

データサイエンス系科目群（理・博）：シミュレーション実習 第4回 講義資料

担当：川崎猛史

名古屋大学大学院理学研究科理学専攻物理科学系・非平衡物理研究室 (R 研)

Last update: May 8, 2023

目次

- 1 講義のスケジュール
 - シラバス
- 2 第 3 回自主課題解説
- 3 Langevin 熱浴とブラウン運動
 - Langevin 方程式と揺動散逸定理
 - Langevin 方程式の離散化
 - 無次元化
 - 正規乱数の発生方法：Box Muller 法 [1]
 - Box Muller method の高速化（Marsaglia polar 法）
- 4 様々な平均量
 - 時間平均
 - アンサンブル平均
- 5 第 4 回自主課題
- 6 補遺
 - 揺動散逸定理の導出
 - 速度相関関数
 - 平均二乗変位
 - 第 1 種揺動散逸定理とグリーン・久保公式
- 7 参考文献・ウェブサイト

目次

- 1 講義のスケジュール
 - シラバス
- 2 第3回自主課題解説
- 3 Langevin 熱浴とブラウン運動
 - Langevin 方程式と揺動散逸定理
 - Langevin 方程式の離散化
 - 無次元化
 - 正規乱数の発生方法：Box Muller 法 [1]
 - Box Muller method の高速化（Marsaglia polar 法）
- 4 様々な平均量
 - 時間平均
 - アンサンブル平均
- 5 第4回自主課題
- 6 補遺
 - 揺動散逸定理の導出
 - 速度相関関数
 - 平均二乗変位
 - 第1種揺動散逸定理とグリーン・久保公式
- 7 参考文献・ウェブサイト

1. 講義のスケジュール

- 当実習は春 1 期にて実施する.
- 講義資料は各講義**予定日当日朝 11 時迄**にアップロードする.
- スケジュール

- 1 4/17 : 第 1 回
- 2 4/24 : 第 2 回
- 3 5/01 : 第 3 回
- 4 **5/08 : 第 4 回 (週半ばに中間レポート課題公開)**
- 5 5/15 : 第 5 回
- 6 **5/20(土曜) 休講**
- 7 5/22 : 第 6 回 (中間レポート課題提出期限予定)
- 8 5/29 : 第 7 回
- 9 6/05 : 第 8 回 (期末レポート課題公開)
- 10 6/12 : 第 9 回 (補講)

1.1. シラバス

当実習では以下の内容を扱う予定である（進捗に合わせ変更する可能性がある）。

1 導入

- C(C++) の使い方 (主に数値計算)
- Python の使い方 (データ解析と作図)
- 数値計算の理念
- 桁落ち
- 科学計算における無次元化

2 常微分方程式の数値解法：減衰振動や調和振動子を例に

- 微分方程式の数値積分
- 軌道の安定性と保存則

3 1 粒子系のブラウン運動

- ランジュバン方程式（確率微分方程式）
- 正規乱数の生成法
- オイラー・丸山法
- 時間平均とアンサンブル平均

4 多粒子系のブラウン運動

- 相互作用力の計算方法
- 非平衡系のシミュレーション：相分離現象を例に

5 多粒子系の分子動力学シミュレーション

- 位置ベルレ法と速度ベルレ法
- 多粒子系における保存則

6 モンテカルロ法

- 統計力学の復習
- マルコフ連鎖モンテカルロ法
- メトロポリス判定法

目次

- 1 講義のスケジュール
 - シラバス
- 2 第 3 回自主課題解説
- 3 Langevin 熱浴とブラウン運動
 - Langevin 方程式と揺動散逸定理
 - Langevin 方程式の離散化
 - 無次元化
 - 正規乱数の発生方法：Box Muller 法 [1]
 - Box Muller method の高速化（Marsaglia polar 法）
- 4 様々な平均量
 - 時間平均
 - アンサンブル平均
- 5 第 4 回自主課題
- 6 補遺
 - 揺動散逸定理の導出
 - 速度相関関数
 - 平均二乗変位
 - 第 1 種揺動散逸定理とグリーン・久保公式
- 7 参考文献・ウェブサイト

2. 第3回自主課題解説

第3回課題

一端を固定した、ばね定数 k のばねに、質点とみなせる質量 m の小球をつけ、滑らかな水平面上を 1 次元運動させる．小球にはさらに、粘性抵抗係数を ζ とする粘性抵抗力が働くものとする．この時、適当な座標系を敷き、時刻 t における小球の位置を $x(t)$ 、速度を $v(t)$ とすれば、物体の運動方程式は、

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -\zeta v(t) - kx(t) \quad (1)$$

と表される．いま正值パラメータ (m, ζ, k) を変化させ、これらの大小関係から質点の運動が大きく変化する様子を考察する．

[設問]

- (1) 小球の運動が減衰振動（不足減衰）、過減衰、臨界減衰を示す条件をそれぞれ、 m, ζ, k を用いて解析的に表せ．
- (2) \bar{x}, \bar{t} を長さと時間に関する無次元の変数であるとし、問題に与えた実際の物理量との関係は $x = a\bar{x}, t = t_0\bar{t}, \dot{x} = v = (a/t_0)\bar{v}$ であるとする．ここで $a[\text{m}], t_0[\text{s}]$ は適当に定めた長さや時間である．一方、運動方程式で与えた物理量を組み合わせていくつかの物理的に意味のある時間スケールを抽出することができる．ここでは、減衰運動の時間スケール $t_d = \frac{m}{\zeta}$ 、ばねの振動を特徴付ける時間スケール $t_s = \sqrt{m/k}$ が挙げられる．いまこれらを用いて運動方程式を無次元化し、さらに時間刻み $\Delta\bar{t}$ に関する半陰的 Euler 法 (Semi-implicit Euler method) で離散化することで 2 項間漸化式を、 $\bar{v}(\bar{t} + \Delta\bar{t}), \bar{x}(\bar{t} + \Delta\bar{t})$ に対してそれぞれ立てよ．
- (3) いま、時間の単位を $t_0 = t_s$ と定めれば、問題 (2) で求めた漸化式における係数が 1 つ落ち、 t_s/t_d がここでの運動の特徴を制御する唯一のパラメータになることがわかる．そこで、問題 (1) において見積もった条件から、 t_s/t_d に適当な値を入れることで、減衰振動（不足減衰）、過減衰、臨界減衰を、問題 (2) までに議論した漸化式を数值的に解くことで再現し、 $x(t)$ のグラフにプロットせよ．なお、初期条件は $x(0) = 0, \dot{x}(0) = a/t_s$ と与えよ．計算する時間は $t > 0$ で、運動の特徴が見られる範囲で適当に定めてよい．時間刻み $\Delta\bar{t}$ の大きさについても数値解が収束する範囲で適当に定めてよいことにする．

