

**Molecular simulation
thermal average**

MD: time average

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_T &= \lim_{T \rightarrow \infty} (1/T) \int_0^T dt A(t) \\ &= \sum A(t_i) / M\end{aligned}$$

MC: ensemble average

$$\langle A \rangle_{\text{ens}} = \frac{\int \int \mathrm{d}p^N \mathrm{d}r^N A e^{-\beta H}}{Z}$$

Ergodic theorem : $\langle A \rangle_T = \langle A \rangle_{\text{ens}}$

Phase space: phase point, trajectory
Probability density function
Liouville's theorem, Liouville equation

Heat bath: T

N, V, T	N, V, T	N, V, T
N, V, T	N, V, T	N, V, T
N, V, T	N, V, T	N, V, T

Hamilton formalism:

Canonical Equations

$$m_i \cdot d^2 \mathbf{r}_i / dt^2 = \mathbf{F}_i$$

$$\mathbf{F}_i = - \partial V / \partial \mathbf{r}_i$$

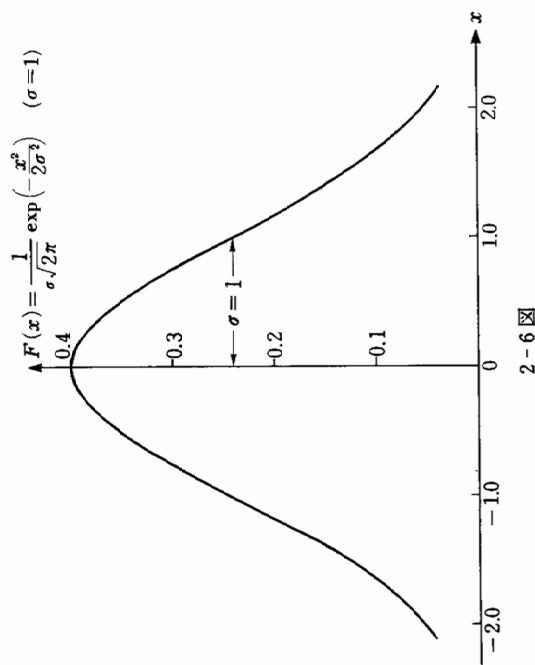
$$H = T + V = \sum \mathbf{p}_i^2 / 2m_i + V(\{\mathbf{r}_i\})$$

$$x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N \equiv q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}$$

$$p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots, p_{Nx}, p_{Ny}, p_{Nz} \equiv p_1, p_2, p_3, \dots, p_{3N}$$

$$q_s = \partial H / \partial p_s \quad (s=1, 2, \dots, 3N)$$

$$p_s = - \partial H / \partial q_s \quad (s=1, 2, \dots, 3N)$$



2-6図

§ 10. 古典力学と確率

(1) 相空間

古典力学に基づいて粒子の集りの行動を調べることは、各粒子についての運動方程式をつくり、それらを連立させて解を求めることである。 m_i を粒子の質量、 r_i をその座標として、運動方程式は

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (10.1)$$

である。ここで、 F_i は*i*粒子に作用している力で、外力および集りの中の他の粒子からの力の和である。力が位置のエネルギー $\Phi(r_1, \dots, r_N)$ から、 $F_i = -\partial\Phi/\partial r_i$ によって求められるものとし、全系の運動エネルギー $\sum \frac{1}{2} m_i \dot{p}_i^2$ ($p_i = m_i v_i$, $v_i = \frac{dr_i}{dt}$) と位置エネルギーとの和として、ハミルトン関数 $\mathcal{H}$ を

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{p}_i^2 + \Phi(r_1, \dots, r_N) \quad (10.2)$$

と定義し、正準運動方程式¹⁾

$$\frac{dq_j}{dt} = + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j}, \quad \frac{dp_j}{dt} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \quad (j = 1, \dots, 3N) \quad (10.3)$$

を導入すると、これから (10.1) が導かれることは直ちに示される。一般的な議論を展開するときには、この正準形式の方が主に用いられる。(10.1)にしても (10.3)にしても、これらの微分方程式をある初期条件 ($t=0$ で $r_i = r_i^0$, $v_i = v_i^0$ ($i=1, \dots, N$)) の下に解けば、任意の時刻 t におけるすべての粒子の位置および速度 (または運動量) を知ることができる。すなわち、いま考えている体系の力学的 (微視的) 状態が定まる。粒子の位置および運動量を座標とする空間 (1個の粒子のときは位置の3次元と運動量の3次元と合せて6次元、したがって、 N 個の粒子のときは $6N$ 次元の空間である) を考えて、これを相空間²⁾と名づけるならば、体系の力学的状態は、この相空間の1つの点 (状態点) に対応すると考えることができる。

時間の経過とともに、系の力学的状態が変化することは、相空間内の点の移動として表され、状態の変化の様子はこの空間内の曲線 (これを状態点の軌跡という) としてみることができ、運動方程式の解が一意的に定まることに対応して、相空間内の1点を通る軌跡は1本に限ることになる。

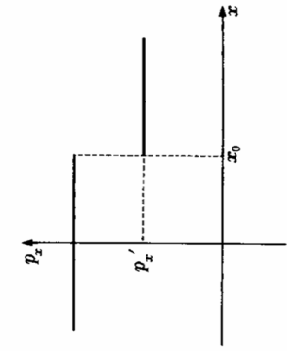
一直線を質点が一定速度で飛んでいる状態を相空間で表せば、運動の方向を x 方向として2-7図となる。ある点 x_0 で他の質点と衝突して運動量が変えることは、 p_x の直線から p_x' の直線に飛び移ることである。また、1次元の調和振動子では

