大規模系のための分子動力学法的高速化・加速化法[†]

三 上 益 弘* 川 田 正 晃*

Acceleration Method of the Molecular Dynamics Simulation for a Large Scale System

by

Masuhiko MIKAMI* and Masaaki KAWATA*

Key words : Molecular dynamics method, Fast multipole expansion method, Multiple time step integration method, Potential function, Materials science

1 は じ め に

今世紀の半ばに誕生した分子動力学法は、約 40 年に渡る技術の蓄積そしてコンピュータの発達の結果、実験化学者にも認知されるようになり、分子性結晶、アモルファス高分子、液晶、ゼオライト、核酸、蛋白質、脂質二重膜、酸化物超伝導体、超イオン伝導体、半導体など現実的な物質系にも適用できるようになってきた。精密なポテンシャル関数がある無機化合物や半導体の単結晶では、実験値を数%の差異で再現する構造・物性値の計算も可能になってきている。しかしながら、有機化合物の現状を見ると、低分子系では十分な結果が得られるが、大きな分子系では計算時間の制約から十分な結果が得られているとはいえない。例えば、液晶などは相転移を扱おうとすると数十万原子の系を数十ナノ秒くらい計算しないと信頼できる結果は得られないことが指摘されている。このような計算は、最高速の計算機を専有して行えば可能であろうが、現状では、気軽に誰でもが行えるわけではない。現状の計算機資源を活用して、大規模系の長時間シミュレーションを行う上で、分子動力学法的高速化が求められるようになってきた。

原子数が数万個以内の系では、高速化の手法としてセル分割法が、80 年代はじめに開発され、ベクトル計算機の発達にも助けられて数万原子系を数十ピコ秒にわたって計算することを可能にした。しかしながら、90 年代に適用する系の原子数が数十万個を超えるようになると、セル分割法では対処できないことが明らかになった。そこで、Greengard と Rohklin¹⁾ は、重力により相互作用する系で開発されていた多重極子展開法(基本セルを小セルに分割し、各小セルの粒子が作る重力ポテンシャルを多重極子に展開し、高速化する方法)を複数の階層のセルで行うことにより、より高速化できることを示した。この方法の計算時間は、原子数に比例して増加するので、オーダ N 法と呼ばれている。Ding ら²⁾ は、この方法を 120 万個の原子からなる高分子に適用し、従来の直接計算法に比べ約 2400 倍の高速化と高精度化が実現できることを示した。また、White ら³⁾ は、多重極子展開とテ

ーラー展開を用いた簡便でかつより高速なアルゴリズムを提案した。Wang と LeSar⁴⁾ は、多重極子展開に体球関数を用いると、より高速に計算できることを報告している。また、高速多重極子展開法を並列計算機にも適合させるための並列アルゴリズム⁵⁾の研究も盛んに行われている。

水素のような軽い原子と炭素、窒素の動力学を一緒に計算する場合、最も軽い水素の運動に見合う時間刻み幅を選ばなければならない。また、伸縮・曲げと振じれのポテンシャルが混じった場合にも、最も振動が速い伸縮の時間刻み幅に合わせて計算を行わなければならない。さらに、長距離力と短距離力が混じっている場合でも、より短い時間で変化する短距離力に合わせて時間刻み幅を選ばなければならない。これらのことは、短い時間の間ほとんど変化しない力も同様に計算するという無駄を生み出していることを意味する。Tuckerman ら⁶⁾ は、Trotter 公式を用いてこれらの無駄を省く多重時間数値積分法を定式化した。この方法は、タンパク質^{7), 8)}や C₆₀ 結晶⁹⁾に適用され、従来の方法よりもより高精度でかつ 5 倍から 25 倍速くなることが示された。この方法は、最初、エネルギー一定 (NEV) と温度一定 (NTV) の分子動力学法で定式化されたが、その後、圧力一定 (NHP) の分子動力学法¹⁰⁾ 経路積分分子動力学法¹¹⁾ 温度圧力一定下での非平衡分子動力学法¹²⁾ 経路積分第一原理分子動力学法¹³⁾にも拡張されている。また、高速多重極子展開法と多重時間分子動力学法の組み合わせた新しい分子動力学法¹⁴⁾も定式化されている。

液晶、機能性高分子、多結晶体などの複雑な現実系にもその適用が始まったが、これら産業界での応用研究上重要な複雑な現実系の構造を第一原理的に予測(初期構造に X 線構造解析から得られた構造データを用いることなく、任意の初期構造から予測すること)ことに成功していない。これは、複雑な系では、多くの分子内自由度と分子間の配位状態を持つために、数ナノ秒を上限とする有限時間の分子動力学法では、十分に状態空間を探索することが困難なこと、複雑系は、多種類の原子からな

[†] 原稿受理 平成 10 年 6 月 1 日 Received June 1, 1998

* 物質工学工業技術研究所 〒305-8565 つくば市東, National Inst. of Mat. and Chemical Res., Agency of Industrial Sci. and Tech., Higashi, Tsukuba, 305-8565

るために、その分子間相互作用を表わす十分な精度の原子間ポテンシャル関数の開発が容易でないからである。前者の問題に対して、従来の分子動力学法を加速化する新しい原理に基づいた分子動力学法（マルチカノニカル法¹⁵⁾、遷移状態理論¹⁶⁾、ポテンシャル揺らぎ法¹⁷⁾、階層法¹⁸⁾など）が提案されている。

本稿では、これらの分子動力学法の高速度・加速化の方法にの現状と将来展望について述べる。

2 運動方程式

等圧・等温アンサンブル系の運動方程式は、Andersen¹⁹⁾、Parrinello と Rahman,²⁰⁾ 能勢,²¹⁾ Hoover²²⁾ により確立された。その後、Martyna, Tuckerman, Klein²³⁾ は Nose-Hoover 力学が持つ小規模系と剛直な系においてエルゴード的でなくなるという問題点を解決するために複数の Nose-Hoover サーマスタットを導入した。また、基本セルが回転する困難を解決するために、Martyna, Yobias, Klein²⁴⁾ は、対称化された圧力テンソルを使うことを提案した。これらの改良を取り入れた等圧・等温アンサンブル系のハミルトニアンは式 (1) で与えられる。

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2W} \text{Tr}[\tilde{p}_h^t \tilde{p}_h] + \sum_{j=1}^M \frac{\tilde{p}_{\xi_j}^2}{2Q_j} + \Phi(\tilde{r}, \tilde{h}) + P_{\text{ext}} \det[\tilde{h}] + (3N + d^2)k_B T \xi_1 + k_B T \sum_{j=2}^M \xi_j \quad (1)$$

ここで、 $\tilde{p}_i$, $\tilde{r}_i$, m_i は、それぞれ原子の運動量、位置座標、質量であり、 $\tilde{p}_h$, $\tilde{h}$, W は、それぞれ分子動力学セルのセル運動量行列、セル行列 ($V = \det[\tilde{h}]$), 圧力浴の仮想質量である。 $\tilde{p}_{\xi_j}$, ξ_j , Q_j は、それぞれ熱浴の運動量、熱浴変数、熱浴の仮想質量である。 N はセル中の全原子数、 M は熱浴の数、 P_{ext} , T は外部圧力と温度である。 d は次元である。式 (1) のハミルトニアンから運動方程式は式 (2) のように与えられる。