2. 第3回自主課題解説 (2)

[解説]

(1) 解として $x(t) = Ae^{\lambda t}$ を代入すると、 λ は以下の特性方程式を満たす必要がある。

$$m\lambda^2 + \zeta\lambda + k = 0 \quad (2)$$

この2次方程式の判別式は $D = \zeta^2 - 4mk$ となる。

これらの関係式を問題文中で定義した時間スケールで記述すると

$$D = \zeta^2 - 4mk = m \left(\frac{1}{t_d^2} - 4 \frac{1}{t_s^2} \right) \quad (3)$$

となる。したがって、判別式による運動は以下のように分類することができ、パラメータ $\eta^* = \frac{t_s}{t_d}$ の満たすべき条件を得る。

- 過減衰: $D > 0: \frac{t_s}{t_d} > 2$
- 臨界減衰: $D = 0: \frac{t_s}{t_d} = 2$
- 不足減衰: $D < 0: \frac{t_s}{t_d} < 2$

(2) 前回資料参照。

(3) シミュレーションプログラムおよび作図結果 (図 1) を以下に示した。

2. 第3回自主課題解説 (3)

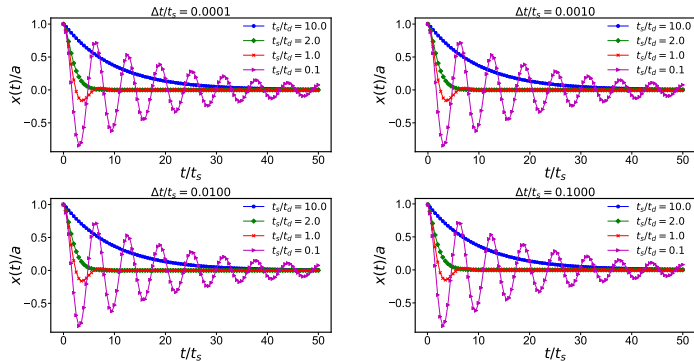


図 1: 数値計算結果. パラメータ $\eta^* = \frac{t_s}{t_d}$ を変化した時の様子. $\eta^* = 2$ が臨界減衰であり, これを境に振る舞いが大きく変化している様子が見てとれる. また数値計算の収束性をいくつかの Δt で確認. $\Delta t = 0.1$ でもそれなりに計算ができてい様子が見てとれる. ただし誤差は $O(\Delta t)$ で生じている.

2. 第3回自主課題解説 (4)

以下、計算プログラム例であるが、今回は python で書いてみた。前回までの C++ のコードと比較してみよ。

リスト 1: 第3回自主課題 主計算用サンプルプログラム “damp_osci.py”. 以下の GitHub リポジトリより取得可能. [\[リンク\]](#)

```
1 import numpy as np
2 import sys
3
4 zeta=[10,2,1,0.1]
5 dt=[0.0001,0.001,0.01,0.1]
6
7 def damp_osci(dt,zeta):
8     v=0.
9     x=1.
10    t=0.
11    i=0
12    out=0.
13    f = open("./Lecture4/damp_osci_dt{:.4f}_zeta{:.1f}.dat".format(dt,zeta), 'w')
14    while i < (int)(50./dt):
15        v -= zeta*v*dt+x*dt
16        x+=v*dt
17        i+=1
18        if(i*dt >=out):
19            print("{:.4f} {:.20f} {:.20f}".format(i*dt,v,x))
```

2. 第3回自主課題解説 (5)

```

20         f.write("{:.4f} {:.20f} {:.20f}\n".format(i*dt,v,x))
21         out+=0.5
22     f.close()
23
24     for i in range(0,4):
25         for j in range(0,4):
26             print("dt={:.5f}".format(dt[i]))
27             damp_osci(dt[i],zeta[j])

```

以下, python を用いた作図プログラムである.

リスト 2: 第3回自主課題 作図プログラム “draw.py”. 以下の GitHub リポジトリより取得可能. [\[リンク\]](#)

```

1  import matplotlib
2  import matplotlib.pyplot as plt
3  %matplotlib inline
4  %config InlineBackend.figure_format = 'retina'
5  import numpy as np
6  #plt.rcParams["text.usetex"] = True
7
8  plt.rcParams['font.family'] = 'Arial' 使用するフォント名#
9  plt.rcParams["font.size"] = 40
10
11 fig = plt.figure(figsize=(40,20))