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} kx^2$$

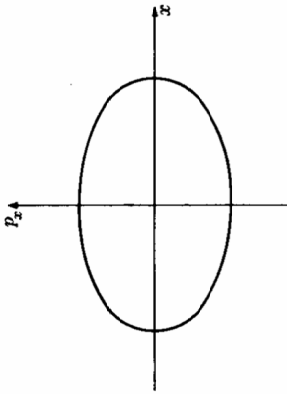
であるから、それが自由に振動している、つまり、エネルギー一定の状態で振動しているときは、2-8図のようにだ(楕)円形の軌跡となる。

1) $x_i = q_i$, $y_i = p_i$, $z_i = q_{3i+1}$, $p_{3i+1} = p_i$, $q_{3i+2} = p_{3i+1}$, $p_{3i+2} = p_{3i+1}$ と定義し直すのが普通である。本書でも両方の記法を適宜使い分けることにする。

2) 位相空間ともいう。しかし、位相空間という語は数学で topological space の訳語として広く用いられている。解析力学の教科書でも相空間の方が多く用いられているので、この版から相空間に改める。



2-7 図



2-8 図

一般に、考えている体系を孤立系、すなわち、外部から何の作用も受けていない系とすると、この系の全エネルギーは一定であるから、この系の状態の軌跡は相空間内に

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} p_i^2 + \Phi(q_1, \dots, q_{3N}) = E = \text{一定} \quad (10.4)$$

によって定義される曲面¹⁾に乗っているわけである。位置のエネルギー Φ があるときには、この曲面は簡単に求めることはできないが、質量 m の自由粒子の集りの場合には、エネルギー——一定の条件は

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = 2mE$$

となり、これは、半径が $\sqrt{2mE}$ の $3N$ 次元の球面を表すものである。

(2) Liouville (リウヴィル) 方程式

さて、われわれは次のような記述の仕方を考えよう。それは、ある初期条件があたえられた体系の状態がいつどこにあるという代りに、ある時刻 t に、相空間のある点にこの系の状態点が来る確率で記述する方法である。つまり、前節で述べた分布関数の考え方を用いて、ある時刻 t において、相空間の $(q_1, \dots, q_{3N}; p_1, \dots, p_{3N})$ と $(q_1 + dq_1, \dots, q_{3N} + dq_{3N}; p_1 + dp_1, \dots, p_{3N} + dp_{3N})$

1) 普通にいう(3次元空間内の2次元的な)曲面ではないので、それと区別するために超曲面ということもある。

の間にこの体系の状態点がある確率を

$$\rho(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}, t) dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} \quad (10.5)$$

とする。 ρ は確率密度であるが、これを相密度¹⁾とよぶ。

(10.5) の式は略記して

$$\rho(q^{3N}, p^{3N}, t) d^{3N}q d^{3N}p \quad (10.5)'$$

あるいは、 $\rho(q, p, t) dq dp$ などとすることが多い。また、はじめの p_i, r_i にもとして

$$\rho(r_1, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N, t) d^N r d^N p \quad (10.5)''$$

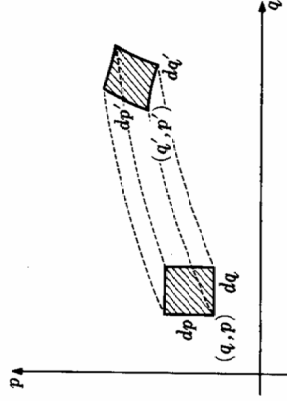
と書いたりする。

まず、確率の定義から、 ρ は当然

$$\iint \rho(q^{3N}, p^{3N}, t) d^{3N}q d^{3N}p = 1 \quad (10.6)$$

の関係を満足しなければならない(規格化条件)。

いま考えている相空間の体積素片 $d^{3N}q d^{3N}p$ 内の各点は、それぞれ適当な初期条件の下での状態点と考えられるから、時間が t から $t + dt$ まで経過すると、 (q^{3N}, p^{3N}) にあった体積素片は (q'^{3N}, p'^{3N}, t) の位置の体積素片 $d^{3N}q' d^{3N}p'$ に移動するわけであるが、 (q^{3N}, p^{3N}, t) と $(q'^{3N}, p'^{3N}, t + dt)$ と



2-9 図

の間には、正準運動方程式によって、次の関係が成り立ち立つはずである。

$$\left. \begin{aligned} q'_i &= q_i + \frac{dq_i}{dt} dt = q_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} dt \\ p'_j &= p_j + \frac{dp_j}{dt} dt = p_j - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} dt \end{aligned} \right\} (j = 1, \dots, 3N) \quad (10.7)$$

体積素片の $d^{3N}q d^{3N}p$ と $d^{3N}q' d^{3N}p'$ との関係は、(10.7)を積分変数の変換と

1) 旧版では位相空間分布関数としたが、このよび方に変えることにする。相密度の方がより多く用いられるようである。また、位相空間分布関数という言葉が多体系の理論で別の意味に用いられている。

みて, Jacobi (ヤコービ) の行列式を用い

$$d^{3N}q' d^{3N}p' = \left| \frac{\partial(q'^{3N}, p'^{3N})}{\partial(q^{3N}, p^{3N})} \right| d^{3N}q d^{3N}p$$

となる。

(10.7) の関係を用いて, 上のJacobiの行列式を実際に計算すると, $(dt)^2$ 以上を無視するならば, それが1に等しいことがわかる。粒子1個, 1次元の場合について書けば

$$\left| \begin{array}{cc} 1 + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q \partial p} dt & \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p^2} dt \\ -\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q^2} dt & 1 - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p \partial q} dt \end{array} \right| \doteq 1 + \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q \partial p} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p \partial q} \right) dt = 1$$

