

分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御

第5回：パリネロ・ラーマンの方法，圧力一定のガウス束縛法， 圧力一定のベレンゼンの方法

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

前回は圧力を制御する手法としてアンダーセンの方法を解説した．この方法は立方体のシミュレーションセルを等方的に膨張・縮小させることにより圧力を制御する．今回は圧力を制御するもう1つの拡張系の方法であるパリネロ・ラーマンの方法を解説する．この手法はシミュレーションセルの変形を許す手法である．

拡張系の方法以外にも圧力を制御する方法はある．本連載第3回において温度を制御するガウス束縛法とベレンゼンの方法について解説した．今回は圧力を制御するガウス束縛法とベレンゼンの方法についても解説する．

2 パリネロ・ラーマンの方法

パリネロ・ラーマンの方法 [1] では図1に示すように平行六面体セルを用いる．この平行六面体セルの各辺を a, b, c とする．各辺のベクトルを横に並べた行列を

$$L = \begin{pmatrix} a & b & c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \quad (1)$$

と書く． L を用いて座標を

$$r_i = L \tilde{r}_i \quad (2)$$

とスケールし，速度を

$$\dot{r}_i = L \dot{\tilde{r}}_i \quad (3)$$

とスケールする．ここで L を用いて計量テンソル

$$\begin{aligned} G &= L^T L = \begin{pmatrix} a^T \\ b^T \\ c^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b & c \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a \cdot a & a \cdot b & a \cdot c \\ b \cdot a & b \cdot b & b \cdot c \\ c \cdot a & c \cdot b & c \cdot c \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4)$$

を導入する．計量テンソル G を用いると速度の2乗は

$$\dot{r}_i^2 = \dot{r}_i^T \dot{r}_i = \left(L \dot{\tilde{r}}_i \right)^T L \dot{\tilde{r}}_i = \dot{\tilde{r}}_i^T L^T L \dot{\tilde{r}}_i = \dot{\tilde{r}}_i^T G \dot{\tilde{r}}_i \quad (5)$$

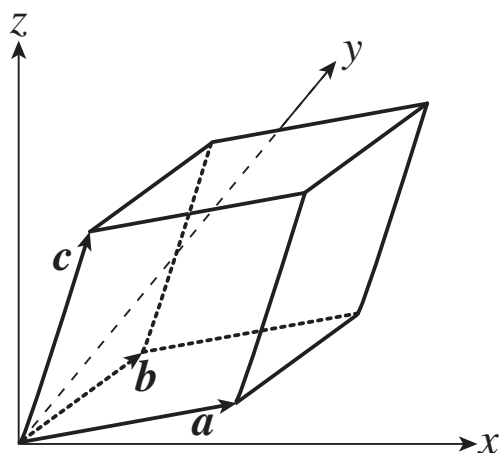


図1: パリネロ・ラーマンの方法におけるシミュレーションセル．

と書ける．ここで任意の行列 A と B について

$$A^T B^T = (BA)^T \quad (6)$$

の関係が成り立つことを用いた．

スケールした座標 $\tilde{r}$ と行列 L を用いてラグランジアン

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\tilde{r}}_i^T G \dot{\tilde{r}}_i - U(\tilde{r}, L) + \frac{1}{2} M \text{Tr} \left(\dot{L}^T \dot{L} \right) - P_0 V \quad (7)$$

を導入する．これをパリネロ・ラーマンのラグランジアンという．ここで第3項の $\text{Tr}(\dots)$ は行列の対角和である．この項は

$$\frac{1}{2} M \text{Tr} \left(\dot{L}^T \dot{L} \right) = \frac{1}{2} M (a^2 + b^2 + c^2) \quad (8)$$

と書き換えることができ，シミュレーションセルの運動エネルギーを意味する．このラグランジアンから $\tilde{r}_i$ と L に関する運動方程式を導出する．

ラグランジュの運動方程式は

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\tilde{r}}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \tilde{r}_i} \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{L}}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{L}} \quad (10)$$

とあらわされる。以下、これらの式の各項を計算する。まず $\mathbf{G}$ は対称行列であることに注意する。

$$\mathbf{G}^T = (\mathbf{L}^T \mathbf{L})^T = \mathbf{L}^T (\mathbf{L}^T)^T = \mathbf{L}^T \mathbf{L} = \mathbf{G} \quad (11)$$

