ゆらぎ

統計力学の関係を用いて平衡状態にある系の物理量のゆらぎから様々な性質を求めることができる。エネルギーのゆらぎと比熱の関係や体積ゆらぎと圧縮率の関係などが知られている。Parrinello and Rahman (1982) は応力一定にある系におけるひずみのゆらぎから弾性定数を求める手法を提案した。後にこの方法は収束性が悪く、利用が難しいことが指摘されたが Ray et al. (1988) はより収束性のよい方法として、体積一定の系においてゆらぎを利用して弾性定数を求める手法を提案した。ここではゆらぎの様々な関係について述べる。

統計集合

系のおかれる条件によってその統計的な性質は異なり、いくつかの基本的な条件における統計集合についてはよく知られている。外部の系と熱や仕事のやりとりをしないエネルギー一定、体積一定、粒子数一定の系は小正準集合(ミクロカノニカル・アンサンブル)となることが知られている。熱平衡状態にある大きな外部の系と接触し、この系と熱平衡状態にある系は正準集合(カノニカル・アンサンブル)となる。温度一定、体積一定、粒子数一定の系や、温度一定、応力一定、粒子数一定の系は正準集合に対応する。以下では主に温度一定、体積一定、粒子数一定の系を対象とする。また古典統計を用いる。

エネルギーゆらぎと定積比熱

小正準集合においては外部とのエネルギーのやりとりがないためエネルギーは一定であるが、正準集合においてエネルギーはゆらぎを持つ。正準集合にある系の物理量は分配関数を用いて計算することができる。分配関数 Z は以下のように表される。

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_\mathrm{B}T}\right) d\tau$$

ここで $\mathcal{H}$ はハミルトニアン、k_B はボルツマン定数 T は温度である。任意の物理量 A の平均値は以下のように表される。

$$\left\langle A \right\rangle = \frac{1}{Z}\int_{-\infty}^{\infty} A \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_\mathrm{B}T}\right) d\tau$$

系の内部エネルギー E はハミルトニアンの平均値と考えられる。

$$E = \frac{1}{Z}\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{H} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_\mathrm{B}T}\right) d\tau$$

エネルギーのゆらぎは

$$\left\langle \mathcal{H}^2 \right\rangle - \left\langle \mathcal{H} \right\rangle^2 = \frac{1}{Z}\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{H}^2 \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_\mathrm{B}T}\right) d\tau - \frac{1}{Z^2}\left[\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{H} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_\mathrm{B}T}\right) d\tau\right]^2$$

定積比熱は

$$C_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

分配関数から

$$C_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{V}\frac{\partial\left\langle \mathcal{H} \right\rangle}{\partial T}$$

$$\frac{1}{V}\frac{\partial\left\langle \mathcal{H} \right\rangle}{\partial T}$$

$$= -\frac{1}{V}\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2Z^2}\left[\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{H} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)d\tau\right]^2 + \frac{1}{V}\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2Z}\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{H}^2 \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)d\tau$$

以上から、エネルギーゆらぎと定積比熱の関係は以下のようになる。

$$C_V = \frac{1}{Vk_BT^2}\left[\left\langle \mathcal{H}^2 \right\rangle - \left\langle \mathcal{H} \right\rangle^2\right]$$

圧力ゆらぎと定温圧縮率

ここでは定温、定体積、定粒子数の条件において圧力のゆらぎから定温圧縮率を求める方法を示す。断熱圧縮率κ_Sと定温圧縮率κ_Tは以下のように表される。

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

圧力は先に定義したように表され、平衡状態において一定となるが、これをミクロな圧力の平均値と考える。ミクロな圧力はゆらぎを持つ。圧力の平均値と局所値の関係は分配関数を用いて以下のように表される。

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{Z}\int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V}\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)\mathrm{d}\tau = -\left\langle\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V}\right\rangle$$

これを温度一定のもと体積で偏微分する。

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{1}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial V}\int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V}\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)d\tau$$

$$-\frac{1}{Z}\int \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial V^2}\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)d\tau + \frac{1}{k_{\mathrm{B}}TZ}\int \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V}\right)^2\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)d\tau$$

$$\frac{\partial Z}{\partial V} = -\frac{1}{k_{\mathrm{B}}TZ}\int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V}\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)d\tau$$

以下の関係が得られる。

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{1}{k_BT}\left[\left\langle\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V}\right)^2\right\rangle - \left\langle\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V}\right\rangle^2\right] - \left\langle\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial V^2}\right\rangle$$

以上から定温圧縮率と圧力ゆらぎの関係が得られる。

$$
\kappa_T^{-1} = -\frac{1}{k_B T V}\left[\left\langle P^2 \right\rangle - \left\langle P \right\rangle^2\right] + \frac{1}{V}\left\langle \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial V^2} \right\rangle
$$

