# 1　はじめに

Lutsko によるストレスゆらぎと弾性定数の関係式の導出を示す [1]。Lutsko 以前に、Ray らによる導出がある [2, 3, 4]。

# 2　定義と関係式

系のハミルトニアンは粒子の運動エネルギーとポテンシャルの和で表される。

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\{\boldsymbol{q}_i\}) \tag{1}$$

ここで、$i$ 番目の粒子の位置 $\boldsymbol{q}_i$、及び、運動量 $\boldsymbol{p}_i$ はそれぞれ 3 次元の縦ベクトルとする。

$$\boldsymbol{q} = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{p} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} \tag{2}$$

格子ベクトル $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ を用いて格子行列 H を定義する。

$$\mathrm{H} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}_1 & \boldsymbol{a}_2 & \boldsymbol{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix} \tag{3}$$

これらを用いて、内部座標 $\boldsymbol{s}$、及び、スケールされた運動量 $\tilde{p}$ を定義する。

$$\boldsymbol{s} = \mathrm{H}^{-1}\boldsymbol{q}, \quad \tilde{\boldsymbol{p}} = \mathrm{H}^T\boldsymbol{p} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{q} &= \mathrm{H}\boldsymbol{s} && (5) \\ &= \sum_i s_i \boldsymbol{a}_i && (6) \\ &= \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} && (7) \\ \boldsymbol{p} &= (\mathrm{H}^{-1})^T \tilde{\boldsymbol{p}} && (8) \end{aligned}$$

以下では、表記を簡単にするために逆行列の転置を $\mathrm{H}^{-T} := \left(\mathrm{H}^{-1}\right)^T = \left(\mathrm{H}^T\right)^{-1}$ と表す。基準となる平衡状態の格子ベクトルを $\mathrm{H}_0$ として、応力により変形した格子ベクトルを $\mathrm{H} = \mathrm{H}_0 + \delta\mathrm{H}$ とする。これらを用いて歪みテンソル $e$ を定義し、格子 H の変形を $e$ を用いて表す。

$$\begin{aligned} \mathrm{H} &= \mathrm{H}_0 + \delta\mathrm{H} && (9) \\ \mathrm{H}^\mathrm{T}\mathrm{H} &= (\mathrm{H}_0 + \delta\mathrm{H})^\mathrm{T}(\mathrm{H}_0 + \delta\mathrm{H}) && (10) \\ &= \mathrm{H}_0^\mathrm{T}\mathrm{H}_0 + \delta\mathrm{H}^\mathrm{T}\mathrm{H}_0 + \mathrm{H}_0^\mathrm{T}\delta\mathrm{H} + \delta\mathrm{H}^\mathrm{T}\delta\mathrm{H} && (11) \\ &\approx \mathrm{H}_0^\mathrm{T}\mathrm{H}_0 + \delta\mathrm{H}^\mathrm{T}\mathrm{H}_0 + \mathrm{H}_0^\mathrm{T}\delta\mathrm{H} && (12) \\ &:= \mathrm{H}_0^\mathrm{T}\mathrm{H}_0 + 2\mathrm{H}_0^\mathrm{T}\mathrm{e}\mathrm{H}_0 && (13) \\ &= \mathrm{H}_0^\mathrm{T}(1 + 2\mathrm{e})\mathrm{H}_0 && (14) \\ \mathrm{e} &:= \frac{1}{2}\left((\mathrm{H}_0^\mathrm{T})^{-1}\mathrm{H}^\mathrm{T}\mathrm{H}\mathrm{H}_0^{-1} - 1\right) && (15) \\ & && (16) \end{aligned}$$

巨視的なストレステンソル $t_{\alpha\beta}$、及び、弾性定数 $C_{\alpha\beta\gamma\sigma}$ はそれぞれヘルムホルツ自由エネルギー $F$、及び、ストレステンソル $t_{\alpha\beta}$ の歪み $e$ に対する微分として定義される。

$$t_{\alpha\beta} = -\frac{\partial F}{\partial e_{\alpha\beta}}, \quad C_{\alpha\beta\gamma\sigma} = -\frac{\partial t_{\alpha\beta}}{e_{\gamma\beta}} \tag{17}$$

弾性定数 $C_{\alpha\beta\gamma\sigma}$ をストレスゆらぎで表すには、これらの微分を求めれば良い。以下では、ベクトルや行列の成分の微分を、同じ形に並べた行列として扱う。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial e}\right)_{\alpha\beta} = \frac{\partial A}{e_{\alpha\beta}} \tag{18}$$

# 3　ひずみによる微分

## 3.1　スカラー関数の微分の表式

任意のスカラー関数 $A(\{\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{p}_i\})$ の H、$e$ についての微分の表式を求める。まず、変数 $\boldsymbol{q}_i$、$\boldsymbol{p}_i$ の微分を求める。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial q_{i\alpha}}{\partial H_{\beta\gamma}} &= \frac{\partial}{\partial H_{\beta\gamma}} \sum_\sigma H_{\alpha\sigma} \mathrm{s}_\sigma &(19)\\
&= \sum_\sigma \delta_{\alpha\beta}\delta_{\sigma\gamma} s_\sigma &(20)\\
&= \delta_{\alpha\beta} s_\gamma &(21)\\
&= \delta_{\alpha\beta} (\mathrm{H}^{-1}\boldsymbol{q})_\gamma &(22)\\
&= \delta_{\alpha\beta} \sum_\sigma \mathrm{H}^{-1}_{\gamma\sigma} \boldsymbol{q}_\sigma &(23)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \tilde{p}_{i\alpha}}{\partial H_{\beta\gamma}} &= \frac{\partial}{\partial H_{\beta\gamma}} \left(\mathrm{H}^T \mathbf{p_i}\right)_\alpha &(24)\\
0 &= \frac{\partial}{\partial H_{\beta\gamma}} \sum_\sigma H^T_{\alpha\sigma} p_{i\sigma} &(25)\\
&= \sum_\sigma \left(\frac{\partial H_{\sigma\alpha}}{\partial H_{\beta\gamma}} p_{i\sigma} + H_{\sigma\alpha}\frac{\partial p_{i\sigma}}{\partial H_{\beta\gamma}}\right) &(26)\\
&= \sum_\sigma \left(\delta_{\sigma\beta}\delta_{\alpha\gamma} p_{i\sigma} + H_{\sigma\alpha}\frac{\partial p_{i\sigma}}{\partial H_{\beta\gamma}}\right) &(27)\\
&= \delta_{\alpha\gamma} p_{i\beta} + \sum_\sigma H_{\sigma\alpha}\frac{\partial p_{i\sigma}}{\partial H_{\beta\gamma}} &(28)\\
\sum_\sigma H_{\sigma\alpha}\frac{\partial p_{i\sigma}}{\partial H_{\beta\gamma}} &= -\delta_{\alpha\gamma} p_{i\beta} &(29)\\
\sum_\alpha H^{-1}_{\alpha\tau} \sum_\sigma H_{\sigma\alpha}\frac{\partial p_{i\sigma}}{\partial H_{\beta\gamma}} &= -\sum_\alpha H^{-1}_{\alpha\tau} \delta_{\alpha\gamma} p_{i\beta} &(30)
\end{aligned}$$

