

輪講資料

森田 明弘

2024 年 4 月 5 日

この資料は、研究室での輪読の説明やその基礎の説明を集めたものである。

目次

1	等方分布での確率密度関数	2
2	エネルギー等分配則の証明	3
3	統計の分散について	4
3.1	サンプルの平均と分散	4
3.2	中心極限定理	5
4	FFT を用いた Schrödinger 方程式の DVR 解法	8
5	光と電磁場	10
5.1	電磁場のエネルギー	10
5.2	ベクトル場の縦成分・横成分	12
5.3	電磁場の輻射での Green 関数	13
6	Raman テンソルの導出	14
7	速度相関関数と状態密度	17
8	SF-RATTLE	18
8.1	SHAKE の拡張	18
8.2	RATTLE の拡張	20
9	WHAM 自由エネルギー計算	22
9.1	WHAM の原理	22
9.2	収束加速 1 – DIIS の利用	24
9.3	収束加速 2 – 2-step WHAM	25
10	拡張系での統計アンサンブル	26
10.1	Jacobian の時間発展	26

1 等方分布での確率密度関数

等方分布では、 θ に関する確率密度は

$$P_\theta(\theta)d\theta = c \sin \theta d\theta \tag{1.1}$$

θ $\theta + d\theta$ の存在確率は、Figure 1.1 (左) の領域の面積で決まる。

ただし、 $\int_0^\pi P_\theta(\theta)d\theta = 1$ の規格化条件より、 $c = \frac{1}{2}$

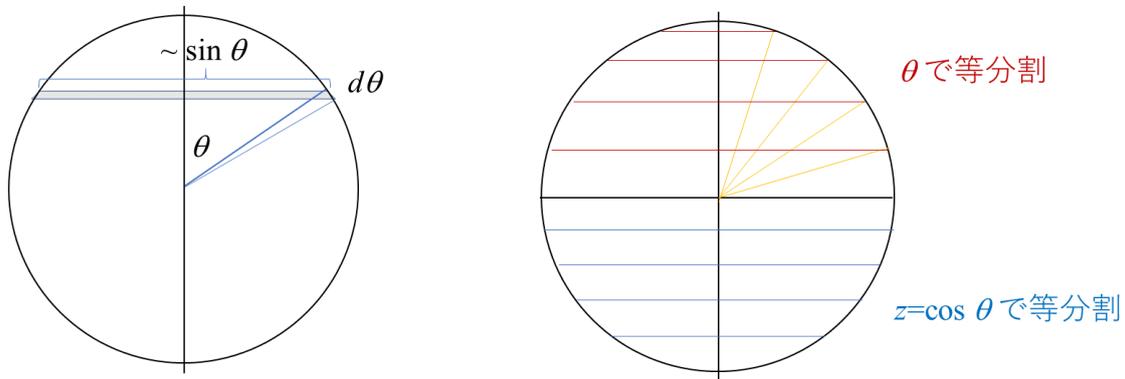


図 1.1 (左) $d\theta$ の面積素片。(右) $z (= \cos \theta)$ で分割すると、球殻のスライスの面積は一定になる。

$\theta \rightarrow z = \cos \theta$ の変数変換を考え、 z に対する確率分布関数を $P_z(z)$ とすると、

$$\int_0^\pi P_\theta(\theta)d\theta = \int_{-1}^1 P_z(z)dz \quad \left[\begin{array}{l} \theta = 0 \rightarrow \pi \\ z = 1 \rightarrow -1 \end{array} \right] \tag{1.2}$$

よって

$$P_\theta(\theta)d\theta = P_z(z) \left(-\frac{dz}{d\theta} \right) d\theta = P_z(z) \sin \theta d\theta \tag{1.3}$$

となり、したがって、 $P_z(z) = P(\cos \theta) = \frac{1}{2}$ 。等方分布の分布関数は、 $z = \cos \theta$ 上で一定となる (Figure 1.1 の (右) パネル)。

※ Eq. (1.3) のなかの $-\frac{dz}{d\theta} = \sin \theta$ で、負号は z の積分区間を反対にしたことに由来する。この因子は変数変換のヤコビアンである。

$$J(\theta; z) = \left| \frac{\partial(z)}{\partial(\theta)} \right| = \sin \theta$$

多変数積分の場合の体積素片とヤコビアンには、一般に絶対値がつく。

2 エネルギー等分配則の証明

古典統計力学では、自由度の種類によらず、1 自由度当たり $kT/2$ の運動エネルギーが分配される。これを、一般化座標に基づいて示す。

一般化座標 $\{q_i\}$ と共役な運動量 $\{p_i\}$ ($i = 1 \sim N$) で、 N は自由度の数とする。系のハミルトニアン（運動エネルギー K + ポテンシャルエネルギー U ）を以下のように表す。

$$H = K + U = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N G_{ij}(\{q\}) p_i p_j + U(\{q\}) \quad (2.1)$$

ここで、 G は G 行列と呼ばれ、 q の関数である*1。このとき運動エネルギーの平均値は

$$\langle K \rangle = \frac{\iint K \exp \left[-\frac{1}{kT} (K + U) \right] dp^N dq^N}{\iint \exp \left[-\frac{1}{kT} (K + U) \right] dp^N dq^N} \quad (2.2)$$

以下これを計算する。 G は対称行列であるので、適当なユニタリー行列 U で対角化され、

$$U G^t U = \begin{pmatrix} g_1 & & & \\ & g_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & g_N \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

したがって、 $U \mathbf{p} = \mathbf{p}'$ と変数変換すると、

$$K = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j G_{ij} p_i p_j = \frac{1}{2} {}^t \mathbf{p} \mathbf{G} \mathbf{p} = \frac{1}{2} {}^t \mathbf{p}' U \begin{pmatrix} g_1 & & & \\ & g_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & g_N \end{pmatrix} U \mathbf{p} = \frac{1}{2} \sum_i g_i (p'_i)^2 \quad (2.4)$$

と対角形で表される。したがって、Eq. (2.2) を p' と q の積分で表すと

$$\begin{aligned} \langle K \rangle &= \frac{\iint \frac{1}{2} \sum_k^N g_k (p'_k)^2 \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\frac{1}{2} \sum_i^N g_i (p'_i)^2 + U \right) \right] dp'^N dq^N}{\iint \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\frac{1}{2} \sum_i^N g_i (p'_i)^2 + U \right) \right] dp'^N dq^N} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \sum_k^N \int g_k \left(\frac{2kT}{g_k} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\prod_{j(\neq k)} \sqrt{\frac{2\pi kT}{g_j}} \right) \exp \left[-\frac{U}{kT} \right] dq^N}{\int \left(\prod_j \sqrt{\frac{2\pi kT}{g_j}} \right) \exp \left[-\frac{U}{kT} \right] dq^N} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \sum_k^N \int kT \left(\prod_j \sqrt{\frac{2\pi kT}{g_j}} \right) \exp \left[-\frac{U}{kT} \right] dq^N}{\int \left(\prod_j \sqrt{\frac{2\pi kT}{g_j}} \right) \exp \left[-\frac{U}{kT} \right] dq^N} = \frac{1}{2} \sum_k^N kT = \frac{1}{2} N kT \end{aligned} \quad (2.5)$$

*1 分子振動における GF 行列法を参照のこと。運動エネルギーは一般に p の 2 次形式となる。

ここで、 $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'$ の座標変換はユニタリーなので、ヤコビアンは 1 であり、 \mathbf{p}' に関する積分は以下の Gauss 積分で与えた。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{g_i}{2kT}(p'_i)^2\right] dp'_i = \sqrt{\frac{2\pi kT}{g_i}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} (p'_i)^2 \exp\left[-\frac{g_i}{2kT}(p'_i)^2\right] dp'_i = \left(\frac{2kT}{g_i}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Eq. (2.5) の式変形のなかで、 U も g_k も一般化座標 q の関数であるが、その関数形によらずに分子と分母の積分がキャンセルすることに注意。したがって、運動エネルギーの平均値は一般化座標の種類によらず、1 自由度当たり $kT/2$ であることが示される。

3 統計の分散について

3.1 サンプルの平均と分散

ある量 x が確率的な量で、平均値 μ 、分散 σ^2 の性質をもつとする。

$$\langle x \rangle = \mu, \quad \langle x^2 \rangle = \mu^2 + \sigma^2 \quad (3.1)$$

この量を測定（計算）するときの統計誤差を考察する。 N 回測定（計算）して $\{x_i (i = 1, 2, 3, \dots, N)\}$ を得たとすると、 N 個の標本平均 \bar{x}_N は

$$\bar{x}_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (3.2)$$

である。この量に含まれる誤差は N に依存するとみなされる。

■標本平均の分散： \bar{x}_N を多数回独立に求めたとして、その平均と分散を考えると、

1. 平均

$$\langle \bar{x}_N \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle x_i \rangle = \frac{1}{N} N \mu = \mu \quad (3.3)$$

2. 分散

$$\langle (\bar{x}_N - \mu)^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (x_i - \mu)(x_j - \mu) \right\rangle = \frac{1}{N^2} \sum_i \langle (x_i - \mu)^2 \rangle = \frac{1}{N^2} N \sigma^2 = \frac{\sigma^2}{N} \quad (3.4)$$

ただし、Eq. (3.4) では、 $i \neq j$ では相関がないので、 $\langle (x_i - \mu)(x_j - \mu) \rangle = \langle x_i - \mu \rangle \langle x_j - \mu \rangle = 0$ を用いた。

標本平均 \bar{x}_N の平均は μ が期待されるが、そのばらつき（分散）は、 $\frac{1}{N}$ に比例する。つまり、十分に N を大きくとった平均値の方が信頼性が大きい。

■標本分散 s_N^2 ： 標本平均をつくる N 個のサンプルの中でのばらつき

$$s_N^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_N)^2 \quad (3.5)$$

標本分散の定義では、 $N - 1$ で割ることに注意。そうすると、標本分散 s_N^2 を多数回独立に求めて、その平均をとると

$$\begin{aligned}\langle s_N^2 \rangle &= \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \langle (x_i - \bar{x}_N)^2 \rangle = \frac{1}{N-1} \left\{ \sum_i \langle x_i^2 \rangle - N \langle \bar{x}_N^2 \rangle \right\} \\ &= \frac{1}{N-1} \left\{ N(\mu^2 + \sigma^2) - N \left(\mu^2 + \frac{\sigma^2}{N} \right) \right\} = \sigma^2\end{aligned}\quad (3.6)$$

となって、真の分散 σ^2 に収束する。

3.2 中心極限定理

3.2.1 準備：特性関数とキュムラント [1]

任意の確率変数 x に対して、特性関数 $\Phi(\xi)$ とキュムラント $\Psi(\xi)$

$$\Phi(\xi) = \langle \exp(i\xi x) \rangle = \int \exp(i\xi x) f(x) dx, \quad \Psi(\xi) = \ln \Phi(\xi) \quad (3.7)$$

