

岡崎先生 MD テキストの補足

森田 明弘

2023 年 6 月 28 日

目次

1	角速度ベクトルとオイラー角の微分	2
2	四元数による回転ヤコビアン	4
3	多体相互作用の補正項	5
4	温度・圧力制御	6
4.1	現実系で $g = 3N$ になる理由	6
4.2	Nosé-Hoover と Hoover chain の証明	7
5	時間発展の 2 つの見方	9
5.1	問題点	9
5.2	解答：時間発展の仕組み	10
5.3	まとめ	12
6	時間発展演算子法の誤差	12
6.1	問題点	12
6.2	解答	13
6.3	位置 Verlet 法の場合	14
7	シンプレクティック法の補足	15
8	Ewald 法の補足	16
8.1	Fourier 変換の公式 (6.14)	16
8.2	$\mathbf{G} = 0$ の扱い (Ewald の surface term)	17
9	非平衡 MD	19
9.1	ずりと粘性	19
9.2	線形応答理論	20
9.3	SLLOD 法	22
9.4	熱流のシミュレーション	23

10	量子 MD	26
10.1	Hellmann-Feynman 定理	26
10.2	Carr-Parinello の波動関数での変分	27
10.3	経路積分の導出	28

1 角速度ベクトルとオイラー角の微分

教科書 3 章の (3.53), (3.54) 式でオイラー角の運動方程式が与えられている。これをオイラー角の定義から導く。

分子固定系での座標 \mathbf{r}^b と空間固定系での座標 \mathbf{r}^s が、回転行列 \mathbf{A} で結ばれている。

$$\mathbf{r}^b = \mathbf{A} \mathbf{r}^s \quad (1.1)$$

分子固定系での座標 \mathbf{r}^b は一定であるが、分子が回転していて、空間固定系での座標 \mathbf{r}^s が時間変化していくとする。

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}^s}{dt} &= \frac{d'\mathbf{r}^b}{dt} + \boldsymbol{\omega}^s \times \mathbf{r}^s = \boldsymbol{\omega}^s \times \mathbf{r}^s \\ &= \frac{d\mathbf{A}^T}{dt} \mathbf{r}^b = \frac{d\mathbf{A}^T}{dt} \mathbf{A} \mathbf{r}^s = \dot{\mathbf{A}}^T \mathbf{A} \mathbf{r}^s \end{aligned} \quad (1.2)$$

ただしこの式の中では、分子固定系での座標は分子固定系上では変化しないこと ($d'\mathbf{r}^b/dt = 0$) を使った。この中で、

$$\mathbf{A} = \mathbf{BCD} \quad (1.3)$$

より、時間微分は

$$\dot{\mathbf{A}} = \dot{\mathbf{B}}\mathbf{C}\mathbf{D} + \mathbf{B}\dot{\mathbf{C}}\mathbf{D} + \mathbf{B}\mathbf{C}\dot{\mathbf{D}} \quad (1.4)$$

ただし、 $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \mathbf{D}$ はオイラー角で表される。(教科書参照)

よって、Eq. (1.2) 中の $\dot{\mathbf{A}}^T \mathbf{A}$ は、

$$\dot{\mathbf{A}}^T \mathbf{A} = \dot{\mathbf{D}}^T \mathbf{D} + \mathbf{D}^T \dot{\mathbf{C}}^T \mathbf{C} \mathbf{D} + \mathbf{D}^T \mathbf{C}^T \dot{\mathbf{B}}^T \mathbf{B} \mathbf{C} \mathbf{D} \quad (1.5)$$

で、

$$\dot{\mathbf{B}}^T \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\psi}, \quad \dot{\mathbf{C}}^T \mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \dot{\theta}, \quad \dot{\mathbf{D}}^T \mathbf{D} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\phi} \quad (1.6)$$

したがって、Eq. (1.6) の関係をつかうと、Eq. (1.2) は

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\omega}^s \times \mathbf{r}^s &= \dot{\mathbf{D}}^T \mathbf{D} \mathbf{r}^s + \mathbf{D}^T \dot{\mathbf{C}}^T \mathbf{C} \mathbf{D} \mathbf{r}^s + \mathbf{D}^T \mathbf{C}^T \dot{\mathbf{B}}^T \mathbf{B} \mathbf{C} \mathbf{D} \mathbf{r}^s \\ &= \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\phi} \mathbf{r}^s + \mathbf{D}^T \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \dot{\theta} \mathbf{D} \mathbf{r}^s + \mathbf{D}^T \mathbf{C}^T \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\psi} \mathbf{C} \mathbf{D} \mathbf{r}^s \\ &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\phi} \end{pmatrix} \times \mathbf{r}^s + \mathbf{D}^T \cdot \left\{ \begin{pmatrix} \dot{\theta} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \mathbf{D} \mathbf{r}^s \right\} + \mathbf{D}^T \mathbf{C}^T \cdot \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\psi} \end{pmatrix} \times \mathbf{C} \mathbf{D} \mathbf{r}^s \right\} \end{aligned} \quad (1.7)$$

ここで、一般に回転行列 \mathbf{R} に対して、任意のベクトル \mathbf{a}, \mathbf{b} に対して

$$\mathbf{R}\mathbf{a} \times \mathbf{R}\mathbf{b} = \mathbf{R}(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (1.8)$$

が成り立つことを用いる。つまり、ベクトル \mathbf{a} と \mathbf{b} の外積は、それぞれのベクトルを回転してから外積をとっても、外積をとってから回転しても同じもの。(当然!)

これは、Levi-Civita の反対称テンソル ε_{ijk} を用いて成分表示すると

$$\varepsilon_{ijk}R_{jl}R_{km}a_l b_m = R_{ip}\varepsilon_{plm}a_l b_m$$

この成分表示では、Einstein の添字の和の記法を用いた。 a_l, b_m は任意なので、

$$\varepsilon_{ijk}R_{jl}R_{km} = R_{ip}\varepsilon_{plm} \quad (1.9)$$

と等価である。

【証明】 回転行列はユニタリーであるため、

$$|\mathbf{R}| = \varepsilon_{ijk}R_{i1}R_{j2}R_{k3} = 1 \quad (1.10)$$

である。これを拡張して、

$$\varepsilon_{ijk}R_{il}R_{jm}R_{kn} = \varepsilon_{lmn} \quad (1.11)$$

となることが示せる。なぜならば、Eq. (1.11) で

- $l = 1, m = 2, n = 3$ とすると、Eq. (1.10) が得られる。
- l, m, n の順番を入れ替えると、符号が変わる。
- l, m, n のうち 2 つ同じものがあると、0 になる。 その二つを入れ替えて符号が変わらなければならないため。

したがって、Eq. (1.11) の両辺に R_{pl} をかけて l で和をとると、Eq. (1.9) を得る。

$$R_{pl}\varepsilon_{ijk}R_{il}R_{jm}R_{kn} = \varepsilon_{ijk}\delta_{pi}R_{jm}R_{kn} = \varepsilon_{pj k}R_{jm}R_{kn} = R_{pl}\varepsilon_{lmn} \quad (1.9)$$

(添え字は上の式の Eq. (1.9) と違うが、同じものである。)

Eq. (1.7) の右辺第 2 項は、Eq. (1.8) 中で $\mathbf{R} = \mathbf{D}^T$ とおいて適用すると、

$$\mathbf{D}^T \cdot \left\{ \begin{pmatrix} \dot{\theta} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \mathbf{D}\mathbf{r}^s \right\} = \mathbf{D}^T \begin{pmatrix} \dot{\theta} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \mathbf{D}^T \mathbf{D}\mathbf{r}^s = \mathbf{D}^T \begin{pmatrix} \dot{\theta} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \mathbf{r}^s$$

同様に、Eq. (1.7) の右辺第 3 項は、Eq. (1.8) 中で $\mathbf{R} = \mathbf{D}^T \mathbf{C}^T$ とすると、

$$\mathbf{D}^T \mathbf{C}^T \cdot \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\psi} \end{pmatrix} \times \mathbf{C}\mathbf{D}\mathbf{r}^s \right\} = \mathbf{D}^T \mathbf{C}^T \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\psi} \end{pmatrix} \times \mathbf{r}^s$$

以上より、Eq. (1.7) は、

$$\boldsymbol{\omega}^s \times \mathbf{r}^s = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\phi} \end{pmatrix} \times \mathbf{r}^s + \mathbf{D}^T \begin{pmatrix} \dot{\theta} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \mathbf{r}^s + \mathbf{D}^T \mathbf{C}^T \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\psi} \end{pmatrix} \times \mathbf{r}^s$$

となる。これが任意の \mathbf{r}^s に対して成り立つので

$$\boldsymbol{\omega}^s = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\phi} \end{pmatrix} + \mathbf{D}^T \begin{pmatrix} \dot{\theta} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \mathbf{D}^T \mathbf{C}^T \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\psi} \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

この角速度ベクトルを分子固定系で表すと、

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\omega}^b = \mathbf{A}\boldsymbol{\omega}^s &= \mathbf{BCD} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\phi} \end{pmatrix} + \mathbf{BC} \begin{pmatrix} \dot{\theta} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \mathbf{B} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\psi} \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{BC} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\phi} \end{pmatrix} + \mathbf{B} \begin{pmatrix} \dot{\theta} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\psi} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.13)$$

2 四元数による回転ヤコビアン

四元数で配向を表すときのヤコビアンを与える。これは四元数で Monte Carlo を行う際の重みとして必要である。Euler 角 $\{\phi, \theta, \psi\}$ から四元数 $\{\chi, \xi, \eta, \zeta\}$ への変換は、

$$\chi = \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi + \phi}{2}, \quad (2.1a)$$

$$\xi = \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi - \phi}{2}, \quad (2.1b)$$

$$\eta = \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi - \phi}{2}, \quad (2.1c)$$

$$\zeta = \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi + \phi}{2} \quad (2.1d)$$

よって、ヤコビ行列は

$$\begin{pmatrix} d\chi \\ d\xi \\ d\eta \\ d\zeta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi + \phi}{2} & -\frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi + \phi}{2} & -\frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi + \phi}{2} \\ \frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi - \phi}{2} & \frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi - \phi}{2} & \frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi - \phi}{2} \\ \frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi - \phi}{2} & \frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi - \phi}{2} & -\frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi - \phi}{2} \\ \frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi + \phi}{2} & -\frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi + \phi}{2} & \frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi + \phi}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d\phi \\ d\theta \\ d\psi \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

この行列は 4 行 3 列で正方形でないので、そのままでは行列式が求まらない。そこで、 $\{\chi, \xi, \eta\}$ の 3 つを独立変数とみなすことにすると、 ζ は他の 3 つから拘束条件

$$\chi^2 + \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 - 1 = 0 \quad (2.3)$$

より求まる。そして四元数上での体積素片は、

$$\delta[\chi^2 + \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 - 1] d\chi d\xi d\eta d\zeta = \frac{\delta[\zeta - \zeta(\chi, \xi, \eta)]}{2\zeta} d\chi d\xi d\eta d\zeta = \frac{1}{2\zeta} d\chi d\xi d\eta \quad (2.4)$$

