

リウビル演算子の固有モードの シミュレーションデータからの近似計算

慶應義塾大学理工学部 高野 宏

1 はじめに

本報告では、系の分布関数の時間発展演算子(リウビル演算子)の固有値、固有関数をシミュレーションのデータから近似的に計算する方法¹⁾とその応用例について説明する。モンテカルロ法の場合、固有関数は系の緩和モードに、固有値はその緩和率に対応する。この方法は、ランダムイジング模型¹⁾や高分子系における緩和現象²⁻⁵⁾に用いられてきた。

第2節で、動的イジング模型を例に、時間発展演算子の固有値問題について述べた後、第3節で、固有値、固有関数の近似的計算法について説明する。この方法の応用例として、モンテカルロ法による2次元±Jイジング模型に関する結果¹⁾と分子動力学法を用いた孤立高分子鎖に関する結果³⁾を、それぞれ、第4、5節で紹介する。最後に、この方法の問題点とその改善方法について議論する。

2 時間発展演算子の固有値問題

シングル・スピン・フリップの動的イジング模型を考える。この模型は、相転移の動的性質を調べるための簡単な模型である。各イジングスピンは確率的に反転し、その反転確率は周りのスピンの配置に依存する。 N 個のイジングスピン $S_i = \pm 1, i = 1, \dots, N$ からなるイジングスピン系のハミルトニアンを $-\mathcal{H}/(k_B T) = \sum_{(i,j)} K_{ij} S_i S_j$ とする。スピン配置 $S = (S_1, S_2, \dots, S_N)$ において i 番目のスピン S_i が単位時間当りに反転する確率 $W_i(S)$ は、平衡分布 $P_{eq}(S) \propto \exp[-\mathcal{H}/(k_B T)]$ に関して詳細釣り合の条件 $W_i(S)P_{eq}(S) = W_i(F_i S)P_{eq}(F_i S)$ を満たすように選ぶ。ここで、 $F_i S$ は S 中の S_i を反転させた配置である。このような遷移確率として、熱浴型遷移確率^{6,7)} $W_i(S) = \alpha P_{eq}(F_i S)/(P_{eq}(S) + P_{eq}(F_i S)) = \alpha e^{-S_i E_i}/(e^{S_i E_i} + e^{-S_i E_i}) = \frac{\alpha}{2}(1 - S_i \tanh E_i)$ がよく用いられる。ただし、 $1/\alpha$ は時間のスケールを表す量であり、 $E_i = \sum_j K_{ij} S_j$ である。

この模型において、時刻 t でスピン配置 S をとる確率 $P(S; t)$ は、マスター方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} P(S; t) = - \sum_i W_i(S) P(S; t) + \sum_i W_i(F_i S) P(F_i S; t) = - \sum_{S'} \Gamma(S|S') P(S'; t) \quad (1)$$

に従う。ここで、 $\Gamma(S|S')$ は時間発展演算子(行列)である。この Γ の固有値問題を考える。 n 番目の固有値を λ_n 、対応する左固有関数を $\phi_n(S)$ 、右固有関数を $\psi_n(S)$ とする。すなわち、

$$\sum_S \phi_n(S) \Gamma(S|S') = \lambda_n \phi_n(S') \quad \text{および} \quad \sum_{S'} \Gamma(S|S') \psi_n(S') = \lambda_n \psi_n(S) \quad (2)$$

とする。固有関数は規格直交条件 $\sum_S \phi_n(S) \psi_m(S) = \delta_{n,m}$ をみたすように選ぶことができる。また、詳細釣り合の条件より $\Gamma(S|S') P_{eq}(S') = \Gamma(S'|S) P_{eq}(S)$ が成立するので、左右固

有関数を $\psi_n(S) = \phi_n(S)P_{\text{eq}}(S)$ という関係が成立するように選ぶことができる。マスター方程式は確率を保存するので、時間発展演算子は $\sum_S \Gamma(S|S') = 0$ をみたす。これと詳細釣り合いの条件より、 $\phi(S) = 1$ と $\psi(S) = P_{\text{eq}}(S)$ が、固有値 $\lambda = 0$ に対応した左右の固有関数であることがわかる。

時刻 t で S' 、時刻 $t + \tau$ で S をとる条件付き確率は $T_\tau(S|S') = \exp[-\Gamma\tau](S|S')$ で与えられる。これを使うと、二つの物理量 $A(S)$ と $B(S)$ の平衡状態における時間相関関数は $\langle A(t)B(0) \rangle = \sum_S \sum_{S'} A(S)T_t(S|S')B(S')P_{\text{eq}}(S')$ で与えられる。任意の物理量は $A(S) = \sum_n a_n \phi_n(S)$ および $B(S) = \sum_n b_n \phi_n(S)$ のように左固有関数 $\phi_n(S)$ を使って展開することができる。この展開係数を用いると、時間相関関数を $\langle A(t)B(0) \rangle = \sum_n a_n b_n \exp(-\lambda_n t)$ のように緩和率 λ_n で指数関数的に緩和する項の和で表すことができる。また、左固有関数の時間相関関数は $\langle \phi_n(t)\phi_m(0) \rangle = \delta_{n,m} \exp(-\lambda_n t)$ という直交関係をみたす。このことより、左固有関数 $\phi_n(S)$ を緩和モード、固有値 λ_n をその緩和率と呼ぶことにする。

