

# 分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御

## 第4回：アンダーセンの方法と能勢・アンダーセンの方法

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

これまで分子動力学シミュレーションで温度を制御する方法を解説した．今回は圧力を制御するアンダーセンの方法を解説する．また温度と圧力を両方制御する方法である能勢・アンダーセンの方法も解説する．

### 2 アンダーセンの方法

物理系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}) \quad (1)$$

とあらわされる．ここで  $i$  番目の粒子の座標，運動量，質量をそれぞれ  $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, m_i$  とあらわし， $N$  個の粒子の座標の集合を  $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$  と書いた．

体積を大きくすれば圧力は下がり，体積を小さくすれば圧力は上がる．よって圧力を制御するには図1のようにピストンをつけて体積  $V$  を変化させればよい．ただし図1では横方向にのみ伸縮させているが実際の分子動力学シミュレーションでは3次元的に等方的に体積を増減させる．このように体積を変化させて圧力を制御する分子動力学法は H. C. Andersen によって提案された [1]．アンダーセンの方法では立方体セルの一边の長さ  $L = V^{1/3}$  を用いて座標を

$$\mathbf{r}_i = V^{1/3} \tilde{\mathbf{r}}_i \quad (2)$$

とスケールする．この時間微分をとると

$$\dot{\mathbf{r}}_i = V^{1/3} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i + \frac{\dot{V}}{3V} V^{1/3} \tilde{\mathbf{r}}_i \quad (3)$$

となる．この第2項を無視し

$$\dot{\mathbf{r}}_i = V^{1/3} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i \quad (4)$$

ピストンを以下のように付けることにより拡張系のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_A = \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i V^{2/3}} + U(V^{1/3} \tilde{\mathbf{r}}) + \frac{P_V^2}{2M} + P_0 V \quad (5)$$

を導入する． $M$  はピストンの仮想的な質量である． $\tilde{\mathbf{p}}_i$  はスケールされた運動量で  $\mathbf{p}_i$  と

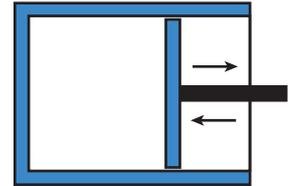
$$\mathbf{p}_i = \tilde{\mathbf{p}}_i / V^{1/3} \quad (6)$$

ミクロカノニカル ( $N, V, E$ )



孤立系

圧力一定 ( $N, P, H$ )



ピストンに結び付けられた系

図1: 圧力一定の方法の模式図.

の関係がある．

なぜ(3)式で第2項を無視して良いのだろうか?理由の1つは運動エネルギーのうち温度に寄与するのは乱雑な熱運動のみだからである．互いに近くにいる粒子の速度の平均で決まる局所的な流れの寄与は運動エネルギーから取り除かなくてはならない．(3)式を  $L = V^{1/3}$  を使って書きかえると

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \underbrace{L \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i}_{\text{熱運動}} + \underbrace{\dot{L} \tilde{\mathbf{r}}_i}_{\text{流れ}} \quad (7)$$

となる．ここで第1項は乱雑な熱運動をあらわし，第2項は一樣な体積の増減にともなう流れをあらわしている．このため，第2項は無視すべきなのである．また，シミュレーションセル中の粒子はどこにあっても同等に扱われなければならない．もし(3)式で第2項を取り入れてしまうと，セル中の位置  $\tilde{\mathbf{r}}_i$  によって速度への寄与が異なってしまう．このようなセル中の位置に依存する項が存在することは望ましくない．これも(3)式の第2項を無視する理由である．ただし，一度  $\dot{\mathbf{r}}_i = L \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i$  としてハミルトニアン  $\mathcal{H}_A$  を導入した後，正準方程式を導く際には  $\dot{\mathbf{r}}_i = L \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i + \dot{L} \tilde{\mathbf{r}}_i$  として計算しなければならない．