であるが, N 個の粒子の場合も同様である。

ゆえに

$$d^{3N}q' d^{3N}p' = d^{3N}q d^{3N}p \quad (10.8)$$

が成り立つ (Liouville の定理)。ところで, われわれは全系の運動を考えているのであるから, すべての粒子の衝突その他が, 全部状態点の動きとして考慮されているわけで, 時刻 t に, 考えている体積素片内にあった状態点が, 時間の経過とともにこの体積素片が移動していく間に, この中から出て行ってしまうということはありえない。したがって

$$\rho(q'^{3N}, p'^{3N}, t + dt) d^{3N}q' d^{3N}p' = \rho(q^{3N}, p^{3N}, t) d^{3N}q d^{3N}p \quad (10.9)$$

が常に成り立つはずである。左辺の ρ を dt を微小として Taylor 展開し, (10.8) の関係を考えれば

$$\left\{ \rho(q^{3N}, p^{3N}, t) + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} dt - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} dt + \frac{\partial \rho}{\partial t} dt - \rho(q^{3N}, p^{3N}, t) \right\} d^{3N}q d^{3N}p = 0$$

となる。ゆえに

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\} = 0 \quad (10.10)$$

が成り立つ。左辺の第2項は Poisson の括弧式とよばれる式で

$$\{\rho, \mathcal{H}\} \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\}$$

と書かれる。ゆえに

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, \mathcal{H}\} = 0 \quad (10.10)'$$

あるいは

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{\mathcal{H}, \rho\} \quad (10.10)''$$

である。これは ρ の満足すべき偏分方程式であって, Liouville 方程式とよばれる。この方程式が適当な境界条件の下に解かれれば, 体系の力学的状態の出現確率をあたえる相密度 $\rho(q^{3N}, p^{3N}, t)$ が求められる。したがって, この体系の任意の力学量 (構成要素の座標, 速度によってきまる) を $X(q^{3N}, p^{3N})$ とするならば, その平均値 $\langle X \rangle$ は

$$\langle X \rangle = \iint X(q^{3N}, p^{3N}) \rho(q^{3N}, p^{3N}, t) d^{3N}q d^{3N}p \quad (10.11)$$

によって計算される。ある体系が, いま考えられている指定条件の下にあるとき, 微視的に見れば, それはいろいろ異なった状態をとりうると考えられるが, 巨視的にはいちいちそれらに応じた X の値が観測されるのではなく, (10.11) のような平均値が観測されるものと考えられる。

ちよっと考えると, これで力学に確率を結びつける方式は完成したように思えるが, 実はそうではない。考慮すべきむずかしいことがいろいろ存在する。

まず第1に, Liouville の方程式 (10.10) を解くことと, 正準運動方程式を解くこととが数学的に同等と考えられることが示されており, せっかく確率の考えを導入して, 多数の粒子の運動方程式を解くことの困難からぬけ出すとするとする努力も意味が無いことになっている。言いかえれば, (10.10) の ρ が表している体系に関する情報はくわしすぎるわけである。

また, 力学の運動方程式は, その中で使われている時間変数 t を $-t$ とおきかえても, 全く同じように成立する。つまり, 力学現象は, ある向きに進

Canonical Ensemble We enclose each system in a container of volume V with walls that are heat conducting but impermeable to the passage of molecules. The entire ensemble of systems is placed in a very large heat bath at temperature T . We can specify a state of the entire ensemble

$$\begin{array}{llll}
 \text{StateNumber} & 1, & 2, & 3, & \dots, & l, & \dots \\
 \text{Energy} & E_1, & E_2, & E_3, & \dots, & E_l, & \dots \\
 \text{Occupationnumber} & a_1, & a_2, & a_3, & \dots, & a_l, & \dots
 \end{array} \tag{1}$$

$$\sum_j a_j = A$$

$$\sum_j a_j E_j = \mathcal{E}$$

We can apply the principle of equal a priori probabilities to this isolated system which has constant energy $\mathcal{E}$. The number of ways that any particular distribution of the a_j 's

$$W(\mathbf{a}) = \frac{A!}{a_1!a_2!a_3!\dots} = \frac{A!}{\prod_k a_k!} \tag{1}$$

The overall propability P_j that a system is in the j -th quantum state

$$P_j = \frac{\overline{a_j}}{A} = \frac{1}{A} \frac{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a}) a_j(\mathbf{a})}{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a})} \quad (1)$$

We can write

$$P_j = \lim_{a_j \rightarrow \infty} \frac{1}{A} \frac{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a}) a_j(\mathbf{a})}{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a})} = \frac{1}{A} \frac{W(\mathbf{a}^*) a_j^*}{W(\mathbf{a}^*)} = \frac{a_j^*}{A} \quad (2)$$

where a_j^* is the value of a_j in that distribution that maximizes $W(\mathbf{a})$, that is, the most probable distribution.

