

マルチバーリック・マルチサーマルアンサンブルにおける レナード・ジョーンズ流体のシミュレーション

分子科学研究所, 総合研究大学院大学 奥村 久士¹
名古屋大学大学院 理学研究科 岡本 祐幸²

最近我々はマルチバーリック・マルチサーマルアンサンブルにおけるモンテカルロ法および分子動力学法を提案した。本稿ではレナード・ジョーンズポテンシャル系の気液相転移の計算をおこない、この方法の有効性を示す。この方法では自由エネルギー極小値に捕らわれることなく、広い状態空間を探索することができる。1回のシミュレーションで異なる温度、圧力における物理量を計算することもできる。従来の定圧定温法では液相か気相のどちらかしかサンプルできなかったが、これらの利点により液相から気相まで広い範囲のエネルギー空間と体積空間をサンプルできることがわかった。

1 序論

モンテカルロ (MC) 法および分子動力学 (MD) 法は分子シミュレーションの代表的な方法である。ミクロカノニカル, カノニカル, 定圧定温などいくつかのアンサンブルでのシミュレーション方法がこれまでに提案されてきた^{1,2)}。これら物理系のアンサンブルの他に、拡張アンサンブル法という非物理系のアンサンブルでのシミュレーションもよく使われている。拡張アンサンブル法の中で最もよく知られている方法の1つがマルチカノニカル法である³⁻⁶⁾。従来のカノニカルシミュレーションでは重み因子として Boltzmann 因子を用いるが、マルチカノニカル法では Boltzmann 因子ではなく、エネルギー空間でランダムウォークするような重み因子を使用する。このため、一度のシミュレーションから多数のカノニカルアンサンブルを得ることができる。

最近我々はマルチバーリック・マルチサーマルアンサンブルにおける MC 法⁷⁻⁹⁾と MD 法¹⁰⁾を提案した。これはマルチカノニカル法のアイデアを拡張し、エネルギー空間と体積空間との二次元でランダムウォークを実現する方法である。この方法には以下の利点がある。

1. 自由エネルギー極小値に捕らわれることなく、エネルギー空間と体積空間の両方で広く状態をサンプルできる。
2. 1回のシミュレーションから異なる圧力・温度での定圧定温アンサンブルを多数得られる。
3. マルチカノニカル法とは異なり体積が変化する現象も扱える。

本研究ではマルチバーリック・マルチサーマル MC 法をレナード・ジョーンズ (LJ) ポテンシャル系での気液相転移の計算に適用する⁹⁾。気液共存条件下では液相と気相の2つの相が存在し得る。液相

¹E-mail:hokumura@ims.ac.jp

²E-mail:okamoto@phys.nagoya-u.ac.jp

と気相の間には自由エネルギー障壁があるので、従来の定圧定温法では液相か気相のどちらかしかサンプルできなかった。一方、マルチバーリック・マルチサーマル法ではこの障壁を乗り越えて両方の相をサンプルできる。この計算によりマルチバーリック・マルチサーマル法の有効性を実証する。

2 方法

定圧定温アンサンブルではポテンシャルエネルギー E と体積 V の確率分布 $P_{NPT}(E, V)$ は

$$P_{NPT}(E, V) = n(E, V) \exp\{-k_B T_0 (E + P_0 V)\} \quad (1)$$

と表される。ここで、 T_0, P_0 はそれぞれシミュレーションを実行する温度、圧力であり、 $n(E, V)$ は状態密度、 k_B は Boltzmann 定数である。マルチバーリック・マルチサーマル法ではマルチカノニカル法のアイデアを拡張して、 E と V 両方の分布を平らに

$$P_{mbt}(E, V) = n(E, V) W_{mbt}(E, V) = \text{一定} \quad (2)$$

するような重み因子 $W_{mbt}(E, V) \equiv \exp\{-H_{mbt}(E, V)/k_B T_0\}$ を使う。ここで、 H_{mbt} はマルチバーリック・マルチサーマルエンタルピーと呼ばれる。この重み因子を決定するには逐次計算^{11,12)}、Wang-Landau の方法¹³⁾、energy-landscape paving 法¹⁴⁾などの方法を用いる。

