

分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御 第3回：速度スケールリング法，ガウス束縛法，ベレンゼン熱浴

自然科学研究機構 計算科学研究センター
分子科学研究所 理論・計算分子科学研究領域
奥村久士 hokumura@ims.ac.jp

1 はじめに

前回，前々回は温度を制御する拡張系の方法として能勢の熱浴，能勢・フーバー熱浴，能勢・ポアンカレ熱浴の解説をした．今回は拡張系の方法以外で温度を制御する方法である速度スケールリング法，ガウス束縛法，ベレンゼン熱浴について解説する．

2 速度スケールリング法

分子動力学シミュレーションで温度制御をおこなうもっとも簡単な方法は速度スケールリング法である [1]．速度スケールリング法では各ステップごとに運動エネルギーが指定した温度に対応するように速度をスケールする．例としてリーブ・フロッグ法で時間発展させる場合について述べる．リーブ・フロッグ法では，粒子 i に働く力 F_i と粒子の質量 m_i を用いてまず速度を

$$v_i' \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{F_i(t)}{m_i} \Delta t \quad (1)$$

と進ませる．速度 $v_i' \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right)$ に対応する運動エネルギー K' は

$$K' = \sum_i \frac{m_i}{2} v_i'^2 \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \frac{3N}{2} k_B \mathcal{T}' \quad (2)$$

である．ここで， \mathcal{T}' は運動エネルギー K' に対応する瞬間温度である．この \mathcal{T}' が指定する温度 T_0 になるように，すなわち運動エネルギー K' が $K = \frac{3N}{2} k_B T_0$ になるように速度を s 倍スケールする：

$$v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = s v_i' \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) . \quad (3)$$

s の値は瞬間温度 \mathcal{T}' から求まる．運動エネルギーは

$$\sum_i \frac{m_i}{2} v_i^2 \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = s^2 \sum_i \frac{m_i}{2} v_i'^2 \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (4)$$

であるから

$$\frac{3N}{2} k_B T_0 = s^2 \frac{3N}{2} k_B \mathcal{T}' . \quad (5)$$

よって

$$s = \sqrt{\frac{T_0}{\mathcal{T}'}} \quad (6)$$

として (3) 式のスケールリングを行えばよい．この速度 $v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right)$ を用いて

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \quad (7)$$

と座標を時間発展させる．他の温度一定の方法でシミュレーションを行う場合でも，その前の準備段階でこの方法を用いることが多い．

3 ガウス束縛法

3.1 ガウス束縛法の運動方程式

温度を制御するため，運動エネルギー K に

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \text{一定} \quad (8)$$

の束縛を加えて運動方程式を解く方法もある．これは温度一定のガウス束縛法と呼ばれている [2, 3, 4]．今後， $3N$ 次元のベクトルを考え下付き添字のない運動量 p ，座標 r ，粒子間力 F をそれぞれ， $p = (p_1, p_2, \dots, p_{3N})^T$ ， $r = (r_1, r_2, \dots, r_{3N})^T$ ， $F = (F_1, F_2, \dots, F_{3N})^T$ とする．ここで上付き添字の T は転置を意味する．すると，運動エネルギー K は

$$K = \frac{p^2}{2m} = \text{一定} \quad (9)$$

と書ける．ここで束縛力が最小になるように束縛力をかける．一般に束縛条件は

$$R(r, \dot{r}, t) = 0 \quad (10)$$

と書ける．この時間微分をとると

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial r} \cdot \dot{r} + \frac{\partial R}{\partial \dot{r}} \cdot \ddot{r} = 0 . \quad (11)$$

束縛力 F_c がかった場合の運動方程式

$$m \ddot{r} = F + F_c \quad (12)$$

の両辺に $\partial R / \partial \dot{r}$ をかけて (11) 式を代入すると

$$F_c \cdot \frac{\partial R}{\partial \dot{r}} = -F \cdot \frac{\partial R}{\partial \dot{r}} - m \frac{\partial R}{\partial t} - m \dot{r} \cdot \frac{\partial R}{\partial r} \quad (13)$$

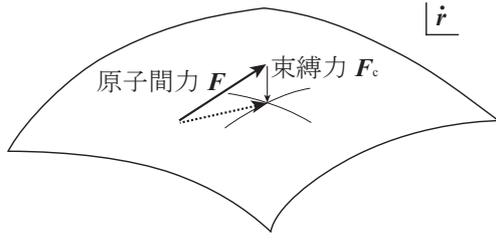


図 1: ガウス束縛法の模式図.

