また、熱浴の質量も 1 としておこう。ハミルトニアン  $H$  に Nose-Hoover 熱浴をつけた運動方程式は以下の通りである。

$$\begin{aligned} \dot{p} &= \underbrace{-\frac{\partial H}{\partial q}}_{iL_K} \underbrace{-p\zeta}_{iL_T} \\ \dot{q} &= \underbrace{\frac{\partial H}{\partial p}}_{iL_V} \\ \dot{\zeta} &= \underbrace{\left( p \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{1}{\beta} \right)}_{iL_Z} \end{aligned}$$

この方程式は以下のカノニカル分布を定常状態に持つ。

$$f = Z^{-1} \exp \left[ -\beta \left( H + \frac{\zeta^2}{2} \right) \right]$$

この系のリュービル演算子  $iL$  は、以下のように記述できる。

$$iL = \dot{p} \frac{\partial}{\partial p} + \dot{q} \frac{\partial}{\partial q} + \dot{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta}$$

数値積分法を構築するとは、これを指数関数の肩に乗せた演算子

$$U(h) = e^{ihL}$$

をなんらかの手段で近似、評価することである。

シンプレクティック積分の場合と同様に、リュービル演算子を以下のように分解しよう。

$$iL = iL_K + iL_V + iL_T + iL_Z$$

ハミルトンの運動方程式では、リュービル演算子を分解したとき、指数関数の二次以上の項が消えるために厳密に計算ができることを利用してシンプレクティック積分を構築していた。

たとえば、ハミルトンの運動方程式の運動項由来の部分は

$$\begin{aligned}
U_K(h) &= e^{ihL_K} \\
&= \exp\left(-h\frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial}{\partial p}\right) \\
&= \sum_k \frac{1}{k!} \left(-h\frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial}{\partial p}\right)^k
\end{aligned}$$

となっている。  $p$  による偏微分があるため、  $p$  や  $\zeta$  にかけて、

$$(iL_K)q = (iL_K)\zeta = 0$$

と、それぞれ0になるのはすぐにわかる。問題は  $p$  に演算した場合だが、  $p$  の偏微分の左側に  $p$  依存性がないのがポイントで、リュービル演算子を一度かけると、  $p$  依存性が消えてしまう。

$$\begin{aligned}
iL_K p &= \left(-h\frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial}{\partial p}\right)p \\
&= -h\frac{\partial H}{\partial q}
\end{aligned}$$

したがって、リュービル演算子をもう一度かけるとゼロになる。

$$\begin{aligned}
(iL_K)^n p &= iL_K \left(-h\frac{\partial H}{\partial q}\right) \\
&= 0
\end{aligned}$$

結局、

$$\begin{aligned}
U_K(h)p &= e^{ihL_K} p \\
&= (1 + ihL_K)p \\
&= p - h\frac{\partial H}{\partial q}
\end{aligned}$$

と、一次のオイラー法のような更新が導かれる。

同様に  $iL_V, iL_Z$  についても、指数関数の肩に乗せると二次の項が消える。問題は摩擦項  $iL_T$  である。

$$iL_T = -p\zeta\frac{\partial}{\partial p}$$

これを指数関数の肩に乗せた演算子は

$$\begin{aligned}
U_T(h) &= e^{ihL_T} \\
&= \exp\left(-hp\zeta\frac{\partial}{\partial p}\right)
\end{aligned}$$