$$\sum_{\sigma}\left(HH^{-1}\right)_{\sigma\tau}\frac{\partial p_{i\sigma}}{\partial H_{\beta\gamma}} = -H^{-1}_{\gamma\tau}p_{i\beta} \tag{31}$$

$$\sum_{\sigma}\delta_{\sigma\tau}\frac{\partial p_{i\sigma}}{\partial H_{\beta\gamma}} = -H^{-1}_{\gamma\tau}p_{i\beta} \tag{32}$$

$$\frac{\partial p_{i\tau}}{\partial H_{\beta\gamma}} = -H^{-1}_{\gamma\tau}p_{i\beta} \tag{33}$$

したがって、$q_{i\alpha}$、$p_{i\alpha}$ の $H_{\beta\gamma}$ 微分は以下である。

$$\frac{\partial q_{i\alpha}}{\partial H_{\beta\gamma}} = \delta_{\alpha\beta}\sum_{\sigma}\mathrm{H}^{-1}_{\gamma\sigma}\boldsymbol{q}_{\sigma}, \quad \frac{\partial p_{i\alpha}}{\partial H_{\beta\gamma}} = -H^{-1}_{\gamma\alpha}p_{i\beta} \tag{34}$$

スカラー関数 $A\left(\{\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i\}\right)$ の $H_{\beta\gamma}$ 微分は以下となる。

$$\frac{\partial \mathrm{A}(\{\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i\})}{\partial H_{\beta\gamma}} = \sum_{i,\alpha}\left\{\frac{\partial \mathrm{A}(\{\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i\})}{\partial q_{i\alpha}}\frac{\partial q_{i\alpha}}{\partial H_{\beta\gamma}} + \frac{\partial \mathrm{A}(\{\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i\})}{\partial p_{i\alpha}}\frac{\partial p_{i\alpha}}{\partial H_{\beta\gamma}}\right\} \tag{35}$$

$$= \sum_{i}\left\{\sum_{\alpha}\frac{\partial \mathrm{A}(\{\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i\})}{\partial q_{i\alpha}}\left(\delta_{\alpha\beta}\sum_{\sigma}\mathrm{H}^{-1}_{\gamma\sigma}q_{i\sigma}\right) + \sum_{\alpha}\frac{\partial \mathrm{A}(\{\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i\})}{\partial p_{i\alpha}}\left(-H^{-1}_{\gamma\alpha}p_{i\beta}\right)\right\} \tag{36}$$

$$= \sum_{i}\left\{\frac{\partial \mathrm{A}(\{\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i\})}{\partial q_{i\beta}}\sum_{\sigma}\mathrm{H}^{-1}_{\gamma\sigma}q_{i\sigma} - p_{i\beta}\sum_{\alpha}H^{-1}_{\gamma\alpha}\frac{\partial \mathrm{A}(\{\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i\})}{\partial p_{i\alpha}}\right\} \tag{37}$$

$$= \sum_{i}\left\{\frac{\partial \mathrm{A}(\{\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i\})}{\partial q_{i\beta}}\left(\mathrm{H}^{-1}q_i\right)_{\gamma} - p_{i\beta}\left(H^{-1}\frac{\partial \mathrm{A}(\{\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i\})}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)_{\gamma}\right\} \tag{38}$$

H の各成分での微分を行列として表すと次式となる。

$$\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}} = \sum_{i}\left\{\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{q}_i}\otimes\left(\mathrm{H}^{-1}\boldsymbol{q}_i\right) - \boldsymbol{p}_i\otimes\left(\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)\right\} \tag{39}$$

ここで、$\otimes$ はテンソル積を表す。例えば $\mathrm{H}_{\alpha\beta}$ 微分の場合、$\otimes$ の左側、右側はそれぞれ $\alpha$ 成分、$\beta$ 成分をとる。

歪みテンソル $e$ での微分を計算するために、$e$ の微小変化 de に対する H の変化 dH を求める。

$$\mathrm{H}^{\mathrm{T}}\mathrm{H} = \mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}(1+2\mathrm{e})\mathrm{H}_0 \tag{40}$$

$$(\mathrm{H}+\mathrm{dH})^{\mathrm{T}}(\mathrm{H}+\mathrm{dH}) = \mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}(1+2(\mathrm{e}+\mathrm{de}))\mathrm{H}_0 \tag{41}$$

$$\mathrm{H}^{\mathrm{T}}\mathrm{dH} + \mathrm{dH}^{\mathrm{T}}\mathrm{H} + \mathrm{dH}^{\mathrm{T}}\mathrm{dH} = 2\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}\mathrm{de}\mathrm{H}_0 \tag{42}$$

$$\mathrm{de} = \frac{1}{2}\mathrm{H_0}^{-T}(\mathrm{dH}^{\mathrm{T}}\mathrm{H} + \mathrm{H}^{\mathrm{T}}\mathrm{dH})\mathrm{H}_0^{-1} \tag{43}$$