この点に注意すると、ラグランジアン (7) 式の第 1 項にあらわれる粒子の速度の 2 乗は

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{r}}_i &= \begin{pmatrix} \dot{r}_{i1} & \dot{r}_{i2} & \dot{r}_{i3} \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} \\ G_{12} & G_{22} & G_{23} \\ G_{13} & G_{23} & G_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{r}_{i1} \\ \dot{r}_{i2} \\ \dot{r}_{i3} \end{pmatrix} \\ &= G_{11} \dot{r}_{i1}^2 + G_{22} \dot{r}_{i2}^2 + G_{33} \dot{r}_{i3}^2 \\ &+ 2G_{12} \dot{r}_{i1} \dot{r}_{i2} + 2G_{13} \dot{r}_{i1} \dot{r}_{i3} + 2G_{23} \dot{r}_{i2} \dot{r}_{i3} \end{aligned} \quad (12)$$

と書ける。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \dot{r}_{i1}} \left(\dot{\mathbf{r}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{r}}_i \right) &= 2 (G_{11} \dot{r}_{i1} + G_{12} \dot{r}_{i2} + G_{13} \dot{r}_{i3}) \\ &= 2 \left(\mathbf{G} \dot{\mathbf{r}}_i \right)_1 \end{aligned} \quad (13)$$

であるから $\dot{\mathbf{r}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{r}}_i$ の $\dot{\mathbf{r}}$ 微分は

$$\frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \left(\dot{\mathbf{r}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{r}}_i \right) = 2 \mathbf{G} \dot{\mathbf{r}}_i \quad (14)$$

と計算できる。このことから (9) 式左辺は

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = \frac{d}{dt} \left(m_i \mathbf{G} \dot{\mathbf{r}}_i \right) = m_i \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{r}}_i + m_i \mathbf{G} \ddot{\mathbf{r}}_i \quad (15)$$

と求まる。さらに (9) 式右辺は

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = - \frac{\partial U(\tilde{\mathbf{r}}, \mathbf{L})}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = - \frac{\partial \mathbf{r}_i^T}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = - \mathbf{L}^T \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (16)$$

と計算できる。(9), (13), (16) 式より $\tilde{\mathbf{r}}_i$ の運動方程式は

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = - \frac{1}{m_i} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L}^T \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{r}}_i \quad (17)$$

と書ける。ここで

$$\mathbf{G}^{-1} = \mathbf{L}^{-1} \left(\mathbf{L}^T \right)^{-1} \quad (18)$$

であるから

$$\mathbf{G}^{-1} \mathbf{L}^T = \mathbf{L}^{-1} \quad (19)$$

なので粒子の運動方程式は

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{1}{m_i} \mathbf{L}^{-1} \mathbf{F}_i - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{r}}_i \quad (20)$$

と書ける。ここで粒子 i に働く力を

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (21)$$

と書いた。

次にシミュレーションセルの運動方程式を導出する。

(10) 式左辺は以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{L}}} &= \frac{1}{2} M \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{L}}} \text{Tr} \left(\dot{\mathbf{L}}^T \dot{\mathbf{L}} \right) \\ &= \frac{1}{2} M \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{L}}} \left(\dot{a}_x^2 + \dot{a}_y^2 + \dot{a}_z^2 + \dot{b}_x^2 + \dot{b}_y^2 + \dot{b}_z^2 \right. \\ &\quad \left. + \dot{c}_x^2 + \dot{c}_y^2 + \dot{c}_z^2 \right) \\ &= M \frac{d}{dt} \dot{\mathbf{L}} = M \ddot{\mathbf{L}} \end{aligned} \quad (22)$$

これに対し (10) 式右辺は

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{L}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{L}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{r}}_i - U(\tilde{\mathbf{r}}, \mathbf{L}) - P_0 V \right\} \quad (23)$$

と書ける。以下、(23) 式右辺の各項を計算する。(23)

式右辺第 1 項は (1), (4) 式より

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{L}} \left(\dot{\mathbf{r}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{r}}_i \right) &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{L}} \left(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a} \dot{r}_{i1}^2 + \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} \dot{r}_{i2}^2 + \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \dot{r}_{i3}^2 \right. \\ &\quad \left. + 2\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \dot{r}_{i1} \dot{r}_{i2} + 2\mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \dot{r}_{i1} \dot{r}_{i3} \right. \\ &\quad \left. + 2\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \dot{r}_{i2} \dot{r}_{i3} \right) \\ &= 2 \left(\mathbf{L} \dot{\mathbf{r}}_i \right) \dot{\mathbf{r}}_i^T \end{aligned} \quad (24)$$

となる。ここで $\mathbf{L} = (\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c})$ の逆行列を用いて行列 $\boldsymbol{\sigma}$ を

$$\mathbf{L}^{-1} = \frac{1}{V} \begin{pmatrix} (\mathbf{b} \times \mathbf{c})^T \\ (\mathbf{c} \times \mathbf{a})^T \\ (\mathbf{a} \times \mathbf{b})^T \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{V} \boldsymbol{\sigma}^T \quad (25)$$

