

シミュレーション工学

分子動力学法(2) 温度制御と圧力制御

慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理工学専攻物理情報専修

渡辺宙志

はじめに

物理量の定義と制御

- 分子動力学法における温度や圧力の定義は非自明
- 温度とは？圧力とは？

本講義の目的

- 分子動力学法における温度や圧力の定義
- 温度や圧力制御アルゴリズム
- 温度や圧力といった物理量の定義が、必ずしも自明ではないということを知る

温度とは何か

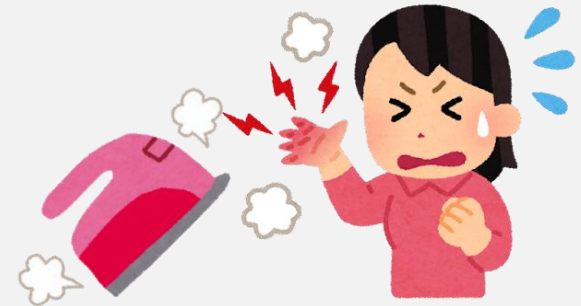
肌寒い



お風呂がぬるい



アイロンが熱い



気体の温度

液体の温度

固体の温度



これら全てに共通する「温度」とはなんだろう？
どうやって数値化しているのだろう？

温度の測り方



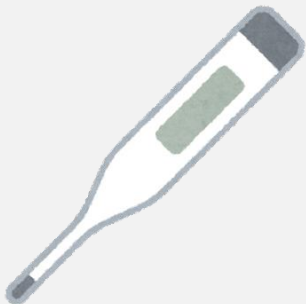
ガラス温度計

液体の膨張による体積変化



温湿度計(バイメタル方式)

熱膨張率の異なる金属を貼り合わせたもの



デジタル体温計(サーミスタ方式)

温度により抵抗が変わる物質を利用

温度の測り方



熱電対

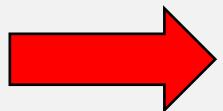
二種類の金属の熱電能の差を起電力に変える(ゼーベック効果)



赤外線温度計

物体から放出される赤外線のエネルギーを測定

これら全ては、現実物質の温度変化に対する性質の変化を利用基準となる温度を使って較正する必要がある



そもそも温度とは？

変数と観測量

変数(Variable)

我々がa prioriに認める物理量
支配方程式に直接でてくる量

観測量(Observable)

支配方程式には含まれない量
変数から導かれる量

何が変数で何が観測量かは支配方程式により異なる

変数と観測量

熱伝導方程式

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

位置 x 、時刻 t 、温度 $T(x, t)$ は全て**変数(variable)**

この支配方程式を認めた時点で「この世界には温度というものがあり、この方程式に従う」と宣言

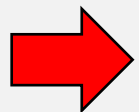
変数と観測量

ナビエ・ストークス方程式(非圧縮)

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

速度場 \vec{v} と圧力場 P が**変数(variable)**

この支配方程式を認めた時点で、圧力という量の存在を認めている。



「圧力とは何か？」という問いが意味をもたない

変数と観測量

ハミルトンの運動方程式

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

エネルギー H 、座標 q_i 、運動量 p_i が**変数(variable)**

温度 T や圧力 P は全て**観測量(observable)**

 この世界では、温度や圧力は定義しなければならない

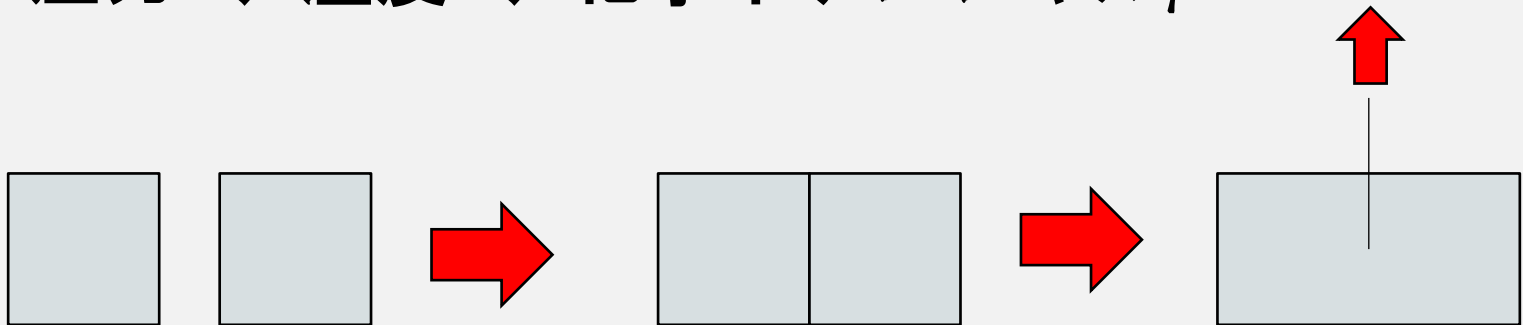
熱力学量

示量変数(extensive variable)

全く同じ系を二つつけた時、二倍になる量
体積 V 、エントロピー S 、物質質量 N

示強変数(intensive variable)

全く同じ系を二つつけた時、値が変わらない量
圧力 P 、温度 T 、化学ポテンシャル μ



熱力学量

かけたらエネルギーになる量をお互いに共役と呼ぶ

示量変数

体積 V

エントロピー S

物質 N

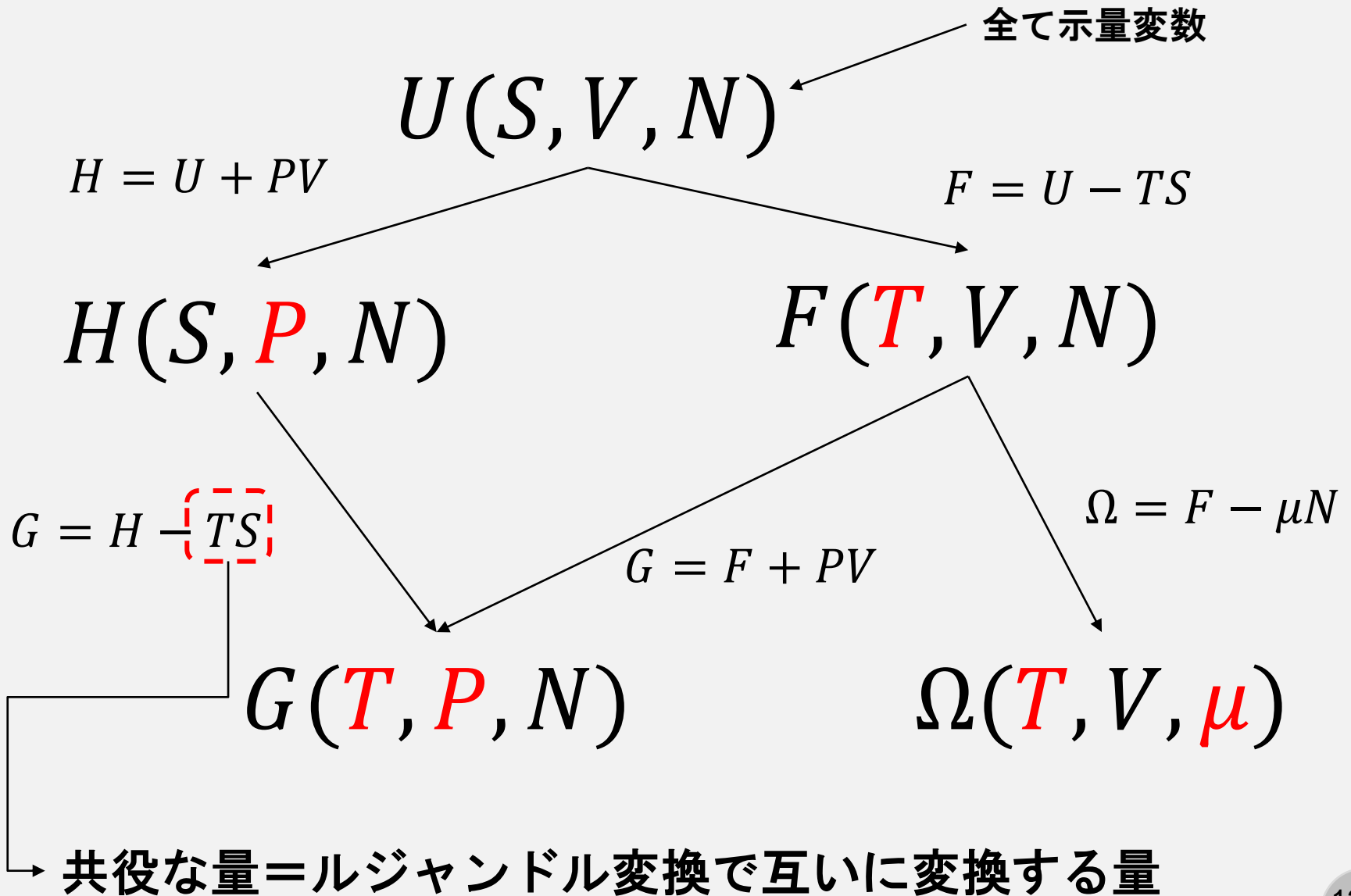
示強変数

圧力 P

温度 T

化学ポテンシャル μ

熱力学量



熱力学量

かけたらエネルギーになる量をお互いに共役と呼ぶ

示量変数

体積 V

エントロピー S

物質 N

示強変数

圧力 P

温度 T

化学ポテンシャル μ

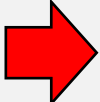
示量変数と示強変数、どちらが「基本的な量」だろうか？

変数と観測量のまとめ

a prioriな量とは、我々が未定義で使う量のこと

熱力学では、共役な量のどちらかがa prioriな量
数値計算では、支配方程式に含まれる変数

それ以外の物理量は全てa prioriな量から定義される

 分子動力学法において、温度や圧力を定義しよう

分子動力学法における温度

温度 T は運動エネルギー K に比例

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

N : 粒子数
 k : ボルツマン定数

運動エネルギー K は運動量の二乗和

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

以上から

$$T = \frac{2}{3Nk} \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

分子動力学法における温度

こちらは全部知っているの

$$T = \frac{2}{3Nk} \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

これが計算できる

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

← これは単なる定義

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

← これはどこからきたのか？

カノニカル分布と逆温度

(p, q) 空間の分布関数 $f(p, q)$ を考える

ある点 (p, q) におけるエネルギー $H(p, q)$ を定義する

規格化条件 $\int f dp dq = 1$

内部エネルギー $\int H f dp dq = U$

カノニカル分布と逆温度

この系のエントロピーを以下のように定義する

$$S = -k \int f \log f \, dp dq$$

以下の条件を満たしつつ、エントロピーを最大化する分布関数を求めたい

$$\int f \, dp dq = 1$$

規格化条件

$$\int H f \, dp dq = U$$

エネルギーの期待値が U

カノニカル分布と逆温度

ラグランジュの未定定数法より(※)

$$I = \alpha \int f dp dq + \beta \int H f dp dq + \int f \log f dp dq$$

汎関数微分から

$$\delta I = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha + \beta H + 1 + \log f = 0$$

以上から

$$\underline{f = Z^{-1} \exp(-\beta H)}$$

カノニカル分布

$$\underline{Z = \exp(\alpha + 1)}$$

分配関数(規格化条件から決まる)

