

定温分子動力学法とエルゴード性

渡辺宙志

名古屋大学 情報科学研究科 複雑系科学専攻

概要

分子動力学法において温度を制御する手法が多数提案され、中でも Nosé–Hoover やその改良法は広く使われている。しかし、それらの手法で使われている運動方程式の物理的な意味はよくわかっておらず、さらに場合によってはエルゴード性を失うことでカノニカル分布を再現できないことがある。そこで、まず定温分子動力学法に求められる条件を調べ、その上で Nosé–Hoover 法の物理的な意味を考察する。さらに、熱浴法がエルゴード性を失う条件と追加自由度の関係について論じる。

Isothermal Dynamics and Ergodicity

Hiroshi Watanabe

Department of Complex Systems Science Graduate School of Information Science

Abstract

A condition for equations of motion for isothermal dynamics is derived, and the Nosé–Hoover method is generalized on the basis of this condition. The ergodicity of the one-variable thermostats are studied, and it is shown that the one-variable thermostat coupled with the one-dimensional harmonic oscillator loses its ergodicity with large enough relaxation time. The present result suggests that multi-variable thermostats are required to assure the ergodicity. Physical interpretation of the thermostats is also given.

1 はじめに

分子動力学法 (Molecular Dynamics method) とは運動方程式を時間積分することで系を時間発展させ、その性質、特にダイナミクスを調べる手法である。一般にモンテカルロ法に比べて分子動力学法は計算コストが高いが、近年の計算能力の発展とともに分子動力学法で扱える分野が広がりつつある。通常、分子動力学法ではハミルトンの運動方程式が扱われる。ハミルトンの運動方程式はその時間発展においてエネルギーを保存するため、統計集団としてミクロカノニカル分布を得る。しかし、多くの場合において実験は定温条件下で行われており、興味がある統計集団はカノニカル分布であることが多い。そこで、なんらかの方法で温度制御された分子動力

学法が必要となる。本稿ではこの手法を定温分子動力学法と呼ぶことにする。定温分子動力学法とは、興味ある系がハミルトニアン H_0 の形で与えられたときに、そのハミルトニアンにたいしてカノニカル分布 $Z^{-1} \exp(-\beta H)$ を実現する運動方程式を与える処方箋である。この方法により提供される運動方程式は、自励的 (autonomous) かつ時間反転対称であり、さらに軌道がエルゴード的であることが求められる。ここで「自励的」とは、物理量の時間微分が位相空間の座標のみで記述されていることであり、たとえば時間に陽に依存する外力などが含まれないことを表す。本稿では上記の条件を満たす定温分子動力学法の運動方程式はいかにあるべきかを議論し、さらにエルゴード性と追加自由度の関係について述べる。

2 これまでの手法

筆者の知る限り、最初の定温分子動力学法は Woodcock による Velocity Scaling Method である [1]。この手法の運動方程式はハミルトンダイナミクスであるが、適当なタイミングで速度をスケールリングすることで温度を制御する。この時、速度の向きや相対的な大きさはそのまま、速度の分散が指定温度のカノニカル分布に対応するように絶対値を変更する。このスケールリングを続けていけば最終的には系は指定温度のカノニカル分布に近づいていくことが期待されるが、人為的な介入があることから系は自励的ではなく、時間反転対称性も持たない。Velocity Scaling Method 法は人為的な温度制御であったが、変分原理に基づく手法として Gaussian Thermostat 法が提案された [2]。この手法はラグランジアンを運動エネルギー一定の束縛条件下で変分を取ることで運動方程式を得る。その結果、全エネルギーは保存しなくなり、ポテンシャルエネルギーについてボルツマン重みを実現するが、束縛条件から運動エネルギーは保存されてしまうためか、あまり使われていない。その他、Berendsen により提案された Berendsen 法という手法もある [3]。この手法は系を弱く熱浴とカップルさせた形になっており、時間反転対称性も無く、得られる統計集団はミクロカノニカルでもカノニカルでもないが、その安定性から広く使われているようである。これまでに紹介した方法は自励性、時間反転対称性、カノニカル分布の実現のいずれかに問題があったが、これらのすべての要件を実現する手法として Nosé–Hoover 法が提案された [4]。Nosé–Hoover 法は系に 1 自由度を追加し、ハミルトンの運動方程式を少し修正することで任意のハミルトニアンに対して指定温度のカノニカル分布を実現する手法であり、能勢が提案した時間スケールリングを伴う手法 [5] を Hoover が使いやすい形に改良したものである。さらに、Nosé–Hoover 法の運動方程式に対して Poincaré 変換を施すことで、ハミルトン形式で時間発展を行う手法である Nosé–Poincaré 法も提案されている [6]。Nosé–Poincaré 法は、時間発展にシンプレクティック積分が使えることから利用する人も多いようである。

