

# Advance/OCTAの分子・粗視化動力学シミュレータCOGNAC

奥野 好成\*

## Molecular and/or Coarse-Grained Dynamics Simulator COGNAC in Advance/OCTA

Yoshishige Okuno\*

Advance/OCTA 中の計算ソルバーである分子・粗視化動力学シミュレータ COGNAC は、高機能材料設計プラットフォームの研究開発の一環として開発された汎用粗視化動力学プログラムである。粗視化動力学とは、いくつかの原子の集合体を 1 つの粒子として扱い、その粒子のダイナミクスをシミュレーションする。それにより通常の分子動力学に比較して、大きな原子数、大きな分子数、大きな重合度のシステムの長時間のダイナミクスをシミュレーションすることを可能としている。勿論、粗視化動力学だけでなく通常の分子動力学も可能である。COGNACにおいては、動力学法として一般的に用いられる各種アンサンブル、及びポテンシャル関数に加えて、ビーズースプリングモデル、散逸粒子動力学法等の粗視化シミュレーションを行う際に利用される、ポテンシャル関数、運動方程式が組み込まれている。また材料物性予測のために有用な、流動、伸張変形、あるいは固体壁などの外場、架橋反応等の化学反応などの機能を有する。さらにユーザーによるモデル、ポテンシャル関数等の拡張が容易に行えるプログラム構成を持つ。ここでは、この分子・粗視化動力学シミュレータ COGNAC についてご紹介する。

Key word: soft material, polymer, molecular dynamics, coarse-grained dynamics, polymer

### 1. COGNAC の主な機能

COGNAC[1]において計算可能な対象としては、任意の直鎖および分岐高分子鎖、低分子、単原子分子等の分子構造の集合である。初期構造作成は、非晶、結晶、半結晶ラメラ、連続体モデルによって得られた相分離構造などの初期座標を生成することが可能である。分子動力学アンサンブル[2]としては、NVE、NVT、NPH、NPT、および Lees-Edwards 境界条件[3]によるせん断流動、あるいはユニットセルの変形による非平衡分子動力学等のシミュレーションが可能である。構造緩和機能としては、分子力学による最急降下法、共役勾配法等によるエネルギー極小化を用いることができる。また、散逸粒子動力学法[4,5]の計算も可能である。ポテンシャルとしては、結合伸縮ポテンシャル、結合変角ポテンシャル、結合 2 面角ポテンシャル、非結合ポテンシャル、静電ポテンシャル、外場ポテンシャル（固体反射壁、均一電場、濃度場ポテンシャル）等を装備している。境界条件としては、周期境界条件、Lees-Edwards 境界条件、スタガード反射境界条件[6]が利用可能である。さらに、化学反応、例えば、化学結合の生成、切断、重合反応、原子種の置換等のシミュレーションが可能である。

### 2. COGNAC での計算方法

COGNAC の計算では、通常、初期構造を発生させ、構造緩和を行い、その後、種々のシミュレーションを行う。ここでは、その方法と理論を、概ね手順に沿って、説明する。

#### 2.1. 初期構造発生

COGNAC での初期構造の発生法として、Random、Helix、Crystal、Lamella がある。

\*アドバンスソフト株式会社 技術第 2 部

2<sup>nd</sup> Technical Division, AdvanceSoft Corporation

Random では、平衡結合長に基づいて、ランダムに末端粒子から座標を発生して分子鎖を伸ばしていく。この際、結合角の固定・非固定、2面角の選択（トランスーシスやトランスーゴーシュ）を制御することができる。ただし、これで発生させた初期構造は、排除体積を考慮しておらず、エネルギーの極めて高い初期構造であるので、構造緩和を行うことが必須となる。

Helix では、指定された原点から、繰り返される2面角の配列を指定して一方向に分子鎖をのばし、らせん構造を構築する。

Crystal では、格子定数、対称操作、フラクショナル座標を COGNAC 入力ファイルから読み込み、結晶構造を構築する。

Lamella では、平均場理論により予測される結晶ラメラ間の非晶部の分子構造を再現するように、結晶ラメラの初期構造を構築する。

## 2.2. 構造緩和

初期構造では、排除体積効果を考慮していないため、設定したポテンシャル関数をそのまま適用して動力学計算を行うと、極めて大きな力が作用してしまい正常に計算できない。そこで、排除体積効果があまり大きくならないように力をスケールして動力学計算を行う構造緩和法 Dynamics、若しくはエネルギー極小値を最急降下法、又は共役勾配法、又はそれらの組み合わせであるカスケード法で行う Minimize を最初に行い、構造緩和を実施する。ここで、最急降下法は、力のベクトルの方向に座標を動かし安定構造を求める単純な方法であるが、通常安定構造にはなかなか到達できない。共役勾配法は、力のベクトルとエネルギーの2次微分行列を用いて安定構造を求めるので、安定構造に短いステップで到達可能である。カスケード法は、最適化初期には最急降下法を用いて、ポテンシャル勾配が低下した時点で共役勾配法に切り替える手法である。実際の動力学計算は、通常、これらいずれかの構造緩和を行った後、開始する。

## 2.3. ポテンシャル関数

上記の構造緩和、及び、後に述べる動力学計算では、ポテンシャル関数から計算されるエネルギーや粒子にかかる力を計算して行う。その系のポテンシャルエネルギーや個々の粒子に作用する力は、下式の相互作用ポテンシャル  $U_{\text{pot}}$  から計算される。

$$U_{\text{pot}} = U_{\text{bond}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{torsion}} + U_{\text{nonbond}} + U_{\text{coulomb}} + U_{\text{external}} \quad (1)$$

ここで、 $U_{\text{bond}}$  は結合伸縮ポテンシャル、 $U_{\text{angle}}$  は結合変角ポテンシャル、 $U_{\text{torsion}}$  は結合2面角ポテンシャル、 $U_{\text{nonbond}}$  は非結合相互作用、 $U_{\text{coulomb}}$  は静電相互作用、 $U_{\text{external}}$  は、外場によるポテンシャルである。