※ あとの便利のために符号をかえたりボルツマン定数を吸収させたりしている

カノニカル分布と逆温度

$$S = -k \int f \log f dp dq \quad \text{エントロピーの定義}$$

カノニカル分布を代入

$$f = Z^{-1} \exp(-\beta H) \Rightarrow \log f = -\beta H - \log Z$$

$$S = \beta k \int H f dp dq + C$$

$= U$

$$\frac{dS}{dU} = \beta k$$

カノニカル分布と逆温度

$$\frac{dS}{dU} = \beta k \quad \text{さきほど求めた関係式}$$

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T} \quad \text{熱力学関係式}$$


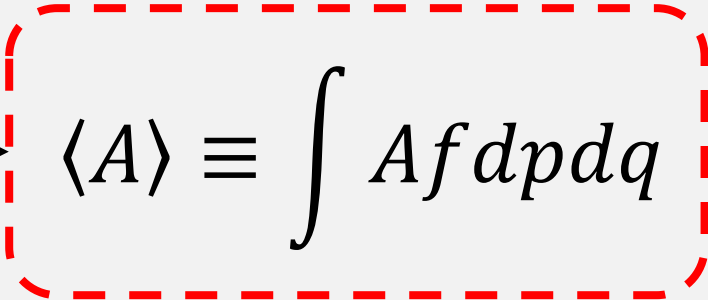
逆温度と温度が結びついた

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

物理量の期待値

全ての物理量は位相空間の座標 (p, q) の関数

物理量 $A(p, q)$ の期待値


$$\langle A \rangle \equiv \int A f dp dq$$

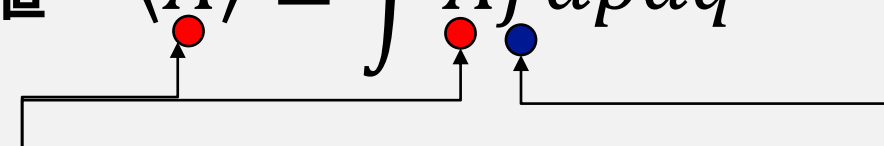
位相空間の各点 (p, q) で定義される物理量 $A(p, q)$ に、その点における分布関数 $f(p, q)$ をかけて全位相空間において平均せよ

物理量の期待値

分布がカノニカル分布である時 $p \frac{\partial H}{\partial p}$ という

物理量の期待値を考える

物理量 A の期待値 $\langle A \rangle \equiv \int A f dp dq$

A horizontal line with three vertical arrows pointing upwards. The first arrow points to the symbol A in the formula. The second arrow points to the symbol f in the formula. The third arrow points to the symbol f in the formula. The first and second arrows are red, and the third is blue.

$$A = p \frac{\partial H}{\partial p}$$

期待値を求めたい物理量

$$f = Z^{-1} \exp(-\beta H)$$

カノニカル分布

$$\left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle = Z^{-1} \int p \frac{\partial H}{\partial p} \exp(-\beta H) dp dq$$

カノニカル分布と温度

$$\frac{\partial}{\partial p} \exp(-\beta H) = -\beta \frac{\partial H}{\partial p} \exp(-\beta H) \quad \text{であるから}$$

$$\left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle = Z^{-1} \int p \frac{\partial H}{\partial p} \exp(-\beta H) dp dq$$

$$= Z^{-1} \int \left(-\frac{p}{\beta} \right) \left(\frac{\partial}{\partial p} \exp(-\beta H) \right) dp dq$$

$$= \left(\frac{1}{\beta} \right) Z^{-1} \int \exp(-\beta H) dp dq$$

$= Z$

部分積分

$$= 1/\beta$$

カノニカル分布と温度

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

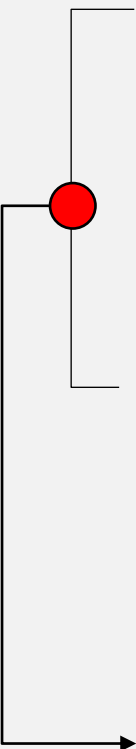
ハミルトニアンが $H = \frac{p^2}{2m} + V(q)$ の形をしている場合

$$\left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle = \left\langle \frac{p^2}{m} \right\rangle = kT \quad \rightarrow \quad \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} kT \quad \text{等分配則}$$

3次元多粒子系の場合

$$\left\langle \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} NkT$$

カノニカル分布と温度


$$\left\langle \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} NkT$$

カノニカル分布の部分積分から

$$\left\langle \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = K$$

運動エネルギーの定義

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

分子動力学法における(解析力学における)
温度の定義

カノニカル分布と温度

以下の量が温度になったのは部分積分したから

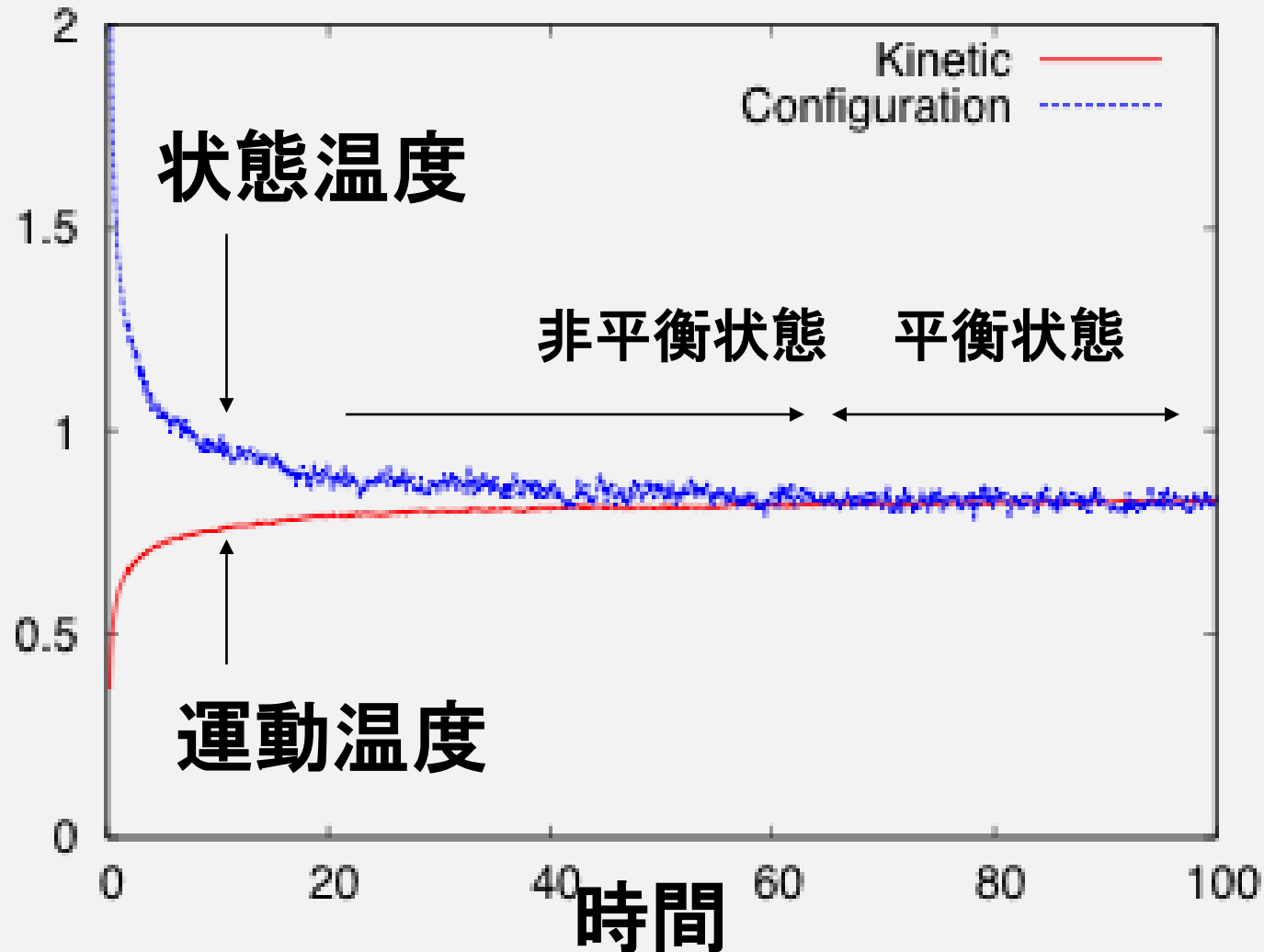
$$\left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle = \frac{1}{\beta} = kT \quad \text{運動温度}$$

全く同じ導出で以下の等式も成り立つ

$$\left\langle q \frac{\partial H}{\partial q} \right\rangle = \frac{1}{\beta} = kT \quad \text{状態温度}$$

平衡状態では両者は同じ温度を与えるが、
非平衡状態では一般に一致しない

カノニカル分布と温度



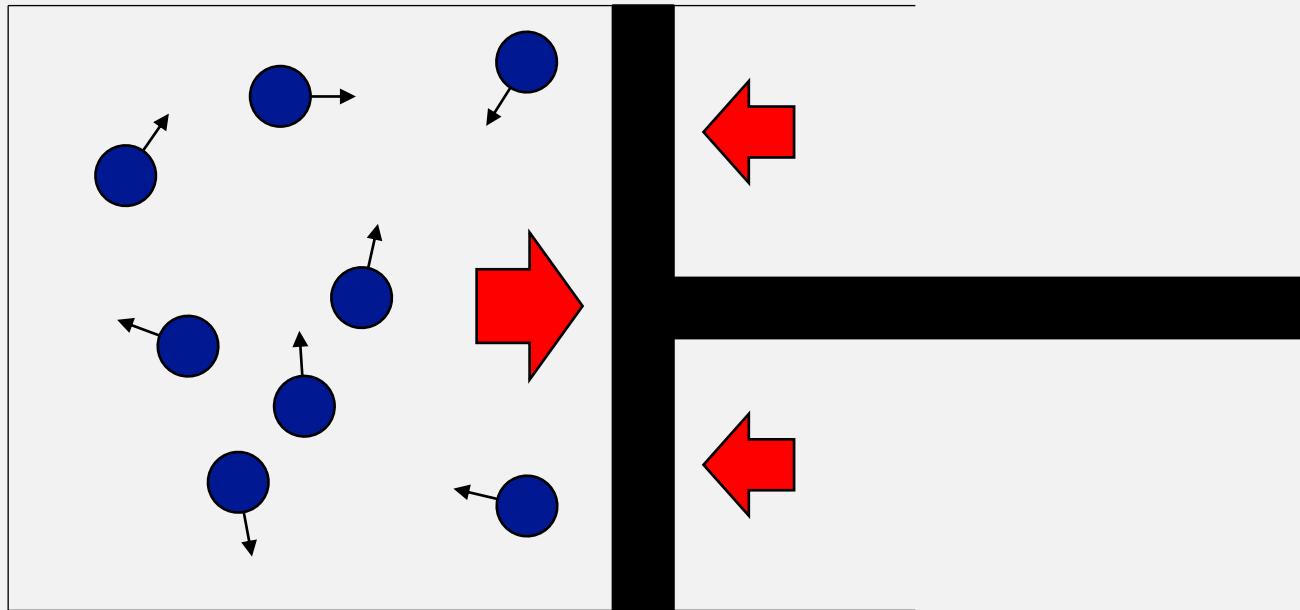
両者が一致していなければ緩和不足(非平衡状態)

温度の定義のまとめ

- 温度が運動エネルギーに比例するのは等分配則のため
- 逆温度はエントロピーを最大化する際のラグランジュの未定定数であり、熱力学関係を要請することで温度と結びつく
- 等分配則はカノニカル分布をする系において $p\partial_p H$ の形の物理量の期待値が温度に比例することによる(運動温度)
- 同様に $q\partial_q H$ も温度に比例する(状態温度)
- 運動温度と状態温度は、平衡状態では一致するが、非平衡状態では必ずしも一致しない

分子動力学法における圧力

圧力：粒子が壁を押す力



壁がない系(周期的境界条件)で圧力は定義できるか？
負の圧力はあるか？

ビリアル定理

3次元N粒子系 $\{p_i, q_i\}$ を考える

x,y,z座標をまとめてiのインデックスに押し込める
($i = 1, 2, \dots, 3N$)