と定義する。つまり、 x の確率分布関数を $f(x)$ とすると、特性関数 $\Phi(\xi)$ は Fourier 変換である。

※ x の確率分布に対して $f(x)$ の代わりに、 $\Phi(\xi)$ もしくは $\Psi(\xi)$ を扱っても等価であり、 $\Phi(\xi)$ や $\Psi(\xi)$ から $f(x)$ に戻すこともできる。正規分布からのずれに注目するには、後者の方が便利であることが示される。

確率変数 x の n 次のモーメント $\langle x^n \rangle$ 、および n 次のキュムラント $\langle x^n \rangle_c$ を、以下の展開係数として定義する。

$$\Phi(\xi) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} \langle x^n \rangle, \quad \Psi(\xi) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c \quad (3.8)$$

n 次のモーメント $\langle x^n \rangle$ とキュムラント $\langle x^n \rangle_c$ には以下の関係がある。

$$\begin{aligned}\langle x \rangle_c &= \langle x \rangle, \\ \langle x^2 \rangle_c &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2, \\ \langle x^3 \rangle_c &= \langle x^3 \rangle - 3\langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2\langle x \rangle^3, \\ \langle x^4 \rangle_c &= \langle x^4 \rangle - 4\langle x^3 \rangle \langle x \rangle - 3\langle x^2 \rangle^2 + 12\langle x^2 \rangle \langle x \rangle^2 - 6\langle x \rangle^4, \\ &\vdots\end{aligned}\quad (3.9)$$

逆の関係

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \langle x \rangle_c, \\ \langle x^2 \rangle &= \langle x^2 \rangle_c + \langle x \rangle_c^2, \\ \langle x^3 \rangle &= \langle x^3 \rangle_c + 3\langle x^2 \rangle_c \langle x \rangle_c + \langle x \rangle_c^3, \\ \langle x^4 \rangle &= \langle x^4 \rangle_c + 4\langle x^3 \rangle_c \langle x \rangle_c + 3\langle x^2 \rangle_c^2 + 6\langle x^2 \rangle_c \langle x \rangle_c^2 + \langle x \rangle_c^4, \\ &\vdots\end{aligned}\quad (3.10)$$

キュムラントの1次は x の平均、2次は分散に対応する。平均 μ 、分散 σ^2 をもつ正規分布 $f(x)$ では

$$\Psi(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\xi x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) dx = \exp\left(i\xi\mu - \frac{\xi^2}{2}\sigma^2\right) \quad (3.11)$$

となり、3次以上のキュムラントは0となる。

3.2.2 中心極限定理の証明

x_j ($j = 1, 2, \dots, N$) を、それぞれ平均 μ_j 、分散 σ_j^2 をもつ独立な確率変数とすると、その N 個の和 $X = \sum_{j=1}^N x_j$ の確率分布を考える。

X の確率分布関数を $F(X)$ 、各 x_j の分布関数を $f_j(x_j)$ とすると、

$$F(X) = \iint \cdots \left\{ \prod_j f_j(x_j) \right\} \delta\left(X - \sum_k x_k\right) dx_1 dx_2 \cdots dx_N \quad (3.12)$$

と、畳み込みの関係が成り立つ。したがって Fourier 変換すると、特性関数の積に分離して表される。

$$\begin{aligned} \Phi_N(\xi) &= \int \exp(i\xi X) F(X) dX = \iint \cdots \left\{ \prod_{j=1}^N \exp(i\xi x_j) f_j(x_j) \right\} \delta\left(X - \sum_k x_k\right) dx_1 dx_2 \cdots dx_N dX \\ &= \prod_j \int \exp(i\xi x_j) f_j(x_j) dx_j = \prod_j \phi_j(\xi) \end{aligned} \quad (3.13)$$

ここで、 $\Phi_N(\xi)$ は X の特性関数、 $\phi_j(\xi)$ は x_j の特性関数である。しかし、 $\Phi_N(\xi)$ の形を得るために、Taylor 展開してモーメントをとると、

$$1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} \langle X^n \rangle = \prod_j \left(1 + \sum_{n_j=1}^{\infty} \frac{(i\xi)^{n_j}}{n_j!} \langle x_j^{n_j} \rangle \right)$$

となり、モーメントには多くの交差項が現れる。(cf. Eq. (3.10))

$$\langle X \rangle = \sum_j \langle x_j \rangle, \quad \langle X^2 \rangle = \sum_j \langle x_j^2 \rangle + \sum_j \sum_k \langle x_j \rangle \langle x_k \rangle, \quad \langle X^3 \rangle = \sum_j \langle x_j^3 \rangle + 3 \sum_{j,k} \langle x_j \rangle \langle x_k^2 \rangle + \sum_{j,k,l} \langle x_j \rangle \langle x_k \rangle \langle x_l \rangle, \quad \dots$$

この問題は、キュムラントをとることで解決する。 $\Psi_N(\xi)$ を X のキュムラント、 $\psi_j(\xi)$ を x_j のキュムラントとすると、Eq. (3.13) より

$$\Psi_N(\xi) = \sum_j \psi_j(\xi) \quad (3.14)$$

これが成り立つならば、キュムラントの各項ごとに和が成り立つこともわかる。

$$\langle X \rangle_c = \sum_j \langle x_j \rangle_c, \quad \langle X^2 \rangle_c = \sum_j \langle x_j^2 \rangle_c, \quad \langle X^3 \rangle_c = \sum_j \langle x_j^3 \rangle_c, \quad \dots$$

※ Eq. (3.14) の関係は、以下のように直接導くこともできる。 X に対する特性関数 $\Phi_N(\xi)$ とキュムラント $\Psi_N(\xi)$ の関係は

$$\begin{aligned} \Phi_N(\xi) &= \langle \exp(i\xi X) \rangle = \exp\{\Psi_N(\xi)\} \\ &= \left\langle \exp\left(i\xi \sum_{j=1}^N x_j\right) \right\rangle = \left\langle \prod_{j=1}^N \exp(i\xi x_j) \right\rangle = \prod_{j=1}^N \langle \exp(i\xi x_j) \rangle = \prod_{j=1}^N \exp\{\psi_j(\xi)\} \end{aligned}$$

x_j が独立のとき上の赤字の等号が成り立ち、和のキュムラントはキュムラントの和になる。

$$\Psi_N(\xi) = \sum_{j=1}^N \psi_j(\xi) \quad (3.14)$$

Eq. (3.14) より、

$$\left\langle \prod_{j=1}^N \exp(i\xi x_j) \right\rangle = \exp \left\{ \sum_j \psi_j(\xi) \right\} = \exp \left\{ \sum_{j=1}^N \left(i\xi \mu_j + \frac{(i\xi)^2}{2} \sigma_j^2 + \frac{(i\xi)^3}{3!} \langle x_j^3 \rangle_c + \dots \right) \right\}$$

ここで $\psi_j(\xi)$ のキュムラントで、1次が平均 $\langle x_j \rangle_c = \mu_j$ 、2次が分散 $\langle x_j^2 \rangle_c = \sigma_j^2$ であることを用いた。平均を左辺に移して

$$\left\langle \exp \left(i\xi \sum_{j=1}^N (x_j - \mu_j) \right) \right\rangle = \exp \left\{ \sum_{j=1}^N \left(\frac{(i\xi)^2}{2} \sigma_j^2 + \frac{(i\xi)^3}{3!} \langle x_j^3 \rangle_c + \dots \right) \right\}$$

$\xi = \frac{\eta}{\sqrt{N}}$ とすると、

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left(i\eta \sum_{j=1}^N \frac{x_j - \mu_j}{\sqrt{N}} \right) \right\rangle &= \exp \left\{ \sum_{j=1}^N \left(\frac{(i\eta)^2}{2N} \sigma_j^2 + \frac{(i\eta)^3}{3!N^{3/2}} \langle x_j^3 \rangle_c + \dots \right) \right\} \\ &\rightarrow \exp \left\{ \frac{(i\eta)^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{\sigma_j^2}{N} \right\} \quad (N \rightarrow \infty) \end{aligned} \quad (3.15)$$

ここで、各キュムラント $\langle x_j^n \rangle_c$ が有限の値をもつと仮定すると、 $n \geq 3$ では

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N^{n/2}} \sum_j \langle x_j^n \rangle_c \sim O(N^{1-n/2}) = 0 \quad (n \geq 3)$$

となって消える。したがって、

$$X_N \equiv \sum_{j=1}^N \frac{x_j - \mu}{\sqrt{N}} \quad (3.16)$$

の分布は、 N が十分に大きいとき、平均 0、分散 $\frac{1}{N} \sum_j \sigma_j^2$ の正規分布になる（中心極限定理）。

4 FFT を用いた Schrödinger 方程式の DVR 解法

DVR = discrete variable representation

■1次元 Schrödinger 方程式の離散化： 1次元 Schrödinger 方程式の固有値と波動関数を DVR で解く。

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = \varepsilon\psi(x) \quad (4.1)$$

ここで、 x 軸上の関数を $x = -N\Delta x \sim N\Delta x$ の範囲で離散化する。

$$\begin{aligned} \psi(x) &\rightarrow \{\psi_j\}, & V(x) &\rightarrow \{V_j\} & (j = -N \sim N) \\ \psi_j &= \psi(x_j) = \psi(j\Delta x), & V_j &= V(x_j) = V(j\Delta x) \end{aligned} \quad (4.2)$$

{ } はグリッド点上の数値のセットで、元の関数を離散化して表現する。 Δx は離散化するグリッド間隔で、端点で周期境界条件を仮定する。(それで問題がおこらないように、端点を十分遠くに取り、端では波動関数の振幅が十分に減衰しているとする。)

■離散 Fourier 変換と FFT： その際に、 $\{\psi_j\}$ に対応する Fourier 変換 $\{\tilde{\psi}_l\}$ を定義する。

$$\psi(x) \rightarrow \tilde{\psi}(k) : \quad \tilde{\psi}_l = \sum_{j=-N+1}^N \psi_j \exp\left(-\frac{2\pi i j l}{2N}\right) \Delta x \quad (l = -N+1 \sim N) \quad (4.3)$$

これは、 $\{\psi_j\}$ の高速 Fourier 変換 (FFT) に Δx をかけたものである。これは、

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_l = \tilde{\psi}(k_l) &= \int_{-N\Delta x}^{N\Delta x} \psi(x) \exp(-ik_l x) dx \\ &\simeq \sum_{j=-N+1}^N \psi(x_j) \exp\left(-i \cdot j \Delta x \cdot \frac{2\pi l}{2N\Delta x}\right) \Delta x \\ &\quad \left(\Delta k = \frac{2\pi}{2N\Delta x}, \quad x_j = j\Delta x, \quad k_l = l\Delta k\right) \end{aligned} \quad (4.4)$$