例えば、スピン配置 S における i 番目のスピンの値を $S_i(S) = \sum_n \mu_{i,n} \phi_n(S)$ と展開するとき、 i 番目のスピンの自己相関関数は $q_i(t) = \langle S_i(t)S_i(0) \rangle = \sum_n \mu_{i,n}^2 \exp(-\lambda_n t)$ 、 i 番目のスピンと j 番目のスピンの相関関数は $C_{i,j}(t) = \langle S_i(t)S_j(0) \rangle = \sum_n \mu_{i,n} \mu_{j,n} \exp(-\lambda_n t)$ で与えられる。

3 固有値、固有関数の計算法

時間発展演算子に対する固有値問題 (2) は、条件付き確率に対する固有値問題

$$\sum_S \phi_n(S)T_\tau(S|S') = e^{-\lambda_n \tau} \phi_n(S') \quad \text{および} \quad \sum_{S'} T_\tau(S|S')\psi_n(S') = e^{-\lambda_n \tau} \psi_n(S) \quad (3)$$

に置き換えることができる。この条件付き確率に対する固有値問題は変分問題

$$\delta \mathcal{R} = 0 \quad \text{ただし} \quad \mathcal{R} = \frac{\sum_{S,S'} \phi_n(S)T_\tau(S|S')\phi_n(S')P_{\text{eq}}(S')}{\sum_S \phi_n(S)P_{\text{eq}}(S)} = \frac{\langle \phi_n(\tau)\phi_n(0) \rangle}{\langle \phi_n(0) \rangle} \quad (4)$$

と等価である。すなわち、 $\delta \mathcal{R} = 0$ となる ϕ_n が固有関数であり、 $\mathcal{R}$ の極値が固有値 $\exp(-\lambda_n \tau)$ を与える。ここで、近似的固有関数として $\phi_n(S) = \sum_i f_{n,i} S_i(t_0/2; S)$ を考える。ただし、 $f_{n,i}$ は変分パラメータであり、 $S_i(t; S) = \sum_{S'} S_i(S')T_t(S'|S)$ はスピン配置 S から出発して時間 t 後の S_i の期待値である。この近似的固有関数を試行関数として変分問題 (4) に代入すると、相関行列 $C_{i,j}(t) = \langle S_i(t)S_j(0) \rangle$ に対する一般化固有値問題

$$\sum_j C_{i,j}(\tau + t_0) f_{n,j} = \exp(-\lambda_n \tau) \sum_j C_{i,j}(t_0) f_{n,j} \quad (5)$$

が得られる。規格直交条件 $\sum_S \phi_n(S)\phi_m(S)P_{\text{eq}}(S) = \delta_{n,m}$ は $\sum_i \sum_j f_{n,i} C_{i,j}(t_0) f_{m,j} = \delta_{n,m}$ と表される。

$\phi_n(S) = \sum_i f_{n,i} S_i(t_0/2; S)$ の逆変換は $S_i(t_0/2; S) = \sum_n \hat{\mu}_{i,n} \phi_n(S)$ で与えられる。ただし、 $\hat{\mu}_{i,n} = \sum_j C_{i,j}(t_0) f_{n,j}$ である。さらに、近似的固有関数が $\langle \phi_n(t)\phi_m(0) \rangle \simeq \delta_{n,m} \exp(-\lambda_n t)$ という関係を近似的にみたすとする、 $\langle S_i(t_0+t)S_j(0) \rangle = C_{i,j}(t_0+t) \simeq \sum_n \hat{\mu}_{i,n} \hat{\mu}_{j,n} \exp(-\lambda_n t)$ が得られる。これより、展開 $S_i(S) = \sum_n \mu_{i,n} \phi_n(S)$ の係数が $\mu_{i,n} \simeq \exp(\lambda_n t_0/2) \hat{\mu}_{i,n} = \exp(\lambda_n t_0/2) \sum_j C_{i,j}(t_0) f_{n,j}$ で与えられることがわかる。

4 2次元 $\pm J$ イジング模型に関する結果

$\pm J$ イジング模型は、最隣接スピン間の相互作用のみを考えたイジング模型のハミルトニアン $-\mathcal{H}/(k_B T) = \sum_{\langle i,j \rangle} K_{i,j} S_i S_j$ において、各ボンド $K_{i,j}$ が確率 p で $+K$ 、確率 $1-p$ で $-K$ という値をとるという模型である。この模型はスピングラスの模型であり、フラストレーションとランダムネスを持っている。2次元の正方格子の場合、 $p > p_c \simeq 0.89$ に対して強磁性相転移を、 $p < 1-p_c$ に対して反強磁性相転移を示すが、 $1-p_c < p < p_c$ において有限温度でスピングラス相転移は起こさないと考えられている。⁸⁾ $+K$ ボンドの濃度が p の場合の相転移点が $K = K_c(p)$ であるとする、 $0 \leq p < 1-p_c$ では相転移温度 $K_c^{-1}(p)$ は p とともに減少し、 $1-p_c < p < p_c$ では $K_c^{-1}(p) = 0$ であり、 $p_c < p \leq 1$ では $K_c^{-1}(p)$ は p とともに増加する。⁸⁾