Using Lagrange’s method of undetermined multipliers.

$$\frac{\partial}{\partial a_j}\left\{\ln W(\mathbf{a})-\alpha\sum_k a_k-\beta\sum_k a_k E_k\right\}=0\quad (1)$$

Using the Stirling’s equation $\ln N!=N\ln N-N$, $\ln W=A\ln A-A-\sum_k a_k\ln a_k+A$, $A=const.$

$$-\ln a_j^*-\alpha-1-\beta E_j=0,\quad \text{or}\quad a_j^*=e^{-\alpha'}e^{-\beta E_j}\quad \alpha'=\alpha+1\quad (2)$$

From Eq.??

$$A=e^{-\alpha'}\sum_j e^{-\beta E_j}\quad (3)$$

$$P_j=\frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}\quad (\text{quantum})\quad (4)$$

From the thermodynamic relation we can find

$$\beta = \frac{1}{k_{\text{B}}T} \tag{1}$$

The canonical partition function

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad \text{(quantum)} \tag{2}$$

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Pi N_A! h^{3N_A}} \int e^{-\beta H} d\Gamma \quad \text{(classical)}$$

$$P(d\Gamma) = \frac{1}{\Pi N_A! h^{3N_A}} \frac{e^{-\beta H} d\Gamma}{Q(N, V, T)} \quad \text{(classical)}$$

If the Hamiltonian of the system is described as

$$H = \sum_{i=1}^{N_A} \frac{\mathbf{p}_{A,i}^2}{2m_A} + \sum_{j=1}^{N_B} \frac{\mathbf{p}_{B,j}^2}{2m_B} + \dots + U(\{\mathbf{r}_{A,i}, \mathbf{r}_{B,j}, \dots\})$$

, then the momentum part in the classical form can be calculated using the relation

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{2}$$

$$\begin{aligned} K &= \int d\mathbf{p}_{A,1} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{A,1}^2}{2m_A}} \int d\mathbf{p}_{A,2} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{A,2}^2}{2m_A}} \dots \\ &\int d\mathbf{p}_{A,N_A} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{A,N_A}^2}{2m_A}} \int d\mathbf{p}_{B,1} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{B,1}^2}{2m_B}} \int d\mathbf{p}_{B,2} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{B,2}^2}{2m_B}} \dots \int d\mathbf{p}_{B,N_B} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{B,N_B}^2}{2m_B}} \dots \\ &= \left(\sqrt{\frac{2\pi m_A}{\beta}} \right)^{3N_A} \left(\sqrt{\frac{2\pi m_B}{\beta}} \right)^{3N_B} \dots = \left(\frac{h}{\Lambda_A} \right)^{3N_A} \left(\frac{h}{\Lambda_B} \right)^{3N_B} \dots \\ \Lambda_A &= \sqrt{\frac{\beta h^2}{2\pi m_A}} \end{aligned}$$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}$$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-ay^2} = \int \int dx dy e^{-a(x^2+y^2)}$$

$$= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} dr r e^{-ar^2}$$

$$= r^2, \quad dR = 2rdr$$

$$I^2 = \frac{2\pi}{2} \int_0^{\infty} dR e^{-aR} = \pi \left[-\frac{e^{-aR}}{a} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a}$$

$$I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

If the physical property A is not dependent on the momentum

$$\begin{aligned}
 \langle A \rangle &= \frac{1}{\Pi N_A! h^{3N_A} Q} \int \cdots \int d\mathbf{p}_{A,i} \cdots e^{-\beta \frac{\mathbf{p}_{A,1}^2}{2m_A}} \int \cdots \int d\mathbf{r}_{A,i} \cdots A e^{-\beta U} \\
 Q &= \frac{1}{\Pi N_A! h^{3N_A}} \int d\Gamma e^{-\beta H} = \frac{1}{\Pi N_A! \Lambda_A^{3N_A}} \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} \\
 &= \frac{1}{\Pi N_A! \Lambda_A^{3N_A}} Z \\
 Z &= \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} \\
 \langle A \rangle &= \frac{\Pi (h/\Lambda_A)^{3N_A} \Pi N_A! \Lambda_A^{3N_A}}{\Pi N_A! h^{3N_A}} \frac{1}{Z} \int d\mathbf{r}^N A e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} = \frac{\int d\mathbf{r}^N A e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{Z}
 \end{aligned}$$

Other important relations are

$$F = -k_{\text{B}}T \ln Q(N, V, T) \quad (1)$$

$$E = k_{\text{B}}T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (2)$$

$$S = k_{\text{B}} \ln Q(N, V, T) + k_{\text{B}}T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (3)$$

$$E = \langle H \rangle = \langle \mathcal{K} \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle \tag{1}$$

First we prove the following equations

$$\langle \mathcal{K} \rangle = \frac{f}{2} k_B T \tag{2}$$

$$\langle q_i \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial q_j} \rangle = k_B T \delta_{ij} \tag{3}$$

Proof:

$$\begin{aligned}
 \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle &= Z^{-1} \int p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} e^{-\beta H} \\
 &= Z^{-1} \int p_i \left(-k_B T \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial p_j} \right) d\Gamma \\
 &= Z^{-1} k_B T \int \cdots \int \left(\left[-p_i e^{-\beta H} \right]_{p_j=-\infty}^{p_j=\infty} \right. \\
 &\quad \left. + \int_{-\infty}^{\infty} dp_j \frac{\partial p_i}{\partial p_j} e^{-\beta H} \right) d\Gamma_{(j)} \\
 &= Z^{-1} k_B T \delta_{ij} \int d\Gamma e^{-\beta H} = k_B T \delta_{ij}
 \end{aligned}$$

$d\Gamma_{(j)}$: phase space integral without dp_j

The case for q_j is the same as above.

$$\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \rangle = k_B T \delta_{ij}$$

and

$$\sum_i^f p_i \frac{\partial \mathcal{K}}{\partial p_i} = 2\mathcal{K}, \quad \text{and} \quad \frac{\partial \mathcal{K}}{\partial p_i} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \text{then}$$

$$\langle \mathcal{K} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \langle p_i \frac{\partial \mathcal{K}}{\partial p_i} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \frac{f}{2} k_B T$$

$f = 3N$ for N -atoms system.

