

解析力学における温度の幾何学的定義

渡辺 宙志*

東京大学物性研究所

概要

Jepps *et al.*, Phys. Rev. E **62** 4547 (2000) の導出に従って、解析力学において温度を幾何的に定義する。

1 はじめに

分子動力学法 (Molecular Dynamics, MD) において、温度として運動温度 $\langle p^2 \rangle = kT$ をよく用いる。ただし k はボルツマン定数である。この温度を用いることの正当化として、よくエルゴード性が要請される。エルゴード性とは、「観測量の長時間平均が、アンサンブル平均に等しい」という性質である。通常のハミルトンダイナミクスではエネルギーが保存するから、対応するアンサンブル平均はミクロカノニカルである。しかし、一般に分子動力学法屋が「エルゴード性」といった場合には、物理量の時間平均 \bar{A} が、対応する逆温度 $\beta = 1/kT$ のカノニカル平均 $\langle A \rangle$ と等しいこと、すなわち

$$\bar{A} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t) dt, \quad (1)$$

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \int A(\Gamma) \exp(-\beta H) d\Gamma, \quad (2)$$

と定義した時、

$$\bar{A} = \langle A \rangle \quad (3)$$

を要請してしまうことが多い。これを認めてしまえば、たとばハミルトニアン $H(p, q)$ について

$$\left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle = kT \quad (4)$$

であるから (等分配則)、自然ハミルトニアン $H = p^2/2 + V(q)$ であれば、運動量の分散 p^2/k の時間平均 $\bar{p}^2/k = T$ を温度と呼ぶことができる。運動量から決める温度を運動温度 (Kinetic Temperature) というが、全く同様に座標から温度を決めることもできる。

$$\left\langle q \frac{\partial H}{\partial q} \right\rangle = kT \quad (5)$$

こちらは状態温度 (Configurational Temperature) と呼び、運動温度と区別することがある。これは Clausius のビリアル定理であるが、等分配則の一種でもある。また、後で見るように、別の量を状態温度と呼ぶ場合もある。運動温度と状態温度の両者は平衡状態では一致するが、非平衡状態では一般に一致しないため、系の非平衡度を測る尺度にもなる。

さて、十分に自由度が大きい場合には、実用上これで問題ないことが多いのだが、ここで導入された「温度」の意味は、少なくとも力学から見れば不明瞭である。すなわち、なぜ \bar{p}^2/k という量が温度と呼べる

*E-mail: hwatanabe@issp.u-tokyo.ac.jp

のかよくわからない。力学に存在するのは位相空間とハミルトニアンだけなのであるから、位相空間とハミルトニアンのみを使って温度を定義したい、と思うのは自然であろう。

さて、エルゴード性の裏付けとして、エルゴード仮説という性質がある。これは、力学の時間発展は、位相空間の等エネルギー面を等しい重みでくまなく覆い尽くす、という性質であり、物理量の長時間平均が、位相空間における等エネルギー面での空間平均に等しいことを要請する。Rugh は、エントロピーを位相空間の体積の対数から定義し、エルゴード仮説が満たされる系においては

$$\Phi \equiv \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \quad (6)$$

という量の長時間平均が

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \Phi(t) dt \quad (7)$$

と、逆温度に等しくなることを示した [1]。Jepps らはこれを一般化し、任意のベクトル場 \mathbf{B} を用いて、

$$\beta = \frac{\langle \nabla \cdot \mathbf{B} \rangle_E}{\langle \nabla H \cdot \mathbf{B} \rangle_E} \quad (8)$$

と書けることを示した [2]。ただし $\langle \dots \rangle_E$ は等エネルギー面上での平均である。本稿では、Jepps らの導出を追うことで、温度の幾何学的な定義について考察する。

2 導出の流れ

まず系のエントロピー S を、等エネルギー面 $A(E)$ の面積 \mathcal{A} の対数、 $S = k \ln \mathcal{A}$ として定義する。その上で熱力学関係式