となる。  $p$  による偏微分を含むため、  $q$  や  $\zeta$  にかけて0になる。問題は  $p$  にかけての場合である。この部分リュービル演算子  $iL_T$  を  $p$  にかけてやると

$$iL_T p = -hp\zeta$$

となり、 $p$  依存性が残る。したがって、 $iL_T$  をもう一度かけてもゼロとはならない。

$$(iL_T)^2 p = h^2 p \zeta^2$$

しかし、高次項はゼロとはならないのだが、 $k$  回かけたものが簡単に計算できる。

$$(iL_T)^k p = (-h\zeta)^k p$$

これにより、 $U_T(h)p$  が厳密に計算できてしまう。

$$\begin{aligned} U_T(h)p &= \exp(iL_T)p \\ &= \sum_k \frac{1}{k!} \underbrace{\left(-hp\zeta \frac{\partial}{\partial p}\right)^k}_{(-h\zeta)^k p} p \\ &= p \underbrace{\sum_k \frac{(-h\zeta)^k}{k!}}_{\exp(-h\zeta)} \\ &= e^{-h\zeta} p \end{aligned}$$

これにより、リュービル演算子を分解した4つの要素を指数関数の肩に乗せたものが全て厳密に評価できた。これを使ってシンプレクティック積分と同様に数値積分法を構築するのが RESPA (reference system propagator algorithm) である。特に時間反転対称にしたものを r-RESPA というが、現在では単に RESPA というとき時間反転対称にしたものを指すことが多い。

RESPA の構築方法には複数あるが、通常は二次の対称分解の形として、真ん中に最も計算が重い力の計算を持ってくることが多い。

$$\tilde{U}(h)_{\text{RESPA}} = e^{ihL_K/2} e^{ihL_T/2} e^{ihL_V} e^{ihL_T/2} e^{ihL_K/2}$$

この時間発展は

1. 位置を現在の速度で  $h/2$  だけ進める
2. 運動量を  $\zeta$  を使って  $p \rightarrow pe^{-h\zeta/2}$  とスケールする
3. 現在の位置において力を計算し、運動量を  $h$  だけ更新する
4. 運動量を  $\zeta$  を使って  $p \rightarrow pe^{-h\zeta/2}$  とスケールする
5. 位置を現在の速度で  $h/2$  だけ進める

という手続きになり、二次精度で、かつ時間反転対称となっている。ただし、 $L_T$  がエルミート演算子ではないために、全体としてシンプレクティック変換にはなっていない。

## 7.3 Time Reversibility

### 7.3.1 Linear System

ここで、時間発展演算子の時間反転対称性についてまとめておこう。時間を  $h$  だけ進める時間発展演算子  $U(h)$  が時間反転対称であるとは、

$$U^{-1}(h) = U(-h)$$

を満たすことを言う。

この式の意味を見るために、調和振動子系を考えて見よう。いま、時刻  $t$  において  $(p, q)$  にいた系が、時間発展により時刻  $t+h$  で  $(P, Q)$  に移ったとする。すなわち

$$\begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} = U(h) \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix}$$

この時、 $U(h)$  は行列になる。 $(P, Q)$  は  $(p, q)$  の関数であるが、それを逆に解いて、 $(p, q)$  を  $(P, Q)$  で表してみよう。線形の場合は逆行列をかけるだけだ。

$$\begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} = U^{-1}(h) \begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix}$$

さて、時間反転対称であるとは、時間を  $h$  だけ進める演算子を演算した結果を逆に解いたら、それは時間を  $-h$  だけ進める演算子を使った結果と等しい、ということである。従って、

$$\begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} = U(-h) \begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix}$$

さて、よく誤解されているのだが、シンプレクティック積分は時間反転対称性を持つとは限らない。実際、一次のシンプレクティック積分に対応する行列

$$\tilde{U}_1(h) = \begin{pmatrix} 1-h^2 & -h \\ h & 1 \end{pmatrix}$$

の逆行列は

$$\tilde{U}_1^h(h) = \begin{pmatrix} 1 & h \\ -h & 1-h^2 \end{pmatrix}$$

であり、これは明らかに  $\tilde{U}(-h)$  とは一致しない。

一方、二次のシンプレクティック積分に対応する行列

$$\tilde{U}_2(h) = \begin{pmatrix} 1-h^2/2 & h \\ -h+h^3/4 & 1-h^2/2 \end{pmatrix}$$