と定義する。すなわち

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \mathbf{b} \times \mathbf{c} & \mathbf{c} \times \mathbf{a} & \mathbf{a} \times \mathbf{b} \end{pmatrix} \quad (26)$$

である。 $\boldsymbol{\sigma}$ を用いると (24) 式は

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{L}} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{r}}_i \right) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N m_i \left(\mathbf{L} \dot{\mathbf{r}}_i \right) \left(\mathbf{L} \dot{\mathbf{r}}_i \right)^T \boldsymbol{\sigma} \quad (27)$$

と書ける。

次にポテンシャルエネルギー $U(\tilde{\mathbf{r}}, \mathbf{L})$ の $\mathbf{L}$ 微分を考える。ここではテンソル計算がやや複雑なので $\tilde{\mathbf{r}}_i$ の α 成分を $\tilde{r}_{i\alpha}$ と書き $\mathbf{L}$ の (α, β) 成分を $L_{\alpha\beta}$ と書くことにする。 $\alpha, \beta, \dots$ は 1-3 の値をとる。この記号法を用いると座標は

$$r_{i\alpha} = \sum_{\beta=1}^3 L_{\alpha\beta} \tilde{r}_{i\beta} \quad (28)$$

と書ける．さらに $U(\tilde{\mathbf{r}}, \mathbf{L})$ の $\mathbf{L}$ 微分は

$$\begin{aligned} -\frac{\partial U(\tilde{\mathbf{r}}, \mathbf{L})}{\partial L_{\alpha\beta}} &= -\sum_{i=1}^N \sum_{\gamma=1}^3 \frac{\partial r_{i\gamma}}{\partial L_{\alpha\beta}} \frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial r_{i\gamma}} \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{\gamma=1}^3 \delta_{\alpha\gamma} \tilde{r}_{i\beta} F_{i\gamma} \\ &= \sum_{i=1}^N F_{i\alpha} \tilde{r}_{i\beta} \end{aligned} \quad (29)$$

となる． $\mathbf{L}^{-1}$ を用いると

$$\tilde{r}_{i\beta} = \sum_{\gamma=1}^3 (L^{-1})_{\beta\gamma} r_{i\gamma} \quad (30)$$

と書けるのでこれを (29) 式に代入すると

$$\begin{aligned} -\frac{\partial U(\tilde{\mathbf{r}}, \mathbf{L})}{\partial L_{\alpha\beta}} &= \sum_{i=1}^N \sum_{\gamma=1}^3 F_{i\alpha} (L^{-1})_{\beta\gamma} r_{i\gamma} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \sum_{\gamma=1}^3 F_{i\alpha} r_{i\gamma} \sigma_{\gamma\beta} \end{aligned} \quad (31)$$

すなわち

$$-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{L}} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \mathbf{r}_i^T \right) \boldsymbol{\sigma} \quad (32)$$

となる．ここで括弧 $(\dots)$ 内はテンソル積であることに注意する．

次に体積 V の $\mathbf{L}$ 微分を考える．体積 V は

$$\begin{aligned} V &= \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \\ &= a_x b_y c_z - a_x b_z c_y + a_y b_z c_x \\ &\quad - a_y b_x c_z + a_z b_x c_y - a_z b_y c_x \end{aligned} \quad (33)$$

であるのでその $\mathbf{L}$ 微分は

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{L}} &= \begin{pmatrix} b_y c_z - b_z c_y & a_z c_y - a_y c_z & a_y b_z - a_z b_y \\ b_z c_x - b_x c_z & a_x c_z - a_z c_x & a_z b_x - a_x b_z \\ b_x c_y - b_y c_x & a_y c_x - a_x c_y & a_x b_y - a_y b_x \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{b} \times \mathbf{c} & \mathbf{c} \times \mathbf{a} & \mathbf{a} \times \mathbf{b} \end{pmatrix} = \boldsymbol{\sigma} \end{aligned} \quad (34)$$

と書ける．ゆえに

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{L}} (-P_0 V) = -P_0 \boldsymbol{\sigma} \quad (35)$$

となる．

(10), (22), (27), (32), (35) 式よりシミュレーションセルの運動方程式は

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{L}} &= \frac{1}{M} \left[\underbrace{\sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{L} \dot{\mathbf{r}}_i) (\mathbf{L} \dot{\mathbf{r}}_i)^T}_{\text{圧力テンソル}} + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \mathbf{r}_i^T \right] \\ &\quad - P_0 \mathbf{1} \boldsymbol{\sigma} \end{aligned} \quad (36)$$