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E} \quad (9)$$

を要請し、ここから温度を定義する。このエントロピーのエネルギーによる偏微分を幾何学的に評価することで、等エネルギー面上で平均することでこの温度が出るような量を探す。ただし、この微分を直接は計算できないため、ある修正を施した別の量について評価し、それが熱力学極限において先の定義の温度に漸近することを示す。エルゴード仮説が満たされるならば、長時間平均と等エネルギー面での平均は等しいため、この量の長時間平均は温度となる、というロジックである。

3 導出

位相空間 Γ で張られた空間において、ハミルトニアン $H(\Gamma)$ を定義する。このハミルトニアンは 3 次元 N 粒子系を表現しているものとする。このハミルトニアンは、位相空間内に等エネルギー面を導入する。全位相空間を Ω とすると、あるエネルギー E における等エネルギー面 $A(E)$ と、その面積 $\mathcal{A}(E)$ は以下のように定義される。

$$\mathcal{A}(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Omega} \delta(H(\Gamma) - E) d\Gamma \quad (10)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{A(E)} \frac{dA_E}{\|\nabla H\|} \quad (11)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{A(E)} d\mu_E. \quad (12)$$

ここで、 h はプランク定数、 $d\mu_E \equiv dA_E / \|\nabla H\|$ は、等エネルギー面 $A(E)$ における微小面積要素である。

さて、この系にエントロピー $S(E)$ を導入する。エントロピーの定義として、位相空間における等エネルギー面の面積の対数を採用する。すなわち

$$S \equiv k \ln \mathcal{A} \quad (13)$$

をこの系のエントロピーと呼ぶ。後で利用するため、以下のように書き換えておく。

$$\exp(S/k) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{A(E)} d\mu_E. \quad (14)$$

この系における温度 T を、熱力学関係式

$$\frac{1}{T(E)} \equiv \frac{\partial S}{\partial E} \quad (15)$$

から定義する。この系はミクロカノニカルであるから、この温度をミクロカノニカル温度 (microcanonical temperature) と呼ぶことがある。

ここで、位相空間 Γ に住むスカラー量 $B(\Gamma)$ の、等エネルギー面での平均 $\langle B \rangle_E$ を以下のように定義する。

$$\langle B \rangle_E \equiv \frac{\mathcal{A}^{-1}}{h^{3N} N!} \int_{A(E)} B(\Gamma) d\mu_E. \quad (16)$$

このスカラー量 B により修正されたエントロピー $S_B(E)$ を以下のように定義する。

$$\exp(S_B/k) \equiv \exp(S/k) \langle B \rangle_E, \quad (17)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{A(E)} B(\Gamma) d\mu_E. \quad (18)$$

以下、この量 S_B を B 修正されたエントロピーと呼ぶ。このエントロピー S_B において、熱力学関係式

$$\frac{1}{T_B(E)} \equiv \frac{\partial S_B}{\partial E} \quad (19)$$

から、 B 修正された温度 T_B を定義する。以下では T_B を計算していく。

B 修正されたエントロピーの定義式を再掲する。

$$\exp(S_B/k) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{A(E)} B(\Gamma) d\mu_E. \quad (20)$$

両辺を E で偏微分する。左辺は

$$\frac{\partial \exp(S_B/k)}{\partial E} = \frac{\exp(S_B/k)}{k} \frac{\partial S_B}{\partial E} = \frac{\exp(S_B/k)}{k T_B} \quad (21)$$

となる。右辺は

$$\frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\partial}{\partial E} \int_{A(E)} B(\Gamma) d\mu_E = \frac{1}{h^{3N} N!} \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\delta} \left[\int_{A(E+\delta)} B(\Gamma) d\mu_{E+\delta} - \int_{A(E)} B(\Gamma) d\mu_E \right]. \quad (22)$$

ここで、これまで任意としていたスカラー量 B として、あるベクトル場 \mathbf{B} とハミルトニアン H の勾配 ∇H との内積、 $\nabla H \cdot \mathbf{B}$ を採用する。すると、 $d\mu_E \equiv dA_E / \|\nabla H\|$ であったから、

$$\int_{A(E)} B(\Gamma) d\mu_E = \int_{A(E)} \nabla H \cdot \mathbf{B}(\Gamma) \frac{dA_E}{\|\nabla H\|} \quad (23)$$

$$= \int_{A(E)} \mathbf{B}(\Gamma) \cdot \hat{\mathbf{n}}(\Gamma) dA_E \quad (24)$$

