

マルチカノニカル分子動力学法を使うにあたって*)

信州大学 理学部 志水 久¹金沢大学 理学部 樋渡 保秋²

(2001年2月14日受理)

1 カノニカル分子動力学法

分子動力学 (MD) シミュレーションを行なう方法は多くの人によって研究され、さまざまな方法が考案されている。カノニカル MD 法は系を統計力学における正準集団として扱うシミュレーションの方法であり、ある設定温度における系の熱平衡状態が得られ、広く用いられている方法である。その一方で、カノニカル MD 法の欠点も良く知られている。MD シミュレーションを行なうときに用いる系のポテンシャル関数は、一般に 2 体以上の相互作用を含み、局所的な極小状態が多数存在する。そのためカノニカル MD 法を用いてシミュレーションを行なったとき、シミュレーションを行なった時間内ではエネルギーなどがある平均値の周りで揺らいで、熱平衡状態に達したと思われても、それが最安定状態ではなく局所的な安定状態である可能性がある。それは特に温度が低いところで顕著に現れる。温度が十分高いところの物性のみに興味があるなら、系が局所的な安定状態に捕まってしまうようなことは気にする必要はない。しかし温度を低くすると相転移などの協同現象が見えてくるので、局所的な安定状態を無視することはできない。またそのような協同現象がある方が物理的には面白く、興味深い研究対象である。

2 マルチカノニカル MD 法

2.1 マルチカノニカル MD 法が目指すもの

カノニカル MD 法を用いた場合に、系がポテンシャルエネルギーの局所的な安定状態に捉えられる可能性があるという欠点は良く知られている。また有限温度での相転移を考えると、ポテンシャルエネルギーではなく自由エネルギーを比較することになり、その場合はエントロピーを見積もれるシミュレーションが必要になってくる。マルチカノニカル法は Berg ら [1, 2, 3] によってモンテカルロ法に適用された。それを Nakajima ら [4] が MD 法に適用したものがマルチカノニカル MD 法 (MMD) である。MMD 法のねらいは、MD シミュレーションを行うことで位相空間全体にある多くの安定構造の間の相対的安定性 (自由エネルギー差) を計算できるようにすることである。図 1 は MMD シミュレーションのフローチャートである。

図 1 にあるように、 $P_{T_0}^i(E) = \text{constant}$ が興味のあるエネルギー領域で満足するまでシミュレーションを行う。このシミュレーションで、系が位相空間内をまんべんなくサンプルしたなら

¹E-mail: shimizu@landau.shinshu-u.ac.jp²E-mail: hiwatari@cphys.s.kanazawa-u.ac.jp