ハミルトニアン  $\mathcal{H}_A$  より運動方程式を導くと，

$$\frac{d\tilde{\mathbf{r}}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_A}{\partial \tilde{\mathbf{p}}_i} = \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i}{m_i V^{2/3}} \quad (8)$$

$$\frac{d\tilde{\mathbf{p}}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_A}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_i} \quad (9)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_A}{\partial P_V} = \frac{P_V}{M} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_V}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}_A}{\partial V} \\ &= \frac{1}{3V} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i^2}{m_i V^{2/3}} + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right) - P_0 \end{aligned} \quad (11)$$

となる．ここで  $\mathbf{F}_i$  は  $i$  番目の粒子に働く力である．

$$\mathbf{F}_i \equiv -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (12)$$

と定義される．これを  $\tilde{\mathbf{r}}_i, V$  に関する方程式に書き直すと，

$$\ddot{\tilde{\mathbf{r}}}_i = \frac{1}{m_i V^{1/3}} \mathbf{F}_i - \frac{2\dot{V}}{3V} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i \quad (13)$$

$$\ddot{V} = \frac{1}{M} \left\{ \underbrace{\frac{1}{3V} \left( \sum_{i=1}^N m_i V^{2/3} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i^2 + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right)}_{\text{瞬間圧力 } \mathcal{P}(t)} - P_0 \right\} \quad (14)$$

となる．(14) 式 { } 内の第 1, 2 項の和は系内部の瞬間圧力  $\mathcal{P}(t)$  をあらわしている．すなわち，

$$M\ddot{V} = \mathcal{P}(t) - P_0. \quad (15)$$

と書きかえられる．これは系の瞬間圧力  $\mathcal{P}(t)$  が設定圧力  $P_0$  より低ければ，体積の加速度  $\ddot{V}$  が負になり ( $\ddot{V} < 0$ )，系の収縮速度を大きくさせて瞬間圧力  $\mathcal{P}(t)$  を上げる．逆に  $\mathcal{P}(t)$  が  $P_0$  より高ければ，体積の加速度  $\ddot{V}$  が正になり ( $\ddot{V} > 0$ )，系の膨張速度を大きくさせて  $\mathcal{P}(t)$  を下げる．このフィードバック機構により瞬間圧力  $\mathcal{P}(t)$  の値を設定圧力  $P_0$  の周りに揺らがせる．

ピストンの質量  $M$  の値を大きくすると  $V$  はゆっくり時間変化し，逆に  $M$  の値を小さくすると  $V$  は速く時間変化するようになる．瞬間圧力  $\mathcal{P}$  の時間変化と同じくらいのスケールで  $V$  の値も時間変化するように  $M$  の値を調節すると効率よく圧力を制御できる．

運動方程式 (8)–(11) 式あるいは (13), (14) による時間発展においてハミルトニアン  $\mathcal{H}_A$  は保存量である．

$$\mathcal{H}_A = \text{一定} \quad (16)$$

平衡状態では体積は平均値の周りでゆっくり揺らぐだけで，体積の運動エネルギー  $P_V^2/2M$  はハミルトニアン  $\mathcal{H}_A$  に比べて小さな値をとることが多い．

$$\frac{P_V^2}{2M} \ll \mathcal{H}_A \quad (17)$$

このためエンタルピー  $H$  は近似的に一定値とみなせる．

$$H \equiv \mathcal{H}_0 + P_0 V \approx \text{一定} \quad (18)$$

よってアンダーセンの方法では近似的に  $NPH$  一定のアンサンブル (等エンタルピー等圧アンサンブル) が得られる．

### 3 能勢・アンダーセンの方法

温度と圧力を制御して定温定圧アンサンブルを得るには能勢の方法 [2, 3] とアンダーセンの方法を組み合わせれば良い．物理系のハミルトニアン (1) 式に熱浴とピストンの自由度をつけ加えて拡張系のハミルトニアン

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{NA}} &= \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i'^2}{2m_i s^2 V^{2/3}}}_{\text{物理系}} + U(V^{1/3} \tilde{\mathbf{r}}) \\ &+ \underbrace{\frac{P_s^2}{2Q} + gk_B T_0 \log s}_{\text{熱浴}} + \underbrace{\frac{P_V^2}{2M} + P_0 V}_{\text{ピストン}} \end{aligned} \quad (19)$$

