確率論的ダイナミクスと熱浴

2024 年 9 月 13 日

目次

[1,2] が参考になる．

1 Fokker-Planck 方程式

1.1 Kramers-Moyal 方程式

確率分布 $P(x,t)$ についてのマスター方程式は

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x'\ W(x|x')P(x',t) - \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x'\ W(x'|x)P(x,t) \tag{1.1}$$

ただし，$W(x|x')$ は単位時間における x' から x への遷移確率である．ここで，以下の変数変換をする．

$$h \equiv x - x',\ x' = x - h,\ \mathrm{d}x' = -\mathrm{d}h \tag{1.2}$$

また，x' から $x' + h$ への遷移確率は $W(x',h)$ とする．これを用いればマスター方程式は

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ W(x-h,h)P(x-h,t) - \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ W(x,-h)P(x,t) \tag{1.3}$$

右辺第一項を x についてテイラー展開して 2 次の項まで取れば，

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ W(x-h,h)P(x-h,t) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ W(x,h)P(x,t) - \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ h\frac{\partial}{\partial x}\{W(x,h)P(x,t)\} \\ &\quad + \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ \frac{h^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\{W(x,h)P(x,t)\}\end{aligned} \tag{1.4}$$

従って，マスター方程式は

$$\begin{aligned}\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ W(x,h)P(x,t) - \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ h\frac{\partial}{\partial x}\{W(x,h)P(x,t)\} \\ &\quad + \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ \frac{h^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\{W(x,h)P(x,t)\} - \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ W(x,-h)P(x,t)\end{aligned} \tag{1.5}$$

右辺第一項と第四項はキャンセルするから，結局，

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ h\frac{\partial}{\partial x}\{W(x,h)P(x,t)\} + \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ \frac{h^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\{W(x,h)P(x,t)\} \tag{1.6}$$

ここで

$$a_1(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ hW(x,h) \tag{1.7}$$

$$a_2(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}h\ h^2W(x,h) \tag{1.8}$$

とおけば,

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\{a_1(x)P(x,t)\} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\{a_2(x)P(x,t)\} \tag{1.9}$$

この式を Fokker-Planck 方程式という．$a_1(x)$, $a_2(x)$ について考えると，これらの定義から,

$$a_1(x) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\langle x(\Delta t) - x(0) \rangle_{x(0)}}{\Delta t} \tag{1.10}$$

$$a_2(x) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\left\langle \{x(\Delta t) - x(0)\}^2 \right\rangle_{x(0)}}{\Delta t} \tag{1.11}$$

ただし，$\langle \cdots \rangle_{x(0)}$ は x の初期値が $x(0)$ であるという条件付きでの平均値である.

1.2 Smoluchowski 方程式

外力 $F(x)$ ありの Langevin 方程式は

$$m\frac{\mathrm{d}v(t)}{\mathrm{d}t} = -\zeta v(t) + F(x) + R(t) \tag{1.12}$$

ここで $\frac{\mathrm{d}v(t)}{\mathrm{d}t} \simeq 0$ であるような極限 (慣性項ゼロの極限) を考えれば,

$$v(t) = \frac{1}{\zeta}\{F(x) + R(t)\} \tag{1.13}$$

故に,

$$a_1(x) = \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t\ \langle v(t)\rangle_{x(0)} = \frac{1}{\zeta}\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t\ \langle F(x)\rangle_{x(0)} \tag{1.14}$$

故に，$F(x)$ が x に対して，滑らかに変化するとすれば，$\Delta t \to 0$ の極限で $\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t\ \langle F(x)\rangle_{x(0)} = F(x)\Delta t$ であるから,

$$a_1(x) = \frac{F(x)}{\zeta} \tag{1.15}$$

と求まる．$a_2(x)$ については,

$$\begin{aligned}
a_2(x) &= \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t'\ \langle v(t)v(t')\rangle_{x(0)} \\
&= \frac{1}{\zeta^2}\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t'\ \left\langle F^2(x) + 2F(x)R(t) + R(t)R(t')\right\rangle_{x(0)}
\end{aligned} \tag{1.16}$$

ランダム力の定義と揺動散逸定理と Einstein の関係式から,

$$\langle F(x)R(t)\rangle_{x(0)} = 0 \tag{1.17}$$

$$\langle R(t)R(t')\rangle_{x(0)} = 2\zeta k_{\mathrm{B}}T\delta(t-t') = 2\zeta^2 D\delta(t-t') \tag{1.18}$$

これを用いれば,

$$\begin{aligned}
&\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t'\ \langle R(t)R(t')\rangle_{x(0)} \\
&= \int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t\int_{t-\Delta t}^{t}\mathrm{d}\tau\ \langle R(\tau)R(0)\rangle_{x(0)} \qquad (\tau \equiv t-t') \\
&= \int_{-\Delta t}^{0}\mathrm{d}\tau\int_0^{\tau+\Delta t}\mathrm{d}t\ \langle R(\tau)R(0)\rangle_{x(0)} + \int_0^{\Delta t}\mathrm{d}\tau\int_\tau^{\Delta t}\mathrm{d}t\ \langle R(\tau)R(0)\rangle_{x(0)} \\
&= \int_{-\Delta t}^{0}\mathrm{d}\tau\ (\tau+\Delta t)\langle R(\tau)R(0)\rangle_{x(0)} + \int_0^{\Delta t}\mathrm{d}\tau\ (\Delta t-\tau)\langle R(\tau)R(0)\rangle_{x(0)} \\
&= \int_{-\Delta t}^{0}\mathrm{d}\tau\ (\tau+\Delta t)2\zeta^2 D\delta(\tau) + \int_0^{\Delta t}\mathrm{d}\tau\ (\Delta t-\tau)2\zeta^2 D\delta(\tau) \\
&= 2\zeta^2 D\Delta t
\end{aligned} \tag{1.19}$$