この系で以下の量を考える

$$G = \sum_i p_i q_i$$

この量を**ビリアル(virial)**と呼び、クラウジウスにより導入された

この量から圧力を定義する

ビリアル定理

時間微分

$$G = \sum_i p_i q_i$$
$$\dot{G} = \sum_i (p_i \dot{q}_i + \dot{p}_i q_i)$$

$\bullet p_i \dot{q}_i = \frac{p_i^2}{m} = kT$ エネルギーの等分配則

$$\sum_i p_i \dot{q}_i = 3NkT$$

理想気体からの寄与

ビリアル定理

$$\dot{G} = \sum_i (p_i \dot{q}_i + \underline{\dot{p}_i q_i})$$

運動量の時間変化＝粒子にかかる力

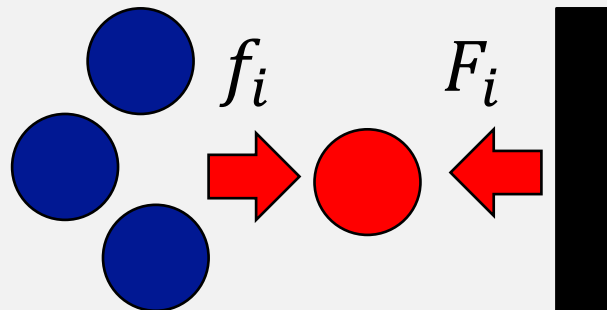
$$\dot{p}_i = \underbrace{f_i}_{\text{粒子間に働く力}} + \underbrace{F_i}_{\text{外力}}$$

粒子間に働く力

(他粒子から粒子*i*に働く力の合計)

外力

(壁から粒子*i*に働く力)



ビリアル定理

粒子間に働く力を作用反作用を使って整理

$$\sum_i q_i f_i = \sum_{i < j} q_{ij} f_{ij} \quad \begin{aligned} q_{ij} &= q_i - q_j \\ f_{ij} &= f_i - f_j \end{aligned}$$

外力をガウスの定理を使って整理(※)

$$\sum_i q_i F_i = -P \int_{\partial V} \vec{r} \cdot \vec{n} dA = -P \int_V \nabla \cdot \vec{n} dV = -3PV$$

まとめると
$$\sum_i q_i \dot{p}_i = \sum_{i < j} q_{ij} f_{ij} - 3PV$$

※ 計算の詳細は今は気にしなくて良いです

ビリアル定理

$$\dot{G} = \sum_i (p_i \dot{q}_i + \dot{p}_i q_i) = 3NkT + \sum_{i<j} q_{ij} f_{ij} - 3PV$$

ビリアルの時間平均がゼロであることを仮定

分子動力学法における圧力の定義

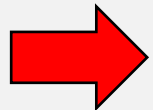
$$PV = 3NkT + \frac{1}{3} \sum_{i<j} q_{ij} f_{ij}$$

理想気体の寄与

相互作用からの寄与

ビリアル定理の疑問点

- 粒子に働く力を粒子間力と外力にわけたが、周期的境界条件など、壁がない系では圧力は定義できないのか？
- ビリアルの時間微分の平均がゼロであるという仮定はどういう意味を持つのか？
- **そもそもビリアルってなに？**



熱力学関係式とハミルトニアンから圧力を導出

分配関数からの圧力定義



これから計算がごちゃごちゃするが全部追う必要はない

分配関数から必要な物理量が全て求められる、
という感覚だけ身に着ける

分配関数からの圧力定義

以下の熱力学関係式から出発する

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

ヘルムホルツ自由エネルギーと分配関数

$$F = -kT \log Z$$

$$\rightarrow P = kT \frac{\partial \log Z}{\partial V} = \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V}$$

分配関数からの圧力定義

$$\frac{\partial Z}{\partial V}$$

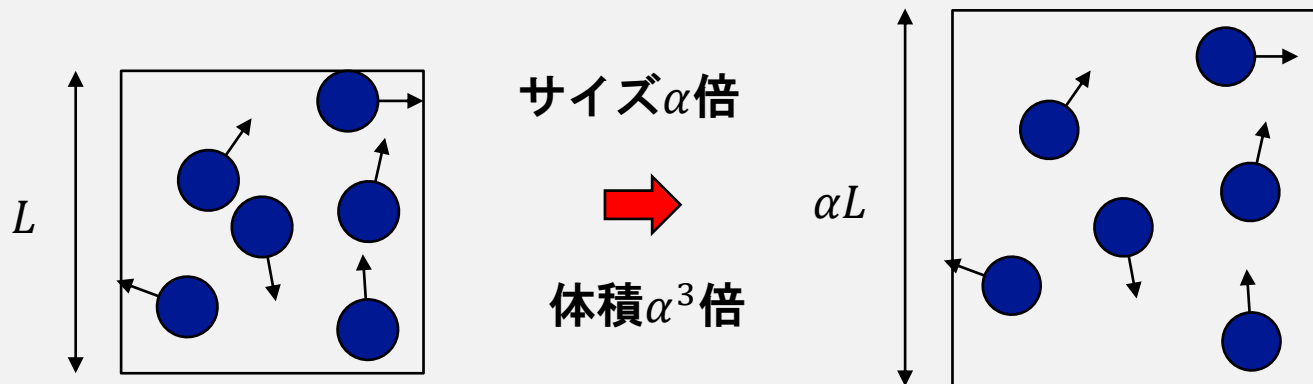
この量を計算したい

$$Z = \int \exp(-\beta H) d\Gamma$$

分配関数は陽に体積に依存しない
体積変化はハミルトニアンにのみ影響

$$\frac{\partial H}{\partial V}$$

体積が変化したときのハミルトニアンの応答を調べる



分配関数からの圧力定義

分配関数とハミルトニアン

$$Z = \int \exp(-\beta H) d\Gamma$$

$$d\Gamma = \prod_i dp_i dq_i$$

$$\left[\frac{\partial Z}{\partial V} \right] = \int \left(-\beta \frac{\partial H}{\partial V} \right) \exp(-\beta H) d\Gamma$$

Vで微分

$$P = \frac{kT}{Z} \left[\frac{\partial Z}{\partial V} \right] \text{ に代入}$$

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

分配関数からの圧力定義

$$P = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$$

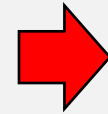
を計算するために空間を一様に α 倍にスケールする

座標と運動量の変化

$$q_i \rightarrow \alpha q_i$$

$$\dot{q}_i \rightarrow \alpha \dot{q}_i$$

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$



$$p_i \rightarrow p_i / \alpha$$

座標とスケールリングが異なることに注意

体積変化

$$V \rightarrow \alpha^3 V$$

$$\frac{dV}{d\alpha} \rightarrow 3\alpha^2 V$$

分配関数からの圧力定義

もともとのハミルトニアン

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \Phi(q_{ij}) = \underbrace{K(\{p_i\})}_{\text{運動項}} + \underbrace{V(\{p_i\})}_{\text{ポテンシャル項}}$$

スケールされたハミルトニアン

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

ハミルトニアンの体積微分

$$\frac{dV}{d\alpha} \rightarrow 3\alpha^2 V$$

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

分配関数からの圧力定義

運動項

$$\lim_{\alpha \rightarrow 1} \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_i \frac{p_i^2}{2\alpha^2 m} = -2K = -3NkT$$

ポテンシャル項

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

まとめると

$$\frac{\partial H}{\partial V} = \frac{1}{3V} \lim_{\alpha \rightarrow 1} \frac{\partial H}{\partial \alpha} = \frac{1}{3V} \left(-3NkT + \sum_{i < j} q_{ij} f_{ij} \right)$$

分配関数からの圧力定義

$$P = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \text{ であり}$$

$$\frac{\partial H}{\partial V} = \frac{1}{3V} \left(-3NkT + \sum_{i < j} q_{ij} f_{ij} \right) \text{ であるから}$$

$$PV = 3NkT + \left\langle \frac{1}{3} \sum_{i < j} q_{ij} f_{ij} \right\rangle$$

ビリアル定理と同じ公式が得られた

分配関数からの圧力定義のまとめ

- 分子動力学法の世界には、一般化運動量、一般化座標、そしてハミルトニアンしか存在しない
→ 圧力は与えられるものではなく定義するもの
- 熱力学関係式から出発し、分配関数から圧力の表式をもとめた
- 外力や内力、ビリアルといった概念を使わずに、系のスケーリングへの応答だけから圧力を定義
→ 周期的境界条件でも適用可能

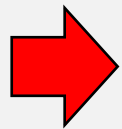
分配関数から必要な物理量をなんでも求めることができる

温度と圧力制御

ハミルトンの運動方程式

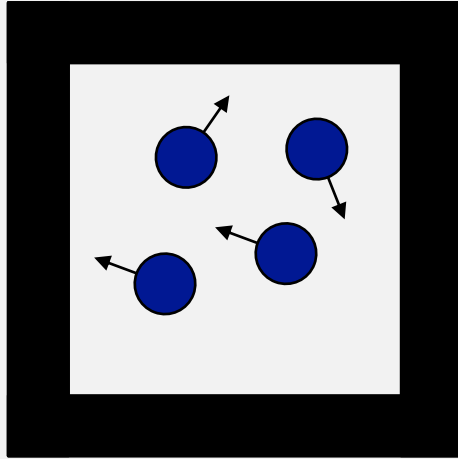
$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

時間発展について { エネルギーが変化しない
通常は体積も変化しない
熱の出入りもない

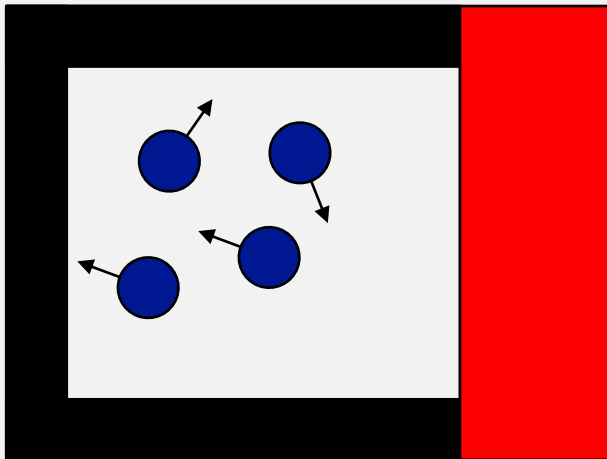


ミクロカノニカルアンサンブルになる
(NVE)

アンサンブル



ミクロカノニカルアンサンブル
粒子数 N 、体積 V 、エネルギー E が一定
NVEアンサンブル

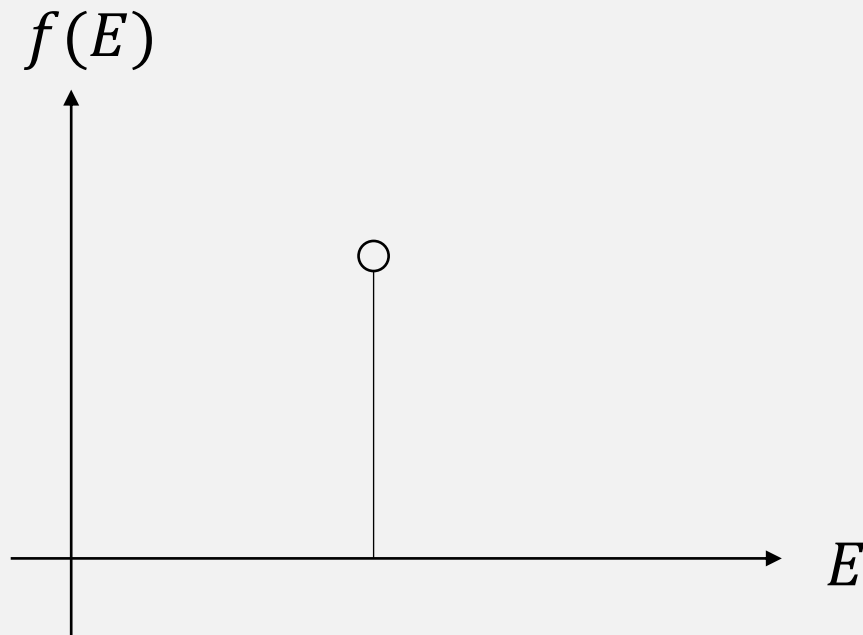


カノニカルアンサンブル
粒子数 N 、体積 V 、温度 T が一定
NVTアンサンブル
エネルギーが揺らぐ

熱浴(heatbath)