*) 本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

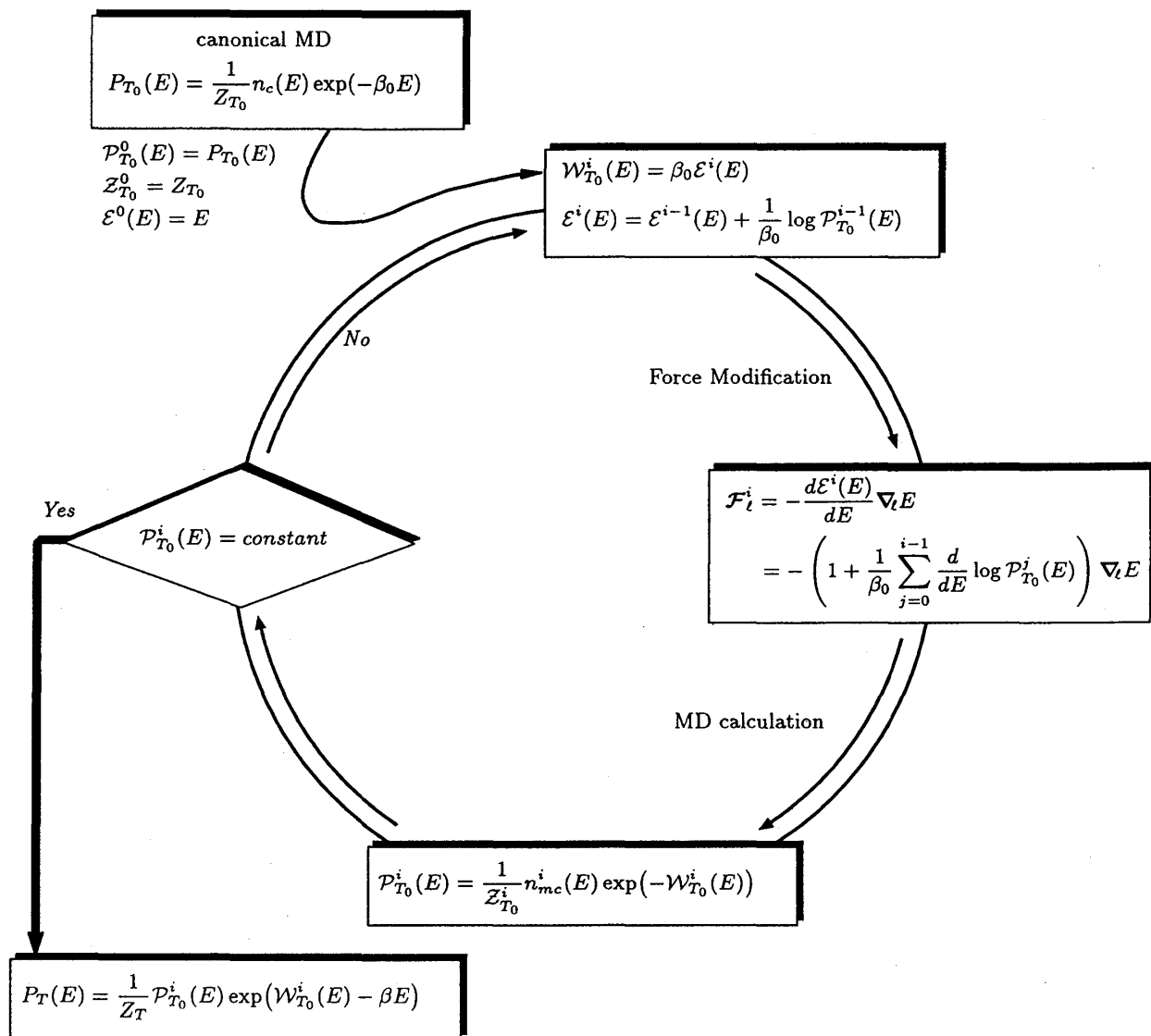


図 1: MMD シミュレーションのフローチャート

ば、確率分布は

$$\mathcal{P}_{T_0}^i(E) = \frac{1}{Z_{T_0}} n(E) \exp(-\mathcal{W}_{T_0}^{i-1}(E)) \quad (1)$$

$$= \text{constant} \quad (2)$$

と書けると期待される。ここで、 $n(E)$ は系の状態密度である。従って、式 (1) が満たされるとき、 $\mathcal{W}_{T_0}^{i-1}(E)$ は定数項を除いて状態密度と

$$\mathcal{W}_{T_0}^{i-1}(E) = \log n(E) \quad (3)$$

の関係にある。MMD シミュレーションは状態密度を求めることで、系の熱力学的性質を得る方法である。

2.2 MMD シミュレーションの流れ

前節で述べたように、MMD シミュレーションでは系の状態密度を求める。その流れを図 1 を使って簡単に述べる。カノニカル MD 法ではポテンシャルエネルギーの局所的な極小状態に捉えられてしまうことが欠点であったが、MMD 法ではそのようなことを回避できるように考えられている。もしある $\mathcal{W}(E)$ が式 (3) で系の真の状態密度と関係づくなら、

$$\mathcal{P}_T(E) = \frac{1}{Z_T} n(E) \exp(-\mathcal{W}(E)) = \text{constant} \quad (4)$$