MD calculation: Algorithm (1)

-input parameters

$\sigma, \varepsilon, T, \rho,$

$\Delta t, t_{\max}$

N_{atom}

$(\rho, N_{\text{atom}} \rightarrow \text{Volume})$

$\rightarrow \text{PBC box size}$

potential cutoff: r_{cut}

Lennard-Jones potential

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$\phi'(r) = \frac{d\phi(r)}{dr} = -24\frac{\epsilon}{r} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$\begin{aligned} m_k \frac{d^2}{dt^2} \vec{\mathbf{r}}_k &= - \sum_i [\phi'(r_{ki}) \frac{x_k - x_i}{r_{ki}} \mathbf{i} + \phi'(r_{ki}) \frac{y_k - y_i}{r_{ki}} \mathbf{j} \\ &\quad + \phi'(r_{ki}) \frac{z_k - z_i}{r_{ki}} \mathbf{k}] \end{aligned}$$

For Argon atoms, $m = 6.63 \times 10^{-26}$ kg, $\epsilon/k_B = 119.8$ K, and $\sigma = 3.405 \times 10^{-10}$ m. For Neon atoms, $m = 3.35 \times 10^{-26}$ kg, $\epsilon/k_B = 47.0$ K, and $\sigma = 2.72 \times 10^{-10}$ m. For Krypton atoms, $m = 13.92 \times 10^{-26}$ kg, $\epsilon/k_B = 164$ K, and $\sigma = 3.83 \times 10^{-10}$ m.

Reduced unit (1)

Reduced units in the L-J potential

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^l \right] \tag{1}$$

We define the dimensionless $\tilde{r}$ and $\tilde{t}$ in the following way

$$\begin{aligned} r &= \sigma \tilde{r}, & \frac{d}{dr} &= \frac{1}{\sigma} \frac{d}{d\tilde{r}} \\ t &= \tau \tilde{t}, & \frac{d^2}{dt^2} &= \left(\frac{1}{\tau}\right)^2 \frac{d^2}{d\tilde{t}^2} \\ \tilde{\phi}(\tilde{r}) &\equiv \phi(\tilde{r})/\epsilon = 4(\tilde{r}^{-n} - \tilde{r}^{-l}) \\ \frac{d\tilde{\phi}(\tilde{r})}{d\tilde{r}} &= \frac{\epsilon}{\sigma} \frac{d\phi(r)}{dr} = -4n(\tilde{r}^{-n-1} - \frac{l}{n}\tilde{r}^{-l-1}) \end{aligned}$$

Reduced unit (2)

The equation of motion in the reduced units become

$$\underbrace{\left(\frac{m_k\sigma^2}{\epsilon\tau^2}\right)}_{=1}\frac{d^2}{d\tilde{t}^2}\tilde{\mathbf{r}}_k=\sum_i4n(\tilde{r}_{ki}^{-n-1}-\frac{l}{n}\tilde{r}_{ki}^{-l-1})\times\\(\frac{\tilde{x}_k-\tilde{x}_i}{\tilde{r}_{ki}}\mathbf{i}+\frac{\tilde{y}_k-\tilde{y}_i}{\tilde{r}_{ki}}\mathbf{j}+\frac{\tilde{z}_k-\tilde{z}_i}{\tilde{r}_{ki}}\mathbf{k})$$

$$\text{Then time } \tau=\sqrt{\frac{m_k\sigma^2}{\epsilon}}$$

Reduced unit (3)

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{d(\sigma\tilde{\mathbf{r}})}{d(\tau\tilde{t})} = \underbrace{\left(\frac{\sigma}{\tau}\right)}_{=\sqrt{\frac{\epsilon}{m}}} \frac{d\tilde{\mathbf{r}}}{d\tilde{t}}$$

$$\text{temperature } \tilde{T} = \frac{k_B T}{\epsilon}$$

$$\text{density } \tilde{\rho} = \rho \sigma^3$$

$$\text{energy } \tilde{E} = E/\epsilon$$

$$\text{kinetic energy } \tilde{K} = \frac{mv^2}{2\epsilon} = \frac{m\tilde{v}^2}{2\epsilon} \frac{\epsilon}{m} = \frac{\tilde{v}^2}{2}$$

$$\text{pressure } \tilde{P} = P\sigma^3/\epsilon$$

$$\text{force } \tilde{\mathbf{f}} = -\tilde{\nabla}\tilde{V} = -\sigma\nabla(V/\epsilon) = (\sigma/\epsilon)\mathbf{f}$$

MD calculation: Algorithm (2)

-initial conditions

$\{r_i\}$: solid, liquid
 $\{v_i\}$: velocity

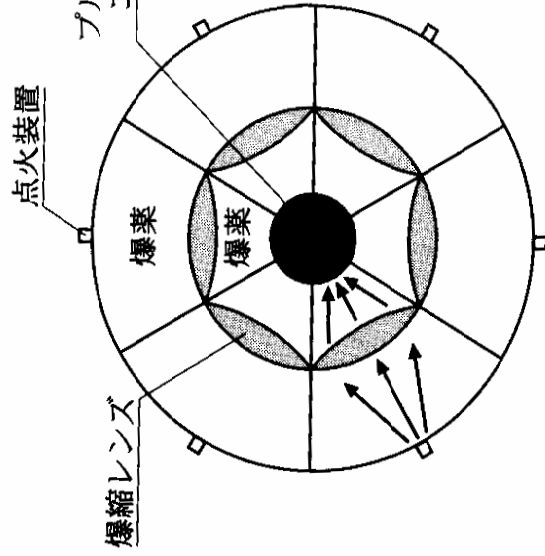
random number generator
ran2: in "Numerical Recipe"