ここで、$de$ は対称行列で表され、独立な成分は 6 個である。対称行列で表される歪みテンソル $e$ に対して、反対称テンソル dw を定義する。

$$\mathrm{dw} := \frac{1}{2}\mathrm{H_0}^{-T}(\mathrm{dH}^{\mathrm{T}}\mathrm{H} - \mathrm{H}^{\mathrm{T}}\mathrm{dH})\mathrm{H}_0^{-1} \tag{44}$$

dw の独立な成分は 3 個である。$de$ と $dw$ とから、H と同様に 9 つの独立な変数が得られる。

$$\mathrm{de}+\mathrm{dw} = \mathrm{H_0}^{-T}\mathrm{dH}^{\mathrm{T}}\mathrm{H}\mathrm{H}_0^{-1} \tag{45}$$

$$\mathrm{de}-\mathrm{dw} = \mathrm{H_0}^{-T}\mathrm{H}^{\mathrm{T}}\mathrm{dH}\mathrm{H}_0^{-1} \tag{46}$$

$$\mathrm{dH} = \mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}(\mathrm{de}-\mathrm{dw})\mathrm{H}_0 \tag{47}$$

$$\mathrm{dH}^{T} = \mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}(\mathrm{de}+\mathrm{dw})\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1} \tag{48}$$

$$\tag{49}$$

$A$ の歪みに対する微分を求める。

$$
\begin{aligned}
dA(\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{p}_i) &= \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial A}{\partial H_{\alpha\beta}} dH_{\alpha\beta} && (50) \\
&= \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial A}{\partial H_{\alpha\beta}} dH^T_{\beta\alpha} && (51) \\
&= \mathrm{Tr}\left(\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}} \mathrm{dH}^T\right) && (52) \\
&= \mathrm{Tr}\left(\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}} \left(\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}(\mathrm{de} + \mathrm{dw})\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\right)\right) && (53) \\
&= \mathrm{Tr}\left(\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}} \mathrm{H}_0^T(\mathrm{de} + \mathrm{dw})\right) && (54) \\
&= \sum_{\alpha\beta}\left(\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}} \mathrm{H}_0^T\right)_{\alpha\beta}(\mathrm{de} + \mathrm{dw})^T_{\alpha\beta} && (55) \\
&= \sum_{\alpha\beta}\left(\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}} \mathrm{H}_0^T\right)_{\alpha\beta}(\mathrm{de} - \mathrm{dw})_{\alpha\beta} && (56) \\
& && (57)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
dA(\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{p}_i) &= \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial A}{\partial H_{\alpha\beta}} dH_{\alpha\beta} && (58) \\
&= \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial A}{\partial H^T_{\beta\alpha}} dH_{\alpha\beta} && (59) \\
&= \mathrm{Tr}\left(\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}^{\mathrm{T}}} \mathrm{dH}\right) && (60) \\
&= \mathrm{Tr}\left(\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}^{\mathrm{T}}} \left(\mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}(\mathrm{de} - \mathrm{dw})\mathrm{H}_0\right)\right) && (61) \\
&= \mathrm{Tr}\left(\mathrm{H}_0\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}^{\mathrm{T}}}\mathrm{H}^{-T}\mathrm{H}_0^T(\mathrm{de} - \mathrm{dw})\right) && (62) \\
&= \sum_{\alpha\beta}\left(\mathrm{H}_0\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}^{\mathrm{T}}}\mathrm{H}^{-T}\mathrm{H}_0^T\right)_{\alpha\beta}(\mathrm{de} - \mathrm{dw})_{\beta\alpha} && (63) \\
&= \sum_{\alpha\beta}\left(\mathrm{H}_0\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}^{\mathrm{T}}}\mathrm{H}^{-T}\mathrm{H}_0^T\right)_{\alpha\beta}(\mathrm{de} + \mathrm{dw})_{\alpha\beta} && (64) \\
& && (65)
\end{aligned}
$$

$$
\mathrm{dA} = \sum_{\alpha\beta}\left(\frac{1}{2}\left(\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}}\mathrm{H}_0^T + \mathrm{H}_0\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}^{\mathrm{T}}}\mathrm{H}^{-T}\mathrm{H}_0^T\right)_{\alpha\beta}\mathrm{de}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\left(\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}}\mathrm{H}_0^T - \mathrm{H}_0\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}^{\mathrm{T}}}\mathrm{H}^{-T}\mathrm{H}_0^T\right)_{\alpha\beta}\mathrm{dw}_{\alpha\beta}\right) \tag{66}
$$

$$
\frac{\mathrm{dA}}{\mathrm{de}} = \frac{1}{2}\left(\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}}\mathrm{H}_0^T + \mathrm{H}_0\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}^{\mathrm{T}}}\mathrm{H}^{-T}\mathrm{H}_0^T\right) \tag{67}
$$

$$
\frac{\partial A}{\partial e_{\alpha\sigma}} = \frac{1}{2}\sum_i\sum_{\beta\gamma}\left(\left(\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\right)_{\alpha\beta}\left\{\frac{\partial \mathrm{A}}{\partial q_{i\beta}}\left(\mathrm{H}^{-1}q_i\right)_\gamma - p_{i\beta}\left(H^{-1}\frac{\partial \mathrm{A}}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)_\gamma\right\}\mathrm{H}_{0\gamma\sigma}^T\right. \tag{68}
$$

$$
\left. + \mathrm{H}_{0\alpha\beta}\left\{\left(\mathrm{H}^{-1}q_i\right)_\beta\frac{\partial \mathrm{A}}{\partial q_{i\gamma}} - \left(H^{-1}\frac{\partial \mathrm{A}}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)_\beta p_{i\gamma}\right\}\left(\mathrm{H}^{-T}\mathrm{H}_0^T\right)_{\gamma\sigma}\right) \tag{69}
$$