以上の方法は、Gaussian Thermostat 法を除いて発見法的に構築された手法であり、その物理的な意味が不明瞭である。たとえば Nosé–Hoover 法はしばしば熱浴 (heatbath) と呼ばれているが、この手法が

熱浴と興味ある系との相互作用を模していると解釈してよいかどうかは非自明である。そこで、まず定温分子動力学法の運動方程式に求められる条件について議論する。

3 カノニカル分布とダイナミクス

適当な位相空間 M を考えよう。その位相空間の座標をベクトル $\Gamma = (p_1, q_1, \dots)$ であらわす。分布関数 f は Γ の関数であり、各点 Γ におけるエネルギーを与えるスカラー関数 $H(\Gamma)$ も与えられているとする。この系には内部エネルギー $U \equiv \int H f d\Gamma$ 及びエントロピー $S \equiv -k_B \int f \ln f d\Gamma$ が定義され、自由エネルギー $F = U - TS$ を極小にする変分からカノニカル分布

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

を得る。ただし、 Z は分配関数である。すなわち温度 β とはエネルギーの平均値に対応するラグランジュの未定乗数である。

さて、ここまでの議論ではダイナミクスは定義されていない。分布関数を得られればモンテカルロ法は行うことができるが、分子動力学法を行うには運動方程式が必要である。すなわち位相空間の各点 Γ に対してその時間微分 $\dot{\Gamma} = (\dot{p}_1, \dot{q}_1, \dots)$ を指定しなくてはならない。このダイナミクスには、物理量の時間平均 \bar{A} が、アンサンブル平均 $\langle A \rangle$ に等しいこと、すなわち

$$\int A f d\Gamma = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\Gamma; t) dt \quad (2)$$

であることが要請される。そのためには分布関数 f と運動方程式 $\dot{\Gamma}$ が連続の方程式

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma} (\dot{\Gamma} f) = 0 \quad (3)$$

を満たさねばならない。ただし、 $\partial/\partial \Gamma \equiv \nabla$ 、すなわち状態変数による発散を表し、さらに分布が定常であること ($\partial f/\partial t = 0$) を用いた。分布がカノニカル分布 (1) であることを用いると運動方程式が満たすべき条件は

$$\frac{\partial \dot{\Gamma}}{\partial \Gamma} = \beta \dot{H} = \beta \frac{\partial H}{\partial \Gamma} \dot{\Gamma} \quad (4)$$

という偏微分方程式の形で与えられる。この条件から、定温分子動力学法による運動は、位相空間に圧縮流を実現することがわかる。これは、ハミルトン

系が位相空間に非圧縮流 ($\partial\dot{\Gamma}/\partial\Gamma = 0$) を実現することに対比される．このことから定温分子動力学法の時間発展はユニタリで無いこともわかる．

さて，いま興味ある系のハミルトニアンが H_0 として与えられており，属す空間が $\Gamma_0 = (\{p_i\}, \{q_i\})$ であるとする．先ほどの空間 Γ を $\Gamma = \Gamma_0 \otimes (\zeta)$ と直積で分解し，エネルギー関数を $H = H_0 + \tau^2 \zeta^2/2$ と和の形で H_0 を含むように定義すれば，Nosé-Hoover 法の運動方程式

$$\begin{cases} \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} - p\zeta, \\ \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \dot{\zeta} = \tau^{-2} \sum_i \left(p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{1}{\beta} \right) \end{cases} \quad (5)$$

を得る．Nosé-Hoover 法に限らず，厳密にカノニカル分布を実現する手法は，すべてその運動方程式が条件 (4) を満たす必要がある．ただし，これはボルツマン重みで位相空間を軌道が走るという条件であり，さらに軌道がエルゴード的であって初めてカノニカル分布を実現するという事に注意したい．