この重み因子 $\exp\{-H_{mbt}/k_B T_0\}$ に基づく MC 法を実行するには粒子の座標と体積の両方を変化させる。体積の変化をとまなうので、粒子の座標にはスケールした座標 $s_i = L^{-1} r_i$ (ここで $L = V^{1/3}$) を用いる。乱数を用いて、 $s_i \rightarrow s'_i, V \rightarrow V'$ のように粒子配置と体積の変化の試行をおこなう。この試行によるマルチバーリック・マルチサーマルエンタルピーの変化 $H_{mbt}(E(s^{(N)}, V), V) \rightarrow H'_{mbt} \equiv H_{mbt}(E(s'^{(N)}, V'), V')$ を計算し、

$$\text{acc}(o \rightarrow n) = \min(1, \exp[-\{H'_{mbt} - H_{mbt} - N k_B T_0 \log(V'/V)\}/k_B T_0]) \quad (3)$$

の確率でこの試行を受け入れる。これにより確率分布 $P_{mbt}(E, V)$ が得られる。(3) 式で、 H_{mbt} を $H = E + P_0 V$ に置き換えれば定圧定温 MC に帰着することに注意してほしい。

温度 T 、圧力 P での物理量をもとめるには再重法を用いる¹⁵⁾。温度 T 、圧力 P の定圧定温アンサンブルにおける E と V の確率分布は

$$P_{NPT}(E, V; T, P) = \frac{P_{mbt}(E, V) W_{mbt}^{-1}(E, V) e^{-(E+PV)/k_B T}}{\int dV \int dE P_{mbt}(E, V) W_{mbt}^{-1}(E, V) e^{-(E+PV)/k_B T}} \quad (4)$$

で求まる。この確率分布を用いて、温度 T 、圧力 P の定圧定温アンサンブルにおける物理量 A の期待値は

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_{NPT} &= \int dV \int dE A(E, V) P_{NPT}(E, V; T, P) \\ &= \frac{\langle A(E, V) W_{mbt}^{-1}(E, V) e^{-(E+PV)/k_B T} \rangle_{mbt}}{\langle W_{mbt}^{-1}(E, V) e^{-(E+PV)/k_B T} \rangle_{mbt}} \end{aligned} \quad (5)$$

と計算できる。ここで、 $\langle \dots \rangle_{mbt}$ はマルチバーリック・マルチサーマルアンサンブルにおける平均である。この計算により、 (T_0, P_0) とは異なる温度、圧力 (T, P) での定圧定温アンサンブルが多数得られる。

