定温分子動力学法におけるエルゴード性

渡辺宙志 〈名古屋大学大学院情報科学研究科 464–8601 名古屋市千種区不老町 e-mail: hwatanabe@is.nagoya-u.ac.jp〉
小林礼人 〈中部大学工学部理学教室 487–8501 春日井市松本町 e-mail: hiroto@isc.chubu.ac.jp〉

分子動力学計算における温度制御の手法として Nosé–Hoover 法及びその改良法が現在広く使われている．しかし，それらの時間発展の物理的な意味は必ずしも明らかでなく，さらに場合によってはエルゴード性を失い，その結果カノニカル分布を実現できないことが知られている．そこで，カノニカル分布を実現するダイナミクスを得るためにはどのような条件が必要となるかを調べることで，Nosé–Hoover 法が物理的にどのような意味を持っているのかを考察する．さらに，エルゴード性を失う条件やその理由についても紹介する．

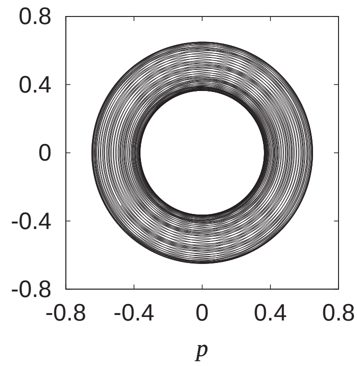
1. はじめに

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．分子動力学法で計算する運動方程式としてハミルトンの運動方程式を選ぶと，時間発展の結果，統計集団としてミクロカノニカル分布を得る．しかし，相転移などの物性を調べるのには温度制御が必要であり，統計集団としてカノニカル分布を得るためには，系を定温に保つ手法が必要となる．この手法を定温分子動力学法と呼ぼう．すなわち定温分子動力学法とは，興味ある系がハミルトニアンとして与えられた際，指定の温度についてカノニカル分布が得られる運動方程式を与える処方箋である．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．これらの要望にこたえる形で提案されたのが Nosé–Hoover 法である[1]．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リングを伴う手法[2] を Hoover が使いやすい形に改良したものである．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[3]．さらに，発見法的に提案された手法であるがゆえに，その物理的な意味がこれまで不明瞭であった．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，定温分子動力学法に課せられる条件を調べることで一般化 Nosé–Hoover 法を構築し，その物理的な意味を考察する．さらに，定温分子動力学法がエルゴード性を失う理由とその条件についても合わせて紹介する．

2. カノニカル分布とダイナミクス

まず系の温度を定義する．系の状態変数をベクトル $\mathbf{\Gamma} = (p_1, q_1, \cdots)$ であらわす．分布関数 f は $\mathbf{\Gamma}$ の関数であり，エネルギー関数 $H(\mathbf{\Gamma})$ も与えられているとする．このとき規格化条件と平均エネルギーが U であるという条件



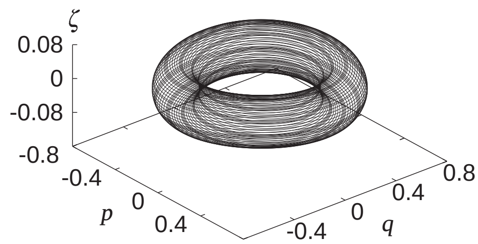


図 1　調和振動子系に Nosé–Hoover 法を適用した場合の例．緩和時間 $\tau = 100$，時間刻み 0.05 とし，4 次の Runge-Kutta 法で時間発展させた．上図は (p, q) 平面をプロットしたもの．軌道が位相空間を覆い尽くさず，エルゴード的でないことがわかる．特にエネルギーに初期条件に依存する上限と下限が存在する．下図は (p, q, ζ) 空間における軌道の構造．軌道がトーラスを構成しており，何らかの保存量があることを示唆する．

$$\int H f \mathrm{d}\mathbf{\Gamma} = U$$

のもとで，エントロピー

$$S = -k_B \int f \ln f \mathrm{d}\mathbf{\Gamma} \tag{1}$$

の変分を 0 とする条件から，カノニカル分布

$$f = Z^{-1} \exp(-\beta H) \tag{2}$$

が得られる．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

乗数であり，ここまでの議論ではダイナミクスは定義されない．

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 $\mathbf{\Gamma}$ に対してその時間微分 $\dot{\mathbf{\Gamma}} = (\dot{p_1}, \dot{q_1}, \cdots)$ 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

$$\int A f \mathrm{d}\mathbf{\Gamma} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\mathbf{\Gamma}; t) \mathrm{d}t \tag{3}$$