とみなされる。逆 Fourier 変換は、

$$\tilde{\psi}(k) \rightarrow \psi(x) : \quad \psi_j = \frac{1}{2\pi} \sum_{l=-N+1}^N \tilde{\psi}_l \exp\left(\frac{2\pi i j l}{2N}\right) \Delta k \quad (j = -N+1 \sim N) \quad (4.5)$$

である。これは、

$$\begin{aligned} \psi_j = \psi(x_j) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-N\Delta k}^{N\Delta k} \tilde{\psi}(k) \exp(ikx_j) dk \\ &\simeq \frac{1}{2\pi} \sum_{l=-N+1}^N \tilde{\psi}(k_l) \exp(ix_j k_l) \Delta k = \frac{1}{2\pi} \sum_l \frac{\tilde{\psi}_l}{\Delta x} \exp\left(i \cdot j \Delta x \cdot \frac{2\pi l}{2N\Delta x}\right) \Delta x \Delta k \\ &= \frac{1}{2N} \sum_{l=-N+1}^N \frac{\tilde{\psi}_l}{\Delta x} \exp\left(\frac{2\pi i j l}{2N}\right) \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$(4.6')$$

となり、因子 $1/2N$ と複素共役を除いて、Eq. (4.3) と同じアルゴリズムで決まる。これは $\tilde{\psi}_l/\Delta x$ に対する FFT の逆変換である。

■Hamiltonian の演算： Eq. (4.1) を解くにあたって、左辺 $\hat{H}\psi(x)$ の計算が必要である。離散化して以下のように容易に求められる。

- 第 1 項 (運動エネルギー項) は、FFT で求められる。

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \rightarrow -k^2\tilde{\psi}(k) \quad (4.7)$$

なので、 $\{\psi_j\}$ を FFT で Fourier 変換して、得られた $\{\tilde{\psi}_l\}$ に $-(l\Delta k)^2$ をかけて、FFT で逆 Fourier 変換する。

- 第 2 項 (ポテンシャルエネルギー項) は、各 $\psi_j = \psi(x_j)$ に $V_j = V(x_j)$ をかける。

したがって、 $\hat{H}\psi = \varepsilon\psi$ の固有方程式を解くにあたって、繰り返し法を適用できる。

■Eq. (4.1) の解法： 繰り返し法にもいくつかの方法があるが、おそらく単純な Krylov 部分空間法でも解けるだろう。

1. 初期値 $\psi^{(0)} = \{\psi_j^{(0)}\}$ を用意する。
2. 基底 $\psi^{(1)} = \hat{H}\psi^{(0)}$, $\psi^{(2)} = \hat{H}\psi^{(1)}$, \dots , $\psi^{(n)} = \hat{H}\psi^{(n-1)}$ をつくる。 n は 2 から 10 ぐらいだろう。
3. $\psi^{(0)}, \psi^{(1)}, \dots, \psi^{(n-1)}$ の n 次元の基底をとって、解を

$$\psi = c_0\psi^{(0)} + c_1\psi^{(1)} + \dots + c_{n-1}\psi^{(n-1)} \quad (4.8)$$

と係数 c_0, \dots, c_{n-1} で表す。

4. Hamiltonian 行列は

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{00} & H_{01} & \dots & H_{0,n-1} \\ H_{10} & H_{11} & & H_{1,n-1} \\ \vdots & & \ddots & \\ H_{n-1,0} & & & H_{n-1,n-1} \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

で、行列要素は

$$H_{kl} = \int \psi^{(k)}(x) \hat{H} \psi^{(l)}(x) dx \simeq \sum_{j=-N+1}^N \psi_j^{(k)} \psi_j^{(l+1)} \Delta x \quad (4.10)$$

で得られる。

5. Eq. (4.9) の行列 \mathbf{H} を対角化して、最低固有値 ε とそれに対応する固有ベクトルの係数 c_0, \dots, c_{n-1} を得る。その係数を用いて Eq. (4.8) を求める。
6. 得られた ψ を次の初期値 $\psi^{(0)}$ とみなして繰り返し計算を行う。

収束判定は、残差

$$\Delta\psi = \hat{H}\psi - \varepsilon\psi = c_0\psi^{(1)} + c_1\psi^{(2)} + \dots + c_{n-1}\psi^{(n)} - \varepsilon(c_0\psi^{(0)} + \dots + c_{n-1}\psi^{(n-1)}) \quad (4.11)$$

のノルムが十分に小さくなることで行なえる。

$$|\Delta\psi| = \sqrt{\sum_{j=-N+1}^N (\Delta\psi_j)^2} < (\text{threshold}) \quad (4.12)$$

5 光と電磁場

おもに、McQuarrie “Statistical Mechanics” の輪読で必要な補足資料。

5.1 電磁場のエネルギー

空間中の電磁場のエネルギー密度

$$u = \frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}}{2} + \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}}{2}, \quad u = \frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}}{8\pi} + \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}}{8\pi} \quad (5.1)$$

を、空間中のある領域で一様電場および一様磁場を生じるのに必要な仕事として見積もる。一様電場はコンデンサー、一様磁場はソレノイドの内部として考える。ここで黒字は SI 単位系、青字は cgs Gauss 単位系を示す [2]。

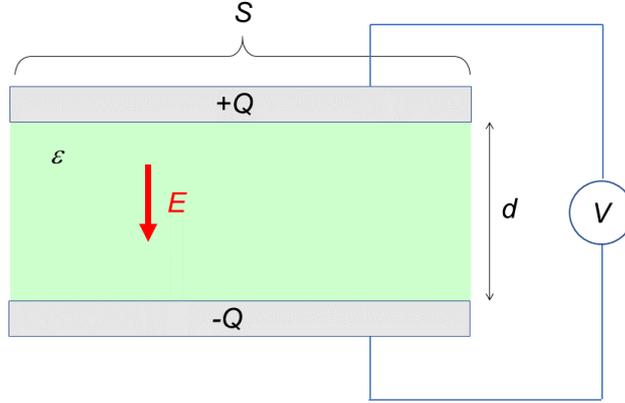


図 5.1 コンデンサーの模式図

■電場: Figure 5.1 の平行平板コンデンサーで、面積 S 、間隔 d 、誘電率 ϵ とする。電荷 $\pm Q$ が蓄積したとき、コンデンサー内部の電束密度 D 、電場 E 、電位差 V 、およびコンデンサーのキャパシタンス C は、以下のようなになる。

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{Q}{S}, & D &= 4\pi \frac{Q}{S}, \\
 E &= \frac{D}{\epsilon} = \frac{Q}{\epsilon S}, & E &= \frac{D}{\epsilon} = \frac{4\pi Q}{\epsilon S}, \\
 V &= Ed = \frac{Qd}{\epsilon S} = \frac{Q}{C}, & V &= Ed = \frac{4\pi Qd}{\epsilon S} = \frac{Q}{C}, \\
 C &= \frac{\epsilon S}{d}, & C &= \frac{\epsilon S}{4\pi d}
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

よって、電荷を $Q = 0$ から Q まで蓄えるための仕事 U^{elec} は

$$U^{\text{elec}} = \int_0^Q V(Q') dQ' = \frac{Q^2}{2C} = \frac{\epsilon S d}{2} E^2, \quad U^{\text{elec}} = \int_0^Q V(Q') dQ' = \frac{Q^2}{2C} = \frac{\epsilon S d}{8\pi} E^2$$

これからコンデンサー内部の一樣電場の単位体積当たりのエネルギーを見積もる。

$$\frac{U^{\text{elec}}}{Sd} = \frac{\epsilon E^2}{2} = \frac{DE}{2}, \quad \frac{U^{\text{elec}}}{Sd} = \frac{\epsilon E^2}{8\pi} = \frac{DE}{8\pi} \tag{5.3}$$

これは Eq (5.1) の第 1 項の電場の分である。

■磁場: Figure 5.2 のソレノイドコイルで、面積 S 、長さ l 、単位長さ当たりの巻き数 n 、透磁率 μ とする。電流 I が流れたときの内部の磁場 H は、アンペールの法則 ($\text{rot} \mathbf{H} = \mathbf{i}$, $\text{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{i}$) を Figure 5.2 (a) の積分路で積分して (長さは l とした)、

$$\oint \mathbf{H} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = Hl = nIl, \quad \oint \mathbf{H} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = Hl = \frac{4\pi}{c} nIl$$

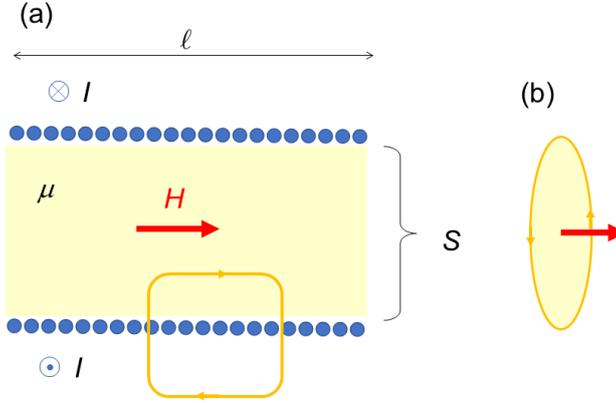


図 5.2 ソレノイドコイルの模式図。(a), (b) それぞれのオレンジループは積分路を表す。

よって、

$$H = nI, \quad B = \mu H = \mu nI, \quad H = \frac{4\pi nI}{c}, \quad B = \mu H = \frac{4\pi}{c} \mu nI \quad (5.4)$$

電流が時間変化すると、ソレノイド両端に電位差が生じる。電磁誘導の法則 ($\text{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$, $\text{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$) より、電場を Figure 5.2 (b) の積分路で一周積分して、コイル一周分の電位差を得る。

$$-\oint_{1 \text{ 周}} \mathbf{E} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \mu n \frac{dI}{dt} S, \quad -\oint_{1 \text{ 周}} \mathbf{E} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \frac{4\pi}{c^2} \mu n \frac{dI}{dt} S,$$

よって、ソレノイド両端での電位差 V は

$$V = nl \cdot \mu n \frac{dI}{dt} S = \mu n^2 Sl \frac{dI}{dt} = L \frac{dI}{dt}, \quad V = nl \cdot \frac{4\pi}{c^2} \mu n \frac{dI}{dt} S = \frac{4\pi}{c^2} \mu n^2 Sl \frac{dI}{dt} = \frac{L}{c^2} \frac{dI}{dt} \\ L = \mu n^2 Sl, \quad L = 4\pi \mu n^2 Sl \quad (5.5)$$

で、 L はソレノイドコイルのインダクタンスである。電流 $I = 0$ から定常電流 I の状態にするための仕事 U^{magn} は

$$U^{\text{magn}} = \int_0^\infty V(t) I(t) dt = \int_0^\infty L \frac{dI(t)}{dt} I(t) dt = \frac{LI^2}{2} = \frac{\mu n^2 Sl}{2} I^2 \quad (I = I(\infty)) \\ U^{\text{magn}} = \int_0^\infty V(t) I(t) dt = \int_0^\infty \frac{L}{c^2} \frac{dI(t)}{dt} I(t) dt = \frac{LI^2}{2c^2} = \frac{2\pi \mu n^2 Sl}{c^2} I^2$$

