セントロイド分子動力学(CMD)法の基礎付けについて

九大理 吉森 明2005.9.13 分子研

今日分かって欲しいこと

CMDに興味の無い人

○ 量子液体 --- シミュレーションする方法も確立していない

○ 射影演算子法: 粗視化した方程式を導くのに便利

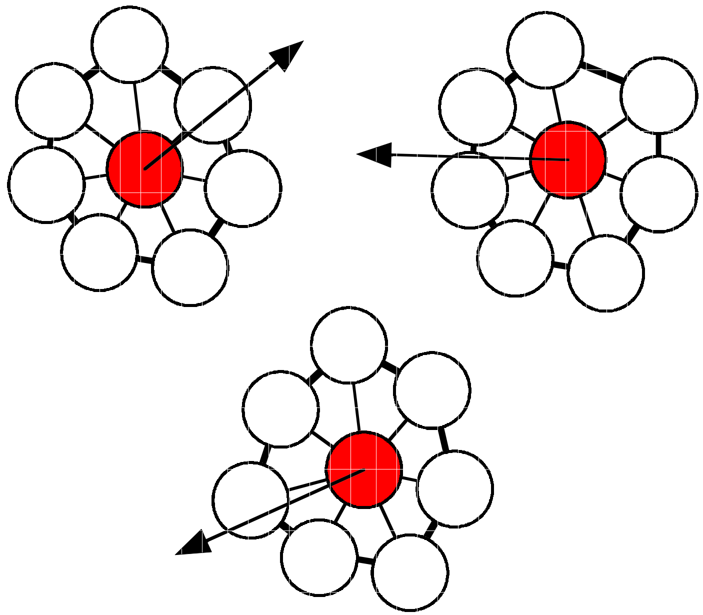
CMDに興味のある人

○ 運動量の緩和が速い

↓

CMDOK!

量子液体

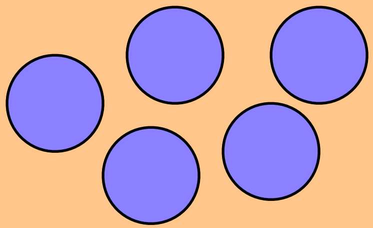


目次

1. CMDとは何か

量子液体と電子

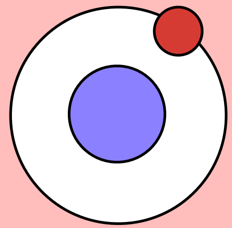
量子液体



○ 量子効果弱い

○ 粒子間の相関強い

電子



○ 量子効果強い

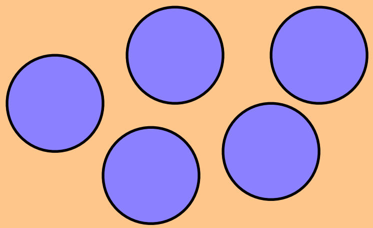
○ 相関弱い

相関強い ⟶ 難しい

1. CMDとは何か

量子液体と電子

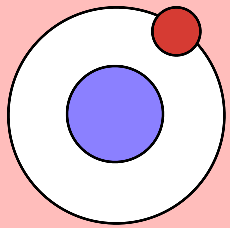
量子液体



○ 量子効果弱い

○ 粒子間の相関強い

電子



○ 量子効果強い

○ 相関弱い

相関強い → 難しい

計算機シミュレーション

平衡系 ---> いくつか方法有り

非平衡系 ---> 確立されていない ⇐ シュレーディンガー方程式無理

古典系: 分子動力学シミュレーション

経路積分モンテカルロ

経路積分 $$\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} = \prod_{i=1}^{N} \int D\mathbf{r}_i e^{S[\{\mathbf{r}_i(t)\}]} \tag{1}$$

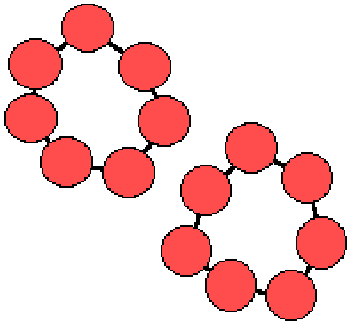
$$S[\{\mathbf{r}_i(t)\}] = -\int_0^\beta \frac{d\tau}{\hbar} \left\{ \sum_{i=1}^{N} \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}_i(t)^2 + V(\{\mathbf{r}_i(t)\}) \right\} \tag{2}$$