となる。ここで $\mathcal{W}(E) = \mathcal{E}(E)/k_B T_0$ ($k_B T_0$ は E に依らない定数) とすると、 $\mathcal{P}_T(E)$ はポテンシャルエネルギーが $\mathcal{E}(E)$ で与えられる系の、温度 T_0 での確率分布とみなすことができる。しかし、系の真の状態密度と関係づくような $\mathcal{E}(E)$ はこれから導きたいものであり、わからないので、カノニカル MD で得られた確率分布 $P_{T_0}(E)$ から状態密度を

$$n(E) \sim Z_{T_0} P_{T_0}(E) \exp\left(\frac{E}{k_B T_0}\right)$$

と近似して、

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^1(E) &= k_B T_0 \log n(E) \\ &\sim E + k_B T_0 \log P_{T_0}(E) \end{aligned}$$

とする。 $(E$ に依存しない項は省略した。) このようにポテンシャルエネルギーを変更してカノニカル MD を行ない、そこで得られた確率分布 $\mathcal{P}_{T_0}^1(E)$ が式 (2) 満足しなければ、今度は状態密度を

$$n(E) \sim Z_{T_0}^1 \mathcal{P}_{T_0}^1(E) \exp\left(\frac{\mathcal{E}^1(E)}{k_B T_0}\right)$$

と近似して、シミュレーションを進める。式 (2) 満足する場合は

$$n(E) \propto \exp\left(-\frac{\mathcal{E}^{i-1}(E)}{k_B T_0}\right)$$

であるから、任意の温度のカノニカル分布は

$$P_T(E) \propto \exp\left(-\frac{\mathcal{E}^{i-1}(E)}{k_B T_0}\right) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

と計算できる。また、ポテンシャルエネルギーの変更にともない、MMD シミュレーションを行なうときの力は

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_\ell^i &= -\nabla_\ell \mathcal{E}^i(E) \\ &= -\nabla_\ell \left(E + k_B T_0 \sum_{j=0}^{i-1} \log \mathcal{P}_{T_0}^j(E) \right) \\ &= \left(1 + k_B T_0 \sum_{j=0}^{i-1} \frac{d}{dE} \log \mathcal{P}_{T_0}^j(E) \right) \times (-\nabla_\ell E) \\ &= \zeta^i(E) \times (-\nabla_\ell E) \end{aligned} \quad (5)$$

となり、カノニカル MD での力に式 (5) に係数 $\zeta^i(E)$ がかったものになる。ここで ℓ は粒子の番号を、 i は MMD の繰り返しの数 (図 1 参照) を表す。 $\mathcal{P}_{T_0}^0$ は最初のカノニカル MD での確率分布である。 $\zeta^i(E)$ が 1 のときは普通のカノニカル MD であり、MMD シミュレーションではエネルギーの値に応じて 1 以上あるいは 1 以下の値にすることで位相空間の広い領域をサンプルできるようにしている。

3 MMD シミュレーションを使うときの注意点

MMD シミュレーションはカノニカル MD の欠点を改善したシミュレーション法として大いに期待できるが、筆者らが実際に用いた経験から感じた以下の 3 点について述べる。

1. 確率分布の微分
2. 効率
3. 力にかかる係数
4. なお、エントロピー障壁については

K. K. Bhattacharya and J. P. Sethna[5] を参照

ここでは 1, 2, 3 について Nakajima らの論文 [4] にある系と、筆者らが MMD 法を用いた系 [6] を例にして述べる。

3.1 確率分布の微分

Nakajima らの論文 [4] で MMD 法を用いた例として (double well potential 系)、相互作用のない 1 次元の系がある。粒子のポテンシャルエネルギーは