### 2.3.1. 結合伸縮ポテンシャル

結合伸縮ポテンシャルとしては、以下のポテンシャルを用いることができる。

#### ①調和ポテンシャル

$$U_{\text{bond}}(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (2)$$

ここで、 $r$  は結合距離、 $r_0$  は平衡結合距離、 $k$  はバネ定数である。

#### ②FENE+LJ ポテンシャル

FENE[6]はビーズスプリングモデルに特有の非線形ポテンシャルで、下式で示される。

$$U_{\text{bond}}(r) = U_{\text{FENE}}(r) + U_{\text{LJ}}(r) \quad (3)$$

ここで、

$$U_{\text{FENE}}(r)$$

$$= \begin{cases} -\frac{1}{2}kR_0^2 \ln \left[ 1 - \left( \frac{r}{R_0} \right)^2 \right], & r < R_0 \\ \infty, & r \geq R_0 \end{cases} \quad (4)$$

$$U_{\text{LJ}}(r)$$

$$= \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & r < 2^{1/6}\sigma \\ 0, & r \geq 2^{1/6}\sigma \end{cases} \quad (5)$$

であり、 $r_0$  は固定拡張距離、 $\epsilon$  は相互作用エネルギー、 $\sigma$  はレナードジョーンズ直径である。

#### ③Gaussian ポテンシャル

$$U_{\text{bond}}(r) = \frac{3k_B T r^2}{2r_0^2} \quad (6)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度で

ある。

#### ④Morese ポテンシャル

分子内結合の非調和性を表すポテンシャルで、下式で示される。

$$U_{\text{bond}}(r) = A[\exp\{-B(r - r_0)\} - 1]^2 \quad (7)$$

ここで、A,B は、定数である。

#### ⑤結合多項式

$$U_{\text{bond}}(r) = \sum_{n=0}^{M-1} A_n r^n \quad (8)$$

ここで、M-1 は多項式のオーダーであり、  $A_n$  は定数である。

#### ⑥Table ポテンシャル

結合長  $r$  あるいは  $r$  と温度  $T$  の組み合わせを変量とするエネルギー値  $U_{\text{bond}}$  のテーブルデータにより、任意の結合長と NVT アンサンブルなどにおいて設定した温度におけるエネルギーと力を内挿して計算することができる。

#### ⑦DPD ポテンシャル[4,5]

$$U_{\text{bond}}(r) = \frac{1}{2} Cr^2 \quad (9)$$

ここで、C はバネ定数である。

### 2.3.2. 結合変角ポテンシャル

結合変角ポテンシャルとしては、以下のものを用いることができる。

#### ①変角調和ポテンシャル 1

$$U_{\text{angle}}(\theta) = \frac{1}{2} k(\theta - \theta_0)^2 \quad (10)$$

ここで、 $\theta$  は結合角、  $\theta_0$  は平衡結合角である。

#### ②変角調和ポテンシャル 2

$$U_{\text{angle}}(\theta) = k\{1 - \cos(\theta - \theta_0)\}^2 \quad (11)$$

#### ③余弦調和ポテンシャル

$$U_{\text{angle}}(\theta) = k\{\cos \theta - \cos \theta_0\}^2 \quad (12)$$

#### ④変角多項式

$$U_{\text{angle}}(\theta) = \sum_{n=0}^{N-1} A_n \theta^n \quad (13)$$

#### ⑤Table ポテンシャル

結合角  $\theta$  の場合、  $\cos \theta$  、あるいは  $\cos \theta$  と温度  $T$  の組み合わせを変量とするエネルギー値  $U_{\text{angle}}$  のテーブルデータにより、任意の結合角と NVT アンサ

ンブルなどにおいて設定した温度におけるエネルギーと力を内挿して計算することができる。結合 2 面角ポテンシャルとしては、以下のものがある。

#### ①余弦多項式

$$U_{\text{torsion}}(\phi) = k \sum_{n=0}^{N-1} A_n \cos^n \phi \quad (14)$$

ここで、  $\phi$  は結合 2 面体角である。

#### ②Amber ポテンシャル[7]

$$U_{\text{torsion}}(\phi) = \frac{V_n}{2N_{\text{torsion}}} \{1 + \cos(n\phi - \gamma)\} \quad (15)$$

ここで、  $V_n$  は障壁の大きさ、  $N_{\text{torsion}}$  は結合周りの 2 面対角の数、  $n$  は周期性で例えば 180 度で一周期であれば  $n=2$ 、  $\gamma$  は位相角で、 0 度のポテンシャルが最大であれば位相角  $\gamma$  は 0 である。

#### ③Dreiding ポテンシャル[8]

$$U_{\text{torsion}}(\phi) = \frac{V}{2} \{1 - \cos(n\phi - \phi_0)\} \quad (16)$$

ここで、  $V$  は障壁の大きさ、  $\phi_0$  は平衡 2 面対角である。

#### ④Table ポテンシャル

結合 2 面角  $\phi$  の場合  $\cos \phi$  あるいは  $\cos \phi$  と温度  $T$  の組み合わせを変量とするエネルギー値  $U_{\text{torsion}}$  のテーブルデータにより、任意の結合 2 面角と NVT アンサンブルなどにおいて設定した温度におけるエネルギーと力を内挿して計算することができる。

### 2.3.3. 非結合相互作用ポテンシャル

非結合相互作用ポテンシャルは、相互作用点間のポテンシャルを計算する。相互作用点は通常粒子点と同じであるが、複数の粒子点により相互作用点を定義することも可能である。非結合相互作用ポテンシャルとしては以下のものがある。

#### ①レナードジョーンズポテンシャル

$$U_{\text{nonbond}}(r)$$

$$= \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right] + U_{\text{cutoff}} & r < r_c \\ 0, & r \geq r_c \end{cases} \quad (17)$$

ここで、  $r_c$  はカットオフ距離であり、  $U_{\text{cutoff}}$  はカットオフ距離での補正項であり、 Tail correction を

行わない場合は、カットオフ距離で  $U_{\text{nonbond}} = 0$  になるようシフトさせる。また、Tail correction を行う場合は  $U_{\text{cutoff}}$  の項は加算されない。

Tail correction 機能では、非結合間ペアポテンシャルの計算において、一般的にカットオフ距離  $r_{\text{cutoff}}$  を設定し、 $r_{\text{cutoff}}$  以上の距離のポテンシャルは計算しない。このカットオフにより、無視されたエネルギーと力を補正するために Tail correction が行われる。エネルギーに関しては、補正のあるなしで Dynamics に影響は与えないが、特に定圧条件でシミュレーションを行う場合、力の補正は重要である。具体的な Tail correction の方法としては、 $r_{\text{cutoff}}$  より長い距離の動径分布関数  $g(r) \approx 1$  と仮定して下式で示すようにポテンシャルを解析的に積分してカットオフ距離以遠のペアからのエネルギーを補正する。

$$U_{\text{corr}} = 2\pi N\rho \int_{r_{\text{cutoff}}}^{\infty} r^2 U(r) dr \quad (18)$$