4 エルゴード性

Nosé-Hoover 法はその実装の容易さから現在広く使われているが，図 1 に示すように扱う系によってはエルゴード性を失うことが指摘されている [7]．そこで，なぜ Nosé-Hoover 法がエルゴード性を失うのか，どのようにすればエルゴード性を失わずに済むのかを確認する．簡単のため $\beta = 1$ とし，1 自由度の調和振動子系 $H_0 = p^2/2 + q^2/2$ に一般化された Nosé-Hoover 法をカップルさせた系を考える．この系の運動方程式は

$$\begin{cases} \dot{p} = -q - p^{2m+1}\zeta, \\ \dot{q} = p, \\ \dot{\zeta} = \tau^{-2} (p^{2m+2} - (2m+1)p^{2m}) \end{cases} \quad (6)$$

となる．ただし m は任意の正の整数であり，一つの整数に一つの熱浴法が対応する．Nosé-Hoover 法の一般化については文献 [8] を参照されたい．この系について， τ が大きい時にエルゴード性が失われることを証明するためには， τ が大きくなると漸近的に非自明な保存量が構築されることを示せば良い． (p, q, ζ) から極座標表示 (r, θ, ζ) へ移ると， r と ζ に関する運動方程式

$$\dot{r} = -\zeta r^{2m+1} \cos^{2m+2} \theta,$$

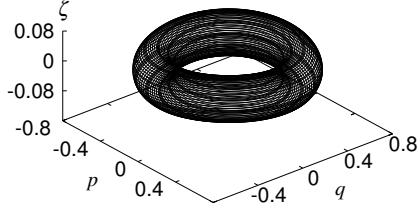
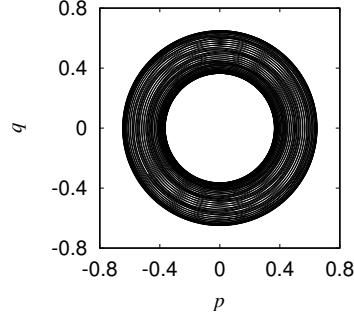


図 1: 調和振動子系に Nosé-Hoover 法を適用した場合の例．緩和時間 $\tau = 100$ ，時間刻み 0.05 とし，4 次の Runge-Kutta 法で時間発展させた．上図は (p, q) 平面をプロットしたもの．軌道が位相空間を覆い尽くさず，エルゴード的でないことがわかる．特にエネルギーに初期条件に依存する上限と下限が存在する．下図は (p, q, ζ) 空間における軌道の構造．軌道がトーラスを構成しており，何らかの保存量があることを示唆する．

$$\dot{\zeta} = \tau^{-2} (r^{2m+2} \cos^{2m+2} \theta - (2m+1)r^{2m} \cos^{2m} \theta)$$

を得る． τ が調和振動子の周期よりも十分大きい場合， θ に比べて r や ζ の運動は十分遅くなるため， $\cos^{2m} \theta$ をその平均値 c_m で置き換えてよいだろう．すると，運動方程式は

$$\begin{cases} \dot{r} = -c_{m+1}\zeta r^{2m+1}, \\ \dot{\zeta} = \tau^{-2} (c_{m+1}r^{2m+2} - (2m+1)c_m r^{2m}) \end{cases}$$

となる．これは r と ζ に関して変数分離型になっているため，時間不変量

$$\frac{1}{2}r^2 + \frac{1}{2}\tau^2\zeta^2 - 2(m+1)\ln r = C \quad (7)$$

を得る．ただし C は初期条件から決まる定数である．この不変量は図 1 の (p, q, ζ) 空間のトーラス構造に対応する．ここで， $\zeta^2 \geq 0$ であることと， $H_0 = r^2/2$ であることを使えば，エネルギー H_0 に関する不等式

$$H_0 - (m+1)\ln H_0 \leq C \quad (8)$$

を得る．この不等式から，エネルギーに最大値と最小値があり，系がエルゴード性を失うことがわかる [9]．

ここで，運動法方程式 (6) がエルゴード性を失うのは系が変数分離形に帰着され，時間不変量が構築されるためであった．追加自由度が二つ以上である Kinetic moments 法 [10] や Nosé-Hoover-Chain 法 [11] では系に早い周期運動が存在しても運動方程式が求積できなくなる．したがって保存量が構築されず，エルゴード性が破れないことがわかる．すなわち，温度制御された系のエルゴード性はハミルトニアン系の自由度の数ではなく，追加自由度が一つであるか二つ以上であるかに依存する．