となる。

また、 $\{\phi, \theta, \psi\}$ から $\{\chi, \xi, \eta\}$ への変換のヤコビアンは Eq. (2.2) より、

$$J \begin{bmatrix} \chi, \xi, \eta \\ \phi, \theta, \psi \end{bmatrix} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi + \phi}{2} & -\frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi + \phi}{2} & -\frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi - \phi}{2} \\ \frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi - \phi}{2} & \frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi - \phi}{2} & \frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi + \phi}{2} \\ \frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi - \phi}{2} & \frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi - \phi}{2} & -\frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi + \phi}{2} \end{vmatrix} = \frac{\zeta}{8} \sin \theta \quad (2.5)$$

と求められる。^{*1}

したがって、Eqs. (2.4) と (2.5) より、回転の体積素片は

$$\begin{aligned} \sin \theta d\phi d\theta d\psi &= \sin \theta \frac{d\chi d\xi d\eta}{J \begin{bmatrix} \chi, \xi, \eta \\ \phi, \theta, \psi \end{bmatrix}} = \frac{8}{\zeta} d\chi d\xi d\eta \\ &= 16 \delta[\chi^2 + \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 - 1] d\chi d\xi d\eta d\zeta \end{aligned} \quad (2.6)$$

となり、四元数上では拘束条件 Eq. (2.3) を満たす限り、体積素片には均一の係数がかかることがわかる。

3 多体相互作用の補正項

教科書 (4.5) の意味。

N 体の相互作用エネルギーは、 $N - 1$ 体 + 1 体とみなして、1 体ずつ加えていく漸化式と考えられる。付け加えたときのみならず 1 体は、 N 個の中のどれでもよいので、すべて考えて $1/N$ 倍する。

■ $N = 3$:

$$\begin{aligned} V_3(123) &= \frac{1}{3} \{ V_2(12) + V_2(31) + V_2(32) \quad (12 + 3) \\ &\quad + V_2(13) + V_2(21) + V_2(23) \quad (13 + 2) \\ &\quad + V_2(23) + V_2(12) + V_2(13) \} \quad (23 + 1) \\ &\quad + U_3(123) \\ &= \sum_{(i,j)}^3 V_2(ij) + U_3(123) \end{aligned} \quad (3.1)$$

和記号の (i, j) は、 i, j のペアに対するすべての和。

^{*1} この導出は Mathematica で行った。

■ $N = 4$:

$$\begin{aligned}
V_4(1234) &= \frac{1}{4} \{ V_3(123) + V_2(41) + V_2(42) + V_2(43) + U_3(412) + U_3(413) + U_3(423) && (123 + 4) \\
&\quad + V_3(124) + V_2(31) + V_2(32) + V_2(34) + U_3(312) + U_3(314) + U_3(324) && (124 + 3) \\
&\quad + V_3(134) + V_2(21) + V_2(23) + V_2(24) + U_3(213) + U_3(214) + U_3(234) && (134 + 2) \\
&\quad + V_3(234) + V_2(12) + V_2(13) + V_2(14) + U_3(123) + U_3(124) + U_3(134) \} && (234 + 1) \\
&\quad + U_4(1234) \\
&= \sum_{(i,j)}^4 V_2(ij) + U_3(123) + U_3(124) + U_3(134) + U_3(234) + U_4(1234) \\
&= \sum_{(i,j)}^4 V_2(ij) + \sum_{(i,j,k)}^4 U_3(ijk) + U_4(1234) \tag{3.2}
\end{aligned}$$

どれかの 1 体を加えたとき、その 1 体と残りの間の 2 体相互作用および 3 体補正分が加わることになる。 (i, j, k) は、 i, j, k の異なる取り方についてのすべての和。

■ $N > 4$ 以上 も同様に考えられる。

4 温度・圧力制御

4.1 現実系で $g = 3N$ になる理由

[3]

仮想系の時間発展を基準にとると、現実系の時間にもとづく統計平均（長時間平均）は $\frac{1}{s} = \frac{dt}{dt'}$ の重みをつけた平均に対応する。ある物理量 $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ の現実系での長時間平均 \bar{A} は

$$\begin{aligned}
\bar{A} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \\
&= \lim_{\tau' \rightarrow \infty} \frac{\int_0^{\tau'} \frac{dt'}{s} A\left(\mathbf{r}, \frac{\mathbf{p}'}{s}\right)}{\int_0^{\tau'} \frac{dt'}{s}} = \lim_{\tau' \rightarrow \infty} \frac{\frac{1}{\tau'} \int_0^{\tau'} \frac{dt'}{s} A\left(\mathbf{r}, \frac{\mathbf{p}'}{s}\right)}{\frac{1}{\tau'} \int_0^{\tau'} \frac{dt'}{s}} = \frac{\left\langle \frac{1}{s} A\left(\mathbf{r}, \frac{\mathbf{p}'}{s}\right) \right\rangle}{\left\langle \frac{1}{s} \right\rangle} \tag{4.1}
\end{aligned}$$

ただし、現実系の時間 $t = 0 \sim \tau$ は、仮想系での時間 $t' = 0 \sim \tau'$ に対応する。 $\langle \rangle$ は、仮想系での長時間平均で、これはエルゴード性があるとする。Eq. (4.1) の分子と分母は、

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{1}{s} A\left(\mathbf{r}, \frac{\mathbf{p}'}{s}\right) \right\rangle &= \int d\mathbf{r} d\mathbf{p}' ds dP_s \frac{1}{s} A\left(\mathbf{r}, \frac{\mathbf{p}'}{s}\right) \cdot \delta \left[H_0\left(\mathbf{r}, \frac{\mathbf{p}'}{s}\right) + \frac{P_s^2}{2Q} + gk_B T_0 \ln s - E \right] \\
&= \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} s^{3N} ds dP_s \frac{1}{s} A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot \delta \left[H_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \frac{P_s^2}{2Q} + gk_B T_0 \ln s - E \right] \\
&= \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} ds dP_s s^{3N-1} A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot \frac{\delta(s - s_0)}{gk_B T_0 / s} \quad \left(s_0 = \exp \left\{ \frac{E - H_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - P_s^2 / 2Q}{gk_B T_0} \right\} \right) \\
&= \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} dP_s A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{1}{gk_B T_0} \exp \left\{ \frac{3N}{gk_B T_0} \left(E - H_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - \frac{P_s^2}{2Q} \right) \right\} \\
&= \sqrt{\frac{2\pi Q}{gk_B T_0}} \exp \left(\frac{3NE}{gk_B T} \right) \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \exp \left(-\frac{3N}{gk_B T_0} H_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right) \tag{4.2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{1}{s} \right\rangle &= \int d\mathbf{r} d\mathbf{p}' ds dP_s \frac{1}{s} \cdot \delta \left[H_0 \left(\mathbf{r}, \frac{\mathbf{p}'}{s} \right) + \frac{P_s^2}{2Q} + gk_B T_0 \ln s - E \right] \\
&= \sqrt{\frac{2\pi Q}{gk_B T_0}} \exp \left(\frac{3NE}{gk_B T_0} \right) \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp \left(-\frac{3N}{gk_B T_0} H_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right)
\end{aligned} \tag{4.3}$$

となるので、Eq. (4.1) は

$$\bar{A} = \frac{\int d\mathbf{r} d\mathbf{p} A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \exp \left(-\frac{3N}{gk_B T_0} H_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right)}{\int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp \left(-\frac{3N}{gk_B T_0} H_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right)} \tag{4.4}$$

となり、 $g = 3N$ でカノニカル平均が得られる。

4.2 Nosé-Hoover と Hoover chain の証明

[4]

4.2.1 Nosé-Hoover:

Nosé-Hoover の運動方程式

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \tag{4.5a}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} - \mathbf{p}_i \frac{p_\eta}{Q} \tag{4.5b}$$

$$\dot{\eta} = \frac{p_\eta}{Q} \tag{4.5c}$$

$$\dot{p}_\eta = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - 3NkT_0 \tag{4.5d}$$

は、熱平衡での分布関数

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \eta, p_\eta) = C \exp \left[-\frac{1}{kT_0} \left(V(\mathbf{r}) + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{p_\eta^2}{2Q} \right) \right] \tag{4.6}$$

を定常に保つことは示される。すなわち、

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial f}{\partial t} &= \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} (\dot{\mathbf{r}}_i f) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} (\dot{\mathbf{p}}_i f) \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} (\dot{\eta} f) + \frac{\partial}{\partial p_\eta} (\dot{p}_\eta f) \\
&= \sum_i \left(\dot{\mathbf{r}}_i \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_i} \right) + \dot{\eta} \frac{\partial f}{\partial \eta} + \dot{p}_\eta \frac{\partial f}{\partial p_\eta} + \left\{ \sum_i \left(\frac{\partial \dot{\mathbf{r}}_i}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial \dot{\mathbf{p}}_i}{\partial \mathbf{p}_i} \right) + \frac{\partial \dot{\eta}}{\partial \eta} + \frac{\partial \dot{p}_\eta}{\partial p_\eta} \right\} f \\
&= \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \frac{-1}{kT_0} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} f + \left(-\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} - \mathbf{p}_i \frac{p_\eta}{Q} \right) \frac{-1}{kT_0} \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} f \right) + \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - 3NkT_0 \right) \frac{-1}{kT_0} \frac{p_\eta}{Q} f + \left\{ -3N \frac{p_\eta}{Q} \right\} f \\
&= 0
\end{aligned} \tag{4.7}$$

となる。

また、保存量 H' が存在する。

$$H'(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \eta, p_\eta) = V(\mathbf{r}) + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{p_\eta^2}{2Q} + 3NkT_0 \eta \tag{4.8}$$

すなわち、

$$\begin{aligned}
\frac{dH'}{dt} &= \sum_i \left\{ \frac{\partial H'}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial H'}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i \right\} + \frac{\partial H'}{\partial \eta} \dot{\eta} + \frac{\partial H'}{\partial p_\eta} \dot{p}_\eta \\
&= \sum_i \left\{ \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \left(-\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} - \mathbf{p}_i \frac{p_\eta}{Q} \right) \right\} + 3NkT_0 \frac{p_\eta}{Q} + \frac{p_\eta}{Q} \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - 3NkT_0 \right) \\
&= 0
\end{aligned} \tag{4.9}$$

4.2.2 Hoover chain:

同様に、Hoover chain の運動方程式

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \tag{4.10a}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} - \mathbf{p}_i \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \tag{4.10b}$$

$$\dot{\eta}_1 = \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \tag{4.10c}$$

$$\dot{p}_{\eta_1} = \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - 3NkT_0 \right) - p_{\eta_1} \frac{p_{\eta_2}}{Q_2} \tag{4.10d}$$

$$\vdots \tag{4.10e}$$

$$\dot{\eta}_j = \frac{p_{\eta_j}}{Q_j} \tag{4.10f}$$

$$\dot{p}_{\eta_j} = \left(\frac{p_{\eta_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - kT_0 \right) - p_{\eta_j} \frac{p_{\eta_{j+1}}}{Q_{j+1}} \tag{4.10g}$$

$$\vdots \tag{4.10h}$$

$$\dot{p}_{\eta_M} = \frac{p_{\eta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - kT_0 \tag{4.10i}$$