となる。ただし $\hat{\mathbf{n}}(\Gamma)$ は Γ における等エネルギー面の単位法線ベクトルである。これを式 (22) に代入し、ガウスの定理を適用することにより

$$\frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\partial}{\partial E} \int_{A(E)} B(\Gamma) d\mu_E = \frac{1}{h^{3N} N!} \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\delta} \int_E^{E+\delta} \int_{A(E)} \nabla \cdot \mathbf{B}(\Gamma) dA_E dE \quad (25)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{A(E)} \nabla \cdot \mathbf{B}(\Gamma) d\mu_E, \quad (26)$$

$$= \exp(-S/k) \langle \nabla \cdot \mathbf{B} \rangle_E \quad (27)$$

を得る。

式 (20) に $B = \nabla H \cdot \mathbf{B}$ を代入して整理すると、

$$\exp(S_B/k) = \exp(-S/k) \langle \nabla H \cdot \mathbf{B} \rangle_E. \quad (28)$$

これを (21) に代入すると

$$\frac{\exp(S_B/k)}{kT_B} = \frac{\exp(-S/k) \langle \nabla H \cdot \mathbf{B} \rangle_E}{kT_B} \quad (29)$$

(27) 式と (29) 式が等しいのであるから、整理すると

$$\frac{1}{kT_B} = \frac{\langle \nabla \cdot \mathbf{B} \rangle_E}{\langle \nabla H \cdot \mathbf{B} \rangle_E} \quad (30)$$

を得る。

さて、 S_B の定義式 (17) から

$$S_B(E) = S(E) + k \ln \langle B \rangle_E \quad (31)$$

であったから、 N が増加した時に $\langle B \rangle_E$ の増加が e^N より十分遅ければ、 $N \rightarrow \infty$ の極限で B 修正されたエントロピー S_B は、もともとのエントロピー S に一致し、従って B 修正された温度 T_B も、もとの温度 T に一致する。以上から、

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle \nabla \cdot \mathbf{B} \rangle_E}{\langle \nabla H \cdot \mathbf{B} \rangle_E} = \frac{1}{kT} = \beta \quad (32)$$

が期待される。逆に、そのような性質を満たすようにベクトル場 \mathbf{B} を選べば良い。

4 具体例

ベクトル場 \mathbf{B} は、 B 修正されたエントロピーが自由度の増大に従い、 B 修正されていないエントロピーに漸近するものであればなんでも良い。具体例を挙げよう。簡単のため、一自由度系 $H(p, q)$ を考える。ベクトル場として $\mathbf{B} = {}^t(\partial_p H, 0)$ を選ぼう。すると、

$$\nabla H \cdot \mathbf{B} = (\partial_p H)^2 \quad (33)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = \partial_p^2 H \quad (34)$$

である。これらのカノニカル平均を取る。

$$\langle (\partial_p H)^2 \rangle = Z^{-1} \int (\partial_p H)^2 \exp(-\beta H) d\Gamma, \quad (35)$$

$$= Z^{-1} \int (\partial_p H) \frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{\exp(-\beta H)}{-\beta} \right] d\Gamma, \quad (36)$$

$$= \frac{1}{\beta} \int \partial_p^2 H \exp(-\beta H) d\Gamma, \quad (37)$$

$$= \frac{1}{\beta} \langle \partial_p^2 H \rangle. \quad (38)$$

ただし、途中で部分積分を用いた。以上から、

$$\frac{\langle \nabla \cdot \mathbf{B} \rangle}{\langle \nabla H \cdot \mathbf{B} \rangle} = \frac{\langle \partial_p^2 H \rangle}{\langle (\partial_p H)^2 \rangle} = \beta \quad (39)$$

特に、ハミルトニアンが $H(p, q) = p^2/2 + V(q)$ の形をしている場合、

$$\nabla H \cdot \mathbf{B} = p^2 \quad (40)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 1 \quad (41)$$