経路積分モンテカルロ

経路積分 $$\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} = \prod_{i=1}^{N} \int D\mathbf{r}_i e^{S[\{\mathbf{r}_i(t)\}]} \tag{1}$$

$$S[\{\mathbf{r}_i(t)\}] = -\int_0^\beta \frac{d\tau}{\hbar} \left\{ \sum_{i=1}^{N} \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}_i(t)^2 + V(\{\mathbf{r}_i(t)\}) \right\} \tag{2}$$

$$\downarrow$$



差分で近似 $$\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} \approx \prod_{i=1}^{N} \int d\mathbf{r}_i^1 \dots d\mathbf{r}_i^M e^{S(\{\mathbf{r}_i^\alpha\})}$$

$$S(\{\mathbf{r}_i^\alpha\}) = -\sum_{\alpha=1}^{M} \frac{1}{\hbar} \left\{ \sum_{i=1}^{N} \frac{m}{2} \frac{(\mathbf{r}_i^{\alpha+1} - \mathbf{r}_i^\alpha)^2}{\Delta\tau} + V(\{\mathbf{r}_i^\alpha\})\Delta\tau \right\}$$

M 個のビーズの輪: ビーズは調和振動子のばねでつながっている。

モンテカルロで計算できる ($M \to \infty$ で厳密)

セントロイド分子動力学 (CMD) 法

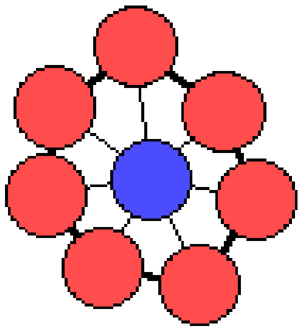
モンテカルロシミュレーション $\longrightarrow$ 分子動力学シミュレーション

$\mathbf{r}_i \Rightarrow \mathbf{r}_i^{\alpha} : M$ 個に増えている $\longrightarrow$ 何を力学変数にするか?

セントロイド分子動力学 (CMD) 法

モンテカルロシミュレーション $\longrightarrow$ **分子動力学シミュレーション**

$\mathbf{r}_i \Rightarrow \mathbf{r}_i^\alpha$: M **個に増えている** $\longrightarrow$ **何を力学変数にするか?**



セントロイド

$$\hat{\mathbf{r}}_i^c \equiv \int_0^\beta d\tau \beta^{-1} \mathbf{r}_i(t) \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i^\alpha \quad (1)$$

