

Nosé 熱浴における仮想質量の決定方法

金子 敏宏

平成 26 年 5 月 26 日

すでにいくつかの文献¹にまとめられているトピックではあるが、Nosé 熱浴における仮想質量の決定方法をここにまとめ直しておく。ここでは熱浴変数 s に特徴的な時間周期 τ を解析的に求めて、熱浴の質量 Q との関係を定量的に記述する。なお実際に Nosé 熱浴を用いた分子動力学シミュレーションでは τ が計算系のダイナミクスに特徴的な周期 (例えば分子振動など) と一致するように Q を選択し、熱浴が計算系に与える影響が最小限になるような条件で分子動力学シミュレーションを実行する。

まず、 s および共役な運動量 P_s の仮想時間 $t' = st$ での時間発展は、

$$\frac{ds}{dt'} = \frac{P_s}{Q}, \quad \frac{dP_s}{dt'} = \frac{1}{s} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{m_i s^2} - g k_B T_0 \right) \quad (1)$$

で与えられる。ただし m_i と $p_i' (= s p_i)$ はそれぞれ粒子 i の質量と仮想時間における運動量、 g は系の自由度、 k_B は Boltzmann 定数、 T_0 は Nosé 熱浴における設定温度である。(1) 式から P_s を消去すると、

$$Q \frac{d^2 s}{dt'^2} = \frac{1}{s} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{m_i s^2} - g k_B T_0 \right) \quad (2)$$

となる。ここで、 s に特徴的な時間周期 τ を求めるために $s = \langle s \rangle + \delta s$ として、平均値 $\langle s \rangle$ (時間に依存しない部分) と揺らぎ δs (時間に依存する部分) に分けて考えよう。(2) 式において $s = \langle s \rangle$ を代入すると、 $d\langle s \rangle / dt' = d^2 \langle s \rangle / dt'^2 = 0$ より

$$0 = \frac{1}{\langle s \rangle} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{m_i \langle s \rangle^2} - g k_B T_0 \right) \quad (3)$$

となる。よって

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{m_i} = \langle s \rangle^2 g k_B T_0 \quad (4)$$

が導出される。(4) 式を (2) 式に代入し、 $s = \langle s \rangle + \delta s$ を用いると、

$$\begin{aligned} Q \frac{d^2 s}{dt'^2} &= \frac{1}{s} \left(\langle s \rangle^2 g k_B T_0 \frac{1}{s^2} - g k_B T_0 \right) \\ &= \frac{(\langle s \rangle^2 - s^2)}{s^3} g k_B T_0 \\ &= \frac{[\langle s \rangle^2 - (\langle s \rangle + \delta s)^2]}{s^3} g k_B T_0 \\ &= -\frac{2\langle s \rangle \delta s}{s^3} g k_B T_0 \\ &\sim -\frac{2\delta s}{s^2} g k_B T_0 \end{aligned} \quad (5)$$

である。 $t' = st$ を用いて仮想時間を現実時間に戻すと、(5) 式は

$$Q \frac{d^2 s}{dt^2} = Q \left(\frac{dt'}{dt} \right)^2 \frac{d^2 s}{dt'^2} = s^2 \left(-\frac{2\delta s}{s^2} g k_B T_0 \right) = -2\delta s g k_B T_0 \quad (6)$$

¹例えば、“https://faq.jp.fujitsu.com/app/answers/detail/a_id/2084/~/能勢法の仮想質量の設定方法は?” や、“渡辺豪, 分子動力学法による二次元液晶の構造と物性の解明, 早稲田大学博士論文 (2011 年)” などでも類似の議論が展開されている。

である。 $s = \langle s \rangle + \delta s$ および $\langle s \rangle$ が時間に依存しないことをふまえると、最終的に

$$Q \frac{d^2 \delta s}{dt^2} = -2\delta s g k_B T_0 \quad (7)$$

が導出される。単振動の微分方程式を参考にして (7) 式を δs について解くと、 δs の時間周期 τ は

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{Q}{2gk_B T_0}} \quad (8)$$

で表わされる。 (8) 式を Q について解けば、

$$Q = \frac{gk_B T_0}{2\pi^2} \tau^2 \quad (9)$$

となる。

分子動力学シミュレーションで対象とする典型的な系において、 Q と T_0 をパラメータとしたときの τ の変化を計測することで、(8) 式の妥当性を検証できるだろう (近日中に検証予定)。