これからソレノイド内部の一樣磁場の単位体積当たりのエネルギーを見積もる。

$$\frac{U^{\text{magn}}}{Sl} = \frac{\mu n^2 I^2}{2} = \frac{B^2}{2\mu} = \frac{BH}{2}, \quad \frac{U^{\text{magn}}}{Sl} = \frac{2\pi \mu n^2 I^2}{c^2} = \frac{B^2}{8\pi\mu} = \frac{BH}{8\pi} \quad (5.6)$$

これは Eq (5.1) の第 2 項の磁場の分である。

5.2 ベクトル場の縦成分・横成分

スカラー・ベクトルポテンシャルを導入するにあたって、ベクトル場の縦成分・横成分の概念が求められる。

一般にベクトル場 $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ は、縦成分 $\mathbf{f}_{\parallel}(\mathbf{r})$ と横成分 $\mathbf{f}_{\perp}(\mathbf{r})$ に分離される（ヘルムホルツ分解）。

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \mathbf{f}_{\parallel}(\mathbf{r}) + \mathbf{f}_{\perp}(\mathbf{r}) \quad (5.7)$$

縦成分とは、変位ベクトルを波数空間で表したとき、変位が波数ベクトル \mathbf{k} と平行な成分であり、横成分とは変位が波数ベクトルと垂直な成分である。すなわち、

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \int \tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} = \int \left\{ \tilde{\mathbf{f}}_{\parallel}(\mathbf{k}) + \tilde{\mathbf{f}}_{\perp}(\mathbf{k}) \right\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad (5.8)$$

としたとき、

$$\tilde{\mathbf{f}}_{\parallel}(\mathbf{k}) = \mathbf{k} \frac{\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{f}}}{k^2} \quad (\tilde{\mathbf{f}}_{\parallel} \parallel \mathbf{k}), \quad \tilde{\mathbf{f}}_{\perp}(\mathbf{k}) = \tilde{\mathbf{f}} - \mathbf{k} \frac{\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{f}}}{k^2} \quad (\tilde{\mathbf{f}}_{\perp} \cdot \mathbf{k} = 0) \quad (5.9)$$

となる。例えば、静電場は縦成分のみ、電磁波は横成分のみである。

■縦成分 (longitudinal): $\text{rot} \mathbf{f}_{\parallel} = \nabla \times \mathbf{f}_{\parallel} = 0$ を満たす。

$$\text{rot} \mathbf{f}_{\parallel} = \nabla \times \mathbf{f}_{\parallel} = \int i\mathbf{k} \times \mathbf{k} \frac{\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{f}}}{k^2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} = 0 \quad (5.10)$$

適当なスカラー場 $\phi(\mathbf{r})$ を用いて、 $\mathbf{f}_{\parallel} = -\nabla\phi$ と書かれる。そのスカラー場は

$$\phi(\mathbf{r}) = \int i \frac{\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{f}}}{k^2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad (5.11)$$

と与えられる。

■横成分 (transverse): $\text{div} \mathbf{f}_{\perp} = \nabla \cdot \mathbf{f}_{\perp} = 0$ を満たす。

$$\text{div} \mathbf{f}_{\perp} = \nabla \cdot \mathbf{f}_{\perp} = \int \mathbf{k} \cdot \left(\tilde{\mathbf{f}} - \mathbf{k} \frac{\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{f}}}{k^2} \right) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} = 0 \quad (5.12)$$

適当なベクトル場 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ を用いて、 $\mathbf{f}_{\perp} = \nabla \times \mathbf{A}$ と書かれる。そのベクトル場は

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \int \frac{i}{k^2} (\mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{f}}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad (5.13)$$

と与えられる。

5.3 電磁場の輻射での Green 関数

McQuarrie “Statistical Mechanics” の Appendix J で、ベクトル・スカラーポテンシャルの Green 関数 (J-12), (J-13)

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -4\pi f(\mathbf{r}, t) \quad (5.14)$$

$\Psi(\mathbf{r}, t)$ は電磁場のベクトル・スカラーポテンシャル、 $f(\mathbf{r}, t)$ はそのソース分布（電荷・電流）。これを Green 関数を使って解く。

Eq. (5.14) の Ψ, f を Fourier 変換して、

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}(\mathbf{r}, \omega) \exp(-i\omega t) d\omega \\ f(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(\mathbf{r}, \omega) \exp(-i\omega t) d\omega\end{aligned}\quad (5.15)$$

を Eq. (5.14) に代入し、

$$\nabla^2 \tilde{\Psi}(\mathbf{r}, \omega) + k^2 \tilde{\Psi} = \tilde{f}, \quad k = \frac{\omega}{c} \quad (5.16)$$

を得る。

ここで、Green 関数 \tilde{G} を

$$(\nabla^2 + k^2) \tilde{G}(\mathbf{r}) = -4\pi \delta(\mathbf{r}) \quad (5.17)$$

の解として導入する。原点のまわりに球対称な解 $\tilde{G}(r)$ を考えると、

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r \tilde{G}(r)) + k^2 \tilde{G}(r) = -4\pi \delta(r) \quad (5.18)$$

原点以外 ($\mathbf{r} \neq \mathbf{0}$) の領域の解の一般形は

$$\tilde{G}(r) = A \frac{\exp(ikr)}{r} + B \frac{\exp(-ikr)}{r} \quad (r > 0) \quad (5.19)$$

Eq. (5.19) の \tilde{G} の原点での特異点での振る舞いを調べるため、Eq. (5.17) の両辺を $r < \epsilon$ の小さい球で積分して Gauss の定理を使い、 $\epsilon \rightarrow 0$ の極限をとると、

$$\begin{aligned}\int_V (\nabla^2 + k^2) \tilde{G}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= -4\pi \\ &= \int_0^\epsilon (\nabla^2 + k^2) \tilde{G}(r) 4\pi r^2 dr \quad (\epsilon \rightarrow 0 \text{ で、第 2 項} \rightarrow 0) \\ &= \int_S (\nabla \tilde{G}) \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \left. \frac{d}{dr} \tilde{G}(r) 4\pi r^2 \right|_{r=\epsilon} = -4\pi(A+B) \quad (\epsilon \rightarrow 0)\end{aligned}\quad (5.20)$$

よって、Eq. (5.19) で $A+B=1$ とすれば、 $\tilde{G}(r)$ は Eq. (5.17) を全領域で満たし、Green 関数であることが示される。実時間の Green 関数 $G(\mathbf{r}, t)$ は

$$\begin{aligned}G(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[A \frac{\exp(ikr - i\omega t)}{r} + B \frac{\exp(-ikr - i\omega t)}{r} \right] d\omega \\ &= \frac{1}{2\pi r} \int_{-\infty}^{\infty} \left[A \exp\left\{-i\omega\left(t - \frac{r}{c}\right)\right\} + B \exp\left\{-i\omega\left(t + \frac{r}{c}\right)\right\} \right] d\omega \\ &= \frac{A}{r} \delta\left(t - \frac{r}{c}\right) + \frac{B}{r} \delta\left(t + \frac{r}{c}\right) \quad (A+B=1)\end{aligned}\quad (5.21)$$

$t=0$ で原点にソースが存在したときの、それ以降 ($t > 0$) の時間発展は、 $A=1, B=0$

■(J-21) の導出:

6 Raman テンソルの導出

Raman テンソルの導出にあたっては、電磁場も量子化したうえでの 2 次摂動の扱が必要である [3]。

■量子化された電磁場: 電磁場を量子化して、光子の集まりとして電磁場の状態を表す。

$$|n(\mathbf{k}_1\mathbf{e}_1), \dots, n(\mathbf{k}_a\mathbf{e}_a), \dots\rangle \quad (6.1)$$

ただし、 $n(\mathbf{k}_1\mathbf{e}_1)$ は、波数ベクトル \mathbf{k}_1 、偏光 \mathbf{e}_1 の光子の数。

ラマン過程とは、初期状態 $|I\rangle$ から終状態 $|F\rangle$ への遷移である。

$$|I\rangle = |i\rangle |\dots, n(\mathbf{k}_i\mathbf{e}_i), \dots, n(\mathbf{k}_f\mathbf{e}_f), \dots\rangle \quad (6.2)$$

$$|F\rangle = |f\rangle |\dots, n(\mathbf{k}_i\mathbf{e}_i) - 1, \dots, n(\mathbf{k}_f\mathbf{e}_f) + 1, \dots\rangle \quad (6.3)$$

ただし、 $|i\rangle, |f\rangle$ は物質の量子状態で、全体の状態は物質と電磁場の状態の直積となる。ラマン過程では、光子 $(\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i)$ が一つ減り、 $(\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_f)$ が一つ増える。

全系の Hamiltonian \hat{H} は

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_e}_{\text{物質}} + \underbrace{\hat{H}_r}_{\text{電磁場}} + \underbrace{\hat{H}_{\text{int}}}_{\text{相互作用}} \quad (6.4)$$

で、電磁場の Hamiltonian \hat{H}_r は

$$\begin{aligned} & \hat{H}_r |n(\mathbf{k}_1\mathbf{e}_1), \dots, n(\mathbf{k}_a\mathbf{e}_a), \dots\rangle \\ &= \left\{ \sum_{\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a} \left(n(\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a) + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega(\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a) \right\} |n(\mathbf{k}_1\mathbf{e}_1), \dots, n(\mathbf{k}_a\mathbf{e}_a), \dots\rangle \end{aligned} \quad (6.5)$$

物質と電磁場の相互作用 Hamiltonian は、双極子近似のもとで

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r} = 0) \quad (6.6)$$

ただし、電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ は、電磁場の生成消滅演算子で

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a} i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega(\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a)}{V}} \left\{ \hat{a}(\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a) \mathbf{e}_a e^{i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}} - \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a) \mathbf{e}_a e^{-i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}} \right\} \quad (6.7)$$

ただし、 \hat{a}^\dagger, \hat{a} はそれぞれ光子の生成・消滅演算子で、

$$\hat{a}(\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a) |\dots, n(\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a), \dots\rangle = \sqrt{n(\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a)} |\dots, n(\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a) - 1, \dots\rangle \quad (6.8)$$

$$\hat{a}^\dagger(\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a) |\dots, n(\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a), \dots\rangle = \sqrt{n(\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a) + 1} |\dots, n(\mathbf{k}_a, \mathbf{e}_a) + 1, \dots\rangle \quad (6.9)$$

■Raman 過程の 2 次摂動: 以上をもとに、 $|I\rangle \rightarrow |F\rangle$ の遷移を扱う。以下簡単のため、電磁場を 2 つのモードとする。モード 1 = 入射光、モード 2 = 散乱光

