剛体系の分子動力学法

山内 仁喬

2021 年 7 月 17 日

本章では剛体分子に対する分子動力学シミュレーションについて解説する [?]. 分子シミュレーションではしばしば水分子やメチル基 (-CH_3) など, 水素を含む部分の原子間の距離や角度を固定する. このようなモデルを剛体回転子モデルという. 水素の伸縮運動といった速い運動を取り扱う必要がなるので数値積分の時間刻みを長く取ることができるため, 効率的なシミュレーションが可能となる.

1 空間座標と剛体座標

剛体の運動を考えるには, 剛体に固定された座標を用いるのが便利である. そこで, 空間座標と剛体座標の変換を考える. 空間座標とは空間に固定された座標系である. 剛体座標とは剛体の重心 G を座標原点とする剛体に固定された座標系である. 空間座標に対する剛体座標の配向はオイラー角 (ϕ, θ, ψ) で決めることができる. 空間座標から剛体座標への変換はこのオイラー角を用いて, 以下の手続きによって行う. ここで, 空間座標系と剛体座標系の原点 O, G は一致させるものとする.

1. 座標系 O_{xyz} を z 軸を回転軸として逆時計周りに ϕ だけ回転させる.
   回転後の座標系を $O'_{x'y'z'}$ とする.
2. 座標系 $O'_{x'y'z'}$ を x' 軸を回転軸として逆時計周りに θ だけ回転させる.
   回転後の座標系を $O''_{x''y''z''}$ とする.
3. 座標系 $O''_{x''y''z''}$ を z'' 軸を回転軸として逆時計周りに ψ だけ回転させる.
   回転後の座標系を $\tilde{O}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}$ とする.

以上の操作においてオイラー角 (ϕ, θ, ψ) の変域は

$$0 \le \phi, \psi \le 2\pi \qquad\qquad 0 \le \theta \le \pi \tag{1}$$

空間座標 $\boldsymbol{r}^{\mathrm{s}}$ から剛体座標 $\boldsymbol{r}^{\mathrm{b}}$ への変換は行列 $\boldsymbol{A}$ を用いて

$$\boldsymbol{r}^{\mathrm{b}} = \boldsymbol{A}\boldsymbol{r}^{\mathrm{s}} \tag{2}$$

$$\boldsymbol{r}^{\mathrm{s}} = \boldsymbol{A}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{r}^{\mathrm{b}} \tag{3}$$

とかける. ここで変換行列 $\boldsymbol{A}$ は

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{A(\phi,\theta,\psi)} &= \boldsymbol{R_\psi R_\theta R_\phi} \\
&= \begin{pmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \cos\psi\cos\phi - \cos\theta\sin\phi\sin\psi & \cos\psi\sin\phi + \cos\theta\cos\phi\sin\psi & \sin\psi\sin\theta \\ -\sin\psi\cos\phi - \cos\theta\sin\phi\cos\psi & -\sin\psi\sin\phi + \cos\theta\cos\phi\cos\psi & \cos\psi\sin\theta \\ \sin\theta\sin\phi & -\sin\theta\cos\phi & \cos\theta \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{4}$$

と求まる．

続いて, 剛体座標における角速度 $\tilde{\boldsymbol{\omega}}$ をオイラー角 (ϕ, θ, ψ) を用いて表す．$\dot{\phi}$ は座標系 O' の z' 軸まわり, $\dot{\theta}$ は座標系 O'' の x'' まわり, $\dot{\psi}$ は座標系 $\tilde{O}$ の $\tilde{z}$ まわりの変化であるから, 各座標系における各速度は

$$\omega'_\phi = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\phi} \end{pmatrix}, \qquad \omega''_\theta = \begin{pmatrix} \dot{\theta} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \tilde{\omega}_\psi = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\psi} \end{pmatrix} \tag{5}$$

とかける．したがって, 各座標系の角速度を剛体座標系に変換することで, 剛体座標の角速度 $\tilde{\boldsymbol{\omega}}$

$$\begin{aligned} \tilde{bm\omega} = \begin{pmatrix} \omega_{\tilde{x}} \\ \omega_{\tilde{y}} \\ \omega_{\tilde{z}} \end{pmatrix} &= \boldsymbol{R}_\psi \boldsymbol{R}_\theta \omega'_\phi + \boldsymbol{R}_\psi \omega''_\theta + \tilde{\omega}_\psi \\ &= \begin{pmatrix} \dot{\phi} \sin\theta \sin\psi + \dot{\theta} \cos\psi \\ \dot{\phi} \sin\theta \cos\psi - \dot{\theta} \sin\psi \\ \dot{\phi} \cos\theta + \dot{\psi} \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{6}$$

