

分子動力学法における温度制御の基礎

渡辺宙志

東京大学情報基盤センター

watanabe@cc.u-tokyo.ac.jp

1 はじめに

1.1 この文章について

分子動力学法における温度制御法、特にNosé-Hoover法による温度制御の意味、および使用上の注意をまとめた。間違いなどがあれば連絡をしていただければ修整する。なお、本稿は第三回分子シミュレーションスクールのテキストとして用意した文章に加筆修正したものである。

1.2 温度とは何か

温度とはなんだろうか。夏は暑く冬は寒い、お湯は熱く氷は冷たいなど、我々は日常的に温度を体感している。温度計や体温計で温度を測ることもできるし、温度とは至極あたりまえの概念のように思える。しかし、深く考えると温度とはそれほど自明の概念ではない。我々は既に熱がエネルギーの一形態であり、温度が高い物体は、それだけ構成粒子が激しく運動していることを知っている。では、氷がものすごい高スピードですれ違う系は高温の系と解釈してよいのだろうか(図1)。また、水に浮かぶ微粒子の運動を考える。ミクロに見れば微粒子は水分子と相互作用しているため、系が平衡状態にあれば微粒子と水分子は同じ温度であるはずである。しかし、いま水分子を忘れ、微粒子の間だけに働く相互作用を考えたらどうなるだろうか。この系に温度は定義できるだろうか。また、その温度は水温と同じであろうか。本講義の主眼は分子動力学法における温度制御であるが、温度についてきちんと理解せずに温度を制御するのは危険である。そこで、少し温度についておさらいしておこう。

二つの物体を接したときに、その間に熱のやり取りが無い場合、その二つの物体の温度は等しいと定義する。これがいわゆる熱力学第零法則であり、この法則によって温度という概念が定義できる。逆に、温度が異なる二つの物体が接すると、その間には熱が流れることになる。熱はミクロに見ればエネルギーの一形態であり、温度が高い物質はそれだけ大きな分

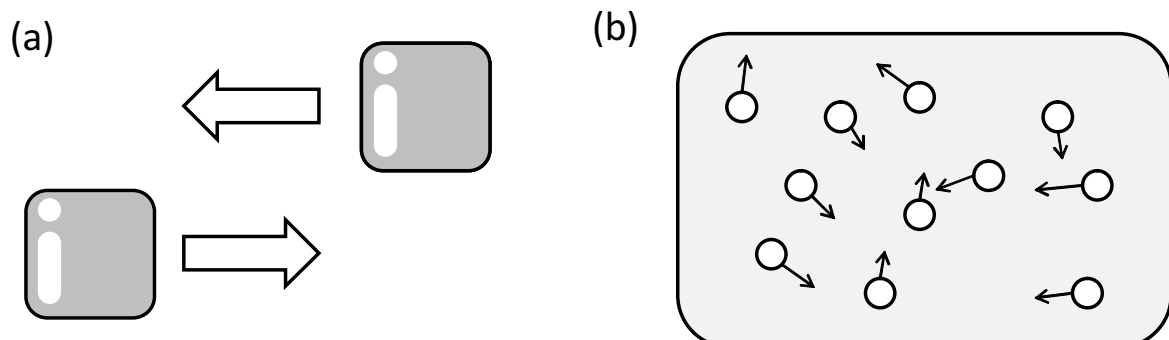


図 1: 左: 宇宙空間で高速ですれ違う氷二つの系は、温度が高いといえるか? 右: 水に浮かぶ微粒子だけに注目した系の温度は水温と同じとすべきか?

子運動エネルギーを持っている。従って、温度と分子運動にはなんらかの関係があるはずである。実際に、温度 T の粒子系における運動量分布は、マクスウェル分布

$$f(p_x, p_y, p_z) \propto \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) \quad (1)$$

に従うことが知られており、ここからいわゆるエネルギー等分配則、

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (2)$$

が導かれる。すなわち温度は運動量分布の二次のモーメントに比例し、その比例定数がボルツマン定数 k_B である。実際に数値計算を行い、運動量のヒストグラムを取ったものが図2である。フィッティングにより、この系は温度 $T = 1.3$ を持つことがわかる。

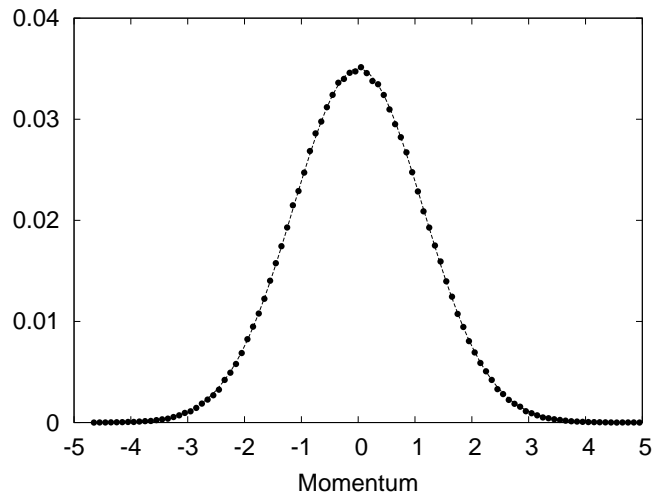


図2: 粒子系における運動量分布。黒丸が数値計算データ、点線がガウス分布 $\exp(-p^2/(2k_B T))$ によるフィッティング。これにより温度 $T = 1.3$ のマクスウェル分布をしていることがわかる。

さて、図2のシミュレーションは、温度制御をしていない分子動力学法の結果である。温度制御をしていない、つまり普通の分子動力学法は、ハミルトンの運動方程式を用いる。ハミルトンの運動方程式系ではエネルギーが保存量となるため、時間発展の結果、統計集団としてマイクロカノニカル分布を実現する。統計力学では、全エネルギー一定の系がマイクロカノニカル、温度一定の系がカノニカル分布なのであった。マイクロカノニカル系の温度を測定するとはどういうことであろうか？これらを理解するためには、温度やカノニカル分布の定義を再確認する必要がある。