$$U(x) = \left\{ (x+1)^2 - 1 \right\} \left\{ (x-1)^2 - 0.9 \right\}$$

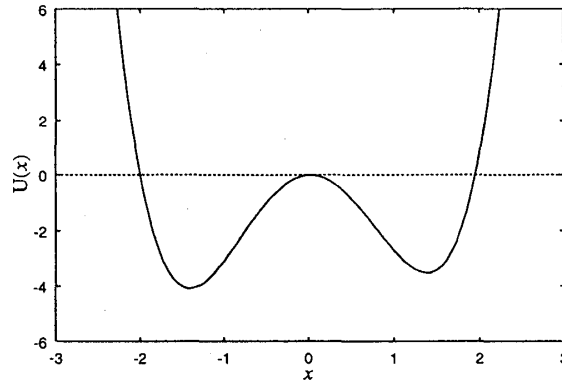


図 2: 相互作用のない 1 次元系のポテンシャルエネルギー

で与えられる (エネルギーの単位は $k_B T$)。MMD シミュレーションを行なう場合、式 (5) の $\zeta(E)$ が必要になり、そこには確率分布の微分が入ってくる。MD シミュレーションで得られる確率分布は全てヒストグラムであるので、解析的に微分を求めることはできない。よく用いられる方法は MD で得られた確率分布を多項式で fitting する方法である。図 3 はカノニカル MD で得られたエネルギーの確率分布の対数をとったものを

$$\log P_T(E) = \begin{cases} f(E) & (E < -125) \\ \left(\frac{df(E)}{dE}\right)_{E=-125} (E + 125) + f(-125) & (E \geq -125) \end{cases} \quad (6)$$

$$f(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 + \cdots + c_n x^n$$

として 3, 5, 9, 15 次の多項式で fitting したものである。15 次の多項式で fitting したものは、

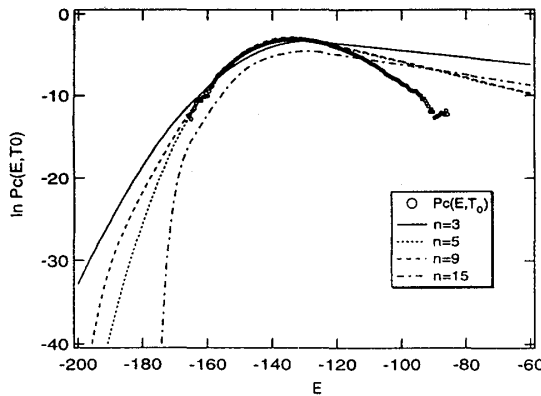


図 3: 確率分布の fitting

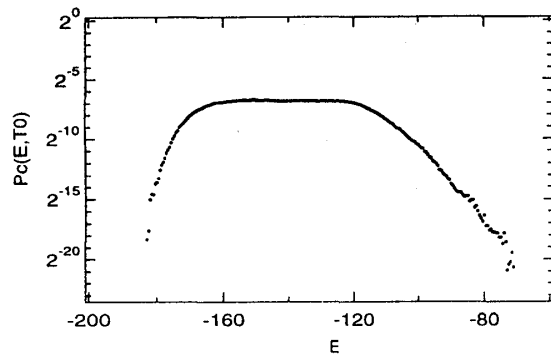


図 4: MMD シミュレーションで得られた確率分布

あきらかにシミュレーションの確率分布を再現していないが、それ以外の場合はよく合っているように見える。ここでは 5 次の多項式を用いて MMD シミュレーションを行なった。その結果得られたエネルギーの確率分布が図 4 であるが、エネルギーで $-160 < E < -120$ の範囲で確率分布が一定になっていることがわかる。ここで fitting を用いたときの注意点をあげると、

- fitting 関数として多項式を用いたが、何次の多項式にするかというところに、人間の主観が入る。(多項式を選んだところもそうであるが)
- fitting はある E の範囲でのみ行なうので、MMD シミュレーションを行なったときに、その範囲の外のエネルギーが出現したときには対応できない。
- MMD シミュレーションをさらに続けると、確率分布が平らな領域が増えてくるが、そうなるにつれて平らな部分とそうでない部分を同時に fitting することが難しくなる。

筆者らはこれらの点を考慮し、シミュレーションで得られた確率分布を以下のように Lorentzian の和の形で表すこととした。

$$P_T(E) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N_E} H(E_n) \frac{1}{2\pi\delta E} \frac{1}{1 + \left(\frac{E-E_n}{\delta E}\right)^2}$$

$$N = \sum_{n=1}^{N_E} H(E_n)$$

ここで、 $H(E_n)$ は MD シミュレーションで得られるエネルギーヒストグラムを表す。エネルギーの幅を等間隔 δE で N_E 等分すると $\delta E = |E_{n+1} - E_n|$, N はシミュレーションのステップ数である。このようにすることで fitting の必要はなくなり、また確率分布の微分も式の形で与えることができる。このようにして MMD シミュレーションを行なったときの確率分布は図 5 に示すように、繰り返し MMD シミュレーションを行なっても十分平らであることがわかる。次にこの方法をポリマーに適用した例 [6] について述べる。用いたモデルは図 6 のよう