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 $\dot{\mathbf{\Gamma}}$ が連続の方程式

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{\Gamma}} \left(\dot{\mathbf{\Gamma}} f \right) = 0 \tag{4}$$

を満たすようにダイナミクスを選べばよい．ただし，$\partial/\partial\mathbf{\Gamma} \equiv \nabla$，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 (2) であることを用いると運動方程式が満たすべき条件は

$$\frac{\partial \dot{\mathbf{\Gamma}}}{\partial \mathbf{\Gamma}} = \beta \dot{H} = \beta \frac{\partial H}{\partial \mathbf{\Gamma}} \dot{\mathbf{\Gamma}} \tag{5}$$

という偏微分方程式の形で与えられる．ここで，条件 (5) がカノニカル分布のための必要条件であって十分条件ではないことに注意したい．この条件を満たす運動方程式が保証するのは位相空間に軌道がボルツマン重みにしたがって分布するということのみであって，位相空間全体を覆う，すなわちエルゴード性 (3) を保証するものではない．

3. 部分系のうめこみ

位相空間 $\mathbf{\Gamma}$ が与えられた時，式 (5) を満たす運動方程式 $\dot{\mathbf{\Gamma}}$ は無数に存在する．そこで $\mathbf{\Gamma}$ に興味ある系を部分系 $\mathbf{\Gamma}_0$ として埋め込むことを考える．すなわち，

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{\Gamma}_0 \otimes \mathbf{\Gamma}_\perp \tag{6}$$

とする．興味ある系のエネルギーがハミルトニアン $H_0(\mathbf{\Gamma_0})$ の形で与えられているとしよう．先ほどのエネルギー関数 H として，

$$H(\mathbf{\Gamma}) = H_0(\mathbf{\Gamma}_0) + H_\perp(\mathbf{\Gamma}_\perp) \tag{7}$$

と H_0 を和の形で含むように選べば，分布関数は $f(\mathbf{\Gamma}) \propto \exp(-\beta H)$ であるから，

$$f(\mathbf{\Gamma}) = f_0(\mathbf{\Gamma}_0) f_\perp(\mathbf{\Gamma}_\perp) \tag{8}$$

と積の形に分離する．そこで，興味ある部分系の分布関数 f_0 は

$$\begin{aligned} f_0(\mathbf{\Gamma}_0) &= \int f \mathrm{d}\mathbf{\Gamma}_\perp \\ &= Z^{-1} \exp(-\beta H_0) \int \exp(-\beta H_\perp) \mathrm{d}\mathbf{\Gamma}_\perp \\ &= Z_0^{-1} \exp(-\beta H_0) \end{aligned}$$

と，残りの自由度を消去することによって得られ，かつボルツマン重みに従うことがわかる．ただし，上記の積分が存在するように $H_\perp$ を選ぶ必要がある．そのような $H_\perp$ のうち，もっとも簡単なものとして $H_\perp(\zeta) = \tau^2\zeta^2/2$ を考える．ただし τ は緩和時間を表す任意パラメータである．簡単のため興味ある系として 1 自由度系 $H_0(p, q)$ を考えると，拡大された位相空間は $\mathbf{\Gamma} = (p, q) \otimes (\zeta)$ と表される．$H = H_0(p, q) + \tau^2\zeta^2/2$ とすることで Nosé–Hoover 法の運動方程式

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \dot{p} &=& -\dfrac{\partial H}{\partial q} - p\zeta, \\ \dot{q} &=& \dfrac{\partial H}{\partial p}, \\ \dot{\zeta} &=& \tau^{-2} \left(p \dfrac{\partial H}{\partial p} - \dfrac{1}{\beta} \right) \end{array} \right. \tag{9}$$

を得る．自然ハミルトニアン $H_0(p, q) = p^2/2 + V(q)$ を考えれば，運動方程式は

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \dot{p} &=& -\dfrac{\partial V}{\partial q} - p\zeta, \\ \dot{q} &=& p, \\ \dot{\zeta} &=& \tau^{-2} \left(p^2 - \dfrac{1}{\beta} \right) \end{array} \right. \tag{10}$$

と簡略化される．この運動方程式が式 (5) を満たし，さらに時間反転対称性を持つことは容易に確かめられる．すなわち Nosé–Hoover 法は，条件を満たす方程式群のうち，付け加える自由度を最小限とし，なるべくハミルトン形式に近くなるように選ばれた方法であるといえよう．