1.3 変分原理と分布

まずマイクロカノニカル、カノニカルという二つの分布の違いを簡単に見るために、それぞれを変分原理から導いておこう。位相空間 $\Gamma = (q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots)$ を考える。この空間に

$$\int f d\Gamma = 1 \quad (3)$$

を満たす分布関数 $f(\Gamma)$ を定義する。ただし、 $d\Gamma \equiv dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots$ であり、積分は全空間について行う。分布関数 f が定まると、この系の物理量 A の期待値 $\langle A \rangle$ は、

$$\langle A \rangle \equiv \int A f d\Gamma \quad (4)$$

と定義される。さて、この系のエントロピー S を次のように定義しよう。

$$S \equiv -k_B \langle \ln f \rangle = -k_B \int f \ln f d\Gamma \quad (5)$$

さて、この系のエネルギーを与える関数 $H(\Gamma)$ を定義したとき、エネルギーを一定にする条件の下でエントロピーを最大化することを考える¹。条件 $H = E$ の元で $\delta S = 0$ の変分を取ると、

$$f = \frac{1}{\Omega} \quad \Omega = \int \delta(H - E) d\Gamma \quad (6)$$

を得る。つまり、分布関数は $H = E$ を満たす等エネルギー面でのみ0でない値をとり、かつその値はどこでも一定である。これがミクロカノニカル分布である。

次に、エネルギーの期待値が一定であるという条件でエントロピーを最大化してみよう。つまり、

$$\langle H \rangle = U \quad (7)$$

の条件の下でエントロピーを最大化するのであるから、ラグランジュの未定乗数 β を用いて

$$I = \beta U - S \quad (8)$$

を定義し、その変分 $\delta I = 0$ を満たすように f を決めると、

$$f = Z^{-1} \exp(-\beta H) \quad Z = \int \exp(-\beta H) d\Gamma \quad (9)$$

を得る。 f は全位相空間で0でない値を持ち、その値はボルツマン重み $\exp(-\beta H)$ に比例する。これがカノニカル分布である。エントロピーの定義式(5)にエネルギーの表式(7)、及び f の表式(9)を用いると、 S と U には

$$dS = \beta k_B dU \quad (10)$$

が成り立つことがわかる。これが熱力学関係式

$$dS = \frac{dU}{T} \quad (11)$$

と等価であるという要請から、ラグランジュの未定定数 β が

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (12)$$

のように温度と結びつくのであった。つまり、温度はカノニカル分布で定義されるものであって、この枠組みではミクロカノニカル分布では温度は定義されない。

次に、温度 T を持つ運動量分布がマクスウェル分布(1)となることを示そう。先に導入した H は、古典力学におけるハミルトニアンに対応する。簡単のため、一粒子系のハミルトニアン

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(q_x, q_y, q_z)$$

を考える。このとき、

$$p_x \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x^2}{m} \quad (13)$$

¹なぜこのエントロピーを選び、なぜこのエントロピーを最大化しようとするのかを考えて見よ。考えても答えは出ないであろうが、きっと統計力学の知見が深まるであろう。

という量を考えよう。この量の平均は

$$\begin{aligned} \left\langle p_x \frac{\partial H}{\partial p_x} \right\rangle &= Z^{-1} \int p_x \frac{\partial H}{\partial p_x} \exp(-\beta H) d\Gamma \\ &= Z^{-1} \int \frac{p_x}{(-\beta)} \frac{\partial}{\partial p_x} (\exp(-\beta H)) d\Gamma \\ &= \frac{1}{\beta} \int \frac{\partial p_x}{\partial p_x} \exp(-\beta H) d\Gamma \\ &= \frac{1}{\beta} \end{aligned}$$

と計算できる。途中で部分積分を用いた。 p_y や p_z についてもまったく同様に計算できて、等分配則(2)と等価な関係式

$$\left\langle \frac{p_x^2}{m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_y^2}{m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_z^2}{m} \right\rangle = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad (14)$$

を得る。

ここで注意したいのは、平均 $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均であり、同じ系を複数用意して同様な観測を行った場合にその平均が温度を与えるという意味であって、多数の粒子を含む一つの系の、それぞれの粒子が従う分布を意味してはいないことである。系がエルゴード的であれば、一つの粒子について長時間観測することで同様な平均も得られるが、図2はある時刻におけるスナップショットから得たデータである。ミクロカノニカル系の、しかもあるスナップショットから温度が得られるという事実は局所平衡(Local Equilibrium)の概念を導入することで初めて理解される。つまり、ミクロカノニカル系は全体としてエネルギーを保存しているが、そのうちの一つの粒子のエネルギーは他の粒子と相互作用することで揺らいでいる。注目している粒子のエネルギーが系全体のエネルギーに比べて無視できるほど小さいとき、粒子にとって他の粒子は熱浴として働くことになる。同様に他の粒子についても残りの粒子が熱浴として働くことで、すべての粒子が同じ温度の熱浴と相互作用していると解釈することができ、その結果、粒子による平均がアンサンブル平均と同一視される。このとき、その熱浴の温度は、系全体の粒子の運動エネルギーの平均から定まる。

1.4 温度を制御する前に

統計力学においては、温度は分布から定まる量である。分布がボルツマン分布をしているとき、運動エネルギーと温度に簡単な関係式が成立する。したがって、一般の場合に運動量の分布の二次のモーメントが温度を与えるかどうかは非自明である。また $\langle p^2/m \rangle = k_B T$ の場合とまったく同様にして、

$$\left\langle q \frac{\partial H}{\partial q} \right\rangle = k_B T \quad (15)$$

も成立する。運動量から定まる温度を運動温度(Kinetic Temperature)、座標から定まる温度を状態温度(Configuration Temperature)と呼んで区別することもある。状態温度がビリアルそのものであることにも注意しておきたい。もちろん、この二つの温度は平衡状態では一致すべき量であるが、一般に運動温度の方が状態温度よりも緩和時間が短いため、単に運動温度だけを観測して温度が平衡状態に至ったと判断すると、実はまだ状態温度は緩和の途中で計算結果がおかしなことになる、ということも起きる。また温度勾配がある系やシェアがかかった系など、非平衡状態においてはこの二つの温度は一致する保証はない。いずれにせよ、数値計算において温度を制御する前に、自分が観測しているのはどんな量か、それをどういう意味で温度と呼んでいるのかをしっかりと認識しておく必要がある。

2 分子動力学法と温度

2.1 温度制御の必要性

分子動力学法(Molecular Dynamics method, MD)は、粒子間にかかる相互作用を力として表現し、その時間発展を追うことで系の様々な物性を調べる手法である。支配方程式としてハミルトンの運動方程式を使うと全エネルギーが保存量となり、時間発展の結果、統計集団としてミクロカノニカル分布が得られる。最初に与えるエネルギーを変えて物理量を計算すれば、物理量の全エネルギー依存性がわかることになる。しかし、実際に知りたいのは物理量の全エネルギー依存性ではなく、温度依存性であることが多い。たとえばたんぱく質の折りたたみを計算しようとしたら、体温付近でのシミュレーションをしたくなるであろう。そこで、なんらかの温度制御法が必要となる。

ここで、温度制御は必ずしもカノニカル分布の実現手段である必要はないことに注意したい。自由度が大きければ、カノニカル分布における全エネルギーの揺らぎはほぼ無視できるほど小さくなり、ミクロカノニカル分布と本質的な違いはなくなる。したがって、ある温度 T におけるエネルギーの期待値 $\langle H \rangle$ が分かっているならば、ミクロカノニカル分布においても全エネルギーが $E = \langle H \rangle$ となるように設定することで温度 T のカノニカル分布と区別はつかない結果を得ることができる。温度とエネルギーの関係は、比熱 C を用いて

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} \quad (16)$$

と表されるのであった。したがって、温度 T における全系のエネルギー E は積分

$$E = \int_0^T C dT \quad (17)$$

で与えられる。すなわち、比熱の温度依存性 $C(T)$ が分かっているならば任意の温度に対応するエネルギーが分かるため、温度制御の必要はない。さて、エネルギーの期待値は分配関数 Z を用いて