を得られる．これを逆に解くと

$$\dot{\theta} = \omega_{\tilde{x}} \cos\psi - \omega_{\tilde{y}} \sin\psi \tag{7}$$

$$\dot{\phi} = \frac{1}{\sin\theta} \left(\omega_{\tilde{x}} \sin\psi + \omega_{\tilde{y}} \cos\psi \right) \tag{8}$$

$$\dot{\psi} = \omega_{\tilde{z}} - \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \left(\omega_{\tilde{x}} \sin\psi + \omega_{\tilde{y}} \cos\psi \right) \tag{9}$$

を得る．

オイラー角の時間変化には $1/\sin\theta$ という特異的な項が存在する．この発散を避けるために, ここで以下のように４元数を導入する．

$$q_0 = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\phi + \psi}{2}\right) \tag{10}$$

$$q_1 = \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\phi - \psi}{2}\right) \tag{11}$$

$$q_2 = \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\phi - \psi}{2}\right) \tag{12}$$

$$q_3 = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\phi + \psi}{2}\right) \tag{13}$$

４元数には $\sum_i q_i^2 = 1$ が成り立つため自由度は３であることに注意する．
オイラー角の時間変化を 4 元数を用いて表すと,

$$\begin{aligned} \dot{\boldsymbol{q}} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \omega_{\tilde{x}} \\ \omega_{\tilde{y}} \\ \omega_{\tilde{z}} \end{pmatrix} & (14) \\ &\equiv \frac{1}{2} \boldsymbol{S}(\boldsymbol{q}) \tilde{\boldsymbol{\omega}}^{(4)} & (15) \end{aligned}$$

となる．ここで,

$$\left[\boldsymbol{S}(\boldsymbol{q}) \boldsymbol{S}^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{q}) \right]_{\alpha\beta} = |q^2| \delta_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \tag{16}$$

の関係式が成り立つ．

2　剛体の回転運動に対するハミルトニアン

剛体座標上の重心位置からの相対位置ベクトルを $\boldsymbol{d}_k$ とする．このとき, 分子の重心周りの回転の運動エネルギーは,

$$\begin{aligned} T(\boldsymbol{\omega}) &= \sum_k \frac{1}{2} m_k \dot{\boldsymbol{d}}_k^2 \\ &= \sum_k \frac{1}{2} m_k (\tilde{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{d}_k) \cdot (\tilde{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{d}_k) \\ &= \frac{1}{2}(I_{xx}\omega_{\tilde{x}}^2 + I_{xy}\omega_{\tilde{x}}\omega_{\tilde{y}} + I_{xz}\omega_{\tilde{x}}\omega_{\tilde{z}} + I_{yy}\omega_{\tilde{y}}^2 \\ &\quad + I_{yx}\omega_{\tilde{y}}\omega_{\tilde{x}} + I_{yz}\omega_{\tilde{y}}\omega_{\tilde{z}} + I_{zz}\omega_{\tilde{z}}^2 + I_{zx}\omega_{\tilde{z}}\omega_{\tilde{x}} + I_{zy}\omega_{\tilde{z}}\omega_{\tilde{y}}) \end{aligned} \tag{17}$$

と計算される．剛体座標系の座標軸を剛体の慣性主軸に一致するように選ぶと

$$T(\boldsymbol{\omega}) = \frac{1}{2}(I_{xx}\omega_{\tilde{x}}^2 + I_{yy}\omega_{\tilde{y}}^2 + I_{zz}\omega_{\tilde{z}}^2) \tag{18}$$

となる．以後, 剛体座標系の座標軸は慣性主軸に一致するように選ぶことにする．
ここで, 回転の運動エネルギーの 4 元数表示を導入する．

$$T(\boldsymbol{\omega}^{(4)}) = \frac{1}{2} I_{00}\omega_0^2 + T(\boldsymbol{\omega}) = \frac{1}{2}\boldsymbol{\omega}^{(4)\mathrm{t}} \boldsymbol{D}^{-1} \boldsymbol{\omega}^{(4)} \tag{19}$$