となる．ここで右辺は粒子の座標と運動量 (r, \dot{r}) が決まれば決まる値であり，束縛力 F_c の選び方にはよらない．束縛力の絶対値 $|F_c|$ を最小にするには

$$F_c \propto \frac{\partial R}{\partial \dot{r}} \quad (14)$$

とすればよい．すなわち束縛条件 R の面に垂直にとればよい (図 1 参照)．

温度一定の束縛がかかっている場合，束縛条件 R は

$$R(r, \dot{r}, t) = \frac{m}{2} \dot{r}^2 - \frac{g}{2} k_B T_0 = 0 \quad (15)$$

と書ける．ここで g は系の自由度をあらわし，後の議論から $g = 3N - 1$ とすれば座標空間でのカノニカルアンサンブルが得られることがわかる．(15) 式の \dot{r} 微分を計算すると

$$\frac{\partial R}{\partial \dot{r}} = m\dot{r} = p \quad (16)$$

なので，束縛力 F_c を運動量 p に比例するようにとればよい．そこで ζ を未定係数として運動方程式は

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{p_i}{m} \quad (17)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = F_i - \zeta p_i \quad (18)$$

と書ける．未定係数 ζ は温度一定の束縛条件

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \frac{g}{2} k_B T_0 = 0 \quad (19)$$

を満たすように決める．(19) 式の時間微分をとって

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i}{m} \cdot \dot{p}_i = 0. \quad (20)$$

これに (18) 式を代入すると

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i}{m} \cdot (F_i - \zeta p_i) = 0. \quad (21)$$

よって未定係数 ζ が

$$\zeta = - \frac{\sum_{i=1}^N \frac{p_i}{m} \cdot F_i}{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m}} = - \frac{\sum_{i=1}^N \frac{p_i}{m} \cdot F_i}{g k_B T_0} \quad (22)$$

と求まる．(17), (18), (22) 式がガウス束縛法の運動方程式である．

力 F_i はポテンシャルエネルギー U の座標微分

$$F_i = - \frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (23)$$

であるので，(22) 式の分子は

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i}{m} \cdot F_i = \sum_{i=1}^N \dot{r}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial r_i} = \frac{dU}{dt} \quad (24)$$

と書ける．すなわち ζ は全ポテンシャルエネルギーの時間全微分を用いて

$$\zeta = - \frac{\frac{dU}{dt}}{g k_B T_0}. \quad (25)$$

とも書ける．

3.2 ガウス束縛法により得られる統計アンサンブル

位相空間 $\Gamma = (r, p)$ での状態分布関数 $f(\Gamma)$ を考える．状態分布関数 $f(\Gamma)$ について連続の式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot (\dot{\Gamma} f) = 0 \quad (26)$$

が成り立つ．これを一般化されたリウビル方程式という．(26) 式左辺第 2 項は

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot (\dot{\Gamma} f) = \dot{\Gamma} \cdot \frac{\partial f}{\partial \Gamma} + \left(\frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot \dot{\Gamma} \right) f \quad (27)$$

と書きかえられる．(26), (27) 式を用いると $f(\Gamma)$ の全微分は

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\Gamma} \cdot \frac{\partial f}{\partial \Gamma} = - \left(\frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot \dot{\Gamma} \right) f \quad (28)$$