力に関して、力のベクトルそのものは等方性の仮定によりゼロとなるので、下式により圧力の補正を行う。

$$P_{\text{corr}} = \frac{2}{3}\pi N\rho \int_{r_{\text{cutoff}}}^{\infty} r^2 \frac{dU(r)}{dr} dr \quad (19)$$

Lennard-Jones ポテンシャルのみで Tail correction が利用できる。

### ②Gay-Berne ポテンシャル[9,10]

2 粒子周辺を楕円球としてモデル化して、楕円球同士の相互作用として計算するためのポテンシャルで、下式で示される。

$$\begin{aligned} U_{\text{nonbond}}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, r_{ij}) &= 4\epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) \left[ \left( \frac{\sigma_0}{r - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) + \sigma_0} \right)^{12} \right. \\ &\quad \left. - \left( \frac{\sigma_0}{r - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) + \sigma_0} \right)^6 \right] \end{aligned} \quad (20)$$

$$\sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij})$$

$$= \sigma_0 \left[ 1 \right]$$

$$\begin{aligned} &- \frac{\chi}{2} \left\{ \frac{(\alpha(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_i) + \alpha^{-1}(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_j))^2}{1 + \chi(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(\alpha(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_i) + \alpha^{-1}(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_j))^2}{1 - \chi(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right\}^{-1/2} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\sigma_0 = \sqrt{d_i^2 + d_j^2} \quad (22)$$

$$\chi = \left[ \frac{(l_i^2 - d_i^2)(l_j^2 - d_j^2)}{(l_i^2 + d_i^2)(l_j^2 + d_j^2)} \right]^{1/2} \quad (23)$$

$$\alpha^2 = \left[ \frac{(l_i^2 - d_i^2)(l_j^2 + d_j^2)}{(l_i^2 - d_j^2)(l_j^2 + d_i^2)} \right]^{1/2} \quad (24)$$

$$\epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) = \epsilon_0 \epsilon_1(\hat{u}_i, \hat{u}_j)^v \epsilon_2(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij})^u \quad (25)$$

$$\epsilon_1(\hat{u}_i, \hat{u}_j) = [1 - \chi^2(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)^2]^{-1/2} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_2(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) \\ = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &- \frac{\chi'}{2} \left\{ \frac{(\alpha'(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_i) + \alpha'^{-1}(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_j))^2}{1 + \chi'(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(\alpha'(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_i) + \alpha'^{-1}(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_j))^2}{1 - \chi'(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right\}^{-1/2} \end{aligned} \quad (27)$$

$$\chi' = \frac{k'^{1/\mu} - 1}{k'^{1/\mu} + 1} \quad (28)$$

なお、 $U_{\text{cutoff}}$  の項を自動的に加算し、カットオフ距離で  $U_{\text{nonbond}} = 0$  になるようにシフトしており、Tail correction の機能は無い。また、 $\sigma_0$  はインプットされる値を用い、 $d_i$ 、 $d_j$  からは計算されないようになっている。

### ③Gay-Berne レナードジョーンズポテンシャル[10]

2 粒子周辺を楕円球としてモデル化して、他方は 1 粒子の球としてモデル化して、楕円球と球との相互作用として計算するポテンシャルで、下式で示される。

$$U_{\text{nonbond}}(\hat{u}_j, r_{ij}) = 4\epsilon(\hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) \left[ \left( \frac{\sigma_0}{r - \sigma(\hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) + \sigma_0} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_0}{r - \sigma(\hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) + \sigma_0} \right)^6 \right] \quad (29)$$

$$\sigma(\hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) = \sigma_0 \left[ 1 - \chi \alpha^{-2} (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_j)^2 \right]^{-1/2} \quad (30)$$

$$\epsilon(\hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) = \epsilon_0 \epsilon_2 (\hat{u}_j, \hat{r}_{ij})^\mu \quad (31)$$

$$\epsilon_2(\hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) = 1 - \chi' \alpha'^{-2} (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_j)^2 \quad (32)$$

$$\sigma_0 = \sqrt{d_i^2 + d_j^2} \quad (33)$$

$$\frac{\chi}{\alpha^2} = \frac{l_j^2 - d_j^2}{l_j^2 + d_j^2} \quad (34)$$

$$\chi' \alpha' = 1 - k'^{1/\mu} \quad (35)$$

なお、COGNAC の Gay-Berne - Lennard-Jones pairにおいて、実際の計算は  $\alpha = \alpha' = 1.0$  で行うようになっている。また、Ucutoff の項を自動的に加算し、カットオフ距離で Unonbond= 0 になるようにシフトしており、Tail correction の機能は無い。また、 $\sigma_0$  はインプットされる値を用い、 $d_i$ 、 $d_j$  からは計算されないようになっている。

##### ⑤DPD ペアポテンシャル

$$U_{\text{nonbond}}(r) = \begin{cases} \frac{1}{2} a (1 - r/r_c)^2 & r < r_c \\ 0, & r \geq r_c \end{cases} \quad (36)$$

ここで、 $a$  は粒子間の最大反発力である。

#### 2.3.4. 外場ポテンシャル

外場ポテンシャルとしては、以下のものがある。

##### ①レナードジョーンズ原子型ポテンシャル

固体壁として壁面の正方格子上にレナードジョーンズポテンシャルを持つ点を置き、相互作用を計算する方法である。壁面と平行方向の力が作用されるので壁のずり等のシミュレーションを行うことができる。

##### ②レナードジョーンズ型フラットポテンシャル

$$U_{\text{ext}}(r) = 4\pi \rho_{\text{wall}} \epsilon_{\text{wall}} \left[ \frac{1}{5} \left( \frac{\sigma_{\text{wall}}}{r} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{\text{wall}}}{r} \right)^4 \right] + U_{\text{cutoff}} \quad (37)$$

ここで、 $\sigma_{\text{wall}}$  はレナードジョーンズ半径、 $\epsilon_{\text{wall}}$  はレナードジョーンズエネルギー、 $\rho_{\text{wall}}$  は壁面の粒子密度である。

##### ③Density biased potential [11]

連続体モデルにより求めた規則格子点上のセグメント種の体積分率の結果を読み込んで、下式に示すように、設定した  $\chi$  パラメータに応じたポテンシャル  $U_{\text{ext}}(r)$  を外場として与えることができる。

$$U_{\text{ext}}(\mathbf{r}_m) = k_B T \sum_n \chi_{mn} \phi_n(\mathbf{r}_m) \quad (38)$$