は、熱平衡での分布関数

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \eta, p_\eta) = C \exp \left[-\frac{1}{kT_0} \left(V(\mathbf{r}) + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{j=1}^M \frac{p_{\eta_j}^2}{2Q_j} \right) \right] \tag{4.11}$$

を定常に保つことは示される。すなわち、

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial f}{\partial t} &= \sum_i \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} (\dot{\mathbf{r}}_i f) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} (\dot{\mathbf{p}}_i f) \right\} + \sum_j^M \left(\frac{\partial}{\partial \eta_j} (\dot{\eta}_j f) + \frac{\partial}{\partial p_{\eta_j}} (\dot{p}_{\eta_j} f) \right) \\
&= \sum_i \left\{ \dot{\mathbf{r}}_i \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_i} \right\} + \sum_j^M \left(\dot{\eta}_j \frac{\partial f}{\partial \eta_j} + \dot{p}_{\eta_j} \frac{\partial f}{\partial p_{\eta_j}} \right) + \left\{ \sum_i \left(\frac{\partial \dot{\mathbf{r}}_i}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial \dot{\mathbf{p}}_i}{\partial \mathbf{p}_i} \right) + \sum_j^M \left(\frac{\partial \dot{\eta}_j}{\partial \eta_j} + \frac{\partial \dot{p}_{\eta_j}}{\partial p_{\eta_j}} \right) \right\} f \\
&= \sum_i \left\{ \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \frac{-1}{kT_0} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} f + \left(-\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} - \mathbf{p}_i \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \right) \frac{-1}{kT_0} \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} f \right\} \\
&+ \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - 3NkT_0 - p_{\eta_1} \frac{p_{\eta_2}}{Q_2} \right) \frac{-1}{kT_0} \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} f + \sum_{j=2}^{M-1} \left(\frac{p_{\eta_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - kT_0 - p_{\eta_j} \frac{p_{\eta_{j+1}}}{Q_{j+1}} \right) \frac{-1}{kT_0} \frac{p_{\eta_j}}{Q_j} f + \left(\frac{p_{\eta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - kT_0 \right) \frac{-1}{kT_0} \frac{p_{\eta_M}}{Q_M} f \\
&+ \left\{ -3N \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} - \frac{p_{\eta_2}}{Q_2} - \dots - \frac{p_{\eta_M}}{Q_M} \right\} f \\
&= 0
\end{aligned} \tag{4.12}$$

また、保存量 H' が存在する。

$$H'(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \eta, p_\eta) = V(\mathbf{r}) + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_j^M \frac{p_{\eta_j}^2}{2Q_j} + 3NkT_0 \eta_1 + \sum_{j=2}^M kT_0 \eta_j \tag{4.13}$$

すなわち、

$$\begin{aligned}
\frac{dH'}{dt} &= \sum_i \left\{ \frac{\partial H'}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial H'}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i \right\} + \sum_j^M \left\{ \frac{\partial H'}{\partial \eta_j} \dot{\eta}_j + \frac{\partial H'}{\partial p_{\eta_j}} \dot{p}_{\eta_j} \right\} \\
&= \sum_i \left\{ \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \left(-\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} - \mathbf{p}_i \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \right) \right\} + 3NkT_0 \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} + \sum_{j=2}^M kT_0 \frac{p_{\eta_j}}{Q_j} \\
&+ \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - 3NkT_0 - p_{\eta_1} \frac{p_{\eta_2}}{Q_2} \right) + \sum_{j=2}^{M-1} \frac{p_{\eta_j}}{Q_j} \left(\frac{p_{\eta_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - kT_0 - p_{\eta_j} \frac{p_{\eta_{j+1}}}{Q_{j+1}} \right) + \frac{p_{\eta_M}}{Q_M} \left(\frac{p_{\eta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - kT_0 \right) \\
&= 0
\end{aligned} \tag{4.14}$$

5 時間発展の2つの見方

5.1 問題点

Liouville 演算子に基づく時間発展演算子を位相空間の点 (q, p) 、またはその関数に作用する際に、2つの見方がある。演算子の例として、

$$\exp\left(\frac{\Delta t}{2} F(q) \frac{\partial}{\partial p}\right) \exp\left(\Delta t \frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial q}\right) \exp\left(\frac{\Delta t}{2} F(q) \frac{\partial}{\partial p}\right) = U_1 \cdot U_2 \cdot U_1 \tag{5.1}$$

とする際に、

- 岡崎・吉井流 [1]
位相空間 (q, p) のそれぞれの成分に、各々時間発展演算子 U_2, U_1 が作用して、空間変数を上書きしていく形で時間発展がなされる。

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} &\xrightarrow{U_1} \begin{pmatrix} q \\ p + \frac{\Delta t}{2} F(q) \end{pmatrix} \xrightarrow{U_2} \begin{pmatrix} q + \Delta t \frac{p + \frac{\Delta t}{2} F(q)}{m} \\ p + \frac{\Delta t}{2} F(q) \end{pmatrix} \\
&\xrightarrow{U_1} \begin{pmatrix} q + \Delta t \frac{p + \frac{\Delta t}{2} F(q)}{m} \\ p + \frac{\Delta t}{2} F\left(q + \Delta t \frac{p + \frac{\Delta t}{2} F(q)}{m}\right) + \frac{\Delta t}{2} F(q) \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{5.2}$$

- 森田流

あくまで当初の変数 q, p に対して、数学的に各々の微分演算がなされる。

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} &\xrightarrow{U_1} \begin{pmatrix} q \\ p + \frac{\Delta t}{2} F(q) \end{pmatrix} \xrightarrow{U_2} \begin{pmatrix} q + \Delta t \frac{p}{m} \\ p + \frac{\Delta t}{2} F\left(q + \Delta t \frac{p}{m}\right) \end{pmatrix} \\
&\xrightarrow{U_1} \begin{pmatrix} q + \Delta t \frac{p + \frac{\Delta t}{2} F(q)}{m} \\ p + \frac{\Delta t}{2} F(q) + \frac{\Delta t}{2} F\left(q + \Delta t \frac{p + \frac{\Delta t}{2} F(q)}{m}\right) \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{5.3}$$

この違いは何か。最終的に形が一致するのは、なぜか。

5.2 解答：時間発展の仕組み

時刻 $t = 0$ で $(q, p) = (q_0, p_0)$ から出発した軌跡に沿った物理量 $f(q, p)$ の時間発展は、

$$\langle f(t) \rangle = \int dq dp \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) \exp(iLt) f(q, p) \tag{5.4}$$

ここで、 $\exp(iLt)$ を微小時間の発展とし、上の (5.1) とする。 $\exp(iLt) = U_1 U_2 U_1$

5.2.1 森田流の時間発展

$U_1 U_2 U_1$ をそのまま $f(q, p)$ に演算したもの。したがって、右の演算子から順に $f(q, p)$ に作用する。

$$\begin{aligned}
\langle f(t) \rangle &= \int dq dp \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) U_1 U_2 U_1 f(q, p) \\
&= \int dq dp \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) U_1 U_2 \{U_1 f(q, p)\} \quad (\text{step 1})
\end{aligned} \tag{5.5}$$

$$= \int dq dp \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) U_1 \{U_2 U_1 f(q, p)\} \quad (\text{step 2}) \tag{5.6}$$

$$= \int dq dp \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) \{U_1 U_2 U_1 f(q, p)\} \quad (\text{step 3}) \tag{5.7}$$

の順で実施する。実施した結果は、各ステップで、 $f(q, p)$ の中の (q, p) が (5.3) 式にしたがって置き換わる。

5.2.2 岡崎・吉井流の時間発展

時間発展演算子の共役を分布関数の方にかけたもの。したがって、演算は左から順になされることに注意。

$$\begin{aligned} \langle f(t) \rangle &= \int dq dp \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) U_1 U_2 U_1 f(q, p) \\ &= \int dq dp \left\{ U_1^\dagger \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) \right\} U_2 U_1 f(q, p) \quad (\text{step 1}) \end{aligned} \quad (5.8)$$

$$= \int dq dp \left\{ U_2^\dagger U_1^\dagger \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) \right\} U_1 f(q, p) \quad (\text{step 2}) \quad (5.9)$$

$$= \int dq dp \left\{ U_1^\dagger U_2^\dagger U_1^\dagger \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) \right\} f(q, p) \quad (\text{step 3}) \quad (5.10)$$

の順で実施する。{ } の中のみ以下に記載する。

1. ステップ 1

$$\begin{aligned} &U_1^\dagger \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta t}{2} F(q) \frac{\partial}{\partial p}\right) \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) = \delta(q - q_0) \delta\left(p - \frac{\Delta t}{2} F(q) - p_0\right) \end{aligned} \quad (5.11)$$

したがって、

$$\begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_0 \\ p_0 + \frac{\Delta t}{2} F(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_0 \\ p_0 + \frac{\Delta t}{2} F(q_0) \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

2. ステップ 2

$$\begin{aligned} &U_2^\dagger U_1^\dagger \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) \\ &= \exp\left(-\Delta t \frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial q}\right) \delta(q - q_0) \delta\left(p - \frac{\Delta t}{2} F(q) - p_0\right) \\ &= \delta\left(q - \Delta t \frac{p}{m} - q_0\right) \delta\left(p - \frac{\Delta t}{2} F\left(q - \Delta t \frac{p}{m}\right) - p_0\right) \end{aligned} \quad (5.13)$$

したがって、

$$\begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_0 + \Delta t \frac{p}{m} \\ p_0 + \frac{\Delta t}{2} F\left(q - \Delta t \frac{p}{m}\right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_0 + \Delta t \frac{p_0 + \frac{\Delta t}{2} F(q_0)}{m} \\ p_0 + \frac{\Delta t}{2} F(q_0) \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

この (5.14) 式では、デルタ関数の性質を利用している。

3. ステップ 3

$$\begin{aligned} &U_1^\dagger U_2^\dagger U_1^\dagger \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta t}{2} F(q) \frac{\partial}{\partial p}\right) \delta\left(q - \Delta t \frac{p}{m} - q_0\right) \delta\left(p - \frac{\Delta t}{2} F\left(q - \Delta t \frac{p}{m}\right) - p_0\right) \\ &= \delta\left(q - \frac{\Delta t}{m} \left(p - \frac{\Delta t}{2} F(q)\right) - q_0\right) \delta\left(p - \frac{\Delta t}{2} F(q) - \frac{\Delta t}{2} F\left(q - \frac{\Delta t}{m} \left(p - \frac{\Delta t}{2} F(q)\right)\right) - p_0\right) \end{aligned} \quad (5.15)$$

したがって、

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} q_0 + \frac{\Delta t}{m} \left(p - \frac{\Delta t}{2} F(q) \right) \\ p_0 + \frac{\Delta t}{2} F(q) + \frac{\Delta t}{2} F \left(q - \frac{\Delta t}{m} \left(p - \frac{\Delta t}{2} F(q) \right) \right) \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} q_0 + \frac{\Delta t}{m} \left(p - \frac{\Delta t}{2} F(q) \right) \\ p_0 + \frac{\Delta t}{2} F(q) + \frac{\Delta t}{2} F(q_0) \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} q_0 + \frac{\Delta t}{m} \left(p_0 + \frac{\Delta t}{2} F(q_0) \right) \\ p_0 + \frac{\Delta t}{2} F \left(q_0 + \frac{\Delta t}{m} \left(p_0 + \frac{\Delta t}{2} F(q_0) \right) \right) \end{pmatrix} + \frac{\Delta t}{2} F(q_0) \end{pmatrix} \quad (5.16)
\end{aligned}$$