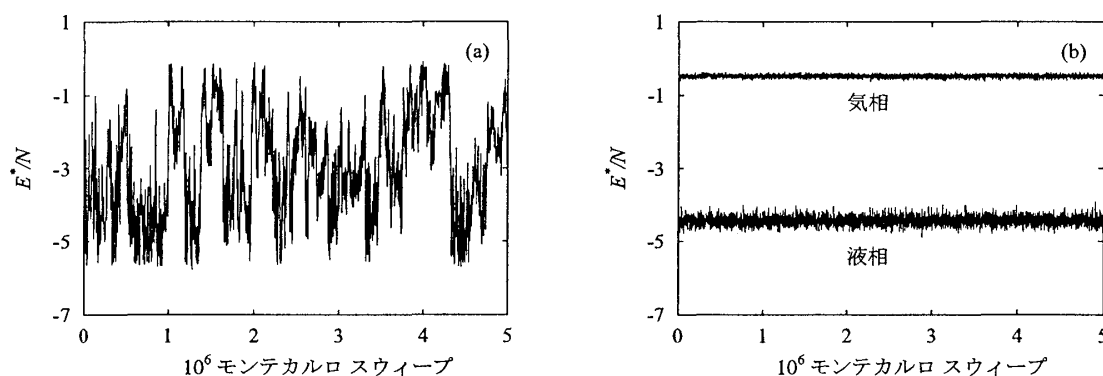


図 1: (a) マルチバーリック・マルチサーマル MC シミュレーションおよび (b) 定圧定温 MC シミュレーションにおける E^*/N の時間変化。

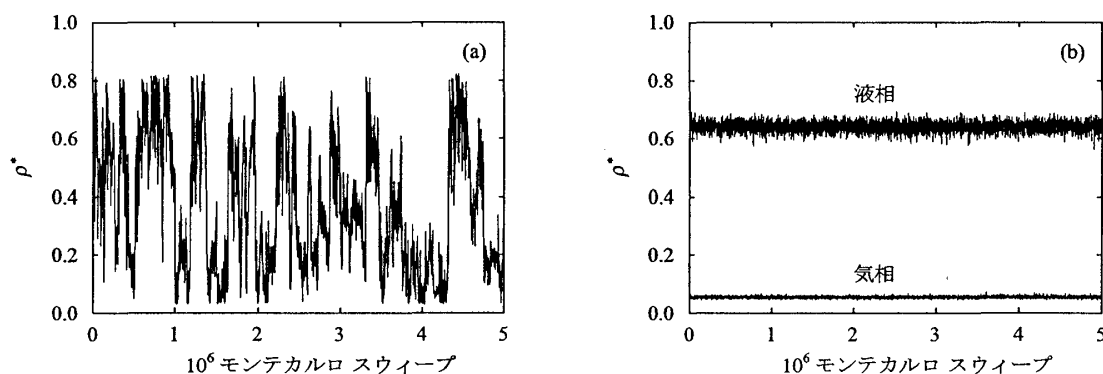


図 2: (a) マルチバーリック・マルチサーマル MC シミュレーションおよび (b) 定圧定温 MC シミュレーションにおける ρ^* の時間変化。

3 シミュレーションの詳細

我々がおこなったシミュレーションの詳細について述べる。これ以後 LJ ポテンシャルの直径と深さおよび粒子の質量を 1 とする無次元化した単位系を使用し、無次元化した物理量にはアスタリスク (*) をつける。500 個の粒子を周期境界条件を課した立方体セルにいれ、温度 $T_0^* = 1.1$ 、圧力 $P_0^* = 0.0455$ で MC シミュレーションをおこなった。 $P_0^* = 0.0455$ という圧力は $T_0^* = 1.1$ における平衡蒸気圧である。相互作用のカットオフ半径を $r_c^* = L^*/2$ とし、圧力、ポテンシャルエネルギー計算にはカットオフの補正をおこなった。

確率分布 $P(E, \rho)$ を計算する都合上、 E と ρ を離散化してヒストグラムとして求めた。 E と ρ を離散化した間隔は $\Delta E^*/N = 0.02$ 、 $\Delta \rho^* = 0.002$ とした。平らな確率分布 $P_{\text{mbt}}(E, \rho)$ を得るため、energy landscape paving 法¹⁴⁾を使って重み因子 $W_{\text{mbt}}(E, \rho)$ の決定した。これはすでにサンプルした状態をサンプルしにくいように時々刻々重み因子を変化させていく方法である。最終的に得られた $W_{\text{mbt}}(E, \rho)$ を用いて 1×10^7 MC スウィープのプロダクションランをおこなった。

比較のために、従来の定圧定温 MC シミュレーションも同じ温度、圧力、粒子数でおこなった。初期条件は液相 (密度 $\rho^* = 0.659$) と気相 ($\rho^* = 0.060$) の 2 つを用いた。

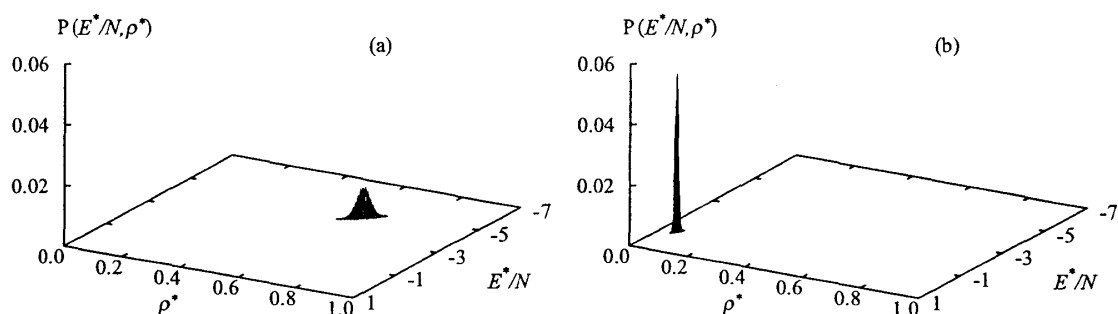


図 3: 定圧定温シミュレーションによる確率分布 $P_{NPT}(E^*/N, \rho^*; T_0^*, P_0^*)$. (a) 初期条件が液相の場合. (b) 初期条件が気相の場合.