Pseudo-random number generator

- $I_{j+1} = aI_j \pmod{m}$

$$a = 7^5 = 16807,$$

$$m = 2^{31}-1 = 2147483647$$



原子爆弾

モンテカルロ法 疑似乱数

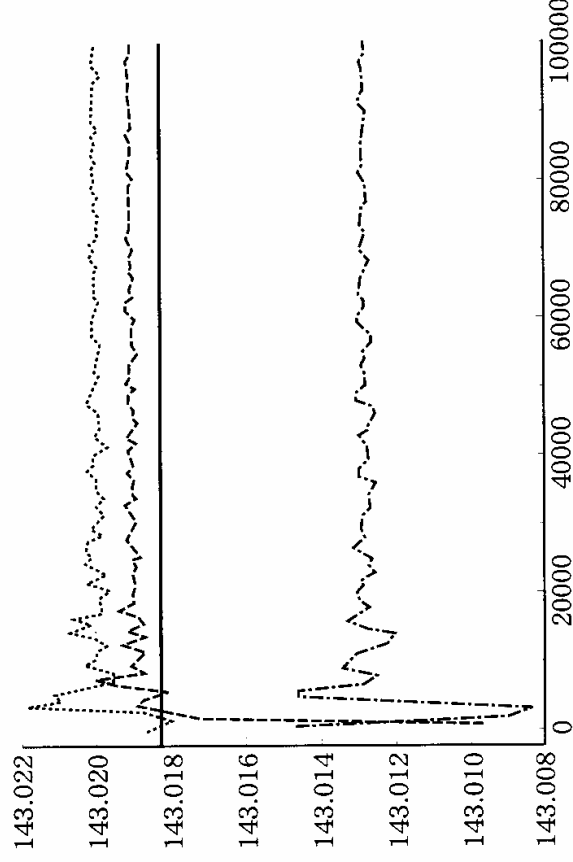


図 13 当時定評のあった乱数ソフトウェアによる MBS 価格計算例

金融工学 デリバティブ

ウォール街を動かすソフトウェア—
手塚 集 岩波科学ライブラリー

Shifted and shifted-force potentials

To avoid that the total energy is not conserved by introduction of the cutoff, the potential is shifted

$$v^S(r) = \begin{cases} v(r) - v(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (1)$$

To avoid the discontinuity of the force at the cutoff, the force-shifted potential is sometimes introduced

$$v^{SF}(r) = \begin{cases} v(r) - v(r_c) - \frac{dv(r)}{dr}|_{r_c}(r - r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (2)$$

structural quantities

The density of the particle is given by

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (1)$$

In the homogeneous system $\rho^{(1)} = \rho = N/V$.
In the same way we define the pair density function as

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (2)$$

If we define $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ and assume that $\rho^{(2)}$ depends on only $\mathbf{R}$, then

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\mathbf{R}) &= \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \\ &= \frac{1}{V} \left\langle \int d\mathbf{r}' \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{R} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \\ &= \frac{1}{V} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{R} + \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (3) \end{aligned}$$

The pair distribution function $g_2(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$ or $g(r)$ gives a probability of finding a pair of atoms a distance r apart, relative to the probability expected for a completely random distribution at the same density.

$$\begin{aligned} g(r) &= \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r})}{\rho^2} \\ &= \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \end{aligned} \quad (1)$$

The Fourier transformed density $\rho(\mathbf{k})$ is defined as

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{k}) &= \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \\ &= \sum_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \end{aligned} \quad (2)$$

If we consider the reciprocal lattice vector of the initial lattice for $\mathbf{k}$, then for a solid, $\rho(k)$ is of order unity, whereas for a liquid it oscillates, with amplitude $O(N^{-1/2})$ about zero.

The static structure factor $S(\mathbf{k})$ is defined as

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k}) \rangle \quad (1)$$

$$= \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right\rangle$$

$$= 1 +$$

$$\frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle$$

$$= 1 + \frac{1}{N} \int \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

$$= 1 + \rho \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} g(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int dr r^2 g(r) \frac{\sin kr}{kr} \quad (3)$$

$$\rho g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} [S(\mathbf{k}) - 1] d\mathbf{k} \quad (4)$$