$$
\tag{70}
$$

$$
\frac{\partial \mathrm{A}(\{\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i\})}{\partial H_{\beta\gamma}} = \sum_i\left\{\frac{\partial \mathrm{A}(\{\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i\})}{\partial q_{i\beta}}\left(\mathrm{H}^{-1}q_i\right)_\gamma - p_{i\beta}\left(H^{-1}\frac{\partial \mathrm{A}(\{\boldsymbol{q}_i,\boldsymbol{p}_i\})}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)_\gamma\right\} \tag{71}
$$

$$
\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}} = \sum_i\left\{\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{q}_i}\otimes\left(\mathrm{H}^{-1}\boldsymbol{q}_i\right) - \boldsymbol{p}_i\otimes\left(\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)\right\} \tag{72}
$$

$$
\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}^T} = \sum_i\left\{\left(\mathrm{H}^{-1}\boldsymbol{q}_i\right)\otimes\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{q}_i} - \left(\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)\otimes\boldsymbol{p}_i\right\} \tag{73}
$$

$$
\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}} + \frac{\partial A}{\partial \mathrm{H}^T}\mathrm{H}^{-T} = \mathrm{H}^{-1}\sum_i\left\{\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{q}_i}\otimes\left(\mathrm{H}^{-1}\boldsymbol{q}_i\right) - \boldsymbol{p}_i\otimes\left(\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)\right\} \tag{74}
$$

$$
+ \sum_i\left\{\left(\mathrm{H}^{-1}\boldsymbol{q}_i\right)\otimes\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{q}_i} - \left(\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)\otimes\boldsymbol{p}_i\right\}\mathrm{H}^{-T} \tag{75}
$$

$$
= \sum_i\left\{H^{-1}\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{q}_i}\otimes H^{-1}\boldsymbol{q}_i - H^{-1}\boldsymbol{p}_i\otimes\left(\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)\right. \tag{76}
$$

$$
\left. + \left(\mathrm{H}^{-1}\boldsymbol{q}_i\right)\otimes\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{q}_i}\mathrm{H}^{-T} - \left(\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)\otimes\boldsymbol{p}_i\mathrm{H}^{-T}\right\} \tag{77}
$$

$$
= \sum_i\left\{H^{-1}\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{q}_i}\otimes\left(\boldsymbol{q}_iH^{-T}\right) - \left(H^{-1}\boldsymbol{p}_i\right)\otimes\left(\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i}\mathrm{H}^{-T}\right)\right. \tag{78}
$$

$$
\left. + \left(\mathrm{H}^{-1}\boldsymbol{q}_i\right)\otimes\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{q}_i}\mathrm{H}^{-T} - \left(\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)\otimes\left(\boldsymbol{p}_i\mathrm{H}^{-T}\right)\right\} \tag{79}
$$

$$
= \sum_i\mathrm{H}^{-1}\left\{\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{q}_i}\otimes\boldsymbol{q}_i + \boldsymbol{q}_i\otimes\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{q}_i} - \boldsymbol{p}_i\otimes\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i}\otimes\boldsymbol{p}_i\right\}\mathrm{H}^{-T} \tag{80}
$$

$$
:= \mathrm{H}^{-1}(\hat{D}A)\mathrm{H}^{-T} \tag{81}
$$

ここで、$\boldsymbol{p}$、$\boldsymbol{q}$ による微分をまとめた演算子 $\hat{D}$ を定義した。これで、スカラー関数 $A$ の歪み $\boldsymbol{e}$ による微分が得られた。

## 3.2 ハミルトニアンの微分

ハミルトニアン $\mathcal{H}$ の $\boldsymbol{q}$、$\boldsymbol{p}$、H による微分は上式の $A$ に H を入れて求められる。

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{i\alpha}} = \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}}\left(\sum_j \sum_\beta \frac{p_{j\beta}^2}{2m_j} + V\left(\{\boldsymbol{q}_j\}\right)\right) = \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} V\left(\{\boldsymbol{q}_j\}\right) := V_{i\alpha} \tag{82}$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{i\alpha}} = \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}}\left(\sum_j \sum_\beta \frac{p_{j\beta}^2}{2m_j} + V\left(\{\boldsymbol{q}_j\}\right)\right) = \frac{p_{i\alpha}}{m_i} \tag{83}$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{q}_i} = \boldsymbol{V}_i, \qquad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{p}_i} = \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i} \tag{84}$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H_{\alpha\beta}} = \sum_i \left\{ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{i\alpha}} \left(\mathrm{H}^{-1} q_i\right)_\beta - p_{i\alpha}\left(H^{-1}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)_\beta \right\} \tag{85}$$

$$= \sum_i \left\{ V_{i\alpha} \left(\mathrm{H}^{-1} q_i\right)_\beta - p_{i\alpha}\left(H^{-1}\frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}\right)_\beta \right\} \tag{86}$$

$$= \sum_i \left\{ V_{i\alpha} \left(\mathrm{H}^{-1} q_i\right)_\beta - p_{i\alpha}\left(\frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i} H^{-T}\right)_\beta \right\} \tag{87}$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathrm{H}} = \sum_i \left\{ \boldsymbol{V}_i \otimes \left(\mathrm{H}^{-1} \boldsymbol{q}_i\right) - \boldsymbol{p}_i \otimes \left(H^{-1}\frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}\right) \right\} \tag{88}$$

## 3.3 期待値の微分

分配関数 $Z$ の微分は以下となる。

$$Z = \int d\boldsymbol{q}^{3N} d\boldsymbol{p}^{3N} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right) \tag{89}$$

$$\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial H_{\alpha\beta}} = -\frac{1}{k_B T}\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H_{\alpha\beta}} \right\rangle \tag{90}$$