ここで、 $\chi_{mn}$  は、セグメント  $m$  と  $n$  の間の  $\chi$  パラメータであり、 $\phi_n(r)$  は位置  $r$  でのセグメント  $n$  の体積分率である。

以下に記す濃度場データを読み込むいくつかのポテンシャルを含めて、COGNAC において出力する Grid Density のデータも同様に読み込めるようになっている。たとえば、DPD により求めた濃度場を読み込み、ビーズースプリングモデルなど他のモデルにおいて用いるというようなことが可能になっている。

##### ④Lennard Jones type density oriented potential

連続体モデルにより求めた規則格子点上のセグメント種の体積分率に従った、外場を作成させる。ポテンシャル関数としては、下式に示すように、Lennard Jones ポテンシャルに類似した表式を取り、読み込んだ濃度場から内挿により求めた粒子の座標  $r$  上の濃度  $\phi(r)$  を、距離と関連付けている。

$$U_{\text{ext}}(r)$$

$$= \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma_0}{(1 - \phi(r))L} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_0}{(1 - \phi(r))L} \right)^6 \right], & 0 < \phi(r) < 1.0 \\ 0, & \phi(r) \leq 0, \end{cases} \quad (39)$$

ここで  $L$  は格子間隔である。

##### ⑤Reciprocal power type density oriented potential

連続体モデルにより求めた規則格子点上のセグメント種の体積分率に従った、外場を作成せる。

ポテンシャル関数としては、下式に示すような表式をとり、斥力のみを作用させる。

$$U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{k}{L^n(1-\phi(\mathbf{r}))^n}, & 0 < \phi(\mathbf{r}) < 1.0 \\ 0, & \phi(\mathbf{r}) \leq 0, \end{cases} \quad (40)$$

#### ⑥Total density constrain

下式に示すような、粒子の座標から求めた、規則格子点上の全粒子種の体積分率に係数をかけたポテンシャルを外場として与える。

$$U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = k\phi(\mathbf{r}) \quad (41)$$

ここで、規則格子点上の体積分率は後述する説明する方法で計算し、そこで得られた規則格子点上の体積分率  $\phi$  を元にして、Density biased potential と同様に  $\phi(\mathbf{r})$  を求めておけばよい。

#### ⑦External angle potential

空間領域を指定して、その領域に存在する結合角にのみ cosine harmonic type の結合変角ポテンシャルを作用させる。部分的に配向した構造（結晶ラメラなど）を作成する際に利用できる。

#### ⑧External torsion potential

空間領域を指定して、その領域に存在する結合 2 面角にのみ cosine polynomial type の結合 2 面角ポテンシャルを作用させる。部分的に配向した構造（結晶ラメラなど）を作成する際に利用できる。

#### ⑨Homogeneous field

3 次元ベクトルで与えられる一様な外場  $\mathbf{V}$  を Interaction site に作用させることができる。

$$U_{\text{ext}} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{r} \quad (42)$$

$$\frac{dU_{\text{ext}}}{d\mathbf{r}} = \mathbf{V} \quad (43)$$

例えば、電場の影響等を考慮する場合に用いることができる。

#### ⑩External velocity field

速度場を、下式で示される SLLOD アルゴリズム[12]により、粒子に作用させる。

$$\mathbf{q}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \mathbf{q}_i \cdot \nabla \mathbf{u} \quad (44)$$

$$\mathbf{q}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \mathbf{q}_i \cdot \nabla \mathbf{u} \quad (45)$$

ここで  $\mathbf{u}$  は流れ場の速度である。この場合、流れ場

を計算する際に用いた境界条件（例えば、Lees-Edwards や固体壁等）に対応する境界条件を COGNAC の入力においても指定することが必須である。

#### 2.3.5. 静電相互作用ポテンシャル

静電相互作用ポテンシャルとしては、相互作用点間の点電荷一点電荷間或いは双極子一双極子間の静電相互作用ポテンシャルを計算する方法として、以下のものがある。なお、静電相互作用を計算するサイトとして、相互作用点と同様に粒子とは別に定義する。そのサイトを”Electrostatic Site”と呼び、点電荷の場合は 1 つの粒子、双極子の場合は 2 つの粒子により定義される。

##### ①エワルド[2]法

エワルド法による点電荷間静電相互作用の計算を行う。エワルド法は、周期境界条件を利用して、無限遠のクーロン相互作用まで取り込む手法である。ただし、計算には時間を要する。

エワルドパラメータの自動設定を行うことも可能である。エワルド法の波数空間におけるパラメータ設定を自動にした場合、以下の式を用いて値が設定されるようになっている。

$$\alpha = \sqrt{\pi} \times \left( \frac{5.5N}{V^2} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (46)$$

$$n_{n,k,l} = \frac{(2\alpha\sqrt{11.5} \times L_{a,b,c})}{2\pi} \quad (47)$$

ここで、 $V$  は系の体積、 $L_{a,b,c}$  は各々のベクトルの単位セルの長さである。

##### ②Reaction Field[13-15]法

双極子および点電荷間の静電相互作用の計算において Reaction field 法による長距離の補正を行う。

##### ③カットオフ法

通常の非結合間相互作用と同様、カットオフ距離を設定し、それより遠い相互作用は計算しない。ただし、静電相互作用は長距離相互作用なので、単純なカットオフでは精度を保てないケースがある。そのため、極力カットオフ距離を長くとることが要求される。

##### ④Field electrostatic[16]

DPD に付加して静電相互作用を計算する方法である。粒子の持つ電荷より格子点上に電荷を割り振り、ポアソン方程式を解くことにより電場を計算する。

## 2.4. 分子・粗視化動力学法

### 2.4.1. 時間発展アルゴリズム

動力学法は、粒子の運動をニュートンの運動方程式により数値的に解く手法である。

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (48)$$

COGNAC の分子・粗視化動力学部分に用いられている時間発展アルゴリズムは速度ベルレ法[2]である。一般的な分子動力学の時間発展の方法はいくつもあるが、分子・粗視化分子動力学に要求されるハミルトニアン保存の精度、タイムステップの変化による安定性などを考慮して COGNAC ではこのアルゴリズムを採用している。

速度ベルレにおいて、 $i$  番目の粒子の座標  $r_i$  及び速度  $v_i$  の時間発展は下式で記述される。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2 \mathbf{f}_i(t)}{2m_i} \quad (49)$$