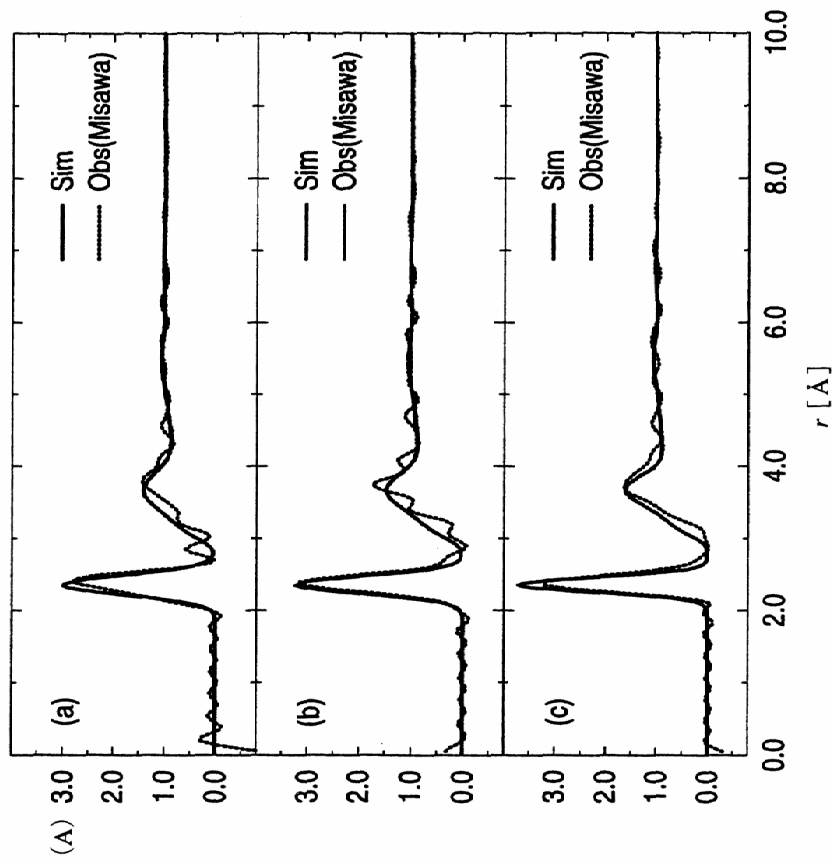
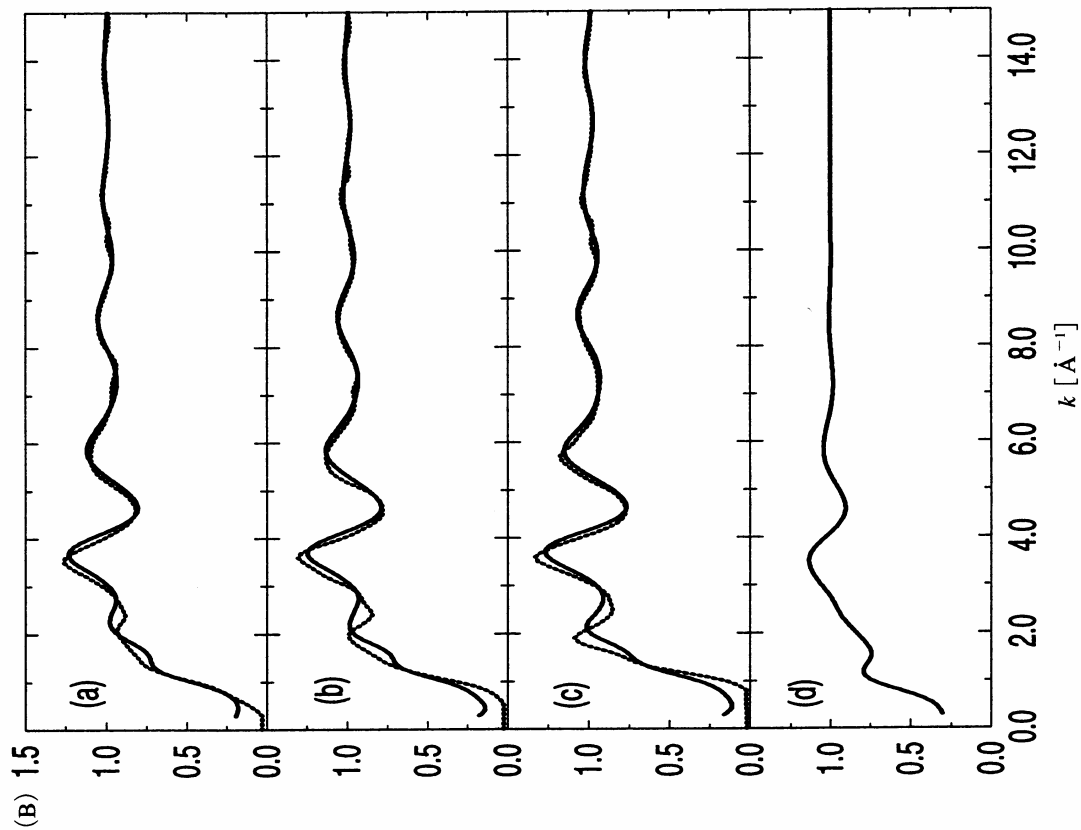


図 4.2 液体セレンの動径分布関数 (A) と静的構造因子 (B). セレンのモデルと中性子回折実験 (M. Misawa: J. Phys. Condens. Matter **4** (1992) 9491) との比較:
(a) 680 °C, (b) 470 °C, (c) 265 °C, (d) 1500 °C. (文献 [4.1] より)