よって，

$$\alpha_2(x) = \frac{1}{\zeta^2} \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \bigl\{ F^2(x) \Delta t^2 + \zeta^2 D \Delta t \bigr\} = 2D \tag{1.20}$$

以上の結果を Fokker-Planck 方程式に代入すれば，Smoluchowski 方程式が得られる．

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{1}{\zeta} F(x) P(x,t) \right\} + D \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \{ P(x,t) \} \\ &= D \frac{\partial}{\partial x} \left[-\frac{1}{k_{\mathrm{B}} T} F(x) P(x,t) + \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \right] \end{aligned} \tag{1.21}$$

1.3 速度分布に対する Fokker-Planck 方程式

速度 v に対する Fokker-Planck 方程式を考える．速度の時間発展は外力なしの Langevin 方程式で与えられるとする．

$$\frac{\mathrm{d}v(t)}{\mathrm{d}t} = -\xi v(t) + \frac{R(t)}{m} \tag{1.22}$$

$$v(t) = v(0)\exp[-\xi t] + \frac{\exp[-\xi t]}{m}\int_0^t \mathrm{d}t' \ \exp[\xi t']\, R(t') \tag{1.23}$$

$$\begin{aligned} a_1(v) &= \lim_{\Delta t\to 0}\frac{\langle v(\Delta t) - v(0)\rangle_v}{\Delta t} \\ &= \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t} v\{\exp[-\xi t] - 1\} \\ &= -v\xi \end{aligned} \tag{1.24}$$

$$\begin{aligned} a_2(v) &= \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\left\langle \left\{ v(\exp[-\xi\Delta t]-1) + \frac{\exp[-\xi\Delta t]}{m}\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t' \ \exp[\xi t']\, R(t')\right\}^2 \right\rangle_{v(0)} \\ &= \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\left\{ v^2(\exp[-\xi\Delta t]-1)^2 \right. \\ &\qquad \left. + \frac{\exp[-2\xi\Delta t]}{m^2}\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t'\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t'' \ \exp[\xi(t'+t'')]\,\langle R(t')R(t'')\rangle \right\} \end{aligned} \tag{1.25}$$

第一項について，

$$\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t} v^2(\exp[-\xi\Delta t]-1)^2 = \lim_{\Delta t\to 0} -\xi^2 v^2 \Delta t = 0 \tag{1.26}$$

第二項の積分については，

$$\begin{aligned} &\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t'\int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t'' \ \exp[\xi(t'+t'')]\,\langle R(t')R(t'')\rangle \\ &= \int_0^{\Delta t}\mathrm{d}t'\int_{t-\Delta t}^{t}\mathrm{d}\tau \ \exp[\xi(2t'-\tau)]\,\langle R(\tau)R(0)\rangle \qquad (\tau \equiv t' - t'') \\ &= \int_{-\Delta t}^{0}\mathrm{d}\tau\int_0^{\tau+\Delta t}\mathrm{d}t' \ \exp[\xi(2t'-\tau)]\,\langle R(\tau)R(0)\rangle \\ &\quad + \int_0^{\Delta t}\mathrm{d}\tau\int_\tau^{\Delta t}\mathrm{d}t' \ \exp[\xi(2t'-\tau)]\,\langle R(\tau)R(0)\rangle \\ &= \int_{-\Delta t}^{0}\mathrm{d}\tau \ \frac{\zeta^2 D}{\xi}\{\exp[\xi(\tau+2\Delta t)] - \exp[-\xi\tau]\}\delta(\tau) \\ &\quad + \int_0^{\Delta t}\mathrm{d}\tau \ \frac{\zeta^2 D}{\xi}\{\exp[\xi(2\Delta t-\tau)] - \exp[\xi\tau]\}\,\langle R(\tau)R(0)\rangle \\ &= m^2\xi D\{\exp[2\xi\Delta t] - 1\} \end{aligned} \tag{1.27}$$

故に，$a_2(v)$ は

$$
\begin{aligned}
a_2(v) &= \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \xi D \{1 - \exp[-2\xi \Delta t]\} \\
&= 2\xi^2 D = \frac{2\xi k_{\mathrm{B}} T}{m}
\end{aligned}
\tag{1.28}
$$

これを Fokker-Planck 方程式に代入すれば,

$$
\frac{\partial P(v,t)}{\partial t} = \xi \frac{\partial}{\partial v}\{vP(v,t)\} + \frac{2\xi k_{\mathrm{B}} T}{m} \frac{\partial^2 P(v,t)}{\partial v^2} \tag{1.29}
$$

が得られる．

1.4 Kramers 方程式

速度 v と座標 x を同時に考える．マスター方程式は

$$\frac{\partial P(v,x,t)}{\partial t} = \iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ W(v-w,w;x-h,h)P(v-w,x-h,t) - \iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ W(v,-w;h,-h)P(v,x,t) \tag{1.30}$$