であるから、 $\langle p^2 \rangle_E = \langle p^2 \rangle = 1/\beta$ となり、通常の運動温度に一致する。全く同様に $\mathbf{B} = {}^t(0, \partial_q H)$ とすることで状態温度を定義することもできる。また、それを利用して、状態温度により温度制御を行う方法も提案されている [3]。

また、 $\mathbf{B} = {}^t(p, 0)$ や、 $\mathbf{B} = {}^t(0, q)$ と選ぶことで

$$\left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle = kT, \quad (42)$$

$$\left\langle q \frac{\partial H}{\partial q} \right\rangle = kT, \quad (43)$$

と、(4) 式や (5) で定義されたような等分配則から決まる温度を導くこともできる。なお、 $\mathbf{B} = {}^t(0, \partial_q H)$ とした場合と $\mathbf{B} = {}^t(0, q)$ とした場合、どちらもハミルトニアンと座標のみを含む温度の表式が得られるが、その形は異なる。筆者は後者である $\langle q \partial_q H \rangle = kT$ を状態温度と呼んでいるが、後者の $\langle (\partial_q H)^2 \rangle / \langle \partial_q^2 H \rangle = kT$ を状態温度と呼ぶ流儀もあるようだ。

5 まとめと考察

解析力学では、位相空間と、そこに住むスカラー関数であるハミルトニアン H が与えられれば、変分原理から時間発展が決まる、という形になっている。ハミルトニアンがこの系のエネルギー E を規定する。さて、 $H(T) = E$ となるような点の集合である等エネルギー面が、単一の閉曲面をなし、かつ面上で特異点が無い場合、等エネルギー面の面積から、エネルギー E に対応するエントロピー $S(E)$ が定義される。この系における温度は、このエントロピー S を E で偏微分したもの、すなわちエネルギーが増えた場合の等エネルギー面の増加分 (の対数微分) という幾何学的な意味を持つ。その意味において、この系ではエネルギー E とエントロピー S が先に定義され、温度 T はそれらから導出される形になっている。この温度を通常のダイナミクス、すなわちエネルギー一定のダイナミクスにおける観測量として定義したいため、エネルギー E による偏微分を、等エネルギー面で特別な量を平均することで導出したい。その方針で選ばれた物理量が式 (8) であった。一般の系において、物理量の時間発展、特に長時間平均を議論するのは極めて困難だが、エルゴード仮説を認めてしまえば長時間平均を等エネルギー面での積分に置き換えることが可能となるため、ダイナミクスを議論せずに温度を定義できている。

ここでは、位相空間内で定義された任意の (性質の良い) ベクトル場 \mathbf{B} について、

$$\frac{\langle \nabla \cdot \mathbf{B} \rangle}{\langle \nabla H \cdot \mathbf{B} \rangle} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle \nabla \cdot \mathbf{B} \rangle_E}{\langle \nabla H \cdot \mathbf{B} \rangle_E} = \frac{1}{kT} = \beta \quad (44)$$

が導かれた。ただし $\langle \dots \rangle$ はカノニカル平均、 $\langle \dots \rangle_E$ は等エネルギー面上での平均である。ベクトル場 \mathbf{B} として様々なものを選ぶことで、Clausius ピリアルや、等分配則、状態温度などが導出される。ベクトル場 \mathbf{B} の選び方は (収束する限りにおいて) 任意であるから、温度の定義の仕方も無数にあることになる。既に見たように状態温度と呼ばれる量も二種類存在する。これらは平衡状態においては全て同じ値を持つが、非平衡状態においては異なる値を取り得る。これは、非平衡状態において温度の定義は一意に決まらないことを示唆する。

参考文献

- [1] H. H. Rugh, Phys. Rev. Lett. **78**, 772 (1997).
- [2] O. G. Jepps, G. Ayton, and D. J. Evans, Phys. Rev. E **62** 4547 (2000).
- [3] C. Braga and K. P. Travis, J. Chem. Phys., **123**, 134101 (2005).