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t \mathbf{f}_i(t)}{2m_i} \quad (50)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\Delta t \mathbf{a}_i(t + \Delta t)}{2m_i} \quad (51)$$

ここで、 $t$  は時間、 $\Delta t$  は時間ステップ、 $f_i$  は  $i$  番目の粒子にかかる力、 $m_i$  は  $i$  番目の粒子の質量である。

### 2.4.2. 温度と圧力の計算

分子・粗視化動力学シミュレーションにおいて、システムの温度および圧力テンソルは下式によつて計算される。

$$T = \frac{1}{(3N - N_c)k_B} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \quad (52)$$

ここで  $N$  は粒子数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $p_i$ 、 $m_i$  は各々、粒子  $i$  の運動量と質量であり、 $N_c$  は拘束される自由度の数である（3 次元周期境界条件の場合には  $N_c = 3$  である）。

また、システムの圧力テンソルは下式によって計算される（周期境界条件或いはスタガード反射境界条件を用いる場合）。

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \left( \sum_{i=0}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{f}_{ij} \right) \quad (53)$$

ここで、 $V$  はシステムの体積、 $f_{ij}$  は原子  $j$  が原子  $i$  に及ぼす力である。括弧内第 1 項は粒子運動による項であり、第 2 項は粒子間相互作用による修正項である。

### 2.4.3. アンサンブル

アンサンブルとしては、マイクロカノニカルアンサンブル (NVE)、温度制御法 (NTV)、圧力制御法 (NPH)、温度圧力制御法 (NPT) が可能である。

#### ①NVE アンサンブル

マイクロカノニカルアンサンブルでは、ポテンシャルエネルギーと運動エネルギー  $K:E$  の和で定義される全エネルギーが一定に保たれる。

#### ②NTV アンサンブル

温度制御法として、温度スケーリング法、Nose-Hoover 法、Loose-Coupling 法、Kremer-Grest 法を用いることができる。

温度スケーリング法では、NVE を指定した上で下式による温度スケールにより温度を制御することが可能で、この場合、結果的には、NVT アンサンブルになる。

$$\left(\frac{v_{\text{new}}}{v_{\text{old}}}\right)^2 = \frac{T_{\text{target}}}{T_{\text{system}}} \quad (54)$$

ここで、 $v_{\text{new}}$  はスケール後の速度、 $v_{\text{old}}$  はスケール前の速度、 $T_{\text{target}}$  は目標温度であり、 $T_{\text{system}}$  はスケール前の温度である。

Nose-Hoover 法[17]では、仮想質量  $Q$  を与えて下式に従い、温度制御を行う。

$$\frac{\Delta \mathbf{q}_i}{\Delta t} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (55)$$

$$\frac{\Delta \mathbf{p}_i}{\Delta t} = -\frac{\Delta U}{\Delta \mathbf{q}_i} - \zeta \mathbf{p}_i \quad (56)$$

$$\frac{\Delta \zeta}{\Delta t} = \frac{\sum \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} - g k_B T_{\text{target}}}{Q} \quad (57)$$

ここで、 $q$  は粒子の座標であり、 $g$  は系の自由度であり、 $Q$  は、仮想質量である。

Loose-Coupling 法[18]では下式の  $\lambda$  により速度をスケールすることで、温度を制御する。

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left( \frac{T_{\text{target}}}{T} - 1.0 \right) \right]^{1/2} \quad (58)$$

ここで、 $\tau$  は特性緩和時間である。基本的考え方には温度スケーリング法と同じであるが、瞬間的な温度スケーリングではなく、特性緩和時間の時間オーダーで温度を制御する手法である。

Kremer-Grest 法[19]では、ランジュバン動力学を用いた、摩擦係数とランダム力により温度制御を行う。

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i - m_i \Gamma \frac{dr_i}{dt} + W_i(t) \quad (59)$$

ここで、 $F_i$  は  $i$  番目の粒子にかかる力、 $\Gamma$  は摩擦係数、 $W_i(t)$  は次式で定義される Gaussian white noise である。

$$\langle W_i(t) W_j(t') \rangle = 2k_B T m_i \Gamma \Delta_{ij} I \Delta(t - t') \quad (60)$$

溶媒のブラウン運動的影響を間接的に考慮するのに適している。また、ビーズスプリングモデルの場合に用いる。

#### NPH アンサンブル

压力制御法として、Andersen 法[20]、Parrinello-Rahman 法[21]、Loose-Coupling 法[22] のアルゴリズムを有する。

Andersen 法では、拡張ハミルトニアン法による圧力制御を行うもので、Lagrangian L は次式で表される

$$L = K + K_v - V - V_v \quad (61)$$

ここで、 $K$  は系の運動エネルギー、 $K_v$  は付加変数の運動エネルギー、 $V$  は系のポテンシャルエネルギー、 $V_v$  は付加変数のポテンシャルエネルギーである。 $K_v$  と  $V_v$  は下式で定義される。

$$K_v = \frac{1}{2} Q \dot{V}^2 \quad (62)$$

$$V_v = P_{\text{target}} V \quad (63)$$

ここで、 $Q$  はセルの質量、 $P_{\text{target}}$  は目標圧力である。この Lagrangian から下式の運動方程式が得られる。

$$\ddot{s} = \frac{\mathbf{f}}{m V^{1/3}} - \frac{2s\dot{V}}{3V} \quad (64)$$

$$\ddot{V} = \frac{P - P_{\text{target}}}{Q} \quad (65)$$

ここで、 $s$  はスケールされた座標であり、下式の関係を有する。

$$\mathbf{r} = V^{1/3} \mathbf{s} \quad (66)$$

$$\mathbf{v} = V^{1/3} \dot{\mathbf{s}} \quad (67)$$

即ち、セルを等方的に拡大・縮小することで圧力制御を行う手法である。

Parrinello-Rahman 法では、Andersen アルゴリズムを拡張して、圧力テンソルの個々の成分を制御する。従って、ユニットセルの異方的な変形が可能であることに特徴を有する。Lagrangian L は Andersen アルゴリズムと同様であるが、 $K_v$  と  $V_v$  は下式で置き換えられる。

$$K_v = \frac{1}{2} Q \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \dot{\mathbf{H}}_{\alpha\beta}^2 \quad (68)$$

$$V_v = P_{\text{target}} V \quad (69)$$

ここで、 $H$  は変換行列であり、ユニットセルの各々の軸のベクトル  $h_{\alpha}$  と下式の関係がある。

$$\mathbf{H} = (\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2, \mathbf{h}_3) \quad (70)$$