状態 $|I\rangle, |F\rangle$ の Eqs. (6.2), (6.3) は、それぞれ

$$|I\rangle = |i\rangle |n_1^0, 0\rangle \quad (6.10)$$

$$|F\rangle = |f\rangle |n_1^0 - 1, 1\rangle \quad (6.11)$$

とする。初期状態では散乱光はない。 $|I\rangle$ から $|F\rangle$ への遷移は 2 次摂動で、中間体の経路は以下の 2 つがある。

$$\begin{array}{ccc}
|I\rangle = |i\rangle|n_1^0, 0\rangle & \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} & \begin{array}{c} |m\rangle|n_1^0 - 1, 0\rangle \\ |m\rangle|n_1^0, 1\rangle \end{array} \\
& & \begin{array}{c} \searrow \\ \nearrow \end{array} \\
& & |f\rangle|n_1^0 - 1, 1\rangle = |F\rangle
\end{array} \quad (6.12)$$

また電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r} = 0)$ は、Eq. (6.7) より

$$\mathbf{E}(\mathbf{r} = 0) = i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_1}{V}} \{ \hat{a}_1 \mathbf{e}_1 - \hat{a}_1^\dagger \mathbf{e}_1 \} + i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_2}{V}} \{ \hat{a}_2 \mathbf{e}_2 - \hat{a}_2^\dagger \mathbf{e}_2 \} \quad (6.13)$$

で、 \hat{H}_{int} の行列要素

$$\langle m|\langle n_1, n_2|\hat{H}_{\text{int}}|n'_1, n'_2\rangle|m'\rangle = -\langle m|\boldsymbol{\mu}|m'\rangle \cdot \langle n_1, n_2|\mathbf{E}(\mathbf{r} = 0)|n'_1, n'_2\rangle \quad (6.14)$$

は、以下の 4 通りの場合に電場部分が 0 にならない値をもつ。

$$\langle n_1, n_2|\mathbf{E}(\mathbf{r} = 0)|n'_1, n'_2\rangle = \begin{cases} -i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_1}{V}}\sqrt{n_1}\mathbf{e}_1 & (n_1 = n'_1 + 1, \quad n_2 = n'_2) \\ i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_1}{V}}\sqrt{n'_1}\mathbf{e}_1 & (n_1 = n'_1 - 1, \quad n_2 = n'_2) \\ -i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_2}{V}}\sqrt{n_2}\mathbf{e}_2 & (n_1 = n'_1, \quad n_2 = n'_2 + 1) \\ i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_2}{V}}\sqrt{n'_2}\mathbf{e}_2 & (n_1 = n'_1, \quad n_2 = n'_2 - 1) \end{cases} \quad (6.15)$$

時間に依存する摂動論

任意の波動関数 $|\Psi(t)\rangle$ を 0 次の基底関数で展開して

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_m \sum_{n_1, n_2} C_{m, n_1, n_2}(t) |m\rangle|n_1, n_2\rangle \exp \left[-i \left\{ \omega_m + \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \omega_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \omega_2 \right\} t \right] \quad (6.16)$$

係数 $C_{m, n_1, n_2}(t) = C_{m, n_1, n_2}^{(\lambda=0)}(t) + C_{m, n_1, n_2}^{(\lambda=1)}(t) + C_{m, n_1, n_2}^{(\lambda=2)}(t) \dots$ と摂動パラメーター λ で展開する。係数 $C_{m, n_1, n_2}^{(\lambda)}$ に対する Schrödinger 方程式は

$$i\hbar \frac{dC_{m, n_1, n_2}^{(\lambda)}(t)}{dt} = \sum_l \sum_{n'_1, n'_2} C_{l, n'_1, n'_2}^{(\lambda-1)}(t) \langle m|\langle n_1, n_2|\hat{H}_{\text{int}}|n'_1, n'_2\rangle|l\rangle \exp[-i\{(\omega_l - \omega_m) + (n'_1 - n_1)\omega_1 + (n'_2 - n_2)\omega_2\}t] \quad (6.17)$$

$t = -\infty$ での初期状態 $|I\rangle = |i\rangle|n_1^0, 0\rangle$ を Eq. (6.10) のように

$$C_{m, n_1, n_2}(t = -\infty) = C_{m, n_1, n_2}^{(0)}(-\infty) = \delta_{m, i} \delta_{n_1, n_1^0} \delta_{n_2, 0} \quad (6.18)$$

とおくと、Eq. (6.17) より、1 次の中間状態の方程式 (n_1^0 を n_1 と書いた)

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{dC_{m, n_1-1, 0}^{(1)}(t)}{dt} &= \langle m|\langle n_1 - 1, 0|\hat{H}_{\text{int}}|n_1, 0\rangle|i\rangle \exp[-i(\omega_i - \omega_m + \omega_1)t] \\
&= i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_1}{V}}\sqrt{n_1 - 1} \langle m| - \mathbf{e}_1 \cdot \boldsymbol{\mu} |i\rangle \exp[-i(\omega_i - \omega_m + \omega_1)t] \\
i\hbar \frac{dC_{m, n_1, 1}^{(1)}(t)}{dt} &= \langle m|\langle n_1, 1|\hat{H}_{\text{int}}|n_1, 0\rangle|i\rangle \exp[-i(\omega_i - \omega_m - \omega_2)t] \\
&= -i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_2}{V}} \langle m| - \mathbf{e}_2 \cdot \boldsymbol{\mu} |i\rangle \exp[-i(\omega_i - \omega_m - \omega_2)t]
\end{aligned}$$

よって

$$C_{m,n_1-1,0}^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_1(n_1-1)}{V}} \frac{\langle m | -\mathbf{e}_1 \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle}{\omega_i - \omega_m + \omega_1} \exp[-i(\omega_i - \omega_m + \omega_1)t]$$

$$C_{m,n_1,1}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_2}{V}} \frac{\langle m | -\mathbf{e}_2 \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle}{\omega_i - \omega_m - \omega_2} \exp[-i(\omega_i - \omega_m - \omega_2)t]$$

が求まり、したがって終状態 $|f\rangle|n_1-1,1\rangle$ の時間発展は

$$i\hbar \frac{dC_{f,n_1-1,1}^{(2)}(t)}{dt} = \sum_m \left\{ C_{m,n_1-1,0}^{(1)}(t) \langle f | \langle n_1-1,1 | \hat{H}_{\text{int}} | n_1-1,0 \rangle | m \rangle \exp[-i(\omega_m - \omega_f - \omega_2)t] \right.$$

$$\left. + C_{m,n_1,1}^{(1)}(t) \langle f | \langle n_1-1,1 | \hat{H}_{\text{int}} | n_1,1 \rangle | m \rangle \exp[-i(\omega_m - \omega_f + \omega_1)t] \right\}$$

$$= \sum_m \frac{2\pi}{V} \sqrt{\omega_1\omega_2(n_1-1)} \left\{ \frac{\langle m | \mathbf{e}_1 \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle \langle f | \mathbf{e}_2 \cdot \boldsymbol{\mu} | m \rangle}{\omega_i - \omega_m + \omega_1} + \frac{\langle m | \mathbf{e}_2 \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle \langle f | \mathbf{e}_1 \cdot \boldsymbol{\mu} | m \rangle}{\omega_i - \omega_m - \omega_2} \right\}$$

$$\cdot \exp[-i(\omega_i - \omega_f + \omega_1 - \omega_2)t]$$

$$\equiv \frac{2\pi\hbar}{V} \sqrt{\omega_1\omega_2(n_1-1)} \langle f | \alpha | i \rangle \exp[-i(\omega_i - \omega_f + \omega_1 - \omega_2)t] \quad (6.19)$$

ただし、 $\langle f | \alpha | i \rangle$ を

$$\langle f | \alpha | i \rangle = \frac{1}{\hbar} \sum_m \left\{ \frac{\langle f | \mathbf{e}_2 \cdot \boldsymbol{\mu} | m \rangle \langle m | \mathbf{e}_1 \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle}{\omega_i - \omega_m + \omega_1} + \frac{\langle f | \mathbf{e}_1 \cdot \boldsymbol{\mu} | m \rangle \langle m | \mathbf{e}_2 \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle}{\omega_i - \omega_m - \omega_2} \right\} \quad (6.20)$$

とおき、2次摂動に基づく実効的な行列要素とみなされる。

[**WARNING.** ラマンテンソルの形を導くところまでは行けた。入射光の強度で規格化することはできそう。微分断面積との関係 — 散乱波長の4乗の因子は出てくるか。]

ラマンテンソル

$$\langle f | \alpha_{\alpha\beta}(\omega_1) | i \rangle = \sum_m \left\{ \frac{\langle f | \mu_\alpha | m \rangle \langle m | \mu_\beta | i \rangle}{\hbar(\omega_1 - \omega_m + \omega_f)} - \frac{\langle f | \mu_\beta | m \rangle \langle m | \mu_\alpha | i \rangle}{\hbar(\omega_1 + \omega_m - \omega_i)} \right\} \quad (6.21)$$

7 速度相関関数と状態密度

速度相関関数のスペクトルと振動状態密度との関係を示す。系全体の運動をフォノン振動として扱うこととし、液体の場合には調和振動子の集団とみなす instantaneous normal mode モデルをとる。(これは十分に短い時間のダイナミクスに対して有効である。)

そこで系全体のデカルト座標を $\{x_i\}$ ($i = 1 \sim N$) として、振動運動に対するラグランジアンを変位 Δx の2次まで展開して

$$L(x, \dot{x}) = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 - \left(U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} H_{ij} \Delta x_i \Delta x_j \right) \quad (7.1)$$

とおく。座標を mass weighted coordinate $X_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i$ に変換すると、

$$L(X, \dot{X}) = \sum_i \frac{1}{2} \dot{X}_i^2 - \left(U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} X_i X_j \right) \quad (7.2)$$

となり、ここに含まれる mass-weighted Hessian $K_{ij} \equiv \frac{H_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}}$ をユニタリー変換で対角化すると、基準振動が求められる。

$$U K^t U = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & & & \\ & \omega_2^2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \omega_N^2 \end{pmatrix}$$