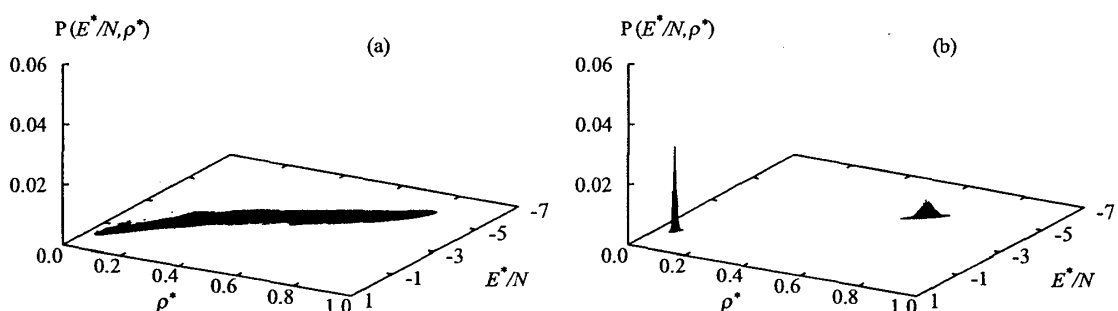


図 4: (a) マルチバリック・マルチサーマルシミュレーションによる確率分布 $P_{mbt}(E^*/N, \rho^*)$. (b) 温度 $T^* = T_0^* = 1.1$ における平衡条件を満たすように最重法をおこなって求めた確率分布 $P_{NPT}(E^*/N, \rho^*; T^*, P^*)$.

4 結果と議論

図 1 および図 2 にそれぞれ 1 粒子あたりのポテンシャルエネルギーおよび密度の経時変化を示す. マルチバリック・マルチサーマル MC シミュレーションでは広いエネルギー範囲をランダムウォークしており, 液相の状態も気相の状態も広くサンプルしている. これに対し定圧定温 MC シミュレーションでは, 初期条件が液相の場合にはシミュレーションの間中, 液相のままであり, 初期条件が気相の場合には気相のままである. このように定圧定温法の場合には初期条件に依存して一方の相だけをサンプルし, 気相から液相へまたは液相から気相への相転移は見られない.

図 3 に従来の定圧定温 MC 法による確率分布を示す. 初期条件が液相か気相かに応じて, それぞれの相に対応するピークが 1 つあらわれている. 図 4 にマルチバリック・マルチサーマル MC 法による確率分布を示す. マルチバリック・マルチサーマルアンサンブルではポテンシャルエネルギー, 密度の両方ともに広い範囲にわたって平らな分布が得られている. 気相と液相の共存条件を満たすように最重法¹⁵⁾をおこなうと図 4 (b) のような分布が得られた. この共存条件は気相と液相の両相で温度, 圧力, 化学ポテンシャルが等しいことである. 最重法では温度と圧力を指定して確率分布を得るので温度と圧力の条件は自動的に満足される. 化学ポテンシャルの条件を満足するには気相と液相のピーク体積を等しくすればよい. なぜならば, この確率分布のピーク体積は定圧定温アンサンブルにおける分配関数に比例し, この分配関数の対数を計算することにより化学ポテンシャルが求まるから

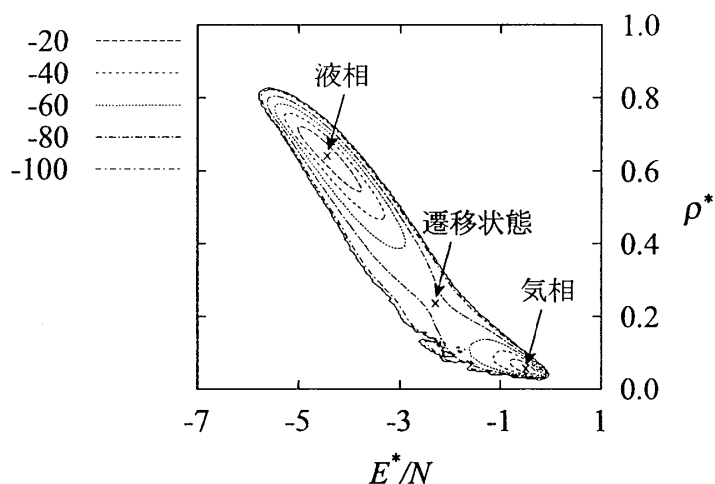


図 5: 温度 $T^* = T_0^* = 1.1$ で気液平衡状態にある定圧定温アンサンブルの確率分布 $P_{NPT}(E^*/N, V^*/N; T^*, P^*)$ の等高線図.

である. 最重法をおこなった結果の分布 (図 4 (b)) には図 3 (a) の液相のピークも図 3 (b) の気相のピークも両方とも存在している.