逆行列は

$$\tilde{U}_2^{-1}(h) = \begin{pmatrix} 1 - h^2/2 & h \\ h - h^3/4 & 1 - h^2/2 \end{pmatrix}$$

となり、これは  $\tilde{U}_2(-h)$  に一致する。

### 7.3.2 Operator Formulation

時間発展演算子を指数分解の形で書くと、時間反転対称性がわかりやすい。以下のハミルトンダイナミクスを考える。

$$\begin{aligned} \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} \\ \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p} \end{aligned}$$

対応するリュービル演算子は以下の通り。

$$iL = \underbrace{-\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p}}_{iL_V} + \underbrace{\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q}}_{iL_K}$$

まず、厳密な時間発展演算子を考えよう。

$$U(h) = e^{ihL}$$

この時間発展演算子で時刻  $t$  において  $(p, q)$  であった状態が時刻  $t+h$  において  $(P, Q)$  に移動したのなら

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} &= U(h) \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} \\ &= e^{ihL} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$(p, q)$  を  $(P, Q)$  で表すには、時間発展演算子を逆側に持ってくれば良いから、

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} &= e^{-ihL} \begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} \\ &\equiv U^{-1}(h) \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} \end{aligned}$$

ここから、

$$U^{-1}(h) = U(-h)$$

が成立するのは自明であろう。要するに、時間発展演算子の時間反転対称性は、指数関数を移項すると負符号がつくことに対応している。

次に、時間発展演算子を指数分解公式で近似する場合を考えよう。一次のシンプレクティック積分に対応する時間発展演算子は

$$\tilde{U}_1(h) = e^{ihL_K} e^{ihL_V}$$

となる。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} &= \tilde{U}_1(h) \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} \\ &= e^{ihL_K} e^{ihL_V} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$(p, q)$  について解くと、

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} &= e^{-ihL_V} e^{-ihL_K} \begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} \\ &\equiv \tilde{U}_1^{-1}(h) \begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} \end{aligned}$$

と、 $e^{-ihL_V}$  と  $e^{-ihL_K}$  の位置が入れ替わる。一般に  $iL_K$  と  $iL_V$  は交換しないため、 $\tilde{U}_1^{-1}(h)$  が  $\tilde{U}_1(-h)$  と等しくないことがわかるであろう。ただし、この演算子  $\tilde{U}_1(h)$  はユニタリ演算子であるから、この演算子による時間発展はシンプレクティックになる。なぜなら分解した部分リュービル演算子は全てエルミートであり、それに虚数単位  $i$  をつけて指数関数の肩に乗せたものはユニタリであり、ユニタリ演算子の積はユニタリになるからだ。

次に、二次のシンプレクティック積分を考えよう。時間発展演算子を対称分解すると

$$\tilde{U}_2(h) = e^{ihL_K/2} e^{ihL_V} e^{ihL_K/2}$$

これが、時間反転対称であるのは自明であろう。演算子が左右対称な形をしているため、移項しても形が変わらない。従って、

$$\tilde{U}_2^{-1}(h) = \tilde{U}_2(-h)$$

が成り立つ。また、近似された時間発展演算子はユニタリ演算子の積で構築されているため、全体としてやはりユニタリになっており、位相空間体積を保存する。すなわちシンプレクティック積分となっている。

さて、Nose-Hoover 熱浴がついた系に RESPA を適用すると、

$$\tilde{U}(h) = e^{ihL_K/2} e^{ihL_T/2} e^{ihL_V} e^{ihL_T/2} e^{ihL_K/2}$$

となるのであった。二次の対称分解の場合と同様に、これが時間反転対称性を持っていることは明らかであろう。しかし、途中で非ユニタリな項  $e^{ihL_T/2}$  を含むため、全体としても非ユニタリになっている。

以上見てきた通り、シンプレクティック積分においては、一次の場合は時間反転対称ではなく、二次の対称分解の場合は時間反転対称であった。そして、どちらもシンプレクティックであった。ハミルトンダイナミ