を得る．ここでは時間と空間のスケールを両方おこなっている．時間のスケールについては ' をつけ，空間のスケールについては  $\tilde{\phantom{x}}$  をつけてあらわしている．これらの変数の関係は

$$\mathbf{r}_i = V^{1/3} \tilde{\mathbf{r}}_i \quad (20)$$

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{p}'_i / s = \tilde{\mathbf{p}}_i' / V^{1/3} = \tilde{\mathbf{p}}_i' / s V^{1/3} \quad (21)$$

$$\Delta t = \Delta t' / s \quad (22)$$

である．

正準方程式から  $\tilde{\mathbf{r}}_i, \tilde{\mathbf{p}}_i', s, P_s, V, P_V$  についての運動方程式を求めると

$$\frac{d\tilde{\mathbf{r}}_i}{dt'} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NA}}}{\partial \tilde{\mathbf{p}}_i'} = \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i'}{m_i s^2 V^{2/3}} \quad (23)$$

$$\frac{d\tilde{\mathbf{p}}_i'}{dt'} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NA}}}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_i} \quad (24)$$

$$\frac{ds}{dt'} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NA}}}{\partial P_s} = \frac{P_s}{Q} \quad (25)$$

$$\frac{dP_s}{dt'} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NA}}}{\partial s} = \frac{1}{s} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i'^2}{m_i s^2 V^{2/3}} - gk_B T_0 \right) \quad (26)$$

$$\frac{dV}{dt'} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NA}}}{\partial P_V} = \frac{P_V}{M} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_V}{dt'} &= -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NA}}}{\partial V} \\ &= \frac{1}{3V} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i'^2}{m_i s^2 V^{2/3}} + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right) - P_0 \end{aligned} \quad (28)$$

となる．さらにこれを実時間  $t$  で時間発展するように書きかえる．座標，運動量をそれぞれ， $\tilde{\mathbf{r}}_i$  から  $\mathbf{r}_i$  へ  $\tilde{\mathbf{p}}_i'$  から  $\mathbf{p}_i$  へ変数変換して

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\dot{V}}{3V} \mathbf{r}_i \quad (29)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \left( \frac{\dot{s}}{s} + \frac{\dot{V}}{3V} \right) \mathbf{p}_i \quad (30)$$

$$\frac{ds}{dt} = s \frac{P_s}{Q} \quad (31)$$

$$\frac{dP_s}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - gk_B T_0 \quad (32)$$

$$\frac{dV}{dt} = s \frac{P_V}{M} \quad (33)$$

$$\frac{dP_V}{dt} = s \left\{ \frac{1}{3V} \left( \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right) - P_0 \right\} \quad (34)$$

を得る．これらの運動方程式 (23)–(28) 式または (29)–(34) 式にしたがって時間発展させることにより定温定圧アンサンブルでの分子動力学シミュレーションを行うことができる．

ここでも粒子の運動量と体積にフィードバックがかかってそれぞれ温度と圧力を制御していることがわかる．物理系の瞬間温度

$$\mathcal{T}(t) = \frac{1}{gk_B} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} \quad (35)$$

を使って (31), (32) 式を書きかえると

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\dot{s}}{s} \right) = \frac{gk_B}{Q} (\mathcal{T}(t) - T_0) \quad (36)$$

となる．ここで  $\dot{s}/s$  は (30) 式右辺第 2 項，運動量に対する抵抗係数に対応している．物理系の瞬間温度  $\mathcal{T}(t)$  が設定温度  $T_0$  より高ければ  $\dot{s}/s$  は大きくなって  $p_i$  を小さくし，温度を下げようとする．逆に，瞬間温度  $\mathcal{T}(t)$  が設定温度  $T_0$  より低ければ  $\dot{s}/s$  は小さくなって  $p_i$  を大きくし，温度を上げようとする．ここで抵抗係数とは言っても  $\dot{s}/s$  は  $\mathcal{T}(t)$  に依存して正にも負にもなることに注意する．