この (5.16) 式の変形でも、デルタ関数の性質を利用している。

5.3 まとめ

- 森田流 - 物理量が時間発展するとみなす “Heisenberg 描像”。時間発展の微分演算が straightforward。
- 岡崎・吉井流 - 位相空間の分布関数が時間発展するとみなす “Schrödinger 描像”。速度 Verlet 法のアルゴリズムとの対応が容易。

6 時間発展演算子法の誤差

6.1 問題点

リウビル演算子 $\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2$ とするとき、対称な Trotter 分解では、 Δt^3 の誤差が生じる。(岡崎、吉井 p. 82、式 (5.26))

$$\underbrace{\exp(i\mathcal{L}\Delta t)}_U = \underbrace{\exp\left(i\mathcal{L}_1\frac{\Delta t}{2}\right)\exp(i\mathcal{L}_2\Delta t)\exp\left(i\mathcal{L}_1\frac{\Delta t}{2}\right)}_{U'} + O(\Delta t^3) \quad (6.1)$$

$A = i\mathcal{L}_1\Delta t$, $B = i\mathcal{L}_2\Delta t$ とおくと、

$$\begin{aligned}
U = \exp(A + B) &= 1 + A + B + \frac{A^2 + AB + BA + B^2}{2} \\
&+ \frac{A^3 + A^2B + ABA + AB^2 + BA^2 + BAB + B^2A + B^3}{6} + O(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (6.2)$$

$$\begin{aligned}
U' = \exp\left(\frac{A}{2}\right)\exp(B)\exp\left(\frac{A}{2}\right) &= 1 + A + B + \frac{A^2 + AB + BA + B^2}{2} \\
&+ \frac{A^3}{6} + \frac{A^2B}{8} + \frac{ABA}{4} + \frac{AB^2}{4} + \frac{BA^2}{8} + \frac{B^2A}{4} + \frac{B^3}{6} + O(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (6.3)$$

となり、確かに Δt^3 の項で違いが生じる。この違いは、

$$U - U' = \frac{1}{24} \{(BA - AB)(A + 2B) - (A + 2B)(BA - AB)\} \quad (6.4)$$

と与えられる (Zassenhaus 公式)。 $i\mathcal{L}_1 = F(q)\frac{\partial}{\partial p}$, $i\mathcal{L}_2 = \frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial q}$ として、Eq. (6.1) を q に演算すると速度 Verlet 法が得られるが、これは Δt^4 の誤差になるのか。

実際に、Eq. (6.2) と (6.3) を q に演算すると、3 次の項のうち

$$BABq = \Delta t^3 \frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial q} F(q) \frac{\partial}{\partial p} \frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial q} q = \Delta t^3 \frac{p}{m^2} \frac{\partial F}{\partial q} \quad (6.5)$$

の項が残り、これは Eq. (6.2) と (6.3) の両者で同じ係数ではない。

また、 \mathcal{L}_1 と \mathcal{L}_2 を入れ替えて得られる位置 Verlet 法の誤差はどうなるか。

6.2 解答

この章は、岡崎先生によるものである。

位相変数 q, p の時間発展は、

$$\begin{aligned} U \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} &= \exp(A+B) \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q + \Delta t \frac{p}{m} + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{F}{m} + \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{\dot{F}}{m} \\ p + \Delta t F + \frac{\Delta t^2}{2!} \dot{F} + \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{F} \end{pmatrix} + O(\Delta t^4) \\ &= \begin{pmatrix} q + \Delta t \dot{q} + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{q} + \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\ddot{q}} \\ p + \Delta t \dot{p} + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{p} + \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\ddot{p}} \end{pmatrix} + O(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (6.6)$$

一方、対称 Trotter 展開による時間発展は、

$$\begin{aligned} U' \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} &= \exp\left(\frac{A}{2}\right) \exp(B) \exp\left(\frac{A}{2}\right) \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q + \Delta t \frac{p}{m} + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{F}{m} \\ p + \Delta t F + \frac{\Delta t^2}{2!} \dot{F} + \frac{\Delta t^3}{4} \ddot{F} \end{pmatrix} + O(\Delta t^4) \\ &= \begin{pmatrix} q + \Delta t \dot{q} + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{q} \\ p + \Delta t \dot{p} + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{p} + \frac{3}{2} \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\ddot{p}} \end{pmatrix} + O(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (6.7)$$

となる。上の運動量の部分を詳しくかくと、

$$\begin{aligned} U'p &= p + \frac{\Delta t}{2} F[q] + \frac{\Delta t}{2} F \left[q + \frac{\Delta t}{m} \left(p + \frac{\Delta t}{2} F \right) \right] \\ &= p + \frac{\Delta t}{2} F + \frac{\Delta t}{2} \left\{ F + \frac{\partial F}{\partial q} \frac{\Delta t}{m} \left(p + \frac{\Delta t}{2} F \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial q^2} \left(\frac{\Delta t}{m} p \right)^2 \right\} + O(\Delta t^4) \\ &= p + \Delta t F + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\partial F}{\partial q} \frac{p}{m} + \frac{\Delta t^3}{4} \frac{\partial F}{\partial q} \frac{F}{m} + \frac{\Delta t^3}{4} \frac{\partial^2 F}{\partial^2 q} \frac{p^2}{m^2} + O(\Delta t^4) \\ &= p + \Delta t \dot{p} + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{p} + \frac{\Delta t^3}{4} \ddot{\ddot{p}} + O(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (6.8)$$

ただし、

$$\dot{p} = F, \quad \ddot{p} = \dot{F} = \frac{\partial F}{\partial q} \frac{p}{m}, \quad \ddot{\ddot{p}} = \frac{\partial F}{\partial q} \frac{F}{m} + \frac{\partial^2 F}{\partial q^2} \left(\frac{p}{m} \right)^2 \quad (6.9)$$

を用いた。

上の Eqs. (6.6) と (6.7) の差としての対称 Trotter 展開の誤差は

$$U \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} - U' \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{q} \\ \frac{1}{2} \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{p} \end{pmatrix} + O(\Delta t^4) \quad (6.10)$$

連立微分方程式 Eqs. (6.6) と (6.7) は、 p と q が互いに独立であるとして構成されているが、もし p と q を力学として正しく

$$\frac{p}{m} = \dot{q} \quad (6.11)$$

と関係づければ、対称 Trotter 展開による時間発展の誤差は $O(\Delta t^3)$ となる。

しかしながら、ここでの数値計算においては p と q は

$$\frac{p(0)}{m} = \dot{q}^{\text{approx}}(0) = \frac{q(\Delta t) - q(-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (6.12)$$

のように関係づけており、このように選択すると q の時間発展の誤差は $O(\Delta t^4)$ になる、ということである。

Eq. (6.12) の近似が含む誤差は、

$$\begin{aligned} q(\Delta t) &= q(0) + \Delta t \dot{q}(0) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{q}(0) + \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{q}(0) + O(\Delta t^4) \\ q(-\Delta t) &= q(0) - \Delta t \dot{q}(0) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{q}(0) - \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{q}(0) + O(\Delta t^4) \end{aligned}$$

より、

$$\dot{q}^{\text{approx}}(0) = \frac{q(\Delta t) - q(-\Delta t)}{2\Delta t} = \dot{q}(0) + \frac{\Delta t^2}{3!} \dddot{q}(0) + O(\Delta t^3) \quad (6.13)$$

となり、すなわち $\dot{q}^{\text{approx}}(0)$ は $O(\Delta t^2)$ の誤差を含んでいる。

これを Eq. (6.7) に代入すると、

$$\begin{aligned} q(\Delta t) &= U' q(0) = q(0) + \Delta t \dot{q}^{\text{approx}}(0) + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{F(0)}{m} \\ &= q(0) + \Delta t \left\{ \dot{q}(0) + \frac{\Delta t^2}{3!} \dddot{q}(0) + O(\Delta t^3) \right\} + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{F(0)}{m} \\ &= q(0) + \Delta t \dot{q}(0) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{q}(0) + \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{q}(0) + O(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (6.14)$$

これは、 q の時間発展は Δt^3 まで正しいことを意味している。

6.3 位置 Verlet 法の場合

上のリウビル演算子 $\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2$ の対称 Trotter 展開で \mathcal{L}_1 と \mathcal{L}_2 の役割を入れ替えると、位置 Verlet 法をえる。

$$U'' = \exp\left(\frac{B}{2}\right) \exp(A) \exp\left(\frac{B}{2}\right) \quad (6.15)$$

$$U'' \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q + \frac{\Delta t}{2} \frac{p}{m} + \frac{\Delta t}{2} \frac{1}{m} \left(p + \Delta t F \left[q + \frac{\Delta t}{2} \frac{p}{m} \right] \right) \\ p + \Delta t F \left[q + \frac{\Delta t}{2} \frac{p}{m} \right] \end{pmatrix} \quad (6.16)$$

となり、したがって

$$\begin{aligned}
U''q &= q + \Delta t \frac{p}{m} + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{1}{m} \left\{ F(q) + \frac{\partial F}{\partial q} \frac{\Delta t}{2} \frac{p}{m} + O(\Delta t^2) \right\} \\
&= q + \Delta t \frac{p}{m} + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{F}{m} + \frac{\Delta t^3}{4} \frac{\partial F}{\partial q} \frac{p}{m^2} + O(\Delta t^4) \\
&= q + \Delta t \dot{q} + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{q} + \frac{\Delta t^3}{4} \dddot{q} + O(\Delta t^4)
\end{aligned} \tag{6.17}$$

$$\begin{aligned}
U''p &= p + \Delta t \left\{ F(q) + \frac{\partial F}{\partial q} \frac{\Delta t}{2} \frac{p}{m} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial q^2} \frac{\Delta t^2}{4} \left(\frac{p}{m} \right)^2 + O(\Delta t^3) \right\} \\
&= p + \Delta t F + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\partial F}{\partial q} \frac{p}{m} + \frac{\Delta t^3}{8} \frac{\partial^2 F}{\partial q^2} \left(\frac{p}{m} \right)^2 + O(\Delta t^4) \\
&= p + \Delta t \dot{p} + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{p} + \frac{\Delta t^3}{8} \left(\ddot{p} - \frac{\partial F}{\partial q} \frac{F}{m} \right) + O(\Delta t^4)
\end{aligned} \tag{6.18}$$

となる。 p と \dot{q} の関係が Eq. (6.12) のように与えられていると、 q の数値的な時間発展は

$$\begin{aligned}
q(\Delta t) &= q + \Delta t \left(\dot{q} + \frac{\Delta t^2}{3!} \ddot{q} + O(\Delta t^3) \right) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{q} + \frac{\Delta t^3}{4} \dddot{q} + O(\Delta t^4) \\
&= q + \Delta t \dot{q} + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{q} + \frac{5\Delta t^3}{12} \dddot{q} + O(\Delta t^4)
\end{aligned} \tag{6.19}$$

となり、これは Δt^3 の誤差を含む。 [WARNING. 位置 Verlet 法の議論は完全に確認されていない。]