応力ゆらぎと弾性定数

定温、定格子形状、定粒子数の条件において、定温弾性定数を求める方法を示す。弾性定数は応力をひずみの一次関数として表した時の係数として表される。

$$
\varsigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}
$$

これをひずみで偏微分する。

$$
C_{ijkl} = \frac{\partial \varsigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}}
$$

この式から、弾性定数は第 2Piola-Kirchhoff 応力を Green-Lagrange ひずみで偏微分したものに等しい。
第 2Piola-Kirchhoff 応力は以下のように表される。

$$
\varsigma_{ij} = -\frac{2}{V_0} h_{0ip}^t \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{pq}} \right\rangle h_{0qj}
$$

またひずみの定義から

$$
\frac{\partial \varsigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial G_{rs}}{\partial \varepsilon_{kl}} \frac{\partial \varsigma_{ij}}{\partial G_{rs}} = -2 h_{0rk}^t \frac{\partial \varsigma_{ij}}{\partial G_{rs}} h_{0ls}
$$

弾性定数は

$$
C_{ijkl} = \frac{4}{V_0} h_{0ip} h_{0jq} h_{0rk} h_{0ls} \frac{\partial}{\partial G_{rs}} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{pq}} \right\rangle
$$

$$
\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{pq}} \right\rangle = \frac{1}{Z}\int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{pq}} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right) \mathrm{d}\tau
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial G_{rs}} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{pq}} \right\rangle = &-\frac{1}{k_B T Z^2}\left[\int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{pq}} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_\mathrm{B} T} \right) d\tau \right]\left[\int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{rs}} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_\mathrm{B} T} \right) d\tau \right] \\
&+ \frac{1}{Z}\int \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial G_{pq} \partial G_{rs}} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right) \mathrm{d}\tau - \frac{1}{k_B T Z}\int \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{pq}} \right)^2 \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right) \mathrm{d}\tau
\end{aligned}
$$

$$
C_{ijkl} = \frac{4}{V_0} h_{0ip} h_{0jq} h_{0rk} h_{0ls} \left(-\frac{1}{k_B T}\left[\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{pq}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{rs}} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{pq}} \right\rangle \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{rs}} \right\rangle \right] - \left\langle \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial G_{pq} \partial G_{rs}} \right\rangle \right)
$$

$$
\begin{aligned}
C_{ijkl} = \frac{h_{0ip}h_{0jq}h_{0rk}h_{0ls}}{V_0}\Bigg(& -\frac{4}{k_B T}\left[\langle M_{pq}M_{rs}\rangle - \langle M_{pq}\rangle\langle M_{rs}\rangle\right] \\
& + \frac{2Nk_B T}{V}\left[G_{sp}^{-1}G_{qr}^{-1} + G_{rp}^{-1}G_{qs}^{-1}\right] \\
& + \left\langle \sum \sum \left[\frac{\partial^2 \Phi(r_{ab})}{\partial r_{ab}{}^2} - \frac{1}{r_{ab}}\frac{\partial \Phi(r_{ab})}{\partial r_{ab}}\right]\frac{r'_{abp}r'_{abq}r'_{abr}r'_{abs}}{r_{ab}{}^2}\right\rangle\Bigg)
\end{aligned}
$$

$$
M_{ij} = -\frac{1}{2}Vh_{ik}^{-1}\sigma_{kl}h_{lj}^{-t}
$$

$$
r_{abi} = h_{ij}r'_{abj}
$$

これは応力が 0 の場合には以下のように単純化できる。

$$
\begin{aligned}
C_{ijkl} = & -\frac{V}{k_B T}\left(\langle \sigma_{ij}\sigma_{kl}\rangle - \langle \sigma_{ij}\rangle\langle \sigma_{kl}\rangle\right) + \frac{2Nk_B T}{V}\left(\delta_{il}\delta_{jk} + \delta_{ik}\delta_{jl}\right) \\
& + \frac{1}{V}\left\langle \sum \sum \left(\frac{\partial^2 \Phi(r_{ab})}{\partial r_{ab}{}^2} - \frac{1}{r_{ab}}\frac{\partial \Phi(r_{ab})}{\partial r_{ab}}\right)\frac{r_{abi}r_{abj}r_{abk}r_{abl}}{r_{ab}{}^2}\right\rangle
\end{aligned}
$$

引用文献

Parrinello, M. and Rahman, A. (1982): Strain fluctuations and elastic constants, J. Chem. Phys. Vol. 76, pp.2662-2666.

Ray, J. R. (1988): Elastic Constants and Statistical Ensembles in Molecular Dynamics, Computer Physics reports, Vol. 8, Issue 3, 1 August 1988, pp. 109-151.