また物理系の瞬間圧力

$$\mathcal{P}(t) = \frac{1}{3V} \left( \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right) \quad (37)$$

を使って (34) 式を書きかえると

$$\frac{dP_V}{dt} = s \{ \mathcal{P}(t) - P_0 \} \quad (38)$$

となる．すなわち瞬間圧力  $\mathcal{P}(t)$  が設定圧力  $P_0$  より高ければ体積の運動量  $P_V$  は大きくなって体積  $V$  を大きくし，圧力を下げようとする．逆に，瞬間圧力  $\mathcal{P}(t)$  が設定圧力  $P_0$  より低ければ体積の運動量  $P_V$  は小さくなって体積  $V$  を小さくし，圧力を上げようとする．このように粒子の運動量と体積にフィードバックをかけることにより温度と圧力を制御している．

#### 4 定温定圧アンサンブルが実現することの証明

ハミルトニアン  $\mathcal{H}_{NA}$  は一定値  $E$  のままであり，拡張系全体ではミクロカノニカルアンサンブルになる．そのため拡張系全体の分配関数は

$$Y = \int_0^\infty ds \int_{-\infty}^\infty dP_s \int_0^\infty dV \int_{-\infty}^\infty dP_V \int d\tilde{\mathbf{r}} \int d\tilde{\mathbf{p}}' \times \delta \left( \mathcal{H}_0 \left( V^{\frac{1}{3}} \tilde{\mathbf{r}}, \frac{\tilde{\mathbf{p}}'}{sV^{\frac{1}{3}}} \right) + \frac{P_s^2}{2Q} + gk_B T_0 \log s + \frac{P_V^2}{2M} + P_0 V - E \right) \quad (39)$$

と書ける．ここで仮変数から実変数への変数変換  $\mathbf{r}_i = V^{\frac{1}{3}} \tilde{\mathbf{r}}_i$ ,  $\mathbf{p}_i = \tilde{\mathbf{p}}'_i / V^{\frac{1}{3}} s$  をおこなう． $\tilde{\mathbf{r}}_i, \tilde{\mathbf{p}}'_i$  の微分は

$$d\tilde{\mathbf{r}} d\tilde{\mathbf{p}}' = s^{3N} d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (40)$$

と書ける．ここで  $x, y, z$  の各成分について

$$dr_{ix} = V^{\frac{1}{3}} d\tilde{r}_{ix}, \quad dp_{ix} = d\tilde{p}'_{ix} / sV^{\frac{1}{3}} \quad (41)$$

$$dr_{iy} = V^{\frac{1}{3}} d\tilde{r}_{iy}, \quad dp_{iy} = d\tilde{p}'_{iy} / sV^{\frac{1}{3}} \quad (42)$$

$$dr_{iz} = V^{\frac{1}{3}} d\tilde{r}_{iz}, \quad dp_{iz} = d\tilde{p}'_{iz} / sV^{\frac{1}{3}} \quad (43)$$

なので (40) 式右辺の係数が  $s^{3N}$  であることに注意する．この変数変換をおこなうと

$$Y = \int_0^\infty ds \int_{-\infty}^\infty dP_s \int_0^\infty dV \int_{-\infty}^\infty dP_V \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} \times s^{3N} \delta \left( \mathcal{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \frac{P_s^2}{2Q} + gk_B T_0 \log s + \frac{P_V^2}{2M} + P_0 V - E \right) \quad (44)$$

となる．ここで  $\delta$  関数の恒等式

$$\delta(f(s)) = \frac{\delta(s - s_0)}{|f'(s)|} \quad \text{ただし} \quad f(s_0) = 0 \quad (45)$$

を用いる．今の場合

$$s_0 = \exp \left\{ \frac{E - \mathcal{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - \frac{P_s^2}{2Q} - \frac{P_V^2}{2M} - P_0 V}{gk_B T_0} \right\} \quad (46)$$