と書ける．ここで $\mathbf{1}$ は 3×3 の単位行列である．(20), (36) 式を数値的に時間発展させることによりシミュレーションセルの変形を許す圧力一定の分子動力学シミュレーションをおこなうことができる．また能勢の方法とパリネロ・ラーマンの方法を組み合わせることによりシミュレーションセルの変形を許す温度・圧力一定の分子動力学シミュレーションをおこなうこともできる．

3 温度・圧力一定のガウス束縛法

本連載第3回 [2] で温度を制御するガウス束縛法を解説した．ガウス束縛法で温度だけでなく，圧力も制御することができる [3, 4]．ここではアンダーセンの方法と同じように立方体シミュレーションセルを等方的に膨張・圧縮させる．ミクロカノニカル分子動力学シミュレーションの運動方程式

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (37)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i \quad (38)$$

に η, ζ を未定定数として以下のようにつけ加える．

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \eta \mathbf{r}_i \quad (39)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i - \eta \mathbf{p}_i \quad (40)$$

瞬間温度，瞬間圧力が一定になるように η, ζ を決める．

ここで η の意味を考えておく．アンダーセンの方法と同様に $L = V^{\frac{1}{3}}$ を用いて座標 $\mathbf{r}_i$ ，運動量 $\mathbf{p}_i$ を

$$\mathbf{r}_i = V^{\frac{1}{3}} \tilde{\mathbf{r}}_i \quad (41)$$

$$\mathbf{p}_i = V^{-\frac{1}{3}} \tilde{\mathbf{p}}_i \quad (42)$$

とスケールする．(41) 式の時間微分をとると

$$\dot{\mathbf{r}}_i = V^{\frac{1}{3}} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i + \frac{\dot{V}}{3V} \mathbf{r}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\dot{L}}{L} \mathbf{r}_i \quad (43)$$

ここでアンダーセンの方法において

$$\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{r}}_i = m_i V^{\frac{1}{3}} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i \quad (44)$$

と書けることを用いた．(39) 式と (43) 式を比較すると， η は V の運動を決めていることがわかる．

$$\dot{V} = 3\eta V \quad (45)$$

また

$$\eta \mathbf{r}_i = \frac{\dot{L}}{L} \mathbf{r}_i \quad (46)$$

であり， $\eta \mathbf{r}_i$ は系の膨張，収縮にともなう流れにのって粒子が移動することを示している．

ζ を決めるには瞬間温度

$$\mathcal{T}(t) = \frac{1}{gk_B} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \quad (47)$$

が一定値 T_0 になるように束縛をかける：

$$gk_B T_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \quad (48)$$

ここで g は系の自由度であり、 N 個の粒子からなる系の場合には $g = 3N - 1$ にする。この両辺を微分すると、

$$\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i = 0 \quad (49)$$

(40) 式を代入して

$$\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot (\mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i - \eta \mathbf{p}_i) = 0 \quad (50)$$

よって、

$$\zeta = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \mathbf{F}_i}{\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i}} - \eta \quad (51)$$

を得る。

η を決めるには瞬間圧力

$$\mathcal{P}(t) = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \quad (52)$$

が一定値 P_0 になるように束縛をかける。

$$3P_0 V = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (53)$$

両辺の微分をとると

$$3P_0 \dot{V} = \sum_{i=1}^N \frac{2\mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i}{m_i} - \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \cdot \dot{\mathbf{r}}_j \quad (54)$$

(49) 式より右辺第 1 項は 0 である。さらに (39), (45) 式を使って変形すると、

$$\begin{aligned} 9\eta P_0 V = & - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} - \eta \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \\ & - \eta \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \cdot \mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (55)$$

よって、

$$\eta = - \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\mathbf{p}_j}{m_j}}{\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \cdot \mathbf{r}_j + 9P_0 V} \quad (56)$$

これらをまとめるとガウス束縛法による温度・圧力一定の分子動力学シミュレーションの運動方程式は

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \eta \mathbf{r}_i \quad (57)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i - \eta \mathbf{p}_i \quad (58)$$

$$\dot{V} = 3\eta V \quad (59)$$

$$\zeta = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \mathbf{F}_i}{\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i}} - \eta = - \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i}}{gk_B T_0} - \eta \quad (60)$$

$$\eta = - \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\mathbf{p}_j}{m_j}}{\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \cdot \mathbf{r}_j + 9P_0 V} \quad (61)$$