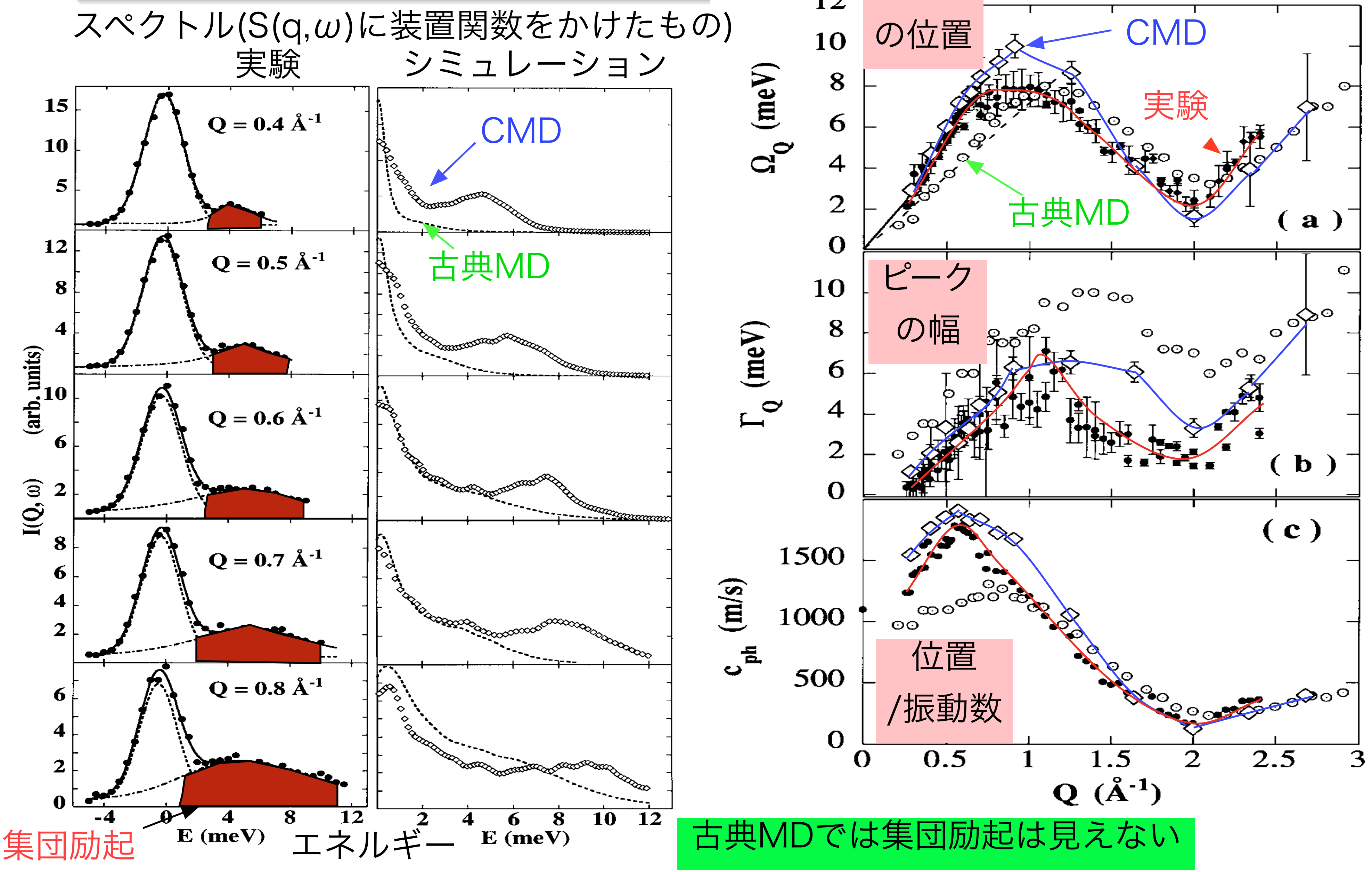
セントロイド変数をニュートン方程式で動かす。

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i^c = -\frac{\partial V_c}{\partial \mathbf{r}_i^c} \quad (2)$$

$$V_c = -k_{\mathrm{B}} T \ln \langle \prod_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}_i^c - \hat{\mathbf{r}_i^c}) \rangle \quad (3)$$

パラ水素(10-20K)の中性子散乱

Bermejoら 2000



米谷・衣川 2003

TABLE II. Transport properties of liquid p-H_2.

	Temperature (K)	D (10^{-9} $m^2\,s^{-1}$)	λ ($W\,m^{-1}\,K^{-1}$)	η_S (10^{-5} N sm^{-2})	η_B (10^{-5} N sm^{-2})
CMD (present work)	16.9(0.7)[a]	4.70 ± 0.03	0.22 ± 0.01	1.95 ± 0.09	10 ± 1
Classical MD (present work)	17.1(0.6)[a]	1.67 ± 0.02	0.37 ± 0.01	6.1 ± 0.3	1.8 ± 0.5
CMD[b]	14.7	3.5			
CMD[c]	14	3.5			
CMD[d]	14	3.2 ± 0.5			
Experiments	17	6.15[e]	0.12[f]	1.78[g]	

[a]The fluctuation of the quantities in the simulations are given in the parentheses.
[b]Reference 32.
[c]Reference 29.
[d]Reference 31.
[e]Reference 59.
[f]Reference 60.
[g]Reference 61.

問題意識

○ CMDはわりと実験と合う

○ CMDと厳密な量子力学との関係不明

CMDは近似なのか?
モデルなのか?

どういう時に使えるのか?

実験に合うのはなぜか?

目次

1. CMDとは何か

○ 量子液体と電子
○ 経路積分モンテカルロ
○ CMD法
○ 実験との比較
○ 問題意識

2. CMD基礎付け概略

○ 平衡系で分かっている事
○ 短時間展開
○ 非線形ランジュバン方程式

3. 射影演算子法

○ 概略
○ 射影演算子
○ 遅い時間の分離
○ 線形と非線形射影演算子

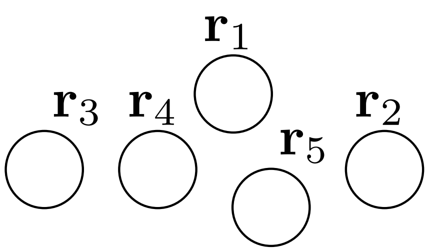
4. 量子液体への応用

○ 射影演算子の定義と一般論の適応
○ マルコフ近似
○ 注意とまとめ

5. 結論と議論

2. CMD の基礎付け概略

平衡で分かっていること



N 個の粒子系を考える。

N 個の位置ベクトル $\{\mathbf{r}_i\} = \{\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N\}$

任意の関数 $f = f(\{\mathbf{r}_i\}), g = g(\{\mathbf{r}_i\})$ **として、**

$$\boxed{\langle f(\{\mathbf{r}_i\}) \cdot g(\{\mathbf{r}_i\}) \rangle\rangle_c \approx \langle f(\{\mathbf{r}_i\}) g(\{\mathbf{r}_i\}) \rangle\rangle_{\mathrm{CMD}}} \tag{1}$$

は良く成り立つ（平衡系）ここで、

$$\langle A \cdot B \rangle_c = \int_0^\beta d\tau \beta^{-1} \langle e^{\tau H} A e^{-\tau H} B \rangle: \text{ カノニカル相関} \tag{2}$$

短時間展開

カノニカル時間相関関数: $\langle g \cdot f(t) \rangle_c = \langle g \cdot e^{i\frac{t}{\hbar}H} f e^{-i\frac{t}{\hbar}H} \rangle_c$ (3)