であるから， $\delta$  関数の積分を実行すると

$$Y = \int_0^\infty ds \int_{-\infty}^\infty dP_s \int_0^\infty dV \int_{-\infty}^\infty dP_V \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} \times s^{3N} \left/ \left( \frac{gk_B T_0}{s} \right) \right. \times \delta \left( s - \exp \left\{ \frac{E - \mathcal{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - \frac{P_s^2}{2Q} - \frac{P_V^2}{2M} - P_0 V}{gk_B T_0} \right\} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{-\infty}^{\infty} dP_s \int_0^{\infty} dV \int_{-\infty}^{\infty} dP_V \int dr \int d\mathbf{p} \frac{1}{gk_B T_0} \\
&\times \exp \left\{ \frac{3N+1}{gk_B T_0} \left( E - \mathcal{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - \frac{P_s^2}{2Q} \right. \right. \\
&\times \left. \left. - \frac{P_V^2}{2M} - P_0 V \right) \right\} \quad (47)
\end{aligned}$$

となる．ここで， $g = 3N + 1$  とすると

$$\begin{aligned}
Y &= \underbrace{\int_0^{\infty} dV \int dr \int d\mathbf{p} \exp \left\{ -\frac{\mathcal{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + P_0 V}{k_B T_0} \right\}}_{\text{定温定圧アンサンブル}} \\
&\times \int_{-\infty}^{\infty} dP_s \int_{-\infty}^{\infty} dP_V \frac{1}{gk_B T_0} \\
&\times \exp \left( \frac{E - P_s^2/2Q - P_V^2/2M}{k_B T_0} \right) \quad (48)
\end{aligned}$$

と計算される．このことから仮想時間  $t'$  で平均する場合には  $g = 3N + 1$  とすれば定温定圧アンサンブルが得られることがわかる．実時間  $t$  でサンプルする場合には本連載第 1 回 [4] と同様に， $g = 3N$  とすると定温定圧アンサンブルが得られる．

### 5 能勢・アンダーセンの方法の時間発展

(29)–(34) 式の運動方程式を差分化し実際に分子動力学シミュレーションをおこなう手法として，ここでは能勢・ポアンカレ熱浴 [5-7] を用いた方法を紹介する．能勢・ポアンカレ熱浴は実時間における能勢の熱浴のシンプレクティック解法を与える．能勢・ポアンカレ熱浴は本連載第 2 回に詳しく解説しているのも，もし興味があればそちらも参照してほしい [8]．能勢・ポアンカレ熱浴とアンダーセンの方法を組み合わせたハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{\text{NPA}} &= s \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i'^2}{2m_i s^2 V^{\frac{2}{3}}} + U(V^{\frac{1}{3}} \tilde{\mathbf{r}}) \right. \\
&\quad \left. + \frac{P_s^2}{2Q} + gk_B T_0 \log s + \frac{P_V^2}{2M} + P_0 V - \mathcal{H}_0 \right\} \\
&= s \{ \mathcal{H}_{\text{NPA1}}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{p}}', s, P_s, V, P_V) - \mathcal{H}_0 \} \quad (49)
\end{aligned}$$

で与えられる．ここで  $\mathcal{H}_0$  は  $\mathcal{H}_{\text{NPA}}$  の初期値である．このハミルトニアン  $\mathcal{H}_{\text{NPA}}$  から正準方程式を求めると実時間における運動方程式 (29)–(34) 式が導かれる．ただし，その際に

$$\mathcal{H}_{\text{NPA}} - \mathcal{H}_0 = 0 \quad (50)$$

の関係を用いる．

ハミルトニアン  $\mathcal{H}_{\text{NPA}}$  による時間発展を導くために  $\mathcal{H}_{\text{NPA}}$  を以下のように分割する．

$$\mathcal{H}_{\text{NPA}} = \mathcal{H}_{\text{NPA1}} + \mathcal{H}_{\text{NPA2}} + \mathcal{H}_{\text{NPA3}} + \mathcal{H}_{\text{NPA4}} \quad (51)$$