これを使って、関数 $A$ の期待値の H、$\boldsymbol{e}$ による微分を求める。

$$\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial H_{\alpha\beta}} = \frac{\partial}{\partial H_{\alpha\beta}} \frac{1}{Z} \int d\boldsymbol{q} d\boldsymbol{p} A \exp(-\mathcal{H}/k_B T) \tag{91}$$

$$= -\frac{1}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial H_{\alpha\beta}} \int d\boldsymbol{q} d\boldsymbol{p} A \exp(-\mathcal{H}/k_B T) + \frac{1}{Z}\int d\boldsymbol{q} d\boldsymbol{p} \frac{\partial A}{\partial H_{\alpha\beta}} \exp(-\mathcal{H}/k_B T) \tag{92}$$

$$+ \frac{1}{Z}\int d\boldsymbol{q} d\boldsymbol{p} A \frac{\partial}{\partial H_{\alpha\beta}} \exp(-\mathcal{H}/k_B T) \tag{93}$$

$$= -\frac{1}{Z}\left(-\frac{1}{k_B T}\right)\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H_{\alpha\beta}} \right\rangle \langle A \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial H_{\alpha\beta}} \right\rangle - \frac{1}{Z}\frac{1}{k_B T}\left\langle A \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H_{\alpha\beta}} \right\rangle \tag{94}$$

$$= \left\langle \frac{\partial A}{\partial H_{\alpha\beta}} \right\rangle - \frac{1}{k_B T}\left(\left\langle A \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H_{\alpha\beta}} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H_{\alpha\beta}} \right\rangle \langle A \rangle\right) \tag{95}$$

$$= \left\langle \frac{\partial A}{\partial H_{\alpha\beta}} \right\rangle - \frac{1}{k_B T}\left(\left\langle A \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H_{\alpha\beta}} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H_{\alpha\beta}} \right\rangle \langle A \rangle\right) \tag{96}$$

$$\frac{\partial\langle A\rangle}{\partial H_{\alpha\beta}} = \left\langle\frac{\partial A}{\partial H_{\alpha\beta}}\right\rangle - \frac{1}{k_B T}\left(\left\langle A\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial H_{\alpha\beta}}\right\rangle + \left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial H_{\alpha\beta}}\right\rangle\langle A\rangle\right) \tag{97}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\left\langle A\right\rangle}{\partial e_{\alpha\beta}} &= \frac{1}{2}\left(\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial\left\langle A\right\rangle}{\partial\mathrm{H}}\mathrm{H}_0^T + \mathrm{H}_0\frac{\partial\left\langle A\right\rangle}{\partial\mathrm{H}^T}\mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}\right)_{\alpha\beta} && (98)\\
&= \frac{1}{2}\mathrm{H}_0\left(\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial\left\langle A\right\rangle}{\partial\mathrm{H}} + \frac{\partial\left\langle A\right\rangle}{\partial\mathrm{H}^T}\mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\right)\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}} && (99)\\
&= \frac{1}{2}\mathrm{H}_0\left[\mathrm{H}^{-1}\left\{\left\langle\frac{\partial A}{\partial\mathrm{H}}\right\rangle - \frac{1}{k_B T}\left(\left\langle A\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathrm{H}}\right\rangle + \left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathrm{H}}\right\rangle\langle A\rangle\right)\right\}\right. && (100)\\
&\left.+\left\{\left\langle\frac{\partial A}{\partial\mathrm{H}^T}\right\rangle - \frac{1}{k_B T}\left(\left\langle A\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathrm{H}^T}\right\rangle + \left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathrm{H}^T}\right\rangle\langle A\rangle\right)\right\}\mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\right]\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}} && (101)\\
& && (102)
\end{aligned}$$

## 4 ストレステンソルの表式

ストレステンソルは Helmholtz 自由エネルギーの歪み微分として定義される。

$$\begin{aligned}
F &= -k_B T\ln Z && (103)\\
\Omega\, t_{\alpha\beta} &:= -\Omega\frac{\partial F}{\partial e_{\alpha\beta}} && (104)\\
&= k_B T Z^{-1}\frac{\partial Z}{\partial e_{\alpha\beta}} && (105)\\
&= \frac{1}{2}k_B T Z^{-1}\left(\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\frac{\partial Z}{\partial\mathrm{H}}\mathrm{H}_0^T + \mathrm{H}_0\frac{\partial Z}{\partial\mathrm{H}^T}\mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}\right)_{\alpha\beta} && (106)\\
&= \frac{1}{2}k_B T\left\{\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\left(-\frac{1}{k_B T}\left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathrm{H}}\right\rangle\right)\mathrm{H}_0^T + \mathrm{H}_0\left(-\frac{1}{k_B T}\left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathrm{H}^T}\right\rangle\right)\mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}\right\}_{\alpha\beta} && (107)\\
&= -\frac{1}{2}\sum_i\left\{\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\left\langle\boldsymbol{V}_i\otimes(\mathrm{H}^{-1}\boldsymbol{q}_i) - \boldsymbol{p}_i\otimes\left(\mathrm{H}^{-1}\frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}\right)\right\rangle\mathrm{H}_0^T\right. && (108)\\
&\left.+\,\mathrm{H}_0\left\langle(\mathrm{H}^{-1}\boldsymbol{q}_i)\otimes\boldsymbol{V}_i - \left(\mathrm{H}^{-1}\frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}\right)\otimes\boldsymbol{p}_i\right\rangle\mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}\right\}_{\alpha\beta} && (109)\\
&= -\frac{1}{2}\sum_i\left\{\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\left\langle\boldsymbol{q}_i\otimes\boldsymbol{V}_i\right\rangle\mathrm{H}^{-T}\mathrm{H}_0^T - \mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\left\langle\boldsymbol{p}_i\otimes\frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}\right\rangle\mathrm{H}^{-T}\mathrm{H}_0^T\right. && (110)\\
&\left.+\,\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\left\langle\boldsymbol{V}_i\otimes\boldsymbol{q}_i\right\rangle\mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}} - \mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\left\langle\frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}\otimes\boldsymbol{p}_i\right\rangle\mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}\right\}_{\alpha\beta} && (111)\\
&= -\frac{1}{2}\sum_i\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\left\{\left\langle\boldsymbol{q}_i\otimes\boldsymbol{V}_i\right\rangle + \left\langle\boldsymbol{V}_i\otimes\boldsymbol{q}_i\right\rangle - \left\langle\boldsymbol{p}_i\otimes\frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}\right\rangle - \left\langle\frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}\otimes\boldsymbol{p}_i\right\rangle\right\}\mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}} && (112)\\
&:= -\frac{1}{2}\left\langle\hat{D}'\mathcal{H}\right\rangle && (113)\\
&:= \Omega\left\langle t_{\alpha\beta}\right\rangle && (114)
\end{aligned}$$

