

分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御

第2回：シンプレクティック分子動力学法と能勢・ポアンカレ熱浴

BioMaPS Institute for Quantitative Biology, Rutgers University

奥村久士 okumura@biomaps.rutgers.edu

1 はじめに

今回はシンプレクティック分子動力学法について解説する [1]。シンプレクティック分子動力学法を用いるとシミュレーションを長時間安定におこなうことができる。実時間における能勢の熱浴のシンプレクティック形式である能勢・ポアンカレ熱浴についても解説する [2, 3]。

2 シンプレクティック条件

一般座標 q_i と一般運動量 p_i の組を

$$\Gamma = \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} \quad (1)$$

と書くことにする。ここで、 q と p はそれぞれ $3N$ 個の成分をもっている： $q = (q_1, q_2, \dots, q_{3N})^T$, $p = (p_1, p_2, \dots, p_{3N})^T$ 。 q_i と p_i の時間発展は正準方程式により

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (2)$$

と書ける。ここで \mathcal{H} はハミルトニアンである。 Γ を用いてこの時間発展を記述すると

$$\dot{\Gamma} = J \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma} \quad (3)$$

となる。 J は $6N \times 6N$ 行列で

$$J = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

と定義される。 1 は $3N \times 3N$ 単位行列である。 Γ から別の座標と運動量の組

$$\Gamma' = \begin{pmatrix} q'(q, p) \\ p'(q, p) \end{pmatrix} \quad (5)$$

への時間に依存しない正準変換を考える。 Γ' は Γ から正準変換により導かれるので Γ' についても正準方程式

$$\dot{\Gamma}' = J \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma'} \quad (6)$$

が成り立つ。一方、 Γ' を Γ の関数 $\Gamma'(\Gamma)$ とみなすと Γ' の時間発展は以下のように計算される。ここで Γ

の i 成分を Γ'_i と書くことにする。

$$\begin{aligned} \dot{\Gamma}'_i &= \sum_{j=1}^{6N} \frac{\partial \Gamma'_i}{\partial \Gamma_j} \dot{\Gamma}_j = \sum_{j=1}^{6N} M_{ij} \dot{\Gamma}_j = \sum_{j,k=1}^{6N} M_{ij} J_{jk} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma_k} \\ &= \sum_{j,k,l=1}^{6N} M_{ij} J_{jk} \frac{\partial \Gamma'_l}{\partial \Gamma_k} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma'_l} = \sum_{j,k,l=1}^{6N} M_{ij} J_{jk} M_{lk} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma'_l} \end{aligned} \quad (7)$$

すなわち

$$\dot{\Gamma}' = M J M^T \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma'} \quad (8)$$

である。ここで M は Γ から Γ' への正準変換におけるヤコビ行列で、その (i, j) 成分は

$$M_{ij} = \frac{\partial \Gamma'_i}{\partial \Gamma_j} \quad (9)$$

で与えられる。(6) 式と (8) 式を比較すると

$$M J M^T = J \quad (10)$$

が成り立つ。(10) 式をシンプレクティック条件という。

ある時刻 t における一般座標 $q(t)$ 、一般運動量 $p(t)$ がハミルトニアンにしたがって時間発展し、時間 Δt 後にそれぞれ $q(t + \Delta t)$ 、 $p(t + \Delta t)$ に変化したとする。この時間発展は変数変換

$$\begin{pmatrix} q(t) \\ p(t) \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} q(t + \Delta t) \\ p(t + \Delta t) \end{pmatrix} \quad (11)$$

とみなすことができる。変数 $q(t)$ 、 $p(t)$ の組も $q(t + \Delta t)$ 、 $p(t + \Delta t)$ の組もともに同じハミルトニアンによる正準方程式にしたがうので、この変換は正準変換である。上述のように正準変換においてはシンプレクティック条件が成り立っているため、ハミルトニアンにしたがう時間発展で得られる一般座標、一般運動量はシンプレクティック条件 (10) 式を満たしている。現実の物体はシンプレクティック条件を満たしながら運動しているが、運動方程式を差分化し数値積分をおこなうと必ずしもシンプレクティック条件を満たすとは限らない。シンプレクティック条件を満たしながら時間発展をおこなう分子動力学法をシンプレクティック分子動力学法という。