この模型の高温相(常磁性相)の中の $K_c^{-1}(p) < K^{-1} < K_c^{-1}(p=1)$ の温度範囲は、“グリフィス相”と呼ばれ、緩和現象にグリフィス異常性⁹⁾ が現れることが議論されている。^{10,11)} これは、ランダムスピン系において、いくらでも大きい“強磁性的”クラスター(フラストレーションの少ない領域)が有限の確率で存在し、“グリフィス相”ではクラスター内のスピンの緩和時間はクラスターが大きくなると非常に長くなるためである。理論の概略は次のとおりである。系がフラストレートしていない“強磁性的”クラスターに分けられ、系の長時間の振る舞いが、これらのクラスターが独立に反転する運動で決ると仮定する。 d 次元系で、スピン数 $n \sim n + dn$ のクラスターを考える。1つのスピがこのクラスターに含まれる確率を $P(n)dn$ とし、クラスターの最長緩和時間(クラスター全体の反転時間)を $\tau(n)$ 、クラスター内の磁化の大きさを $m(n)$ とする。このとき、スピンの自己相関関数の平均 $q(t) = N^{-1} \sum_i q_i(t) = N^{-1} \sum_i \langle S_i(t) S_i(0) \rangle$ の長時間での振る舞いは、 $q(t) \simeq \int dn P(n) m^2(n) \exp[-t/\tau(n)]$ で与えられる。 n が大きい場合に予想される振る舞い $P(n) \sim \exp[-cn]$, $\tau(n) \sim \exp[\sigma n^{(d-1)/d}]$, $m(n) \sim m$ をこの式に代入し、積分の鞍点評価を行うことにより、 $q(t) \sim A \exp[-C(\ln t)^{d/(d-1)}]$ が得られる。一方、シミュレーションからは $q(t)$ の緩和は $q(t) \sim \exp[-Dt^\beta]$, ($0 < \beta < 1$) のような“引き伸ばされた指数関数”的に見えている。¹²⁻¹⁴⁾

シミュレーションの結果が理論の予想と整合するかどうかを見るために、動的性質からクラスターを定義することを考える。¹⁾ 2次元 $\pm J$ イジング模型のシミュレーションでは、緩和の遅いスピンがフラストレーションのない領域に局在し、クラスター構造を作っていた。その領域の“磁化”(Mattis秩序¹⁵⁾)の自己相関関数が単指数関数的に緩和していた。¹⁴⁾ これは、クラスターの“磁化”が緩和モード(時間発展演算子の左固有関数)に近いことを示している。逆に、“磁化”に相当する量を用いて、近似的に固有関数を求めて、その固有関数が局在していれば、クラスターと見なすことができる。そこで、前節の近似的固有関数 $\phi_n(S) = \sum_i f_{n,i} S_i(t_0/2; S)$ を用いて、前節の方法で計算をする。この ϕ_n はスピンの線形結合をもとにしているので、“磁化”に相当する量に対応していると考えられる。周期的境界条件を用いた 32×32 の正方格子上の $\pm J$ イジング模型で、 $K = 0.6 > K_c(p=1) \simeq 0.44$, $p = 0.5$ の場合に、4つの異なるボンド配置のサンプルに対して計算を行った。初期の 10^4 MCS (1スピンあたりのモンテカルロ・ステップ数) を捨て、次の 4×10^6 MCS を用いて $C_{i,j}(t)$ を計算し、 $t_0 = 1$, $\tau = 1$ として(5)の一般化固有値問題を解いた。 $0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \dots$ のように、