右辺第一項を 2 次までテイラー展開すれば,

$$\begin{aligned}
&\iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ W(v-w,w;x-h,h)P(v-w,x-h,t)\\
&= \iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ W(v,w;x,h)P(v,x,t)\\
&\quad - \iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ w\frac{\partial}{\partial v}\{W(v,w;v,h)P(v,x,t)\}\\
&\quad - \iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ h\frac{\partial}{\partial x}\{W(v,w;v,h)P(v,x,t)\}\\
&\quad + \iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ \frac{1}{2}w^2\frac{\partial^2}{\partial v^2}\{W(v,w;v,h)P(v,x,t)\}\\
&\quad + \iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ \frac{1}{2}h^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\{W(v,w;v,h)P(v,x,t)\}\\
&\quad + \iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ wh\frac{\partial^2}{\partial v\partial x}\{W(v,w;v,h)P(v,x,t)\}
\end{aligned} \tag{1.31}$$

これを用いればマスター方程式は

$$\begin{aligned}
\frac{\partial P(v,x,t)}{\partial t} &= -\iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ w\frac{\partial}{\partial v}\{W(v,w;x,h)P(v,x,t)\}\\
&\quad - \iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ h\frac{\partial}{\partial x}\{W(v,w;x,h)P(v,x,t)\}\\
&\quad + \iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ \frac{1}{2}w^2\frac{\partial^2}{\partial v^2}\{W(v,w;x,h)P(v,x,t)\}\\
&\quad + \iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ \frac{1}{2}h^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\{W(v,w;x,h)P(v,x,t)\}\\
&\quad + \iint \mathrm{d}w\mathrm{d}h\ wh\frac{\partial^2}{\partial v\partial x}\{W(v,w;x,h)P(v,x,t)\}
\end{aligned} \tag{1.32}$$

簡単のために以下のような記号を使う．

$$
\begin{aligned}
W_v(v,w;x) &\equiv \int \mathrm{d}h\ W(v,w;x,h) \\
W_x(x,h;v) &\equiv \int \mathrm{d}w\ W(v,w;x,h) \\
a_v(v,x) &\equiv \int \mathrm{d}w\ wW_v(v,w;x) = \int \mathrm{d}w \int \mathrm{d}h\ wW(v,w;x,h) = \lim_{\Delta t\to 0} \frac{\langle v(\Delta t)-v\rangle_{v,x}}{\Delta t} \\
a_x(v,x) &\equiv \int \mathrm{d}h\ hW_v(v,w;x) = \int \mathrm{d}w \int \mathrm{d}h\ hW(v,w;x,h) = \lim_{\Delta t\to 0} \frac{\langle x(\Delta t)-x\rangle_{v,x}}{\Delta t} \\
a_{vv}(v,x) &\equiv \int \mathrm{d}w\ w^2W_v(v,w;x) = \int \mathrm{d}w \int \mathrm{d}h\ w^2W(v,w;x,h) = \lim_{\Delta t\to 0} \frac{\left\langle \{v(\Delta t)-v\}^2\right\rangle_{v,x}}{\Delta t} \\
a_{xx}(v,x) &\equiv \int \mathrm{d}h\ h^2W_v(v,w;x) = \int \mathrm{d}w \int \mathrm{d}h\ h^2W(v,w;x,h) = \lim_{\Delta t\to 0} \frac{\left\langle \{x(\Delta t)-x\}^2\right\rangle_{v,x}}{\Delta t} \\
a_{vx}(v,x) &\equiv \int \mathrm{d}h \int \mathrm{d}w\ hwW(v,w;x,h:w) = \int \mathrm{d}w \int \mathrm{d}h\ hwW(v,w;x,h) \\
&= \lim_{\Delta t\to 0} \frac{\langle \{v(\Delta t)-v\}\{x(\Delta t)-x\}\rangle_{v,x}}{\Delta t}
\end{aligned}
\tag{1.33}
$$

最終的に，以下の速度と座標に関する Fokker-Planck 方程式が得られる．

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial P(v,x,t)}{\partial t} =& -\frac{\partial}{\partial v}\{a_v P(v,x,t)\} - \frac{\partial}{\partial x}\{a_x P(v,x,t)\} \\
&+ \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial v^2}\{a_{vv}P(v,x,t)\} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\{a_{xx}P(v,x,t)\} + \frac{\partial^2}{\partial v \partial x}\{a_{vx}P(v,x,t)\}
\end{aligned}
\tag{1.34}
$$

各係数について，Langevin 方程式を用いれば，

$$
a_x = \lim_{\Delta t\to 0} \frac{\langle x(\Delta t)-x\rangle_{v,x}}{\Delta t} = v \tag{1.35}
$$

$$
a_{xx} = \lim_{\Delta t\to 0} \frac{\left\langle \{x(\Delta t)-x\}^2\right\rangle_{v,x}}{\Delta t} = \lim_{\Delta t\to 0} \frac{v^2\{\Delta t\}^2}{\Delta t} = 0 \tag{1.36}
$$

$$
\tag{1.37}
$$

また，

$$
\begin{aligned}
&\langle \{v(\Delta t)-v\}\{x(\Delta t)-x\}\rangle \\
&= \left\langle \left\{ v(\exp[-\xi\Delta t]-1) + \frac{\exp[-\xi\Delta t]}{m}\int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \exp[\xi t']\, R(t') \right\} \right. \\
&\qquad \left. \times \left\{ \frac{v}{\xi}(1-\exp[-\xi\Delta t]) - \frac{1}{m\xi}\int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t'\ (1-\exp[-\xi(\Delta t - t')])R(t') \right\} \right\rangle \\
&= -\frac{v^2}{\xi}(1-\exp[-\xi\Delta t])^2 \\
&\qquad - \frac{\exp[-\xi\Delta t]}{m^2\xi}\int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t''\ \exp[\xi t']\,(1-\exp[-\xi(\Delta t - t'')])\,\langle R(t')R(t'')\rangle
\end{aligned}
\tag{1.38}
$$