3 シンプレクティック分子動力学法における時間発展

q と p の関数として記述される任意の物理量 $A(q, p)$ の時間変化は以下のように書ける．

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) \\ &= \left[\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right) \right] A(q, p) \end{aligned} \quad (12)$$

1 行目から 2 行目の計算には正準方程式 (2) 式を用いた．ここで $D_{\mathcal{H}}$ を

$$D_{\mathcal{H}} \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right) \quad (13)$$

と定義すると $A(q, p)$ の時間変化は

$$\frac{dA}{dt} = D_{\mathcal{H}} A \quad (14)$$

とあらわされる．この形式解は

$$A(t + \Delta t) = e^{D_{\mathcal{H}} \Delta t} A(t) \quad (15)$$

と書ける． $e^{D_{\mathcal{H}} \Delta t}$ を時間発展演算子と呼ぶ．

ハミルトニアンが運動量のみ依存する項と座標のみ依存する項に分かれている場合

$$\mathcal{H}(q, p) = K(p) + U(q) \quad (16)$$

を考える．この場合，時間発展演算子も

$$\begin{aligned} D_{\mathcal{H}} &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial K}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \\ &= D_K + D_U \end{aligned} \quad (17)$$

と分離できる．ここで運動量のみ依存する項と座標のみ依存する項に対応する時間発展演算子をそれぞれ

$$D_K \equiv \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial K}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i}, \quad D_U \equiv - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \quad (18)$$

と定義した．

これらの時間発展演算子 D_K, D_U をもちいて全体の時間発展演算子 $D_{\mathcal{H}}$ を例えば

$$e^{D_{\mathcal{H}} \Delta t} = e^{D_U \frac{\Delta t}{2}} e^{D_K \Delta t} e^{D_U \frac{\Delta t}{2}} + O((\Delta t)^3) \quad (19)$$

と分解する．この分解を鈴木・トロッター分解という．一般に分子動力学シミュレーションでは $e^{D_{\mathcal{H}} \Delta t}$ に基づ

く時間発展を厳密に解くことはできないが，近似として $e^{D_U \frac{\Delta t}{2}} e^{D_K \Delta t} e^{D_U \frac{\Delta t}{2}}$ による時間発展（あるいはより高次の鈴木・トロッター分解に基づく時間発展）は可能である． $e^{D_K \Delta t}$ および $e^{D_U \Delta t}$ はそれぞれ K および U をハミルトニアンとみなした場合の時間発展演算子であるのでこれらの時間発展演算子による時間発展はシンプレクティック条件 (10) 式を満たす．各部分がシンプレクティック条件を満たしているので $e^{D_U \frac{\Delta t}{2}} e^{D_K \Delta t} e^{D_U \frac{\Delta t}{2}}$ による時間発展もシンプレクティック条件を満たす．

D_K, D_U はその定義 (18) 式より q, p に以下のように演算する．

$$\begin{aligned} D_K q_i &= \frac{\partial K}{\partial p_i}, \quad D_K^2 q_i = 0, \quad D_U q_i = 0, \\ D_U p_i &= - \frac{\partial U}{\partial q_i}, \quad D_U^2 p_i = 0, \quad D_K p_i = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

ここで D_K は 2 回以上 q_i に演算した場合 0 になり， D_U は 2 回以上 p_i に演算した場合 0 になることに注意する．これらを用いると $e^{D_K \Delta t}, e^{D_U \Delta t}$ による q, p の時間変化は以下のように計算される．

$$\begin{aligned} e^{D_K \Delta t} q_i &= \left(1 + D_K \Delta t + \frac{1}{2} D_K^2 (\Delta t)^2 + \dots \right) q_i \\ &= q_i + \frac{\partial K}{\partial p_i} \Delta t \end{aligned} \quad (21)$$

$$e^{D_K \Delta t} p_i = p_i \quad (22)$$

$$e^{D_U \Delta t} q_i = q_i \quad (23)$$

$$e^{D_U \Delta t} p_i = p_i - \frac{\partial U}{\partial q_i} \Delta t \quad (24)$$