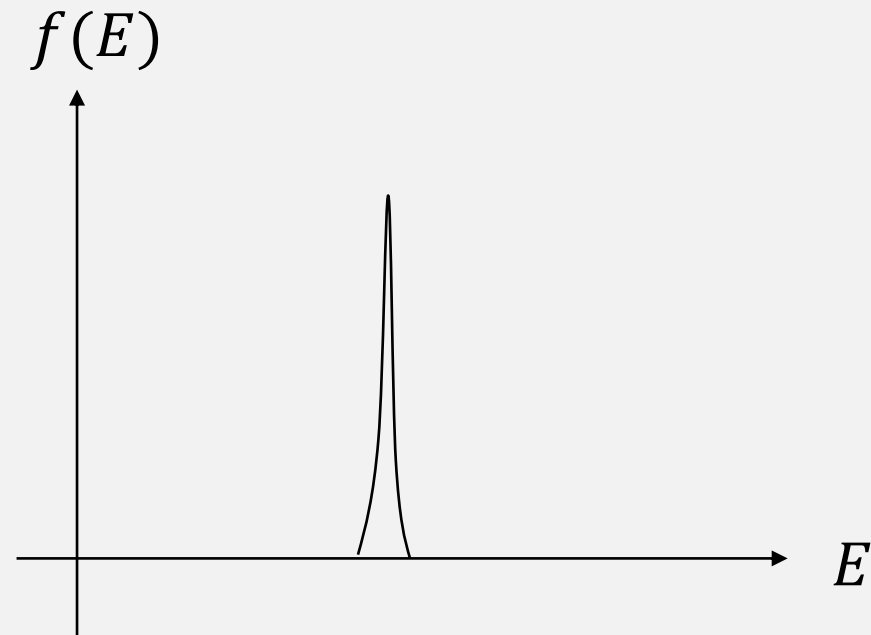
アンサンブル

NV**E**アンサンブル



エネルギーが完全に固定で
揺らがない

NV**T**アンサンブル

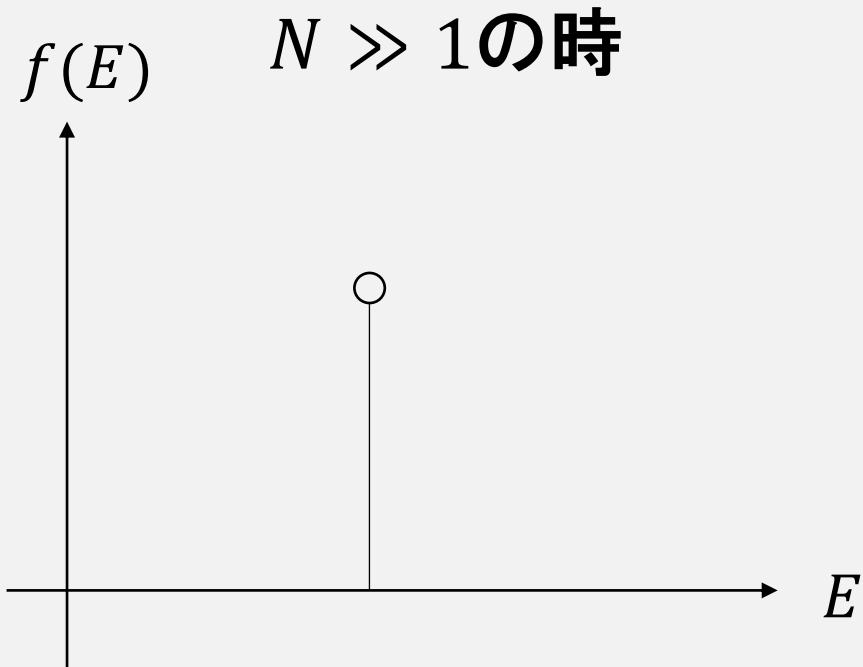
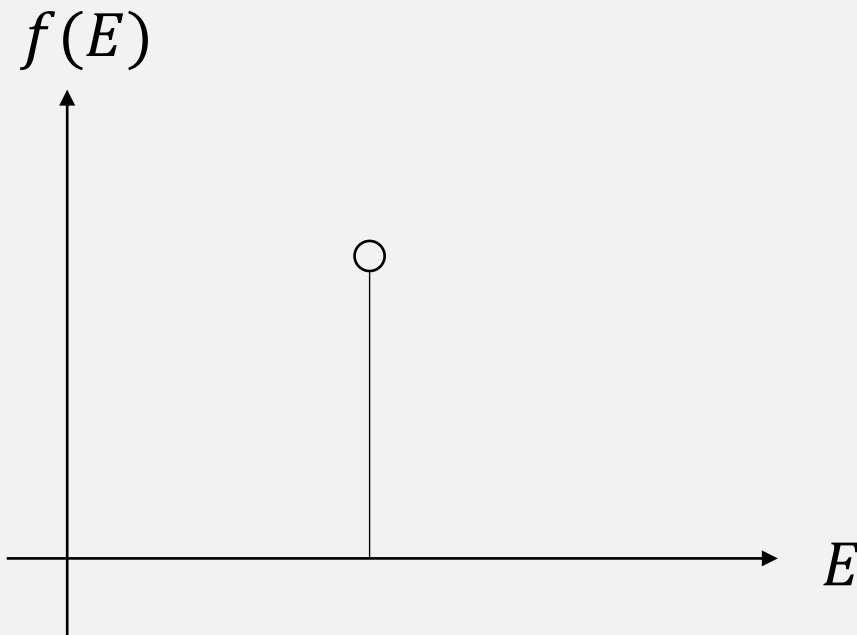


エネルギーはある幅を
もって揺らぐ

アンサンブル

NV**E**アンサンブル

NV**T**アンサンブル



実際の物質は N が非常に大きいため、NVTアンサンブルでも事実上エネルギーは揺らがない

なぜ温度制御が必要か？

我々が知りたい量は温度依存性であることが多い

300Kにおける水の圧力は？

300Kにおけるポリエチレンの弾性率は？

ミクロカノニカル分布とカノニカル分布は本質的に変わらないので、興味ある温度 T に対応するエネルギー $U(T)$ を持った系でNVEシミュレーションをすれば良い

なぜ温度制御が必要か？

温度 T における内部エネルギー $U(T)$ は
物質により異なる

同じ温度でも、温まり易い物質はエネルギーが低く
温まり難い物質はエネルギーが高い



水の比熱：4182 [J/kg °C]



金の比熱：130 [J/kg °C]

※ いずれも20°Cにおける値

なぜ温度制御が必要か？

ある温度 T におけるエネルギー $U(T)$ を知りたい
比熱が高いほど同じ温度でのエネルギーは高い

温度変化に対するエネルギーの変化率が比熱

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

それを積分したものが全エネルギー

$$U(T) = \int_0^T C dT$$

↑ この量を知りたい

なぜ温度制御が必要か？

内部エネルギーの定義

$$U(T) \equiv \langle H \rangle = Z^{-1} \int H \exp(-\beta H) d\Gamma$$

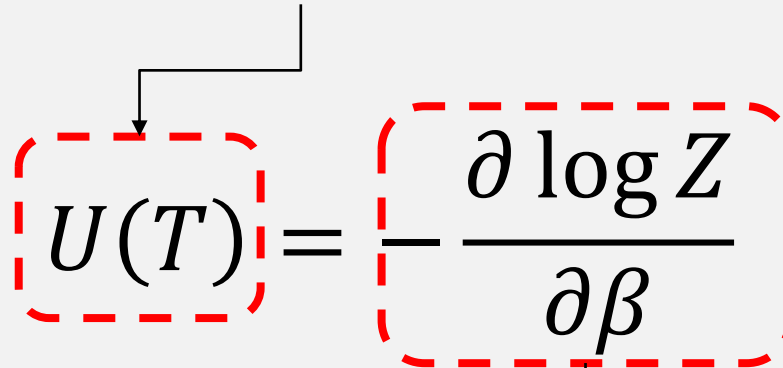
分配関数の定義

$$\begin{array}{l} \beta \text{で微分} \left\{ \begin{array}{l} Z = \int \exp(-\beta H) d\Gamma \\ \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\beta \int H \exp(-\beta H) d\Gamma = -\beta Z \langle H \rangle \end{array} \right. \end{array}$$