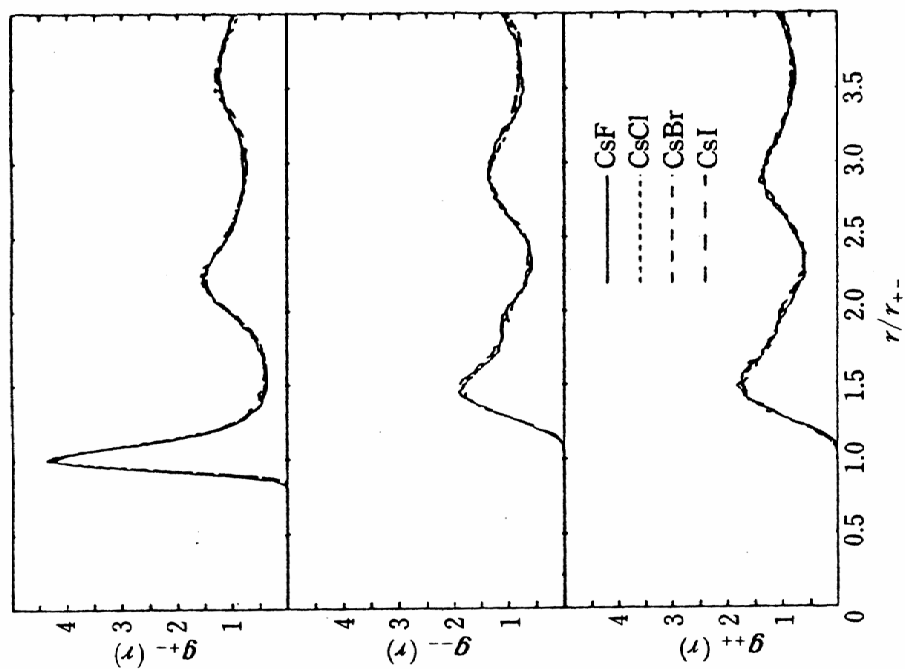


図2 $g_{+-}(r)$ の第1ピークの位置 r_{+-} でスケーリングしたセシウムハライド系に対する換算動径分布関数⁴⁾.

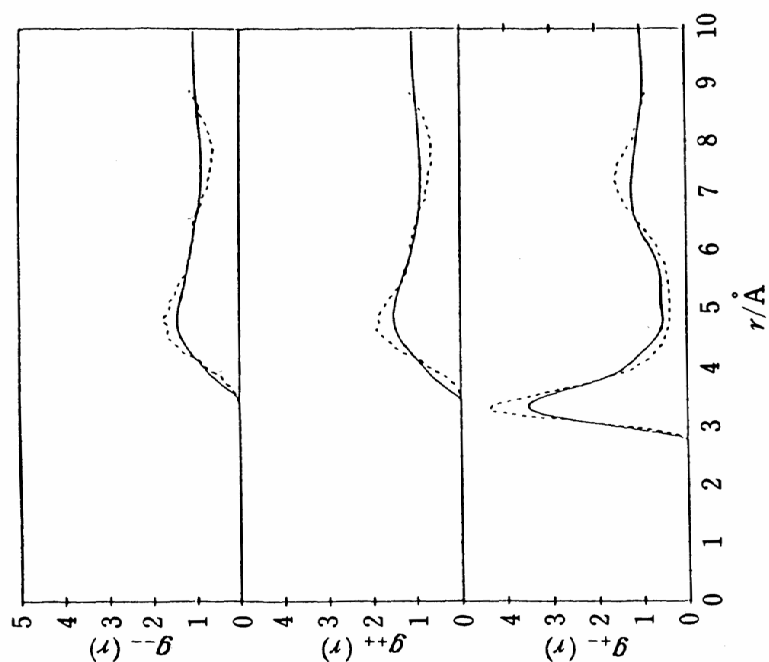


図3 塩化セシウム融体に対する同位体置換法による中性子散乱測定からの部分動径分布関数(——)と、従来の2体ポテンシャルモデルに基づいた計算機シミュレーション結果(----)⁴⁾.

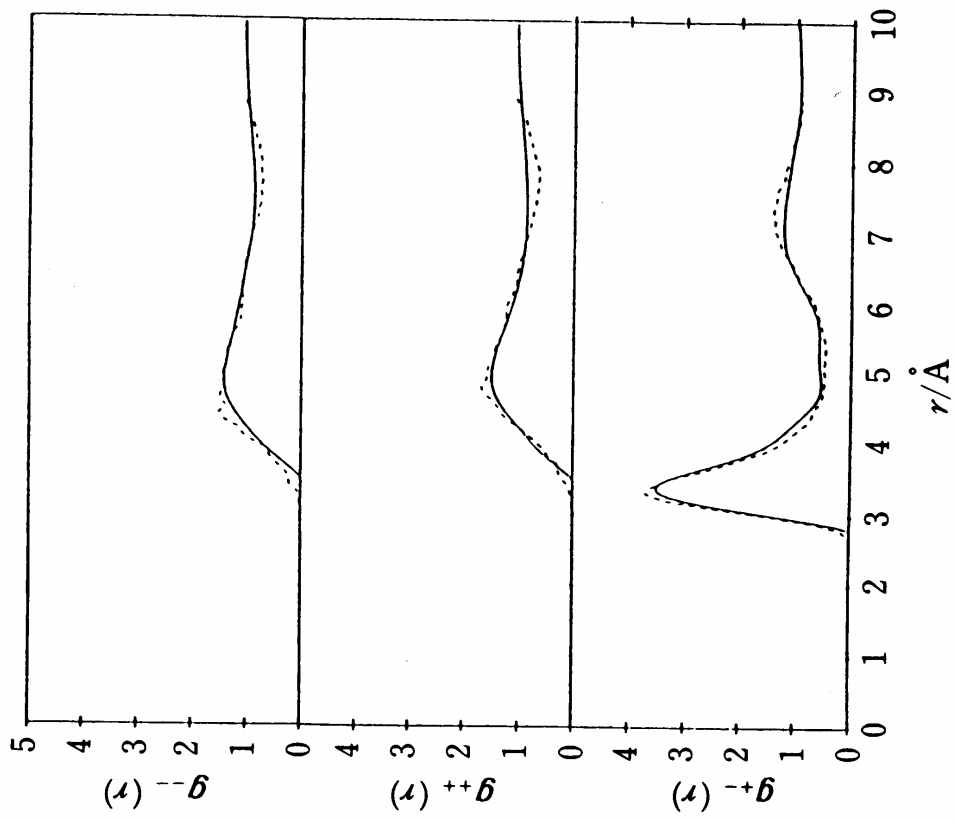


図 4 塩化セシウム融体に対する deformation dipole モデルに基づいた計算機シミュレーションからの部分動径分布関数の計算値(----)と実験値(——)¹⁴⁾。