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{r}}_i &= \frac{\tilde{p}_i}{m_i} + \frac{\tilde{p}_h}{W} \tilde{r}_i \\ \dot{\tilde{p}}_i &= \tilde{F}_i - \frac{\tilde{p}_h}{W} \tilde{p}_i - \frac{1}{3N} \frac{\text{Tr}[\tilde{p}_h]}{W} \tilde{p}_i - \frac{\tilde{p}_{\xi_1}}{Q_1} \tilde{p}_i \\ \dot{\tilde{h}} &= \frac{\tilde{p}_h \tilde{h}}{W} \\ \dot{\tilde{p}}_h &= V(\tilde{P}_{\text{int}} - P_{\text{ext}} \tilde{I}) + \left[\frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i^2}{m_i} \right] \tilde{I} - \frac{\tilde{p}_{\xi_1}}{Q_1} \tilde{p}_h \\ \dot{\xi}_j &= \frac{\tilde{p}_{\xi_j}}{Q_j} \\ \dot{\tilde{p}}_{\xi_1} &= \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i^2}{m_i} + \frac{1}{W} \text{Tr}[\tilde{p}_h^t \tilde{p}_h] - (3N + d^2)k_B T - \tilde{p}_{\xi_1} \frac{\tilde{p}_{\xi_1}}{Q_2} \\ \dot{\tilde{p}}_{\xi_j} &= \frac{\tilde{p}_{\xi_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - k_B T - \tilde{p}_{\xi_j} \frac{\tilde{p}_{\xi_{j+1}}}{Q_{j+1}} \\ \dot{\tilde{p}}_{\xi_M} &= \frac{\tilde{p}_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T. \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 $\tilde{I}$ は単位行列、 $\tilde{P}_{\text{int}}$ は圧力テンソルで式 (3) で与えられる。

$$\begin{aligned} (\tilde{P}_{\text{int}})_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2V} \left[\sum_{i=1}^N \frac{(\tilde{p}_i)_\alpha (\tilde{p}_i)_\beta}{m_i} + (\tilde{F}_i)_\alpha (\tilde{r}_i)_\beta - (\tilde{\Phi}' \tilde{h}^t)_{\alpha\beta} \right] \\ &\quad + \left[\sum_{i=1}^N \frac{(\tilde{p}_i)_\beta (\tilde{p}_i)_\alpha}{m_i} + (\tilde{F}_i)_\beta (\tilde{r}_i)_\alpha - (\tilde{\Phi}' \tilde{h}^t)_{\beta\alpha} \right] \\ \tilde{F}_i &= - \frac{\partial \Phi(\tilde{r}, \tilde{h})}{\partial \tilde{r}_i} \\ \tilde{\Phi}' &= \frac{\partial \Phi(\tilde{r}, \tilde{h})}{\partial (\tilde{h})_{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (3)$$

3 高速多重極子展開法

各原子にかかる力の計算時間は、単純に各原子ペアごとに足しあわせる方法によって行くと、系の原子数の二乗に比例して増加する。そのため、従来行われてきたシミュレーションにおけるクーロン力の計算では、計算機の能力の限界から“カット・オフ”などの方法を用いて計算すべき相互作用の数を削減せざるを得なかった。²⁵⁾ しかしながら、このような方法はクーロン力本来のポテンシャルの形を変えてしまうことになるわけであるから、計算結果に大きな影響を及ぼすことが指摘されてきた。こうした状況の元で、“カット・オフ”のような仮定を用いずに多数の電荷間のクーロン力を効率よく計算することができる高速多重極子展開法が、Greengard と Rokhlin によって提案された。¹⁾ この方法では、ある一定距離離れた電荷とのクーロン力の計算は、各電荷ペアを直接足しあわせるのではなく、それらの電荷分布を多重極子展開で表わし、その多重極子との相互作用で近似する。このことにより、本来のポテンシャルを恣意的に変形させることなく相互作用ペアの数を削減することができる。そして、系を階層的セル構造に分割し、そのセルの階層性と多重極子展開法とを結び付けることにより、計算時間の原子数への依存性を二乗から一乗へと大幅に減少させることができる。また、多重極子展開近似に基づく数値計算誤差の最大値を定式化することができ、計算精度の損失を最小限に押えたまま計算を行うことができる。これらの利点により、高速多重極子展開法は大規模系のクーロン力計算において有望な計算手法の一つと位置づけられている。

3・1 階層的なセルへの分割

高速多重極子展開法では、まず対象とする系を図1のような階層的なセルに分割する。分子動力学の対象とする系全体をレベル0のセルと定義する。このレベル0のセルを、X, Y, Z 座標の各方向にそれぞれ二分することにより8個の子供のセルを定義する（レベル1）。さらに、これら8個の子供のセルをそれぞれ親のセルとし、同様の分割をすることによりさらなる子供のセル（レベル2）を定義する。この操作を繰り返すことにより、系を階層的なセルに分割し、最下層のセルに属する原子数が2個から4個程度になるまで繰り返す。そして、このように階層的な分割により得られたセルは、各最下層レベルのセルからの距離に応じてそれぞれグループ分けされる。図

図1 階層的なセルへの分割 (2次元の場合)

図2 相互作用セルの階層的な構造

2は、このグループ分けの例を示したものである。ある注目する最下層セルを☆とする。そして、そのセルからの距離に応じて、同じレベル (同じ大きさ) の最近接セル (グループA)、同じレベルの非最近セル (グループB)、親レベルの非最近セル (グループC)、親の親レベルでの非最近接セル (グループD) のように各階層のセルを対応づける。このような階層的なグループ分けを全ての最下層セルに対して行い、相互作用セルの階層的な依存関係リストを作成する。注目する原子*i*にかかるクーロンポテンシャル計算は、まず同じ最下層セルに属する原子およびグループAに属するセル内の原子に関して直接各原子間ペアの相互作用を足しあわせることにより行う。そして、グループB, C, Dに属するセル内の原子との相互作用は、各原子間ペアの相互作用を直接足しあわせるのではなく、各セル中の電荷分布の多重極子展開からのポテンシャルで近似する。結局、各原子にかかるポテンシャルは、これらの和として以下のように表わすことができる。

$$V(\vec{r}_i) = \sum_{j \in A} \frac{q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{X \in B} V_X^B(\vec{r}_i - \vec{R}_X) + \sum_{X \in C} V_X^C(\vec{r}_i - \vec{R}_X) + \sum_{X \in D} V_X^D(\vec{r}_i - \vec{R}_X) \quad (4)$$

ここで、 $V(\vec{r}_i)$ は、*i* 番目の原子に作用するクーロンポテンシャルを示し、A'に関する総和は、セルAの中にある原子と*i*番目の原子と同じセル中にある原子に関する和をとる。 V_X^B , V_X^C , V_X^D は各B, C, Dのグループに属するセルXの多重極子展開に基づく局所ポテンシャルを表わし、 $\vec{R}_X$ はセルXの中心を表わす。このような近似により、計算すべき相互作用の数は大幅に削減される。しかしながら、多重極子展開を効率よく構成できなければ、すべての原子に対して上記の計算を実行することは実際には不可能である。そこで、高速多重極子展開法では、セル分割の階層性と多重極子展開に関する加法定理を組み合わせることで、すべて原子に対するクーロンポテンシャルの多重極子展開を効率よく構成することができるようになる。そして、系全体で計算すべき相互作用の数が、原子数の二乗から一乗に比例するように削減され、大規模系における効率的なクーロン力の計算が可能となる。

3・2 多重極子展開および局所ポテンシャル展開

$\vec{r}(r, \theta, \phi)$ にある電荷*q*の $\vec{\rho}(\rho, \alpha, \beta)$ でのクーロンポテンシャル (図3) は、ルジャンドル関数および球面調和関数を用いて式(5)のように表せる。

$$\frac{q}{|\vec{r} - \vec{\rho}|} = \frac{q}{\rho} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{\rho}\right)^n P_n(\cos \gamma) \quad (5)$$

$$= \frac{q}{\rho} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left(\frac{r}{\rho}\right)^n Y_n^{*m}(\theta, \phi) Y_n^m(\alpha, \beta)$$