```

2. 第3回自主課題解説 (6)

```

12
13 dt=[0.0001,0.001,0.01,0.1]
14 zeta=[10,2,1,0.1]
15
16 for j in range(1,5):
17     ax = fig.add_subplot(2,2,j)
18     t, v0,x0 = np.loadtxt("./Lecture4/damp_osci_dt{: .4f}_zeta{: .1f}.dat".format(dt[j-1], zeta
19         [0]), comments='#', unpack=True)
20     t, v1,x1 = np.loadtxt("./Lecture4/damp_osci_dt{: .4f}_zeta{: .1f}.dat".format(dt[j-1], zeta
21         [1]), comments='#', unpack=True)
22     t, v2,x2 = np.loadtxt("./Lecture4/damp_osci_dt{: .4f}_zeta{: .1f}.dat".format(dt[j-1], zeta
23         [2]), comments='#', unpack=True)
24     t, v3,x3 = np.loadtxt("./Lecture4/damp_osci_dt{: .4f}_zeta{: .1f}.dat".format(dt[j-1], zeta
25         [3]), comments='#', unpack=True)
26     plt.title("$\Delta t/t_s ={: .4f}$".format(dt[j-1]),size=40)
27     plt.plot(t, x0, "o-", markersize=10,color="b",label=r"$t_s/t_d={: .1f}$".format(zeta[0]))
28     plt.plot(t, x1, "D-", markersize=10,color="g",label=r"$t_s/t_d={: .1f}$".format(zeta[1]))
29     plt.plot(t, x2, "x-", markersize=10,color="r",label=r"$t_s/t_d={: .1f}$".format(zeta[2]))
30     plt.plot(t, x3, ">-", markersize=10,color="m",label=r"$t_s/t_d={: .1f}$".format(zeta[3]))
31
32     #####
33     plt.tick_params(which='major',width = 1, length = 10)
34     plt.tick_params(which='minor',width = 1, length = 5)
35     ax.spines['top'].set_linewidth(4)

```

2. 第3回自主課題解説 (7)

```
32 ax.spines['bottom'].set_linewidth(4)
33 ax.spines['left'].set_linewidth(4)
34 ax.spines['right'].set_linewidth(4)
35 plt.ylabel(r"$x(t)/a$", color='k', size=50)
36 plt.xlabel(r"$t/t_s$", color='k', size=50)
37
38 plt.legend(ncol=1, loc=1, borderaxespad=0, fontsize=35, frameon=False)
39 #####図のマージン設定
40 #
41 plt.subplots_adjust(wspace=0.3, hspace=0.35)
42
43 plt.savefig('./Lecture4/damp_osci.png')
44 plt.savefig('./Lecture4/damp_osci.pdf')
```

目次

- 1 講義のスケジュール
 - シラバス
- 2 第 3 回自主課題解説
- 3 Langevin 熱浴とブラウン運動
 - Langevin 方程式と揺動散逸定理
 - Langevin 方程式の離散化
 - 無次元化
 - 正規乱数の発生方法：Box Muller 法 [1]
 - Box Muller method の高速化（Marsaglia polar 法）
- 4 様々な平均量
 - 時間平均
 - アンサンブル平均
- 5 第 4 回自主課題
- 6 補遺
 - 揺動散逸定理の導出
 - 速度相関関数
 - 平均二乗変位
 - 第 1 種揺動散逸定理とグリーン・久保公式
- 7 参考文献・ウェブサイト

3.Langevin 熱浴とブラウン運動

Langevin 熱浴とブラウン運動

分子動力学計算の熱浴としてよく使われる Langevin 熱浴と、これにより駆動される粒子の運動について考える．ここでの粒子運動はブラウン運動であり，物理学だけでなく，化学，生物学等分野を越えて重要である．理論解の導出については補遺に記したので参照せよ．また補遺作成にあたり以下の文献を参考にした [2](R. Zwanzig, Nonequilibrium Statistical Mechanics (Oxford University Press, Oxford;New York,2001)).

3.Langevin 熱浴とブラウン運動 (2)

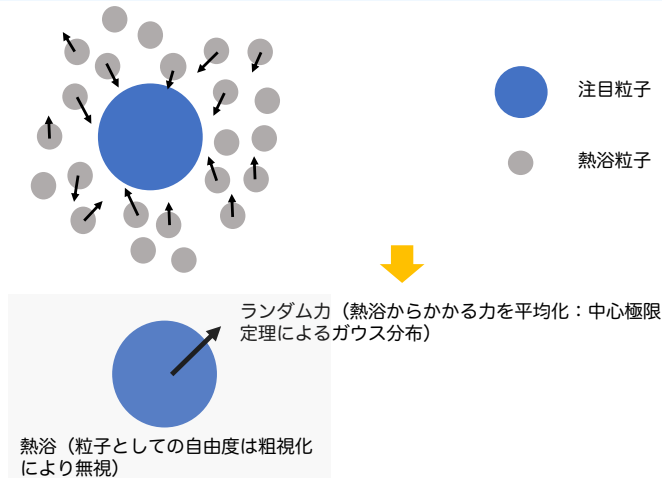


図 2: Langevin 熱浴の考え方.

3.1. Langevin 方程式と揺動散逸定理

Langevin 方程式

- 抵抗係数 ζ の温度 T の d 次元溶媒（熱浴）中を運動する質量 m の球のブラウン運動は、以下の Langevin 方程式

$$m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\zeta \mathbf{v}(t) + \mathbf{F}_B(t) \quad (4)$$

によって表すことができる。

- ここで、熱揺動力 $\mathbf{F}_B(t)$ は、白色ノイズ (2 時刻時間相関関数が時間に関する delta 関数 = 同時刻以外相関をもたない) であり

$$\langle \mathbf{F}_B(t) \cdot \mathbf{F}_B(t') \rangle = 2d\zeta k_B T \delta(t - t') \quad (5)$$

と表される (第 2 種揺動散逸定理) [導出は補遺参照]。

- 次節では、この Langevin 方程式を離散化し、数値的に解く。

3.2. Langevin 方程式の離散化

- Langevin 方程式は、毎時刻ランダム力によって叩かれ、その都度エネルギーが散逸されることで熱平衡状態を保つ。
- そのため Langevin 方程式の離散化においては、高次の精度は必要なく（半陰的）Euler 法で十分である。
- このような確率微分方程式に対して適用した、Euler 法による離散化手法を Euler・丸山法 と呼ぶ [3].
- 次に熱揺動力の相関関数において現れる Dirac のデルタ関数の扱いについて考える。
- 熱揺動力の時間相関関数 (式 (37)) を時間刻みを Δt として積分することで

$$2dk_{\text{B}}T\zeta = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \mathbf{F}(t' + t_0) \cdot \mathbf{F}(t_0) \rangle \sim \langle \mathbf{F}(t_0)^2 \rangle \Delta t \quad (6)$$