このユニタリー行列 U を用いて、基準モード座標 $Q_i = \sum_j U_{ij} X_j$ ($X_j = \sum_i U_{ij} Q_i$) が得られ、

$$L(Q, \dot{Q}) = \sum_i \frac{1}{2} (\dot{Q}_i^2 - \omega_i^2 Q_i^2) - U_0$$

と、調和振動子に分離される。すなわち、個々のモードの時間発展は

$$Q_i(t) = Q'_i \cos \omega_i t + Q''_i \sin \omega_i t \quad (7.3)$$

以上のダイナミックスをもとに、mass-weighted coordinate の速度相関関数 $I_{VV}(t)$ を表すと

$$\begin{aligned} I_{VV}(t) &= \frac{1}{N} \sum_k \langle \dot{X}_k(0) \dot{X}_k(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_k m_k \langle \dot{x}_k(0) \dot{x}_k(t) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_k \sum_{i,j} U_{kj} U_{ki} \langle \dot{Q}_i(0) \dot{Q}_j(0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \langle \dot{Q}_i(0) \dot{Q}_i(t) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_i (-\omega_i^2 \langle Q''_i Q'_i \rangle \sin \omega_i t + \omega_i^2 \langle |Q''_i|^2 \rangle \cos \omega_i t) \\ &= \frac{kT}{2N} \sum_i \omega_i \cos \omega_i t \end{aligned} \quad (7.4)$$

ただし、調和振動子の熱平均 $\langle |Q'_i|^2 \rangle = \langle |Q''_i|^2 \rangle = \frac{kT}{2\omega_i}$, $\langle Q''_i Q'_i \rangle = 0$ を用いた。よって、その Fourier 変換としてのスペクトルは

$$\begin{aligned} \tilde{I}_{VV}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} I_{VV}(t) \exp(-i\omega t) dt = \frac{kT}{2N} \sum_i \omega_i \int \cos \omega_i t \exp(-i\omega t) dt \\ &= \frac{\pi kT}{2N} \sum_i \omega_i \delta(\omega - \omega_i) \quad (\omega_i > 0) \end{aligned} \quad (7.5)$$

となり、振動数 ω_i の重み付きでの振動状態の密度分布関数を表す。

8 SF-RATTLE

一般に拘束条件付きの運動方程式は、Lagrange 未定乗数法から導かれ、SHAKE, RATTLE などでも実装される。しかし、Lagrange 未定乗数が適用できない拘束条件のケースが現れることもある。拘束条件を $g(\{r_i\}) = 0$ とするとき $\partial g / \partial r_i = 0$ となる場合で、二点間の距離拘束で距離 0 となる場合や、角度拘束で 0° や 180° となる場合である。このような場合、Lagrange 未定乗数が不定となる。

以下、Verlet 法、速度 Verlet 法にそれぞれに対応する SHAKE, RATTLE の拡張を与える [4]。

8.1 SHAKE の拡張

8.1.1 通常 ($\partial g/\partial \mathbf{r} \neq 0$) の SHAKE

$$\mathbf{r}'_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) \quad (8.1)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}'_i(t + \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{m_i} \sum_k \lambda_k(t) \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}(t)\})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (8.2)$$

青字は SHAKE の補正を表す。 i は粒子 (自由度) の添え字、 k は拘束の添え字とする。

8.1.2 $\partial g/\partial \mathbf{r} = 0$ となる場合

■拘束付き時間発展: Eq. (8.2) の代わりに

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}'_i(t + \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{m_i} \sum_k \lambda_k(t) \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}'(t + \Delta t)\})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (8.3)$$

とすればよい。

$g_k(\{\mathbf{r}\}) = 0$ の拘束が \mathbf{r}_i に及ぼす力は、通常は Eq. (8.2) より $\lambda_k(\partial g_k(\{\mathbf{r}\})/\partial \mathbf{r}_i)$ である。方向は $(\partial g_k(\{\mathbf{r}\})/\partial \mathbf{r}_i)$ で、大きさ λ_k は拘束条件 $g_k = 0$ を満たすように決まる。

しかし、 $\partial g_k/\partial \mathbf{r}_i = 0$ のとき、拘束力の大きさのみならず方向も決まらない。 $\mathbf{r}(t) \rightarrow \mathbf{r}'(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta \mathbf{r}$ と動いて、拘束を満たさなくなって初めて拘束力の方向が決まる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}\})}{\partial \mathbf{r}_i} &= \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}\})}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{\partial^2 g_k(\{\mathbf{r}\})}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \delta \mathbf{r}_j + \dots \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \frac{\partial^2 g_k(\{\mathbf{r}\})}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \delta \mathbf{r}_j + o(\delta \mathbf{r}) \end{aligned}$$

通常 ($\partial g_k/\partial \mathbf{r}_i \neq 0$) のときには、第 1 項が残るため微分の最低次では変わらない。拘束力の方向が決まれば、大きさ λ_k は同様に拘束条件 $g_k = 0$ を満たすように決めればよい (Eq. (8.3))。

■ λ_k の解法: 解法は一意的ではないが、SHAKE の拡張としての iterative 解法を示す。(もっと良い方法があるかもしれない)

Eq. (8.3) によって拘束条件 $g_k(\{\mathbf{r}(t + \Delta t)\}) = 0$ を iterative に解く。iteration の過程で、 $(\partial g_k(\{\mathbf{r}'(t + \Delta t)\})/\partial \mathbf{r}_i)$ も更新されていく。

$$\begin{aligned} g_k(\{\mathbf{r}(t + \Delta t)\}) &= g_k(\{\mathbf{r}' + \Delta \mathbf{r}\}) = 0 \\ &\simeq g_k(\{\mathbf{r}'\}) + \sum_i \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}'\})}{\partial \mathbf{r}_i} \Delta \mathbf{r}_i = 0 \end{aligned} \quad (8.4)$$

ただし、

$$\Delta \mathbf{r}_i = \frac{(\Delta t)^2}{m_i} \sum_k \lambda_k \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}'\})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (8.5)$$

各々の k に対して Eq. (8.5) をつくり、それを Eq. (8.4) に代入して λ_k を解く。

$$g_k(\{\mathbf{r}'\}) + \sum_i \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}'\})}{\partial \mathbf{r}_i} \left(\frac{(\Delta t)^2 \lambda_k}{m_i} \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}'\})}{\partial \mathbf{r}_i} \right) = 0$$

すなわち、

$$\lambda_k = - \frac{g_k(\{\mathbf{r}'\})}{\sum_i \frac{(\Delta t)^2}{m_i} \left(\frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}'\})}{\partial \mathbf{r}_i} \right)^2} \quad (8.6)$$

この λ_k と Eq. (8.3) を用いて $\{\mathbf{r}'\}$ を更新する。これをそれぞれの k に対して繰り返して、収束させる。

収束に近づいていくと Eq. (8.6) は 0/0 になっていく。収束に近づくと $(\partial g_k / \partial \mathbf{r}_i) \rightarrow 0$ となって更新幅も小さくなっていくため実効的には問題ないはずであるが、数値的に 0/0 の扱いに注意する必要がある。

8.2 RATTLE の拡張

8.2.1 通常 ($\partial g / \partial \mathbf{r} \neq 0$) の RATTLE

MOVEA:

$$\mathbf{r}'_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) \quad (8.7)$$

$$\mathbf{v}'_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) \quad (8.8)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}'_i(t + \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} \sum_k \lambda_k(t) \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}(t)\})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (8.9)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}'_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2m_i} \sum_k \lambda_k(t) \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}(t)\})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (8.10)$$

MOVEB:

$$\mathbf{v}'_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2m_i} \mathbf{F}_i(t + \Delta t) \quad (8.11)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}'_i(t + \Delta t) + \frac{\Delta t}{2m_i} \sum_k \lambda_k(t + \Delta t) \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}(t + \Delta t)\})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (8.12)$$

上の青字は、RATTLE の補正を表す。 i は粒子 (自由度) の添え字、 k は拘束の添え字とする。

8.2.2 $\partial g / \partial \mathbf{r} = 0$ となる場合

■拘束付き時間発展: Eqs. (8.9), (8.10) の代わりに

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}'_i(t + \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} \sum_k \lambda_k(t) \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}'(t + \Delta t)\})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (8.13)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}'_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2m_i} \sum_k \lambda_k(t) \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}'(t + \Delta t)\})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (8.14)$$

Eq. (8.12) の代わりに

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}'_i(t + \Delta t) + \frac{\Delta t}{2m_i} \sum_k \lambda_k(t + \Delta t) \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}''(t + \Delta t)\})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (8.15)$$

ただし、

$$\mathbf{r}''_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}'_i(t + \Delta t) \quad (8.16)$$

とすればよい。

$g_k(\{\mathbf{r}\}) = 0$ の拘束が \mathbf{r}_i に及ぼす力は、通常は Eq. (8.9) より $\lambda_k(\partial g_k(\{\mathbf{r}\})/\partial \mathbf{r}_i)$ である。方向は $(\partial g_k(\{\mathbf{r}\})/\partial \mathbf{r}_i)$ で、大きさ λ_k は拘束条件 $g_k = 0$ を満たすように決まる。

しかし、 $\partial g_k/\partial \mathbf{r}_i = 0$ のとき、拘束力の大きさのみならず方向も決まらない。 $\mathbf{r}(t) \rightarrow \mathbf{r}'(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta \mathbf{r}$ と動いて、拘束を満たさなくなると初めて拘束力の方向が決まる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}\})}{\partial \mathbf{r}_i} &= \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}\})}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{\partial^2 g_k(\{\mathbf{r}\})}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \delta \mathbf{r}_j + \dots \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \frac{\partial^2 g_k(\{\mathbf{r}\})}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \delta \mathbf{r}_j + o(\delta \mathbf{r}) \end{aligned}$$

通常 ($\partial g_k/\partial \mathbf{r}_i \neq 0$) のときには、第 1 項が残るため微分の最低次では変わらない。拘束力の方向が決まれば、大きさ λ_k は同様に拘束条件 $g_k = 0$ を満たすように決めればよい (Eq. (8.13))。

■ λ_k の解法: 解法は一意的ではないが、RATTLE の拡張としての iterative 解法を示す。(もっと良い方法があるかもしれない)

MOVEA: Eq. (8.13) によって拘束条件 $g_k(\{\mathbf{r}(t + \Delta t)\}) = 0$ を iterative に解く (SHAKE と同様)。iteration の過程で、 $(\partial g_k(\{\mathbf{r}'(t + \Delta t)\})/\partial \mathbf{r}_i)$ も更新されていく。

$$\begin{aligned} g_k(\{\mathbf{r}(t + \Delta t)\}) &= g_k(\{\mathbf{r}' + \Delta \mathbf{r}\}) = 0 \\ &\simeq g_k(\{\mathbf{r}'\}) + \sum_i \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}'\})}{\partial \mathbf{r}_i} \Delta \mathbf{r}_i = 0 \end{aligned} \quad (8.4)$$

ただし、

$$\Delta \mathbf{r}_i = \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} \sum_k \lambda_k \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}'\})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (8.5)$$

各々の k に対して Eq. (8.5) をつくり、それを Eq. (8.4) に代入して λ_k を解く。

$$g_k(\{\mathbf{r}'\}) + \sum_i \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}'\})}{\partial \mathbf{r}_i} \left(\frac{(\Delta t)^2 \lambda_k}{2m_i} \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}'\})}{\partial \mathbf{r}_i} \right) = 0$$