ここで、 γ は $\vec{r}$ と $\vec{\rho}$ のなす角を表わす。あるセルX内にある*k*個の電荷が $\vec{\rho}(\rho, \alpha, \beta)$ に及ぼすクーロンポテンシャル $V_X(\vec{\rho} - \vec{R}_X)$ は、上の式を足しあわせることにより式(6)のように球面調和関数で展開できる。

$$V_X(\vec{\rho} - \vec{R}_X) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{r}_j - \vec{\rho}|} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \sum_{j=1}^k \frac{q_j r_j^n}{\rho^{n+1}} Y_n^{*m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\alpha, \beta) \quad (6)$$

ここで、式(7)で定義される多重極子モーメントを $M_{n,m}$ を用いると、クーロンポテンシャル $V_X(\vec{\rho} - \vec{R}_X)$ は、式(8)のように与えられる。

$$M_{n,m} = \sum_{j=1}^k q_j F_{n,m}^*(\vec{r}_j) \quad (7)$$

$$V_X(\vec{\rho} - \vec{R}_X) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n M_{n,m} G_{n,m}(\vec{\rho}) \quad (8)$$

ここで、 $F_{n,m}$ と $G_{n,m}$ は、それぞれ式(9), (10)で与えられる。

$$F_{n,m}(\vec{r}_j) = \frac{(-1)^{n-m} r_j^n}{(n+m)!} P_n^m(\cos \theta_j) e^{im\phi_j} \quad (9)$$

$$G_{n,m}(\vec{\rho}) = \frac{(-1)^{n-m} (n-m)!}{\rho^{n+1}} P_n^m(\cos \alpha) e^{im\beta} \quad (10)$$

また、 $V_X(\vec{\rho} - \vec{R}_X)$ は $\vec{\rho}$ から $\vec{r}$ に及ぼすクーロンポテンシャルと考えることもできる。この場合、式(11)のように球面調和関数で展開できる (局所ポテンシャル展開)。

$$V_X(\vec{\rho} - \vec{R}_X) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n L_{n,m} F_{n,m}^*(\vec{\rho}) \quad (11)$$

ここで、局所ポテンシャル展開係数 $L_{n,m}$ はG行列を用い、式(12)のように与えられる。

$$L_{n,m} = \sum_{j=1}^k q_j G_{n,m}(\vec{r}_j) \quad (12)$$

図3 多重極子展開法における位置座標の関係

3・3 高速多重極子展開によるポテンシャル計算

高速多重極子展開法では、各セルからのクーロンポテンシャル V_X^Y を計算する際、各セル内の原子の位置からクーロンポテンシャルを直接計算するのではなく、各セルどうしの多重極子モーメントおよび局所ポテンシャル展開係数間の変換を利用する。注目するセルの多重極子モーメントは、その1つレベル下の8個の子供のセルの多重極子モーメントそれぞれに対し、式(13)のような多重極子モーメント間変換 (M2M 変換) を行い加え合わせることで構成することができる (Upward pass)。

$$M_{n',m'}^{Y'} = \sum_{n=0}^{n'} \sum_{m=-n}^{\min(n, n'-n+m)} F_{n'-n, m'-m}^* M_{n,m}^Y \quad (13)$$

系全体の各レベルの各々のセルが持つ多重極子モーメントが求まったならば、多重極子 - 局所ポテンシャル展開係数間の変換 (M2L 変換: 式(14)) を用い、各々のセルの多重極子モーメントを局所ポテンシャル展開係数へ変換する。

$$L_{n',m'}^{Y'} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n G_{n+n', m+m'} M_{n,m}^Y \quad (14)$$

さらに、局所ポテンシャル展開係数間の変換 (L2L 変換: 式(15)) を用い、注目する最下層セルに対する各レベルの各々のセルからのクーロンポテンシャルの寄与 V_X^Y を計算する (Downward pass)。

$$L_{n',m'}^{Y'} = \sum_{n=n'}^{\infty} \sum_{m=-n}^n F_{n-n', m-m'}^* L_{n,m}^Y \quad (15)$$

以上の計算手順は、下記のようにまとめられる。

- (1) 最下層セルの多重極子モーメントを求める。
- (2) M2M 変換により各レベルの各セルの多重極子モーメントを求める。
- (3) M2L 変換により各セルの多重極子モーメントを局所ポテンシャル展開係数へ変換する。
- (4) L2L 変換により注目するセルへのクーロンポテンシャルの寄与を求める。
- (5) 最近接セルおよび同じセルに属する原子について直接相互作用を計算し足し合わせることで $V(\vec{r})$ が計算される。

このような計算手法により、計算すべき相互作用数の原子数依存性が二乗から一乗に減り、クーロン力計算の効率が大幅に改善される。さらに、精度を求められる計算においても、計算手順を変更することなく多くの展開項を取り込むことにより、満足のいく結果が期待できるようになる。しかしながら、さらなる大規模な系の計算

を行おうとした場合、上記の(1)～(4)のステップの中で、M2L 変換の計算量がネックとなる。そこで、M2L 変換に関して、式(16)のように添え字を変換すると、多重極子モーメントと G 行列の畳み込みで局所ポテンシャル展開係数: $L_{n,m}^Y$ が求まることが分かる。

$$L_{-n',-m'}^{Y'} = \sum_{n,m} G_{-(n'-n), -(m'-m)} M_{n,m}^Y = G_{-n',-m'} * M_{n,m}^Y$$

$$\xleftarrow{\text{FFT}} L_{-n',-m'}^{Y'} = G_{-n',-m'} M_{n,m}^Y \quad (16)$$

これにより、M2L 変換の演算回数が大幅に減少させることができ、さらなる大規模な系でのクーロン力ポテンシャルの計算が実行可能となる。

3・4 高速多重極子展開法の並列化^{26)～28)}

図1のように階層的なセル分割を行なった場合、各階層のセルの親子関係は図4のような枝別れ構造となる。そのため、あるレベル以下のデータ構造は、それぞれまったく独立している。また、Upward pass および Downward pass における計算過程も、同様な階層的な枝別れ構造を持つ。これらのことにより、高速多重極子展開法は並列化計算により計算効率の大幅な向上が期待できる。そこで、一般に並列計算において計算効率を上げるためには、計算負荷を各プロセッサにバランス良く分散することが重要になってくる。4つのプロセッサを用いた並列計算の場合 (図4)、最下層セルを4つのグループに分割し、各グループに属するセルおよびそれらの親のセルの計算を1つのプロセッサに割り当てればよい。任意の数のプロセッサに計算負荷をバランス良く分散するには、最下層セル上を図5のように渡り歩く1次元のリストを考え、これを均等分割すればよい (モートン オーダー分割)²⁹⁾。このリストでは、同じ親を持つセル (兄弟セル) 同士を優先的に渡り歩き、さらには親同士が兄弟であるセル (従兄弟セル) 同士を優先的に渡り歩く。そして、同様の優先順位をさらに親子関係をさかのぼって適用することにより、すべての最下層セル間の親近関係が系統的に定義される。また、この過程において、上位レベルのセル間 (親同士) の親近関係も同時に定義される。このリストを均等に分割すると、親近関係がより近いセル同士を同じプロセッサへ割り当てることができ、Upward pass および Downward pass の計算過程におけるプロセッサ間のデータ通信量が最適化することができる。そのため、このようなセルの割り当ては、計算負荷の均等的な分散のみならず、プロセッサ間のデータ通信の削減による並列計算の効率化に極めて有効である。3次元の階層的なセル分割の場合にも、兄弟セルの数が4つから8つに増えるだけで同様の手法を適用すればよい。4つのプロセッサを用いた、マスター・スレーブ方式による高速多重極子展開法の並列計算のフローチャートを図6に示す。まず、(1) マスタープロセスに系の原子の座標を入力する。(2) 対象とする系を階層的なセルに分割する。(3) マスタープロセスは、複数のスレーブプロセスを各プロセッサ上に生成させ、各セルをそれぞれのプロセッサに割り当てる。(4) 各プロセッサは割り当てられたセル内にある原子の座標データを取り込む。(5) 各プロセッサは担当するセルの相互作用リスト (多重極子展開の精度および相互作用相手