クスにシンプレクティック積分を適用するとエネルギーが保存するのだが、それと時間反転対称性は関係がない(時間反転対称でなくてもシンプレクティックであり得る)。

二次のシンプレクティック積分と同様に、Nose-Hoover 熱浴がついた系に RESPA を適用すると、時間反転対称な時間発展を得ることができる。しかし、温度制御された系において時間発展が時間反転対称性を持つことがどれだけうれしいかは、さほど自明ではない。

## 8. Generalized Liouville's Theorem of non-Hamiltonian systems

ハミルトンの運動方程式に付随する Liouville 演算子は必ずエルミートとなり、エルミートなリュービル演算子が位相空間に作る「流れ」は非圧縮となることを見た。分布関数は位相空間における流れの「密度場」に対応するため、非圧縮な流れ場では密度は一定、すなわち、分布関数が不変に保たれることがわかる (Liouville の定理)。

Liouville の定理は、時間発展に伴って位相空間体積が変化しないことを主張する。例えば一自由度系  $(p, q)$  において、時間  $h$  後に  $(P, Q)$  に系が変化した時、その前後で位相空間体積が変化しないとは、

$$dPdQ = dpdq$$

が成立することを指す。さて、 $P$  も  $Q$  も  $p, q$  の関数であるから、

$$dPdQ = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{\partial P}{\partial p} & \frac{\partial P}{\partial q} \\ \frac{\partial Q}{\partial p} & \frac{\partial Q}{\partial q} \end{pmatrix}}_J dpdq$$

である。ただし、 $J$  は  $(p, q)$  から  $(P, Q)$  への変換のヤコビアンである。 $dPdQ = dpdq$  が成り立つのであるから、Liouville の定理は力学系に付随するヤコビアンが常に 1 となることを主張する。

では、熱浴をつけ、定常状態がカノニカル分布となる場合はどうだろうか？当然、分布関数が時間変化するため、位相空間体積も一定ではなく、ヤコビアンも時間変化する。この時、Liouville の定理と同様なことが言えないだろうか？

以下では、一般化された形での Liouville の定理を導き、温度制御された系において Liouville 演算子がどのような性質を持つか議論する。

### 8.1 Jacobi's Formula

まず、位相空間  $(p_i, q_i)$  をまとめて  $\vec{z} = (p_1, p_2, \dots, p_{3N}, q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = (z_1, \dots, z_{6N})$  と記述しよう。この系が時刻  $t$  から  $t+h$  まで時間発展し、 $\vec{z}(t)$  から  $\vec{z}(t+h)$  になったとしよう。

$$\vec{z}(t) \xrightarrow{h} \vec{z}(t+h)$$

時間発展は決定論的であるから、 $\vec{z}(t+h)$  は  $\vec{z}(t)$  を決めれば一意に決まる。従って、 $\vec{z}(t+h)$  は  $\vec{z}(t)$  の関数となるから、両者の間にヤコビアンを考えることができる。

$$J(t+h|t) \equiv \frac{\partial \vec{z}(t+h)}{\partial \vec{z}(t)}$$

我々は一般の力学系におけるヤコビアンの時間発展を知りたいので、ヤコビアンが従う方程式を書き下したい。すなわち、 $dJ/dt$  が知りたい。位相空間の流れ  $\dot{\vec{z}}$  が指定されれば力学系が定まるのであるから、 $dJ/dt$  と  $\dot{\vec{z}}$  の間になんらかの関係があるはずである。実際、以下の等式が成り立つ。

$$\frac{dJ}{dt} = J \nabla \frac{d\vec{z}}{dt}$$

上記を証明するために、まず Jacobi の公式と呼ばれる式を証明する。

$A$  を時間依存する正方行列とする時、以下が成り立つ。

$$\frac{d}{dt} \det A = \det A \operatorname{Tr} \left( A^{-1} \frac{dA}{dt} \right)$$