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (18)$$

で与えられる。式(16)と式(18)から、比熱の温度依存性がわかる、ということは系の分配関数がわかっていることと等価である。系の分配関数が分かるということは、その問題が解けているということであり、その系の情報はすべて分かっていることになる。もちろん分配関数をあらかじめ求めることは困難であるため、比熱の温度依存性もシミュレーションを行う前には分からない。そこで、最初は適当なエネルギー(温度)からシミュレーションをはじめ、最終的に望む温度に収束するように温度制御をかける必要がある。

2.2 温度制御法

分子動力学法は運動方程式を数値積分する手法であるから、分子動力学法に温度制御を入れるということは、温度が制御されるように適切に運動方程式を修正することを意味する。得られた新しい運動方程式は、以下のような性質を持っていることが望ましい。

カノニカル分布 (Canonical Distribution) 時間発展の結果、指定温度のカノニカル分布を実現する。

時間反転対称性 (Time Reversibility) 修正された運動方程式が時間反転対称性を保持する。

自励性 (Autonomous) 運動方程式が自己完結していること。たとえば外力など、時間に陽に依存する項が運動方程式に含まれないこと。

エルゴード性 (Ergodicity) 軌道が位相空間を埋め尽くす。等エネルギー面を覆うミクロカノニカルの場合と異なり、カノニカル分布には保存量が無いため、軌道が全位相空間を覆う必要があることに注意。

計算コスト (Efficiency) たとえ温度が適切に制御できる方法であっても、数値計算コスト(プログラム作成コストも含む)が高い方法は望ましくない。

分子動力学法での温度制御の初出は、おそらく L. V. Woodcock による Velocity Scaling method であろう [1]。これは適当なステップごとに平均速度を指定温度に強制的にあわせることで、平衡状態においてポテンシャルエネルギーも指定温度になるという方法であった。この手法は速度の変更が人為的に行われるため、運動方程式が自励的でない。ついで、Hoover や Evans らが運動エネルギーを一定とする変分を取ることで、温度一定の運動方程式を導いている (Gaussian Thermostat 法) [2]。この方法では運動方程式は自励的であるが、運動エネルギーは一定で、ポテンシャルエネルギーのみがボルツマン重みにしたがって揺らぐ。能勢は新たな自由度を付け加えることで、運動エネルギーもボルツマン重みで揺らぐ方法、Extended System 法を提案した [3]。この方法を Hoover が変数変換し、仮想時間を扱わずにすむようにしたのが Nosé-Hoover 法である [4]。Nosé-Hoover 法の運動方程式は自励的かつ時間反転対称であり、厳密にカノニカル分布が不変分布となる。かつ、ハミルトンダイナミクスに一自由度のみを付け加える簡便さと実装の容易さから広く使われている。他には、速度を適当な時間遅れをもってスケーリングする Berendsen の方法も収束が早くかつ安定であるために、こちらも特に生物分野で広く使われているようである [5]。ただし、この方法では定常分布がミクロカノニカル、カノニカル、どちらの分布にもならない。最近ではハミルトンダイナミクスに従いつつカノニカル分布を実現する Nosé-Poincaré 法という手法も提案された [6]。Nosé-Poincaré 法は適当なハミルトニアンを用意することで、系の時間発展はハミルトンの運動方程式によって行うが、変数変換により興味ある系にカノニカル分布を実現する方法である。温度制御をかけつつシンプレクティック積分が適用できるため、こちらも広く使われているようである。

2.3 温度制御とカノニカル分布

Nosé-Hoover 法が広く使われている理由は実装が容易であるとともに、指定温度のカノニカル分布が厳密に定常分布となることにある。以下、カノニカル分布が Nosé-Hoover 法において定常分布となる様子を見てみよう。簡単のため、一自由度系のハミルトニアン $H(p, q)$ を考える。このハミルトニアンに Nosé-Hoover 法を適用した運動方程式は

$$\begin{cases} \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \\ \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} - p\zeta \\ \dot{\zeta} = \frac{1}{\tau^2} \left(p \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{1}{\beta} \right) \end{cases} \quad (19)$$

で与えられる。ここで β は逆温度 $\beta = 1/(k_B T)$ であるが、後の計算の便利のために β のままにしておく。 τ は温度制御の時定数を決め、小さいほど強く、大きいほど弱く温度制御がかかる。この系の位相空間は (p, q, ζ) で張られる三次元空間であり、分布関数もその空間において定義される。分布関数の定義の仕方はいくつかあるが、ここでは簡単に系の状態が点 (p, q, ζ) の周囲にある微小体積要素 $d\Gamma \equiv dpdq d\zeta$ に存在する確率が $f(p, q, \zeta) d\Gamma$ と表現できると

き、 f をこの系の分布関数と呼ぶことにしよう²。確率は保存量であるため、確率分布関数である f は以下の連続の式を満たす。

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t} &= -\text{div}\mathbf{J} \\ &= -\text{div}(\dot{\mathbf{I}}f) \\ &= -\frac{\partial(\dot{p}f)}{\partial p} - \frac{\partial(\dot{q}f)}{\partial q} - \frac{\partial(\dot{\zeta}f)}{\partial \zeta}\end{aligned}$$

ただし \mathbf{J} は位相空間における確率流であり、速度場 $\dot{\mathbf{I}}$ と密度場 f の積で与えられる。ここで、 f が定常分布であれば時間による偏微分の項はゼロとなるため、 f は

$$\left(\frac{\partial \dot{p}}{\partial p} + \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta}\right) f + \frac{\partial f}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial f}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial f}{\partial \zeta} \dot{\zeta} = 0$$

を満たす必要がある。運動方程式から \dot{p} 、 \dot{q} などを代入すると、 f に関する偏微分方程式

$$\zeta f = \left(\frac{\partial H}{\partial p} - p\zeta\right) \frac{\partial f}{\partial p} + \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial f}{\partial q} + \frac{1}{\tau^2} \left(p \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial f}{\partial \zeta}$$

を得る。この定常解は、

$$f = Z^{-1} \exp\left[-\beta\left(H + \frac{\zeta^2}{2\tau^2}\right)\right]$$

である³。さて、実際に興味のある系の分布関数は (p, q) に関する分布関数 f_0 である。そこで f の ζ に関する自由度を積分することで消去すると⁴

$$f_0 = \int_{-\infty}^{\infty} f d\zeta = Z_0^{-1} \exp(-\beta H)$$

と、興味ある系の分布関数 $f_0(p, q)$ が指定温度 β によるカノニカル分布となることがわかる。

つまり、Nosé-Hoover法は、まず興味のある系 (p, q) に対して自由度を一つ追加した世界 (p, q, ζ) において定常分布 $f \propto \exp(-\beta(H + \zeta^2/(2\tau^2)))$ を実現する。追加自由度の部分がガウス分布となるために積分で消去することができ、結果として興味のある系に対してカノニカル分布を実現する手法である。