ただし,

$$\boldsymbol{\omega}^{(4)} \equiv (\omega_0, \omega_{\tilde{x}}, \omega_{\tilde{y}}, \omega_{\tilde{z}})^{\mathrm{t}} = 2\boldsymbol{S}^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{q})\dot{\boldsymbol{q}} \tag{20}$$

$$\boldsymbol{D} \equiv \begin{pmatrix} I_{00}^{-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & I_{xx}^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & I_{yy}^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & I_{zz}^{-1} \end{pmatrix} \tag{21}$$

で定義される．4 元数を用いた剛体の回転運動に対するラグランジアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\boldsymbol{q}, \dot{\boldsymbol{q}}) &= T(\boldsymbol{\omega}^{(4)}) - \phi(\boldsymbol{q}) \\ &= \frac{1}{2}\boldsymbol{\omega}^{(4)^{\mathrm{t}}} \boldsymbol{D}^{-1} \boldsymbol{\omega}^{(4)} - \phi(\boldsymbol{q}) \\ &= 2\left\{\boldsymbol{S}^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{q})\dot{\boldsymbol{q}}\right\}^{\mathrm{t}} \boldsymbol{D}^{-1} \left\{\boldsymbol{S}^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{q})\dot{\boldsymbol{q}}\right\} - \phi(\boldsymbol{q}) \\ &= 2\dot{\boldsymbol{q}}^{\mathrm{t}} \boldsymbol{S}(\boldsymbol{q}) \boldsymbol{D}^{-1} \boldsymbol{S}^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{q})\dot{\boldsymbol{q}} - \phi(\boldsymbol{q}) \end{aligned} \tag{22}$$

と導出される．$\boldsymbol{q}$ に共役な運動量 $\boldsymbol{p}$ は

$$\boldsymbol{p} = \frac{\partial \mathcal{L}(\boldsymbol{q}, \dot{\boldsymbol{q}})}{\partial \dot{\boldsymbol{q}}} = 4\boldsymbol{S}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{D}^{-1}\boldsymbol{S}^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{q})\dot{\boldsymbol{q}} = 2\boldsymbol{S}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{D}^{-1}\boldsymbol{\omega}^{(4)} \tag{23}$$

であることから, 剛体の回転に対するハミルトニアンは

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}) = \dot{\boldsymbol{q}} \cdot \boldsymbol{p} - \mathcal{L}(\boldsymbol{q}, \dot{\boldsymbol{q}}) \tag{24}$$

$$= \dot{\boldsymbol{q}} \cdot 4\boldsymbol{S}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{D}^{-1}\boldsymbol{S}^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{q})\dot{\boldsymbol{q}} - \left\{2\dot{\boldsymbol{q}}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{S}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{D}^{-1}\boldsymbol{S}^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{q})\dot{\boldsymbol{q}} - \phi(\boldsymbol{q})\right\} \tag{25}$$

$$= 2\dot{\boldsymbol{q}}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{S}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{D}^{-1}\boldsymbol{S}^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{q})\dot{\boldsymbol{q}} + \phi(\boldsymbol{q}) \tag{26}$$

$$= \frac{1}{8}\boldsymbol{p}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{S}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{D}\boldsymbol{S}^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{p} + \phi(\boldsymbol{q}) \tag{27}$$

と導出できる．ただし, 最後の変形には式 (23) から導かれる $\dot{\boldsymbol{q}} = \frac{1}{4}\boldsymbol{S}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{D}\boldsymbol{S}^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{p}$, $\dot{\boldsymbol{q}}^{\mathrm{t}} = \frac{1}{4}\boldsymbol{p}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{S}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{D}\boldsymbol{S}^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{q})$ を使用した．

3 剛体の回転運動の時間発展

ハミルトニアン (27) を 5 つの部分に分割する．

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}) = \sum_{k=0}^{4} h_k(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}) \tag{28}$$

ただし,

$$h_k(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}) = \begin{cases} \frac{1}{8I_k}[\boldsymbol{p}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{P}_k\boldsymbol{q}]^2, & \text{for } k=0,1,2,3 \\ \phi(\boldsymbol{q}), & \text{for } k=4 \end{cases} \tag{29}$$

$$\boldsymbol{P}_0\boldsymbol{q} = (q_0, q_1, q_2, q_3)^{\mathrm{t}} \tag{30}$$

$$\boldsymbol{P}_1\boldsymbol{q} = (-q_1, q_0, q_3, -q_2)^{\mathrm{t}} \tag{31}$$

$$\boldsymbol{P}_2\boldsymbol{q} = (-q_2, -q_3, q_0, q_1)^{\mathrm{t}} \tag{32}$$

$$\boldsymbol{P}_3\boldsymbol{q} = (-q_3, q_2, -q_1, q_0)^{\mathrm{t}} \tag{33}$$