$$\mathcal{H}_{\text{NPA1}} = s \left( \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i'^2}{2m_i s^2 V^{\frac{2}{3}}} + gk_B T_0 \log s - \mathcal{H}_0 \right) \quad (52)$$

$$\mathcal{H}_{\text{NPA2}} = s \frac{P_V^2}{2M} \quad (53)$$

$$\mathcal{H}_{\text{NPA3}} = s \{ U(V^{\frac{1}{3}} \tilde{\mathbf{r}}) + P_0 V \} \quad (54)$$

$$\mathcal{H}_{\text{NPA4}} = s \frac{P_s^2}{2Q} \quad (55)$$

各ハミルトニアンによる時間発展は

$$\begin{aligned}
D_{\mathcal{H}_{\text{NPA1}}} \tilde{\mathbf{r}}_i &= \left\{ \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NPA1}}}{\partial \tilde{p}_i'} \cdot \frac{\partial}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NPA1}}}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \tilde{p}_i'} \right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NPA1}}}{\partial P_s} \frac{\partial}{\partial s} - \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NPA1}}}{\partial s} \frac{\partial}{\partial P_s} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NPA1}}}{\partial P_V} \frac{\partial}{\partial V} - \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NPA1}}}{\partial V} \frac{\partial}{\partial P_V} \right\} \tilde{\mathbf{r}}_i \\
&= \frac{\tilde{p}_i'}{m_i s V^{\frac{2}{3}}} \quad (56)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_{\mathcal{H}_{\text{NPA1}}} P_s &= \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i'^2}{2m_i s^2 V^{\frac{2}{3}}} - gk_B T_0 \log s \\
&\quad + \mathcal{H}_0 - gk_B T_0 \quad (57)
\end{aligned}$$

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NPA1}}} P_V = \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i'^2}{3m_i s^2 V^{\frac{5}{3}}} \quad (58)$$

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NPA2}}} P_s = -\frac{P_V^2}{2M} \quad (59)$$

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NPA2}}} V = s \frac{P_V}{M} \quad (60)$$

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NPA3}}} \tilde{p}_i' = s V^{\frac{1}{3}} \mathbf{F}_i \quad (61)$$

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NPA3}}} P_s = -\{ U(V^{\frac{1}{3}} \tilde{\mathbf{r}}) + P_0 V \} \quad (62)$$

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NPA3}}} P_V = s \left( \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i - P_0 \right) \quad (63)$$

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NPA4}}} s = s \frac{P_s}{Q} \quad (64)$$

$$D_{\mathcal{H}_{\text{NPA4}}} P_s = -\frac{P_s^2}{2Q} \quad (65)$$

と計算される．時間発展演算子を例えば

$$\begin{aligned}
e^{D\Delta t} &= e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NPA4}}} \frac{\Delta t}{2}} e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NPA3}}} \frac{\Delta t}{2}} \\
&\times e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NPA2}}} \frac{\Delta t}{2}} e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NPA1}}} \Delta t} e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NPA2}}} \frac{\Delta t}{2}} \\
&\times e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NPA3}}} \frac{\Delta t}{2}} e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NPA4}}} \frac{\Delta t}{2}} + O((\Delta t)^3) \quad (66)
\end{aligned}$$

のように分割し，この順番で (56)–(65) 式の関係を用いると定温定圧アンサンブルにおける時間発展を以下のように得ることができる．ここで左向きの矢印  $\leftarrow$  は計算プログラムでの代入を意味する．

$e^{D_{\mathcal{H}_{\text{NPA4}}} \frac{\Delta t}{2}}$  の演算：

$$s \leftarrow s \left( 1 + \frac{P_s}{2Q} \frac{\Delta t}{2} \right)^2 \quad (67)$$

$$P_s \leftarrow P_s / \left( 1 + \frac{P_s \Delta t}{2Q} \right) \quad (68)$$

$e^{D_{\text{NPA3}} \frac{\Delta t}{2}}$  の演算:

$$\tilde{\mathbf{p}}'_i \leftarrow \tilde{\mathbf{p}}'_i + sV^{\frac{1}{3}} \mathbf{F}_i \frac{\Delta t}{2} \quad (69)$$

$$P_s \leftarrow P_s - \left[ U(V^{\frac{1}{3}} \tilde{\mathbf{r}}) + P_0 V \right] \frac{\Delta t}{2} \quad (70)$$

$$P_V \leftarrow P_V + s \left( \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i - P_0 \right) \frac{\Delta t}{2} \quad (71)$$