これを証明するため、まずは  $\det A$  の時間微分を定義どおりに計算し、 $A(t+h)$  を一次までテイラー展開しよう。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \det A &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\det A(t+h) - \det A(t)}{h} \\ &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\det \left( A + \frac{dA}{dt} h \right) - \det A(t)}{h} \end{aligned}$$

さて、行列の積の行列式は、行列式の積でかける。

$$\det(XY) = \det X \det Y$$

したがって、以下の恒等式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \det X &= \det AA^{-1}X \\ &= \det A \det A^{-1}X \end{aligned}$$

この恒等式を使って、先程の式から  $\det A$  をくくりだすことを考える。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \det A &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\det \left( A + \frac{dA}{dt} h \right) - \det A(t)}{h} \\ &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\det \left[ A \left( I + A^{-1} \frac{dA}{dt} h \right) \right] - \det(A(t)I)}{h} \\ &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\det A \det \left( I + A^{-1} \frac{dA}{dt} h \right) - \det A \det I}{h} \\ &= \det A \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\det \left( I + A^{-1} \frac{dA}{dt} h \right) - \det I}{h} \end{aligned}$$

ここで、行列の性質として以下が成り立つ。

$$\det(I + hX) = 1 + h \operatorname{Tr} X + O(h^2)$$

これを  $X = A^{-1}dA/dt$  として先の式に代入すると、

$$\frac{d}{dt} \det A = \det A \operatorname{Tr} \left( A^{-1} \frac{dA}{dt} \right)$$

これが求めたい式であった。

## 8.2 Dynamics of Jacobian

さて、位相空間  $\mathcal{Z}$  上に、ダイナミクス  $\mathcal{Z}$  が与えられているとしよう。時刻 0 から時刻  $t$  への時間発展

$$\vec{z}(0) \xrightarrow{h} \vec{z}(t)$$

を考える (先程は  $t$  から  $t+h$  を考えたが、今後時間微分が煩雑にならないように時刻 0 からのダイナミクスを考えている)。

この時間発展のヤコビ行列  $M_{ij}$  を以下のように定義する。

$$M_{ij} = \frac{\partial z_t^j}{\partial z_0^i}$$

ただし、 $\vec{z}(0)$  の  $i$  成分を  $z_0^i$ 、 $\vec{z}(t)$  の  $i$  成分を  $z_t^i$  と表記している。

ヤコビアンは  $J = \det M$  であるから、先程のヤコビの公式により、

$$\begin{aligned} \frac{dJ}{dt} &= \frac{d}{dt} \det M \\ &= \underbrace{\det M}_J \operatorname{Tr} \left( M^{-1} \frac{dM}{dt} \right) \\ &= J \underbrace{\operatorname{Tr} \left( M^{-1} \frac{dM}{dt} \right)}_{(*)} \end{aligned}$$

以下、(\*) の部分の計算を実行しよう。まず、ヤコビ行列の性質として、逆行列は、各要素の偏微分をひっくり返したものになる。

$$(M)_{ij}^{-1} = \frac{\partial z_0^j}{\partial z_t^i}$$

また、ヤコビ行列の時間依存性は、 $z_t^j$  にしかないので、

$$\left( \frac{dM}{dt} \right)_{ij} = \frac{\partial \dot{z}_t^j}{\partial z_0^i}$$

以上から、

$$\left( M^{-1} \frac{dM}{dt} \right)_{ij} = \sum_k \frac{\partial z_0^k}{\partial z_t^i} \frac{\partial \dot{z}_t^j}{\partial z_0^k}$$

この対角和を取ると、

$$\operatorname{Tr} \left( M^{-1} \frac{dM}{dt} \right) = \sum_i \sum_k \frac{\partial z_0^k}{\partial z_t^i} \frac{\partial \dot{z}_t^i}{\partial z_0^k}$$

さて、ライブニッツ則により、

$$\frac{\partial \dot{z}_t^i}{\partial z_0^k} = \sum_j \frac{\partial \dot{z}_t^i}{\partial z_t^j} \frac{\partial z_t^j}{\partial z_0^k}$$