の関係が得られる。

- 従って,

$$\langle \mathbf{F}(t_0)^2 \rangle \sim \frac{2dk_{\text{B}}T\zeta}{\Delta t} \quad (7)$$

であるから、熱揺動力の各成分の分散値が $\frac{2k_{\text{B}}T\zeta}{\Delta t}$ であることが分かる。

3.2. Langevin 方程式の離散化 (2)

- 然るに、熱揺動力は、

$$\mathbf{F}_B(t) \sim \sqrt{\frac{2k_B T \zeta}{\Delta t}} \mathbf{R}_G \quad (8)$$

と表される．ここで \mathbf{R}_G は、平均が $\mathbf{0}$ 、各成分の標準偏差が 1 である正規（ガウス）乱数ベクトルである．

- 続いて Langevin 方程式 (式 36) を Euler・丸山法で離散化すると

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) - \frac{\zeta}{m} \mathbf{v}(t) \Delta t + \sqrt{\frac{2k_B T \zeta \Delta t}{m^2}} \mathbf{R}_G \quad (9)$$

となる．以下、離散化した差分方程式を無次元化していく．

3.3. 無次元化

本節では、離散化した **Langevin** 方程式（式 (9)）を無次元化する．

- 長さの単位を粒子の粒径 $a[\text{m}]$ ，時間の単位を $t_0[\text{s}]$ とおき， $\mathbf{v} = \frac{a}{t_0} \tilde{\mathbf{v}}$ ， $t = t_0 \tilde{t}$ とし，物理次元をもつ量と無次元数を分け，式 (9) に代入すると

$$\frac{a}{t_0} \tilde{\mathbf{v}}(\tilde{t} + \Delta \tilde{t}) = \frac{a}{t_0} \left(1 - \frac{\zeta}{m} t_0 \Delta \tilde{t}\right) \tilde{\mathbf{v}}(\tilde{t}) + \sqrt{\frac{2k_B T \zeta t_0 \Delta \tilde{t}}{m^2}} \mathbf{R}_G \quad (10)$$

となる．式 (10) の両辺を a/t_0 で割れば，無次元数に関する方程式

$$\tilde{\mathbf{v}}(\tilde{t} + \Delta \tilde{t}) = \left(1 - \frac{\zeta}{m} t_0 \Delta \tilde{t}\right) \tilde{\mathbf{v}}(\tilde{t}) + \sqrt{\frac{2k_B T \zeta t_0^3 \Delta \tilde{t}}{m^2 a^2}} \mathbf{R}_G \quad (11)$$

となる．ここで時間の単位 t_0 を，第 2 回の減衰運動の際に扱った $t_0 = \frac{m}{\zeta} = t_d$ に選ぶと，式 (11) の右辺の未定係数が一つ落ちて

$$\tilde{\mathbf{v}}(\tilde{t} + \Delta \tilde{t}) = (1 - \Delta \tilde{t}) \tilde{\mathbf{v}}(\tilde{t}) + \sqrt{\frac{2mk_B T}{a^2 \zeta^2}} \Delta \tilde{t} \mathbf{R}_G \quad (12)$$

と表すことができる．

3.3. 無次元化 (2)

- ここで熱揺動力につく係数は無次元数であるため、 $T^* = \frac{mk_B T}{a^2 \zeta^2}$ とおき、これが当該計算における **パラメータ**¹ となる。

- 一般的に、動的方程式において出てくるパラメータは、**異なる物理現象を特徴づける時間スケールの比** で書けることが多い。

- 実際に、今回の時間の単位 $t_d = \frac{m}{\zeta}$ (減衰運動の緩和時間と、拡散を特徴づける時間スケール $t_B = \frac{a^2 \zeta}{k_B T} (= a^2/D)$ の比をとると

$$T^* = \frac{mk_B T}{a^2 \zeta^2} = \frac{t_d}{t_B} \quad (13)$$

となる。このことは T^* が大きくなるほど、減衰の緩和時間に対して拡散時間 t_B が相対的に短くなることを表す。

- この程、無次元化された (速度に関する)Langevin 方程式は

$$\tilde{\mathbf{v}}(\tilde{t} + \Delta \tilde{t}) = (1 - \Delta \tilde{t}) \tilde{\mathbf{v}}(\tilde{t}) + \sqrt{2T^* \Delta \tilde{t}} \mathbf{R}_G \quad (14)$$

となる。ここで T^* には任意の無次元数を入れることができる。また T^* の値によって数値計算の結果は系統的に変化する。

3.3. 無次元化 (3)

- また、位置に関しては、

$$\tilde{\mathbf{r}}(\tilde{t} + \Delta\tilde{t}) = \tilde{\mathbf{r}}(\tilde{t}) + \tilde{\mathbf{v}}(\tilde{t} + \Delta\tilde{t})\Delta\tilde{t} \quad (15)$$

と離散化する．

- ここで式 (15) は陰解法，式 (14) は陽解法としている． (半陰 Euler 法 (Semi-implicit Euler method)) ．
- あとは正規乱数 \mathbf{R}_G を発生させれば数値計算が可能になる．正規乱数の発生方法については次節にて説明する．

¹ 任意の数を当てることができ、その値により解の振る舞いが定性的に異なる

3.4. 正規乱数の発生方法：Box Muller 法 [1]

本節では，正規乱数を数値的に発生させる方法について紹介する．

- 分散 1 の正規乱数 R_G を計算で発生させる方法として Box Muller 法 [1] が有名である．

Box Muller 法 [1]

U_1 と U_2 を $[0, 1]$ の範囲で分布する一様乱数とすると，以下の X_1 と X_2 は独立な標準（分散 1 の）正規乱数となる．

$$X_1 = \sqrt{-2 \log U_1} \cos 2\pi U_2 \quad (16)$$

$$X_2 = \sqrt{-2 \log U_1} \sin 2\pi U_2 \quad (17)$$

(証明)

- 式 (16) and (17) を連立することで U_1, U_2 について解く．

3.4. 正規乱数の発生方法: Box Muller 法 [1] (2)

- まず X_1 と X_2 の 2 乗を取ることで以下の関係式

$$\log U_1 = -\frac{X_1^2 + X_2^2}{2} \quad (18)$$

$$U_1 = e^{-\frac{X_1^2 + X_2^2}{2}} \quad (19)$$

を得る.