7 シンプレクティック法の補足

系の位相空間の変数

$$\mathbf{\Gamma} = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_N \\ p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Gamma_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \Gamma_{2N} \end{pmatrix} \tag{7.1}$$

とするとき、その時間発展は Hamilton の正準方程式で与えられる。

$$\dot{\mathbf{\Gamma}} = \mathbf{J} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{\Gamma}}, \quad \mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \tag{7.2}$$

ここで、時間発展

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{\Gamma}(t) \longrightarrow \mathbf{\Gamma}' = \mathbf{\Gamma}(t + \Delta t) \tag{7.3}$$

を考えると、 $t = t + \Delta t$ でも正準方程式 $\dot{\mathbf{\Gamma}}' = \mathbf{J} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{\Gamma}'}$ が成り立つ。 よって、

$$\begin{aligned}
\dot{\Gamma}'_i &= \sum_{j=1}^{2N} \frac{\partial \Gamma'_i}{\partial \Gamma'_j} \dot{\Gamma}'_j = \sum_j \sum_k \frac{\partial \Gamma'_i}{\partial \Gamma'_j} J_{jk} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma'_k} = \sum_j \sum_k \sum_l \frac{\partial \Gamma'_i}{\partial \Gamma'_j} J_{jk} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma'_l} \frac{\partial \Gamma'_l}{\partial \Gamma'_k} \\
\text{または、} \quad \dot{\mathbf{\Gamma}}' &= \mathbf{M} \mathbf{J} \mathbf{M}^T \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{\Gamma}} \quad \text{ただし、} \quad [\mathbf{M}]_{ij} = \frac{\partial \Gamma'_i}{\partial \Gamma_j}
\end{aligned} \tag{7.4}$$

シンプレクティック条件とは、

$$MJM^T = J \quad (7.5)$$

を意味する。すなわち、時間発展 Eq. (7.3) が正準変換の性質を満たすことである。

一般に、何らかの Hamiltonian \mathcal{H} に基づく時間発展は、シンプレクティック条件を満たす。すなわち、その Hamiltonian \mathcal{H} に対する Liouville 演算子

$$i\mathcal{L} = \sum_i^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right) \quad (7.6)$$

を与えて、Eq. (7.3) の時間発展を $\Gamma' = \exp(i\mathcal{L}\Delta t)\Gamma$ となると、自動的にシンプレクティックになる。

8 Ewald 法の補足

8.1 Fourier 変換の公式 (6.14)

教科書 (6.14) 式

$$\sum_{\mathbf{n}} \exp(i\mathbf{k} \cdot L\mathbf{n}) = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \quad (\text{岡崎、吉井 (6.14)})$$

の説明。

■説明1: ある周期関数 $f(\mathbf{r})$ が周期境界の box (V) 内で定義されているとする。

$$f(\mathbf{r}) = \begin{cases} f(\mathbf{r}) & (\mathbf{r} \in V) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases} \quad (8.1)$$

この関数を Fourier 級数で表すと、

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{f}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (\mathbf{r} \in V) \quad (8.2)$$

となる。ただし、

$$\mathbf{G} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}, \quad \tilde{f}(\mathbf{k}) = \int_V f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Eq. (8.2) で得た関数 $f(\mathbf{r})$ は、周期境界の box の外にも定義域を拡張して、そのまま周期関数として成り立つ。したがって、全空間に拡張した周期関数 $F(\mathbf{r})$ も同じ形で与えられる。

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{f}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (8.3)$$

全空間に拡張した周期関数 $F(\mathbf{r})$ は、実空間上であらわに $f(\mathbf{r})$ を用いて

$$F(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} f(\mathbf{r} + L\mathbf{n}) \quad (8.4)$$

と書かれる。Eq. (8.4) を Fourier 変換すると、

$$\begin{aligned}\tilde{F}(\mathbf{k}) &= \int \sum_{\mathbf{n}} f(\mathbf{r} + L\mathbf{n}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mathbf{n}} \exp(i\mathbf{k} \cdot L\mathbf{n}) \int_V f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{n}} \exp(i\mathbf{k} \cdot L\mathbf{n}) \tilde{f}(\mathbf{k})\end{aligned}\quad (8.5)$$

一方、Eq. (8.3) を Fourier 変換しても同じものを得られる。

$$\begin{aligned}\tilde{F}(\mathbf{k}) &= \int \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{f}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &= \frac{(2\pi)^3}{L^3} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{f}(\mathbf{G}) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{G}) = \frac{(2\pi)^3}{L^3} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{f}(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{G})\end{aligned}\quad (8.6)$$

Eqs. (8.5) と (8.6) が任意の $\tilde{f}(\mathbf{k})$ に対して成り立つので、

$$\sum_{\mathbf{n}} \exp(i\mathbf{k} \cdot L\mathbf{n}) = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \quad (\text{岡崎、吉井 (6.14)})$$

■説明2： Dirichlet 核

$$D_n(x) = \sum_{k=-n}^n \exp(ikx) = \frac{\sin(n + \frac{1}{2})x}{\sin \frac{x}{2}} \quad (8.7)$$

8.2 $\mathbf{G} = 0$ の扱い (Ewald の surface term)

逆空間のエネルギー (6.19) 式で、 $\mathbf{G} = 0$ の項を考える。

$$V_N^{(2)}(\mathbf{G} = 0) = \lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} \frac{1}{2L^3} \hat{\psi}_0(\mathbf{G}) \sum_i \sum_j \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0} \exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \quad (8.8)$$

この項は、通常は電気的中性条件 $\sum_i Q_i = 0$ のもとで消えるとみなすが、厳密にはそうでない (岡崎、吉井 p. 94, 脚注 6)。

$\psi_0(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right)$ のあらわな形を代入して、

$$V_N^{(2)}(\mathbf{G} = 0) = \lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} \frac{1}{2\epsilon_0 L^3} \frac{\exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right)}{|\mathbf{G}|^2} \left| \sum_i Q_i \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \quad (8.9)$$

と 0/0 型となる。この極限を求めるため、この中の

$$\begin{aligned}\sum_i Q_i \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) &= \sum_i Q_i \left(1 - i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i + \frac{(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i)^2}{2} + \dots \right) \\ &= \sum_i Q_i \left(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i + \frac{(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i)^2}{2} + \dots \right)\end{aligned}$$

を G で Taylor 展開して最低次の non-zero の項をとると、Eq. (8.9) は

$$V_N^{(2)}(\mathbf{G} = 0) = \lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} \frac{1}{2\varepsilon_0 L^3} \frac{\exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right)}{|\mathbf{G}|^2} \left| \mathbf{G} \cdot \sum_i Q_i \mathbf{r}_i \right|^2 = \lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} \frac{1}{2\varepsilon_0 L^3} \frac{|\mathbf{G} \cdot \mathbf{M}|^2}{|\mathbf{G}|^2} \quad (8.10)$$

ただし、 $\mathbf{M} = \sum_i Q_i \mathbf{r}_i$ は、セルの双極子モーメントである。この向きを Z 軸方向にとると、 $|\mathbf{G} \cdot \mathbf{M}|^2 = G_Z^2 |\mathbf{M}|^2$ となる。

Eq. (8.10) は、 $\mathbf{G} \rightarrow 0$ の極限の取り方に依存する。

(a) 球形： $G_X = G_Y = G_Z \rightarrow 0$ とすると、

$$V_N^{(2)}(\mathbf{G} = 0) = \lim_{G_X = G_Y = G_Z \rightarrow 0} \frac{1}{2\varepsilon_0 L^3} \frac{G_Z^2 |\mathbf{M}|^2}{G_X^2 + G_Y^2 + G_Z^2} = \frac{1}{2\varepsilon_0 L^3} \frac{|\mathbf{M}|^2}{3} \quad (8.11)$$

(b) スラブ形： 先に $G_X = G_Y \rightarrow 0$ 、それから $G_Z \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} V_N^{(2)}(\mathbf{G} = 0) &= \lim_{G_Z \rightarrow 0} \lim_{G_X = G_Y \rightarrow 0} \frac{1}{2\varepsilon_0 L^3} \frac{G_Z^2 |\mathbf{M}|^2}{G_X^2 + G_Y^2 + G_Z^2} \\ &= \lim_{G_Z \rightarrow 0} \frac{1}{2\varepsilon_0 L^3} \frac{G_Z^2 M_Z^2}{G_Z^2} = \frac{1}{2\varepsilon_0 L^3} M_Z^2 \end{aligned} \quad (8.12)$$

$G_{X/Y/Z} \rightarrow 0$ をとるとは、その $X/Y/Z$ 方向への周期セルを等方的に延ばしていくことに対応する。後者は、まず XY 方向の無限スラブをつくってから、 Z 方向に重ねること。

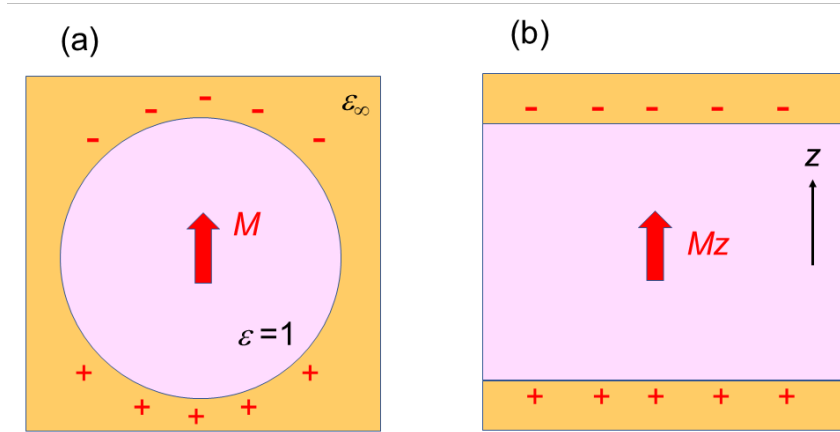


図1 Ewald の無限遠での境界条件。(a) 球形の場合、(b) スラブ形の場合。

この違いは、Ewald の無限遠での境界条件で Figure 1 の (a), (b) それぞれに対応する。いずれの場合も、1つの MD セルに分極 \mathbf{M} (単位体積あたり \mathbf{M}/L^3) が存在するとする。

(a) 遠方に球形にとるとき、球の内部に生じる電場は

$$\mathbf{E}(\varepsilon_\infty) = -\frac{1}{2\varepsilon_\infty + 1} \frac{\mathbf{M}}{\varepsilon_0 L^3} \quad \mathbf{E}(\varepsilon_\infty) = -\frac{4\pi}{2\varepsilon_\infty + 1} \frac{\mathbf{M}}{L^3} \quad (8.13)$$

である。(青字は cgs Gauss 単位系。以下 SI 単位とする。) 周囲の誘電体がないとき ($\epsilon_\infty = 1$) とあるとき ($\epsilon_\infty = \epsilon_\infty$) の差が、誘電体がつくる反作用場 \mathbf{R} である。

$$\mathbf{R} = \mathbf{E}(\epsilon_\infty) - \mathbf{E}(\epsilon_\infty = 1) = \frac{2(\epsilon_\infty - 1)}{3(2\epsilon_\infty + 1)} \frac{\mathbf{M}}{\epsilon_0 L^3} \quad \rightarrow \quad \mathbf{R} = \frac{\mathbf{M}}{3\epsilon_0 L^3} \quad (\epsilon_\infty \rightarrow \infty)$$