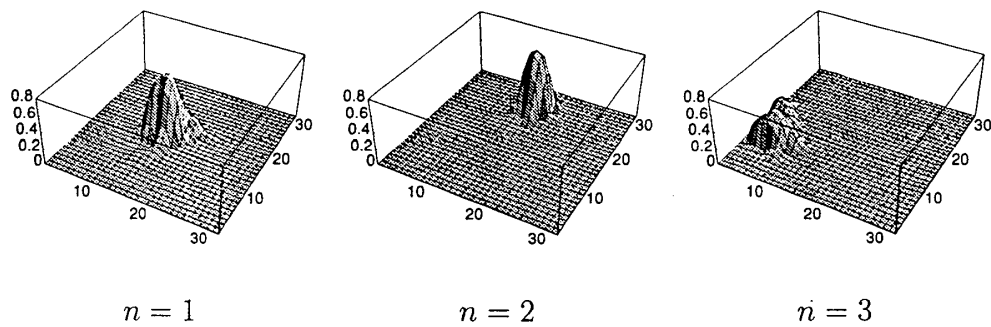


図 1: n 番目の緩和モードの $\mu_{i,n}^2$ を i 番目の格子点上の高さとして表したプロット。文献 1 より。

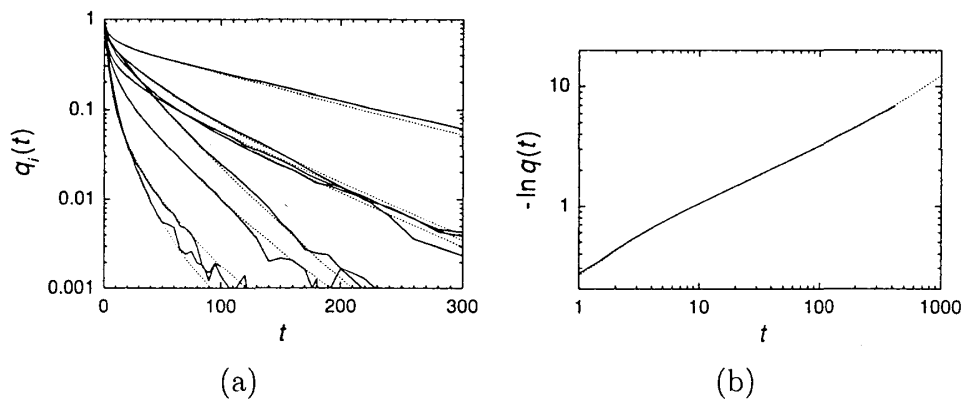


図 2: $q_i(t)$ 対 t の片対数プロットの例 (a) と $-\ln q(t)$ 対 t の両対数プロット (b)。実線は直接シミュレーションから評価した結果、点線は $\mu_{i,n}, \lambda_n$ から再構成した結果を表す。文献 1 より。

得られた固有値 (緩和率) の小さい順に番号を付ける。 $\mu_{i,n}$ は n 番目のモードの i 番目のスピンに対する寄与と考えられる。 $n = 1, 2, 3$ の遅いモードに対して、 $\mu_{i,n}^2$ をプロットしたものが図 1 である。遅い緩和モードが局在し、クラスターを作っていることがわかる。

i 番目のスピンの自己相関関数の展開 $q_i(t) = \langle S_i(t) S_i(0) \rangle = \sum_n \mu_{i,n}^2 \exp(-\lambda_n t)$ を用いて、得られた $\mu_{i,n}, \lambda_n$ から $q_i(t)$ を再構成することができる。図 2(a) では、再構成した $q_i(t)$ をシミュレーションから直接評価した $q_i(t)$ と比較している。図 2(b) では、同様に再構成した $q(t)$ をシミュレーションから直接評価した $q(t)$ と比較している。 $t_0 = 1, t_0 + \tau = 2$ という短時間の相関行列を用いて $\mu_{i,n}, \lambda_n$ を求めているにもかかわらず、 $q_i(t), q(t)$ の長時間の振る舞いを良く再現しており、得られた $\mu_{i,n}, \lambda_n$ の値が妥当であることを示している。

理論の予想との比較をするために、理論で用いている緩和時間 $\tau(n)$ とクラスターのスピンの数 n との関係 $\tau(n) \sim \exp[\sigma n^{(d-1)/d}]$ を逆に使い、得られた緩和率 λ からそのクラスターの有効サイズ ν を $\lambda^{-1} = \exp[\nu^{(d-1)/d}]$ から定義する。理論では、クラスターのスピンの数 n の分布は $P(n) \sim \exp[-cn]$ と振る舞うと予想している。図 3 は各緩和モードの有効サイズ ν の分布 $P(\nu)$ を示している。 $\nu > 4$ で $P(\nu) \sim \exp(-\gamma\nu)$ のように振る舞い、理論の予想と

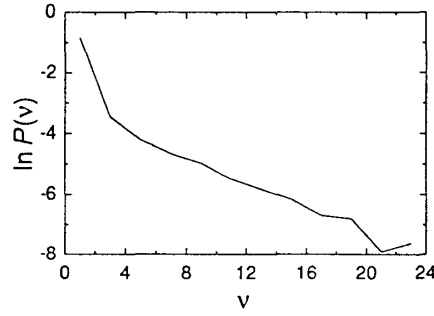


図 3: $P(\nu)$ 対 ν の片対数プロット。文献1より。

合っていることがわかる。

以上のように、前節の方法で緩和モード、緩和率を評価することができた。得られた緩和率分布はクラスター描像に基づく理論の予想と合っており、理論で予想している $q(t)$ の漸近形がシミュレーションで見えないのは、シミュレーションで扱っている t の範囲では漸近形に対する補正が大きいためと考えられる。