- 式 (16) を式 (17) で割ることで

$$\begin{aligned} \frac{X_2}{X_1} &= \tan 2\pi U_2 \\ U_2 &= \frac{1}{2\pi} \arctan \frac{X_2}{X_1} \end{aligned} \quad (20)$$

を得る.

- これらを用いることで X_1 と X_2 が **独立なガウス過程** であることを示す.
- いま確率密度関数 $P(X_1, X_2)$ と $\tilde{P}(U_1, U_2)$ を導入する.

3.4. 正規乱数の発生方法: Box Muller 法 [1] (3)

- $P(X_1, X_2)$ と $\tilde{P}(U_1, U_2)$ の関係は,

$$P(X_1, X_2)dX_1dX_2 = \tilde{P}(U_1, U_2)dU_1dU_2 = \tilde{P}(U_1, U_2) \left| \frac{\partial(U_1, U_2)}{\partial(X_1, X_2)} \right| dX_1dX_2 \quad (21)$$

となる.

- U_1 と U_2 は独立な $[0, 1]$ を閾値にもつ一様乱数であることから

$$\int_0^1 dU_1 \int_0^1 dU_2 \tilde{P}(U_1, U_2) = 1 \quad (22)$$

となり $\tilde{P}(U_1, U_2) = 1$ を得る.

- いま, これらのヤコビアン $\left| \frac{\partial(U_1, U_2)}{\partial(X_1, X_2)} \right|$ は

$$\left| \frac{\partial(U_1, U_2)}{\partial(X_1, X_2)} \right| = \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial U_1}{\partial X_1} & \frac{\partial U_2}{\partial X_1} \\ \frac{\partial U_1}{\partial X_2} & \frac{\partial U_2}{\partial X_2} \end{array} \right| = \left| \frac{\partial U_1}{\partial X_1} \frac{\partial U_2}{\partial X_2} - \frac{\partial U_2}{\partial X_1} \frac{\partial U_1}{\partial X_2} \right| \quad (23)$$

3.4. 正規乱数の発生方法: Box Muller 法 [1] (4)

- となるので, 適宜微分を実行すれば

$$\frac{\partial(U_1, U_2)}{\partial(X_1, X_2)} = \left| \frac{1}{2\pi} \frac{e^{-\frac{X_1^2+X_2^2}{2}}}{1 + (\frac{X_2}{X_1})^2} - \frac{1}{2\pi} \frac{-X_2^2}{X_1^2} \frac{e^{-\frac{X_1^2+X_2^2}{2}}}{1 + (\frac{X_2}{X_1})^2} \right| = \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{X_1^2+X_2^2}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{X_1^2}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{X_2^2}{2}} \quad (24)$$

を得る. 従って, $P(X_1, X_2) = p(X_1)p(X_2)$ であるので X_1 と X_2 は, **独立なガウス過程** であることが示された.

$y = \arctan x$ の微分

$y = \arctan x$ は, $x = \tan y$ である. これを y で微分すると $\frac{dx}{dy} = \frac{1}{\cos^2 y}$ である. つまり

$$\frac{dy}{dx} = \cos^2 y = \frac{1}{1 + \tan^2 y} = \frac{1}{1 + x^2} \quad (25)$$

を得る.

3.5. Box Muller method の高速化 (Marsaglia polar 法)

改良 Box Muller 法 (Marsaglia polar 法) [4]

- 1 $[-1, 1]$ を閾値にもつ一様乱数 u_1, u_2 を用いることで、2次元ベクトル

$$\mathbf{R} = (u_1, u_2) \quad (26)$$

を導入する。ここでは、 \mathbf{R} を適当にふり、半径 1 の円の中に入った乱数のペアのみ抜き出す（外に出たものは棄却）。

- 2 すると、ここで得た $R^2 = u_1^2 + u_2^2$ は $[0, 1]$ を閾値にもつ一様乱数となる（証明を下に載せた）。そのため $U_1 = R^2$ とおくことができ、 $\sqrt{-2 \log U_1}$ を得る。

- 3 次に \mathbf{R} の偏角は $[0, 2\pi]$ の範囲を一様に分布することから $2\pi U_2$ と等価である。このことから、 $2\pi U_2$ を引数にもつ三角関数は、間接的に

$$\frac{u_1}{R} = \cos 2\pi U_2 \quad (27)$$

$$\frac{u_2}{R} = \sin 2\pi U_2 \quad (28)$$

のようにして得られ、直接三角関数を計算する必要がなくなる。そのため計算スピードが上がる。

- Box Muller 法における、三角関数の計算は比較的重い計算であり、大量に乱数を発生させる際は大きなコストとなる。
- ここでは、計算方法を工夫することで、三角関数を直接計算せずに **Box Muller 法** と同等の結果を得る方法を紹介する (Marsaglia polar 法) [4].

3.5. Box Muller method の高速化 (Marsaglia polar 法) (2)

(2) の証明)

$X = R^2$ とすると確率密度関数 $f(X)$ を R に関する確率密度関数 $g(R)$ との関係は

$$f(X)dX = g(R)dR = g(R)\frac{\partial R}{\partial X}dX \quad (29)$$

となる. いま, $g(R)$ は R に比例² するので $g(R) = CR$ である. 従って以下の積分を実行することで

$$\int_0^1 g(R)dR = \left[\frac{C}{2} R^2 \right]_0^1 = \frac{C}{2} = 1 \quad (30)$$

より $C = 2$ となる. このことから, $\frac{\partial R}{\partial X} = \frac{1}{2R}$ となり

$$f(X)dX = \frac{2R}{2R}dX = 1dX \quad (31)$$

を得る. いま, $f(X) = 1$ より R^2 は $[0, 1]$ を閾値とする一様乱数であることが示された.