と書ける．(28) 式右辺の (\cdot) 内は (17), (18) 式を用いて以下のように計算される．

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot \dot{\Gamma} &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial}{\partial r_i} \cdot \dot{r}_i \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial}{\partial p_i} \cdot F_i - \frac{\partial}{\partial p_i} \cdot (\zeta p_i) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial r_i} \cdot \left(\frac{p_i}{m} \right) \right\} \\ &= -3N\zeta - \sum_{i=1}^N p_i \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial p_i} \\ &= -(3N - 1)\zeta. \end{aligned} \quad (29)$$

ここで 2 行目の計算には

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \mathbf{F}_i = 0, \quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \mathbf{p}_i = 0 \quad (30)$$

を, 3 行目の計算には

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial \mathbf{p}_i} &= - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \left(\frac{\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{F}_j}{m_j}}{\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{m_j}} \right) \\ &= - \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{F}_i}{m_i}}{\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{m_j}} \\ &\quad + 2 \frac{\left(\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{F}_j}{m_j} \right) \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \right)}{\left(\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{m_j} \right)^2} \\ &= \zeta - 2\zeta = -\zeta \end{aligned} \quad (31)$$

を用いた. (25), (28), (29) 式より

$$\frac{df}{dt} = -\frac{3N-1}{g} \frac{1}{k_B T_0} \frac{dU}{dt} f \quad (32)$$

であるから $g = 3N - 1$ と選べば

$$\frac{df}{dt} = -\frac{1}{k_B T_0} \frac{dU}{dt} f. \quad (33)$$

ゆえに

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = C \exp \left\{ -\frac{U(\mathbf{r})}{k_B T_0} \right\}. \quad (34)$$

ここで C は定数である. 最後に, 運動エネルギー一定の束縛があることから状態分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ は

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \delta \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \frac{g}{2} k_B T_0 \right) \exp \left\{ -\frac{U(\mathbf{r})}{k_B T_0} \right\} \quad (35)$$

と決まる. ガウス束縛法では座標空間 \mathbf{r} ではカノニカルアンサンブルが得られるが, 運動量空間 \mathbf{p} はカノニカルアンサンブルにならない. しかし, 実際の MD シミュレーションでは座標空間でカノニカルアンサンブルが得られていれば問題ないことが多く, ガウス束縛法も能勢・フーバー系の方法などと同じように良く使われている.

4 ベレンゼン熱浴

最後にベレンゼン熱浴について説明する. ミクロカノニカルアンサンブルにおける運動方程式

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (36)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i \quad (37)$$

の代わりにベレンゼン熱浴では

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (38)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i + \frac{1}{2\tau} \left(\frac{T_0}{\mathcal{T}} - 1 \right) \mathbf{p}_i \quad (39)$$

という方程式を使う. ここで τ は緩和時間で瞬間温度 \mathcal{T} が設定温度 T_0 にどの程度速く近づくかを制御する. \mathcal{T} は運動エネルギー K と

$$K = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} = \frac{3N}{2} k_B \mathcal{T} \quad (40)$$

の関係がある. (39) 式右辺第 2 項の由来は以下のように解釈できる. 瞬間温度 \mathcal{T} の時間変化は

$$\begin{aligned} \dot{\mathcal{T}} &= \frac{2}{3Nk_B} \sum_i \frac{\mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i}{m_i} \\ &= \frac{2}{3Nk_B} \sum_i \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{F}_i}{m_i} + \frac{2}{3Nk_B} \frac{1}{2\tau} \left(\frac{T_0}{\mathcal{T}} - 1 \right) \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \\ &= \frac{2}{3Nk_B} \sum_i \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{F}_i}{m_i} - \frac{1}{\tau} (\mathcal{T} - T_0) \end{aligned} \quad (41)$$

と計算される. (41) 式右辺第 1 項はミクロカノニカル MD でもあらわれる項である. (41) 式右辺第 2 項がベレンゼン熱浴の特徴で, 瞬間温度 \mathcal{T} が設定温度 T_0 に近づくように

$$\left(\frac{d\mathcal{T}}{dt} \right)_{\text{熱浴}} = -\frac{1}{\tau} (\mathcal{T} - T_0) \quad (42)$$

という熱浴をつけたことに相当している.