ここで、微視的なストレステンソル $\hat{t}$、$p$、$q$ の微分を表す演算子 $\hat{D}$ を $\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}$、$\mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}$ を両側にかけた演算子 $\hat{D}'$ を定義した。

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathrm{H}} = \sum_i \left\{ \boldsymbol{V}_i \otimes \left(\mathrm{H}^{-1}\boldsymbol{q}_i\right) - \boldsymbol{p}_i \otimes \left(\mathrm{H}^{-1}\frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}\right)\right\} \tag{115}$$

# 5 弾性定数

弾性定数はストレステンソルの歪み微分として定義される。

$$\begin{aligned}
C_{\alpha\beta\gamma\sigma} &= -\frac{\partial \left\langle t_{\alpha\beta}\right\rangle}{\partial e_{\gamma\sigma}} && (116)\\
&= -\frac{\partial}{\partial e}\left(-\frac{1}{2\Omega}\left\langle \hat{D}'\mathcal{H}\right\rangle\right) && (117)\\
&= -\left\langle \hat{D}'_{\gamma\sigma}\hat{t}_{\alpha\beta}\right\rangle + \frac{2\Omega}{k_BT}\left(\left\langle \hat{t}_{\alpha\beta}\hat{t}_{\gamma\sigma}\right\rangle - \left\langle \hat{t}_{\alpha\beta}\right\rangle\left\langle \hat{t}_{\sigma\gamma}\right\rangle\right) && (118)\\
&= \frac{1}{\Omega}\left\langle \hat{D}'_{\gamma\sigma}\left(\hat{D}'_{\alpha\beta}\mathcal{H}\right)\right\rangle + \frac{2\Omega}{k_BT}\delta\left(\hat{t}_{\alpha\beta}\hat{t}_{\gamma\sigma}\right) && (119)
\end{aligned}$$

ここで、$\delta(t_{\alpha\beta}t_{\gamma\sigma})$ はストレスゆらぎを表す。したがって、弾性定数はストレスゆらぎと $\hat{D}'(\hat{D}')\mathcal{H}$ から求められる。弾性定数は歪みがゼロの場合の微分なので、$e \to 0$ の極限をとる。このとき、$\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1} \to \mathrm{H}_0\mathrm{H}_0^{-1} = I$ となる。($I$ は $3\times 3$ の単位行列)

$$\begin{aligned}
C_{\alpha\beta\gamma\sigma}\Big|_{e=0} &= \frac{2\Omega}{k_BT}\delta_{\hat{t}_{\alpha\beta}\hat{t}_{\gamma\sigma}} + \frac{1}{\Omega}\hat{S}_{\alpha\beta\gamma\sigma}\left\langle \sum_{i,j} q_{i\gamma}V_{j\alpha,i\sigma}q_{j\beta} + \sum_i q_{i\gamma}V_{i\alpha}\delta_{\beta\sigma} + \sum_i \frac{2}{m_i}p_{i\gamma}p_{i\beta}\delta_{\alpha\sigma}\right\rangle && (120)\\
&= \frac{2\Omega}{k_BT}\delta(\hat{t}_{\alpha\beta}\hat{t}_{\gamma\sigma}) + \frac{1}{\Omega}\hat{S}_{\alpha\beta\gamma\sigma}\left\{\sum_i 2\delta_{\alpha\sigma}\delta_{\gamma\beta}k_BT + \left\langle \sum_{ij} q_{i\gamma}V_{j\alpha,i\sigma}q_{j\beta}\right\rangle + \left\langle \sum_i q_{i\gamma}V_{i\alpha}\delta_{\beta\sigma}\right\rangle\right\} && (121)\\
&= \frac{2\Omega}{k_BT}\delta(\hat{t}_{\alpha\beta}\hat{t}_{\gamma\sigma}) + \frac{4Nk_BT}{\Omega}\left(\delta_{\alpha\sigma}\delta_{\beta\gamma} + \delta_{\beta\sigma}\delta_{\alpha\gamma}\right) && (122)\\
&+ \frac{1}{\Omega}\hat{S}_{\alpha\beta}\hat{S}_{\gamma\sigma}\left\{\left\langle \sum_{ij} q_{i\gamma}V_{j\alpha,i\sigma}q_{j\beta}\right\rangle + \left\langle \sum_i q_{i\gamma}V_{i\alpha}\right\rangle\delta_{\beta\sigma}\right\} && (123)\\
& && (124)
\end{aligned}$$

ここで、運動量の項はガウス積分なので計算できて、自由度あたりのエネルギ-$k_BT$ となっている。

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{1}{m_i}p_{i\gamma}p_{i\beta}\right\rangle &= \frac{1}{m_i}\frac{1}{Z}\int d\boldsymbol{q}^{3N}d\boldsymbol{p}^{3N}p_{i\gamma}p_{i\beta}\exp\left(-\frac{1}{k_BT}\left(\sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} + V\left(\{\boldsymbol{q_j}\}\right)\right)\right) && (125)\\
&= \delta_{\gamma\beta}\frac{1}{m_i}\frac{\sqrt{\pi}/2(2m_ik_BT)^{3/2}}{\sqrt{\pi}(2m_ik_BT)^{1/2}} && (126)\\
&= \delta_{\gamma\beta}k_BT && (127)
\end{aligned}$$