を考える。これを CMD **で計算できるか。**

短時間展開

カノニカル時間相関関数: $$\langle g\cdot f(t)\rangle_c = \langle g\cdot e^{i\frac{t}{\hbar}H} f e^{-i\frac{t}{\hbar}H}\rangle_c \tag{3}$$

を考える。これを CMD **で計算できるか。**

$f(t)=e^{iLt}f$ **として** t **で展開** $(iL\equiv i[H,\cdot]/\hbar)$

$$\boxed{\langle g\cdot f(t)\rangle_c = \langle g\cdot f(0)\rangle_c + t\langle g\cdot iLf\rangle_c + \frac{t}{2}\langle g\cdot (iL)^2 f\rangle_c + \frac{t}{3!}\langle g\cdot (iL)^3 f\rangle_c + \cdots} \tag{4}$$

短時間展開

$$\text{カノニカル時間相関関数:}\quad \langle g \cdot f(t) \rangle_c = \langle g \cdot e^{i\frac{t}{\hbar}H} f e^{-i\frac{t}{\hbar}H} \rangle_c \tag{3}$$

を考える。これを CMD で計算できるか。

$f(t) = e^{iLt} f$ として t で展開 $(iL \equiv i[H, \cdot]/\hbar)$

$$\boxed{\langle g \cdot f(t) \rangle_c = \langle g \cdot f(0) \rangle_c + t\langle g \cdot iLf \rangle_c + \frac{t}{2}\langle g \cdot (iL)^2 f \rangle_c + \frac{t}{3!}\langle g \cdot (iL)^3 f \rangle_c + \cdots} \tag{4}$$

$\langle g \cdot f(0) \rangle_c$: $\{\mathbf{r}_i\}$ だけの関数

$t\langle g \cdot iLf \rangle_c$: 0

$\frac{t}{2}\langle g \cdot (iL)^2 f \rangle_c$: $\{\mathbf{r}_i\}$ だけの関数

$\frac{t}{3!}\langle g \cdot (iL)^3 f \rangle_c$: $\mathbf{p}_i$ が混ざるので CMD で計算できない

↑ CMD で計算可 ↑

短時間展開

カノニカル時間相関関数: $\langle g \cdot f(t) \rangle_c = \langle g \cdot e^{i\frac{t}{\hbar}H} f e^{-i\frac{t}{\hbar}H} \rangle_c$ (3)

を考える。これを CMD **で計算できるか。**

$f(t) = e^{iLt} f$ **として** t **で展開** $(iL \equiv i[H, \cdot]/\hbar)$

$$\boxed{\langle g \cdot f(t) \rangle_c = \langle g \cdot f(0) \rangle_c + t \langle g \cdot iLf \rangle_c + \frac{t}{2} \langle g \cdot (iL)^2 f \rangle_c + \frac{t}{3!} \langle g \cdot (iL)^3 f \rangle_c + \cdots} \quad (4)$$

$\{\mathbf{r}_i\}$ **だけの関数** 0 $\{\mathbf{r}_i\}$ **だけの関数** $\mathbf{p}_i$ **が混ざるので** CMD **で計算できない**

↑ CMD **で計算可** ↑

短い時間 t^2 **まで** CMD **はあう** $\longrightarrow$ **長時間は**?

非線型ランジュバン方程式

$$C(t, \{\bar{\mathbf{r}}_i\}, \{\tilde{\mathbf{r}}_i\}) = \langle \prod_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}_i(t) - \bar{\mathbf{r}}_i) \cdot \prod_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}_i(0) - \tilde{\mathbf{r}}_i) \rangle_c \quad \textbf{として、} \tag{1}$$

$$\psi(t) = \int \prod_{i=1}^{N} d\bar{\mathbf{r}}_i \prod_{i=1}^{N} d\tilde{\mathbf{r}}_i f(\{\bar{\mathbf{r}}_i\}) g(\{\tilde{\mathbf{r}}_i\}) C(t, \{\bar{\mathbf{r}}_i\}, \{\tilde{\mathbf{r}}_i\}) \quad \textbf{書くと、} \tag{2}$$

↓ **射影演算子法**

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} C(t, \{\bar{\mathbf{r}}_i\}, \{\tilde{\mathbf{r}}_i\}) = \int \prod_{i=1}^{N} d\hat{\mathbf{r}}_i M(\{\bar{\mathbf{r}}_i\}, \{\hat{\mathbf{r}}_i\}) C(t', \{\hat{\mathbf{r}}_i\}, \{\tilde{\mathbf{r}}_i\})} \tag{3}$$

$\boxed{\{\mathbf{r}_i\}\ \textbf{だけで計算可}}$ CMDOK!