したがって、周囲の導電体が MD セル 1 つに蓄える静電エネルギーは

$$V^{\text{surface}} = - \int_0^M \mathbf{R} \cdot d\mathbf{M} = - \frac{|\mathbf{M}|^2}{6\epsilon_0 L^3} \quad (8.14)$$

これは、Eq. (8.11) と同じ大きさで反対符号である。球状の導体表面に生じる誘起電荷は、Eq. (8.11) のような Ewald 和をとったときに現れるセル全体の表面電荷を打ち消す。

(b) 遠方の Z 方向に平行平板コンデンサーにとるとき、導体の誘起分極がつくる電場は、

$$R_Z = \frac{M_Z}{\epsilon_0 L^3}$$

である。よって、遠方の導電体が MD セル 1 つに蓄える静電エネルギーは

$$V^{\text{surface}} = - \int_0^{M_Z} R_Z dM_Z = - \frac{|M_Z|^2}{2\epsilon_0 L^3} \quad (8.15)$$

これは、Eq. (8.12) と同じ大きさで反対符号である。Eq. (8.12) のような Ewald 和をとったとき Z 軸に垂直な面に現れる電荷を、コンデンサー表面の誘起電荷が打ち消す。

9 非平衡 MD

9.1 ずりと粘性

圧力テンソル = - 応力テンソル $\mathbf{P} = -\boldsymbol{\sigma}$

Figure 2 (b) のクエット流の状況で、 $z - \delta$ 側で $dF > 0$, $z + \delta$ 側で、 $dF < 0$

粘性係数 X — 圧力テンソル (応力テンソル) が、速度分布の勾配に比例して生じるときの比例定数。したがって、一般には以下のように 4 階テンソルとなる。

$$P_{ik} = \sum_{j,l} X_{ik,jl} \frac{\partial v_j}{\partial x_l} \quad (9.1)$$

ただし、等方媒体では要素の数は 2 個だけである。

$X_{ii,jj}, X_{ij,ji}, X_{ij,ij}$ ($i, j = x \sim z$) の形に要素以外は 0 になる。

- x, y, z 軸は等価であること。
- 座標軸の反転に対して X の符号が変わらないので、必ず偶数個を含むこと。

しかも、流体全体の回転に対して応力は生じないので、 $X_{ij,ji} = X_{ij,ij}$ 。

【証明】 回転に伴う流れ場は

$$\mathbf{v} = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}, \quad \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_y z - \Omega_z y \\ \Omega_z x - \Omega_x z \\ \Omega_x y - \Omega_y x \end{pmatrix}$$

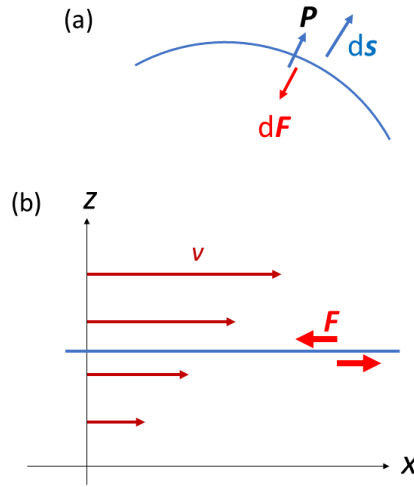


図2 (a) 微小面積素片 ds (外向きにとる) から受ける力 $d\mathbf{F} = -\mathbf{P} \cdot ds$ 。(b) クエット流で受ける力

となるので、 $\frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{\partial v_z}{\partial x} = \Omega_y$, etc. すなわち、回転がつくる流れ場では $\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} = 0$ が成り立つ。このとき応力は生じないので、

$$P_{ij} = X_{ij,ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + X_{ij,ji} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} = (X_{ij,ij} - X_{ij,ji}) \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0$$

つまり、 $X_{ij,ij} = X_{ij,ji}$ である。等方媒体では X の独立な要素は2つである。

それを $a = X_{ik,ik} = X_{ik,ki}$, $b = X_{ii,jj}$ とすると、粘性係数が発生する圧力テンソルは

$$P_{ik} = -a \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) - b \delta_{ik} \sum_j \frac{\partial v_j}{\partial x_j}, \quad \text{ずり粘性係数 } \eta = a$$

等方的圧力は

$$\bar{P} = \frac{1}{3} \text{Tr} P_{ii} = -\frac{1}{3} (2a + 3b) \sum_j \frac{\partial v_j}{\partial x_j}, \quad \text{体積粘性係数 } \zeta = \frac{1}{3} (2a + 3b)$$

流体が膨張・圧縮するときに圧力が変化する。

一般に等方媒体の4階テンソルには

$$X_{iiii} = X_{iijj} + X_{ijji} + X_{ijij} \quad (9.2)$$

が成り立つ。

9.2 線形応答理論

(Ref. [[2]] Sec. 5)

■エネルギー散逸: 系本来のハミルトニアン H_0 に加えて、外場 $F_e(t)$ による摂動ハミルトニアン $H' = A(\Gamma)F_e(t)$ を考える。全体のハミルトニアン H は

$$H = H_0 + H' = \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + \Phi(\mathbf{q}) + A(\Gamma)F_e(t) \quad (9.3)$$

外場 $F_e(t)$ のもとでの運動方程式は

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \mathbf{C}_i F_e(t) \quad (9.4)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i + \mathbf{D}_i F_e(t) \quad (9.5)$$

とかかれる。ここで、 $\mathbf{C}_i = \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i}$, $\mathbf{D}_i = -\frac{\partial A}{\partial \mathbf{q}_i}$ となる。

外部摂動のある条件下では、エネルギー関数 H_0 は一般に保存しない。その時間変化は

$$\dot{H}_0 = \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \dot{\mathbf{p}}_i - \dot{\mathbf{q}}_i \mathbf{F}_i \right) = - \sum_i \left(\frac{-\mathbf{D}_i \mathbf{p}_i}{m_i} + \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{F}_i \right) F_e(t) \equiv -J(\mathbf{\Gamma}) F_e(t) \quad (9.6)$$

で、 $F_e(t)$ に比例する係数 $J(\mathbf{\Gamma})$ をエネルギー散逸流という。 $J(\mathbf{\Gamma})$ は

$$J(\mathbf{\Gamma}) = \sum_i \left(-\frac{\mathbf{D}_i \mathbf{p}_i}{m_i} + \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{F}_i \right) = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \mathbf{F}_i \right) = \left. \frac{dA}{dt} \right|_0 \quad (9.7)$$

と表され、摂動がない状態 (H_0) での $A(\mathbf{\Gamma})$ の時間微分に対応する。

■分布関数の時間発展: 一般に、位相空間上の分布関数 $f(\mathbf{\Gamma}, t)$ の時間発展は、

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{\Gamma}, t) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{\Gamma}} (\dot{\mathbf{\Gamma}} f(\mathbf{\Gamma}, t)) = 0 \quad (9.8)$$

より、

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{\Gamma}, t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{\Gamma}} (\dot{\mathbf{\Gamma}} f(\mathbf{\Gamma}, t)) = -\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{\Gamma}} \dot{\mathbf{\Gamma}} \right) f - \dot{\mathbf{\Gamma}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{\Gamma}} f = -\dot{\mathbf{\Gamma}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{\Gamma}} f \equiv -iL f(\mathbf{\Gamma}, t) \quad (9.9)$$

ここで、位相空間の体積一定の条件 (Liouville の定理)

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{\Gamma}} \dot{\mathbf{\Gamma}} = \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i + \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} \dot{\mathbf{q}}_i \right) = 0 \quad (9.10)$$

を用いた。ハミルトン形式の運動方程式はこの Liouville の定理を満たす。Eq. (9.9) は、分布関数 $f(\mathbf{\Gamma}, t)$ の時間発展を表す方程式である。

外場がないとき ($F_e(t) = 0$)、分布関数 f の定常解は

$$f_0(\mathbf{\Gamma}) = \frac{\exp(-\beta H_0(\mathbf{\Gamma}))}{Z(\beta)}, \quad \frac{\partial}{\partial t} f_0 = -iL_0 f_0 = 0 \quad (9.11)$$

一方、 $t > 0$ で外場が加わると、

$$L_0 \rightarrow L_0 + \Delta L, \quad f_0 \rightarrow f_0 + \Delta f \quad (9.12)$$

と摂動を受ける。そのとき分布関数の 1 次摂動 Δf は

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta f = -iL_0 \Delta f - i\Delta L f_0 \quad (9.13)$$

を満たすが、この式は形式的に解くことができる。

$$\Delta f(\mathbf{\Gamma}, t) = - \int_0^t ds \exp(-iL_0(t-s)) i\Delta L(s) f_0(\mathbf{\Gamma}) \quad (9.14)$$

ただし、 $L_0 f_0 = 0$ なので、

$$i\Delta L(t)f_0 = iL(t)f_0 = \dot{\Gamma} \frac{\partial}{\partial \Gamma} \frac{\exp(-\beta H_0(\Gamma))}{Z} = -\beta \dot{\Gamma} \frac{\partial H_0}{\partial \Gamma} f_0 = -\beta \dot{H}_0 f_0 = \beta J(\Gamma) f_0(\Gamma) F_e(t)$$

よって、Eq. (9.14) は

$$\Delta f(\Gamma, t) = - \int_0^t ds \exp(-iL_0(t-s)) \beta J(\Gamma) f_0(\Gamma) F_e(s) \quad (9.15)$$

したがって、摂動後 ($t > 0$) の任意の物理量 $B(t)$ の時間変化

$$\begin{aligned} \langle B(t) \rangle - \langle B(0) \rangle &= \int d\Gamma B(\Gamma) \Delta f(\Gamma, t) \\ &= - \int_0^t ds \int d\Gamma B(\Gamma) \exp(-iL_0(t-s)) \beta J(\Gamma) f_0(\Gamma) F_e(s) \\ &= -\beta \int_0^t ds \int d\Gamma B(\Gamma) J(\Gamma, -(t-s)) f_0(\Gamma) F_e(s) \\ &= -\beta \int_0^t \langle B(0) J(-t+s) \rangle_0 F_e(s) = -\beta \int_0^t \langle B(t-s) J(0) \rangle_0 F_e(s) \end{aligned} \quad (9.16)$$

となり、応答関数 $\phi(t) = -\beta \langle B(t) J(0) \rangle_0$ と時間相関関数の形に書かれる。

線形応答理論の応答関数は、上のように通常ハミルトン形式に基づいて導かれる。しかし上の導出をみると、 C_i, D_i がハミルトニアン \mathcal{H} の微分に基づいていなくても、次の2つの条件が満たされていれば線形応答が同様に導かれることがわかる。

- エネルギー散逸 $J(\Gamma)$ が Eq. (9.6) で定義できること。
- 位相空間の体積一定 (Liouville 定理) Eq. (9.10) が成り立つこと。