図 4 (b) を対数スケールで等高線図に表したのが図 5 である. 液相ピークと気相ピークの間に鞍点が存在している. この鞍点が液相と気相の間の遷移状態である. 従来の定圧定温シミュレーションでは液相か気相のどちらか一方しかサンプルできなかったのが, E - ρ 平面上で気相 - 液相間の遷移状態を示すことはできなかった. これは我々のマルチバーリック・マルチサーマル法で初めてできたことである.

図 5 で×印で示した点での典型的な原子配置のスナップショットを図 6 に示す. 液相では原子が密に詰まっている. 一方, 気相では原子がまばらにしか存在していない. 遷移状態では粒子が凝縮している場所とまばらにしか存在していない場所あり, まるで気相に液滴が共存しているかのようになっている.

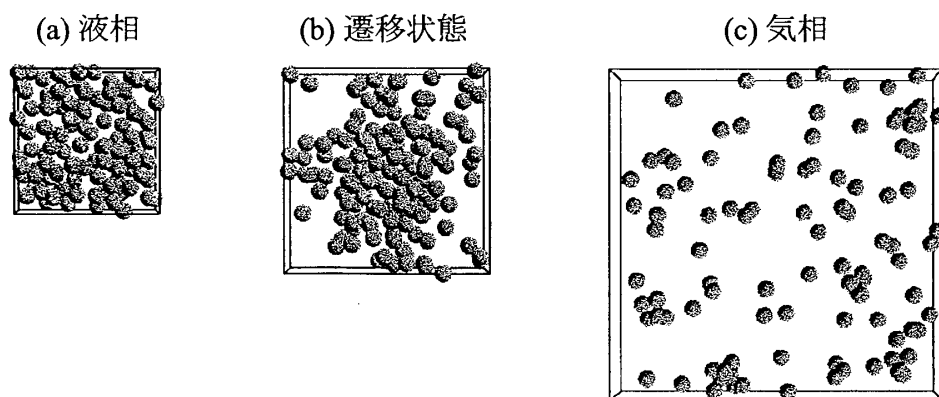


図 6: 原子配置のスナップショット. (a) 液相, (b) 遷移状態, (c) 気相.

5 結論

本稿では最近我々が提案したマルチバーリック・マルチサーマル法の解説をした。この方法は1) 自由エネルギー極小値に捕らわれることなく、エネルギー空間と体積空間の両方で広く状態をサンプルできる、2) 1回のシミュレーションから異なる圧力、温度での定圧定温アンサンブルを多数得られる、3) マルチカノニカル法とは異なり体積が変化する現象も扱える、という利点がある。この方法を用いてレナード・ジョーンズ系の気液相転移の計算をおこなった。従来の定圧定温法では液相か気相のどちらかしかサンプルできなかったのに対し、マルチバーリック・マルチサーマル法では1回のシミュレーションで液相、気相どちらもサンプルできた。さらに遷移状態の計算もできることを明らかにした。この方法は気液相転移だけでなく、タンパク質の圧力変性など圧力の変化により誘起される現象の解析に今後有効になると考えている。

参考文献

- 1) M. P. Allen and D. J. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987) p. 110.
- 2) D. Frenkel and B. Smit: *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications* (Academic Press, San Diego, 2002) p. 111.
- 3) B. A. Berg and T. Neuhaus: Phys. Lett. **B267** (1991) 249.
- 4) B. A. Berg and T. Neuhaus: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 9.
- 5) U. H. E. Hansmann, Y. Okamoto, and F. Eisenmenger: Chem. Phys. Lett. **259** (1996) 321.
- 6) N. Nakajima, H. Nakamura, and A. Kidera: J. Phys. Chem. B **101** (1997) 817.
- 7) H. Okumura and Y. Okamoto: Chem. Phys. Lett. **383** (2004) 391.
- 8) H. Okumura and Y. Okamoto: Phys. Rev. E **70** (2004) 026702.
- 9) H. Okumura and Y. Okamoto: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 3304.
- 10) H. Okumura and Y. Okamoto: Chem. Phys. Lett. **391** (2004) 248.
- 11) B. A. Berg and T. Celik: Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 2292.
- 12) Y. Okamoto and U. H. E. Hansmann: J. Phys. Chem. **99** (1995) 11276.
- 13) F. Wang and D. P. Landau: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 2050.
- 14) U. H. E. Hansmann and L. T. Wille: Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 068105.
- 15) A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2635; *ibid.* **63** (1989) 1658(E).