図4 セルの枝別れ構造とプロセッサーの割り当て

図5 セルのモートンオーダー分割

のセルとの距離に応じて、どのレベルのどのセルと相互作用するか)を作成する。(6) 各プロセッサーが担当するセルの中で、最下層のセルの多重極子モーメントを計算する。(7) 各プロセッサーにおいて、多重極子モーメント間の変換 (M2M 変換) を用い上位レベルのセルの多重極子モーメントを求める。これを、階層的にループさせることにより系全体の多重極子モーメントを計算する (Upward pass を行う)。上位レベルのセルが他のプロセッサーに割り当てられていた場合、プロセッサー間でデータをやり取りする。(8) 系全体の多重極子モーメントから局所ポテンシャル展開係数への変換 (M2L 変換) および局所ポテンシャル展開係数間の変換 (L2L 変換) を用い、下位レベルのセルにおける局所ポテンシャル展開係数を求める。これを階層的にループさせることにより (Downward pass を行う)、最下層セル内における最近セル以外からの局所ポテンシャルを求める。M2L および L2L 変換において、下位レベルのセルが他のプロセッサーに割り当てられていた場合、局所ポテンシャル展開係数のデータをそのプロセッサーにコピーする。(9) 最近セルに属する原子および同じセルに属する原子との相互作用を直接計算し足し合わせる。(10) マスタープロセスが各プロセッサーからのデータを集め、系の各原子からのクーロンポテンシャルが求まる。(11) 各プロセッサー上のスレーブプロセスを消滅させる。(12) 結果を出力する。

このような並列計算を効率的に行うためには、前節で述べたような各プロセッサーへの計算負荷の均一な分散に加え、各プロセッサー間でのデータ転送を効率よく行う必要性が生じてくる。上記の例では、(7) の M2M 変換を行う Upward pass および (8) の M2L と L2L 変換を行う Downward pass において、それぞれのプロセッサーが有するセル情報 (多重極子モーメント、局所ポテンシャル展開係数) の効率的な交換が問題となる。この場合、すでに前節で述べたようなセルの割り当てを用いることにより通信すべきデータ量の削減は行なわれており、あとはデータ通信の高速化が重要になってくる。このよ

図6 マスタースレーブ方式による並列計算のアルゴリズム

うな目的のために、現在では MPI (Message-Passing Interface) などのデータ通信のサブルーチン (関数) 群が用意されており、様々な計算機上での並列計算の効率化などに威力を発揮している。また、最近では PVM (Parallel Virtual Machine) などのデータ通信のサブルーチン (関数) 群を用い、様々なアーキテクチャーにまたがる並列分散処理が行なわれるようになってきた。

4 多重時間数値積分法³⁰⁾

力学系の独立変数である位置座標と速度を $\Gamma = \{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}$ で記述すると、力学系の時間発展は、式 (17) で与えられる。

$$\Gamma(t) = \exp(iLt)\Gamma(0) \quad (17)$$

$$iL = \dot{\Gamma} \cdot \nabla_{\Gamma}$$

ここで、 L は Liouville 演算子である。位相空間の座標への発展演算子の作用を解析的に実行することができないので、時間 t を P 個に分割し、短い時間 $\Delta t = t/P$ についての発展演算子を P 回作用させる。

$$\Gamma(t) = \prod_{n=1}^P \exp(iL\Delta t)\Gamma(0) \quad (18)$$

また、Liouville 演算子を式 (19) のように M_t 個に分割し、それぞれの Liouville 演算子に異なる時間刻み幅を与えると、Trotter の定理を用いて式 (20) のように分解することができる。

$$L = \sum_{s=1}^{M_t} L_s \quad (19)$$

$$e^{iL\Delta t} = e^{iL_{M_t}(n_1 n_2 \dots n_{M_t-1} \Delta t/2)} \left[e^{iL_{M_t}(n_1 n_2 \dots n_{M_t-2} \Delta t/2)} \dots \right. \\ \times \left[e^{iL_2(n_1 \Delta t/2)} \left[e^{iL_1 \Delta t} \right]^{n_1} e^{iL_2(n_1 \Delta t/2)} \right]^{n_2} \dots \\ \left. \times e^{iL_{M_t}(n_1 n_2 \dots n_{M_t-2} \Delta t/2)} \right]^{n_{M_t-1}} e^{iL_{M_t}(n_1 n_2 \dots n_{M_t-1} \Delta t/2)} \quad (20)$$

NTP アンサンブルの Liouville 演算子は、式 (2) の運動方

程式に基づいて式 (21) のように与えられる.

$$\begin{aligned}
 iL = & \sum_{i=1}^N \bar{v}_i \cdot \bar{\nabla}_{\bar{r}_i} + \sum_{i=1}^N \frac{\bar{F}_i(\bar{r})}{m_i} \cdot \bar{\nabla}_{\bar{v}_i} - \sum_{i=1}^N v_{\xi_i} \bar{v}_i \cdot \bar{\nabla}_{\bar{v}_i} + \sum_{i=1}^M v_{\xi_i} \frac{\partial}{\partial \xi_i} \\
 & + \sum_{i=1}^{M-1} (G_i - v_{\xi_i} v_{\xi_{i+1}}) \frac{\partial}{\partial v_{\xi_i}} + G_M \frac{\partial}{\partial v_{\xi_M}} - \sum_{i=1}^N \left[\left(\bar{v}_h + \frac{\text{Tr}[\bar{v}_h]}{3N} \bar{I} \right) \bar{v}_i \right] \cdot \bar{\nabla}_{\bar{v}_i} \\
 & + \sum_{\alpha=1\beta=1}^3 \left[\left(\bar{G}_h \right)_{\alpha\beta} - (\bar{v}_h)_{\alpha\beta} v_{\xi_i} \right] \frac{\partial}{\partial (\bar{v}_h)_{\alpha\beta}} + \sum_{\alpha=1\beta=1}^3 \sum_{i=1}^3 (\bar{v}_h \bar{h})_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial (\bar{h})_{\alpha\beta}} \\
 & + \sum_{i=1}^N (\bar{v}_h \bar{r}_i) \cdot \bar{\nabla}_{\bar{r}_i} \quad (21)
 \end{aligned}$$

ここで, G_i , G_i , $\bar{G}_h$ は, それぞれ式 (22), (23), (24) で与えられる.

$$G_1 = \frac{1}{Q_1} \left[\sum_{i=1}^N m_i \bar{v}_i^2 + W \text{Tr}[\bar{v}_h^t \bar{v}_h] - (3N + d^2) k_B T \right] \quad (22)$$

$$G_1 = \frac{1}{Q_1} [Q_{i-1} v_{\xi_{i-1}}^2 - k_B T] \quad (23)$$

$$\begin{aligned}
 (\bar{G}_h)_{\alpha\beta} = & \frac{1}{W} \sum_{i=1}^N m_i (\bar{v}_i)_\alpha (\bar{v}_i)_\beta \\
 & + \frac{1}{W} \left[\left(\frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N m_i \bar{v}_i^2 - P_{\text{ext}} V \right) \delta_{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^N (\bar{F}_i)_\alpha (\bar{r}_i)_\beta - (\bar{\Phi}'^{(1)} \bar{h}^t)_{\alpha\beta} \right] \\
 (\bar{\Phi}')_{\alpha\beta} = & \frac{\partial \Phi(\bar{r}, \bar{h})}{\partial (\bar{h})_{\alpha\beta}} \quad (24)
 \end{aligned}$$

原子に作用する力を例えば式 (25) のように, それを構成する個々の力の成分の時間スケールに従って5つに分解する.