である．ここで, 演算子 $\mathcal{D}_k$ を導入する．

$$\mathcal{D}_k = \nabla_p h_k(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}) \cdot \nabla_q - \nabla_q h_k(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}) \cdot \nabla_p \tag{34}$$

$k = 0,1,2,3$ に対して

$$\nabla_p h_k(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}) = \zeta_k \boldsymbol{P}_k \boldsymbol{q} \tag{35}$$

$$\nabla_q h_k(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}) = \begin{cases} -\zeta_k \boldsymbol{P}_k \boldsymbol{p} & \text{for } k \neq 0 \\ \zeta_k \boldsymbol{P}_k \boldsymbol{p} & \text{for } k = 0 \end{cases} \tag{36}$$

と計算される．ただし

$$\zeta_k = \frac{1}{4I_k}\boldsymbol{p}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{P}_k\boldsymbol{q} \tag{37}$$

を定義した．鈴木・トロッター展開を用いると, 時間発展演算子 $e^{\mathcal{D}\Delta t}$ は

$$e^{\mathcal{D}\Delta t} = e^{\mathcal{D}_4 \frac{\Delta t}{2}} \left[e^{\mathcal{D}_3 \frac{\delta t}{2}} e^{\mathcal{D}_2 \frac{\delta t}{2}} e^{\mathcal{D}_1 \delta t} e^{\mathcal{D}_2 \frac{\delta t}{2}} e^{\mathcal{D}_3 \frac{\delta t}{2}} \right]^n e^{\mathcal{D}_4 \frac{\Delta t}{2}} + \mathcal{O}\left((\Delta t)^3\right) \tag{38}$$

と分割できる．ここで, $\delta t = \Delta t/n$ である．演算子 $\mathcal{D}_k (k = 1,2,3)$ に対して

$$\mathcal{D}_k \zeta_k = 0 \tag{39}$$

$$\mathcal{D}_k \boldsymbol{q} = \zeta_k \boldsymbol{P}_k \boldsymbol{q} \tag{40}$$

$$\mathcal{D}_k \boldsymbol{p} = \zeta_k \boldsymbol{P}_k \boldsymbol{p} \tag{41}$$

$$\mathcal{D}_k (\boldsymbol{P}_k \boldsymbol{q}) = -\zeta_k \boldsymbol{q} \tag{42}$$

$$\mathcal{D}_k (\boldsymbol{P}_k \boldsymbol{p}) = -\zeta_k \boldsymbol{p} \tag{43}$$

の関係式が成立することを用いると, $k = 1,2,3$ に対して位相空間の時間発展は

$$e^{\mathcal{D}_k \Delta t}\boldsymbol{q} = \cos(\zeta_k \Delta t)\boldsymbol{q} + \sin(\zeta_k \Delta t)\boldsymbol{P}_k\boldsymbol{q} \tag{44}$$

$$e^{\mathcal{D}_k \Delta t}\boldsymbol{p} = \cos(\zeta_k \Delta t)\boldsymbol{p} + \sin(\zeta_k \Delta t)\boldsymbol{P}_k\boldsymbol{p} \tag{45}$$

$$\tag{46}$$

で計算されることが示される．また, $k=4$ に対する時間発展は

$$e^{\mathcal{D}_4 \Delta t}\boldsymbol{p} = \boldsymbol{p} + \boldsymbol{F}^{(4)}\Delta t \tag{47}$$

と計算される．ここで,

$$\boldsymbol{F}^{(4)} = 2\boldsymbol{S}(\boldsymbol{q})\tau^{(4)} \tag{48}$$

である．$\tau^{(4)}$ は 4 元数表示したトルクで

$$\tau^{(4)} = \left\{ \sum_k \boldsymbol{F}_k \cdot \boldsymbol{d}_k, \sum_k \boldsymbol{d}_k \times \boldsymbol{F}_k \right\} + \tau_{\mathrm{int}}^{(4)} = \{0, \tau_x, \tau_y, \tau_z\} \tag{49}$$

とかかれる．