5 分子動力学法を用いた孤立高分子鎖に関する結果

孤立高分子鎖の動的性質を記述するもっとも簡単なモデルは、高分子鎖をバネでつながれた N 個のビーズで表わした、Rouse 模型¹⁶⁾ である。 i 番目のビーズの位置を $\mathbf{r}_i$ とするとき、運動方程式は $\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = -\frac{k}{\zeta}(2\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_{i+1}) + \frac{1}{\zeta}\mathbf{w}_i$ であたえられる。ただし、 $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_{N+1} = \mathbf{r}_N$ とする。ここで、 $\mathbf{w}_i$ は、Gauss 型で白色のランダム力で、 $\langle w_{i\alpha}(t) \rangle = 0$ と $\langle w_{i\alpha}(t)w_{j\beta}(t') \rangle = 2k_B T \zeta \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t')$ をみたす。 ζ は抵抗係数、 k はバネ定数である。平衡状態では、ビーズの位置が Gauss 分布に従い、 $\langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \rangle = |i-j|b^2$ をみたす。ここで、 $b^2 = 3k_B T/k$ はビーズ間の距離の2乗の平均である。このモデルでは、高分子鎖の相対位置の緩和は Rouse モード $\mathbf{X}_p \propto \sum_{i=1}^N \cos[p\pi(i - \frac{1}{2})/N] \mathbf{R}_i$ を用いて記述される。ただし、 $\mathbf{R}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_c$ は、 i 番目のビーズの重心 $\mathbf{r}_c = N^{-1} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$ からの相対座標である。この Rouse モードは緩和モードとしての性質 $\langle \mathbf{X}_p(t) \cdot \mathbf{X}_q(0) \rangle \propto \delta_{p,q} \exp(-\lambda_p t)$ をみたす。ここで、 $p/N \ll 1$ に対し、緩和率は $\lambda_p \propto (p/N)^2$ のように振る舞う。

実際の高分子鎖では、鎖のある部分が他の部分を横切ることができないという、排除体積相互作用が重要である。排除体積相互作用のある場合、 $|i-j| \gg 1$ に対し、 $\langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \rangle \simeq |i-j|^{2\nu} b^2$ のように振る舞う。ただし、 $\nu \simeq 3/5$ である。線形近似を用いた理論¹⁷⁾ では、緩和モードは Rouse モードで与えられ、緩和率は $p/N \ll 1$ に対し、 $\lambda_p \propto (p/N)^{2\nu+1}$ のように振る舞う。この緩和率の振る舞いは、スケーリング理論^{18,19)} から予想されている。

この、理論の予想を検証するために、排除体積相互作用を取り入れて孤立高分子鎖の分子動力学シミュレーション²⁰⁾ を行う。³⁾ 用いる運動方程式は $m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\zeta \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{w}_i$ であたえられる。ここで、 m はビーズの質量、 U は排除体積相互作用を取り入れたポテンシャル、 $\mathbf{w}_i$ は $\langle w_{i\alpha}(t) \rangle = 0$ と $\langle w_{i\alpha}(t)w_{j\beta}(t') \rangle = 2k_B T \zeta \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t')$ をみたす Gauss 型で白色のランダム力である。ポテンシャルは、 $U = \sum_{i>j} U_{i,j}^{(1)} + \sum_i U_{i,i+1}^{(2)}$ と表わされ、 $r_{i,j} < 2^{1/6}\sigma$ に対し $U_{i,j}^{(1)} = 4\epsilon \left[(\sigma/r_{i,j})^{12} - (\sigma/r_{i,j})^6 + (1/4) \right]$ であり、 $r_{i,j} > 2^{1/6}\sigma$ に対し $U_{i,j}^{(1)} = 0$ である。

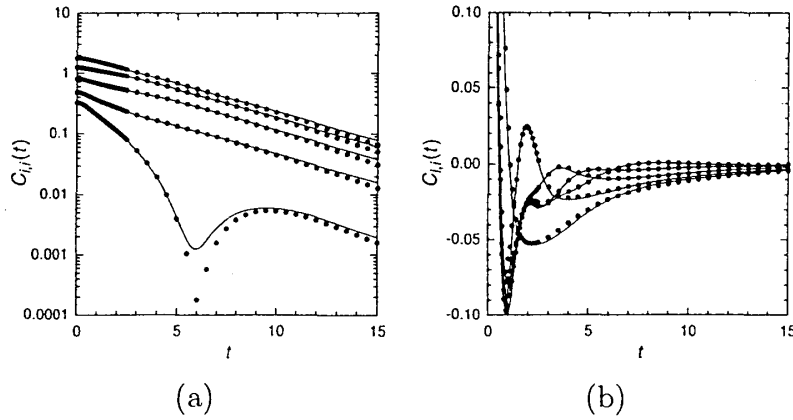


図 4: 相対位置 (a) と相対速度 (b) の自己相関関数 $C_{i,i}(t)$ の t 依存性。 $N = 10$ の場合。点 はシミュレーションで直接求めた $C_{i,i}(t)$ 実線は λ_p , $\tilde{g}_{i,p}$, $\hat{g}_{i,p}$ から再構成した $C_{i,i}(t)$ 。文献 3 より。