第二項の積分については,

$$
\begin{aligned}
&\int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t'' \; (\exp[\xi t'] - \exp[-\xi(-t' + \Delta t - t'')]) \langle R(t') R(t'') \rangle \\
&= \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \int_{t'-\Delta t}^{t'} \mathrm{d}\tau \; (\exp[\xi t'] - \exp[-\xi(\Delta t - 2t' + \tau)]) \langle R(\tau) R(0) \rangle \qquad (\tau \equiv t' - t'') \\
&= \int_{-\Delta t}^{0} \mathrm{d}\tau \int_0^{\tau + \Delta t} \mathrm{d}t' \; (\exp[\xi t'] - \exp[-\xi(\Delta t - 2t' + \tau)]) \langle R(\tau) R(0) \rangle \\
&\quad + \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}\tau \int_\tau^{\Delta t} \mathrm{d}t' \; (\exp[\xi t'] - \exp[-\xi(\Delta t - 2t' + \tau)]) \langle R(\tau) R(0) \rangle \\
&= 2\Gamma \int_{-\Delta t}^{0} \mathrm{d}\tau \; \left(\frac{1}{\xi} \{\exp[\xi(\tau + \Delta t)] - 1\} - \frac{1}{2\xi} \{\exp[\xi(\Delta t + \tau)] - \exp[-\xi(\Delta t + \tau)]\} \right) \delta(\tau) \\
&\quad + 2\Gamma \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}\tau \; \left(\frac{1}{\xi} \{\exp[\xi \Delta t] - \exp[\xi \tau]\} - \frac{1}{2\xi} \{\exp[-\xi(-\Delta t + \tau)] - \exp[-\xi(\Delta t - \tau)]\} \right) \delta(\tau) \\
&= \Gamma \left\{ \frac{1}{\xi} (\exp[\xi \Delta t] - 1) - \frac{1}{2\xi} \exp[\xi \Delta t] + \frac{1}{2\xi} \exp[-\xi \Delta t] \right\} \\
&\quad + \Gamma \left\{ \frac{1}{\xi} (\exp[\xi \Delta t] - 1) - \frac{1}{2\xi} \exp[\xi \Delta t] + \frac{1}{2\xi} \exp[-\xi \Delta t] \right\} \\
&= \frac{\Gamma}{\xi} \{\exp[\xi \Delta t] + \exp[-\xi \Delta t] - 2\}
\end{aligned}
\tag{1.39}
$$

従って,

$$
\begin{aligned}
&- \frac{\exp[-\xi \Delta t]}{m^2 \xi} \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t'' \; \exp[\xi t'] (1 - \exp[-\xi(\Delta t - t'')]) \langle R(t') R(t'') \rangle \\
&= - \frac{\Gamma}{m^2 \xi^2} \{1 + \exp[-2\xi \Delta t] - 2 \exp[-\xi \Delta t]\}
\end{aligned}
\tag{1.40}
$$

Δt の二次のオーダーまで展開すれば,

$$
\begin{aligned}
&\langle \{v(\Delta t) - v\} \{x(\Delta t) - x\} \rangle \\
&= -v^2 \xi \Delta t^2 - \frac{\Gamma}{m^2 \xi^2} \left\{ 1 + 1 - 2\xi \Delta t + 2\xi^2 \Delta t^2 - 2 \left(1 - \xi \Delta t + \frac{1}{2} \xi^2 \Delta t^2 \right) \right\} \\
&= \left(-\xi v^2 + \frac{\Gamma}{m^2} \right) \Delta t^2
\end{aligned}
\tag{1.41}
$$

よって,

$$
a_{vx} = 0 \tag{1.42}
$$

先と同様にして,

$$
a_v = -v\xi \tag{1.43}
$$

$$
a_{vv} = \frac{2\xi k_{\mathrm{B}} T}{m} \tag{1.44}
$$

であるから，以上より，以下の Kramers 方程式が得られる．

$$\frac{\partial P(v,x,t)}{\partial t} = \xi \frac{\partial}{\partial v}\{vP(v,x,t)\} - v\frac{\partial}{\partial x}P(v,x,t) + \frac{\xi k_{\mathrm{B}}T}{m}\frac{\partial^2}{\partial v^2}P(v,x,t) \tag{1.45}$$

2　Langevin 熱浴

2.1　定式化

以下のような Langevin 方程式を考える．

$$\frac{\mathrm{d}p(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H(q(t),p(t))}{\partial q} - \gamma\frac{\partial H(q(t),p(t))}{\partial p} + \sqrt{2D}R(t) \tag{2.1}$$

$$\frac{\mathrm{d}q(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H(q(t),p(t))}{\partial p} \tag{2.2}$$

γ は定数，R は

$$\langle R(t_1)R(t_2)\rangle = \delta(t_1 - t_2) \tag{2.3}$$

を満たすランダムな力．分布関数 $f(q,p,t)$ についての Fokker-Planck 方程式は

$$\begin{aligned}\frac{\partial f(q,p,t)}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial q}\{a_q f(q,p,t)\} - \frac{\partial}{\partial p}\{a_p f(q,p,t)\}\\ &\quad + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial q^2}\{a_q f(q,p,t)\} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial p^2}\{a_{pp} f(q,p,t)\} + \frac{\partial^2}{\partial q \partial p}\{a_{qp} f(q,p,t)\}\end{aligned} \tag{2.4}$$