3.5. Box Muller method の高速化 (Marsaglia polar 法) (3)

リスト 3: 正規乱数の発生アルゴリズム (Box-Muller 法) 以下のプログラム"BM.h"は以下の GitHub リポジトリより取得可能[\[リンク\]](#). サブルーチンとして移植するかヘッダとして include して用いるとよい.

```
1  double unif_rand(double left, double right)
2  {
3      return left + (right - left)*rand()/RAND_MAX;
4  }
5  double gaussian_rand(void)
6  {
7      static double iset = 0;
8      static double gset;
9      double fac, rsq, v1, v2;
10
11     if (iset == 0) {
12         do {
13             v1 = unif_rand(-1, 1);
14             v2 = unif_rand(-1, 1);
15             rsq = v1*v1 + v2*v2;
16         } while (rsq >= 1.0 || rsq == 0.0);
17         fac = sqrt(-2.0*log(rsq)/rsq);
18
19         gset = v1*fac;
20         iset = 0.50;
21         return v2*fac;
```

3.5. Box Muller method の高速化 (Marsaglia polar 法) (4)

```
22     } else {  
23         iset = 0;  
24         return gset;  
25     }  
26 }
```

²円環に分割した際、微小区間の面積は R に比例する

目次

- 1 講義のスケジュール
 - シラバス
- 2 第 3 回自主課題解説
- 3 Langevin 熱浴とブラウン運動
 - Langevin 方程式と揺動散逸定理
 - Langevin 方程式の離散化
 - 無次元化
 - 正規乱数の発生方法：Box Muller 法 [1]
 - Box Muller method の高速化（Marsaglia polar 法）
- 4 様々な平均量
 - 時間平均
 - アンサンブル平均
- 5 第 4 回自主課題
- 6 補遺
 - 揺動散逸定理の導出
 - 速度相関関数
 - 平均二乗変位
 - 第 1 種揺動散逸定理とグリーン・久保公式
- 7 参考文献・ウェブサイト

4. 様々な平均量

数値計算結果は、統計誤差を含むため、解析の際、各種平均操作を行い、物理的に重要な要素を抜き出す必要がある．よく用いられる2つの平均手法を紹介する．

4.1. 時間平均

時間平均

定常状態の物理量について、各時刻の値に対して平均化する操作を時間平均という。

- この操作は定常状態における物理量 $X(t)$ に対して行われ、実際に

$$\langle X \rangle_{t_0} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt_0 X(t_0) \quad (32)$$

と計算される。

- 同様に、この操作を 2 時刻相関関数 $C(t, t_0) = X(t + t_0)X(t_0)$ に対して施す場合、

$$C(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt_0 C(t, t_0) \quad (33)$$

となる。この時、 $C(t) = \langle X(t + t_0)X(t_0) \rangle_{t_0}$ 、あるいは、より単純に $C(t) = \langle X(t)X(0) \rangle$ と書く。

4.2. アンサンブル平均

アンサンブル平均

独立かつ同等な試行（実験）をいくつも行いを加算平均することをアンサンブル平均という．

- 熱平衡状態にある α 番目のサンプルの物理量を A_i とするとき、アンサンブル平均は

$$\langle A \rangle_{\text{ens}} = \frac{1}{N_{\text{ens}}} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{ens}}} A_{\alpha} \quad (34)$$

となる．

- (参考) このことは以下の統計力学平均と同等である．

$$\langle A \rangle_{\text{ens}} = \frac{\text{Tr} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta \hat{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})}}{Z} \quad (35)$$

ここで、 Z は分配関数: $Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})}$ である．

目次

- 1 講義のスケジュール
 - シラバス
- 2 第 3 回自主課題解説
- 3 Langevin 熱浴とブラウン運動
 - Langevin 方程式と揺動散逸定理
 - Langevin 方程式の離散化
 - 無次元化
 - 正規乱数の発生方法：Box Muller 法 [1]
 - Box Muller method の高速化（Marsaglia polar 法）
- 4 様々な平均量
 - 時間平均
 - アンサンブル平均
- 5 第 4 回自主課題
- 6 補遺
 - 揺動散逸定理の導出
 - 速度相関関数
 - 平均二乗変位
 - 第 1 種揺動散逸定理とグリーン・久保公式
- 7 参考文献・ウェブサイト

5. 第4回自主課題

第4回自主課題 1 粒子ブラウン運動の実装

温度 T ，摩擦係数が ζ である 3 次元溶媒中を熱揺動力による駆動される 1 粒子の運動を考える．この粒子の運動は Langevin 方程式 $m\dot{\mathbf{v}}(t) = -\zeta\mathbf{v}(t) + \mathbf{F}_B(t)$ でモデル化できることが広く知られている．この Langevin 方程式を，長さ，時間の単位をそれぞれ a ， $\frac{m}{\zeta}$ として無次元化すると， $T^* = \frac{mk_B T}{a^2 \zeta^2}$ がパラメータとなることを講義で扱った．そこで，この粒子の運動に関する以下の各問いに答えよ．なお，以下の $\langle \cdots \rangle$ は，アンサンブル平均や時間平均を十分とった量であることを表す．

- (1) 平均二乗変位に関する解析解 $\langle \mathbf{r}(t)^2 \rangle = \frac{2dk_B T}{\zeta} \left\{ t - \frac{m}{\zeta} e^{-\zeta t/m} - \frac{m}{\zeta} \right\}$ を無次元化しパラメータ T^* を用いて表せ．
- (2) 任意の T^* に対して，(1) の理論解と数値解が一致することを確認せよ．数値解は半陰 Euler・丸山法で求めよ．
- (3) 粒子の速度相関関数 $C(t) = \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ を計算せよ．

目次

- 1 講義のスケジュール
 - シラバス
- 2 第 3 回自主課題解説
- 3 Langevin 熱浴とブラウン運動
 - Langevin 方程式と揺動散逸定理
 - Langevin 方程式の離散化
 - 無次元化
 - 正規乱数の発生方法：Box Muller 法 [1]
 - Box Muller method の高速化（Marsaglia polar 法）
- 4 様々な平均量
 - 時間平均
 - アンサンブル平均
- 5 第 4 回自主課題
- 6 補遺
 - 揺動散逸定理の導出
 - 速度相関関数
 - 平均二乗変位
 - 第 1 種揺動散逸定理とグリーン・久保公式
- 7 参考文献・ウェブサイト