長時間も大丈夫

目次

1. CMDとは何か

○ 量子液体と電子
○ 経路積分モンテカルロ
○ CMD法
○ 実験との比較
○ 問題意識

2. CMD基礎付け概略

○ 平衡系で分かっている事
○ 短時間展開
○ 非線形ランジュバン方程式

3. 射影演算子法

○ 概略
○ 射影演算子
○ 遅い時間の分離
○ 線形と非線形射影演算子

4. 量子液体への応用

○ 射影演算子の定義と一般論の適応
○ マルコフ近似
○ 注意とまとめ

5. 結論と議論

射影演算子法

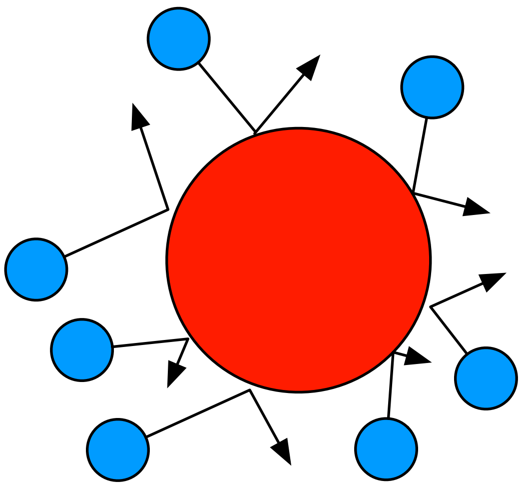
多くの自由度 → 遅い少数の自由度

取り出す

系統的な方法

ただし、どれが遅いかは仮定

基本方程式をつくる有効な方法



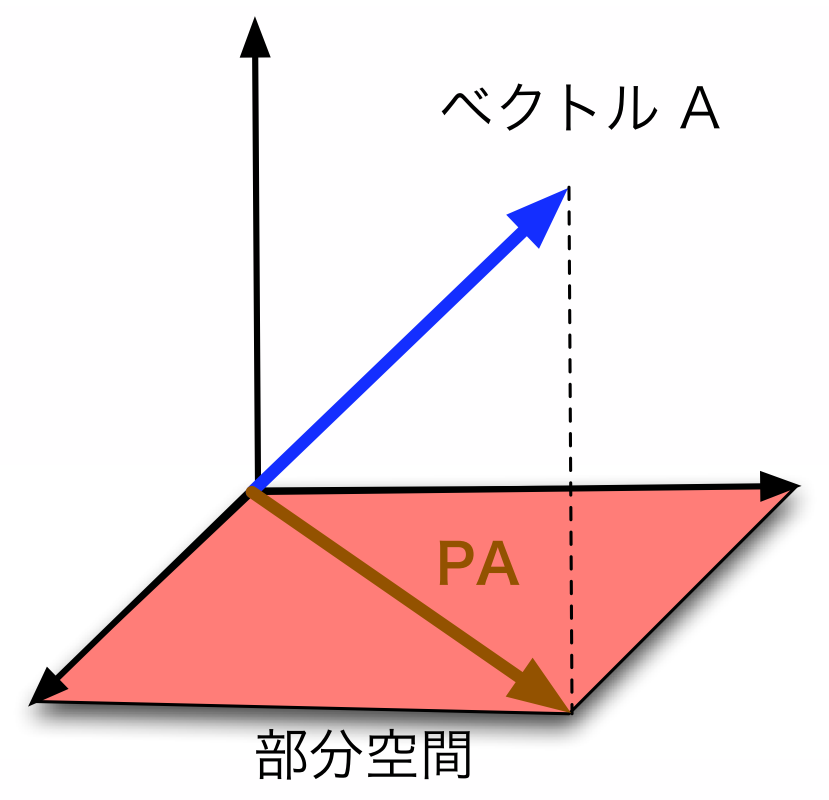
ブラウン運動

水分子も含めた動力学:

水分子すべての位置、運動量(速い)+微粒子の運動(遅い)

微粒子だけの閉じた方程式をつくる

射影演算子



演算子の空間で

$\{X_\mu\} = \{X_1, X_2, \ldots, X_n\}$ **は**

正規直交系

ただし、内積 $(A \cdot B) = \langle A \cdot B \rangle_c$

射影演算子

$$PA = \sum_{\mu=1}^{n} (A \cdot X_\mu) X_\mu$$

射影演算子 P **と** $Q = 1 - P$ **を使って、**

$A = PA + QA$: 2 **つに分ける**

X_μ **に 比例する部分**　**その他**

遅い時間の分離

$\{X_\mu\}$ の時間変化が遅い時 $\longrightarrow iL = PiL + QiL$

X_μ に 比例　それ以外

遅い　速い

遅い運動と速い運動に分ける

遅い時間の分離

$\{X_\mu\}$ の時間変化が遅い時 $\longrightarrow$ $iL = PiL + QiL$

$$iL = \underset{\substack{\uparrow \\ X_\mu \text{ に 比例} \\ \text{遅い}}}{PiL} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{それ以外} \\ \text{速い}}}{QiL}$$