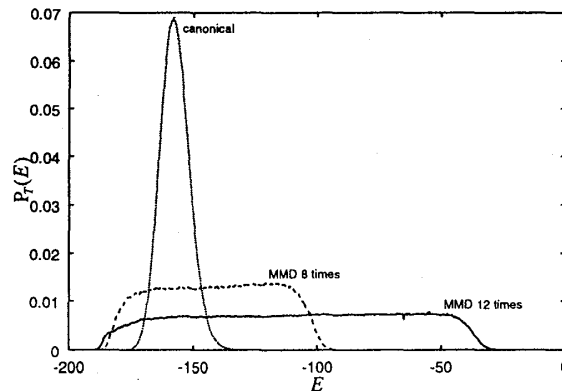


図 5: MMD シミュレーションで得られた確率分布 (lorentzian を用いた場合)

に正の電荷を持ったポリマーと負の電荷を持ったポリマー (モノマー数は同じ) をつないだモデル (di-block polyampholyte) で、Coulomb 相互作用と soft core 相互作用のみを考えたモデルである。図 7 は MMD シミュレーションを 19 回行なって得られた確率分布で、広いエネルギー範囲で平らになっていることがわかり、またその結果から得られたカノニカル分布はカノニカル MD の結果とよい一致を示している。(この系では $0.05 < T^* < 0.32$ で相転移はない) 従っ

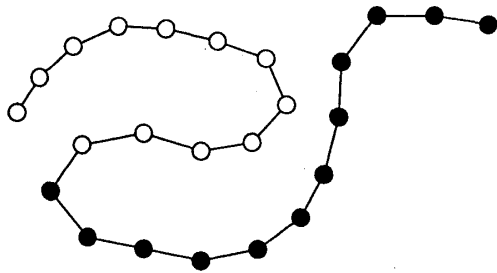


図 6: di-block polyampholyte

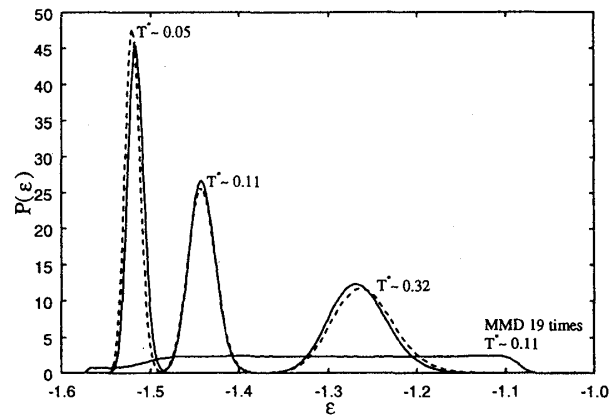


図 7: MMD シミュレーションで得られた確率分布と、それを基に求めたカノニカル分布 (実線)、およびカノニカル MD で得られた確率分布 (点線)。温度とエネルギーは適当に換算している。

て、温度範囲で $0.05 < T^* < 0.32$ の間であれば、この MMD シミュレーションの結果でこのモデルの物性を十分議論できると考えられる。

3.2 効率

次に効率についてであるが、前節の粒子間に相互作用がない系では 1, 2 回 MMD シミュレーションを行えば状態密度は求まり、任意の温度での粒子の分布もよい結果が得られる。しかし、一般に MD シミュレーションで扱う系は 2 体以上の相互作用を含み、その関数形は非常に複雑であるので、状態密度を得るために MMD シミュレーションを行わなければならない回数は増加する。式 (6) では $E \geq -125$ に対しては直線で fitting しているが、これは MMD シミュレーションを十分高温で (転移点より十分上で) 行えば、エネルギーの高いところはそれ以上分布を伸ばす必要はないと考えられる。むしろエネルギーの高いところへ行きにくくして、エネルギーの低い方の分布をより効率的に伸ばそうという考えからそのようにしている。しかし、ポテンシャルエネルギーの形が複雑になるにつれて、どのくらいの温度が十分かを見究めることは難しくなる。例えばポテンシャルエネルギーのある軸上への射影が図 8 のようであったとし、初期配置を r_1 にしたとき、エネルギーの高い方へ分布が伸びないようにしたら、 r_2 は出てこないかもしれない。また、我々には r_2 のような状態が存在するかどうか分からない。従って、単純にエネルギーの低いところのみを追求するように MMD シミュレーションを行なうと、位相空間のある限られた領域しか見れなくなる恐れがある。