4. 拡張 Nosé–Hoover 法

Nosé–Hoover 法では，運動量の時間微分に擬似摩擦項 (pseudo-friction term) と呼ばれる項 $p\zeta$ が含まれ，運動量を通して温度制御をする形となっている．しかし，定温分子動力学法の運動方程式に課せられた条件 (5) を満たせば，この摩擦項は $p\zeta$ である必然性はない．そこで，拡張ハミルトニアン $H = H_0 + \tau^2\zeta^2/2$ を固定したまま摩擦項を一般化することを考えよう．運動方程式

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \dot{p} &=& -\dfrac{\partial V}{\partial q} - g, \\ \dot{q} &=& p, \\ \dot{\zeta} &=& F[g] \end{array} \right. \tag{11}$$

を考える．g は p 及び ζ の関数である．条件 (5) から $\dot{\zeta}$ は以下の微分方程式を満たさなくてはならない．

$$\tau^2 \left(\beta\zeta - \frac{\partial}{\partial \zeta} \right) \dot{\zeta} = \left(\beta p - \frac{\partial}{\partial p} \right) g. \tag{12}$$

運動方程式が時間反転対称であることを要請すると，g が p, q の偶数次のみ含む場合 $g = p^{2m}\zeta^{2n}$ か，奇数次のみ含む場合 $g = p^{2m+1}\zeta^{2n+1}$ の線形結合のみが許される (ただし

m, n は非負の整数)．このうち偶数次の場合は g の符号が変わらずに力学系が不安定となるため，以下では奇数次の場合のみ考える．この時，方程式 (12) は以下の解を持つ．

$$\dot{\zeta} = \tau^{-2} z_n(\zeta) \left(p^{2m+2} - \frac{2m+1}{\beta} p^{2m} \right). \tag{13}$$

ただし，$z_n(\zeta)$ は常微分方程式 $\beta\zeta z_n - z_n' = \beta\zeta^{2n+1}$ の解であり，具体的には

$$z_n = \left(\frac{2}{\beta}\right)^n n! \sum_{k=0}^{n} \frac{1}{k!} \left(\frac{\beta\zeta^2}{2}\right)^k$$

で表される．これは，Nosé–Hoover 法の拡張になっており，非負整数の組 (m, n) を決めれば対応する運動方程式が定まる．整数の組として $(m, n) = (0, 0)$，すなわち最低次をとった場合に Nosé–Hoover 法が得られる．条件 (12) は線形であるから，任意の解の線形結合が許される．そこで，$(m, n) = (0, 0)$ に対応する追加自由度を ζ，$(m, n) = (1, 0)$ に対応する自由度を ξ とすれば，興味ある系に 2 自由度を追加した運動方程式

$$\left\{ \begin{array}{rcl} \dot{p} &=& -\dfrac{\partial V}{\partial q} - p\zeta - p^3\xi, \\ \dot{q} &=& p, \\ \dot{\zeta} &=& \tau^{-2}\left(p^2 - \dfrac{1}{\beta}\right), \\ \dot{\xi} &=& \tau^{-2}\left(p^4 - \dfrac{3}{\beta}p^2\right) \end{array} \right. \tag{14}$$

が得られる．これは Nosé–Hoover 法のエルゴード性を改善するために提案された Kinetic moments 法[4] に対応する．

5. エルゴード性

Nosé–Hoover 法は，調和振動子に適用した場合にエルゴード性が失われることが知られている．そこで，Kinetic moments 法や Nosé–Hoover chain 法[5] など，系に多変数を付け加えることでエルゴード性を実現する手法が提案された．しかし，なぜ追加自由度が 1 変数ではエルゴード性を失い，多変数ではエルゴード的となるのかの理由は説明されておらず，2 変数で十分なのか，場合によってはもっと自由度が必要なのかも不明であった．そこで，拡張された Nosé–Hoover 法について調和振動子系でエルゴード性を失うことを証明し，追加自由度が 1 変数であることがその本質であることを示す．

興味ある系として調和振動子 $H_0 = p^2/2 + q^2/2$ を考える．一般の (m, n) の場合にも証明可能だが，計算が煩雑となるので $n = 0$ の場合について証明する[6]．運動方程式は

$$\left\{ \begin{array}{rcl} \dot{p} &=& -q - p^{2m+1}\zeta, \\ \dot{q} &=& p, \\ \dot{\zeta} &=& \tau^{-2}\left(p^{2m+2} - (2m+1)p^{2m}\right) \end{array} \right. \tag{15}$$