$$\Rightarrow U(T) = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$$

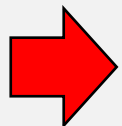
なぜ温度制御が必要か？

内部エネルギーの温度依存性がわかる


$$U(T) = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$$

分配関数がわかる=問題が厳密に解けている

厳密に解けてない問題を解きたいのだから
一般に $U(T)$ はわからない

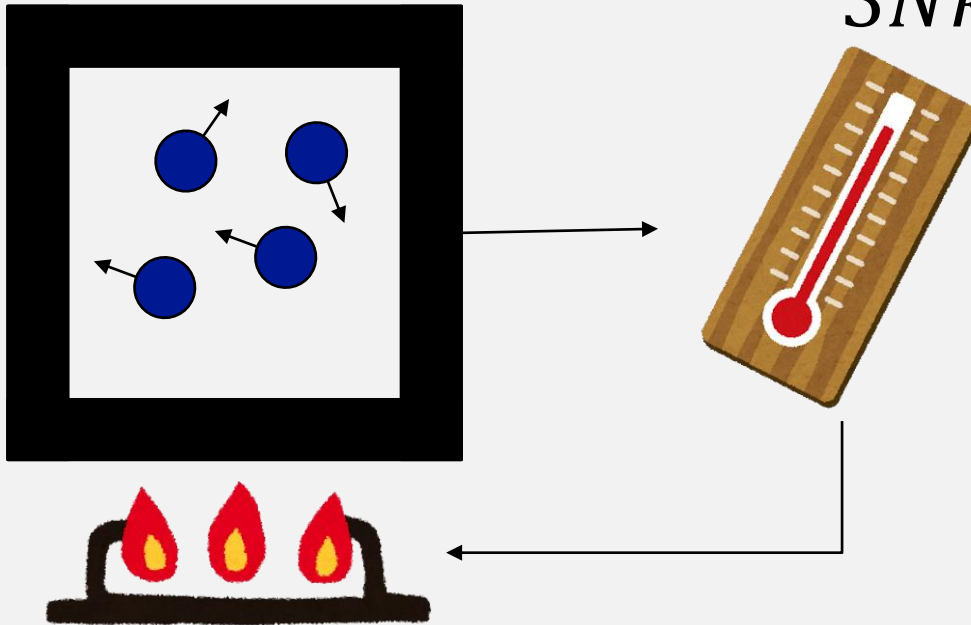


フィードバック制御による温度調整

温度制御

1. 全エネルギー一定の計算を行う
2. 運動エネルギーから温度を計算する
3. 目標温度との差を見てエネルギーを調整
4. 1.~3.を繰り返す

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

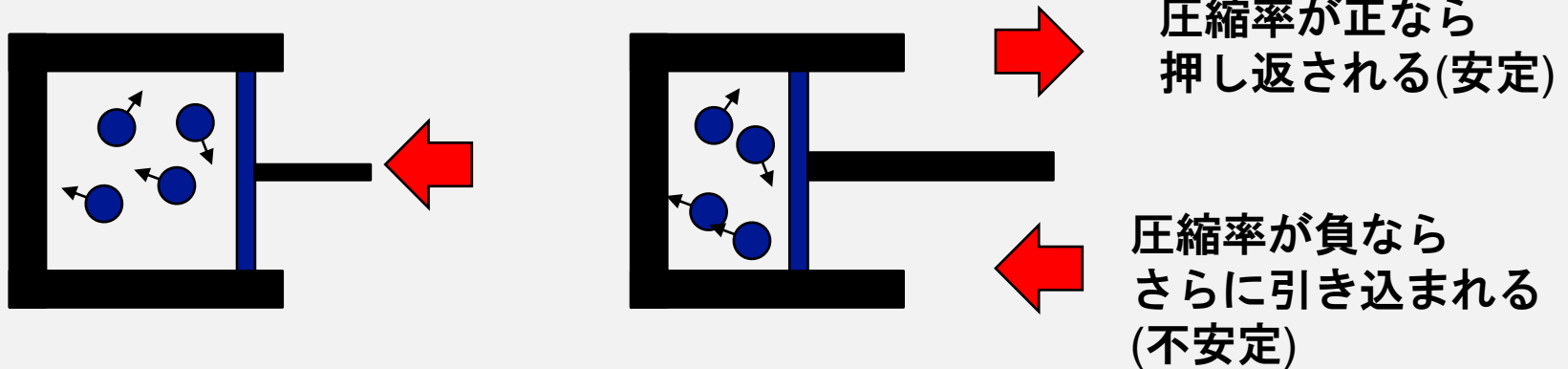


圧力と体積

圧縮率：圧力が**増えた**時、どれだけ体積が**減る**か

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$$

平衡状態でピストンを少し押す

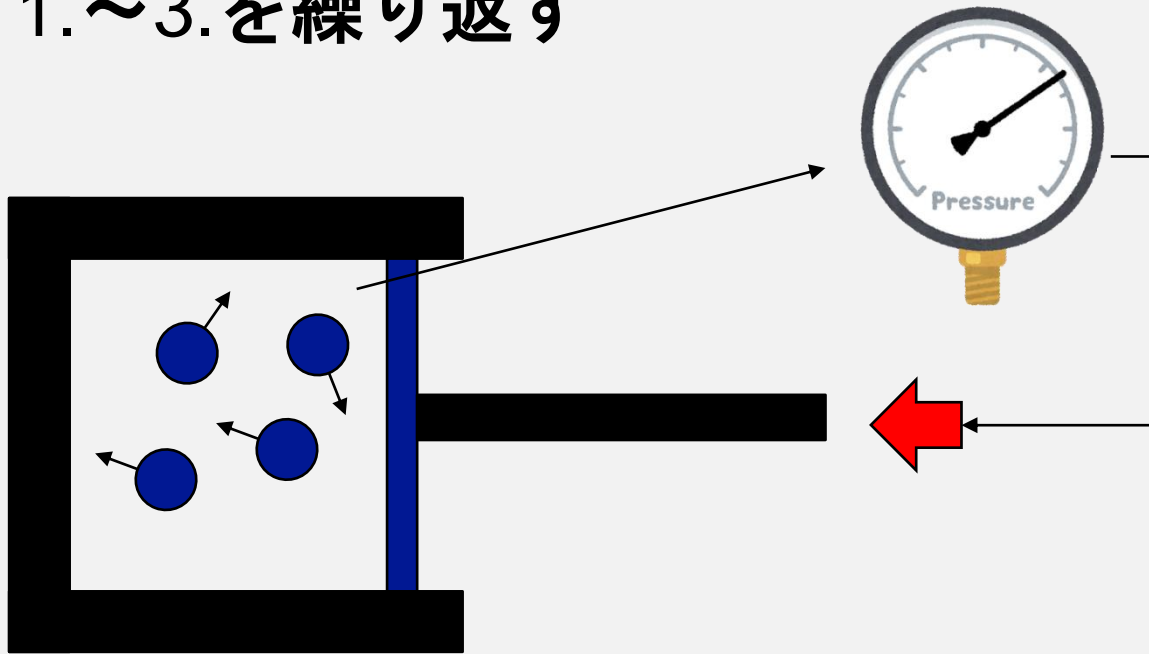


熱力学的に安定な系は、圧縮率が正でなくてはならない

圧縮率が正 → 体積を**増やせば**圧力が**下がる**
体積を**減らせば**圧力が**上がる**

圧力制御

1. 全エネルギー一定の計算を行う
2. ビリアル定理から圧力を計算する
3. 目標圧力との差を見て体積を調整
4. 1.~3.を繰り返す



数値シミュレーションにおける体積変化とは？
周期的境界条件ではどうするか？

Andersen Method

スケールされたハミルトニアン

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

スケール因子 α を一般化座標に含めたハミルトニアン

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

このハミルトニアンに従う系は、目標圧力 P_0 に制御される
(Andersenのハミルトニアン)

Andersen Method

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

π と α が共役な変数であると考える

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \pi} = \frac{\pi}{M} \quad \begin{array}{l} \alpha \text{が座標、} \pi \text{が運動量、} M \text{が質量となる} \\ \text{仮想粒子} \end{array}$$

$$\frac{d\pi}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \alpha} = \left[\frac{1}{\alpha^3} \sum_i \frac{p_i^2}{m} - \sum_{i<j} \Phi'(\alpha q_{ij}) q_{ij} - 3\alpha^2 P_0 \right]$$

仮想粒子に働く力

Andersen Method

スケールされた運動量と座標を導入して書き直す

$$\tilde{p}_i = p_i / \alpha \quad \tilde{q}_i = \alpha q$$

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{1}{\alpha} \sum_{\underline{i}} \frac{\tilde{p}_i^2}{m} - \frac{1}{\alpha} \sum_{i < j} \underbrace{\Phi'(\tilde{q}_{ij}) \tilde{q}_{ij}}_{= -\tilde{f}_{ij}} - \underbrace{3\alpha^2 P_0}_{= 3V/\alpha}$$

$= 2K$

$$= \frac{1}{\alpha} \left(\underbrace{2K + \sum_{i < j} \tilde{f}_{ij} \tilde{q}_{ij}}_{= 3PV} - 3P_0 V \right)$$

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

Andersen Method

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

追加された仮想粒子

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{3V}{\alpha} (P - P_0)$$

現在の圧力が設定圧力より高ければ加速
そうでなければ減速

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \pi} = \frac{\pi}{M}$$

仮想粒子の運動量が正なら膨張
負なら収縮

圧縮率が正 ➡ 体積を増やせば圧力が下がる
体積を減らせば圧力が上がる

最終的に圧力が目標圧力に収束する

Andersen Method

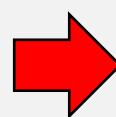
運動を支配するハミルトニアン

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

スケールされた運動量と座標

$$\tilde{p}_i = p_i / \alpha \quad \tilde{q}_i = \alpha q$$

圧力が制御されるのは、スケールされた世界

 「運動方程式に従う座標と運動量」と
「我々が観測する座標と運動量」が異なる

圧力制御のまとめ

- 熱力学的に安定な系では、体積が増えると圧力は下がり、体積が減ると圧力が上がる
- ハミルトニアンにスケールをつかさどる仮想粒子を追加したハミルトニアンを考える(Andersenのハミルトニアン)
- Andersenのハミルトニアンは、現在の圧力が目標圧力より高いと系が膨張し、低いと系が収縮するダイナミクスを記述する
- スケールされた座標と運動量を観測すると、圧力が制御されているように見える
- 「運動に従う変数」と「観測する変数」が異なる

能勢のハミルトニアン

Andersenのハミルトニアン：仮想粒子による圧力制御

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

能勢のハミルトニアン：仮想粒子による温度制御

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2s^2 m} + \sum_{i<j} \Phi(q_{ij}) + \frac{\pi^2}{2Q} + 3NkT_0 \log s$$

スケールするのは
運動量のみ

追加された仮想粒子

能勢のハミルトニアン

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2s^2m} + \sum_{i<j} \Phi(q_{ij}) + \frac{\pi^2}{2Q} + 3NkT_0 \log s$$

スケールされた運動量を導入 $\tilde{p}_i = p_i/s$

$$\begin{aligned} \frac{d\pi}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial s} = \frac{2}{s} \sum_i \frac{p_i^2}{2s^2m} - \frac{3NkT_0}{s} \\ &= \frac{1}{s} \sum_i \frac{\tilde{p}_i^2}{m} - \frac{3NkT_0}{s} \\ &= 2K = 3NkT \\ &= \frac{3Nk}{s} (T - T_0) \end{aligned}$$

能勢のハミルトニアン

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2s^2m} + \sum_{i<j} \Phi(q_{ij}) + \frac{\pi^2}{2Q} + 3NkT_0 \log s$$

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{3Nk}{s} (T - T_0)$$

現在の温度が設定温度より高ければ減速
そうでなければ加速

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \pi} = \frac{\pi}{Q}$$

仮想粒子の運動量が正なら減速
負なら加速

現在の温度が目標温度より**高い**

→ $\dot{\pi} > 0$ なので、いつか $\pi > 0$ になる

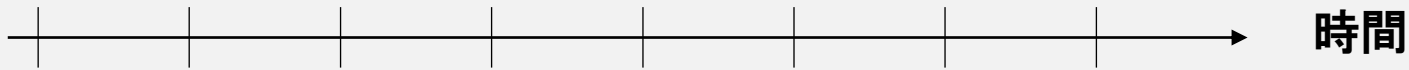
→ s が増える

→ \tilde{p}_i が小さくなる→温度が**下がる**

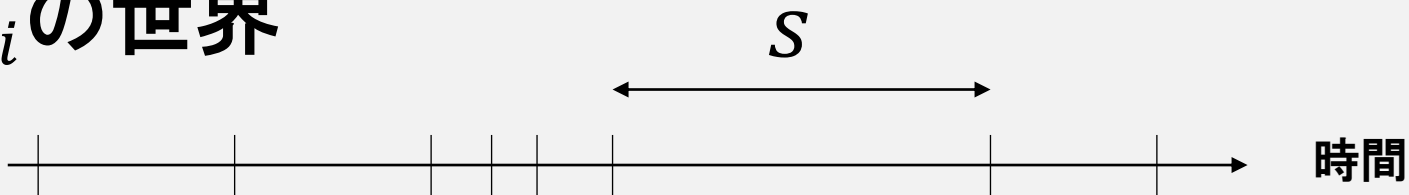
最終的に温度が目標温度に収束する

能勢のハミルトニアン

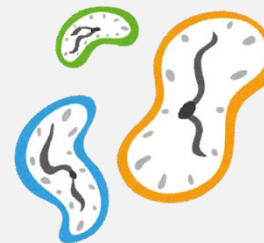
p_i の世界



\tilde{p}_i の世界



能勢のハミルトニアンは仮想時間を
スケールすることで温度を調整している



いちいち仮想時間を考えるのは面倒くさい

➡ Nosé-Hoover法

Nosé-Hoover法

温度制御前のハミルトニアン

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + V(q)$$

※簡単のために一自由度系を考える

能勢のハミルトニアン

$$H_N = H(p/s, q) + \frac{\pi^2}{2Q} + kT \log s$$

運動方程式

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H_N}{\partial q} \quad \frac{dq}{dt} = \frac{\partial H_N}{\partial p}$$

Nosé-Hoover法

スケールされた運動量と時間を導入

$$\tilde{p} = p/s \quad \tilde{t} = t/s$$

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} &= \frac{\partial H_N}{\partial p} = \frac{\partial H(p/s, q)}{\partial p} = \frac{\partial H(\tilde{p}, q)}{\partial p} \\ &= \frac{\partial H}{\partial \tilde{p}} \frac{d\tilde{p}}{dp} = \frac{1}{s} \frac{\partial H}{\partial \tilde{p}} \end{aligned}$$