粒子 i の座標 r_i とその運動量 p_i を用いてハミルトニアンが

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r) \quad (25)$$

と書ける場合，(19) 式のように時間発展演算子を近似すると r_i, p_i の時間発展は

$$p_i^{n+\frac{1}{2}} = p_i^n + F_i^n \frac{\Delta t}{2} \quad (26)$$

$$r_i^{n+1} = r_i^n + \frac{p_i^{n+\frac{1}{2}}}{m_i} \Delta t \quad (27)$$

$$p_i^{n+1} = p_i^{n+\frac{1}{2}} + F_i^{n+1} \frac{\Delta t}{2} \quad (28)$$

のようにおこなえる．ここで上付きの n は n ステップ目での物理量をあらわし，粒子 i に働く力を

$$F_i = - \frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (29)$$

と書いた．(26)–(28) 式の時間発展は速度ベルレ法といわれる．速度ベルレ法を変形して得られるベルレ法，

リープ・フロッグ法もシンプレクティック分子動力学法である．(19) 式の代わりに $e^{D_{\mathcal{H}}\Delta t}$ を

$$e^{D_{\mathcal{H}}\Delta t} = e^{D_K \frac{\Delta t}{2}} e^{D_U \Delta t} e^{D_K \frac{\Delta t}{2}} + O((\Delta t)^3) \quad (30)$$

と近似すると，

$$\mathbf{r}_i^{n+\frac{1}{2}} = \mathbf{r}_i^n + \frac{\mathbf{p}_i^n \Delta t}{m_i} \quad (31)$$

$$\mathbf{p}_i^{n+1} = \mathbf{p}_i^n + \mathbf{F}_i^{n+\frac{1}{2}} \Delta t \quad (32)$$

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^{n+\frac{1}{2}} + \frac{\mathbf{p}_i^{n+1} \Delta t}{m_i} \quad (33)$$

のように時間発展できる．これは位置ベルレ法と呼ばれる [4]．速度ベルレ法と位置ベルレ法のどちらを使っても構わないが，位置ベルレ法では力を半ステップ $\Delta t/2$ ずれた時刻で計算する．このため瞬間圧力

$$P(t) = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2(t)}{m_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) \cdot \mathbf{F}_i(t) \right) \quad (34)$$

など座標・運動量と力の両方の関数を計算するときには同時刻のそれぞれの項（この場合は運動エネルギーとヴィリアル）をすぐには計算できない．同時刻の運動エネルギーとヴィリアルを計算する必要がある場合には二度手間だが \mathbf{r}_i^{n+1} から \mathbf{F}_i^{n+1} を計算するか， $n - \frac{1}{2}$ ステップ目と $n + \frac{1}{2}$ ステップ目のヴィリアルから内挿して近似的に n ステップ目のヴィリアルを求める．

4 シンプレクティック分子動力学法における保存量

前節では時間発展演算子 $e^{D_{\mathcal{H}}\Delta t}$ を (19) 式のように近似的に分解した．分解された時間発展演算子を逆に 1 つにまとめた演算子を

$$e^{D_{\tilde{\mathcal{H}}}\Delta t} \equiv e^{D_U \frac{\Delta t}{2}} e^{D_K \Delta t} e^{D_U \frac{\Delta t}{2}} \approx e^{D_{\mathcal{H}}\Delta t} \quad (35)$$

と定義する． $D_{\tilde{\mathcal{H}}}$ を D_K, D_U であらわすにはベーカークャンベル・ハウスドルフの公式を用いる．

演算子 A, B, C の間に

$$e^A e^B = e^C \quad (36)$$

の関係が成り立つとき

$$C = A+B + \frac{1}{2}[A, B] + \frac{1}{12}\{[A, [A, B]] + [[A, B], B]\} + \dots \quad (37)$$

とあらわされる．ここで $[A, B]$ は A と B の交換子で

$$[A, B] \equiv AB - BA \quad (38)$$

と定義される． C は A, B およびその交換子の組み合わせであらわされる．(37) 式をベーカークャンベル・ハウスドルフの公式と言う．

(35) 式のように 3 つの演算子を 1 つにまとめるにはベーカークャンベル・ハウスドルフの公式を 2 回繰り返して使う．

$$e^C = e^{\frac{A}{2}} e^B e^{\frac{A}{2}} \quad (39)$$

の関係がある場合，演算子 D を

$$e^D \equiv e^{\frac{A}{2}} e^B \quad (40)$$

と定義する．ベーカークャンベル・ハウスドルフの公式を使うと

$$D = \frac{1}{2}A+B + \frac{1}{4}[A, B] + \frac{1}{48}[A, [A, B]] + \frac{1}{24}[[A, B], B] + \dots \quad (41)$$