そうすると、運動方程式は下式のようになる。

$$\ddot{\mathbf{s}} = \frac{\mathbf{H}^{-1} \mathbf{f}}{m} - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}} \quad (71)$$

$$\mathbf{H} = \frac{(\mathbf{P} - \mathbf{1} P_{\text{target}}) \mathbf{V} (\mathbf{H}^{-1})^T}{Q} \quad (72)$$

ここで、 $P$  は圧力テンソルであり、

$$\mathbf{r} = \mathbf{H} \mathbf{s} \quad (73)$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{H}^T \mathbf{H} \quad (74)$$

である。

ユニットセル角度を固定する場合は、 $s$  の非対角成分を強制的にゼロにして計算するが、ハミルトニアンが保存されない可能性がある。

Loose-Coupling 法では、圧力テンソルの個々の成分を制御する。従って、Parrinello-Rahman と同様にユニットセルの異方的な変形が可能である。等方的制御の場合は、下式の  $m$  により、粒子座標とユニットセルサイズをスケールする。

$$\mu = \left( 1 + \frac{\Delta t}{\tau_p} \beta (P - P_{target}) \right)^{1/3} \quad (75)$$

ここで、 $\tau_p$  は特性緩和時間である。非等方制御の場合は、下式に従い変換行列  $H$  の時間発展を求め、原子座標をスケールする。

$$\dot{H} = \frac{P - P_{target}}{m} \quad (76)$$

ユニットセルを固定する場合は、 $H$  の非対角項を強制的に零にして計算する。

#### ④NPT アンサンブル

温度-圧力制御法(NPT アンサンブル)では、前述の NPT、NPH のいくつかの組み合わせのアルゴリズムを利用する。即ち、Andersen 拡張ハミルトニアン法による圧力制御+ Nose-Hoover 法による温度制御、Andersen 拡張ハミルトニアン法による圧力制御+ Kremer-Grest 法による温度制御、Parrinello-Rahman 拡張ハミルトニアン法による圧力制御+ Nose-Hoover 法による温度制御、Parrinello-Rahman 拡張ハミルトニアン法による圧力制御+ Langevin dynamic による温度制御、Loose-Coupling 法による圧力、温度制御が利用可能である。

#### 2.4.4. 非平衡ダイナミクス

非平衡ダイナミクスにおける、流動、変形などのシミュレーションを行う方法として、Lees-Edwards 境界条件によるせん断流動法と外圧或いはセルの動的変形法がある。

Lees-Edwards 境界条件によるせん断流動法では、NVE 或いは Langevin dynamics において、Lees-Edwards 境界条件を用いてせん断流動を与えることができる。NVE+温度スケールあるいは Langevin dynamics により流動下において温度制御を行うことや、SLLOD+拘束法による温度制御も可能である。一定速度のせん断流動を与える場合の SLLOD の運動方程式は下式のようになる。

$$\dot{r}_{ix} = p_{ix}/m_i + \dot{\gamma} r_{iy} \quad (77)$$

$$\dot{r}_{iy} = p_{iy}/m_i \quad (78)$$

$$\dot{r}_{iz} = p_{iz}/m_i \quad (79)$$

$$\dot{p}_{ix} = f_{ix} - \dot{\gamma} p_{iy} \quad (80)$$

$$\dot{p}_{iy} = f_{iy} \quad (81)$$

$$\dot{p}_{iz} = f_{iz} \quad (82)$$

ここで、 $r_{ia}$ 、 $p_{ia}$ 、 $f_{ia}$  は、それぞれ、 $i$  番目の粒子の座標、運動量、 $i$  番目の粒子にかかる力の  $a$  成分である。なお、せん断流動の分だけセルのレプリカの位置をずらして行う。

拘束法による温度制御は下式を満たすようにする。

$$\frac{d^2 p_x}{dt^2} = \frac{d^2 p_y}{dt^2} = \frac{d^2 p_z}{dt^2} = 0 \quad (83)$$

$$p_\alpha = \sum_i p_{ia} \quad (84)$$

従って、下式を解くことになる。

$$\dot{p}_{ix} = f_{ix} - \dot{\gamma} p_{iy} - \zeta_x p_{ix} \quad (85)$$

$$\dot{p}_{iy} = f_{iy} - \zeta_y p_{iy} \quad (86)$$

$$\dot{p}_{iz} = f_{iz} - \zeta_z p_{iz} \quad (87)$$

$$\zeta_x = \frac{\sum_i (f_{ix} - \dot{\gamma} p_{iy}) p_{ix}}{\sum_i p_{ix}^2} \quad (88)$$

$$\zeta_y = \frac{\sum_i f_{iy} p_{iy}}{\sum_i p_{iy}^2} \quad (89)$$

$$\zeta_z = \frac{\sum_i f_{iz} p_{iz}}{\sum_i p_{iz}^2} \quad (90)$$

また、温度制御に加えて応力の制御を行うことも可能である。方法としては Loose-Coupling 法により法線方向の応力を制御する。すなわち  $\gamma_{yx}$  の場合、 $z$  方向の応力を制御するためユニットセル  $c$  軸のみ変化する。

外圧あるいはセルの動的変形法では、通常のアンサンブルによるシミュレーションの過程で、外圧あるいはユニットセルを動的に変形させることにより、非平衡状態のダイナミクスをシミュレートする。外圧を与えたシミュレーションでは、Parrinello-Rahman 或いは Loose-Coupling による圧力制御を行うアンサンブルを選択し、等方的な圧力を加えて、外圧に対応する応力テンソルを与えると外圧に応じてユニットセルが変形していき非平衡状態のシミュレーションを行うことができる。ユニットセルの変形を伴ったシミュレーションでは、通常の分子動力学 シミュレーションの過程で、ユニットセルを一定のタイムステップ毎に変形させる。このユニ

ットセルの変形の際同時に全原子の座標をユニットセルの変形に対応させてアフィン変形をおこなう。この変形間隔はあまり長く取りすぎると一時の変形量が大きくなりすぎシミュレーションが不安定になる。逆に短いとユニットセルサイズのリセットなどのための計算時間が多くかかるので、経験的に最適間隔を決めてやる必要がある。また、変形の方法としては、変位テンソルを与える方法、あるいは単純な伸張変形を与える方法などがある。本手法により、応力一歪み解析が可能である。