5 物理的な解釈

もともと分布関数が $\exp(-\beta H)$ に比例するのは，自由エネルギーの変分がゼロ，すなわち平衡状態であることからの要請であった．定温分子動力学法が満たす条件 (4) は，すでにカノニカル分布に従っている分布関数を時間不変に保つことことからエントロピー変化は無く，したがって外部との熱の授受も存在しない．すなわち Nosé-Hoover 法はあくまで平衡状態にある系の運動を表現しており，この意味において，Nosé-Hoover 法を含む定温分子動力学法を熱浴と呼ぶことには語弊があろう．また，連続の式を要請すれば任意の分布関数を不変に保つダイナミクスを構成することができるため，たとえば Tsallis 分布のようなカノニカル分布以外の分布を実現する運動方程式も構成可能である [12]．つまり，定温分子動力学法がカノニカル分布を実現するのはそのように要請して作ったからであり，分布関数がボルツマン重みとなる必然性は無い．時間発展については，運動方程式を修正しているためにハミルトン系には存在した変分原理が失われている．したがってその時間発展の物理的な意味はハミルトン系に比べて不明瞭である．極小作用の原理から導かれたハミルトンの運動方程式がミクロカノニカル分布と対応付けられたように，カノニカル分布とダイナミクスの間になんらかの変分原理があるのか，といった問題は未解決であり，今後の課題として残されている．

さらに実用上の問題として，追加自由度により系に人為的なタイムスケールが導入されていることにも注意したい．これは基底状態や分布のみを扱う場合には問題とならないが，Nosé-Hoover 法はおよそ周期 τ の振動を系に導入するため，たとえばエネルギーの揺らぎのスペクトルを観測した場合にこの振

動に起因するピークが観測される可能性がある．さらに，Nosé-Hoover-Chain 法などの多変数法を用いた場合，追加自由度がカオスを生むことから単一のピークではなく，それでいてなお構造のある非自明なスペクトルが導入される．この時，どの振る舞いが興味ある系 H_0 に由来でどれが手法由来であるかを選別することは難しくなる．多くの場合の目的において，指定温度におけるエネルギーとエントロピーのバランスが実現されれば良く，全エネルギーが揺らぐ厳密なカノニカル分布は必要ない．そこで，ダイナミクスを観測する必要がある場合は定温分子動力学法で十分緩和させた後に時間発展をハミルトン形式に戻し，ミクロカノニカルの条件で観測する方が良いだろう．

6 謝辞

本研究は主に中部大学の小林礼人氏との共同研究である．また名古屋大学 COE 計算科学フロンティア，及び科学研究費補助金 (若手研究 (B))，課題番号 19740235) の援助を受けて実施したものである．

参考文献

- [1] L. V. Woodcock: Chem. Phys. Lett. **10** (1971) 257.
- [2] W. G. Hoover, A. J. C. Ladd, and B. Moran: Phys. Rev. Lett. **48** (1982) 1818; D. J. Evans: J. Chem. Phys. **78** (1983) 3297.
- [3] H. J. C. Berendsen, *et al.*: J. Chem. Phys. **81** (1984) 3684.
- [4] W. G. Hoover: Phys. Rev. A **31** (1985) 1695.
- [5] S. Nosé: Mol. Phys. **52** (1984) 255.
- [6] S. D. Bond, B. J. Leimkuhler, and B. B. Lairdy: J. Comput. Phys. **151** (1999) 151.
- [7] S. Nosé: Prog. Theor. Phys. Suppl. **103** (1991) 1.
- [8] H. Watanabe and H. Kobayashi: Phys. Rev. E **75** (2007) 040102(R).
- [9] 渡辺宙志, 小林礼人: 日本物理学会誌, **62**, No. 10, (2007) 785.
- [10] W. G. Hoover and B. L. Holian: Phys. Lett. A (1996) **211** 253.
- [11] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman: J. Chem. Phys. **97** (1992) 2635.
- [12] I. Fukuda and H. Nakamura: Phys. Rev. E **65** (2002) 026105.