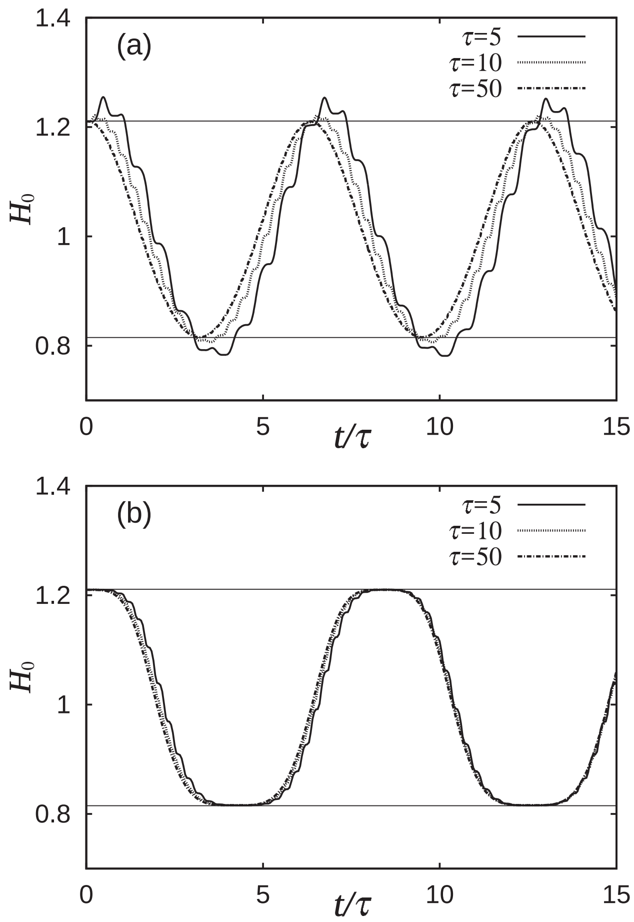


図 2　エネルギーの時間発展．(a) $g = p\zeta$ (b) $g = p\zeta^3$ の 2 つの手法について，$\tau = 5, 10, 50$ の場合をプロットしてある．図の上下の実線は初期条件から決まるエネルギーの上限と下限．τ が大きい値の時にエネルギーのゆらぎの上限と下限が理論値と良く一致していることがわかる．

である．ただし $\beta = 1$ とした．ここで，$p = r\cos\theta, q = r\sin\theta$ によって (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

$$\begin{array}{rcl} \dot{r} &=& -\zeta r^{2m+1}\cos^{2m+2}\theta, \\ \dot{\zeta} &=& \tau^{-2}\left(r^{2m+2}\cos^{2m+2}\theta - (2m+1)r^{2m}\cos^{2m}\theta\right) \end{array}$$

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

$$\begin{array}{rcl} \dot{r} &=& -c_{m+1}\zeta r^{2m+1}, \\ \dot{\zeta} &=& \tau^{-2}\left(c_{m+1}r^{2m+2} - (2m+1)c_m r^{2m}\right) \end{array}$$

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

$$\frac{1}{2}r^2 + \frac{1}{2}\tau^2\zeta^2 - 2(m+1)\ln r = C \tag{16}$$

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

$$H_0 - (m+1)\ln H_0 \leq C \tag{17}$$

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．

上記の議論の過程で $\cos^{2m}\theta$ をその平均値で置き換えたが，これはいわゆる「速い変数」と「遅い変数」の分離を表しており，これが系のエルゴード性を破る要因である．この近似は系の固有周期に比べて緩和時間 τ が十分大きい時に正当化される．しかし図 2 を見てわかるように，$\tau = 5$，すなわち緩和時間が系の固有周期 (2π) に近い場合に既にエルゴード性が破れている．さらに緩和時間が固有周期の 2 倍以上の値である場合には，エネルギーの上限値と下限値も良い精度で予測されており，近似が妥当であることがわかる．

Kinetic moments 法の運動方程式 (14) について同様な議論を行うと，以下の運動方程式に帰着される．

$$\left\{\begin{array}{lcl} \dot{r} &=& -c_1 r\zeta - c_2 \xi r^3, \\ \dot{\zeta} &=& \tau^{-2}\left(c_1 r^2 - 1\right), \\ \dot{\xi} &=& \tau^{-2}\left(c_2 r^4 - 3c_1 r^2\right). \end{array}\right.$$