$$\begin{aligned}
 \bar{F}(\bar{r}) = & \bar{F}^{(1)}(\bar{r}) + \bar{F}^{(2)}(\bar{r}) + \bar{F}^{(3)}(\bar{r}) + \bar{F}^{(4)}(\bar{r}) + \bar{F}^{(5)}(\bar{r}) \\
 \bar{F}^{(1)}(\bar{r}) = & \bar{F}_{\text{stretch}}(\bar{r}) \\
 \bar{F}^{(2)}(\bar{r}) = & \bar{F}_{\text{bend}}(\bar{r}) + \bar{F}_{\text{torsion}}(\bar{r}) + \bar{F}_{\text{Hbond}}(\bar{r}) \\
 \bar{F}^{(3)}(\bar{r}) = & \bar{F}_{\text{vdW}}^{\text{near}}(\bar{r}) + \bar{F}_{\text{elec}}^{\text{near}}(\bar{r}) \\
 \bar{F}^{(4)}(\bar{r}) = & \bar{F}_{\text{vdW}}^{\text{med}}(\bar{r}) + \bar{F}_{\text{elec}}^{\text{med}}(\bar{r}) \\
 \bar{F}^{(5)}(\bar{r}) = & \bar{F}_{\text{vdW}}^{\text{far}}(\bar{r}) + \bar{F}_{\text{elec}}^{\text{far}}(\bar{r}) \quad (25)
 \end{aligned}$$

$\bar{F}_{\text{vdW}}^{\text{near}}$, $\bar{F}_{\text{elec}}^{\text{near}}$ は van der Waals 力と静電力の近接部で, 第3章で述べた高速多重極子展開法の直接計算法で積算される力である. また, $\bar{F}_{\text{vdW}}^{\text{med}}$, $\bar{F}_{\text{elec}}^{\text{med}}$ は van der Waals 力と静電力の遠距離部の内, 最小レベルの一つ上のレベルのセルにおける多重極子からの寄与である, $\bar{F}_{\text{vdW}}^{\text{far}}$, $\bar{F}_{\text{elec}}^{\text{far}}$ は遠距離部の残りの除く全てからの寄与である. ポテンシャルエネルギーも同様に5つに分割する.

Liouville 演算子を力の分解に従い時間スケールが似通った5つの項に分割する. さらに, iL_1 を表現の簡便さのために3つの項に分解する.

$$\begin{aligned}
 iL = & iL_1 + iL_2 + iL_3 + iL_4 + iL_5 \\
 iL_1 = & iL_{\text{NHCP}} + iL_{1a} + iL_{1b} \quad (26)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 iL_s = & \sum_{i=1}^N \frac{\bar{F}_i^{(s)}(\bar{r})}{m_i} \cdot \bar{\nabla}_{\bar{v}_i} + \sum_{\alpha=1\beta=1}^3 \sum_{i=1}^3 (\bar{G}_h^{(s)})_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial (\bar{v}_h)_{\alpha\beta}} \quad s=2-5 \\
 iL_{\text{NHCP}} = & - \sum_{i=1}^N v_{\xi_i} \bar{v}_i \cdot \bar{\nabla}_{\bar{v}_i} + \sum_{i=1}^M v_{\xi_i} \frac{\partial}{\partial \xi_i} + \sum_{i=1}^{M-1} (G_i - v_{\xi_i} v_{\xi_{i+1}}) \frac{\partial}{\partial v_{\xi_i}} \quad (27)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + G_M \frac{\partial}{\partial v_{\xi_M}} - \sum_{i=1}^N \left[\left(\bar{v}_h + \frac{\text{Tr}[\bar{v}_h]}{3N} \bar{I} \right) \bar{v}_i \right] \cdot \bar{\nabla}_{\bar{v}_i} \\
 & + \sum_{\alpha=1\beta=1}^3 \sum_{i=1}^3 \left[(\bar{G}_h^{(1)})_{\alpha\beta} - (\bar{v}_h)_{\alpha\beta} v_{\xi_i} \right] \frac{\partial}{\partial (\bar{v}_h)_{\alpha\beta}} \\
 iL_{1a} = & \sum_{i=1}^N \frac{\bar{F}_i^{(1)}(\bar{r})}{m_i} \cdot \bar{\nabla}_{\bar{v}_i} \\
 iL_{1b} = & \sum_{\alpha=1\beta=1}^3 \sum_{i=1}^3 (\bar{v}_h \bar{h})_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial (\bar{h})_{\alpha\beta}} + \sum_{i=1}^N [\bar{v}_i + (\bar{v}_h \bar{r}_i)] \cdot \bar{\nabla}_{\bar{r}_i} \quad (27)
 \end{aligned}$$

ここで, $\bar{G}_h^{(s)}$ は式 (24) で与えられる $\bar{G}_h$ の分割された s 番目の成分である.

$$\begin{aligned}
 (\bar{G}_h^{(1)})_{\alpha\beta} = & \frac{1}{W} \sum_{i=1}^N m_i (\bar{v}_i)_\alpha (\bar{v}_i)_\beta \\
 & + \frac{1}{W} \left[\left(\frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N m_i \bar{v}_i^2 - P_{\text{ext}} V \right) \delta_{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^N (\bar{F}_i^{(1)})_\alpha (\bar{r}_i)_\beta - (\bar{\Phi}'^{(1)} \bar{h}^t)_{\alpha\beta} \right] \\
 (\bar{G}_h^{(s)})_{\alpha\beta} = & \frac{1}{W} \left[\sum_{i=1}^N (\bar{F}_i^{(s)})_\alpha (\bar{r}_i)_\beta - (\bar{\Phi}'^{(s)} \bar{h}^t)_{\alpha\beta} \right] \quad s=2-5 \quad (28)
 \end{aligned}$$

時刻 $t + \Delta t$ での状態変数の値は, 以下の近似された発展演算子を作用させることにより得ることができる.

$$\begin{aligned}
 e^{iL\Delta t} = & e^{i(n_1 n_2 n_3 n_4 \Delta t / 2) L_5} \left[e^{i(n_1 n_2 n_3 \Delta t / 2) L_4} \left[e^{i(n_1 n_2 \Delta t / 2) L_3} \left[e^{i(n_1 \Delta t / 2) L_2} \right. \right. \right. \\
 & \times \left[e^{i(\Delta t / 2) L_{\text{NHCP}}} e^{i(\Delta t / 2) L_{1a}} e^{i(\Delta t / 2) L_{1b}} e^{i(\Delta t / 2) L_{\text{NHCP}}} \right]^{n_1} \times \quad (29) \\
 & \left. \left. \left. e^{i(n_3 \Delta t / 2) L_2} \right]^{n_2} e^{i(n_1 n_2 \Delta t / 2) L_3} \right]^{n_3} e^{i(n_1 n_2 n_3 \Delta t / 2) L_4} \right]^{n_4} e^{i(n_1 n_2 n_3 n_4 \Delta t / 2) L_5}
 \end{aligned}$$

さて, NTP 系では, 状態変数 Γ は式 (30) のように与えられる.

$$\Gamma = \{ \bar{r}_i, \bar{v}_i, \bar{h}, \bar{v}_h, \xi_j, v_{\xi_j} \} \quad (30)$$

式 (31) の右辺の L_2 から L_5 を Γ に作用させると, 式 (33) が得られる.

$$\begin{aligned}
 e^{i(\Delta t_s / 2) L_s} \Gamma(0) = & \exp \left[\frac{\Delta t_s}{2} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\bar{F}_i^{(s)}}{m_i} \cdot \bar{\nabla}_{\bar{v}_i} \right. \right. \\
 & \left. \left. + \sum_{\alpha=1\beta=1}^3 \sum_{i=1}^3 (\bar{G}_h^{(s)})_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial (\bar{v}_h)_{\alpha\beta}} \right) \right] \Gamma(0) \\
 = & \left\{ \bar{r}_i(0), \bar{v}_i(0) + \frac{\Delta t_s}{2} \frac{\bar{F}_i^{(s)}(0)}{m_i}, \bar{h}(0), \bar{v}_h(0) \right. \\
 & \left. + \frac{\Delta t_s}{2} \bar{G}_h^{(s)}(0), \xi_j(0), v_{\xi_j}(0) \right\} \\
 = & \left\{ \bar{r}_i(0), \bar{v}_i \left(\frac{\Delta t_s}{2} \right), \bar{h}(0), \bar{v}_h \left(\frac{\Delta t_s}{2} \right), \xi_j(0), v_{\xi_j}(0) \right\} \quad (31)
 \end{aligned}$$

この操作を n_s 回 ($s=1,4$) 繰り返す.