と求まる．

$$e^C = e^D e^{\frac{A}{2}} \quad (42)$$

であるからもう一度ベーカークャンベル・ハウスドルフの公式を使うと

$$C = A+B - \frac{1}{24}[A, [A, B]] + \frac{1}{12}[[A, B], B] + \dots \quad (43)$$

となる．(35) 式と (39) 式を比較すると (43) 式より

$$D_{\tilde{\mathcal{H}}} = D_K + D_U + \frac{1}{24}(2[[D_U, D_K], D_K] - [D_U, [D_U, D_K]]) (\Delta t)^2 + \dots \quad (44)$$

と求まる．また (18) 式より

$$D_K + D_U = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} = \{, \mathcal{H} \} = D_{\mathcal{H}} \quad (45)$$

となる．ここで 2 行目の $\{, \}$ はポアソン括弧である． D_U, D_K の交換子は

$$[D_U, D_K] = - \left\{ , \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\} \quad (46)$$

と求まる．同様に $[D_U, D_K]$ と D_U, D_K の交換子は

$$[D_U, [D_U, D_K]] = \left\{ , \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial p_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \right\} \quad (47)$$

$$[[D_U, D_K], D_K] = \left\{ , \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial q_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \right\} \quad (48)$$

と計算される。(47), (48) 式を (44) 式に代入して

$$D_{\tilde{\mathcal{H}}} = \left\{ \mathcal{H}, \mathcal{H} \right\} + \left\{ \frac{1}{24} \left(2 \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial q_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial p_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \right) \right\} (\Delta t)^2 + \dots \quad (49)$$

となる。よって, (19) 式の近似に基づくこの分子動力学シミュレーションは

$$\tilde{\mathcal{H}} \equiv \mathcal{H} + \frac{1}{24} \left(2 \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial q_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial p_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \right) (\Delta t)^2 + \dots \quad (50)$$

をハミルトニアンとみなしたときの時間発展を厳密に解く方法であるといえる。 $\tilde{\mathcal{H}}$ を影のハミルトニアンといい, これは厳密に保存する。このため長時間シミュレーションをおこなっても誤差が蓄積しにくい。一方, シンプレクティックではない方法を用いた場合, $\tilde{\mathcal{H}}$ のような保存量は存在しない。このため長時間シミュレーションをおこなうとハミルトニアンがだんだん異なる値になってしまう。

また (19) 式や (30) 式では時間発展演算子を時間反転に対して対称に分割している。このためこのシンプレクティック分子動力学法は時間反転可逆な時間発展アルゴリズムにもなっている。すなわち

$$\begin{aligned} & \exp(-D_{\tilde{\mathcal{H}}}\Delta t) \exp(D_{\tilde{\mathcal{H}}}\Delta t) \\ &= \exp(D_{\tilde{\mathcal{H}}}\Delta t) \exp(-D_{\tilde{\mathcal{H}}}\Delta t) \\ &= 1 \end{aligned} \quad (51)$$

が成り立っている。

シンプレクティック分子動力学法の特徴をまとめると以下ようになる。

長所

- 簡単で安定性が良い。
- ハミルトニアンの保存が良い。
- 時間反転に対し対称である。

短所

- 予測子・修正子法に比べると計算精度があまり良くない。通常用いられる方法ではハミルトニアンの誤差 (グローバルエラー) は $(\Delta t)^2$ に比例する。ただし, 労力はかかるがより高次のシンプレクティック分子動力

学法を使えば精度を上げることは可能である。

- ハミルトニアンから正準方程式として導かれる運動方程式ではない場合 (能勢・フーバー熱浴など) には使えない。
- アルゴリズムの開発が必ずしも簡単ではない。

5 温度一定のシンプレクティック分子動力学法: 能勢・ポアンカレ熱浴

仮想時間 t' における能勢の熱浴 [5, 6] の運動方程式 (本連載第 1 回の (9)–(11) 式 [9]) は能勢のハミルトニアン \mathcal{H}_N から導かれる正準方程式である。そのためハミルトニアン \mathcal{H}_N を分割して仮想時間 t' におけるシンプレクティック分子動力学法を導くことは可能である。しかし, 実時間 t での時間発展のほうが便利なが多い。実時間 t における能勢の熱浴のシンプレクティック形式が能勢・ポアンカレ熱浴である [2, 3]。