3 実際の使用における注意

前節までで温度制御の必要性とその理論的な背景を説明してきた。しかし実際に使う場合には数値積分法や熱浴をつけることによる影響など、事前に知っておいた方が多い。以下、温度制御付きの分子動力学法を使う際の数値計算上の注意についてまとめる。

3.1 温度制御と数値積分法

ハミルトンの運動方程式を数値積分する手法としては、シンプレクティック積分が広く使われている。しかし、温度制御された系ではシンプレクティック積分が適用できない⁵。以下

²実際には、軌道は一次元であり、空間は三次元であるから、どんなに長い軌道をとったとしても軌道が空間に占める体積は0であるため、この定義では系の状態の存在確率はゼロである。軌道の密度と分布関数を結びつけるには、もう少し精緻な議論が必要となる。

³代入して確かめてみよ

⁴これは (p, q, ζ) 空間から (p, q) 空間への射影に対応する。

⁵たまに市販のパッケージソフトを使っている人で、温度制御をしているにも関わらずシンプレクティック積分をしている人がいる。おそらくプルダウンメニューから選んでいるのだろうが、温度制御した系にシンプレクティック積分を適用するのはナンセンスである。

ではまず、シンプレクティック積分とは何かを簡単に解説し、その後温度制御された系における数値積分法について解説する。

簡単のため、一自由度系のハミルトニアン $H = p^2/2 + V(q)$ の時間発展を考えよう。ただし質量を1としている。ハミルトンの運動方程式は

$$\begin{cases} \dot{p} &= -\frac{\partial V}{\partial q} \\ \dot{q} &= p \end{cases} \quad (20)$$

で与えられる。これを、リュービル演算子 \mathcal{L} を用いて

$$\begin{cases} \dot{p} &= i\mathcal{L}p \\ \dot{q} &= i\mathcal{L}q \end{cases} \quad (21)$$

と書こう⁶。リュービル演算子の表式は

$$i\mathcal{L} = -\frac{\partial V}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} + p \frac{\partial}{\partial q} \quad (22)$$

である。式(21)を形式的に積分すると、

$$\begin{cases} p(t) &= e^{it\mathcal{L}}p(0) \\ q(t) &= e^{it\mathcal{L}}q(0) \end{cases} \quad (23)$$

となる。ただし、

$$e^{it\mathcal{L}} = 1 + it\mathcal{L} + \frac{(it\mathcal{L})^2}{2} + \dots \quad (24)$$

である。 $p(0)$ や $q(0)$ に演算したら $p(t)$ や $q(t)$ を得るのだから、 $U(t) = e^{it\mathcal{L}}$ は時刻を t だけ進める演算子、すなわち時間発展演算子であることがわかる。一般に時間発展演算子を厳密に計算することは不可能であるため、適当な時間刻み Δt をとり、 $U(\Delta t)$ の近似表式 $\tilde{U}(\Delta t)$ を使って

$$\begin{cases} p(n\Delta t) &= \tilde{U}(\Delta t)^n p(0) \\ q(n\Delta t) &= \tilde{U}(\Delta t)^n q(0) \end{cases} \quad (25)$$

として時間発展を計算するのが数値積分である。 $\tilde{U}(\Delta t)$ は Δt を小さくすればするほど元の演算子 $U(\Delta t)$ に近づき、結果として数値積分の精度があがるが、その分、計算したい時刻までのステップ数が多くなる。また、近似的な時間発展演算子を使っているため、ステップ数が増えれば数値誤差も増える。そこで、数値誤差を押しえつつ高速な積分を行うため、数多くの数値積分法が提案されてきた。一般の数値積分ではルンゲ・クッタ法や予測子-修正子法などが広く使われているが、ハミルトン系の時間発展を追う場合にはより性質のよいシンプレクティック積分が用いられることが多い。

一般のリュービル演算子を指数の肩に乗せた形式を計算することは困難だが、リュービル演算子を適切に分解すると、展開が有限次で打ち切られ、厳密に計算できる場合がある。いま、リュービル演算子 \mathcal{L} を、運動に関する項 \mathcal{L}_K とポテンシャルからの寄与 \mathcal{L}_U に分けよう。具体的には

$$\begin{cases} i\mathcal{L}_K &= p \frac{\partial}{\partial q} \\ i\mathcal{L}_U &= -\frac{\partial V}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \end{cases} \quad (26)$$

⁶ここで $i \equiv \sqrt{-1}$ をつけているのは、演算子をエルミートにするためである。エルミート性を気にしなければつけなくてもよい。その場合は演算子の表式からも i を取ればよい。

である。ここで、 $i\mathcal{L}_K$ を q に二回演算してみると、

$$\begin{aligned} (i\mathcal{L}_K)^2 q &= i\mathcal{L}_K \left(p \frac{\partial}{\partial q} q \right) \\ &= i\mathcal{L}_K p \\ &= p \frac{\partial p}{\partial q} \\ &= 0 \end{aligned}$$

であることがわかる。つまり $(i\mathcal{L}_K)^2 = 0$ である。同様な計算から $(i\mathcal{L}_U)^2 = 0$ であることもわかる。演算子の二乗が零ということは、演算子を指数関数に乗せた場合の展開項が一次で切れるということなので、

$$\begin{cases} e^{it\mathcal{L}_K} = 1 + it\mathcal{L}_K \\ e^{it\mathcal{L}_U} = 1 + it\mathcal{L}_U \end{cases} \quad (27)$$

が厳密に成り立つ。そこで、 $\exp(i\mathcal{L}t) = \exp(i(L_K + L_U)t)$ を $\exp(i\mathcal{L}_K t)$ と $\exp(i\mathcal{L}_U t)$ を使って近似することを考える。演算子が指数の肩に乗ったものを分解する方法には鈴木-トロツター分解と呼ばれる一般論があるが、ここでは低次の場合の結果のみ示すと、

$$\begin{aligned} \exp(i\Delta t(L_K + L_U)) &= \exp(i\Delta t\mathcal{L}_K) \exp(i\Delta t\mathcal{L}_U) + O(\Delta t) && \text{一次近似} \\ \exp(i\Delta t(L_K + L_U)) &= \exp(i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_K) \exp(i\Delta t\mathcal{L}_U) \exp(i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_K) + O(\Delta t^2) && \text{二次近似} \end{aligned}$$

となる⁷。このようにして得られた演算子により数値積分を行う手法をシンプレクティック積分(Symplectic Integration)と呼ぶ⁸。シンプレクティックの名は、系のシンプレクティック性を保存したまま離散化できることによる。その結果、もとのハミルトニアン H の値が時間発展において厳密に保存する。より正確には n 次のシンプレクティック積分では全エネルギーが $O(\Delta t^n)$ のオーダーで揺らぐが、一方的に増えたり減ったりせず、安定して長時間積分できる⁹。ルンゲクッタ法や予測子-修正子法など、シンプレクティック性を持たない積分法では、全系のエネルギーが保存せず、長時間積分すると徐々にエネルギーが増えていたり、逆に減っていきってしまう。エネルギーの厳密な保存、これがシンプレクティック積分の大きな特徴である。