ただし，

$$a_q(q,p) \equiv \lim_{\Delta t\to 0}\frac{\langle q(\Delta t) - q\rangle_{q,p}}{\Delta t} \tag{2.5}$$

$$a_p(q,p) \equiv \lim_{\Delta t\to 0}\frac{\langle p(\Delta t) - p\rangle_{q,p}}{\Delta t} \tag{2.6}$$

$$a_{qq}(q,p) \equiv \lim_{\Delta t\to 0}\frac{\left\langle \{q(\Delta t) - q\}^2\right\rangle_{q,p}}{\Delta t} \tag{2.7}$$

$$a_{pp}(q,p) \equiv \lim_{\Delta t\to 0}\frac{\left\langle \{p(\Delta t) - p\}^2\right\rangle_{q,p}}{\Delta t} \tag{2.8}$$

$$a_{qp}(q,p) \equiv \lim_{\Delta t\to 0}\frac{\langle \{q(\Delta t) - q\}\{p(\Delta t) - p\}\rangle_{q,p}}{\Delta t} \tag{2.9}$$

ここで，

$$\langle q(\Delta t) - q\rangle_{q,p} = \int_0^{\Delta t}\mathrm{d}\tau\ \frac{\partial H(q(\tau),p(\tau))}{\partial p} = \frac{\partial H(q,p)}{\partial p}\Delta t + \mathcal{O}\big(\Delta t^2\big) \tag{2.10}$$

$$\begin{aligned}\langle p(\Delta t) - p\rangle_{q,p} &= \int_0^{\Delta t}\mathrm{d}\tau\ \left\langle -\frac{\partial H(q(t),p(t))}{\partial q} - \gamma\frac{\partial H(q(t),p(t))}{\partial p} + \sqrt{2D}R(t)\right\rangle_{q,p}\\ &= \left(-\frac{\partial H(q,p)}{\partial q} - \gamma\frac{\partial H(q,p)}{\partial p}\right)\Delta t + \mathcal{O}\big(\Delta t^2\big)\end{aligned} \tag{2.11}$$

$$
\begin{aligned}
&\left\langle \{q(\Delta t) - q\}^2 \right\rangle_{q,p} \\
&= \left\langle \left\{ \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \ \frac{\partial H(q(t'), p(t'))}{\partial p} \right\} \left\{ \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t'' \ \frac{\partial H(q(t''), p(t''))}{\partial p} \right\} \right\rangle \\
&= \left(\frac{\partial H(q,p)}{\partial p} \right)^2 \Delta t^2 + \mathcal{O}\big(\Delta t^3\big)
\end{aligned}
\tag{2.12}
$$

$$
\begin{aligned}
&\left\langle \{p(\Delta t) - p\}^2 \right\rangle_{q,p} \\
&= \Bigg\langle \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \ \left\{ -\frac{\partial H(q(t'), p(t'))}{\partial q} - \gamma \frac{\partial H(q(t'), p(t'))}{\partial p} + \sqrt{2D} R(t') \right\} \\
&\qquad \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t'' \ \left\{ -\frac{\partial H(q(t''), p(t''))}{\partial q} - \gamma \frac{\partial H(q(t''), p(t''))}{\partial p} + \sqrt{2D} R(t'') \right\} \Bigg\rangle \\
&= 2D \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t'' \, \langle R(t') R(t'') \rangle + \mathcal{O}\big(\Delta t^2\big) \\
&= 2D \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \int_{t'-\Delta t}^{t'} \mathrm{d}\tau \ \langle R(\tau) R \rangle + \mathcal{O}\big(\Delta t^2\big) \\
&= 2D \int_{-\Delta t}^{0} \mathrm{d}\tau \int_0^{\tau + \Delta t} \mathrm{d}t' \ \langle R(\tau) R \rangle + 2D \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}\tau \int_\tau^{\Delta t} \mathrm{d}t' \ \langle R(\tau) R \rangle \\
&\quad + \mathcal{O}\big(\Delta t^2\big) \\
&= 2D \int_{-\Delta t}^{0} \mathrm{d}\tau \ (\tau + \Delta t) \, \langle R(\tau) R \rangle + 2D \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}\tau \ (\Delta t - \tau) \, \langle R(\tau) R \rangle + \mathcal{O}\big(\Delta t^2\big) \\
&= 2D \Delta t + \mathcal{O}\big(\Delta t^2\big)
\end{aligned}
\tag{2.13}
$$

$$
\begin{aligned}
&\langle \{q(\Delta t) - q\} \{p(\Delta t) - p\} \rangle_{q,p} \\
&= \Bigg\langle \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \ \frac{\partial H(q(t'), p(t'))}{\partial p} \\
&\qquad \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t'' \ \left\{ -\frac{\partial H(q(t''), p(t''))}{\partial q} - \gamma \frac{\partial H(q(t''), p(t''))}{\partial p} + \sqrt{2D} R(t'') \right\} \Bigg\rangle \\
&= \left\{ -\frac{\partial H(q,p)}{\partial p} \frac{\partial H(q,p)}{\partial q} - \left(\gamma \frac{\partial H(q,p)}{\partial p} \right)^2 \right\} \Delta t^2 + \mathcal{O}\big(\Delta t^3\big)
\end{aligned}
\tag{2.14}
$$