すなわち、

$$\lambda_k = - \frac{g_k(\{\mathbf{r}'\})}{\sum_i \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} \left(\frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}'\})}{\partial \mathbf{r}_i} \right)^2} \quad (8.17)$$

この λ_k と Eq. (8.13) を用いて $\{\mathbf{r}'\}$ を更新する。これをそれぞれの k に対して繰り返して、収束させる。

MOVEB: Eq. (8.15) より、

$$\frac{dg_k(\{\mathbf{r}(t + \Delta t)\})}{dt} = \sum_i \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}(t + \Delta t)\})}{\partial \mathbf{r}_i} \mathbf{v}_i(t + \Delta t) = 0 \quad (8.18)$$

$$\begin{aligned} &\simeq \sum_i \left(\frac{\partial g_k(\mathbf{r}'')}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_j \frac{\partial^2 g_k(\mathbf{r}'')}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \frac{\Delta t}{2} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}'_j) \right) (\mathbf{v}'_i + (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}'_i)) \\ &\simeq \sum_i \frac{\partial g_k(\mathbf{r}'')}{\partial \mathbf{r}_i} \mathbf{v}'_i + \frac{\Delta t}{2} \sum_{i,j} \mathbf{v}'_i \frac{\partial^2 g_k(\mathbf{r}'')}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \Delta \mathbf{v}_j + \sum_i \frac{\partial g_k(\mathbf{r}'')}{\partial \mathbf{r}_i} \Delta \mathbf{v}_i = 0 \end{aligned} \quad (8.19)$$

ただし、

$$\Delta \mathbf{v}_i = \frac{\Delta t}{2m_i} \sum_k \lambda_k \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}''\})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (8.20)$$

各々の k に対して Eq. (8.20) をつくり、それを Eq. (8.19) (の第 2 項を除いたもの) に代入する。

$$\lambda_k = - \frac{\sum_i \frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}''\})}{\partial \mathbf{r}_i} \mathbf{v}'_i}{\sum_i \frac{\Delta t}{2m_i} \left(\frac{\partial g_k(\{\mathbf{r}''\})}{\partial \mathbf{r}_i} \right)^2} \quad (8.21)$$

この λ_k と Eq. (8.15) を用いて $\{\mathbf{v}'\}$ と $\{\mathbf{r}''\}$ を更新する。これを繰り返して、収束させる。

収束に近づいていくと Eq. (8.17) も (8.21) も 0/0 になっていく。収束に近づくと $(\partial g_k / \partial \mathbf{r}_i) \rightarrow 0$ となって更新幅も小さくなっていくため実効的には問題ないはずであるが、数値的に 0/0 の扱いに注意する必要がある。

9 WHAM 自由エネルギー計算

WHAM = Weighted Histogram Analysis Method [5, 6]

9.1 WHAM の原理

複数のバイアス・ポテンシャル $\{W_i(x)\}$ ($i = 1, 2, \dots, n$) 上で MD 計算し、分布関数 $\{p_i(x)\}$ を得るとする。その関数をつなぎ合わせて、全体の分布関数をつくる手続きを考える。

各 i に対する分布関数 $p_i(x)$ は、その MD トrajекトリのサンプルからヒストグラムとして与えられる。バイアスポテンシャル i 上のサンプル点全体の数を M_i 、 $x \sim x + \Delta x(x)$ 内のサンプルの数を $h_i(x)$ とすると、

$$p_i(x) = \frac{h_i(x)}{M_i \Delta x(x)} \quad (9.1)$$

である。

※ ここでは後の一般化のため、 M_i はそれぞれのバイアスで違う値をとれるように i -依存性を残した。また、 $\Delta x(x)$ の幅は、場所 x に対して一定間隔でなくてもよいので x 依存性を残したが、ヒストグラムのビンの領域は、すべてのバイアスポテンシャルの MD で共通とする。

本来の分布 $p(x)$ は、各バイアス i 上の分布からバイアス i によらず

$$p(x) = p_i(x) \exp\{\beta W_i(x)\} \frac{Z_i}{Z}$$

と与えられるはずである。ただし、 Z, Z_i はそれぞれポテンシャル $U, U + W_i$ の系の分配関数である。 i が複数個あるとき、それらの重み付き平均としてもよい。

$$p(x) = \sum_{i=1}^n w_i(x) p_i(x) \exp\{\beta W_i(x)\} \frac{Z_i}{Z} \quad (9.2)$$

$w_i(x)$ は重み関数で、各 x において

$$\sum_i w_i(x) = 1 \quad (9.3)$$

を満たす。Eq. (9.2) の重み平均は、原理的には Eq. (9.3) を満たす任意の重み関数で成り立つはずであるが、最も精度が高い（分散が小さい）ように決めることができる。

Poisson 分布 — 多数回の試行において稀な事象が独立におこるとき、その事象が起こる回数の分布。

多数の N 回の試行を考え、ある事象が起こる回数の期待値を λ とする。つまり、1 回の確率は $p = \frac{\lambda}{N}$ である。この試行回のなかで、 n 回の事象が起こる確率は

$$P^{\text{binary}}(n) = {}_N C_n p^n (1-p)^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\lambda}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^{N-n}$$

である。 λ, n を一定のまま $N \rightarrow \infty$ とすると、Poisson 分布となる。

$$P(n) = \lim_{N \rightarrow \infty} P^{\text{binary}}(n) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(N-1)\cdots(N-n+1)}{N^n} \frac{\lambda^n}{n!} \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^N = \frac{\lambda^n}{n!} \exp(-\lambda) \quad (9.4)$$

Poisson 分布において、事象が起こる平均の回数 $\langle n \rangle$ と分散 $\langle \delta n^2 \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} n P(n) = \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{\lambda^n}{n!} \exp(-\lambda) = \lambda \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda^m}{m!} \exp(-\lambda) = \lambda \quad (m = n - 1) \\ \langle \delta n^2 \rangle &= \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \sum_n n^2 P(n) - \lambda^2 = \sum_n n^2 \frac{\lambda^n}{n!} \exp(-\lambda) - \lambda^2 \\ &= \sum_m (m+1)^2 \frac{\lambda^{m+1}}{(m+1)!} \exp(-\lambda) - \lambda^2 = \lambda^2 + \lambda - \lambda^2 = \lambda \end{aligned} \quad (9.5)$$

となり、 $\langle n \rangle = \langle \delta n^2 \rangle = \lambda$ である。

各 i に対するヒストグラムのビン内のサンプル点の数については、十分にビンが狭ければ Poisson 分布になるはずで、したがって分散は

$$\langle \delta p_i(x)^2 \rangle = \frac{\langle h_i(x)^2 \rangle - \langle h_i(x) \rangle^2}{(M_i \Delta x(x))^2} = \frac{\langle h_i(x) \rangle}{(M_i \Delta x(x))^2} = \frac{p_i(x)}{M_i \Delta x(x)} \quad (9.6)$$

異なる i のトラジェクトリには相関がないので、Eq. (9.2) の分布関数 $p(x)$ の分散は

$$\begin{aligned} \langle \delta p(x)^2 \rangle &= \sum_i w_i(x)^2 \langle \delta p_i(x)^2 \rangle \exp\{2\beta W_i(x)\} \left(\frac{Z_i}{Z}\right)^2 \\ &= \sum_i w_i(x)^2 \frac{p_i(x)}{M_i \Delta x(x)} \exp\{2\beta W_i(x)\} \left(\frac{Z_i}{Z}\right)^2 \end{aligned} \quad (9.7)$$

最適な重み関数は、規格化条件 Eq. (9.3) を満たしたうえで Eq. (9.7) を最小化するように決まる。よって Lagrange 未定乗数法より、

$$\frac{\partial}{\partial w_j(x)} \left[\sum_{i=1}^n w_i(x)^2 \frac{p_i(x)}{M_i \Delta x(x)} \exp\{2\beta W_i(x)\} \left(\frac{Z_i}{Z} \right)^2 - \lambda \left\{ \sum_{i=1}^n w_i(x) - 1 \right\} \right] = 0 \quad (9.8)$$

これを解いて、

$$w_j(x) = \lambda \frac{M_j \Delta x(x) \exp\{-2\beta W_j(x)\}}{2p_j(x)} \left(\frac{Z}{Z_j} \right)^2 = \lambda \frac{M_j \Delta x(x) \exp\{-\beta W_j(x)\}}{2p(x)} \frac{Z}{Z_j}$$

未定乗数 λ を消去すると、最適な重み関数 $w_j(x)$ を得る。

$$w_j(x) = \frac{M_j \exp\{-\beta W_j(x)\} \frac{Z}{Z_j}}{\sum_{i=1}^n M_i \exp\{-\beta W_i(x)\} \frac{Z}{Z_i}} \quad (j = 1, \dots, n) \quad (9.9)$$

これを Eq. (9.2) に代入して、

$$p(x) = \frac{\sum_{i=1}^n M_i p_i(x)}{\sum_{i=1}^n M_i \exp(-\beta W_i(x)) \frac{Z}{Z_i}} \quad (9.10)$$

この中の Z_i/Z は、

$$\frac{Z_i}{Z} = \frac{\int \cdots \int \exp\{-\beta(U + W_i)\} d^N \mathbf{q}}{\int \cdots \int \exp\{-\beta U\} d^N \mathbf{q}} = \int p(x) \exp\{-\beta W_i(x)\} dx \quad (9.11)$$

となって、Eqs. (9.10) と (9.11) を self-consistent に解けばよい。

9.2 収束加速 1 – DIIS の利用

この種の SCF 計算を繰り返し法で解くとき、DIIS (direct inversion of the iterative subspace) [7] の利用が可能で、一般に収束をかなり良く加速する。

k 回目の繰り返し計算で得た $p(x)$ を $p^{(k)}(x)$ とするとき、残差 $\Delta p^{(k)}(x) = p^{(k+1)}(x) - p^{(k)}(x)$ を十分に小さくすることが収束の目標である。残差のノルムは

$$\langle \Delta p^{(k)} | \Delta p^{(k)} \rangle = \int dx \left| \Delta p^{(k)}(x) \right|^2 \quad (9.12)$$

で定義する。

■DIIS の原理: 過去 m 回分の繰り返し $\{p^{(j)}(x)\}$ ($j = k - m + 1, \dots, k$) のセットの適当な線形結合の範囲で最適解をつくる。

$$p(x) = \sum_{j=k-m+1}^k c_j p^{(j)}(x), \quad \text{ただし、} \quad \sum_j c_j = 1 \quad (9.13)$$

上の予想解の残差 $\Delta p(x) = \sum_j c_j (\Delta p^{(j)}(x))$ となり、これを最小化する条件は、拘束条件 $\sum_j c_j = 1$ のもとでの Lagrange 未定乗数法で与えられる。すなわち、

$$B_{ij} = \langle \Delta p^{(i)}(x) | \Delta p^{(j)}(x) \rangle = \int dx \Delta p^{(i)}(x) \Delta p^{(j)}(x) \quad (9.14)$$