#### 2.4.5. 拘束法

拘束法としては、RATTLE 法[2]による結合長及び結合角を拘束する機能がある。特に、分子内振動を考慮すると時間ステップを細かくしないとエネルギー保存が成り立たなくなってしまい、計算負荷が大きくなってしまうが、分子内振動を拘束することで、計算に負荷を大幅に減らすことが可能である。また、拘束粒子法による任意の原子の運動もある。実際のシミュレーションにおいて、指定した粒子の力を強制的にゼロにし、同時に一定の速度を与えて時間発展を計算する。この場合、ポテンシャルエネルギー及びペアポテンシャルの場合、ペアの粒子にかかる力はゼロにしない。この場合、ハミルトニアンは保存されない可能性がある。

#### 2.4.6. Energy Flow の計算

分子動力学シミュレーションの過程におけるエネルギーの出入りを計算することが可能である。ただし、計算が可能なのは NVE+温度スケールの場合のみである。また、非平衡分子動力学を行った場合の吸発熱量の見積もりを行うことは可能である。

計算の方法としては、温度スケールを行った際、スケール前後の温度  $T_{\text{system}}$ 、 $T_{\text{target}}$  から、下式で求められるエネルギーの出入りをスケールした回数積算して、発熱量の区間積算量と全積算量を求めることができる。

$$E_{\text{flow}} = \frac{1}{2} N k_B (T_{\text{system}} - T_{\text{target}}) \quad (91)$$

## 2.5. 散逸粒子動力学法

散逸粒子動力学法は、粒子を原子分子の集合体として取り扱う手法であり、コロイド分散系の多体流体力学的な相互作用を考慮したシミュレーション法として有望な方法である。散逸粒子動力学法においても、粒子  $i$  の運動は Newton の運動方程式により記述される。

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (92)$$

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i \quad (93)$$

粒子に作用する力  $\mathbf{f}_i$  は以下のように 3 項よりなる。

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R) \quad (94)$$

ここで、 $\mathbf{F}_{ij}^C$  は通常の粒子間相互作用、 $\mathbf{F}_{ij}^D$  と  $\mathbf{F}_{ij}^R$  は下式で表される散逸項とランダム力である。

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma \omega^D(\mathbf{r}_{ij}) (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (95)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma \omega^R \theta_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (96)$$

$\theta_{ij}(t)$  は、下式を満たす、ランダムノイズである。

$$\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0 \quad (97)$$

$$\langle \theta_{ij}(t) \theta_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \delta(t - t') \quad (98)$$

その他の変数の関係は Groot らの論文[4]に基づき、以下のように決められる。

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = \begin{cases} (1 - r/r_c)^2 & (r < r_c) \\ 0 & (r \geq r_c) \end{cases} \quad (99)$$

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (100)$$

DPD における時間積分は、2.45-2.48 式に示すように velocity Verlet を修正した形式をとる[4]。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2 \mathbf{f}_i(t)}{2m_i} \quad (101)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\lambda \Delta t \mathbf{a}_i(t)}{m_i} \quad (102)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\Delta t \mathbf{a}_i(t + \Delta t) \quad (103)$$

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}\Delta t \mathbf{a}_i(t) \quad (104)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\Delta t \mathbf{a}_i(t + \Delta t) \quad (105)$$

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}\Delta t \mathbf{a}_i(t) \quad (106)$$

## 2.6. 境界条件

シミュレーションを行う際の境界条件として、2次元および3次元周期境界条件（立方体セル、直方体セル、斜方セルに対応）、せん断流動を与える場合の境界条件である Lees-Edwards 境界条件[3]、反射境界条件[23]であるスタガード反射境界条件のいずれかを用いることができる。なお、周期境界条件に基づいた化学結合では定義されている結合、結合角、結合2面角を、与えられた周期境界条件に基づいて、最短の距離になるイメージの粒子間から計算する機能を持つ。無限長鎖のモデリング等に用いる。

スタガード反射境界条件と違い、通常の反射境界条件では、ユニットセルから出た原子は境界面に對称な位置にイメージを持つ。高分子鎖の場合、このようなイメージを考えると結合している実在原子とのオーバーラップが生じ、正常に計算を行うことが出来ない。そこで、境界面に平行に  $1/2$  セルサイズ分ずらした位置にイメージをおくことにより分子動力学シミュレーションにおいて反射境界条件を実現する。

## 2.7. 化学反応

化学反応を模した、粗視化モデルにおける結合の生成、切断、重合反応、および粒子種の置換を考慮した分子動力学シミュレーションを行うことが可能である。

結合の生成、重合反応では、架橋、縮重合反応のように  $A+B \rightarrow A-B$  という粒子種の変更のない単純な結合の生成に加えてラジカル、イオン反応のように  $R+M \rightarrow P-R$  (ラジカル活性末端 R がモノマー M と反応し不活性ポリマーユニット P になり、新たにモノマー M が活性末端 R になるというようなイメージ) というような反応を扱うことが出来る。結合の生成は、入力において設定した条件にしたがって、分子動力学の過程で結合生成のチェックを行う。入力における設定項目として、結合生成の可能性のある粒子種、その粒子種が持つ最大結合数を指定、その際に生成しうる結合をなす粒子種のペアを

先の粒子種の指定の中から選択す。結合判定のチェックを行うインターバルを設定する。結合生成の閾値となる距離を指定する。結合生成の確率を指定する。分子内結合を許可するかどうかのフラグを設定する。生成した結合の Bond Potential Name を指定する。生成した結合により新たに定義される結合角、結合2面角の Potential Name を指定する（オプション）。

重合反応の場合、上記に加えて、生成する活性末端の原子種、生成する不活性原子の原子種、生成する活性末端の原子名（オプション）、生成する不活性原子の原子名（オプション）を設定する。

分子動力学シミュレーションにおける結合生成のチェックは、入力で設定した時間ステップ毎に、結合可能な粒子間の距離を計算し、指定した閾値以内に近づいている場合、指定された反応確率に基づいて結合を生成する。結合が生成する場合は粒子間の Pair interaction を off にし、Bond potential を on にする。ただし、分子内結合を許可していない場合、分子内の粒子ペアが近づいても結合は生成しない。反応性は基本的に反応確率で指定するが、閾値距離あるいは反応チェックの時間ステップを変えることによっても差をつけることができる。

トラジェクトリの出力は、結合が生成して新たに同一分子となった場合、トラジェクトリの Set of molecules、Structure の構造もそのように変更される。そのため、同一の粒子でも mol index、粒子 index が変化するので注意は必要である。なお、唯一粒子 ID は、いかなる場合でも変化しない。粒子種の置換の機能も有する。