## 6 弾性定数における微分の項の計算

弾性定数の中に現れる微分項を計算する。

$$C_{\alpha\beta\gamma\sigma} = -\frac{\partial \left\langle t_{\alpha\beta} \right\rangle}{\partial e_{\gamma\sigma}} \tag{128}$$

$$= -\mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}\left\{\left\langle \hat{D}_{\gamma\sigma} t_{\alpha\beta}\right\rangle - \frac{1}{k_B T}\left(\left\langle t_{\alpha\beta}\hat{D}_{\gamma\sigma}\mathcal{H}\right\rangle - \left\langle t_{\alpha\beta}\right\rangle \left\langle \hat{D}_{\gamma\sigma}\mathcal{H}\right\rangle\right)\right\} \tag{129}$$

$$= -\left\langle \hat{D}'_{\gamma\sigma} t_{\alpha\beta}\right\rangle + \frac{2\Omega}{k_B T}\left(\left\langle t_{\alpha\beta} t_{\gamma\sigma}\right\rangle - \left\langle t_{\alpha\beta}\right\rangle \left\langle t_{\gamma\sigma}\right\rangle\right) \tag{130}$$

$$\hat{D}'\mathcal{H} = \mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}(\hat{D}'\mathcal{H})\mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}} \tag{131}$$

$$\hat{D}\mathcal{H} = \sum_i \left\{\boldsymbol{q}_i \otimes \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{q}_i} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{q}_i} - \boldsymbol{p}_i \otimes \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{p}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{p}_i} \otimes \boldsymbol{p}_i\right\} \tag{132}$$

$$= \sum_i \left\{\boldsymbol{q}_i \otimes \boldsymbol{V}_i + \boldsymbol{V}_i \otimes \boldsymbol{q}_i - \frac{2}{m_i}\boldsymbol{p}_i \otimes \boldsymbol{p}_i\right\} \tag{133}$$

$$= \sum_i S\left\{\boldsymbol{q}_i \otimes \boldsymbol{V}_i - \frac{1}{m_i}\boldsymbol{p}_i \otimes \boldsymbol{p}_i\right\} \tag{134}$$

ここで、座標の符号 $\alpha$、$\beta$ の置換について和をとる演算子 $S_{\alpha\beta}$ を定義する。

$$S_{\alpha\beta}E_{\alpha\beta} = E_{\alpha\beta} + E_{\beta\alpha} \tag{135}$$

また、$U := \mathrm{H}_0\mathrm{H}^{-1}$、$U^T = \mathrm{H}^{-\mathrm{T}}\mathrm{H}_0^{\mathrm{T}}$ を定義する。

$$\hat{D} = \sum_i S\left\{\boldsymbol{q}_i \otimes \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}_i} - \boldsymbol{p}_i \otimes \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right\} \tag{136}$$

$$\hat{D}'(\hat{D}'\mathcal{H}) = U\sum_i S\left\{\boldsymbol{q}_i \otimes \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}_i} - \boldsymbol{p}_i \otimes \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right\}\left(\tilde{U}\sum_j \tilde{S}\left\{\boldsymbol{q}_j \tilde{\otimes} \boldsymbol{V}_j - \frac{1}{m_j}\boldsymbol{p}_j \tilde{\otimes} \boldsymbol{p}_j\right\}\tilde{U}^T\right)U^T \tag{137}$$

$$= \sum_i\sum_j US\left[\boldsymbol{q}_i \otimes \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}_i}\left(\tilde{U}\tilde{S}\boldsymbol{q}_j \tilde{\otimes} \boldsymbol{V}_j \tilde{U}^T\right) + \boldsymbol{p}_i \otimes \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}\left(\tilde{U}\tilde{S}\frac{1}{m_j}\boldsymbol{p}_j \tilde{\otimes} \boldsymbol{p}_j \tilde{U}^T\right)\right]U^T \tag{138}$$

$$= \sum_i\sum_j US\left[\boldsymbol{q}_i \otimes \tilde{U}\tilde{S}\left(\frac{\partial \boldsymbol{q}_j}{\partial \boldsymbol{q}_i}\tilde{\otimes}\boldsymbol{V}_j + \boldsymbol{q}_j \tilde{\otimes} \mathrm{V}_{ij}\right)\tilde{U}^T\right. \tag{139}$$

$$\left. + \boldsymbol{p}_i \otimes \frac{1}{m_j}\tilde{U}\tilde{S}\left(\frac{\partial \boldsymbol{p}_j}{\partial \boldsymbol{p}_i}\tilde{\otimes}\boldsymbol{p}_j + \boldsymbol{p}_j \tilde{\otimes}\frac{\partial \boldsymbol{p}_j}{\partial \boldsymbol{p}_i}\tilde{U}^T\right)\right]U^T \tag{140}$$

$$= \sum_i\sum_j US\left[\boldsymbol{q}_i \otimes \tilde{U}\left(\frac{\partial \boldsymbol{q}_j}{\partial \boldsymbol{q}_i}\tilde{\otimes}\boldsymbol{V}_j + \boldsymbol{V}_j\tilde{\otimes}\frac{\partial \boldsymbol{q}_j}{\partial \boldsymbol{q}_i} + \boldsymbol{q}_j \tilde{\otimes} \mathrm{V}_{ij} + \mathrm{V}_{ij}\tilde{\otimes}\boldsymbol{q}_j\right)\tilde{U}^T\right. \tag{141}$$

$$\left. + \boldsymbol{p}_i \otimes \frac{1}{m_j}\tilde{U}\left(\frac{\partial \boldsymbol{p}_j}{\partial \boldsymbol{p}_i}\tilde{\otimes}\boldsymbol{p}_j + \boldsymbol{p}_j\tilde{\otimes}\frac{\partial \boldsymbol{p}_j}{\partial \boldsymbol{p}_i} + \boldsymbol{p}_j\tilde{\otimes}\frac{\partial \boldsymbol{p}_j}{\partial \boldsymbol{p}_i} + \frac{\partial \boldsymbol{p}_j}{\partial \boldsymbol{p}_i}\tilde{\otimes}\boldsymbol{p}_j\right)\tilde{U}^T\right]U^T \tag{142}$$