として

$$L = \frac{1}{2} \langle \Delta p(x) | \Delta p(x) \rangle - \lambda \left(\sum_i c_i - 1 \right) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j B_{ij} c_i c_j - \lambda \left(\sum_i c_i - 1 \right)$$

の最適条件

$$\frac{\partial L}{\partial c_i} = \sum_j B_{ij} c_j - \lambda = 0$$

となる。拘束条件と併せて次の線形方程式の解として $\{c_j\}$ が決まる。

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & \cdots & B_{1m} & -1 \\ B_{21} & B_{22} & \cdots & B_{2m} & -1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ B_{m1} & B_{m2} & & B_{mm} & -1 \\ -1 & -1 & \cdots & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (9.15)$$

■実装: m の次元は 5 から 10 ぐらいにとればよい。

$m + 1$ 回目の iteration 以降には、過去 m 回分のセットから B_{ij} が与えられる。

9.3 収束加速 2 – 2-step WHAM

非常に多数のバイアスポテンシャルを扱う場合、WHAM の self-consistent 方程式 Eqs. (9.10), (9.11) を解くことが困難になることがある。これは多次元の自由エネルギー面を求める場合に現れることがある。その場合、以下のように WHAM を 2 段階で行う実装も可能である。

以下では、多次元のバイアスポテンシャル $W_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ が 2 つの添字 ij をもち、

$$W_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = W_i^x(\mathbf{x}) + W_j^y(\mathbf{y}) \quad (9.16)$$

と、それぞれの変数のバイアスの和になっているとする。変数 \mathbf{x}, \mathbf{y} はそれぞれ複数の変数のセットとしてもよい。バイアスポテンシャル $W_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ 上での MD 計算で分布関数 $p_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ を得たとする。分布の最適な重み付き平均

$$p(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{i,j} w_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) p_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \exp\{\beta W_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y})\} \frac{Z_{ij}}{Z}, \quad \sum_{i,j} w_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 1 \quad (9.17)$$

を求める際に、以下のように段階的に求める。

ステップ 1: まず各 i ごとに、 j をつなぎ合わせる WHAM 計算を行って、以下の $p_i(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ を得る。

$$p_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_j w_{ij}^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) p_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \exp\{\beta W_j^y(\mathbf{y})\} \frac{Z_{ij}}{Z_i}, \quad \sum_j w_{ij}^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 1 \quad (9.18)$$

ステップ2: 次に i をつなぎ合わせて $p(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ を得る。

$$p(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_i w_i^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) p_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \exp\{\beta W_i^x(\mathbf{x})\} \frac{Z_i}{Z}, \quad \sum_i w_i^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 1 \quad (9.19)$$

上の Eq. (9.19) で得た $p(\mathbf{x})$ は、Eq. (9.17) の近似解で、

$$w_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \approx w_i^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) w_{ij}^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$$

の関係がある。

ステップ3 (optional): 上の Eq. (9.19) で得られた $p(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ を初期値として、全体の WHAM 方程式 Eq. (9.10), (9.11) を iterative に解く。

■ステップ1: 各 i に対して j のセットを対象として、WHAM を実施して p_i を得る。

$$p_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{\sum_j M_{ij} p_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}{\sum_j M_{ij} \exp\{-\beta W_j^y(\mathbf{y})\} \frac{Z_i}{Z_{ij}}} \quad (9.20)$$

$$\frac{Z_{ij}}{Z_i} = \frac{\int \exp\{-\beta(U + W_i^x + W_j^y)\} d\mathbf{q}}{\int \exp\{-\beta(U + W_i^x)\} d\mathbf{q}} = \int p_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \exp\{-\beta W_j^y(\mathbf{y})\} d\mathbf{x} d\mathbf{y} \quad (9.21)$$

■ステップ2: 上で得られた $p_i(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ をもとに、 i に対する平均を構成する。

各 i に対するサンプリング点は $M_i^{(1)} = \sum_j M_{ij}$ 個である。そこで、 $p_i(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ に対して、ビン内のサンプリング数 $h_i^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ を

$$p_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{h_i^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}{M_i^{(1)} \Delta \mathbf{x}(\mathbf{x}) \Delta \mathbf{y}(\mathbf{y})}, \quad M_i^{(1)} = \sum_j M_{ij}$$

と与えると、ビンの区間が十分に狭いときに $h_i^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ も Poisson 分布とみなすことができ、したがって分散を見積もることができる。以下同様にして、Eq. (9.20) で得た p_i のセットより p を求める WHAM 方程式を得る。

$$p(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{\sum_i M_i^{(1)} p_i(\mathbf{x}, \mathbf{y})}{\sum_i M_i^{(1)} \exp\{-\beta W_i^x(\mathbf{x})\} \frac{Z}{Z_i}} \quad (9.22)$$

$$\frac{Z_i}{Z} = \frac{\int \exp\{-\beta(U + W_i^x)\} d\mathbf{q}}{\int \exp\{-\beta(U)\} d\mathbf{q}} = \int p(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \exp\{-\beta W_i^x(\mathbf{x})\} d\mathbf{x} d\mathbf{y} \quad (9.23)$$

■ステップ3 (optional): さらに、Eq. (9.22) で得た $p(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ を初期値として、全体での WHAM 方程式

$$p(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{\sum_{i,j} M_{ij} p_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}{\sum_{i,j} M_{ij} \exp\{-\beta W_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y})\} \frac{Z}{Z_{ij}}} \quad (9.24)$$

$$\frac{Z_{ij}}{Z} = \int p(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \exp\{-\beta W_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y})\} d\mathbf{x} d\mathbf{y} \quad (9.25)$$

を iterative に解くことも考えられる。初期値が解に近いならば、早く収束することが期待される。

10 拡張系での統計アンサンブル

一般的な拡張アンサンブルの運動方程式において実現される統計アンサンブルの一般論 [8]。

10.1 Jacobian の時間発展

一般的な時間発展に対して、

$$\frac{d}{dt}J(x_t; x_0) = J(x_t; x_0)\kappa(x_t), \quad \kappa(x) = \sum_i \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} \quad (10.1)$$

が成り立つ。ただし、 κ_{ij} は compressibility matrix で、通常の Hamilton 方程式の時間発展では 0 になる。

Proof. (cf. Appendix A)

$$J(x_t; x_0) = \det(\mathbf{M}) = \exp(\text{Tr}(\ln \mathbf{M})), \quad M_{ij} = \frac{\partial x_t^i}{\partial x_0^j} \quad (10.2)$$

よって

$$\begin{aligned} \frac{dJ}{dt} &= J \text{Tr} \left(\mathbf{M}^{-1} \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right) = J \sum_{i,j} M_{ij}^{-1} \frac{dM_{ji}}{dt} \\ &= J \sum_{i,j} \frac{\partial x_0^i}{\partial x_t^j} \frac{\partial \dot{x}_t^j}{\partial x_0^i} = J \sum_j \frac{\partial \dot{x}_t^j}{\partial x_t^j} = J \kappa(x_t) \end{aligned} \quad (10.3)$$

□

$$J(x_t; x_0) = \frac{\partial(x_t^1, \dots, x_t^n)}{\partial(x_0^1, \dots, x_0^n)} = \exp \left(\int_0^t \kappa(x_s, s) ds \right) = \exp(w(x_t, t) - w(x_0, 0)) \quad (10.4)$$

ただし、 w は κ の不定積分。この式は

$$\exp(-w(x_t, t)) dx_t = \exp(-w(x_0, 0)) dx_0 \quad (10.5)$$

つまり、修正された体積要素が時間発展で不変になることを意味する。以下、 $\exp(-w(x_t, t)) = \sqrt{g(x_t, t)}$ とおく。

10.2 一般化された Liouville 方程式

位相空間の確率分布関数 $f(x, t)$ に関して、確率保存の式（一般化された Liouville 方程式）

$$\frac{\partial(f\sqrt{g})}{\partial t} + \nabla \cdot (f\sqrt{g}\dot{x}) = 0 \quad (10.6)$$

保存量 $\{\Lambda_k(x) = C_k\}$ ($k = 1, \dots, n_c$) が存在しているとき（すなわち、 $d\Lambda_k/dt = 0$ ）、分布関数 f

$$f(x) = \prod_{k=1}^{n_c} \delta(\Lambda_k(x) - C_k) \quad (10.7)$$

は、確かに一般化された Liouville 方程式 (10.6) を満たす。

Proof. f は時間をあらわに含まず、 $\frac{d\Lambda_k}{dt} = \sum_j \frac{\partial \Lambda_k}{\partial x_j} \dot{x}_j$ であることを用いて、

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial f \sqrt{g}}{\partial t} + \nabla \cdot (f \sqrt{g} \dot{x}) \\
&= f \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial t} + \sum_l \left(\prod_{k(\neq l)}^{n_c} \delta(\Lambda_k(x) - C_k) \right) \sum_j \frac{\partial \Lambda_l}{\partial x_j} \sqrt{g} \dot{x}_j + f \sum_j \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial x_j} \dot{x}_j + f \sqrt{g} \sum_j \frac{\partial \dot{x}_j}{\partial x_j} \\
&= f \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial t} + f \sum_j \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial x_j} \dot{x}_j + f \sqrt{g} \kappa \\
&= f \left(\frac{\partial \sqrt{g}}{\partial t} + \nabla \cdot (\sqrt{g} \dot{x}) \right) = 0
\end{aligned}$$

\sqrt{g} は保存量であるため。 □

独立した n_c 個の保存量が存在しているとき、この拡張系のミクロカノニカル分配関数は、

$$\Omega(C_1, \dots, C_{n_c}) = \int dx' \sqrt{g(x')} \prod_{k=1}^{n_c} \delta(\Lambda_k(x') - C_k) \quad (10.8)$$

となる。この式で拡張系の自由度を積分して消去すれば、本来の自由度での分配関数が求められる。

参考文献

- [1] 戸田、久保、斉藤、橋爪、岩波講座現代物理学の基礎 6, 統計物理学第 5 章、岩波書店。
- [2] 霜田光一、近角聰信編、大学演習電磁気学 (1980)。
- [3] 濱口宏夫、平川暁子編、「ラマン分光法」、学会出版センター (1988)。
- [4] T. Hirano, L. Wang, and A. Morita, *Mol. Sim.*, 44, 965-972 (2018)。
- [5] D. Frenkel and B. Smit, “Understanding Molecular Simulation”, 2nd edition, Academic Press (2002), Sec. 7.3.
- [6] A. Morita, “Free Energy Calculation,” in “*Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*”, J. Reedijk, ed., Elsevier, Whatham, MA (2017). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12786-6>
- [7] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980)。
- [8] M. E. Tuckerman, Y. Liu, G. Ciggetti, and G. J. Martyna, *J. Chem. Phys.* **115**, 1678-1702 (2001)。