遅い運動と速い運動に分ける

恒等式 $\dot{X}_\mu(t) = e^{iLt} iLX_\mu$ として変形すると、(厳密)

$$\dot{X}_\mu(t) = e^{iLt}PiLX_\mu + \int_0^t dt' e^{iLt'}PiLe^{QiL(t-t')}QiLX_\mu + e^{QiLt}QiLX_\mu$$

遅い時間の分離

$\{X_\mu\}$ の時間変化が遅い時 $\longrightarrow iL = PiL + QiL$

X_μ に 比例　それ以外

遅い　速い

遅い運動と速い運動に分ける

恒等式 $\dot{X}_\mu(t) = e^{iLt} iLX_\mu$ として変形すると、(厳密)

$$\dot{X}_\mu(t) = e^{iLt}PiLX_\mu + \int_0^t dt' e^{iLt'} PiLe^{QiL(t-t')}QiLX_\mu + e^{QiLt}QiLX_\mu$$

X_μ に比例遅い

e^{QiLt} で時間変化速い

$$= \sum_\nu^n i\Omega_{\mu\nu}X_\nu(t) + \sum_\nu^n \int_0^t dt' M_{\mu\nu}(t-t')X_\nu(t') + R_\mu(t) \qquad (1)$$

$M_{\mu\nu}(t) = (R_\mu(t) \cdot R_\nu)$

X_μ に何をとるか?

A が遅い変数の時

線形 (**森** 1965)

A **の線型空間に射影**

$$\{X_\mu\} = \{A\} \tag{1}$$

A^2 **とか** e^A **は、**NG

非線形 (**森・藤坂** 1973、**川崎** 1973)

A **がつくる全ての関数空間に射影**

$$\{X_\mu\} = \{A, A^2, e^A, \ldots\} \tag{2}$$

より広い空間

X_μ に何をとるか?

A が遅い変数の時

線形 (森 1965)

A の線型空間に射影

$$\{X_\mu\} = \{A\} \tag{1}$$

A^2 とか e^A は、NG

非線形 (森・藤坂 1973、川崎 1973)

A がつくる全ての関数空間に射影

$$\{X_\mu\} = \{A, A^2, e^A, \dots\} \tag{2}$$

より広い空間

↓ **数学的には**

$$\{X_\mu\} = \{\delta(A-a) : a \text{ 実数 }\}$$

A の任意関数 $f(A)$ は

$$f(A) = \int f(a)\delta(A-a)da$$

線形結合でかける

目次

射影演算子の定義と一般論の適応

$\mathbf{r}_i$: 遅い $\longrightarrow X(\{\hat{\mathbf{r}}_i\}) \equiv \prod_i^N \delta(\mathbf{r}_i - \hat{\mathbf{r}}_i)$ として

$$PA \equiv \int \prod_i^N d\hat{\mathbf{r}}_i \frac{\langle X(\{\hat{\mathbf{r}}_i\}) \cdot A \rangle_c}{\langle X(\{\hat{\mathbf{r}}_i\}) \rangle} X(\{\hat{\mathbf{r}}_i\}) \tag{1}$$

4. 量子液体への応用

射影演算子の定義と一般論の適応

$\mathbf{r}_i$: 遅い $\longrightarrow X(\{\hat{\mathbf{r}}_i\}) \equiv \prod_i^N \delta(\mathbf{r}_i - \hat{\mathbf{r}}_i)$ として

$$\boxed{PA \equiv \int \prod_i^N d\hat{\mathbf{r}}_i \frac{\langle X(\{\hat{\mathbf{r}}_i\}) \cdot A \rangle_c}{\langle X(\{\hat{\mathbf{r}}_i\}) \rangle} X(\{\hat{\mathbf{r}}_i\})} \tag{1}$$

一般論から

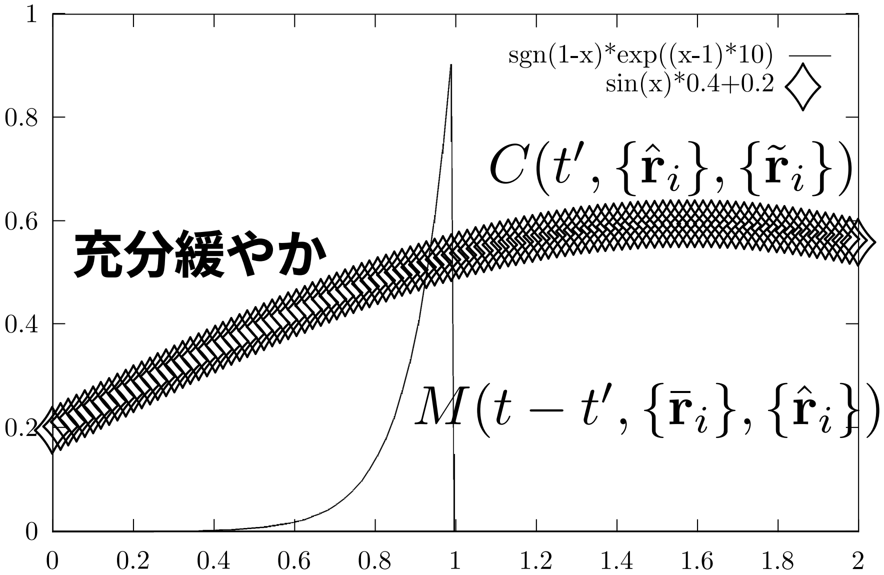
$$\dot{X}(t, \{\hat{\mathbf{r}}_i\}) = \int \prod_i^N d\bar{\mathbf{r}}_i i\Omega(\{\hat{\mathbf{r}}_i\}\{\bar{\mathbf{r}}_i\}) X(t, \{\bar{\mathbf{r}}_i\}) \longrightarrow 0$$