9.3 SLLOD 法

SLLOD 法はハミルトン形式ではないが、上の2つの条件を満足するため、線形応答を表すことができる。

$\mathbf{u}(\mathbf{r})$ が外力としての流れ場を与えるとき、SLLOD 法の運動方程式

$$\dot{r}_{pi} = \frac{p_{pi}}{m_i} + \partial_q u_p \cdot r_{qi} \quad (p, q = x \sim z) \quad (9.17)$$

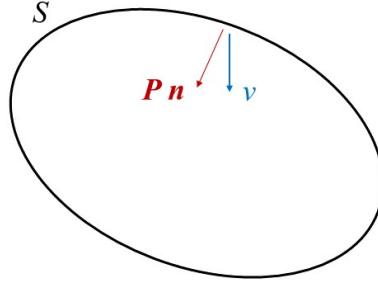
$$\dot{p}_{pi} = F_{pi} - \partial_q u_p \cdot p_{qi} \quad (i \text{ はサイト番号}) \quad (9.18)$$

このとき、位相空間の時間発展は

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma} \dot{\Gamma} = \sum_{pi} \left(\frac{\partial}{\partial r_{pi}} \dot{r}_{pi} + \frac{\partial}{\partial p_{pi}} \dot{p}_{pi} \right) = 0 \quad (9.19)$$

となり、Liouville の定理を満たしている。また、エネルギー散逸は

$$\begin{aligned} \dot{H}_0 &= \sum_{pq} \left\{ \frac{p_{pi}}{m_i} (F_{pi} - \partial_q u_p \cdot p_{qi}) - \left(\frac{p_{pi}}{m_i} + \partial_q u_p r_{qi} \right) F_{pi} \right\} \\ &= - \sum_{pq} \sum_i \left(\frac{p_{pi} p_{qi}}{m_i} + r_{qi} F_{pi} \right) \partial_q u_p = - \sum_{pq} (P_{pq} V) \partial_q u_p \end{aligned} \quad (9.20)$$



となり、エネルギー散逸流 J が圧力テンソル P_{pq} で与えられる。

圧力テンソルと速度勾配は、エネルギー変化を引き起こす。応力のなす単位時間当たりの力学的仕事 W は

$$W = \int_S \mathbf{v} \cdot \mathbf{P} \mathbf{n} dS = \int_V \text{div}(\mathbf{v} \mathbf{P}) dV \quad (9.21)$$

\mathbf{v} は壁上にある物質の速度、 $\mathbf{P} \mathbf{n}$ は壁で外部から受ける力である。

$$\text{div}(\mathbf{v} \mathbf{P}) = \frac{\partial}{\partial x_k} v_i P_{ik} = \frac{\partial P_{ik}}{\partial x_k} v_i + P_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} = F_i v_i + P_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \quad (9.22)$$

で、 F_i は i 番サイトが受ける力、第 2 項が圧力テンソルと速度勾配の共役関係を示す [5]。

9.4 熱流のシミュレーション

9.4.1 運動方程式

[2] Sec. 6.5

運動方程式を岡崎・吉井先生の教科書 [1] (15.47), (15.48) 式*2

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{p}_i(t)}{m} \quad (\text{岡崎} \cdot \text{吉井 (15.47)})$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) + \{E_i(t) - \bar{E}(t)\} \mathbf{h}(t) + \frac{1}{2} \sum_j \mathbf{F}_{ij}(t) \{\mathbf{r}_{ij}(t) \cdot \mathbf{h}(t)\} - \frac{1}{2N} \sum_{j \neq k} \sum \mathbf{F}_{jk}(t) \{\mathbf{r}_{jk}(t) \cdot \mathbf{h}(t)\} \quad (\text{岡崎} \cdot \text{吉井 (15.48)})$$

ただし、

$$E_i(t) = \frac{p_i(t)^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} V_{ij}(r_{ij}(t)) \quad (\text{岡崎} \cdot \text{吉井 (15.49)})$$

$$\bar{E}(t) = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_i(t)^2}{2m} + \sum_{i>j} \sum V_{ij}(r_{ij}(t)) \right] \quad (\text{岡崎} \cdot \text{吉井 (15.50)})$$

のように設定すると、

- ① 位相空間の保存
- ② エネルギー散逸流 = 熱流

*2 ここでは単一成分の凝集系とする。混合溶液への拡張は別途扱う。

とすることができる。

①

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma} \dot{\Gamma} = \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i \right) = \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} - \frac{1}{N} \frac{\mathbf{p}_i}{m} \right) \cdot \mathbf{h} = 0 \quad \left(\because \sum_i \mathbf{p}_i = 0 \right) \quad (9.23)$$

②

$$\begin{aligned} \dot{H}_0 &= \sum_i \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i - \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{F}_i \right] \\ &= \sum_i \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m} \left\{ \mathbf{F}_i + (E_i - \bar{E}) \mathbf{h}(t) + \frac{1}{2} \sum_j \mathbf{F}_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{h}(t)) - \frac{1}{2N} \sum_{j \neq k} \sum \mathbf{F}_{jk} (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{h}(t)) \right\} - \frac{\mathbf{p}_i}{m} \mathbf{F}_i \right] \\ &= \sum_i \left\{ \frac{\mathbf{p}_i}{m} E_i + \frac{1}{2} \sum_j \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}}{m} \mathbf{r}_{ij} \right\} \mathbf{h}(t) - \sum_i \left\{ \frac{\mathbf{p}_i}{m} \bar{E} + \frac{1}{2N} \sum_{j \neq k} \sum \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{F}_{jk}}{m} \mathbf{r}_{jk} \right\} \mathbf{h}(t) \quad (9.24) \\ &= \mathbf{J}_Q \cdot \mathbf{h}(t) \end{aligned}$$

Eq. (9.24) の第2項は、 $\sum_i \mathbf{p}_i = 0$ よりゼロとなって消える。ただし、熱流 \mathbf{J}_Q は

$$\mathbf{J}_Q = \sum_i \left\{ \frac{\mathbf{p}_i}{m} E_i + \frac{1}{2} \sum_j \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}}{m} \mathbf{r}_{ij} \right\} \quad (9.25)$$

(ここでは速度場 $\mathbf{u} = 0$ として考えていない。この式の導出は次節で示す。)

9.4.2 エネルギー保存則と熱流

[2] Sec. 2.2

■質量保存: $\rho(\mathbf{r}, t)$ を mass density、 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ を速度場とすると、

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot [\rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)] \quad (9.26)$$

よって、

$$\frac{d}{dt} \rho(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \rho = -\rho \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (9.27)$$

■運動量保存: \mathbf{G} をある体積 V のなかの運動量とすると、

$$\frac{d}{dt} \mathbf{G} = \int_V d\mathbf{r} \frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} = - \int_S (d\mathbf{s} \cdot \mathbf{u}) \rho \mathbf{u} - \int_S d\mathbf{s} \cdot \mathbf{P} \quad (9.28)$$

ここで第1項は流れ場による運動量の流入、第2項は圧力テンソル \mathbf{P} による外からの仕事である。これを微分形に直すと

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} = -\nabla \cdot [\rho \mathbf{u} \mathbf{u} + \mathbf{P}] \quad (9.29)$$

または、

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial t} \mathbf{u} = -(\nabla \cdot \rho \mathbf{u}) \mathbf{u} - (\rho \mathbf{u} \nabla \cdot) \mathbf{u} - \nabla \cdot \mathbf{P}$$

で、青字の部分は Eq. (9.26) より消えて、

$$\rho \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \rho \left\{ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right\} = -\nabla \cdot \mathbf{P} \quad (9.30)$$

■エネルギー保存: $e(\mathbf{r}, t)$ を単位質量当たりのエネルギー密度とすると、

$$\rho e = \rho \frac{u^2}{2} + \rho U \quad (9.31)$$

右辺第1項は流れの運動エネルギー、第2項は内部エネルギー密度である。第1項に関しては、Eq. (9.30) を用いて

$$\rho \frac{d}{dt} \frac{u^2}{2} = \rho \mathbf{u} \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\mathbf{u} \nabla : \mathbf{P} \quad (9.32)$$

任意のスカラー場 $a(\mathbf{r}, t)$ に対して、以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \rho \frac{da}{dt} &= \rho \frac{\partial a}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla a = \frac{\partial(\rho a)}{\partial t} - a \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla a = \frac{\partial(\rho a)}{\partial t} + a \nabla \cdot [\rho \mathbf{u}] + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla a \\ &= \frac{\partial(\rho a)}{\partial t} + \nabla \cdot [\rho a \mathbf{u}] \end{aligned} \quad (9.33)$$

E をある体積 V のなかのエネルギーとすると、

$$\frac{dE}{dt} = \int_V d\mathbf{r} \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = - \int_S d\mathbf{s} \cdot [\rho e \mathbf{u} + \mathbf{J}_Q] - \int_S (d\mathbf{s} \cdot \mathbf{P}) \cdot \mathbf{u} \quad (9.34)$$

右辺第1項 $\rho e \mathbf{u}$ は、流れ場によるエネルギー流入、第2項 \mathbf{J}_Q は熱流（流れ場によらない）、第3項 $(d\mathbf{s} \cdot \mathbf{P}) \cdot \mathbf{u}$ は圧力テンソルによる力学的仕事である。これを微分形に直すと

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = -\nabla \cdot [\rho e \mathbf{u} + \mathbf{J}_Q] - \nabla \cdot [\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}] \quad (9.35)$$

よって、

$$\rho \frac{de}{dt} = \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho e \mathbf{u}) = -\nabla \cdot [\mathbf{J}_Q + \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}] = -\nabla \cdot \mathbf{J}_Q - \mathbf{u} \nabla : \mathbf{P} - \nabla \mathbf{u} : \mathbf{P}^t$$

より、Eq. (9.32) を用いて

$$\rho \frac{dU}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_Q - \nabla \mathbf{u} : \mathbf{P}^t \quad (9.36)$$

内部エネルギーの変化を表す右辺で、第1項は熱流の分、第2項は速度勾配と圧力テンソルによるすり摩擦分である。

■熱流の微視的な形: (Sec. 3.8) ある場所 \mathbf{r} での空間的なエネルギー密度 $\rho e(\mathbf{r}, t)$ は

$$\rho e(\mathbf{r}, t) = \sum_i E_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) = \sum_i \left(\frac{p_i(t)^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} V_{ij}(r_{ij}(t)) \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (9.37)$$

これと対応する熱流 \mathbf{J}_Q の形を連続の式に基づいて定めることができる。 \mathbf{k} 空間に直すと

$$\tilde{\rho e}(\mathbf{k}, t) = \sum_i E_i(t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)) = \sum_i \left(\frac{p_i(t)^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} V_{ij}(r_{ij}(t)) \right) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)) \quad (9.38)$$

よって、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho} e &= i\mathbf{k} \cdot \sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m} E_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) + \sum_i \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \mathbf{F}_i - \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \left(\mathbf{F}_{ij} \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \mathbf{F}_{ji} \cdot \frac{\mathbf{p}_j}{m} \right) \right] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \\
&= i\mathbf{k} \cdot \sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m} E_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \left[\mathbf{F}_{ij} \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m} - \mathbf{F}_{ji} \cdot \frac{\mathbf{p}_j}{m} \right] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \\
&= i\mathbf{k} \cdot \sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m} E_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \mathbf{F}_{ij} \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m} [\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) - \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)] \\
&= i\mathbf{k} \cdot \left[\sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m} E_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \left(\mathbf{F}_{ij} \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m} \right) \mathbf{r}_{ij} \right] + o(\mathbf{k}) \tag{9.39}
\end{aligned}$$