次に式 (29) の右辺の発展演算子: $e^{i(\Delta t/2) L_{\text{NHCP}}}$ を $\Gamma(0)$ に作用させると, $\bar{v}_i, \bar{h}, \bar{v}_h, \xi_j, v_{\xi_j}$ の更新された値は式 (32) のように与えられる.¹⁰⁾

$$\begin{aligned}
 v_{\xi_m} \left(\frac{\Delta t}{4} \right) = & v_{\xi_m}(0) \exp \left(-\frac{\Delta t}{4} v_{\xi_{m+1}} \right) + \frac{\Delta t}{4} G_m \exp \left(-\frac{\Delta t}{8} v_{\xi_{m+1}} \right) \\
 \xi_m \left(\frac{\Delta t}{2} \right) = & \xi_m(0) + \frac{\Delta t}{2} v_{\xi_m} \left(\frac{\Delta t}{4} \right) \\
 \bar{v}_h \left(\frac{\Delta t}{4} \right) = & \bar{v}_h(0) \exp \left(-\frac{\Delta t}{4} v_{\xi_1} \right) + \frac{\Delta t}{4} \bar{G}_h^{(1)} \exp \left(-\frac{\Delta t}{8} v_{\xi_1} \right)
 \end{aligned}$$

$$\bar{v}_i(\frac{\delta t}{2}) = \bar{C}_h^T \bar{I}_e \bar{C}_h \bar{v}_i(0)$$

$$\bar{I}_e = \exp\left(-\lambda_\alpha \frac{\delta t}{2}\right) \delta_{\alpha\beta} \quad (32)$$

ここで、 $\bar{C}_h$, $\bar{\lambda}$ は固有値方程式(33)の固有値と固有ベクトルである。

$$\left(\bar{v}_h + \frac{\text{Tr}[\bar{v}_h]}{3N} \bar{I} + v_\xi \bar{I}\right) \bar{C}_h = \bar{\lambda} \bar{C}_h \quad (33)$$

式(29)の右辺の発展演算子: $e^{i(\delta t/2)L_{1a}}$ を $\Gamma(0)$ に作用させると、 $\bar{v}_i$ の更新された値は、式(34)のように与えられる。

$$\bar{v}_i(\frac{\delta t}{2}) = \bar{v}_i(0) + \frac{\delta t}{2} \frac{\bar{F}_i^{(1)}(0)}{m_i} \quad (34)$$

最後に、式(29)の右辺の発展演算子: $e^{i(\delta t/2)L_{1b}}$ を $\Gamma(0)$ に作用させると、 $\bar{r}_i$, $\bar{h}$ の更新された値は、式(35)のように与えられる。

$$\bar{r}_i(\delta t) = \bar{C}_h^T \left\{ \bar{I}_e \bar{C}_h \bar{r}_i(0) + \delta \bar{I}_e \bar{C}_h \bar{v}_i(\delta t/2) \right\}$$

$$\bar{h}(\delta t) = \bar{C}_h^T \bar{I}_e \bar{C}_h \bar{h}(0)$$

$$\bar{I}_e = \exp\left(\lambda_\alpha \frac{\delta t}{2}\right) \delta_{\alpha\beta} \quad (35)$$

$$\bar{I}_e = \exp\left(\lambda_\alpha \frac{\delta t}{2}\right) \delta_{\alpha\beta} \frac{\sinh(\lambda_\alpha \delta t/2)}{(\lambda_\alpha \delta t/2)}$$

ここで、 $\bar{C}_h$, $\bar{\lambda}$ は、固有値方程式: $\bar{v}_h \bar{C}_h = \bar{\lambda} \bar{C}_h$ の固有ベクトルと固有値である。

以上の状態変数の時間更新演算により、式(29)の右辺の右半分の演算が処理される。同様に、式(29)の右辺の左半分の時間更新演算を行うと、 $\Gamma(\Delta t)$ が得られる。このアルゴリズムのFortran疑似プログラムを図7に示した。

Liouville 演算子を用いた多重時間数値積分法は、複雑なNTP系の運動方程式でも、その数値積分公式を容易に求められること、Gear法などの高次微分を用いた方法に比べて長時間のシミュレーションにおける誤差が小さいこと、また、伸縮、変角、ねじれ角、静電力、分散力という変化する時間が異なる複数の力で相互作用するタンパク質や有機結晶などのような大規模系において数十倍の高速化が可能になることなどの利点があり、今後の分子動力学法の数値積分法の主流となつてゆくものと思われる。

5 新しい原理に基づいた分子動力学法

物質の中で生じる現象の途中のプロセスを正確に追跡することが必要な場合には、上で述べた高速多重極子展開法や多重時間数値積分法などの高速化が可能な数値計算法を採用することにより、時間の短縮を図らねばならないが、物質混合の問題、相転移で生じる最終構造の予測、結晶の初期構造の予測などのように最終的な構造のみを知りたい場合には、途中の発展プロセスについての完全な知見は得られないが、現象を速く進め長時間にわたる緩慢現象を加速化する方法があれば、その構造予測に十分に役立つことができる。ただし最終結果は同じになるということが大前提であるが、ここでは、最近提案されたいくつかの加速化法(物理法則にまで立ち入って現象

subroutine MT_NTP

! Multiple time step molecular dynamics method for NTP ensemble

call Force_5(X,F⁵,G⁵)

call Force_4(X,F⁴,G⁴)

call Force_3(X,F³,G³)

call Force_2(X,F²,G²)

call Force_1(X,F¹,G¹)

Do step = 1, N_{step}

call LS_Update(V,V_p,F⁵,G⁵,Δt₅) Δt₅ = n₁n₂n₃n₄ δt/20

Do step_4 = 1, n₄

call LS_Update(V,V_p,F⁴,G⁴,Δt₄) Δt₄ = n₁n₂n₃ δt/20

Do step_3 = 1, n₃

call LS_Update(V,V_p,F³,G³,Δt₃) Δt₃ = n₁n₂ δt/20

Do step_2 = 1, n₂

call LS_Update(V,V_p,F²,G²,Δt₂) Δt₂ = n₁ δt/20

Do step_1 = 1, n₁

call NHCP_Update(V,V_p,ε,V_pF⁰,G⁰,δt)

call LIA_Update(V,F⁰,δt)

call LIB_Update(X,V,H,V_pF⁰,δt)

call Force_1(X,F⁰,G⁰)

call LIA_Update(V,F⁰,δt)

call NHCP_Update(V,V_p,ε,V_pF⁰,G⁰,δt)

end do

call Force_2(X,F⁰,G⁰)

call LS_Update(V,V_p,F²,G²,Δt₂)

end do

call Force_3(X,F⁰,G⁰)

call LS_Update(V,V_p,F³,G³,Δt₃)

end do

call Force_4(X,F⁰,G⁰)

call LS_Update(V,V_p,F⁴,G⁴,Δt₄)

end do

call Force_5(X,F⁰,G⁰)

call LS_Update(V,V_p,F⁵,G⁵,Δt₅)

end do

return

end

図7 NTP系の多重時間分子動力学法のFortran疑似プログラム

を速く進める手法を呼ぶ)を紹介する。

5.1 ポテンシャル揺らぎ法

物質の混合や高分子の融解・ガラス相転移などとも時間がかかる現象がある。融解過程を調べる事自体が目的の時は、分子動力学法を厳密に計算しなければならないが、融解後や転移後の構造だけを知りたい場合には、最終結果にあまり影響を与えないのであれば、途中の現象・過程を加速化しようとする試みがいくつか提案された。ポテンシャル揺らぎ法はその一つの方法である。LiuとBerne¹⁷⁾は、原子間ポテンシャルの原子半径のパラメータを動力学変数とし、ポテンシャル関数の揺らぎを導入することにより、物質の混合のシミュレーションを従来の方法より数倍高速化し、得られた構造(動軽分布関数での比較)も従来の方法から得られたものをほぼ再現することを示している。さらにこの方法は、分子の振じれポテンシャルの大きさを表すパラメータを揺らがせることにより、分子の配位の変化を容易にするようにも拡張されている。液晶、高分子での主な構造変化は二面角の変化によってもたらされるから、融解現象や相転移が起こるのを加速することが可能になる。また、放射線損傷や疲労破壊などの問題にもポテンシャル揺らぎ法は適用可能と考えられる。