シンプレクティック積分の具体的な実行手続きを見てみよう。一次近似の場合、時間発展演算子は $\tilde{U}(\Delta t) = \exp(i\mathcal{L}_K \Delta t) \exp(i\mathcal{L}_U \Delta t)$ である。これはまず $\exp(i\mathcal{L}_U \Delta t)$ を演算し、次に $\exp(i\mathcal{L}_K \Delta t)$ を演算するという意味である。

$$\begin{cases} e^{i\Delta t\mathcal{L}_K} = 1 + i\Delta t\mathcal{L}_K = 1 + \Delta t p \frac{\partial}{\partial q} \\ e^{i\Delta t\mathcal{L}_U} = 1 + i\Delta t\mathcal{L}_U = 1 - \Delta t \frac{\partial V}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \end{cases} \quad (28)$$

であるから、具体的な積分手順は

$$\begin{aligned} p &\leftarrow p - \frac{\partial V}{\partial q} \Delta t \\ q &\leftarrow q + p \Delta t \end{aligned}$$

⁷指数分解は二次までは簡単だが、三次以上の高次公式はとたんに式が面倒になる。展開係数も1や1/2のような簡単なものにならず、項数も(指数関数を展開しているのだから当たり前だが)指数関数的に増える。

⁸より正確には、ここで示した積分法はシンプレクティック積分の陽解法である。

⁹もっと正確に言うなら、離散化した時間発展演算子のヤコビアン J の行列式が厳密に1となる。

で与えられる。二次近似の場合にも同様に、

$$\begin{aligned} q &\leftarrow q + p \frac{\Delta t}{2} \\ p &\leftarrow p - \frac{\partial V}{\partial q} \Delta t \\ q &\leftarrow q + p \frac{\Delta t}{2} \end{aligned}$$

であることがわかる。なお、積分の次数としては $\exp(i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_K)\exp(i\Delta t\mathcal{L}_U)\exp(i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_K)$ としても $\exp(i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_U)\exp(i\Delta t\mathcal{L}_K)\exp(i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_U)$ としても同じ二次近似である。しかし、前者は一ステップの間に力の計算が一度であるのに対し、後者は二回行わなければならない。分子動力学法では力の計算がもっとも重いので、一般には前者を用いるとよい。

さて、シンプレクティック積分はエネルギーを保存する積分法であった。温度制御を行うと、当然全系のエネルギーは保存しない。また、温度制御がある系の時間発展はシンプレクティック性を持たないため、そもそもシンプレクティック積分をすることはできない。しかし、シンプレクティック積分で行った指数分解の手法を用いて、同様な数値積分法を構築することができる。

ハミルトニアン H で記述され、かつ Nosé–Hoover 法で温度制御されている系を考えよう。運動方程式は

$$\begin{cases} \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} - p\zeta \\ \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \\ \dot{\zeta} = \frac{1}{\tau^2} \left(p^2 - \frac{1}{\beta} \right) \end{cases} \quad (29)$$

で与えられる。この系のリュービル演算子 \mathcal{L} は

$$\mathcal{L} = -i \left[p \frac{\partial}{\partial q} - q \frac{\partial}{\partial p} - p\zeta \frac{\partial}{\partial p} + \frac{1}{\tau^2} \left(p^2 - \frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial \zeta} \right] \quad (30)$$

である。

シンプレクティック積分においては、リュービル演算子を簡単に積分できる部分に分けることで数値積分公式を導出していた。その本質は、指数の肩にリュービル演算子を乗せた時に項が有限次で切れるということにあったが、この運動方程式には $-p\zeta \frac{\partial}{\partial p}$ という非可換な項があるために同様なことはできない。しかし、この場合はたまたま

$$\exp \left(-p\zeta \frac{\partial}{\partial p} \right) = p \exp(-\zeta) \frac{\partial}{\partial p} \quad (31)$$

と、指数の展開項を無限次まで足し上げた場合の厳密な表式を求めることができるため、これを使って積分法を構築することができる。具体的に、一次の積分法は以下の通り。

$$q \leftarrow q + \frac{\partial H}{\partial p} \Delta t \quad (32)$$

$$p \leftarrow p - \frac{\partial H}{\partial q} \Delta t \quad (33)$$

$$p \leftarrow p \exp(-\zeta \Delta t) \quad (34)$$

$$\zeta \leftarrow \zeta + \frac{1}{\tau^2} \left(p^2 - \frac{1}{\beta} \right) \Delta t \quad (35)$$

同様に、二次の対称分解に対応する公式も以下のように求めることができる。

$$q \leftarrow q + \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\Delta t}{2} \quad (36)$$

$$p \leftarrow p \exp(-\zeta \Delta t / 2) \quad (37)$$

$$\zeta \leftarrow \zeta + \frac{1}{\tau^2} \left(p^2 - \frac{1}{\beta} \right) \frac{\Delta t}{2} \quad (38)$$

$$p \leftarrow p - \frac{\partial H}{\partial q} \Delta t \quad (39)$$

$$\zeta \leftarrow \zeta + \frac{1}{\tau^2} \left(p^2 - \frac{1}{\beta} \right) \frac{\Delta t}{2} \quad (40)$$

$$p \leftarrow p \exp(-\zeta \Delta t / 2) \quad (41)$$

$$q \leftarrow q + \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\Delta t}{2} \quad (42)$$

シンプレクティック積分の場合と同様に、 $\exp(i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_U)$ に対応する項を中央に持つてくることで、1ステップに力の計算が一度でよいようにしている。

このように時間発展演算子の指数分解を行うことで数値積分法を構築する手法をRESPA (REversible System Propagator Algorithm)と呼ぶ[7]。シンプレクティック積分と異なり、一般のRESPAにおいてはエネルギーが保存量とはならないが、もとの運動方程式が時間反転対称であれば、離散化した後もその対称性を厳密に保つという性質がある。その性質がシミュレーションにどれだけうれしいかは、実は定かではない。ただ、温度制御された系に普通のシンプレクティック積分を適用しても、それは単なる修正オイラー法であって特にうれしい性質は持っていない、ということは知っておいた方がよい。

3.2 温度制御に起因する振動モード

系の時間発展を追うことができる、ということがモンテカルロ法などに比べた分子動力学法の利点の一つであった。しかし、温度制御を行った場合、系に内在しない時間スケールを持ち込む場合があるため注意が必要である。以下、Nosé-Hoover法を用いた場合に系にどのようなダイナミクスが導入されるか調べてみよう。

ハミルトニアンが

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + V(q_1, q_2, \dots) \quad (43)$$

で与えられるような、ポテンシャル V に運動が支配される系を考える。この系をNosé-Hoover法で温度制御した場合の運動方程式は

$$\begin{cases} \dot{p}_i = \frac{\partial V}{\partial q_i} - p_i \zeta \\ \dot{q}_i = \frac{p_i}{m} \\ \dot{\zeta} = \frac{1}{\tau^2} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m} - N k_B T \right) \end{cases} \quad (44)$$