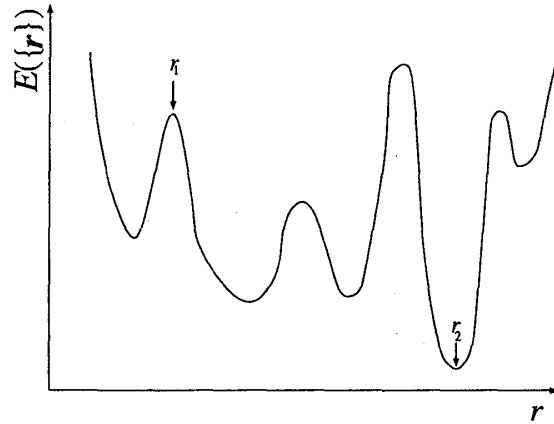


図 8: ポテンシャルエネルギーをある軸上に射影した模式図

3.3 力にかかる係数

MMD シミュレーションでは力が式 (5) にあるように、カノニカル MD のものにエネルギーに依存した係数

$$\zeta^i(E) = 1 + k_B T \frac{d}{dE} \sum_{j=0}^{i-1} \log \mathcal{P}_T^j(E)$$

がかかることになる。先ほど用いた double well potential 系で MMD シミュレーションを行ったときの、 $\zeta^i(E)$ のエネルギー依存性を図 9 に示す。この図でエネルギーの低いところは

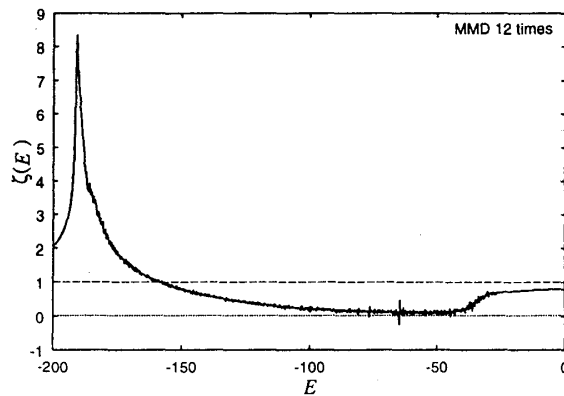


図 9: $\zeta^i(E)$ のエネルギー依存性 ($i = 12$)

$\zeta^i(E)$ が 1 より大きく、逆にエネルギーの高いところは $\zeta^i(E)$ が 1 より小さくなっている。これは見方を変え、MD の時間ステップを進めていく時の時間刻を大きくしたり小さくしたりしていると見ることもできる。つまり、エネルギーが低いときはどこかの局所的な安定状態にとらえられている可能性もあるので、そのような状態からは速やかに抜け出し、またエネルギーの高いところではゆっくり細かくポテンシャル面上を動くことで、さまざまな状態を見つ

けられるようになっていると解釈できる。このままなら話しは簡単であるが、実際に MMD シミュレーションのプログラムを組むとき、Gaussian 熱浴を用いて温度を一定に保つため、 ℓ 番目の粒子に働く力の x 成分は

$$\mathcal{F}_{\ell x}^i = \zeta^i(E) \times \left(-\frac{\partial E}{\partial x_\ell} \right) - \alpha v_{\ell x} \quad (7)$$