(38), (39) 式を時間発展させるには予測子・修正子法などの方法を用いてもよいが, 以下のように近似的に速度スケールリング法を用いることが多い. 例えば, リープ・フロッグ法を基に時間発展させる場合にはまず運動量を

$$\mathbf{p}'_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{p}_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \mathbf{F}_i(t) \Delta t \quad (43)$$

と進ませる. 運動量 $\mathbf{p}'_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right)$ による瞬間温度

$$\mathcal{T} = \frac{2}{3Nk_B} \sum_i \frac{\mathbf{p}'_i^2}{2m_i} \quad (44)$$

を求め, スケールリングファクター s を

$$s = 1 + \frac{\Delta t}{2\tau} \left(\frac{T_0}{\mathcal{T}} - 1 \right) \quad (45)$$

または

$$s = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{\mathcal{T}} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (46)$$

と計算する．このスケールリングファクター s を用いて運動量を s 倍スケールする．

$$\mathbf{p}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = s \mathbf{p}'_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) . \quad (47)$$

最後にスケールした運動量 \mathbf{p}_i を用いて座標を時間発展させる．

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{\mathbf{p}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right)}{m_i} \Delta t . \quad (48)$$

(43)–(48) 式の時間発展が (38), (39) 式の運動方程式に対応していることは以下の議論からわかる．(47) 式に (43) 式と (45) 式を代入すると

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) &= \left\{ 1 + \frac{\Delta t}{2\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right\} \\ &\quad \times \left\{ \mathbf{p}_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \mathbf{F}_i(t) \Delta t \right\} \\ &= \mathbf{p}_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \mathbf{F}_i(t) \Delta t \\ &\quad + \frac{1}{2\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \mathbf{p}_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \\ &\quad + O((\Delta t)^2) \end{aligned} \quad (49)$$

となる．これは Δt のオーダーまで (39) 式と一致している．

ベレンゼン熱浴により生成されるアンサンブルはカノニカルアンサンブルでもマイクロカノニカルアンサンブルでもない．そのアンサンブルは緩和時間 τ に依存する．座標空間について $\tau \rightarrow 0$ の極限でカノニカルアンサンブルに， $\tau \rightarrow \infty$ の極限でマイクロカノニカルアンサンブルに近づくことが森下により示されている [6]．

5 まとめ

今回は拡張系の方法以外で温度を制御する分子動力学法（速度スケールリング法，ガウス束縛法，ベレンゼン熱浴）を解説した．一般にシミュレーションの初期段階では速度スケールリング法を用いて温度制御がおこなわれる．系が平衡に達した後，データをサンプルするには座標空間，運動量空間ともにカノニカルアンサンブルを生成できる能勢の熱浴，能勢・フーバー熱浴，または能勢・ポアンカレ熱浴を用いるのがよい．したがって，これから自分でプログラムを書こうという人はガウス束縛法やベレンゼン熱浴を勉強しても使わないかもしれない．しかし，これらの手法はともに分子シミュレーションの発展の歴史において重要な役割を果たしてきた．また市販または配布されているシミュレーションプログラムの中には能勢の熱浴などが入っていないものもある．その場合にはガウス束縛法かベレンゼン熱浴を使うことになると思うので，必要に応じて今回の解説を読んでいただければ幸いです．

参考文献

- [1] L. V. Woodcock, *Chem. Phys. Lett.* **10** (1975) 257.
- [2] W. G. Hoover, A. J. C. Ladd, and B. Moran, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 1818.
- [3] D. J. Evans, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 3297.
- [4] S. Nosé, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **103** (1991) 1.
- [5] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3684 (1984).
- [6] T. Morishita, *J. Chem. Phys.*, **113**, 2976 (2000).

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，ラトガース大学研究助手，同研究助教授を経て現在，自然科学研究機構計算科学研究センター准教授 [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．