$e^{D_{\text{NPA2}} \frac{\Delta t}{2}}$  の演算:

$$P_s \leftarrow P_s - \frac{P_V^2 \Delta t}{2M} \quad (72)$$

$$V \leftarrow V + s \frac{P_V \Delta t}{M} \quad (73)$$

$e^{D_{\text{NPA1}} \Delta t}$  の演算:

$$\tilde{\mathbf{r}}_i \leftarrow \tilde{\mathbf{r}}_i + \frac{\tilde{\mathbf{p}}'_i}{m_i s V^{\frac{2}{3}}} \Delta t \quad (74)$$

$$P_s \leftarrow P_s + \left( \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i'^2}{2m_i s^2 V^{\frac{2}{3}}} - gk_B T_0 \log s \right) \Delta t \quad (75)$$

$$+ \mathcal{H}_0 - gk_B T_0 \quad (76)$$

$$P_V \leftarrow P_V + \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i'^2}{3m_i s V^{\frac{5}{3}}} \Delta t \quad (77)$$

$e^{D_{\text{NPA2}} \frac{\Delta t}{2}}$  の演算:

$$P_s \leftarrow P_s - \frac{P_V^2 \Delta t}{2M} \quad (78)$$

$$V \leftarrow V + s \frac{P_V \Delta t}{M} \quad (79)$$

$e^{D_{\text{NPA3}} \frac{\Delta t}{2}}$  の演算:

$$\tilde{\mathbf{p}}_i \leftarrow \tilde{\mathbf{p}}_i + sV^{\frac{1}{3}} \mathbf{F}_i \frac{\Delta t}{2} \quad (80)$$

$$P_s \leftarrow P_s - \left\{ U(V^{\frac{1}{3}} \tilde{\mathbf{r}}) + P_0 V \right\} \frac{\Delta t}{2} \quad (81)$$

$$P_V \leftarrow P_V + s \left( \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i - P_0 \right) \frac{\Delta t}{2} \quad (82)$$

$e^{D_{\text{NPA4}} \frac{\Delta t}{2}}$  の演算:

$$s \leftarrow s \left( 1 + \frac{P_s \Delta t}{2Q} \right)^2 \quad (83)$$

$$P_s \leftarrow P_s / \left( 1 + \frac{P_s \Delta t}{2Q} \right) \quad (84)$$

## 6 まとめ

今回は圧力を制御する分子動力学法としてアンダーセンの方法を解説した。また温度と圧力の両方を制御

する方法として能勢・アンダーセンの方法も解説した。さらにこれらの分子動力学シミュレーションをおこなうための具体的な手順も述べた。実験は体積を一定に保つよりも圧力を一定に保っておこなわれることが多い。特に近年は実験手法も進歩し圧力を加えた興味深い実験も多い。実験条件とシミュレーション条件を直接比較して議論するにはアンダーセンの方法を用いて圧力を制御するのが便利である。

## 参考文献

- [1] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 2384.
- [2] S. Nosé, *Mol. Phys.*, **52**, 255 (1984).
- [3] S. Nosé, *J. Chem. Phys.*, **81**, 511 (1984).
- [4] 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).
- [5] S. D. Bond, B. J. Leimkuhler, and B. B. Laird, *J. Comput. Phys.*, **151**, 114 (1999).
- [6] S. Nosé, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 75 (2001).
- [7] H. Okumura, S. G. Itoh, and Y. Okamoto, *J. Chem. Phys.*, **126**, 084103 (2007).
- [8] 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”, **11**, No. 1, 35 (2009).

## 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教授を経て現在, 分子科学研究所准教授 [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。