以上から，

$$a_q(q,p) = \frac{\partial H(q,p)}{\partial p} \tag{2.15}$$

$$a_p(q,p) = -\frac{\partial H(q,p)}{\partial q} - \gamma\frac{\partial H(q,p)}{\partial p} \tag{2.16}$$

$$a_{qq}(q,p) = 0 \tag{2.17}$$

$$a_{pp}(q,p) = 2D \tag{2.18}$$

$$a_{qp}(q,p) = 0 \tag{2.19}$$

従って，Fokker-Planck 方程式は

$$\begin{aligned}\frac{\partial f(q,p,t)}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial q}\left\{\frac{\partial H(q,p)}{\partial p}f(q,p,t)\right\} + \frac{\partial}{\partial p}\left[\left\{\frac{\partial H(q,p)}{\partial q} + \gamma\frac{\partial H(q,p)}{\partial p}\right\}f(q,p,t)\right] \\ &\quad + D\frac{\partial^2 f(q,p,t)}{\partial p^2} \\ &= -\frac{\partial^2 H(q,p)}{\partial q\partial p}f(q,p,t) - \frac{\partial H(q,p)}{\partial p}\frac{\partial f(q,p,t)}{\partial q} + \frac{\partial^2 H(q,p)}{\partial q\partial p}f(q,p,t) \\ &\quad + \frac{\partial H(q,p)}{\partial q}\frac{\partial f(q,p,t)}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial p}\left[\left\{\gamma\frac{\partial H(q,p)}{\partial p} + D\frac{\partial}{\partial p}\right\}f(q,p,t)\right] \\ &= -\frac{\partial H(q,p)}{\partial p}\frac{\partial f(q,p,t)}{\partial q} + \frac{\partial H(q,p)}{\partial q}\frac{\partial f(q,p,t)}{\partial p} \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial p}\left[\left\{\gamma\frac{\partial H(q,p)}{\partial p} + D\frac{\partial}{\partial p}\right\}f(q,p,t)\right]\end{aligned} \tag{2.20}$$

Liouville の定理から，$f(q,p,t)$ の t での全微分は 0 であり，

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}f(q,p,t)}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial f(q,p,t)}{\partial t} + \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}\frac{\partial f(q,p,t)}{\partial q} + \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\frac{\partial f(q,p,t)}{\partial p} \\ &= \frac{\partial f(q,p,t)}{\partial t} + \frac{\partial H(q,p)}{\partial p}\frac{\partial f(q,p,t)}{\partial q} - \frac{\partial H(q,p)}{\partial q}\frac{\partial f(q,p,t)}{\partial p} = 0\end{aligned} \tag{2.21}$$

故に，定常状態 $f_{\mathrm{eq}}(q,p)$ では

$$\frac{\partial H(q,p)}{\partial p}\frac{\partial f_{\mathrm{eq}}(q,p,t)}{\partial q} - \frac{\partial H(q,p)}{\partial q}\frac{\partial f_{\mathrm{eq}}(q,p,t)}{\partial p} = 0 \tag{2.22}$$

従って，

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[\left\{\gamma\frac{\partial H(q,p)}{\partial p} + D\frac{\partial}{\partial p}\right\}f_{\mathrm{eq}}(q,p)\right] = 0 \tag{2.23}$$

これが任意の q,p で成立するから，

$$\left\{\gamma\frac{\partial H(q,p)}{\partial p} + D\frac{\partial}{\partial p}\right\}f_{\mathrm{eq}}(q,p) = 0 \tag{2.24}$$

定常状態では $f_{\mathrm{eq}}(q,p) \propto \exp\left[-\beta H(q,p)\right]$ となるから，

$$\left\{\gamma\frac{\partial H(q,p)}{\partial p} + D\frac{\partial}{\partial p}\right\} f_{\mathrm{eq}}(q,p) = \left\{\gamma\frac{\partial H(q,p)}{\partial p} - \beta D\frac{\partial H(q,p)}{\partial p}\right\} f_{\mathrm{eq}}(q,p) \tag{2.25}$$

従って，

$$D = \frac{\gamma}{\beta} = k_{\mathrm{B}} T \gamma \tag{2.26}$$

とすれば，温度 T におけるカノニカルアンサンブルが得られる事になる．

2.2 Langevin 熱浴における Hamiltonian

Langevin 熱浴では，運動量と座標の時間発展は

$$\mathrm{d}p_i(t) = -\frac{\partial U}{\partial q_i}\mathrm{d}t + g_i(t)\mathrm{d}t = \left(-\frac{\partial U}{\partial q_i} - \gamma p_i(t)\right)\mathrm{d}t + \sqrt{\frac{2m_i\gamma}{\beta}}\mathrm{d}W_i(t) \tag{2.27}$$

$$\mathrm{d}q_i(t) = \frac{p_i(t)}{m_i}\mathrm{d}t \tag{2.28}$$

ただし，

$$g_i(t)\mathrm{d}t = -\gamma p_i(t)\mathrm{d}t + \sqrt{\frac{2m_i\gamma}{\beta}}\mathrm{d}W_i(t) \tag{2.29}$$

ただし，$W_i(t)$ は Winer noise である．[*1] Hamiltonian の時間変化は運動エネルギー $K(t)$ とポテンシャルエネルギー $U(t)$ の時間変化の和であるから，

$$\mathrm{d}H(t) = \mathrm{d}K(t) + \mathrm{d}U(t) \tag{2.30}$$

$\mathrm{d}U(t)$ は

$$\mathrm{d}U(t) = \sum_i \frac{\partial U(t)}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i = \sum_i \frac{\partial U(t)}{\partial q_i}\frac{p_i(t)}{m_i}\mathrm{d}t \tag{2.31}$$