5.2 マルチカノニカルアンサンブル

相転移現象・遷移現象などを加速化する方法としてアンブレラサンプリング法³¹⁾が良く知られている。ここで述べるマルチカノニカルアンサンブルは、アンブレラサンプリング法の一つと言うこともできるが、アンブレラサンプリング法ではアンブレラポテンシャルに任意性があり、問題ごとに設定しなければならないのに対し、マルチカノニカル法はあらゆる対象に対しエントロピーをポテン

シャル関数として用いる。マルチカノニカル法は、最初 Berg と Neuhaus³²⁾ により、スピン系の一次相転移現象をシミュレートするモンテカルロ法の新しいアンサンブルとして提案された。カノニカル分布では、温度が与えられると、各状態はボルツマン因子に従って分布する。

$$W_{NTV}(E) = \exp(-E/k_B T) \quad (36)$$

その時、エネルギーについての確率分布 $P_{NTV}(E)$ は、式 (37) で与えられる。

$$P_{NTV}(E) = n(E)W_{NTV}(E) \quad (37)$$

ここで、 $n(E)$ はエネルギー E の状態密度である。温度が高いほど $P_{NTV}(E)$ は、なだらかに広範囲に分布するが、低い温度では鋭く狭い範囲にその分布が限られるため、現実的な計算時間内でランダムな状態から始めて規則的な構造を出現させることは、不可能に近い。マルチカノニカルアンサンブルは、どのエネルギーも同じ確率で発生させるので、現実的な計算時間内にどんなエネルギー障壁も乗り越えられる可能性が高い。その分布は、式 (38) のように与えられる。

$$P_{NTV_mu}(E) = n(E)W_{NTV_mu}(E) = \text{constant} \quad (38)$$

このようにエネルギーに対して一定値を持つ確率分布を実現するには、 $W_{NTV_mu}(E)$ は、式 (39) のように与えられ良い。

$$W_{NTV_mu}(E) = 1/n(E) = \exp[-S(E)/k_B] \quad (39)$$

ここで、 $S(E)$ はエントロピーである。従来のボルツマン因子の代わりに、エントロピーを使った分布により、各状態を発生させれば、マルチカノニカル分布が得られる。

岡本ら³³⁾ は、タンパク質の構造予測にマルチカノニカルモンテカルロ法を適用し、完全にランダムな状態から出発して α -ヘリックスの形成を再現している。また、Simth と Bruce³⁴⁾ は、マルチカノニカルモンテカルロ法の NTP アンサンブル版を開発し、コロイドのモデル系に適用し、異なる密度を持つ二つの fcc 固体の共存相の存在を示している。また、最近、Hansman ら¹⁵⁾ は、マルチカノニカル分布を分子動力学法にも適用できることを示している。この新しい分子動力学法が、有機物質の構造予測の諸問題を解決するキーテクノロジーになるかどうかを見定めるにはまだ時間が必要であるが、チャレンジする価値のある有望な方法であると思われる。

5.3 遷移状態理論

低温の金属表面に吸着した金属原子の拡散現象などまれにしか起こらない現象は、マイクロ秒にわたるシミュレーションを必要とする場合があり、原子間ポテンシャル関数を用いた通常の分子動力学法では、実行が困難である。Voter¹⁶⁾ は、遷移状態理論と分子動力学法を組み合わせた「時間」を加速化する新しい分子動力学法を提案した。

状態 A からの離脱の速度定数は遷移状態理論によれば、式 (40) のように与えられる。

$$k_{A \rightarrow}^{TSA} = \langle \vec{v}_A | \delta_A(\vec{r}) \rangle_A \quad (40)$$

ここで v_A は境界表面に垂直な速度、 $\delta_A(\vec{r})$ は状態 A の境界を与える δ 関数である。

$$\delta_A(\vec{r}) = \nabla \Theta_A(\vec{r}) = \delta[F_A(\vec{r})] \nabla F_A(\vec{r})$$

$$\Theta_A(\vec{r}) = \theta[F_A(\vec{r})] = \begin{cases} 1 & \text{if the system is in state A} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (41)$$

$$F_A(\vec{r}) = \begin{cases} > 0 & \text{if } \vec{r} \text{ is in stste A.} \\ = 0 & \text{if } \vec{r} \text{ is on the boundary to stste A} \\ < 0 & \text{if } \vec{r} \text{ is outside of stste A} \end{cases}$$

$$\vec{v}_A = -(\dot{\vec{r}} \cdot \nabla F_A) / |\nabla F_A| \quad (41)$$

また、 $\langle \rangle_A$ は状態 A の配置空間に限定されたアンサンブル平均であり、式 (42) のように与えられる。このアンサンブル平均のボルツマン因子にバイアスポテンシャルを加減算すると、式 (42) が得られる。

$$\begin{aligned} K_{A \rightarrow}^{TST} &= \langle \vec{v}_A | \delta_A(\vec{r}) \rangle_A \\ &= \frac{\int \int |\vec{v}_A| \delta_A(\vec{r}) \Theta_A(\vec{r}) \exp[-\beta(K(\vec{p}) + V(\vec{r}))] d\vec{r} d\vec{p}}{\int \int \exp[-\beta(K(\vec{p}) + V(\vec{r}))] d\vec{r} d\vec{p}} \\ &= \frac{\int \int |\vec{v}_A| \delta_A(\vec{r}) \Theta_A(\vec{r}) \exp[\beta \Delta V_b(\vec{r})] \exp[-\beta(K(\vec{p}) + V(\vec{r}) + \Delta V_b(\vec{r}))] d\vec{r} d\vec{p}}{\int \int \exp[\beta \Delta V_b(\vec{r})] \exp[-\beta(K(\vec{p}) + V(\vec{r}) + \Delta V_b(\vec{r}))] d\vec{r} d\vec{p}} \\ &= \frac{\langle |\vec{v}_A| \delta_A(\vec{r}) \exp[\beta \Delta V_b(\vec{r})] \rangle_{AB}}{\langle \exp[\beta \Delta V_b(\vec{r})] \rangle_{AB}} \end{aligned} \quad (42)$$

ここで、 $\Delta V_b(\vec{r})$ は非負のバイアスポテンシャルで、次の性質を持つ。

$$\Delta V_b(\vec{r}) = 0 \quad \text{where } \delta_A(\vec{r}) \neq 0 \quad (43)$$

状態 A からの離脱に要する平均時間は、式 (44) で与えられる。

$$\begin{aligned} \tau_{\text{escape}}^A &= \frac{1}{K_{A \rightarrow}^{TST}} = \frac{\langle \exp[\beta \Delta V_b(\vec{r})] \rangle_A}{\langle |\vec{v}_A| \delta_A(\vec{r}) \rangle_A} \\ &= \frac{1/n_{\text{total}} \sum_{i=1}^{n_{\text{total}}} \exp[\beta \Delta V_b(\vec{r}(t_i))]}{n_{\text{escape}} / (n_{\text{total}} \Delta t_{MD})} \\ &= 1/n_{\text{escape}} \sum_{i=1}^{n_{\text{total}}} \Delta t_{MD} \exp[\beta \Delta V_b(\vec{r}(t_i))] \end{aligned} \quad (44)$$