能勢・ポアンカレ熱浴のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{NP}} &= s \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{P_s^2}{2Q} + g k_B T_0 \log s - \mathcal{H}_0 \right\} \\ &= s \{ \mathcal{H}_N(\mathbf{r}, \mathbf{p}', s, P_s) - \mathcal{H}_0 \} \end{aligned} \quad (52)$$

で与えられる。ここで \mathcal{H}_0 は \mathcal{H}_N の初期値である。 P_s は能勢の熱浴の自由度 s に対する正準共役な運動量である。 Q は熱浴の質量に相当し s の時間発展を制御する。 k_B はボルツマン定数, T_0 は設定温度である。 g は系の自由度をあらわすパラメーターで N 個の原子からなる系では $g = 3N$ とする。このハミルトニアンから運動方程式は以下のように導かれる。

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i s} \quad (53)$$

$$\dot{\mathbf{p}}'_i = s \mathbf{F}_i \quad (54)$$

$$\dot{s} = s \frac{P_s}{Q} \quad (55)$$

$$\dot{P}_s = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{m_i s^2} - g k_B T_0 \quad (56)$$

\mathcal{H}_N は保存されるので (56) 式で

$$\mathcal{H}_N - \mathcal{H}_0 = 0 \quad (57)$$

という関係を用いた。

能勢・ポアンカレ熱浴における時間発展は以下のように導かれる。ハミルトニアン \mathcal{H}_{NP} を以下のように 3 つに分割する。

$$\mathcal{H}_{\text{NP}} = \mathcal{H}_{\text{NP1}} + \mathcal{H}_{\text{NP2}} + \mathcal{H}_{\text{NP3}} \quad (58)$$

$$\mathcal{H}_{\text{NP1}} = s \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i s^2} + gk_B T_0 \log s - \mathcal{H}_0 \right) \quad (59)$$

$$\mathcal{H}_{\text{NP2}} = sU(\mathbf{r}) \quad (60)$$

$$\mathcal{H}_{\text{NP3}} = s \frac{P_s^2}{2Q} \quad (61)$$

各ハミルトニアンによる時間発展は

$$\begin{aligned} D_{\mathcal{H}_{\text{NP1}}} \mathbf{r}_i &= \left\{ \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NP1}}}{\partial \mathbf{p}'_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NP1}}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}'_i} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NP1}}}{\partial P_s} \frac{\partial}{\partial s} - \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NP1}}}{\partial s} \frac{\partial}{\partial P_s} \right\} \mathbf{r}_i \\ &= \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i s} \end{aligned} \quad (62)$$

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NP1}}} P_s = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i s^2} - gk_B T_0 \log s + \mathcal{H}_0 - gk_B T_0 \quad (63)$$

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NP2}}} \mathbf{p}'_i = s \mathbf{F}_i \quad (64)$$

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NP2}}} P_s = -U(\mathbf{r}) \quad (65)$$

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NP3}}} s = s \frac{P_s}{Q} \quad (66)$$

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NP3}}} P_s = -\frac{P_s^2}{2Q} \quad (67)$$

と計算される．時間発展演算子を例えば

$$\begin{aligned} e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP}}} \Delta t} &= e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP3}}} \frac{\Delta t}{2}} e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP2}}} \frac{\Delta t}{2}} e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP1}}} \Delta t} \\ &\quad \times e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP2}}} \frac{\Delta t}{2}} e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP3}}} \frac{\Delta t}{2}} + O((\Delta t)^3) \end{aligned} \quad (68)$$

のように分割し (62)–(67) 式の間係を用いると各変数の時間変化は以下のように求まる [3] .

$$e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP1}}} \Delta t} \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i s} \Delta t \quad (69)$$

$$\begin{aligned} e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP1}}} \Delta t} P_s &= P_s + \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i s^2} - gk_B T_0 \log s \right. \\ &\quad \left. + \mathcal{H}_0 - gk_B T_0 \right) \Delta t \end{aligned} \quad (70)$$

$$e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP2}}} \Delta t} \mathbf{p}'_i = \mathbf{p}'_i + s \mathbf{F}_i \Delta t \quad (71)$$

$$e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP2}}} \Delta t} P_s = P_s - U(\mathbf{r}) \Delta t \quad (72)$$

$$\begin{aligned} e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP3}}} \Delta t} s &= s + s \frac{P_s}{Q} \Delta t + s \frac{P_s^2}{4Q^2} (\Delta t)^2 \\ &= s \left(1 + \frac{P_s}{2Q} \Delta t \right)^2 \end{aligned} \quad (73)$$

$$\begin{aligned} e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP3}}} \Delta t} P_s &= P_s - \frac{P_s^2}{2Q} \Delta t + \frac{P_s^3}{4Q^2} (\Delta t)^2 + \dots \\ &= P_s / \left(1 + \frac{P_s}{2Q} \Delta t \right) \end{aligned} \quad (74)$$