$$+ \int_0^t dt' \int \prod_i^N d\bar{\mathbf{r}}_i M(t-t', \{\hat{\mathbf{r}}_i\}\{\bar{\mathbf{r}}_i\}) X(t', \{\bar{\mathbf{r}}_i\}) + R(t, \{\hat{\mathbf{r}}_i\}) \tag{2}$$

$C(t, \{\bar{\mathbf{r}}_i\}\{\hat{\mathbf{r}}_i\}) = \langle X(\{\bar{\mathbf{r}}_i\}) \cdot X(t, \{\hat{\mathbf{r}}_i\}) \rangle_c,$

$\langle X(\{\bar{\mathbf{r}}_i\}) \cdot R(t, \{\hat{\mathbf{r}}_i\}) \rangle_c = 0$

マルコフ近似



ここまでは厳密

運動量の緩和が速い

↓

$$M(t, \{\bar{\mathbf{r}}_i\}, \{\hat{\mathbf{r}}_i\}) = M(0, \{\bar{\mathbf{r}}_i\}, \{\hat{\mathbf{r}}_i\})\tau\delta(t)$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}C(t, \{\bar{\mathbf{r}}_i\}, \{\tilde{\mathbf{r}}_i\}) = \frac{\tau}{2}\int\prod_l d\hat{\mathbf{r}}_i M(0, \{\bar{\mathbf{r}}_i\}, \{\hat{\mathbf{r}}_i\})C(t, \{\hat{\mathbf{r}}_i\}, \{\tilde{\mathbf{r}}_i\})} \quad (1)$$

τ は $\{\mathbf{r}_i\}$ によらない定数

$M(0, \{\bar{\mathbf{r}}_i\}, \{\hat{\mathbf{r}}_i\})$ の計算

カノニカル相関: $\langle A \cdot iLB \rangle_c = (ik_\mathrm{B}T/\hbar)\langle [A, B] \rangle$ **から**

$$M(0, \{\bar{\mathbf{r}}_i\}, \{\hat{\mathbf{r}}_i\}) = \langle R(\{\bar{\mathbf{r}}_i\}, 0) \cdot R(\{\hat{\mathbf{r}}_i\}, 0) \rangle_c \quad (1)$$

$$= \langle QiLX(\{\bar{\mathbf{r}}_i\}) \cdot QiLX(\{\hat{\mathbf{r}}_i\}) \rangle_c \quad (2)$$

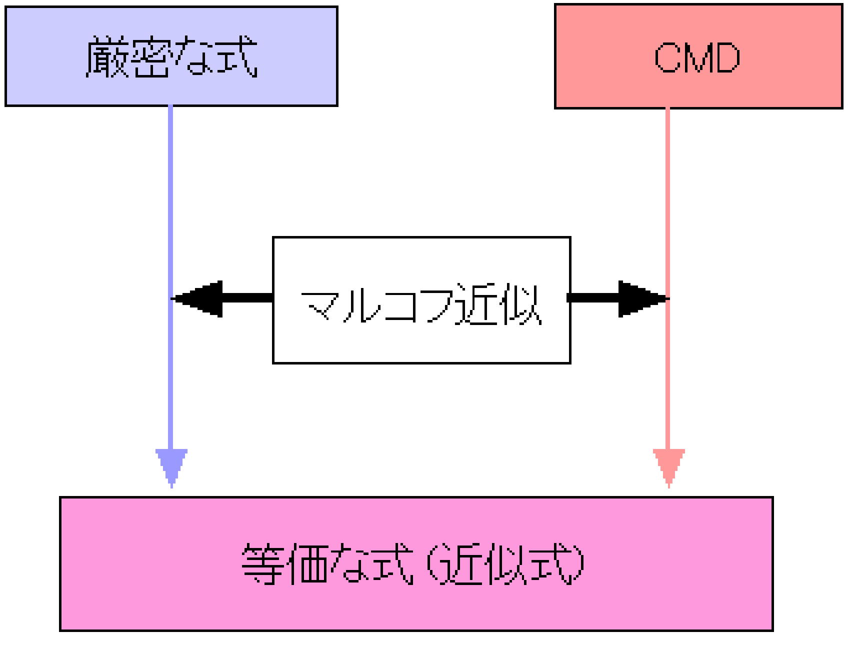
$$= \langle iLX(\{\bar{\mathbf{r}}_i\}) \cdot iLX(\{\hat{\mathbf{r}}_i\}) \rangle_c \longleftarrow PiLX(\{\bar{\mathbf{r}}_i\}) = 0 \quad (3)$$