ここで、 n_{escape} は離脱試行回数、 Δt_{MD} 、 n_{total} 、 t_i は、それぞれ分子動力学法の数値積分刻み幅、全ステップ数、 i 番目の時間である。さて、 τ_{escape}^A に n_{escape} を乗じた時間は、系の加速化された時間 t_b と解釈することができる。

$$t_b = \sum_{i=1}^{n_{\text{total}}} \Delta t_{MD} \exp[\beta \Delta V_b(\vec{r}(t_i))] \quad (45)$$

この式は、バイアスポテンシャルを加えて行ったシミュレーションの時間は加えない場合の時間に比べ加速化されることを意味する。このような加速化により、通常の分子動力学法では実行が困難なマイクロ秒の現象のシミュレーションを行える可能性がある。

バイアスポテンシャルは、遷移状態境界面上で 0 になるという条件だけを満たせば良いので、その与え方には任意性がある。その一つとして、式 (46) で与えられるポテンシャル関数の Hessian の遷移状態境界面上での最低固有値 (ϵ_1) と固有ベクトル (C_1) を用いた関数が提案されている。

$$\Delta V_b(\vec{r}) = a \theta(\epsilon_1)(\epsilon_1)^2 + c(\vec{C}_1 \cdot \vec{g})^2 \quad (46)$$

ここで、 a, b はチューニングパラメータ、 g はポテンシャルエネルギーの原子・座標に関する微係数である。また、バイアス力は、式 (47) で与えられる。

$$\bar{\nabla}_i \Delta V_b(\vec{r}) = \bar{\nabla}(a\epsilon_1^2) = 2a\bar{\nabla}_i(\bar{C}_1^+ \bar{H} \bar{C}_1) = 2a\bar{C}_1^+(\bar{\nabla}_i \bar{H})\bar{C}_1 \quad (47)$$

この遷移状態理論を用いた加速化法は、Ni 表面上に吸着した Ni 原子のマイクロ秒にわたる拡散現象などに適用されている。

6 おわりに

有機分子の自己組織化による高次構造の形成、複雑構造の触媒中での化学反応など高度構造制御材料では、その機構が不明なため構造制御技術が未だ十分に確立されていない現象あるいは分野が多い。このような高機能材料では、バルクや表面のミクロおよびメソスコピック領域の構造や物性に関する知見が不可欠であるが、現在の実験技術では十分に知り得ない。そのため計算化学的手法によるシミュレーションを駆使して材料の構造制御パラメータを見いだすことが、強く要望されるようになってきた。そのためには、百万から千万個ぐらゐの原子からなる物質系を扱える分子動力学シミュレーション技術が必要である。本稿で紹介した高速多重極子展開法と多時間数値積分法を組み合わせた方法は、その有望な方法として現在盛んに研究されている。また、複雑な有機分子は、多くの分子内自由度を持つため、これまでの物理法則に忠実に従って計算する方法では、配置空間を十分に検索することができない。それを克服する方法として、状態遷移を加速化するポテンシャル揺らぎ法、マルチカノニカル法、遷移状態理論などが提案されている。まだどれも比較的簡単な系でその有効性を検証している段階である。現象の加速化は、単純な物質からなる小規模系でよりも複雑な物質からなる大規模系でより必要とされる技術であるので、複雑系への展開が急務であろう。また、本稿では触れなかったが、高機能物質の重要な機能の一つとして物質変換（化学反応）機能がある。ポテンシャル関数を用いる分子動力学法は、物質変換機能を扱うことができない。一方、化学反応を扱える第一原理分子動力学は膨大な計算時間が必要なため、対象とする系全体を扱うには困難がある。そこで、化学反応系とそれを取り巻く環境からなる大規模系を扱える手法が求められるようになってきた。ポテンシャル関数と第一原理計算の得意なところを組み合わせたハイブリッド分子動力学法¹⁸⁾が数年前に提案され、エンザイム酵素反応やゼオライト中での触媒反応などに盛んに適用されている。

分子動力学法を複雑な現実系に適用する上で、その高速化と加速化は重要な課題であり、今後も盛んに研究されて行くことと思われる。

参考文献

- 1) L. Greengard and V. I. Rokhlin, *J. Comp. Phys.*, **73**, 325 (1987).
- 2) H. Ding, N. Karasawa and W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.*, **97**, 4309 (1992).
- 3) C. A. White and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **101**, 6593 (1994).
- 4) H. Y. Wang and R. LeSar, *J. Chem. Phys.*, **104**, 4173 (1996).
- 5) A. Nakano, R. K. Kalia and P. Vashishta, *Comp. Phys. Comm.*, **83**, 197 (1994).
- 6) M. Tuckerman, B. J. Berne and G. J. Martyna, *J. Chem. Phys.*, **97**, 1990 (1992).
- 7) M. Watanabe and M. Karplus, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5680 (1995).
- 8) D. D. Humphreys, R. A. Friesner and B. J. Berne, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10674 (1995).
- 9) P. Procacci and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, **101**, 2421 (1994).
- 10) P. Procacci and B. J. Berne, *Mol. Phys.*, **83**, 255 (1994).
- 11) M. Tuckerman, B. J. Berne, G. J. Martyna and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **99**, 2796 (1993).
- 12) C. J. Mundy, J. I. Siepmann and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **103**, 10192 (1995).
- 13) M. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **104**, 5579 (1996).
- 14) R. Zhou and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, **103**, 9444 (1995).
- 15) U. H. E. Hansmann, Y. Okamoto and F. Eisenmenger, *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 321 (1996).
- 16) A. F. Voter, *J. Chem. Phys.*, **106**, 4665 (1997).
- 17) Z. Liu and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, **99**, 6071 (1993).
- 18) U. Eichler, C. M. Kolmel and J. Sauer, *J. Comp. Chem.*, **18**, 463 (1996).
- 19) H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384 (1980).
- 20) M. Parrinello and A. Rahman, *J. Appl. Phys.*, **52**, 182 (1981).
- 21) S. Nose, *J. Chem. Phys.*, **81**, 511 (1984).
- 22) W. H. Hoover, *Phys. Rev.*, **A31**, 1695 (1985).
- 23) G. J. Martyna, M. L. Klein and M. Tuckerman, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2635 (1992).
- 24) G. J. Martyna, D. J. Tobias and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **101**, 4177 (1994).
- 25) M. P. Allen and D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids" (1987) Oxford Science Publications.
- 26) L. Greengard and W. D. Gropp, *Computers Math. Applic.*, **20**, 63 (1989).
- 27) J. P. Singh, C. Holt, J. L. Hennessy and A. Gupta, *Supercomputing '93, IEEE Comp. Soc.*, 54 (1993).
- 28) M. S. Warren and J. K. Salmon, *Supercomputing '93, IEEE Comp. Soc.*, 12 (1993).
- 29) J. E. Barnes, in "The Use of Supercomputers in Stellar Dynamics" edited by P. Hut, S. McMillan, p.175 (1986) Springer-Verlag.
- 30) M. Mikami, in "Mesoscopic Dynamics of Fracture" edited by H. Kitagawa, T. Aihara and Y. Kawazoe, p.229 (1998) Springer.
- 31) G. M. Torrie and J. P. Valleau, *J. Comp. Phys.*, **23**, 187 (1977).
- 32) B. A. Berg and T. Neuhaus, *Phys. Lett.*, **B267**, 249 (1991).
- 33) Y. Okamoto and U. H. E. Hansmann, *J. Phys. Chem.*, **99**, 2236 (1995).
- 34) G. R. Smith and A. D. Bruce, *Phys. Rev.*, **E53**, 6530 (1996).