ここで，$\mathrm{d}K(t)$ について，これは確率過程を含むため，普通の積分とは異なることに注意．そのため，ここでは伊藤の公式を用いる．[*2]伊藤の公式を用いれば運動エネルギーの変化は

$$\begin{aligned}\mathrm{d}K(t) &= \sum_i \frac{\partial K(t)}{\partial p_i}\left(-\frac{\partial U}{\partial q_i} - \gamma p_i(t)\right)\mathrm{d}t + \sum_i \frac{\partial K(t)}{\partial p_i}\sqrt{\frac{2m_i\gamma}{\beta}}\mathrm{d}W_i(t) + \sum_i \frac{1}{2}\frac{\partial^2 K(t)}{\partial p_i^2}\frac{2m_i\gamma}{\beta}\mathrm{d}t \\ &= \sum_i \left(-\frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i} - \frac{\gamma p_i^2(t)}{m_i}\right)\mathrm{d}t + \sum_i \sqrt{\frac{2\gamma}{\beta}\frac{p_i^2(t)}{m_i}}\mathrm{d}W_i(t) + \frac{N_f\gamma}{\beta}\mathrm{d}t\end{aligned} \tag{2.34}$$

[*1] Winer noise $W(t)$ は以下の性質を持つ．

- $W(0) = 0$
- $0 \le s < t$ を満たす s, t に対して， $W(t) - W(s)$ は平均 0, 分散 $t - s$ の正規分布に従う．

[*2] 変数 x が確率微分方程式

$$\mathrm{d}x(t) = f(t)\mathrm{d}t + g(t)\mathrm{d}W(t) \tag{2.32}$$

に従っているとき，関数 $h(t, x)$ が t, x について 2 回微分可能とすると，

$$\mathrm{d}h = \left.\frac{\partial h}{\partial t}\right|_{x=x(t)}\mathrm{d}t + \left.\frac{\partial h}{\partial x}\right|_{x=x(t)} f(t)\mathrm{d}t + \left.\frac{\partial h}{\partial x}\right|_{x=x(t)} g(t)\mathrm{d}W(t) + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right|_{x=x(t)}(g(t))^2\mathrm{d}t \tag{2.33}$$

N_f は系の自由度．よって，結局 Hamiltonian の変化量は

$$\mathrm{d}H(t) = -\sum_i \frac{\gamma p_i^2(t)}{m_i}\mathrm{d}t + \sum_i \sqrt{\frac{2\gamma}{\beta}\frac{p_i^2(t)}{m_i}}\mathrm{d}W_i(t) + \frac{N_f\gamma}{\beta}\mathrm{d}t \tag{2.35}$$

ここで，目的温度における運動エネルギーを $\overline{K} \equiv \frac{N_f}{2\beta}$ とし，緩和時間を $\tau = \frac{1}{2\gamma}$ と定義すれば，右辺第一項は

$$-\sum_i \frac{\gamma p_i^2(t)}{m_i}\mathrm{d}t = -\frac{K(t)}{\tau}\mathrm{d}t \tag{2.36}$$

右辺第二項について，$\sum$ の中身はそれぞれ，平均 0，分散 $\dfrac{2\gamma}{\beta}\dfrac{p_i^2(t)}{m_i}t$ の互いに独立な正規分布であるから，正規分布の性質から，[*3] 右辺第二項は平均 0，分散 $\displaystyle\sum_i \frac{2\gamma}{\beta}\frac{p_i^2(t)}{m_i}t = 4\frac{\overline{K}K(t)}{N_f\tau}t$ に従う．従って，右辺第二項は

$$\sum_i \sqrt{\frac{2\gamma}{\beta}\frac{p_i^2(t)}{m_i}}\mathrm{d}W_i(t) = 2\sqrt{\frac{\overline{K}K(t)}{N_f\tau}}\mathrm{d}W(t) \tag{2.37}$$

また，右辺第三項は

$$\frac{N_f\gamma}{\beta}\mathrm{d}t = \frac{\overline{K}}{\tau}\mathrm{d}t \tag{2.38}$$

であるので，以上まとめると，

$$\mathrm{d}H(t) = -\frac{K(t)-\overline{K}}{\tau}\mathrm{d}t + 2\sqrt{\frac{\overline{K}K(t)}{N_f\tau}}\mathrm{d}W(t) \tag{2.39}$$

と書ける．右辺第一項により，系の運動エネルギーは目的温度における運動エネルギーに近づいていく．右辺第二項により定常分布がカノニカルアンサンブルになることが保証される (右辺第二項を落とせば，Berendsen 熱浴と一致するが，Berendsen 熱浴はカノニカルアンサンブルを与えない)．

[*3] 確率変数 X と Y が互いに独立にそれぞれ正規分布 $\mathcal{N}(\mu_1, \sigma_1^2)$，$\mathcal{N}(\mu_2, \sigma_2^2)$ に従う時，$X+Y$ は平均 $\mu_1+\mu_2$，分散 $\sigma_1^2+\sigma_2^2$ の正規分布 $\mathcal{N}(\mu_1+\mu_2, \sigma_1^2+\sigma_2^2)$ に従う．