また、 $r_{i,j} < R_0$ に対し $U_{i,j}^{(2)} = -\frac{1}{2}kR_0^2 \ln[1 - (r_{i,j}/R_0)^2]$ であり、 $r_{i,j} > R_0$ に対し $U_{i,j}^{(2)} = \infty$ である。パラメータは $N = 10, 20, 40$, $R_0 = 1.5\sigma$, $k = 30\epsilon\sigma^{-2}$, $\tau = \sigma\sqrt{m\epsilon^{-1}}$, $\zeta = 0.5\tau^{-1}$ と選んだ。²⁰⁾ 1 ステップを 0.005τ として、初期の 2×10^5 ステップを捨てた後、 8×10^6 ステップのシミュレーションを行った。

時刻 t で高分子鎖が配置 $Q = (r_1, \dots, r_N, v_1, \dots, v_N)$ をとる確率 $P(Q; t)$ は $\frac{\partial}{\partial t}P(Q; t) = -\Gamma P(Q; t)$. という形の Fokker-Planck 方程式に従う。ここで、 r_i , v_i は i 番目のビーズの位置と速度であり、 Γ は時間発展演算子である。今の場合、 Γ は詳細釣り合いの条件をみださず、左固有関数と右固有関数を区別して扱う必要がある。また、一般に Γ の固有値は複素数になる。虚部をもった固有値は、減衰振動的振る舞いを記述する。

近似的左固有関数として $X_p = \sum_{i=1}^{2N} f_{p,i} e^{-\Gamma t_0/2} R_i$ を、近似的右固有関数として $\hat{X}_p P_{eq} = \sum_{i=1}^{2N} \hat{f}_{p,i} e^{-\Gamma t_0/2} R_i P_{eq}$ を考える。³⁾ ここで、 $i = 1, \dots, N$ に対し $R_i = r_i - r_c$, $i = N + 1, \dots, 2N$ に対し、 $R_i = v_{i-N} - v_c$ である。ただし、 $r_c = N^{-1} \sum_{i=1}^N r_i$, $v_c = N^{-1} \sum_{i=1}^N v_i$ である。これを試行関数として変分問題に代入すると、一般化固有値問題 $\sum_{i=1}^{2N} f_{p,i} C_{i,j}(t_0 + \tau) = e^{-\lambda_p \tau} \sum_{i=1}^{2N} f_{p,i} C_{i,j}(t_0)$ および $\sum_{j=1}^{2N} C_{i,j}(t_0 + \tau) \hat{f}_{p,j} = e^{-\lambda_p \tau} \sum_{j=1}^{2N} C_{i,j}(t_0) \hat{f}_{p,j}$ が得られる。ただし、 $C_{i,j}(t) = \frac{1}{3} \langle R_i \cdot R_j \rangle$ である。規格直交条件は $\frac{1}{3} \langle X_p \cdot \hat{X}_q \rangle = \delta_{p,q}$ であたえられる。固有関数を用いた展開 $R_i \simeq \sum_{p=1}^{2N-2} \tilde{g}_{i,p} X_p$, $R_i \simeq \sum_{p=1}^{2N-2} \hat{g}_{i,p} \hat{X}_p$ の係数は、 $\tilde{g}_{i,p} = \exp(\lambda_p t_0/2) \sum_{j=1}^{2N} C_{i,j}(t_0) \hat{f}_{p,j}$, $\hat{g}_{i,p} = \exp(\lambda_p t_0/2) \sum_{j=1}^{2N} f_{p,j} C_{j,i}(t_0)$. から求められる。この展開係数と緩和率 λ_p を用いて相関関数を $C_{i,j}(t) \simeq \sum_{p=1}^{2N-2} \tilde{g}_{i,p} \hat{g}_{j,p} \exp(-\lambda_p t)$ のように再構成することができる。

孤立高分子鎖の分子動力学シミュレーションから相関関数 $C_{i,j}(t)$ を評価し、 $t_0 = 1.6$, $\tau = 0.4$ の場合に一般化固有値問題を解いた。得られた固有値 λ_p は、 $0 < \text{Re}\lambda_1 < \text{Re}\lambda_2 < \dots$ のように実部の小さい順に番号をつける。図 4 は、このようにして評価した緩和率 λ_p , 展開係数 $\tilde{g}_{i,p}$, $\hat{g}_{i,p}$ を用いて相対位置と相対速度の自己相関関数を再構成したものを、シミュレーションから直接評価した自己相関関数と比較している。位置相関、速度相関ともに両者が良い一致を示しており、評価した λ_p , $\tilde{g}_{i,p}$, $\hat{g}_{i,p}$ が妥当であることを示している。