これを先程の式に代入して、

$$\text{Tr} \left( M^{-1} \frac{dM}{dt} \right) = \sum_i \sum_j \sum_k \underbrace{\frac{\partial z_0^k}{\partial z_t^i}}_{M^{-1}} \underbrace{\frac{\partial \dot{z}_t^i}{\partial z_t^j}}_X \underbrace{\frac{\partial z_t^j}{\partial z_0^k}}_M$$

この右辺は  $\text{Tr}(M^{-1}XM)$  の形になっている。対角和の性質から、

$$\text{Tr}(M^{-1}XM) = \text{Tr}(MM^{-1}X) = \text{Tr}X$$

ここで行列  $X$  の要素は

$$X_{ij} = \frac{\partial \dot{z}_t^i}{\partial z_t^j}$$

この行列の対角和を取ると、

$$\begin{aligned} \text{Tr}X &= \sum_i X_{ii} \\ &= \sum_i \frac{\partial \dot{z}_t^i}{\partial z_t^i} \\ &= \nabla \cdot \dot{\vec{z}} \end{aligned}$$

これは、ダイナミクス  $\dot{\vec{z}}$  の発散に他ならない。

以上から、時間発展のヤコビアン<sup>1</sup>の時間微分は

$$\frac{dJ}{dt} = J \nabla \cdot \dot{\vec{z}}$$

となる。

### 8.3 Generalized Liouville's Theorem

今、位相空間が  $\mathcal{Z}$  で張られており、ダイナミクス  $\dot{\vec{z}}$  が与えられているとする。そして、時刻  $t=0$  で  $\vec{z}(0)$  であった状態が、時間発展により時刻  $t$  で  $\vec{z}(t)$  になったとしよう。

この系がハミルトンダイナミクスであった場合は、時間発展の前後で位相空間体積が保存する、すなわち

$$d\vec{z}(t) = d\vec{z}(0)$$

が成り立ち、これが Liouville の定理であった。

さて、一般のダイナミクスでは位相空間体積が変化する。その変化をヤコビアンで表現しよう。

位相空間の速度場の発散 (divergence) を  $\kappa$  と表現しよう。

$$\kappa \equiv \nabla \cdot \dot{\vec{z}}$$

先程示したヤコビアンの時間発展の式から

$$\frac{dJ}{dt} = \kappa J$$

形式的に積分すると

$$J(t|0) = \int_0^t \kappa dt$$

$\dot{\omega} = \kappa$  という変数を導入すると、

$$J(t|0) = \exp(\omega(t) - \omega(0))$$

さて、ヤコビアンの定義から

$$d\vec{z}(t) = J d\vec{z}(0)$$

先程求めたヤコビアンの式を使うと、

$$d\vec{z}(t) = \exp(\omega(t) - \omega(0)) d\vec{z}(0)$$

整理して、

$$e^{-\omega(t)} d\vec{z}(t) = e^{-\omega(0)} d\vec{z}(0)$$

上式が時刻に寄らず成立する。これを一般化 Liouville の定理 (Generalized Liouville's Theorem) と呼ぶ。

これは、 $e^{-\omega} d\vec{z}$  という量が不変計量 (invariant measure) になっていることを意味する。

ハミルトンダイナミクスでは、速度場が非圧縮流、すなわち

$$\kappa \equiv \nabla \cdot \dot{\vec{z}} = 0$$

になるのであった。  $\dot{\omega} = \kappa$  であったから、  $\dot{\omega} = 0$ 、すなわち  $\omega$  は時間に依存しない定数となる。ここから、  $w(t) = w(0)$  であるから、

$$d\vec{z}(t) = d\vec{z}(0)$$

通常の Liouville の定理が導かれた。先程の一般化 Liouville の定理が、通常の Liouville の定理の自然な一般化になっていることがわかるであろう。

- M. E. Tuckerman et al. "On the classical statistical mechanics of non-Hamiltonian systems", Europhys. Lett. 45, 149 (1999).