$d\tilde{t} = dt/s$ であるから

$$\frac{dq}{d\tilde{t}} = \frac{\partial H}{\partial \tilde{p}}$$

スケール因子 s が消えた

Nosé-Hoover法

スケールされた運動量の時間微分を考える $\tilde{p} = p/s$

$$\begin{aligned}\frac{d\tilde{p}}{dt} &= \frac{1}{s} \frac{dp}{dt} - \frac{p}{s^2} \frac{ds}{dt} \\ &= -\frac{1}{s} \frac{\partial H}{\partial q} - \frac{p}{s^2} \underbrace{\left[\frac{\pi}{Q} \right]}_{\equiv \zeta}\end{aligned}$$

$d\tilde{t} = dt/s$ であるから

$$\frac{d\tilde{p}}{d\tilde{t}} = -\frac{\partial H}{\partial q} - \tilde{p}\zeta \quad \text{スケール因子 } s \text{ が消えた}$$

Nosé-Hoover法

仮想粒子の運動量の時間微分を考える

$$\zeta \equiv \frac{\pi}{Q}$$

$$\frac{d\zeta}{dt} \equiv \frac{1}{Qs} \left(\tilde{p} \frac{\partial H}{\partial q} - kT_0 \right)$$

※計算省略

$d\tilde{t} = dt/s$ であるから

$$\frac{d\zeta}{d\tilde{t}} \equiv \frac{1}{Q} \left(\tilde{p} \frac{\partial H}{\partial q} - kT_0 \right) \quad \text{スケール因子}sが消えた}$$

Nosé-Hoover法

スケールされた物理量 \tilde{p}, \tilde{t} をあらためて p, t と書くと

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q} - p\zeta \\ \frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \\ \frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left(p \frac{\partial H}{\partial p} - kT \right) \end{array} \right.$$

時間スケール因子 s が消え、運動空間と観測空間が一致した
この運動方程式による温度制御法をNosé-Hoover法と呼ぶ

Prof. William Hoover



Nosé-Hoover法

摩擦項

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

$p \frac{\partial H}{\partial p} = kT$ であるから、摩擦係数のダイナミクスは

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{k}{Q} (T - T_0)$$

現在の温度が目標温度より**高い**
→ 摩擦係数 ζ が大きくなる
→ 運動量が小さくなる
→ 温度が下がる

現在の温度が目標温度より低い場合は摩擦係数が負になる
→ 温度が制御される

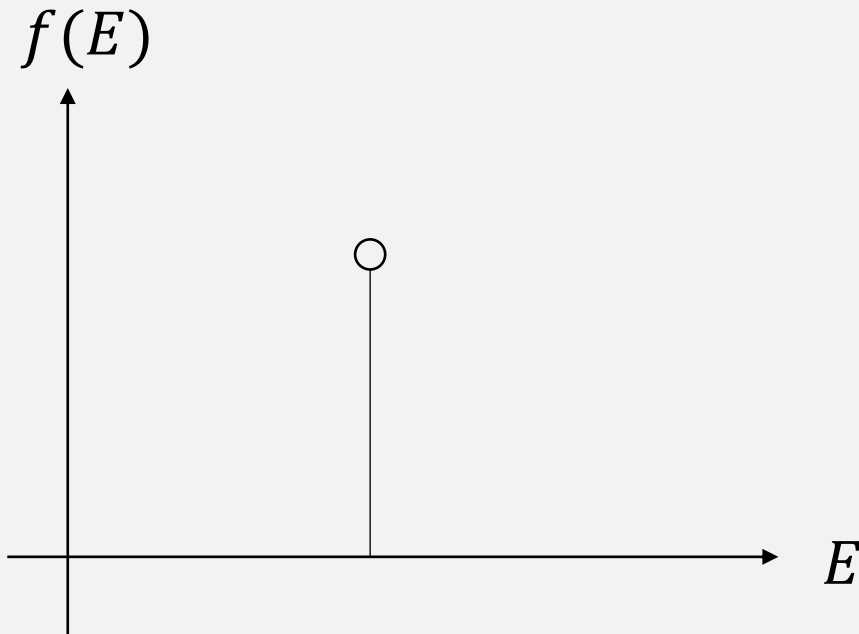
Nosé-Hoover法のまとめ

- ハミルトンの運動方程式に仮想粒子を追加し、空間スケールを制御することで圧力を制御するのがAndersenの圧力制御
- ハミルトンの運動方程式に仮想粒子を追加し、時間スケールを制御することで温度を制御するのが能勢の温度制御
- 変数変換にスケール因子を消去し、時間発展系と観測系を一致させた手法がNosé-Hoover法

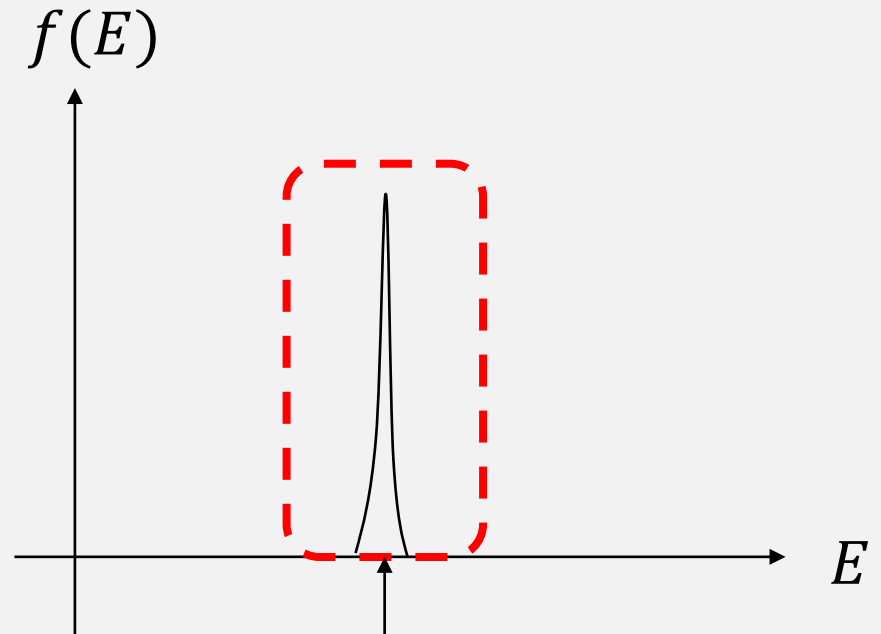
温度と位相空間の流れ

Nosé-Hoover法は温度が制御できるだけでなく
定常分布が厳密なカノニカル分布になる

NVEアンサンブル



NVTアンサンブル

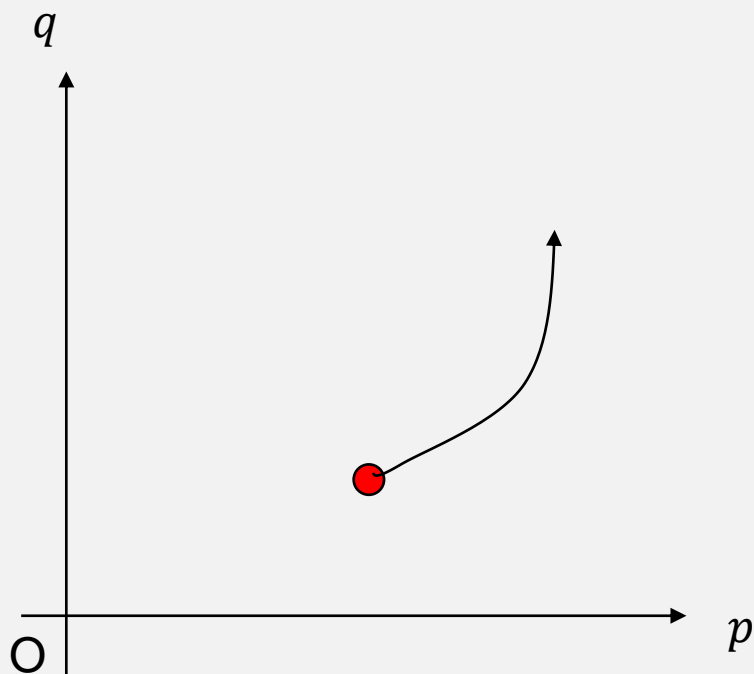


この揺らぎも含めて正しい分布になる

温度と位相空間の流れ

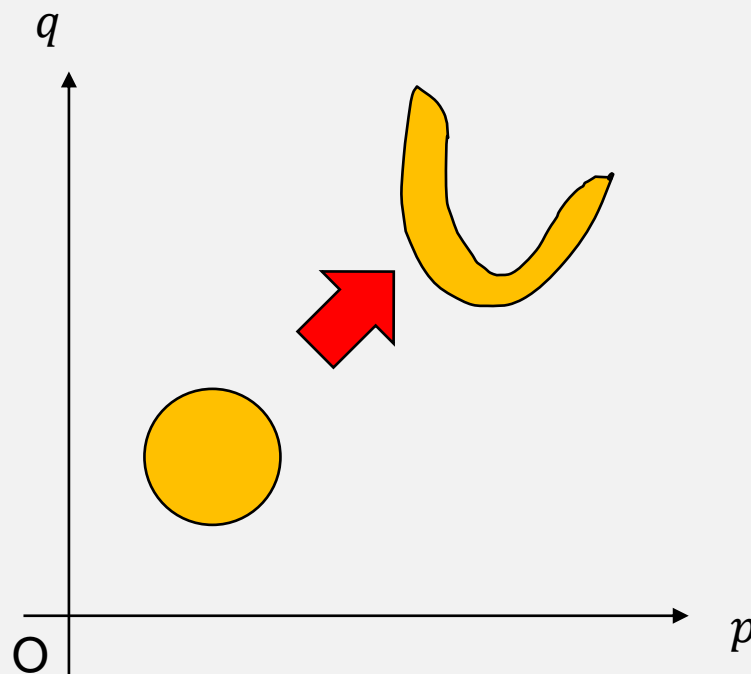
点のダイナミクス

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\partial_q H \\ \partial_p H \end{pmatrix}$$