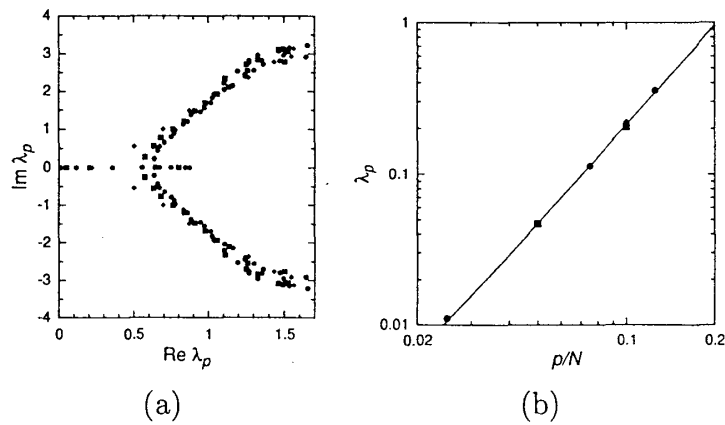


図 5: λ_p の複素平面上の分布(a)と p/N 依存性(b)。菱形, 正方形, 丸はそれぞれ $N = 10, 20, 40$ に対応している。(b)では $p/N \leq 1/8$ のデータのみを示してある。(b)の直線は $N = 40$ かつ $p \leq 4$ のデータをべき乗則 $\lambda_p \propto (p/N)^x$ にフィットした結果 ($x \simeq 2.17$) を示している。文献3より。

図5(a)は複素平面上での緩和率 λ_p の分布を示している。 λ_p の実部の小さい遅い緩和モードについては、 λ_p が実数であり、振動的でない純粹の緩和を示すことがわかる。図5(b)は $p/N \leq 1/8$ のモードに対して λ_p 対 p/N の両対数プロットを行ったものである。 $\lambda_p \propto (p/N)^{2\nu+1}$ という理論の予想¹⁷⁻¹⁹⁾ に合っていることがわかる。また、相対位置 R_i , $i = 1, \dots, N$ の展開係数 $\tilde{g}_{i,p}$ の i 依存性も $\cos[(i - \frac{1}{2})p\pi/N]$ に比例しており、Rouse モードが緩和モードであるという理論の予想に合っていた。

以上、第3節の方法は、詳細釣り合いが成り立っていない場合にも拡張でき、分子動力学法を用いた孤立高分子鎖のシミュレーションの結果から緩和モード、緩和率を評価することができた。得られた結果は、理論の予想に合っていた。

6 まとめと問題点

これまでに、時間発展演算子の固有値, 固有関数を近似的に評価する方法を説明した。固有値問題を等価な変分問題におきかえ、問題とする現象に重要な物理量の線形結合を試行関数に選ぶことにより、相関行列の一般化固有値問題が得られる。相関行列はシミュレーションにより評価することができる。モンテカルロ法を用いた例として2次元 $\pm J$ イジング模型に関する結果を、分子動力学法を用いた例として孤立高分子鎖に関する結果について説明した。

この方法は、2つの時刻 $t_0, t_0 + \tau$ における複数の物理量の相関行列 $C_{i,j}(t_0)$ と $C_{i,j}(t_0 + \tau)$ から $C_{i,j}(t_0) = \sum_n g_{i,n} g_{j,n} \exp[-\lambda_n t_0]$ と $C_{i,j}(t_0 + \tau) = \sum_n g_{i,n} g_{j,n} \exp[-\lambda_n(t_0 + \tau)]$ をみたすように $g_{i,n}$ と λ_n を決めることと等価である。従来、複数の緩和率を評価する場合、1つの物理量の自己相関関数を多くの時刻に対して計算し、複数の指数関数の和へフィットすることが行われてきた。これに対して、ここで提案した方法では、複数の物理量の相関行列を2つの時刻に対して計算し、複数の指数関数の和へ矛盾なく分解する。

この方法で注意しなければならない点の1つは、試行関数に含まれる物理量をどう選ぶ

かということである。特に、対称性の高い系で、一般化固有値問題を解かなくてもモード分解が自明な場合には、1つの物理量の自己相関関数を計算する従来の方法と同じになってしまう。例えば、一様なイジング模型では、スピンの線形結合を試行関数に選ぶと、 $C_{i,j}(t) = \langle S_i(t)S_j(0) \rangle$ に対する一般化固有値問題を解くことになる。しかし、系の並進対称性のために、スピンのフーリエ成分がこの一般化固有値問題の固有ベクトルであることは自明であり、スピンのフーリエ成分の自己相関関数の緩和を調べるだけのことになってしまう。

別の問題点は、相関行列 $C_{i,j}(t_0)$ と $C_{i,j}(t_0 + \tau)$ を高精度で評価する必要があることである。1成分の場合には、この方法は、2つの時刻 $t_0, t_0 + \tau$ におけるある物理量の自己相関関数 $C(t_0), C(t_0 + \tau)$ から $C(t_0) = g^2 \exp[-\lambda t_0]$ と $C(t_0 + \tau) = g^2 \exp[-\lambda(t_0 + \tau)]$ をみたすように g と λ を決めることと等価である。言い換えると、 $\ln C(t)$ 対 t のプロットで、 $(t_0, \ln C(t_0))$ と $(t_0 + \tau, \ln C(t_0 + \tau))$ の2点を通る直線を引いて、切片から振幅 g^2 を、傾きから緩和率 λ を評価することと等価である。これは、 $C(t_0)$ と $C(t_0 + \tau)$ の値に統計誤差がないと仮定して処理していることになる。従って、 $C(t_0)$ と $C(t_0 + \tau)$ の値が高い精度で求まっていないと g と λ を精度良く評価することができない。多成分の場合も、同様に、 $C_{i,j}(t_0)$ と $C_{i,j}(t_0 + \tau)$ の値が高い精度で求まっている必要がある。本来、速い緩和モードの影響を取り除くために t_0 をできるだけ大きくとることが望ましいのであるが、 $C_{i,j}(t_0)$ の精度が高くなければならないので、 t_0 を大きくとることが困難になる。