$$= \sum_i\sum_j US\left[\boldsymbol{q}_i \otimes \left\{\left(\tilde{U}\frac{\partial \boldsymbol{q}_j}{\partial \boldsymbol{q}_i}\right)\tilde{\otimes}\left(\tilde{U}\boldsymbol{V}_j\right) + \left(\tilde{U}\boldsymbol{V}_j\right)\tilde{\otimes}\left(\tilde{U}\frac{\partial \boldsymbol{q}_j}{\partial \boldsymbol{q}_i}\right)\right.\right. \tag{143}$$

$$\left. + \left(\tilde{U}\boldsymbol{q}_j\right)\tilde{\otimes}\left(\tilde{U}\mathrm{V}_{ij}\right) + \left(\tilde{U}\mathrm{V}_{ij}\right)\tilde{\otimes}\left(\tilde{U}\boldsymbol{q}_j\right)\right\} \tag{144}$$

$$\left. + \boldsymbol{p}_i \otimes \frac{2}{m_j}\tilde{U}\left(\frac{\partial \boldsymbol{p}_j}{\partial \boldsymbol{p}_i}\tilde{\otimes}\boldsymbol{p}_j + \boldsymbol{p}_j\tilde{\otimes}\frac{\partial \boldsymbol{p}_j}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)\tilde{U}^T\right]U^T \tag{145}$$

$$= \sum_i\sum_j US\tilde{S}\left[\boldsymbol{q}_i \otimes \left(\tilde{U}\frac{\partial \boldsymbol{q}_j}{\partial \boldsymbol{q}_i}\right)\tilde{\otimes}\left(\tilde{U}\boldsymbol{V}_j\right)\right. \tag{146}$$

$$+ \boldsymbol{q}_i \otimes \left(\tilde{U}\boldsymbol{q}_j\right)\tilde{\otimes}\left(\tilde{U}\mathrm{V}_{ij}\right) \tag{147}$$

$$\left. + \frac{2}{m_j}\boldsymbol{p}_i \otimes \left(\tilde{U}\frac{\partial \boldsymbol{p}_j}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)\tilde{\otimes}\left(\tilde{U}\boldsymbol{p}_j\right)\right]U^T \tag{148}$$

弾性定数は次式となる。

$$C_{\alpha\beta\gamma\sigma} = \frac{2\Omega}{k_BT}\delta(\hat{t}_{\alpha\beta}\hat{t}_{\gamma\sigma}) + \frac{1}{\Omega}\left\langle \hat{D}'_{\gamma\beta}(\hat{D}'_{\alpha\beta}\mathcal{H})\right\rangle\Big|_{e=0} \tag{149}$$

$$= \frac{2\Omega}{k_BT}\delta(\hat{t}_{\alpha\beta}\hat{t}_{\gamma\sigma}) + \frac{1}{\Omega}S_{\gamma\sigma}S_{\alpha\beta}\left\langle\sum_i\sum_j q_{i\gamma}q_{j\alpha}\mathrm{V}_{i\sigma j\beta} + \delta_{\alpha\sigma}\sum_i q_{i\gamma}V_{i\beta} + \delta_{\sigma\alpha}\sum_i\frac{2}{m_i}p_{i\gamma}p_{i\beta}\right\rangle \tag{150}$$

$$= \frac{2\Omega}{k_BT}\delta(\hat{t}_{\alpha\beta}\hat{t}_{\gamma\sigma}) + \frac{2Nk_BT}{\Omega}\left(\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\gamma\beta} + \delta_{\sigma\beta}\delta_{\gamma\alpha}\right) + \frac{1}{\Omega}S_{\gamma\sigma}S_{\alpha\beta}\left\langle\sum_i\sum_j q_{i\gamma}q_{j\alpha}\mathrm{V}_{i\sigma,j\beta} + \delta_{\alpha\sigma}\sum_i q_{i\gamma}V_{i\beta}\right\rangle \tag{151}$$

# 7 Appendix

行列とテンソル積の積。

$$(A(b \otimes c))_{ik} = \sum_j A_{ij} b_j c_k = (Ab)_i c_k = (bA^T)_i c_k \tag{152}$$

$$= ((Ab) \otimes c)_{ik} \tag{153}$$

$$= \left((bA^T) \otimes c\right)_{ik} \tag{154}$$

$$((a \otimes b)C)_{ik} = \sum_j a_i b_j C_{jk} \tag{155}$$

$$= (a \otimes (bC))_{ik} \tag{156}$$

$$= \left(a \otimes \left(C^T b\right)\right)_{ik} \tag{157}$$

格子行列 H の逆行列は逆格子ベクトル。

$$\mathrm{H}^{-1} = \frac{1}{2\pi} \begin{pmatrix} \boldsymbol{b}_1^T \\ \boldsymbol{b}_2^T \\ \boldsymbol{b}_3^T \end{pmatrix} = \frac{1}{2\pi} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} \tag{158}$$

$$\tag{159}$$

# 参考文献


[1] J F Lutsko. Generalized expressions for the calculation of elastic constants by computer simulation. *Journal of Applied Physics*, Vol. 65, No. 8, pp. 2991–2997, 1989.

[2] John R Ray and A Rahman. Statistical ensembles and molecular dynamics studies of anisotropic solids. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 80, No. 9, pp. 4423–4428, 1984.

[3] John R Ray and HW Graben. Direct calculation of fluctuation formulae in the microcanonical ensemble. *Molecular Physics*, Vol. 43, No. 6, pp. 1293–1297, 1981.

[4] John R Ray. Fluctuations and thermodynamic properties of anisotropic solids. *Journal of Applied Physics*, Vol. 53, No. 9, pp. 6441–6443, 1982.