である。すなわち、ポテンシャルエネルギーの微分にマルチカノニカルの補正を行ない、その補正後の力が温度一定を満たすように最後の項を加えることになる。式 (7) の左辺を $F_{\ell x} = -\frac{\partial E}{\partial x_\ell}$ で割ったもの ($\eta \equiv \mathcal{F}_{\ell x}/F_{\ell x}$) を、実際の MMD シミュレーションによる力にかかる係数とみなすと、 η の値はエネルギーが同じであっても同じ値になるとは限らない。double well potential 系で MMD シミュレーションを行なったときに、 η がどのような分布を示すかを図示したものが図 10 である。図 9 に対応して、図 10 でもエネルギーの低いところで $|\eta|$ がいくぶ

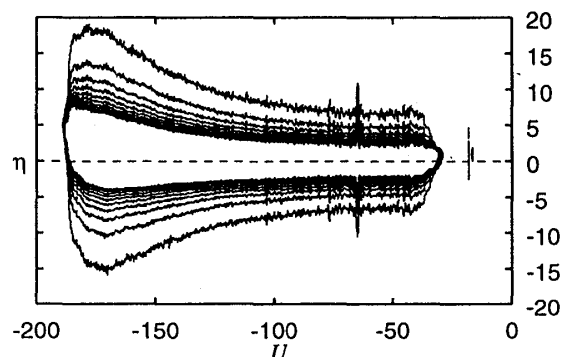


図 10: $\eta = \mathcal{F}_{\ell x}/F_{\ell x}$ の分布 (等高線)。 $|\eta| \sim 0$ ほど等高線の値は大きい

ん大きいところで等高線の値が大きくなっている。しかしわずかではあるが、 $|\eta| \sim 20$ 近くになる場合もあることがこの図からわかる。図には描かれていないが、 $|\eta| \sim 50$ に達するものもあり、大雑把に言うと、ある粒子の 1 ステップでの移動距離が、カノニカル MD のときの $\sim 2.5 \times 10^3$ 倍に達することを意味する。この系は粒子間に相互作用がないので、粒子の重なりなどが生じてでも何らシミュレーションに支障はないが、分子の MD シミュレーションで扱われる系は粒子間の相互作用がある。我々が用いた di-block polyampholyte でも Coulomb 相互作用や soft core 相互作用を含み、 $|\eta|$ の値が大きくなり過ぎると粒子間距離が近くなり過ぎて、シミュレーションが破綻する可能性が出てくる。

4 結論

MMD シミュレーションは従来のカノニカル MD を越える手法として考え出された。カノニカル MD シミュレーションで得られる確率分布 (カノニカル分布) は統計力学的には温度 T を変数に含むため、考えている系とそれ以外の自由度に依存する。一方 MMD シミュレーションで求める状態密度は考えている系のみの情報であり、それが求まれば統計力学を用いて任意の

統計 (アンサンブル) にその結果を適用できる点で優れた方法と考えられる。しかし、それをどのようにプログラムに組み込むかはプログラマの手に委ねられており、式 (4) を満たすことが唯一の条件となっている。ここでは筆者らが MMD シミュレーションをモデルポリマー系に用いた経験から、MMD 法をプログラムに組み込むときに留意すべき点について述べた。すなわち、

1. fitting 関数を用いて確率分布の微分を表すのは、結果の信頼性を損ねる。
2. 単純にエネルギーの低い状態をたくさんサンプルできるように、エネルギーの高い状態に行きにくくすることは、人為的に位相空間内でサンプルできる領域を限定することになりかねない。
3. MMD シミュレーションでは力にエネルギーに依存した係数 (η) がかかるが、用いる熱浴のために非常に大きな力が働いて、非物理的なことが起きるかもしれない。

ということに留意して用いるべきである。

参考文献

- [1] B. A. Berg and T. Neuhaus, Phys. Lett. B **267** (1991) 249.
- [2] B. A. Berg and T. Neuhaus, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 9.
- [3] B. A. Berg and T. Celik, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 2292.
- [4] N. Nakajima, H. Nakamura and A. Kidera, J. Phys. Chem B **101** (1997) 817.
- [5] K. K. Bhattacharya and J. P. Sethna, Phys. Rev. E **57** (1998) 2553.
- [6] H. Shimizu, K. Uehara, K. Yamamoto and Y. Hiwatari, Mol. Simu., **22** (1999) 285-301.