で与えられるのであった。ただし、 τ は緩和時間パラメータである。一般にこの微分方程式系は非可積分であるが、 τ が系の特徴的な時間スケール(分子運動のスケール)に比べて十分長い場合、系は τ に比例する特徴的な振動モードを持つ。実際のシミュレーション結果を図3に示す。3次元Lennard-Jonesポテンシャル、 $N = 64000$ 、熱浴をつけた場合とつけていない場合のエネルギーの時間発展を比べた。実時間ではその差は分からないが、Nosé-Hoover法

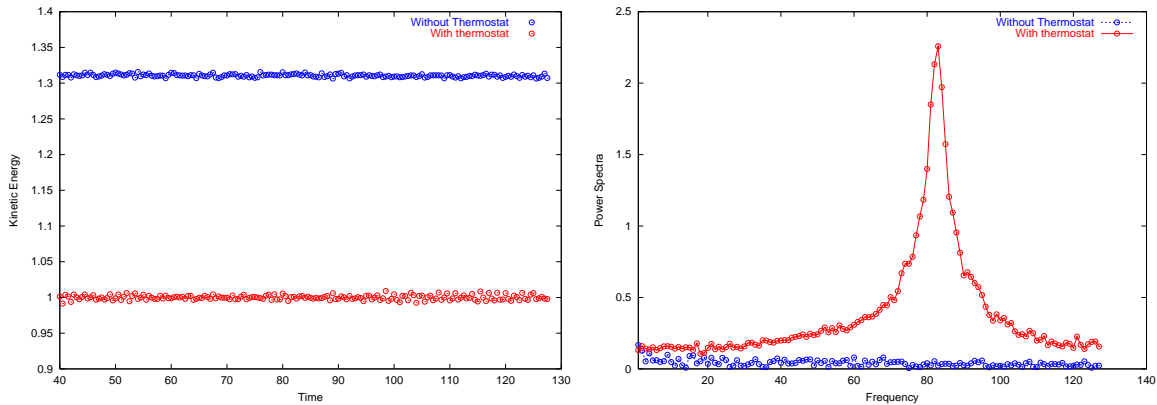


図3: 温度制御の有無と時間スペクトル。3次元Lennard-Jonesポテンシャル、64000粒子系。Nose-HooverをつけないNVEアンサンブルとNose-HooverをつけたNVTアンサンブル。設定温度は $T = 1$ とした。左図が運動エネルギー(温度)。温度制御が無いものは $T = 1.33$ 程度だが、温度制御のあるものは $T = 1$ に制御されている。左図が温度の時間発展のフーリエ変換。温度制御の無いものはほぼ白色ノイズで、原点に鋭いピークが一つ立つのみだが、温度制御のあるものは熱浴に起因するピークが立つ。

により温度制御された系にはフーリエスペクトルにおいて特徴的なピークが立つことが分かる。一般に、この振動モードの周期は τ に比例、振幅は τ に反比例することが知られている。この振動モードの起源を熱浴に起因するモードを断熱近似にて導出しよう[8]。簡単のため、一自由度の調和振動子系を考えるが、多自由度系においても自然ハミルトン系(運動エネルギーが p の二次で与えられる系)なら同じである。

設定温度を $T = 1$ とし、 $k_B = 1$ の単位系をとると、運動方程式は

$$\begin{cases} \dot{p} = -q - p\zeta \\ \dot{q} = p \\ \dot{\zeta} = \frac{1}{\tau^2}(p^2 - 1) \end{cases} \quad (45)$$

で与えられる。 ζ の項を時間で一階微分して整理すると、

$$\tau^2 \ddot{\zeta} = 2p\dot{p} \quad (46)$$

$\dot{p} = q - p\zeta$ であるから、

$$\begin{aligned} \tau^2 \ddot{\zeta} &= 2p(-q - p\zeta) \\ &= -2p^2\zeta - 2pq \end{aligned}$$

ここで $\dot{\zeta}$ を用いて p^2 を消去すれば、

$$\tau^2 \ddot{\zeta} = -2\zeta(\tau^2 \dot{\zeta} + 1) - 2pq \quad (47)$$

整理して、

$$\tau^2 \ddot{\zeta} + 2\tau^2 \dot{\zeta} \dot{\zeta} + 2\zeta = -2pq \quad (48)$$

ここで、 τ の値が大きければ ζ の変化は pq に比べて十分遅く(断熱近似)、かつ pq の平均は0であるから、

$$\tau^2 \ddot{\zeta} + 2\tau^2 \dot{\zeta} \dot{\zeta} + 2\zeta = 0 \quad (49)$$

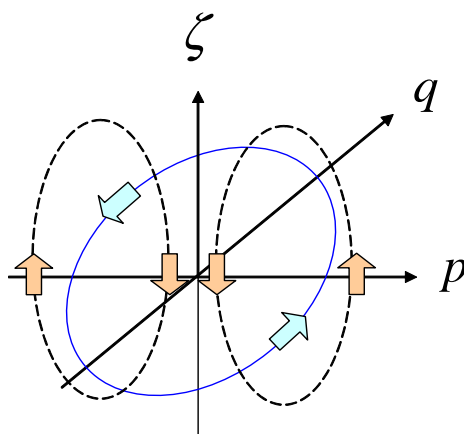


図 4: Nosé-Hoover法の位相空間の流れ場。付け加えられた項は、 $p-\zeta$ 平面における回転を表現している。これが、等エネルギー面の間の遷移を表現し、結果として温度一定の運動を表現する。

さて、ここで

$$\zeta(t) = \tau^{-1} \bar{\zeta}(t/\tau) \tag{50}$$

というスケールリングを考えると、式(49)は

$$\ddot{\bar{\zeta}} + 2\bar{\zeta}\dot{\bar{\zeta}} + 2\bar{\zeta} = 0 \tag{51}$$

と、 τ が消去される。すなわち、この系には振幅が τ に反比例し、周期が τ に比例するモードがあることが分かる。また、 $x = \bar{\zeta}, y = \dot{\bar{\zeta}}$ と表記すると、

$$\dot{x} = y \tag{52}$$

$$\dot{y} = -2x(y+1) \tag{53}$$

という力学系に帰着される。これは変数分離できて時間不変量 $E = x^2 + y - \log(y+1)$ を得る。曲線 $x^2 + y - \log(y+1) = E$ は閉曲線であるので、この力学系は周期運動をすることがわかる。以上から、断熱近似をすると ζ は τ に比例する周期を持つ周期関数であることがわかる。このモードが図3のフーリエスペクトルに現れている。

Nosé-Hoover系では振動モードが存在し、これが系に特徴的な時間スケールを持ち込んでいる。ここで、変数変換した系が時間不変量を持つのは、温度制御に用いる変数が一自由度であることに起因しており、Nosé-Hoover-Chain法やKinetic-Moments法など、多変数熱浴では式(49)が非可積分となり、特徴的な振動モードは消える。しかし、系に非自明なモードを持ち込んでいることには変わりがなく、鋭いピークの変わりに幅の広いモードがフーリエスペクトルに現れるであろう。系が十分多自由度であればフーリエスペクトルはデルタ関数的であるべきで、これは、熱浴制御された系ではフーリエモードで書いた線形応答理論が成り立たないことを示唆する。このようなモードとNosé-Poincaré法との関連は未だ明らかでない。また、Gaussian-Thermostat法は、特徴的な時間スケールを系に持ち込まないので線形応答理論に悪影響を及ぼさない可能性があるが、まだ詳しいことは明らかになっていない。