すなわち、連続の式 Eq. (9.35) を満たす \mathbf{J}_Q について、

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} (\rho \tilde{\mathbf{e}} \mathbf{u} + \tilde{\mathbf{J}}_Q + \mathbf{P} \cdot \tilde{\mathbf{u}}) = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m} E_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \left(\mathbf{F}_{ij} \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m} \right) \mathbf{r}_{ij} \tag{9.40}$$

となり、したがって

$$\mathbf{J}_Q = \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} - \mathbf{u} \right) E_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \left(\mathbf{F}_{ij} \cdot \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} - \mathbf{u} \right) \right) \mathbf{r}_{ij} \tag{9.41}$$

$\mathbf{u} = 0$ のとき Eq. (9.25) を得る。

10 量子 MD

10.1 Hellmann-Feynman 定理

外部パラメーター a によるエネルギーの微分

Ψ は、エネルギー E をもつハミルトニアン H の固有状態であるとき、

$$\frac{\partial E}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial a} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial a} \right| \Psi \right\rangle \tag{10.1}$$

が成り立つ。すなわち、

$$\Delta E = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial a} \left| H \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| H \right| \frac{\partial \Psi}{\partial a} \right\rangle = 2\text{Re} \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial a} \left| H \right| \Psi \right\rangle = 2\text{Re} \sum_t \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial p_t} \left| H \right| \Psi \right\rangle \frac{\partial p_t}{\partial a} = 0 \tag{10.2}$$

p_t は波動関数を表すパラメーター一式で、軌道係数、CI 係数、基底関数の位置、exponent などである。実際の計算で Hellmann-Feynman 定理 $\Delta E = 0$ が成り立つのは、波動関数を表すパラメーター p_t が以下のいずれかの条件を満たすときである。

1. パラメーター p_t が変分で最適化されているとき。Hartree-Fock 法での分子軌道係数など

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial p_t} \left| H \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| H \right| \frac{\partial \Psi}{\partial p_t} \right\rangle - \lambda \left\{ \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial p_t} \left| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \Psi}{\partial p_t} \right\rangle \right\} &= 0 \\
2\text{Re} \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial p_t} \left| H \right| \Psi \right\rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial p_t} \langle \Psi | \Psi \rangle &= 0
\end{aligned}$$

変分で最適化されたパラメーターの変化はエネルギーの微分にならない。(Ψ が正確にエネルギー固有関数であるとき、それらのすべては変分条件を満たすはず。)

2. p_t が a に依存しないとき。 $\partial p_t / \partial a = 0$ 。 平面波基底での原子核位置の微分など
このときには、見かけ上 Hellmann-Feynman 定理が成り立つ。

10.2 Carr-Parinello の波動関数での変分

波動関数 $\{\psi_j\}$ を運動の自由度とみなした拡張アンサンブルの Lagrangian

$$L = \sum_j \frac{1}{2} \mu \int \psi_j^* \dot{\psi}_j d\mathbf{r} + \sum_J \frac{1}{2} M_J \dot{\mathbf{R}}_J^2 - E[\{\psi_j\}, \mathbf{R}^N] \quad (10.3)$$

で、 ψ_j と ψ_j^* を独立変数とみて変分することの意味。

$$\psi_j = \text{Re}\psi_j + i \text{Im}\psi_j = A_j + iB_j, \quad \psi_j^* = A_j - iB_j \quad (10.4)$$

とおいて、 ψ_j と ψ_j^* のかわりに、 A_j と B_j を独立変数とみなせばよい。すると、

$$\frac{\partial}{\partial A_j} = \frac{\partial \psi_j}{\partial A_j} \frac{\partial}{\partial \psi_j} + \frac{\partial \psi_j^*}{\partial A_j} \frac{\partial}{\partial \psi_j^*} = \frac{\partial}{\partial \psi_j} + \frac{\partial}{\partial \psi_j^*}, \quad \frac{\partial}{\partial B_j} = \frac{\partial \psi_j}{\partial B_j} \frac{\partial}{\partial \psi_j} + \frac{\partial \psi_j^*}{\partial B_j} \frac{\partial}{\partial \psi_j^*} = i \frac{\partial}{\partial \psi_j} - i \frac{\partial}{\partial \psi_j^*} \quad (10.5)$$

あるいは

$$\frac{\partial}{\partial A_j} - i \frac{\partial}{\partial B_j} = 2 \frac{\partial}{\partial \psi_j}, \quad \frac{\partial}{\partial A_j} + i \frac{\partial}{\partial B_j} = 2 \frac{\partial}{\partial \psi_j^*} \quad (10.6)$$

$\{A_j, B_j\}$ を用いると、Eq. (10.3) は

$$L = \sum_j \frac{1}{2} \mu \int (\dot{A}_j^2 + \dot{B}_j^2) d\mathbf{r} + \sum_J \frac{1}{2} M_J \dot{\mathbf{R}}_J^2 - E[\{A_j, B_j\}, \mathbf{R}^N] \quad (10.3')$$

で、正規直交の拘束条件は

$$g_{jk} = \int \psi_j^* \psi_k d\mathbf{r} - \delta_{jk} = \int (A_j A_k + B_j B_k) d\mathbf{r} - \delta_{jk} = 0 \quad (10.7)$$

Lagrange 運動方程式は

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\delta L}{\delta \dot{A}_j} - \frac{\delta L}{\delta A_j} + \frac{\delta}{\delta A_j} \sum_{j,k} 2\lambda_{jk} g_{jk} &= \mu \ddot{A}_j + \frac{\delta E}{\delta A_j} + \sum_k 2\lambda_{jk} A_k = 0 \\ \frac{d}{dt} \frac{\delta L}{\delta \dot{B}_j} - \frac{\delta L}{\delta B_j} + \frac{\delta}{\delta B_j} \sum_{j,k} 2\lambda_{jk} g_{jk} &= \mu \ddot{B}_j + \frac{\delta E}{\delta B_j} + \sum_k 2\lambda_{jk} B_k = 0 \end{aligned} \quad (10.8)$$

したがって、

$$\begin{aligned} \mu(\ddot{A}_j + i\ddot{B}_j) &= \frac{\delta E}{\delta A_j} + i \frac{\delta E}{\delta B_j} + \sum_k 2\lambda_{jk} (A_k + iB_k), & \frac{1}{2} \mu \ddot{\psi}_j &= \frac{\delta E}{\delta \psi_j^*} + \sum_k \lambda_{jk} \psi_k, \\ \mu(\ddot{A}_j - i\ddot{B}_j) &= \frac{\delta E}{\delta A_j} - i \frac{\delta E}{\delta B_j} + \sum_k 2\lambda_{jk} (A_k - iB_k), & \frac{1}{2} \mu \ddot{\psi}_j^* &= \frac{\delta E}{\delta \psi_j} + \sum_k \lambda_{jk} \psi_k^* \end{aligned} \quad (10.9)$$

10.3 経路積分の導出

経路積分による波動関数の時間発展が Schrodinger 方程式と等価であることを示す [6]。

$$\psi(x, t + \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x, t + \varepsilon; y, t) \psi(y, t) dy \quad (10.10)$$

ただし、時間発展の kernel は

$$K(x, t + \varepsilon; y, t) = \int_y^x \mathcal{D}z(t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\varepsilon} L(z(t), \dot{z}(t), t) dt \right] \quad (10.11)$$

$\varepsilon \rightarrow 0$ では

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} K(x + \varepsilon; y, t) &= \int_y^x \mathcal{D}z(t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \varepsilon L \left(\frac{x+y}{2}, \frac{y-x}{\varepsilon}, t \right) \right] \\ &\simeq \frac{1}{A} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \varepsilon L \left(\frac{x+y}{2}, \frac{y-x}{\varepsilon}, t \right) \right] \end{aligned} \quad (10.12)$$

時間幅 ε が微小のとき、 y と x の差も微小でないと、 L の運動エネルギー部分が発散して位相がキャンセルする。 A は経路積分に伴う規格化因子（後述）。

1次元ポテンシャル $V(x, t)$ 上の運動を考える。 $y = x + \eta$ とおいて、

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \psi(x, t + \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{A} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m \eta^2}{2 \varepsilon} - \varepsilon V \left(x + \frac{\eta}{2}, t \right) \right\} \right] \psi(x + \eta, t) d\eta \quad (10.13)$$

ここで η も微小量であるが、 $\varepsilon \sim \eta^2$ のオーダーの寄与がある。両辺を ε と η で展開して、

$$\begin{aligned} \psi(x, t) + \varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{A} \exp \left(\frac{im\eta^2}{2\hbar\varepsilon} \right) \left\{ 1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \left(V(x, t) + \frac{\eta}{2} \frac{\partial V}{\partial x} + \dots \right) \right\} \\ &\quad \left\{ \psi(x, t) + \eta \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\eta^2}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \dots \right\} d\eta \end{aligned} \quad (10.14)$$

ここで、第0次の項は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{A} \exp \left(\frac{im\eta^2}{2\hbar\varepsilon} \right) = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\varepsilon i}{m}} = 1$$

より、規格化定数 A が決まる。

$$A = \sqrt{\frac{2\pi\hbar\varepsilon i}{m}} \quad (10.15)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{A} \exp \left(\frac{im\eta^2}{2\hbar\varepsilon} \right) \eta d\eta = 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{A} \exp \left(\frac{im\eta^2}{2\hbar\varepsilon} \right) \eta^2 d\eta = \frac{i\hbar\varepsilon}{m}$$

を用いて、Eq. (10.14) は

$$\begin{aligned} \psi + \varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \left(1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} V \right) \psi + \frac{i\hbar\varepsilon}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \\ \therefore i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi \end{aligned} \quad (10.16)$$

と Schrodinger 方程式を得る。

A は、経路積分の規格化因子である。離散的な和を無限に細かくしていった well-defined にするために必要。通常の積分では、積分区間を N 分割して

$$\sum_{j=1}^{N-1} \Delta x \rightarrow \int dx \quad (N \rightarrow \infty)$$

で、 Δx は N によって決められる。経路積分では、経路 $x(t)$ を $\{x_0, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}, x_N\}$ のセットとして与えて (x_0, x_N は固定)、

$$\prod_{j=1}^{N-1} \frac{1}{A} \int dx_j = \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \cdots \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} dx_{N-1} \rightarrow \int \mathcal{D}x(t) \quad (N \rightarrow \infty) \quad (10.17)$$

参考文献

- [1] 岡崎進、吉井範行「コンピュータ・シミュレーションの基礎」(第2版)、化学同人、2011.
- [2] D. J. Evans and G. P. Morriss, “Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids,” Academic Press, London, 1990.
- [3] 奥村久士、分子シミュレーション研究会「アンサンブル」 Vol. 10 (4), 29 (2008).
- [4] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman, J. Chem. Phys. 97, 2635 (1992); doi: 10.1063/1.463940 “Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics”
- [5] 今井功 「流体力学」、裳華房
- [6] ファインマン、ヒップス著、北原和夫訳「ファインマン経路積分と量子力学」、マクロウヒル