6.1. 揺動散逸定理の導出

ここのは、Langevin 方程式から (第 2 種) 揺動散逸定理を証明する．このような原理を飛ばしても授業は成立するが、基本原理を理解しておくことは自然科学を学ぶ上で重要であるため、以下に概要を示す．

- 抵抗係数 ζ の温度 T の溶媒（熱浴）中を運動する質量 m の球のブラウン運動は、以下の Langevin 方程式

$$m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\zeta \mathbf{v}(t) + \mathbf{F}_B(t) \quad (36)$$

である．

- ここで、熱揺動力 $\mathbf{F}_B(t)$ は、白色ノイズ (2 時刻時間相関関数が時間に関する delta 関数) であり

$$\langle \mathbf{F}_B(t) \mathbf{F}_B(t') \rangle = B \delta(t - t') \mathbf{1} \quad (37)$$

を満たすとする．ここで、 $\mathbf{1}$ は単位行列であり、また、 $\mathbf{F}_B(t)$ は中心極限定理から、分散が $\sqrt{B\delta(t-t')}$ の正規分布 (Gauss 分布) を示す．

- 以下、温度 T の熱浴中を運動する粒子の性質から相関係数 B の値を求める．

6.1. 揺動散逸定理の導出 (2)

- 古典平衡統計力学によればエネルギー等分配則より、 d を空間次元とすれば

$$\langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle = \frac{dk_B T}{m} \quad (38)$$

である (古典 Maxwell Boltzmann 分布を参照)。ここで k_B はボルツマン定数である。ボルツマン定数と気体定数 R の関係は、 n をモル数、 N を粒子数とすると、 $nR = Nk_B$ である。

- 式 (36) を定数変化法より解けば、速度ベクトルは

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{F}_B(t') e^{-\gamma(t-t')} \quad (39)$$

である。ここでは簡単のために、 $\zeta = m\gamma$ とおいた。

6.1. 揺動散逸定理の導出 (3)

- すると速度ベクトルの2乗平均は、二重積分の形で表すと、

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle &= \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^t dt_2 \langle \mathbf{F}_B(t_1) \cdot \mathbf{F}_B(t_2) \rangle e^{-\gamma(t-t_1)} e^{-\gamma(t-t_2)} \\
 &= \frac{1}{m^2} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^t dt_2 dB \delta(t_1 - t_2) e^{-\gamma(2t-t_1-t_2)} \\
 &= \frac{1}{m^2} \int_{-\infty}^t dt_1 dB e^{-2\gamma(t-t_1)} \\
 &= \frac{1}{m^2} \int_0^\infty dt' dB e^{-2\gamma t'} \\
 &= \frac{Bd}{2m^2\gamma}
 \end{aligned} \tag{40}$$

となる。

6.1. 揺動散逸定理の導出 (4)

- いま $\langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle = \frac{dk_B T}{m}$ であるので $m\gamma = \zeta$ に注意することで, B の値が

$$B = 2\zeta k_B T \quad (41)$$

と決まる.

- これより, 熱揺動力の相関関数は,

$$\langle \mathbf{F}_B(t) \mathbf{F}_B(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta(t - t') \mathbf{1} \quad (42)$$

を満たすことがわかる. このような熱平衡系において揺動力 (ノイズ) と散逸 (インピーダンス) のバランスを表す関係を (第2種) 揺動散逸定理 (2'nd fluctuation-dissipation theorem: FDT) という.

6.2. 速度相関関数

次に、Langevin 熱浴中を運動する粒子の速度相関関数を理論的に求める．(拡散過程を考える上で重要)

- Langevin 方程式の両辺に $\mathbf{v}(0)$ の内積をとり，平均を取ると

$$m \frac{d \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle}{dt} = -\zeta \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle + \langle \mathbf{F}_B(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (43)$$

である．いま，時刻 t の力と時刻 0 の速度は相関がないので，右辺第 2 項は落ちる．ここで速度相関関数を $C(t) = \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ とすれば，

$$\boxed{m \frac{dC(t)}{dt} = -\zeta C(t)} \quad (44)$$

となるので $C(t)$ は，単なる減衰型の微分方程式で表される．いま， $t > 0$ であるとするれば，

$$C(t) = C(0)e^{-\gamma t} \quad (45)$$

を得る．また相関関数の性質から，時間並進対称性³をもつことから

$$\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \langle \mathbf{v}(t-t) \cdot \mathbf{v}(-t) \rangle = \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(-t) \rangle \quad (46)$$

を得る．このことから， $t' = -t$ (負の値) とすると

$$C(t') = C(0)e^{\gamma t'} \quad (47)$$

となる．

6.2. 速度相関関数 (2)

- $C(0) = \frac{dk_B T}{m}$ であることに注意して、一般の t に対してこれらの結果をまとめると

$$C(t) = \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \frac{dk_B T}{m} e^{-\gamma|t|} \quad (48)$$

となる． また，定常状態においては時間並進対称性が相関関数において成り立つので

$$C(t_1 - t_2) = \langle \mathbf{v}(t_1) \cdot \mathbf{v}(t_2) \rangle = \frac{dk_B T}{m} e^{-\gamma|t_1 - t_2|} \quad (49)$$

を得る．

³2 時刻から等しい時間ずらしても値は変わらないという性質

6.3. 平均二乗変位

次に, Langevin 熱浴中を運動する粒子の短時間挙動と長時間挙動を理論的に考察する. 特に長時間極限においては拡散挙動が観測される.

- 平均二乗変位は

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle \rightarrow 2dDt \quad (t \rightarrow \infty) \quad (50)$$

となる. ここで D を **拡散係数** という.