(73) 式では

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NP3}}} \left(\frac{s P_s^2}{2Q} \right) = 0 \quad (75)$$

(74) 式では

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots \quad (76)$$

という関係式を用いた．各演算子による時間発展がわかったので (68) 式の分割の順番で (69)–(74) 式の間係を用いることにより能勢・ポアンカレ熱浴の時間発展をおこなうことができる．ここで左向きの矢印 ← は計算プログラムでの代入を意味する．

$e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP3}}} \frac{\Delta t}{2}}$ の演算 :

$$s \leftarrow s \left(1 + \frac{P_s}{2Q} \frac{\Delta t}{2} \right)^2 \quad (77)$$

$$P_s \leftarrow P_s / \left(1 + \frac{P_s}{2Q} \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (78)$$

$e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP2}}} \frac{\Delta t}{2}}$ の演算 :

$$\mathbf{p}'_i \leftarrow \mathbf{p}'_i + s \mathbf{F}_i \frac{\Delta t}{2} \quad (79)$$

$$P_s \leftarrow P_s - U(\mathbf{r}) \frac{\Delta t}{2} \quad (80)$$

$e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP1}}} \Delta t}$ の演算 :

$$\mathbf{r}_i \leftarrow \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i s} \Delta t \quad (81)$$

$$\begin{aligned} P_s \leftarrow P_s + \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i s^2} - gk_B T_0 \log s \right. \\ \left. + \mathcal{H}_0 - gk_B T_0 \right) \Delta t \end{aligned} \quad (82)$$

$e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP2}}} \frac{\Delta t}{2}}$ の演算 :

$$\mathbf{p}'_i \leftarrow \mathbf{p}'_i + s \mathbf{F}_i \frac{\Delta t}{2} \quad (83)$$

$$P_s \leftarrow P_s - U(\mathbf{r}) \frac{\Delta t}{2} \quad (84)$$

$e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NP3}}} \frac{\Delta t}{2}}$ の演算 :

$$s \leftarrow s \left(1 + \frac{P_s}{2Q} \frac{\Delta t}{2} \right)^2 \quad (85)$$

$$P_s \leftarrow P_s / \left(1 + \frac{P_s}{2Q} \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (86)$$

6 能勢・ポアンカレ熱浴と能勢・フーバー熱浴の比較：水分子への応用

前回の解説記事で能勢・フーバー熱浴 [5-7] による時間発展 [8] を述べた (本連載第 1 回の (49)–(54) 式 [9]) . そこで用いた変数 r_i, p_i, ζ は正準変数ではない．またその時間発展はシンプレクティック条件 (10) 式を満たさない．一方，能勢・ポアンカレ熱浴で用いる変数 $r_i,$