分布のダイナミクス

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \vec{v})$$

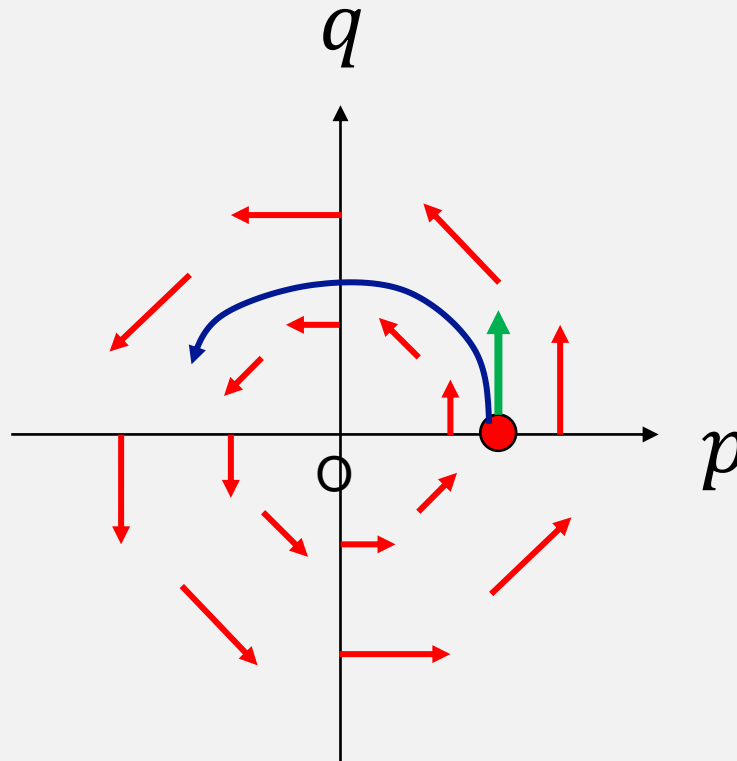


温度と位相空間の流れ

運動方程式：位相空間に速度場を定義

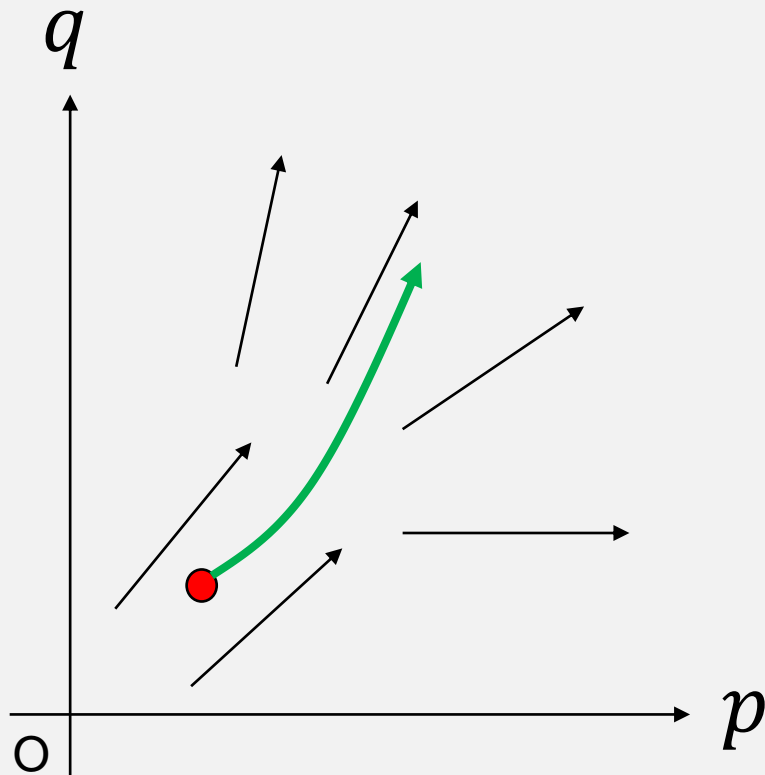
初期条件：位相空間にトレーサーを置くこと

方程式の解：トレーサーの軌跡



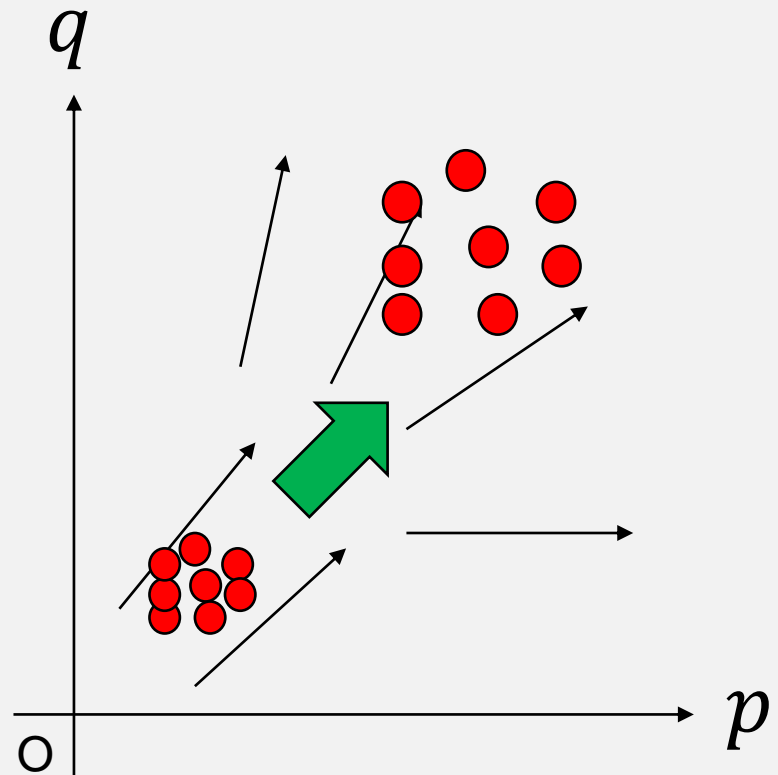
温度と位相空間の流れ

速度場に一つトレーサーを置くと**軌跡**を追える



点が動く

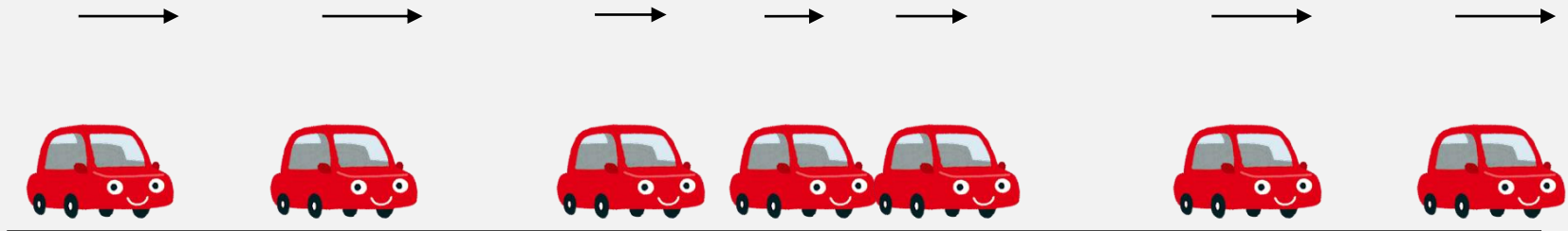
速度場に多数のトレーサーを置くと**分布**を追える



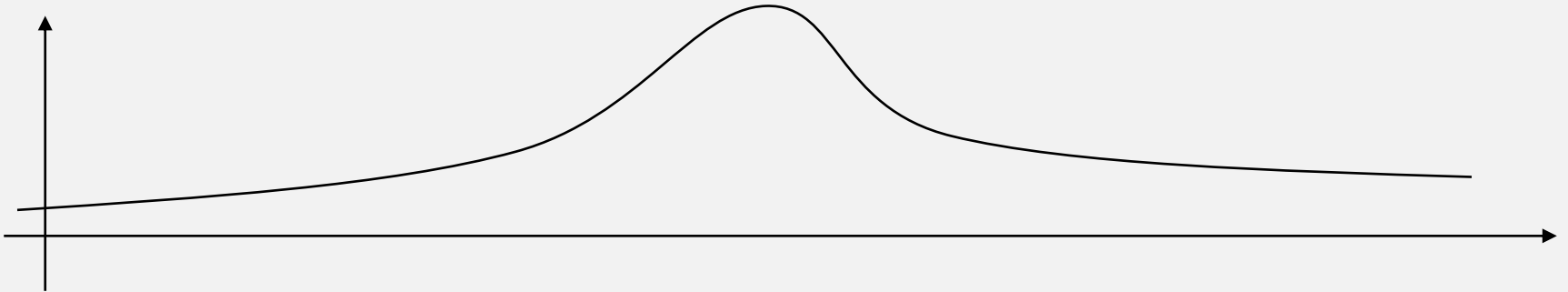
分布が動く

温度と位相空間の流れ

速度場



密度場



速度が変化するところで密度が変化する

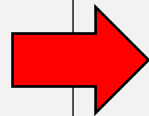
温度と位相空間の流れ

速度場

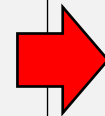
$$\overrightarrow{v(x)}$$

$$\overrightarrow{v(x+h)}$$

$$v(x)\rho(x)$$



注目領域



$$v(x+h)\rho(x+h)$$

$$x$$

$$x+h$$

密度場

$$\rho(x)$$

$$\rho(x+h)$$

温度と位相空間の流れ



注目領域の量の変化＝入ってくる量－出ていく量

$$\Delta\rho = v(x)\rho(x) - v(x + h)\rho(x + h)$$

連続極限

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho\vec{v}) \quad \text{連続の式}$$

温度と位相空間の流れ

分布関数 $f(p, q)$ ：時刻 t 、場所 (p, q) における系の存在確率

マクロな条件(エネルギーや体積といった熱力学変数)が等しい多数の系(統計集団)を用意したとき、そのミクロな状態が (p, q) であるような確率密度

運動方程式は位相空間に速度場 $\vec{v}(p, q)$ を作る

確率の保存から、以下の連続の式が成り立つ

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\nabla \cdot (f \vec{v})$$

温度と位相空間の流れ

ハミルトンダイナミクスが作る速度場

ナブラ演算子

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} -\partial_q H \\ \partial_p H \end{pmatrix}$$

$$\nabla = \begin{pmatrix} \partial_p \\ \partial_q \end{pmatrix}$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\nabla \cdot (f \vec{v})$$

$$= -\left(\frac{\partial}{\partial p} (-f \partial_q H) + \frac{\partial}{\partial q} (f \partial_p H) \right)$$

$$= -\left(-\frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} \underbrace{\left[f \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} \right]}_{\text{キャンセル}} + \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial p} \underbrace{\left[f \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} \right]}_{\text{キャンセル}} \right)$$

キャンセル

温度と位相空間の流れ

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} - \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p}$$

分布関数 f が H のみの関数なら

$$\frac{\partial f}{\partial p} = \frac{df}{dH} \frac{\partial H}{\partial p}$$

$$\frac{\partial f}{\partial q} = \frac{df}{dH} \frac{\partial H}{\partial q}$$

代入すると
$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

ハミルトンダイナミクスは分布関数を変化させない
→ミクロカノニカルアンサンブル

温度と位相空間の流れ

Nosé-Hooverの運動方程式が作る速度場

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} \dot{p} \\ \dot{q} \\ \dot{\zeta} \end{pmatrix}$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} - p\dot{\zeta}$$

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

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

分布関数 $f(p, q, \zeta)$ について連続の式が成り立つ

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\nabla \cdot (f \vec{v})$$

温度と位相空間の流れ

定常分布 f_{eq} を考える

$$\frac{\partial f_{\text{eq}}}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad \nabla \cdot (f_{\text{eq}} \vec{v}) = 0$$

$$\nabla \cdot (f_{\text{eq}} \vec{v}) = \frac{\partial}{\partial p} (f_{\text{eq}} \dot{p}) + \frac{\partial}{\partial q} (f_{\text{eq}} \dot{q}) + \frac{\partial}{\partial \zeta} (f_{\text{eq}} \dot{\zeta}) = 0$$