COGNAC は、入力において設定した条件にしたがって、分子動力学の過程で粒子種を変更する機能を持つ。

この機能は、擬似的な溶媒蒸発（溶媒粒子が気相に移動した際、Void 粒子に変換する）などのシミュレーションに有効な機能である。入力における設定項目としては、変更の対象となる粒子種 Name、変更後の粒子種 Name、変更後の粒子 Name（オプション）、変更後の Interaction Site Type Name、粒子種変更のチェックを行うインターバルを設定、

粒子種変更の確率を指定、粒子種変更の判断タイプを指定、ただし現バージョンでは空間領域を指定する機能のみである。

分子動力学シミュレーションにおける原子種の変更は、入力で設定した時間ステップ毎に、変更対象の粒子種を持つ粒子の位置をチェックし、指定した領域に存在する場合、指定した確率に基づいて、粒子種 粒子 Name (option), Interaction Type の変更を行う。

トラジェクトリの出力は、粒子種が変更された場合、トラジェクトリに Set of molecules も出力される。

結合の解離は、入力において設定した条件にしたがって、分子動力学の過程で結合解離のチェックを行う。入力における設定項目は、Bond Potential 每の結合解離の閾値距離、分子動力学シミュレーションにおける結合解離のチェック、Bond potential が設定されている、結合をポテンシャル計算毎に距離を判定し、閾値を越えていれば結合を解離して、関与する bond potential、angle potential, torsion potential を off にし、pair interaction を on にする。

トラジェクトリの出力は、結合の生成と同様に Set of molecules、Structure の構造が変化する。これら結合の生成、解離、粒子種の置換は同時に設定することが可能でシミュレーション過程で生成した結合が解離する、あるいはその逆も可能である。

## 2.8. 濃度分布計算

連続体モデルと濃度分布などの計算結果を比較するために、粒子の座標データより、規則格子点上の濃度あるいは体積分率を近似的に求める機能を持つ。COGNAC エンジン出力においては外挿法を採用している。3 次元に単位セルを分割し、単位セル数と粒子 数が同程度になると、単純な領域分割による粒子の数え上げでは、精度よく濃度分布を求めることができない。そこで、外挿法では、粒子の体積を考慮し、1 つの粒子の存在を周囲の複数の格子点上の濃度分布として計算する方法により、格子点上の濃度分布をいくらかスムースに変化させる。

即ち、1 次元の場合、粒子が zparticle にあり、有効半径を  $r$  とした場合に、各格子点  $z$  の存在確率  $\phi(z)$  は下式により求められる。

$$\phi(z) = 0, \quad z \leq z_{\text{particle}} - r \quad (107)$$

$$\phi(z) = 1.0 - \frac{z_{\text{particle}} - z}{r}, \quad z_{\text{particle}} - r < z \leq z_{\text{particle}} \quad (108)$$

$$\phi(z) = 1.0 - \frac{z - z_{\text{particle}}}{r}, \quad z_{\text{particle}} < z \leq z_{\text{particle}} + r \quad (109)$$

$$\phi(z) = 0, \quad z > z_{\text{particle}} + r \quad (110)$$

3 次元の場合、格子点の座標を  $r(x,y,z)$  とした場合各々 1 次元で計算した、存在確率  $\phi(x)$ 、 $\phi(y)$ 、 $\phi(z)$  を掛け合わせることにより、下式のようにして、求めることができる。

$$\phi(r) = \phi(x)\phi(y)\phi(z) \quad (111)$$

## 参考文献

- [1] COGNAC: T. Aoyagi, F. Sawa, T. Shoji, H. Fukunaga, J. Takimoto, M. Doi, Comput. Phys. Commun., 145, 267 (2002).
- [2] Allen, M. P. and Tildesley, D. J.: Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [3] Lees, A. W. and Edwards, S. F.: J. Phys. C: Solid State Phys., Vol. 5, p. 1921 (1972).
- [4] Groot, R. D. and Warren, P. B.: J. Chem. Phys., Vol. 107, p. 4423 (1997).
- [5] Groot, R. D. and Madden, T. J.: J. Chem. Phys., Vol. 108, p. 8713 (1998).
- [6] Kremer, K. and Grest, G. S.: J. Chem. Phys., Vol. 92, p. 5057 (1990).
- [7] Amber 8 User's Manual (<http://amber.scripps.edu/>).
- [8] Mayo, S. L., Olafson, B. D. and Goddard, W. A.: J. Phys. Chem., p. 8897 (1990).
- [9] Gay, J. G. and Berne, B. J.: J. Chem. Phys., Vol. 74, p. 3316 (1981).
- [10] Cleaver, D. J., Care, C. M., Allen, M. P. and Neal, M. P.: Phys. Rev. E, Vol. 54, p. 559

- (1996).
- [11] Aoyagi, T., Takimoto, J. and Doi, M.: in MRS  
2000 Spring Meeting, Abstracts, p. 260  
(2000).
- [12] Evans, D. J. and Morriss, G. P.: Statistical  
Mechanics of Nonequilibrium Liquids,  
Academic press (1990).
- [13] Onsager, L.: J. Am. Chem. Soc., Vol. 58, p.  
1486 (1936).
- [14] Barker, J. A. and Watts, R. O.: Mol. Phys.,  
Vol. 26, p. 789 (1973).
- [15] Nymand, T. M. and Kinse, P.: J. Chem. Phys.,  
Vol. 112, p. 6152 (2000).
- [16] Groot, R. D.: J. Chem. Phys., Vol. 118, p.  
11265 (2003).
- [17] Hoover, W. G.: Phys. Rev. A, Vol. 31, p. 1695  
(1985).
- [18] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M.,  
Gunsteren, van W. F., Dinola, A. and Haak, J.  
R.: J. Chem. Phys., Vol. 81, p. 3684 (1984).
- [19] Grest, G. S. and Kremer, K.: Phys. Rev. A,  
Vol. 33, p. 3628 (1986).
- [20] Andersen, H. C.: J. Chem. Phys., Vol. 72, p.  
2384 (1980).
- [21] Parrinello, M. and Rahman, A.: J. Appl.  
Phys., Vol. 52, p. 7182 (1981).
- [22] Brown, D. and Clarke, J. H. R.:  
Macromolecules, Vol. 24, p. 2075 (1991).
- [23] 青柳岳司, 滝本淳, 土井正男 : 第 14 回分子シ  
ミュレーション討論会講演要旨集, pp. 141-  
142 (2001).