ここでは計算を簡単にするために調和振動子を用いたが、実際のシミュレーションでどうなるかを見るために3次元Lennard-Jones粒子について温度制御をした計算結果を紹介してお

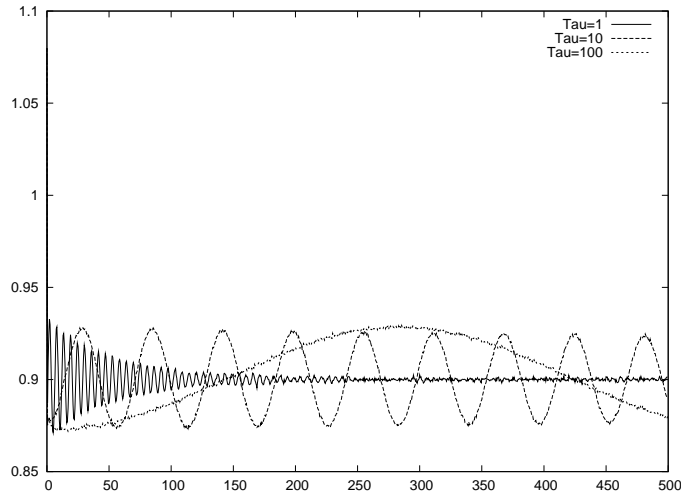


図 5: 温度の時間発展の τ 依存性。3次元Lennard-Jones粒子、設定温度 $T = 0.9$ で、密度0.7。粒子数 $N = 681472$ 。熱浴の緩和時間は $\tau = 1, 10, 100$ の三種類について表示してある。

こう。運動方程式は以下の通り。ただし m は粒子の質量、 T は設定温度である。

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{p_i}{m} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i} - \zeta p_i \\ \dot{\zeta} = \frac{1}{\tau^2} \left(\frac{1}{3N} \sum_i^{3N} p_i^2 - k_B T \right) \end{cases} \quad (54)$$

式(44)と異なり、運動エネルギーの項を $3N$ で割ってあることに注意。式(44)では同じ τ の値でも粒子数が異なると振る舞いが大きく変わるが、式(54)では粒子数依存性はほぼなくなるので、実際には式(54)の形を用いた方が便利である。計算結果を図5に示す。 τ の値として1, 10, 100の三通りの場合について表示してある。調和振動子の場合と異なり、振幅には τ 依存性はほとんどないが、振動数は τ に比例することが分かる¹⁰。

3.3 エルゴード性

調和振動子にNosé-Hooverを適用するとエルゴード性が失われ、結果としてカノニカル分布を再現しないことが早くから知られていた(図6参照)。そこで、エルゴード性の実現のためにNosé-Hoover-Chain法[9]やKinetic-Moments法[10]などの多変数熱浴法が提案された。Nosé-Hoover法では自由度を一つ追加することで温度を制御するが、多変数熱浴法では追加自由度を二つ以上加えることで、温度制御しつつエルゴード性の実現も行う。しかし、なぜNosé-Hooverではエルゴード性が失われ、多変数熱浴法ではエルゴード的となるのか、そして付け加える変数はいくつ必要なのかはわかっていなかった。ここでは温度制御とエルゴード性について議論する[11, 12]。

もともとエルゴード性とは、マクロに言えば「物理量のアンサンブル平均と長時間平均が等しい」

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \quad (55)$$

¹⁰実際に $\exp(-\gamma t) \sin(\omega t)$ 型の減衰振動を仮定してフィッティングをすると、時間スケールが t/τ でスケールされることが確かめられる。

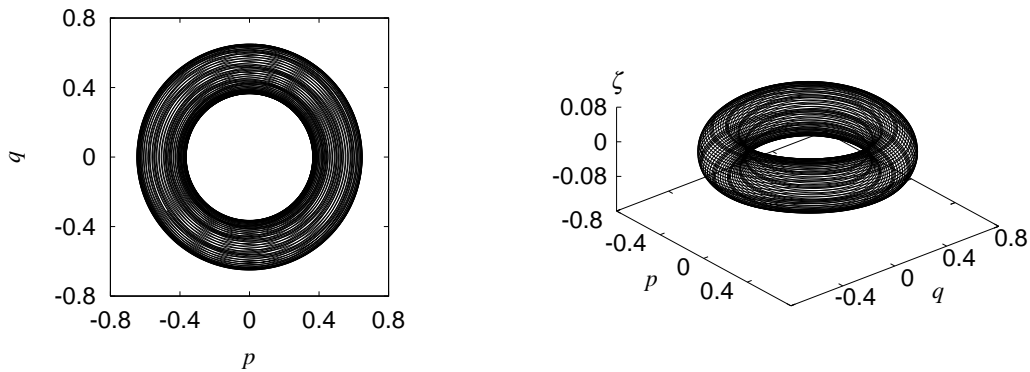


図6: 調和振動子系にNosé-Hoover法を適用した場合の例。左図は (p, q) 平面をプロットしたものの。軌道が位相空間を覆い尽くさず、エルゴード的でないことがわかる。特にエネルギーに初期条件に依存する上限と下限が存在する。右図は (p, q, ζ) 空間における軌道の構造。軌道がトーラスを構成しており、何らかの保存量があることを示唆する。

というのが定義である。これはミクロには「すべての等価な微視的状态がすべて同じ確率で実現する」ということを意味する。ハミルトンダイナミクスにおいてはエネルギーが保存量となるので、運動がエルゴード的であるとは、位相空間における長時間軌道が等エネルギー面を覆い尽くすことである。

さて、温度制御された系でのエルゴード性の定義は、ミクロカノニカルの場合と少し異なるので注意が必要である。温度制御された系では保存量が存在しないため、軌道は位相空間上すべてを覆い尽くす時に系がエルゴード的であると定義される。ただし、軌道がある位相空間の微小部分を通る確率はその微小部分に対応するエネルギーを E として、ボルツマン重み $\exp(-E/k_B T)$ に比例しなくてはならない。もし系に保存量が存在した場合、それはそのままエルゴード性の破れを意味する。調和振動子系 $H = p^2/2 + q^2/2$ にNosé-Hoover系を適用した場合の運動方程式として式(45)

$$\begin{cases} \dot{p} = -q - p\zeta \\ \dot{q} = p \\ \dot{\zeta} = \frac{1}{\tau^2}(p^2 - 1) \end{cases}$$