となる。

この運動方程式により系を時間発展させた場合の分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, V)$ は

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, V) = & \delta \left(\underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \frac{g}{2} k_B T_0}_{\text{運動量に束縛}} \right) \\ & \times \delta \left(\underbrace{\frac{1}{3} \left(gk_B T_0 - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \right) - P_0 V}_{\text{座標に束縛}} \right) \\ & \times \exp \left\{ - \frac{U(\mathbf{r}) + P_0 V}{k_B T_0} \right\} \end{aligned} \quad (62)$$

であることが知られている [5]。定温定圧アンサンブルと同じように $\exp \{[-U(\mathbf{r}) + P_0 V]/k_B T_0\}$ に比例する分布関数が得られるが、これは定温定圧アンサンブルではない。なぜならば運動量への束縛だけでなく座標にも束縛がかかっているからである ((62) 式右辺第 2 項)。ガウス束縛法で温度制御をおこなうと、運動量空間ではカノニカルアンサンブルを得られなくても座標空間ではカノニカルアンサンブルを得られた。しかし、ガウス束縛法で圧力制御までおこなうと座標空間ですら定温定圧アンサンブルを得ることはできない。

4 圧力一定のベレンゼンの方法

圧力を制御するベレンゼンの方法もある [6]。この方法では瞬間圧力

$$\mathcal{P}(t) = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \quad (63)$$

が設定圧力 P_0 に

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P(t) - P_0}{\tau} \quad (64)$$

と近づくように座標と体積をスケールする．ここで τ は P が P_0 に近づく時間スケールを決定する緩和時間である．アンダーセンの方法や圧力を制御するガウス束縛法と同じように η を用いて系の膨張，収縮速度をあらわし，

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \eta \mathbf{r}_i \quad (65)$$

$$\dot{V} = 3\eta V \quad (66)$$

と時間変化させる． η を決定するために圧力の時間変化を等温圧縮率

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (67)$$

を用いてあらわすと，瞬間圧力の時間変化は

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\beta V} \frac{dV}{dt} = -\frac{3\eta}{\beta} \quad (68)$$

と書ける．これを (64) 式と比較すると

$$\eta = \frac{\beta}{3\tau} (P - P_0) \quad (69)$$

となる．これを (65) 式に代入すると圧力を制御するベレンゼンの方法の運動方程式

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\beta}{3\tau} (P - P_0) \mathbf{r}_i \quad (70)$$

が得られる．ここで等温圧縮率 β は正確にわかっている必要はない．なぜならば β の不確定性は緩和時間 τ に組み込めるからである．

温度を制御するベレンゼンの方法においてシミュレーションの途中で運動量をスケールしたように（本連載第3回(3)式[2]），この手法においても以下のように座標と体積をスケールすることにより(70)式を近似的に実現できる：

$$\mathbf{r}_i \rightarrow \mu \mathbf{r}_i \quad (71)$$

$$V \rightarrow \mu^3 V \quad (72)$$

ここで μ は

$$\mu = 1 + \frac{\beta \Delta t}{3\tau} (P - P_0) \quad (73)$$

または

$$\mu = \left\{ 1 + \frac{\beta \Delta t}{\tau} (P - P_0) \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (74)$$

であたえられる．

ベレンゼンの方法で温度と圧力を制御しても定温定圧アンサンブルを得ることはできない．詳しくは森下の論文を参照してほしい [7]．

5 まとめ

今回は圧力を制御する手法としてパリネロ・ラーマンの方法を解説した．この方法はアンダーセンの方法に比べると複雑ではあるが，結晶の相転移や構造変化など結晶格子の形状が変化する場合によく用いられている．

さらに温度と圧力を制御するガウス束縛法とベレンゼンの方法も説明した．通常はこれら2つの方法よりも能勢・アンダーセンの方法を使うのが一般的である．ガウス束縛法やベレンゼンの方法で温度と圧力を制御しなければいけないということはまずないが，古いプログラムの中にはこれらの手法を使っているものもある．その場合は正しい定温定圧アンサンブルを得ることができない点に注意して使わなければならない．

参考文献

- [1] M. Parrinello and A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 1196.
- [2] 奥村久士，分子シミュレーション研究会会誌“アンサンブル”，**11**, No. 2, 43 (2009).
- [3] D. J. Evans and G. P. Morriss, *Chem. Phys.* **77** (1983) 63.
- [4] D. J. Evans and G. P. Morriss, *Phys. Lett.* **98A** (1983) 433.
- [5] S. Nosé, *J. Chem. Phys.*, **81**, 511 (1984).
- [6] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3684 (1984).
- [7] 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．