3 Bussi 熱浴

Bussi らの論文 [3] についてまとめる．Langevin 熱浴を模して，運動量の変化を最小限に抑えながら，温度を制御できるような外力 $\widetilde{g}_i(t)$ を考える．

$$\mathrm{d}p_i(t) = -\frac{\partial U}{\partial q_i}\mathrm{d}t + \widetilde{g}_i(t)\mathrm{d}t \tag{3.1}$$

$$\mathrm{d}q_i(t) = \frac{p_i(t)}{m_i}\mathrm{d}t \tag{3.2}$$

そのような外力 $\widetilde{g}_i(t)$ は運動量 $p_i(t)$ に平行に取るのが最も運動量の変化を抑えられる (運動量ベクトルの向きは変化しない)．比例係数を $\lambda(t)$ とし，$\widetilde{g}_i(t) = \lambda(t)p_i(t)$ とする．ただし，$\lambda(t)$ は確率的な項を含む．温度制御において効いてくるのは運動エネルギーだけであるから，$\widetilde{g}_i(t)\mathrm{d}t$ について，Wiener noise を用いて以下のような形式を仮定する．

$$\widetilde{g}_i(t)\mathrm{d}t = p_i(t)\{A(K(t))\mathrm{d}t + B(K(t))\mathrm{d}W(t)\} \tag{3.3}$$

即ち，

$$\mathrm{d}p_i(t) = \left\{-\frac{\partial U}{\partial q_i} + p_i(t)A(K(t))\right\}\mathrm{d}t + p_i(t)B(K(t))\mathrm{d}W(t) \tag{3.4}$$

$$\mathrm{d}q_i(t) = \frac{p_i(t)}{m_i}\mathrm{d}t \tag{3.5}$$

ここで，Langevin 熱浴とは異なり，Wiener noise は全ての粒子に対して同一であることに注意．ただし，$A(K)$，$B(K)$ は運動エネルギーのみに依存する任意の関数である．この時，Hamiltonian の時間変化は先と同様にして，

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}H(t) &= \sum_i \frac{\partial H(t)}{\partial p_i}\left\{-\frac{\partial U}{\partial q_i} + p_i(t)A(K(t))\right\}\mathrm{d}t + \sum_i \frac{\partial H(t)}{\partial p_i}p_i(t)B(K(t))\mathrm{d}W(t) \\
&\quad + \sum_i \frac{1}{2}\frac{\partial^2 H(t)}{\partial p_i^2}p_i^2(t)\{B(K(t))\}^2\mathrm{d}t + \sum_i \frac{\partial U(t)}{\partial q_i}\frac{p_i(t)}{m_i}\mathrm{d}t \\
&= \sum_i \frac{p_i(t)}{m_i}\left\{-\frac{\partial U}{\partial q_i} + p_i(t)A(K(t))\right\}\mathrm{d}t + \sum_i \frac{p_i^2(t)}{m_i}B(K(t))\mathrm{d}W(t) \\
&\quad + \sum_i \frac{p_i^2(t)}{2m_i}\{B(K(t))\}^2\mathrm{d}t + \sum_i \frac{\partial U(t)}{\partial q_i}\frac{p_i(t)}{m_i}\mathrm{d}t \\
&= 2A(K(t))K(t)\mathrm{d}t + 2B(K(t))K(t)\mathrm{d}W(t) + \{B(K(t))\}^2K(t)\mathrm{d}t \\
&= \left[2A(K(t)) + \{B(K(t))\}^2\right]K(t)\mathrm{d}t + 2B(K(t))K(t)\mathrm{d}W(t)
\end{aligned} \tag{3.6}$$

ここで，$A(K)$，$B(K)$ は $\mathrm{d}H(t)$ が Eq. (2.39) と一致するように決定する．即ち，

$$\begin{cases} \left[2A(K(t)) + \{B(K(t))\}^2\right]K(t) &= -\dfrac{K(t) - \overline{K}}{\tau} \\ 2B(K(t))K(t) &= 2\sqrt{\dfrac{\overline{K}K(t)}{N_f\tau}} \end{cases} \tag{3.7}$$

これらから，

$$A(K(t)) = \frac{1}{2\tau}\left\{\left(1 - \frac{1}{N_f}\right)\frac{\overline{K}}{K(t)} - 1\right\} \tag{3.8}$$

$$B(K(t)) = \sqrt{\frac{\overline{K}}{N_f\tau K(t)}} \tag{3.9}$$

即ち，

$$\widetilde{g}_i(t)\mathrm{d}t = \frac{1}{2\tau}\left\{\left(1 - \frac{1}{N_f}\right)\frac{\overline{K}}{K(t)} - 1\right\}p_i(t)\mathrm{d}t + \sqrt{\frac{\overline{K}}{N_f\tau K(t)}}p_i(t)\mathrm{d}W(t) \tag{3.10}$$

とすれば，運動エネルギーの時間発展は Langevin 熱浴の場合のそれ (Eq. (2.39)) と同様になる，即ち，カノニカルアンサンブルが得られる．

参考文献

[1] Hiroshi Watanabe. Kaityo256/md2019. https://github.com/kaityo256/md2019, July 2024.

[2] Kiyoshi Kanazawa. 確率過程を用いた物理現象モデリングの基礎. https://www.sk.tsukuba.ac.jp/˜kiyoshi/pdf/stochasticProcessLong.pdf.

[3] Giovanni Bussi and Michele Parrinello. Stochastic thermostats: Comparison of local and global schemes. *Computer Physics Communications*, 179(1-3):26–29, July 2008.