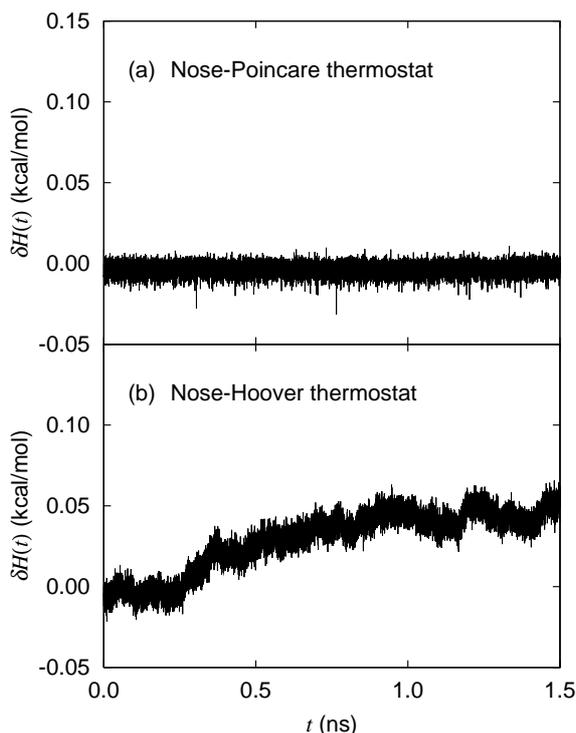


図 1: ハミルトニアン初期値からのずれ $\delta H(t)$ の時間変化。(a) 能勢・ポアンカレ熱浴, (b) 能勢・フーバー熱浴。

p'_i, s, P_s は正準変数であり, その時間発展 (77)–(86) 式はシンプレクティック条件を満たしている。この節ではこれら 2 つの熱浴を用いた場合にそれぞれハミルトニアンがどの程度保存されるかを示す [10]。

周期境界条件を課した立方体セルの中に剛体水分子を 80 個用意し, 温度を 300 K, 密度を 0.997 g/cm^3 に設定した。静電相互作用の計算にはエワルド法を用いた。時間ステップ幅を $\Delta t = 4 \text{ fs}$ として $t = 1.5 \text{ ns}$ シミュレーションをおこなった。剛体分子の時間発展にはシンプレクティック解法を用いた [11]。

能勢の熱浴のハミルトニアン初期値からのずれ

$$\delta H(t) = \mathcal{H}_N(t) - \mathcal{H}_0. \quad (87)$$

の時間変化を図 1 に示す。能勢・ポアンカレ熱浴を用いた場合には影のハミルトニアンが存在するので, 時間ステップ幅を $\Delta t = 4 \text{ fs}$ にとってもハミルトニアンがその初期値から大きくずれることがない。それに対し能勢・フーバー熱浴ではそのような保存量が存在しないので時間がたつにつれてハミルトニアンはその初期値からずれてしまう。そのため能勢・フーバー熱浴を使う場合には時間ステップ幅を $\Delta t = 4 \text{ fs}$ には取れず, $\Delta t = 0.5 - 2 \text{ fs}$ 程度に設定することが多い。

7 まとめ

今回はシンプレクティック分子動力学法について解説した。シンプレクティック分子動力学法では影のハミルトニアンという厳密に保存する量が存在する。そのため安定にシミュレーションをおこなえる。実時間における能勢の熱浴のシンプレクティック形式である能勢・ポアンカレ熱浴についても説明した。能勢・フーバー熱浴を用いた場合, ハミルトニアンの値は時間とともに増大してしまう。これに対し, 能勢・ポアンカレ熱浴を用いた場合, ハミルトニアンの値は良く保存する。そのため能勢・フーバー熱浴を用いるよりも能勢・ポアンカレ熱浴を用いる方が時間ステップ幅を長く設定できる。能勢・ポアンカレ熱浴に限らずシンプレクティック分子動力学法は今後ますます使われていくであろうと考えている。

参考文献

- [1] H. Yoshida, *Phys. Lett. A*, **150**, 262 (1990).
- [2] S. D. Bond, B. J. Leimkuhler, and B. B. Laird, *J. Comput. Phys.*, **151**, 114 (1999).
- [3] S. Nosé, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 75 (2001).
- [4] M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna, *J. Chem. Phys.*, **97**, 1990 (1992).
- [5] S. Nosé, *Mol. Phys.*, **52**, 255 (1984).
- [6] S. Nosé, *J. Chem. Phys.*, **81**, 511 (1984).
- [7] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, **31**, 1695 (1985).
- [8] G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias, and M. L. Klein, *Mol. Phys.*, **87**, 1117 (1996).
- [9] 奥村久士, 分子シミュレーション研究会会誌“アンサンプル”, **10**, No. 4, 29 (2008).
- [10] H. Okumura, S. G. Itoh, and Y. Okamoto, *J. Chem. Phys.*, **126**, 084103 (2007).
- [11] T. F. Miller III, M. Eleftheriou, P. Pattnaik, A. Ndirango, D. Newns, and G. J. Martyna, *J. Chem. Phys.*, **116**, 8649 (2002).

著者紹介



奥村久士 (博士 (理学)): [経歴] 2002 年慶應義塾大学理工学研究科博士課程修了, 東京大学日本学術振興会特別研究員 (PD), 分子科学研究所助手, 名古屋大学 COE 特任講師を経て現在ラトガース大学研究助教授。[専門] 統計力学, 分子シミュレーション [趣味] 海外旅行, 落語鑑賞。