この運動方程式は変数分離型にならないために求積できない．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．

6．まとめ

定温分子動力学法の運動方程式が満たすべき条件を考察することで一般化された Nosé–Hoover 法を得た．Nosé–Hoover 法はこの枠組みの中でミニマルな手法であることがわかる．さらに興味ある系を調和振動子とした場合に，追加自由度が 1 変数である場合にはエルゴード性が失われることを証明した．エルゴード性が失われるのは，運動方程式が変数分離型に帰着され，その結果として保存量が存在するためである．従って調和振動子系だけでなく，たとえば $H_0 = p^2/2 + q^{2k}/2k$ $(k = 1, 2, \cdots)$ のように緩和時間 τ より十分速く振動する部分系を持つ場合には，同様な理由でエルゴード性が破れる．一般に，系がエルゴード性を持つためには，運動方程式がカオス的であることが必要となる[7]．Kinetic moments 法や Nosé–Hoover-chain 法などは，系に速い変数と遅い変数の分離が起きても追加自由度がカオスを生み出すためにエルゴード性が保たれる．

もともと分布関数が $\exp(-\beta H)$ に比例するのは，エネルギーの平均値が一定の条件の下でエントロピーの変分が 0 となる，すなわち平衡状態であることからの要請であった．Nosé–Hoover 法が満たす条件 (5) 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を要請するのであるから，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，そこにはマクロな意味での緩和過程は存在しない (図 3 参照)．この意味において，Nosé–Hoover 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[8]．

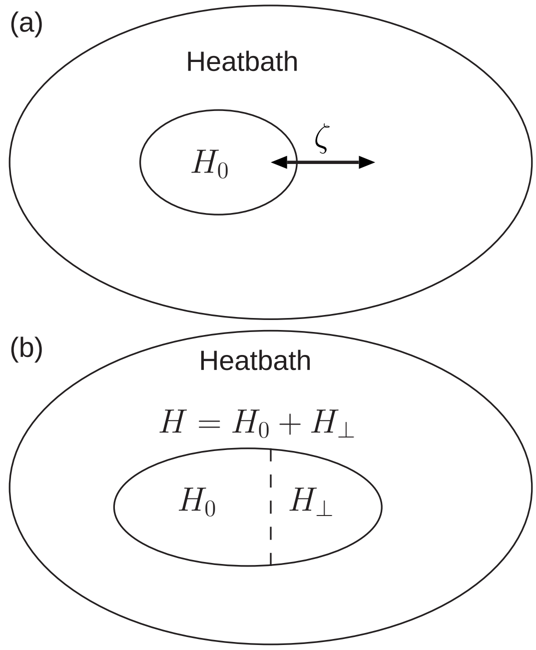


図 3　Nosé–Hoover 法のイメージ．一般には (a) のように，興味ある系 H_0 と熱浴との相互作用を ζ という変数で模擬していると考えられていることが多い．実際には (b) のように，すでに熱浴と接して平衡下にある系 H の部分系として H_0 が定義され，運動方程式は平衡状態のダイナミクスをあらわしている．

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．

最後に，本研究に有益な助言をいただいた W. G. Hoover，宮下精二，伊藤伸泰，藤堂眞治，佐々真一の各氏に感謝する．また，本研究は名古屋大学 COE 計算科学フロンティアの援助を受けて実施したものである．

参考文献

1) W. G. Hoover: Phys. Rev. A **31** (1985) 1695.
2) S. Nosé: Mol. Phys. **52** (1984) 255.
3) S. Nosé: Prog. Theor. Phys. Suppl. **103** (1991) 1.
4) W. G. Hoover and B. L. Holian: Phys. Lett. A (1996) **211** 253.
5) G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman: J. Chem. Phys. **97** (1992) 2635.

6) H. Watanabe and H. Kobayashi: Phys. Rev. E **75** (2007) 040102(R).

7) D. Kusnezov, A. Bulgac, and W. Bauer: Ann. Phys. (N. Y.) **204** (1990) 155.

8) I. Fukuda and H. Nakamura: Phys. Rev. E **65** (2002) 026105.

(2009 年 4 月 7 日原稿受付)

Ergodicity of Isothermal Molecular Dynamics Method

Hiroshi Watanabe and Hiroto Kobayashi

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.