からはじめよう。ここから断熱近似により時間不変量を構築し、エルゴード性が破れていることを示す。本質的には3.2節と同じ計算だが、より分かりやすくするために変数変換 $p = r \cos \theta, q = r \sin \theta$ を施す。すると、運動方程式は

$$\begin{cases} \dot{r} = -r\zeta \cos^2 \theta \\ \dot{\zeta} = \frac{1}{\tau^2}(r^2 \cos^2 \theta - 1) \end{cases}$$

となる。ここで τ が十分大きければ r や ζ に比べて θ の運動は十分に速く、 $\cos^2 \theta$ はほぼ定数であるとみなすことができる。そこで、 $0 < t < 2\pi$ の間で平均を取ることで

$$\begin{cases} \dot{r} = -\pi r\zeta \\ \dot{\zeta} = \frac{\pi}{\tau^2}(r^2 - 2) \end{cases}$$

となる。これは変数分離形となっており、直ちに時間不変量

$$\frac{r^2}{2} + \frac{\tau^2 \zeta^2}{2} - \ln r^2 = C \quad (56)$$

を得る。 C は初期条件から決まる定数である。これが図6のトラスに対応している。 $\tau^2 \zeta^2 / 2 \geq 0$ であり、かつ $H = r^2 / 2$ であるから、全エネルギー H は不等式

$$H - \frac{1}{2} \ln H \leq C' \quad (57)$$

を満たす。ただし $C' \equiv C + \ln 2$ である。式(57)の左辺は下に凸の関数であるから、この不等式は H に最大値と最小値が存在することを意味する。もし系がカノニカル分布をするのであれば、 H は0から無限大の値までボルツマン重み $\exp(-\beta H)$ に比例する確率で揺らぐはずであった。しかし、系に内在する周期と熱浴の時間スケールが解離していると漸近的に構成される保存量を通じて、エネルギーに上限と下限が生じる。その結果得られる分布はカノニカル分布にならない。つまり、長時間の計算をしても位相平均と時間平均が一致せず、エルゴード性を失うことになる。

ここで、エルゴード性を失う本質は、式(3.3)が変数分離形となって保存量が構成されることであった。したがって系がどんなに多自由度であっても、系に周期運動が内在し、かつNosé-Hoover法に内在する周期と時間スケールが分離していればエルゴード性が破れる可能性がある。またKinetic-Moments法やNosé-Hoover-Chain法などの多変数熱浴では、(最低でも)三自由度あるために、断熱近似した場合においても運動方程式が求積できず、その結果エルゴード性が失われないことがわかる。すなわち、熱浴変数は二変数あればエルゴード性は失われない。

3.4 その他の問題

温度制御をかけているはずなのに、温度が正しく制御されない場合がある。これは、系に熱浴とカップルしやすい自由度とカップルしにくい自由度が存在する時に起きることが多い。Nosé-Hoover法は、全ての粒子の運動エネルギーの平均を制御する手法であるため、「系の右端にある粒子が遅くなった」という事象が、系の左端にある(実際には相互作用していないはずの)粒子に影響を与える。このため系に「熱を受け取りやすい場所」と「熱を受け取りにくい場所」があると、

1. まず熱を受け取りやすい場所が加熱される。
2. 平均エネルギーが上がるためにNosé-Hooverにより全体が冷却される。
3. すると、相対的に熱を受け取りにくい場所の温度が下がる。
4. 以上を繰り返し、系に人為的な熱流が生じる。

ということがおきる(図7)。ここで、「熱を吸収しやすいしづらい場所」と書いたが、実際には系に熱の吸収のしやすさの異なる自由度が同居する場合も同様なことがおきる。この際、ある自由度が加熱、他の自由度が冷却され、全体として等分配則が成り立たないような状態になりうる。このような場合には、自由度ごとにうまく熱浴を設定するか、もしくはLangevin熱浴のような局所的に働く温度制御法を用いるのが良い。Langevin熱浴は粒子ごとに独立に熱浴がつくため、たとえば空間的に離れた粒子が影響を及ぼしあうことはない。ただし確率的な力を導入するために決定論的な時間発展は失われ、かつ摩擦項の存在で運動方程式が時間反転対称ではなくなる。

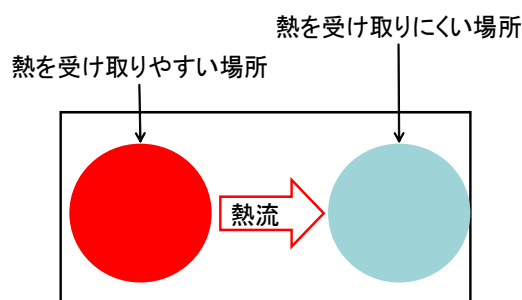


図7: 一様でない系、特に系に熱を吸収しやすい場所と吸収しづらい場所が共存する系では、うまく温度制御ができない場合がある。

4 おわりに

分子動力学法における温度制御の意味と、その実用上の注意を述べてきた。もともとハミルトンの運動方程式は、極小作用の原理から導かれている。しかし、温度を制御するという事は運動方程式を修正するという事であり、それはすなわち対応する原理を失っているということの意味する。分子動力学法は時間発展を追えるのがメリットであるが、温度制御をかけた運動方程式の時間発展の物理的な意味は必ずしも明確ではない。さらに温度制御による人為的な時間スケールも導入される場合がある。そこで、実際の数値計算では温度制御を全エネルギーの調整手段であると割り切って、温度がある程度緩和したら熱浴制御を切り、マイクロカノニカルで数値計算を行うと良い。

計算機の実力の増大と共にパッケージソフトウェアも増え、自分ではコードを書かずに分子動力学法計算を使ってできることも増えてきた。数値計算は手段であって目的ではない。しかし、自分がいったい何をやっているかよく理解していないととんでもない誤りを犯すこともあるし、そうでなくとも新しい結果が数値計算の阿ヤか新発見か区別できないのでは困る。数値計算の中身をブラックボックスにせず、自分が行っている計算がどんなアルゴリズムでどんな計算を行っているのかを常に把握するようにしておきたい。

参考文献

- [1] L. V. Woodcock, *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 257 (1971).
- [2] W. G. Hoover, A. J. C. Ladd, and B. Moran, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1818 (1982); D. J. Evans, *J. Chem. Phys.*, **78**, 3297 (1983).
- [3] S. Nosé, *Mol. Phys.* **52** 255 (1984).
- [4] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, **31**, 1695 (1985).
- [5] H. J. C. Berendsen *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3684 (1984).
- [6] S. D. Bond, B. J. Leimkuhler, and B. B. Lairdy, *J. Comput. Phys.*, **151**, 114 (1999).
- [7] M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna, *J. Chem. Phys.*, **97**, 1990 (1992)
- [8] H. Watanabe and H. Kobayashi, *Molecular Simulation*, **33**, 77 (2007).
- [9] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2635 (1992).
- [10] W. G. Hoover and B. L. Holian, *Phys. Lett. A*, **211**, 253 (1996).

[11] 渡辺宙志, 小林礼人, 日本物理学会誌 第62巻第10号, 785 (2007)

[12] H. Watanabe and H. Kobayashi, *Phys. Rev. E*, 75, 040102(R), (2007).