- いま Langevin 方程式の解からこのような振る舞いが再現されることを示す. また短時間挙動についても同時に示す.
- 変位 $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$ は $\mathbf{v}(t)$ を積分することで

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t dt' \mathbf{v}(t') \quad (51)$$

となる. このことから, 平均二乗変位は, 二重積分形式で書けば

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle &= \langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle \mathbf{v}(t_1) \cdot \mathbf{v}(t_2) \rangle \\ &= \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \frac{dk_B T}{m} e^{-\gamma|t_1 - t_2|} \end{aligned} \quad (52)$$

6.3. 平均二乗変位 (2)

いま、全積分領域を $t_1 > t_2$ と $t_1 < t_2$ に分割する．この時積分の値は対称性から等しい．従って、 $t_1 > t_2$ の場合に絞って、全体を2倍することで帳尻を合わせる (図 3 に積分区間を示した)．すると、

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle &= \frac{2dk_{\text{B}}T}{m} \int_0^t dt_2 \int_{t_2}^t dt_1 e^{-\gamma(t_1-t_2)} \\
 &= \frac{-2dk_{\text{B}}T}{m\gamma} \int_0^t dt_2 \{ (e^{-\gamma(t-t_2)} - 1) \} \\
 &= \frac{2dk_{\text{B}}T}{m\gamma} \left\{ t + \frac{1}{\gamma} e^{-\gamma t} - \frac{1}{\gamma} \right\}
 \end{aligned} \tag{53}$$

となる．

6.3. 平均二乗変位 (3)

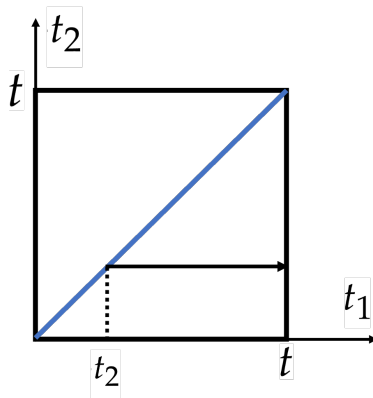


図 3: 式 (53) における積分区間の取り方 ($t_1 < t_2$ の領域を t_1 方向に $t_2 \leq t_1 \leq t$ へ積分し、その後 t_2 方向へ $0 \leq t_2 \leq t$ と積分する).

- ここで、平均二乗変位の長時間および短時間挙動について考察する.

6.3. 平均二乗変位 (4)

- 長時間: $t \gg \gamma = 1/\gamma = m/\xi$ とすることで, 式 (53) は, 指数関数や定数項が落ち, t 線形項のみがのこるので

$$\langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle \sim \frac{2dk_B T}{m\gamma} t = \frac{2dk_B T}{\xi} t \equiv 2Dt \quad (54)$$

となる. これより, 長時間では拡散挙動を示すことがわかる. また, 関係式

$$D = \frac{k_B T}{\xi} \quad (55)$$

を得る. これを Einstein の関係式 とよぶ.

- 短時間: $t \ll \gamma = 1/\gamma = m/\xi$ とすることで, 指数関数項をマクローリン展開すると $e^{-\gamma t} \sim 1 - \gamma t + \frac{1}{2}\gamma^2 t^2$ であるので, これを式 (53) に代入すると,

$$\langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle \sim \frac{2dk_B T}{m} t^2 \quad (56)$$

となる. このように短時間では t^2 の挙動 (弾道軌道) を示す. また, 等分配則から平均速度は $\langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle = \frac{2dk_B T}{m}$ であるので, $\langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle \sim \langle (\mathbf{v}(t)t)^2 \rangle$ から, 速度 $\langle \mathbf{v}(t) \rangle$ の等速直線運動であることがわかる.

6.4. 第1種揺動散逸定理とグリーン・久保公式

ここまで、熱平衡系あるいは、弱い非平衡系における相関関数や輸送係数の関係について議論した．ここでは、速度相関関数と拡散係数の関係を考える．

- 速度相関関数 $\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma|t|}$ を以下の通り時間積分すると

$$\int_0^\infty dt \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \frac{dk_B T}{\gamma m} = \frac{dk_B T}{\xi} = dD \quad (57)$$

となる．このことから、拡散係数は、

$$D = \frac{1}{d} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (58)$$

と表される．この議論は、熱伝導や電気伝導など様々な系に拡張することが可能であり、一般的に、このような、熱平衡系を保障する相関関数と輸送係数のバランス関係式を **第1種揺動散逸定理** という．また

グリーン・久保公式⁴[5, 6] ともよぶ．

⁴弱い外場に対する摂動を議論する線形応答理論

目次

- 1 講義のスケジュール
 - シラバス
- 2 第 3 回自主課題解説
- 3 Langevin 熱浴とブラウン運動
 - Langevin 方程式と揺動散逸定理
 - Langevin 方程式の離散化
 - 無次元化
 - 正規乱数の発生方法：Box Muller 法 [1]
 - Box Muller method の高速化（Marsaglia polar 法）
- 4 様々な平均量
 - 時間平均
 - アンサンブル平均
- 5 第 4 回自主課題
- 6 補遺
 - 揺動散逸定理の導出
 - 速度相関関数
 - 平均二乗変位
 - 第 1 種揺動散逸定理とグリーン・久保公式
- 7 参考文献・ウェブサイト

参考文献・ウェブサイト

- [1] [G. E. P. Box and M. E. Muller,](#)
The Annals of Mathematical Statistics **29**, 610 (1958).
- [2] [R. Zwanzig,](#)
Nonequilibrium Statistical Mechanics,
[Oxford University Press, Oxford ; New York, 2001.](#)
- [3] [P. E. Kloeden and E. Platen,](#)
Numerical Solution of Stochastic Differential Equations — SpringerLink,
[Springer Berlin Heidelberg, 1992.](#)
- [4] [G. Marsaglia and T. A. Bray,](#)
SIAM Review **6**, 260 (1964).
- [5] [M. S. Green,](#)
The Journal of Chemical Physics **22**, 398 (1954).
- [6] [R. Kubo,](#)
Journal of the Physical Society of Japan **12**, 570 (1957).