定常分布 f_{eq} が存在するなら、この偏微分方程式を満たす

温度と位相空間の流れ

定常分布が満たすべき式

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

Nosé-Hoover法の運動方程式

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} - p\zeta \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad \dot{\zeta} = \frac{1}{Q}\left(p\frac{\partial H}{\partial p} - kT\right)$$

$$f_{\text{eq}} \propto \exp\left(-\beta H - \frac{\beta}{2}\zeta^2\right)$$

温度と位相空間の流れ

我々が興味ある分布は $f_0(p, q)$ なので
追加された自由度 ζ を消去する

$$f_0(p, q) \equiv \int f_{\text{eq}}(p, q, \zeta) d\zeta$$

$$f_{\text{eq}} \propto \exp\left(-\beta H - \frac{\beta}{2} \zeta^2\right) \text{ であったから}$$

$$f_0 \propto \exp(-\beta H)$$

もとの世界で見ると、カノニカル分布が実現する

温度と位相空間の流れ

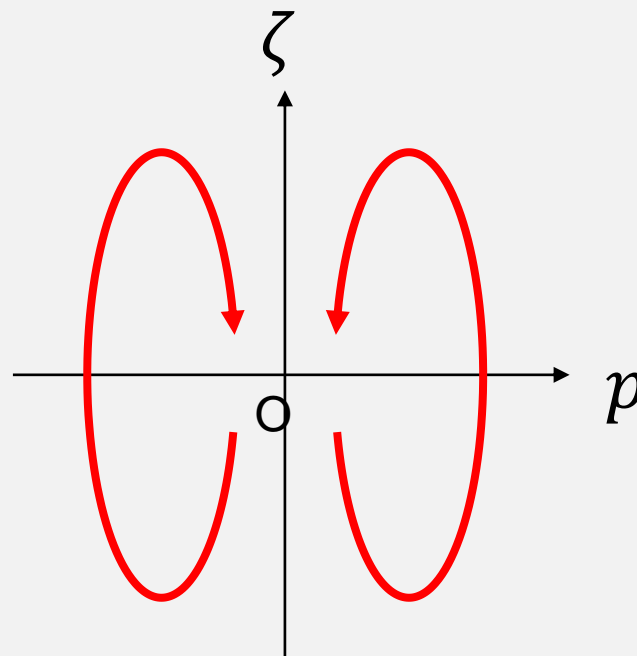
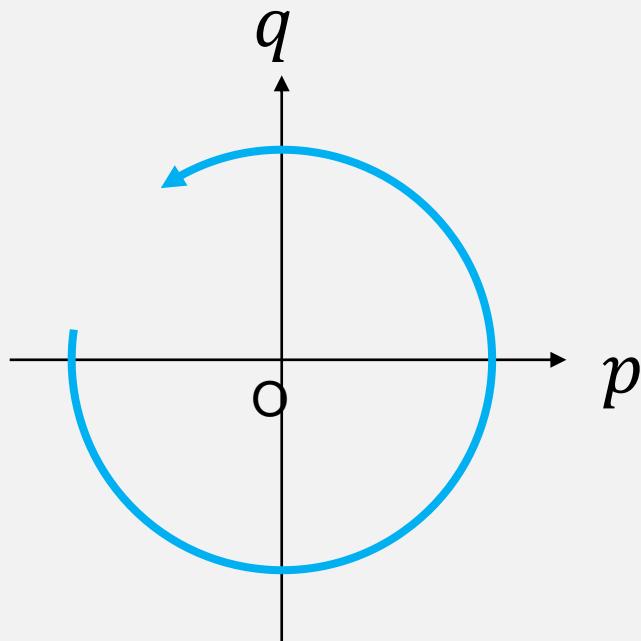
$$\dot{p} = -\partial_q H - p\zeta$$

$$\dot{q} = \partial_p H$$

$$\dot{\zeta} = Q^{-1}(p\partial_p H - kT)$$

→ ハミルトンダイナミクス由来の流れ

熱浴由来の流れ ←



温度と位相空間の流れのまとめ

- Nosé-Hoover法は、ハミルトンダイナミクスに追加自由度を追加して温度制御をする手法
- 追加自由度を消去し、もとの世界の位相空間に射影すると、分布関数が厳密にカノニカル分布となる
- ハミルトンダイナミクスが位相空間に作る流れが**非圧縮流**になるのに対して、Nosé-Hoover法が作る流れは**圧縮流になる**

Nosé-Hoover法は、単に温度制御をする手法にとどまらず、拡張ハミルトンダイナミクスという分野を生み出した

Nosé-Hoover法の問題点

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

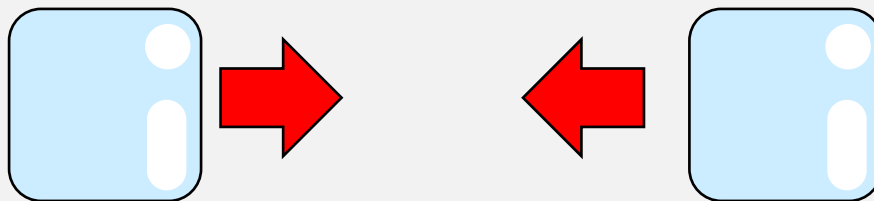
$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{k}{Q} (T - T_0)$$

Nosé-Hoover法は「全体の温度」
しかチェックしていない

$$T = \frac{2}{3Nk} \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

温度は速度の分散で求める

Flying icecube問題

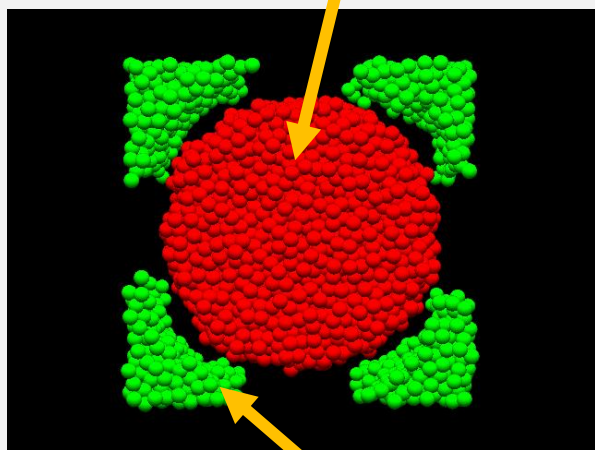


高速ですれ違う氷二つの系は「温度が高い」といえるか？

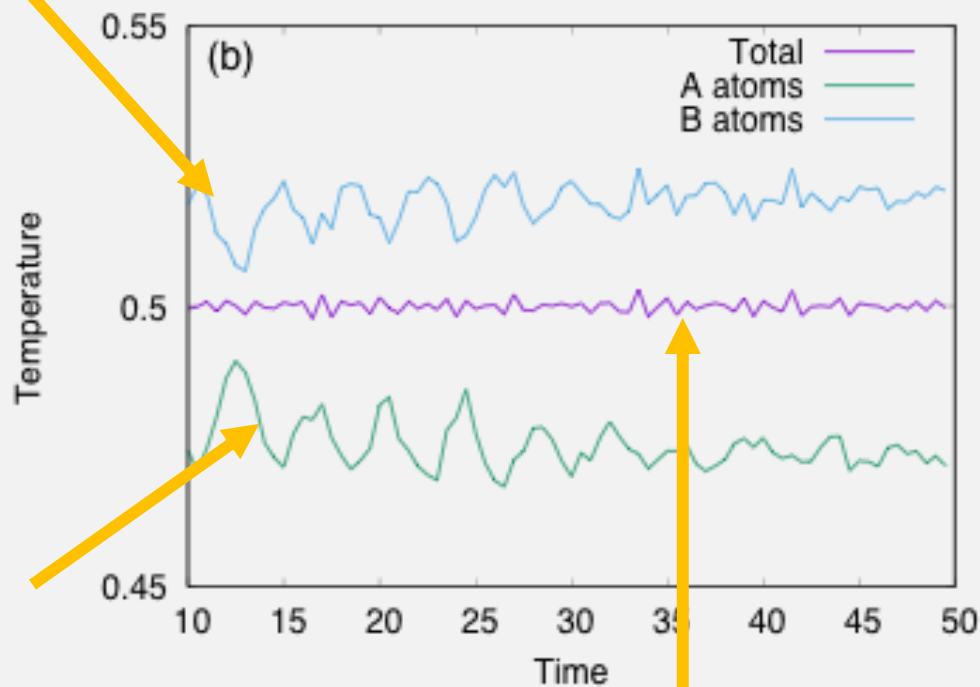
Nosé-Hoover法の問題点

系が相分離していると、温度が一様にならない

B原子の温度

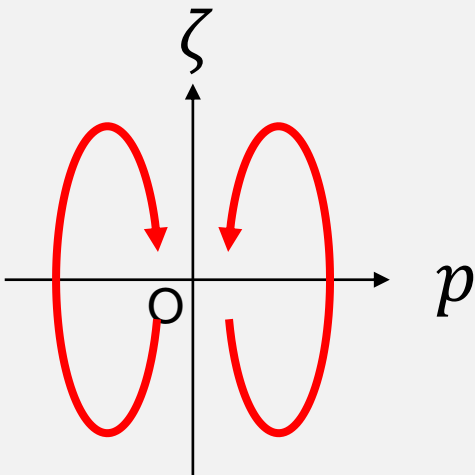


A原子の温度



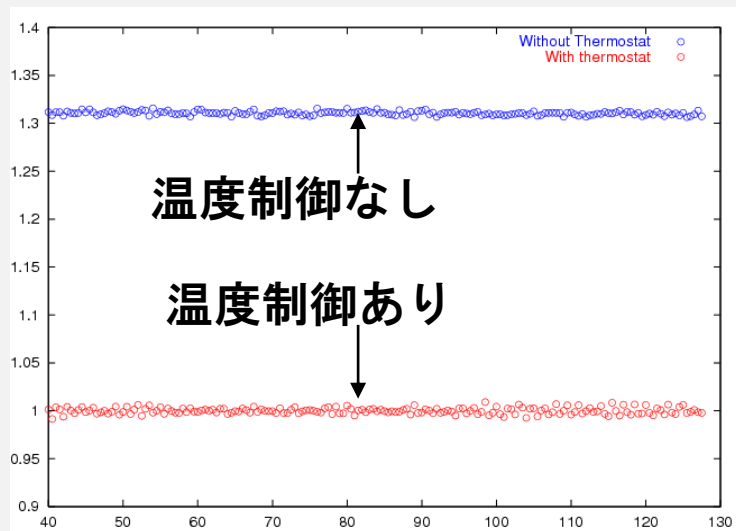
全体の温度

Nosé-Hoover法の問題点



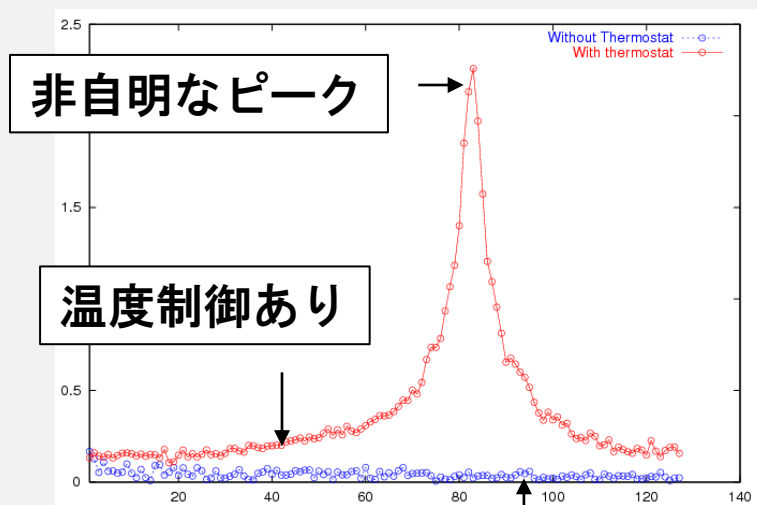
熱浴由来の流れの「回転」を反映し、
系に熱浴由来の振動が加わる

温度の時間発展



時間

スペクトル



温度制御なし

Nosé-Hoover法の問題点のまとめ

- Nosé-Hoover法は、**系がエルゴード的かつ定常状態であれば**厳密にカノニカル分布を実現する→条件によっては正しく温度制御ができない
- 相分離するような系では、それぞれの部分系が異なる温度に落ち着くことがある
- 熱浴由来のエネルギー振動が入るため、ダイナミクスが信頼できないことがある
- 別の手法であるLangevin熱浴ではこの問題はおきない(ただし温度収束が遅い)

「手法」は前提条件を理解して使わないと危険

本日の講義のまとめ

- 物理量の定義は難しい
- 温度や圧力の定義は自明ではない
- 数値計算では、支配方程式により a priori な変数と観測量が異なる
- ハミルトンの運動方程式はNVEアンサンブルを実現する
- 運動方程式を拡張することで、温度や圧力を制御できる
- 手法の性質をよく知らずに使うのは危険