この相関行列の精度の問題を解決し、より大きい時間領域での相関行列を用いるためには、相関行列の値に統計誤差があることを取り入れた処理が必要である。上に述べたように、相関行列に対する一般化固有値問題は $t = t_0, t_0 + \tau$ に対し $C_{i,j}(t) = \sum_n g_{i,n} g_{j,n} \exp(-\lambda_n t)$ を満たす $g_{i,n}, \lambda_n$ を求める問題である。この問題を一般化して、 $t = t_1, t_2, \dots$ の $C_{i,j}(t)$ のデータを理論式 $C_{i,j}(t) = \sum_n g_{i,n} g_{j,n} \exp(-\lambda_n t)$ にフィットする問題と見ると、用いる時刻の数を増やすことにより、 $C_{i,j}(t)$ にある程度の統計誤差が許されることがわかる。その結果、 t をより大きくとることができるようになる。具体的計算法は次のようになる。用いる物理量を Q_i , $i = 1, 2, \dots, M$, 相関行列を計算する時刻を $t = t_p$, $p = 1, 2, \dots, P$ とする。シミュレーションで、時間 t_1 おきに N_1 回物理量を測定し、 $C_{i,j}(t_p) = \frac{1}{N_1} \sum_{k=1}^{N_1} Q_i(kt_1 + t_p) Q_j(kt_1)$ から有限時間の時間平均を計算し、 $\langle Q_i(t_p) Q_j(0) \rangle$ の推定値とする。次に、有限時間を独立と見なせるいくつかのブロックに分けて、1ブロック分の時間平均のゆらぎから、有限時間平均 $C_{i,j}(t_p)$ の分散共分散行列 $V_{i,j,p;i',j',p'} = \{ \{ C_{i,j}(t_p) - \langle C_{i,j}(t_p) \rangle \} \times \{ C_{i',j'}(t_{p'}) - \langle C_{i',j'}(t_{p'}) \rangle \} \}$ を推定する。この際、 V の正定値性が成り立つ精度が必要である。これらを用いて、パラメーター $g_{i,n}, \lambda_n$ ($i = 1, \dots, M; n = 1, \dots, N$) を $\sum_{i,j,p} \sum_{i',j',p'} \{ C_{i,j}(t_p) - F_{i,j}(t_p) \} \times (V)_{i,j,p;i',j',p'}^{-1} \{ C_{i',j'}(t_{p'}) - F_{i',j'}(t_{p'}) \}$ を最小にするように決める。ただし、 $F_{i,j}(t_p) = \sum_{n=1}^N g_{i,n} g_{j,n} \exp(-\lambda_n t_p)$ は相関行列をフィットする理論式である。計算は煩雑になるが、長時間での相関行列を用いるためには、このような統計的取り扱いが必要である。実際、この統計的取り扱いを一様な2次元強磁性イジング模型に用いることにより、より長時間での相関行列を用いることができ、緩和率、緩和モードの評価が改善されることが確認されている。²¹⁾

参考文献

- 1) H. Takano and S. Miyashita: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 3688.
- 2) S. Koseki, H. Hirao and H. Takano: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1631.
- 3) H. Hirao, S. Koseki and H. Takano: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 3399.
- 4) K. Hagita and H. Takano: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 401.
- 5) K. Hagita, S. Koseki and H. Takano: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 2144.
- 6) R. B. Glauber: J. Math. Phys. **4** (1963) 294.
- 7) M. Suzuki and R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **24** (1968) 51.
- 8) Y. Ozeki and H. Nishimori: J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 3265.
- 9) R. B. Griffiths: Phys. Rev. Lett. **23** (1969) 17.
- 10) D. Dhar: *Stochastic Processes: Formalism and Applications*, ed. G. S. Agarwal and D. Dattagupta (Springer, Berlin, 1983) p.300.
- 11) M. Randeria, J. P. Sethna and R. G. Palmer: Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1321.
- 12) A. T. Ogielski: Phys. Rev. **B32** (1985) 7384.
- 13) K. Hukushima and K. Nemoto: J. Phys: Condens. Matter **5** (1993) 1389.
- 14) H. Takano and S. Miyashita: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 423.
- 15) D. C. Mattis: Phys. Lett. **56A** (1976) 421.
- 16) P. R. Rouse: J. Chem. Phys. **21** (1953) 1272.
- 17) M. Doi and S. F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford University Press, Oxford, 1986).
- 18) P. G. de Gennes: Macromolecules **9** (1976) 587; *ibid.* 594.
- 19) P. G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, 1984).
- 20) K. Kremer and G. S. Grest: J. Chem. Phys. **92** (1990) 5057.
- 21) 高野宏, 宮下精二: 日本物理学会第52回年会 (1997年3月) 講演番号 31aYH-13.