$$= \frac{ik_\mathrm{B}T}{\hbar} \underbrace{\langle [\underbrace{iLX(\{\bar{\mathbf{r}}_i\})}_{\mathbf{p}_i \text{ の 1 次式}}, X(\{\hat{\mathbf{r}}_i\})] \rangle}_{\mathbf{p}_i \text{ 含まない}} \quad (4)$$

CMD で計算可

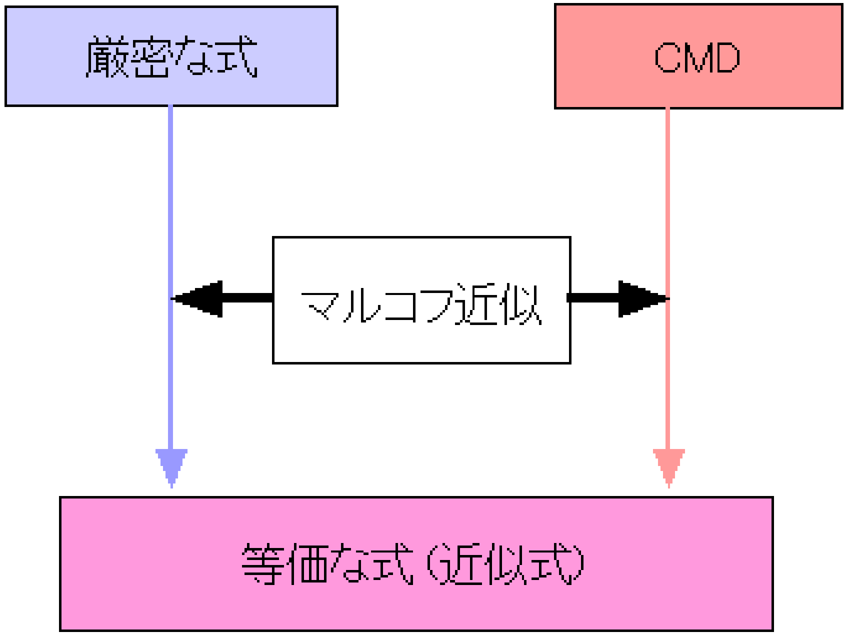
注意とまとめ

CMD はランジュバン方程式を計算しているわけではない



注意とまとめ

CMD はランジュバン方程式を計算しているわけではない



使った近似 $=$ CMD が成り立つ条件

平衡の条件

$$\langle f(\{\mathbf{r}_i\})\cdot g(\{\mathbf{r}_i\})\rangle\rangle_c = \langle f(\{\mathbf{r}_i\})g(\{\mathbf{r}_i\})\rangle\rangle_{\mathsf{CMD}}$$

今回新しい条件

- **運動量の緩和が速い**
- **マルコフ近似に出てくる時定数が等しい**

$$\tau = \tau_{\mathsf{CMD}} \tag{1}$$

目次

1. CMDとは何か

   ◯ 量子液体と電子
   ◯ 経路積分モンテカルロ
   ◯ CMD法
   ◯ 実験との比較
   ◯ 問題意識

2. CMD基礎付け概略

   ◯ 平衡系で分かっている事
   ◯ 短時間展開
   ◯ 非線形ランジュバン方程式

3. 射影演算子法

   ◯ 概略
   ◯ 射影演算子
   ◯ 遅い時間の分離
   ◯ 線形と非線形射影演算子

4. 量子液体への応用

   ◯ 射影演算子の定義と一般論の適応
   ◯ マルコフ近似
   ◯ 注意とまとめ

5. 結論と議論

5. 結論と議論

結論

量子液体 → シミュレーションの方法確立されていない

候補: CMD → 実験とよく合うが、原因不明

射影演算子法

CMDの成立条件導く

最も重要で新しい条件

運動量の緩和速い

☆ 射影演算子法: 物理ではマイナーな方法

粗視化された方程式を導くのに便利

議論 (実験との比較)

① カノニカル相関 — 証明のカギ

実験はカノニカル相関を測っていない ⟶ カノニカル相関に補正したものが一致 OK!

② 音波 は今回含まれない ⟵ ⟶ 中性子散乱のピークは音波

↑

運動量含む

⇒ 射影する空間広げる

$$\{X_\mu\} = \{\prod_i^N \delta(\mathbf{r}_i - \hat{\mathbf{r}}_i), \sum_i^N \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\} \quad (1)$$