

粗視化分子動力学シミュレータ Advance/COGNAC

谷森 奏一郎* 松原 聖**

Coarse grained molecular dynamics simulation program
Advance/COGNAC in Advance/OCTA

Souichirou Tanimori* and Kiyoshi Matsubara**

粗視化分子動力学シミュレータ Advance/COGNAC は、ソフトマテリアル解析シミュレータ Advance/OCTA のひとつのモジュールである。Advance/OCTA が扱う対象は、従来のソフトウェアでは簡単に扱えなかったソフトマテリアル、即ち、繊維・ゴムなどに関係する高分子、吸水性樹脂・塗料等に関するコロイドやゲル、洗剤・石鹸等に関係する界面活性剤、ディスプレイ等に関連する液晶等である。Advance/OCTA によって、これらソフトマテリアルに対するシミュレーション解析を行うことができる。ここでは、Advance/OCTA のうち、Advance/COGNAC について述べる。Advance/COGNAC は、汎用粗視化分子動力学プログラムであり、この計算エンジンはさまざまな外場（流れや変形）のもとでの高分子の動力学計算を行うことができる。フル・アトミスティックモデルでの分子動力学計算、ビーズ・スプリングモデルのように粗視化したモデルでの粗視化動力学計算が可能である。ここでは Advance/COGNAC の機能と、そのマルチスレッドによる並列化について紹介する。

Key word: ソフトマテリアル、粗視化、分子動力学、並列化、マルチスレッド

1. はじめに

OCTA[1]は日本の産官学の共同研究プロジェクト「高機能材料設計プラットフォームの研究開発」において開発された。このプロジェクトは経済産業省によって 1997 年に提案され、産業技術開発制度に基づいて、NEDO への委託事業として名古屋大学において 1998 年から 2002 年までの間、11 企業の参加により行われた。このプロジェクトの目的は、材料のミクロ構造とマクロな特性とを結びつけ、材料開発に役に立つような計算機シミュレーションシステムをつくることであった。

物質の性質がそのミクロな構造とどのように関連しているのかを理解することは物理、化学、

*アドバンスソフト株式会社 総合企画部

General Planning Division, AdvanceSoft Corporation

**アドバンスソフト株式会社 第 1 事業部

1st Computational Science and Engineering

Group, AdvanceSoft Corporation

物質科学の中心的課題であると共に、ミクロな階層とマクロな階層の関係を理解することは企業における既存材料の改良、新規材料開発などの研究開発においても決定的に重要な問題であるからである。当社は、上記のプロジェクトで開発された OCTA の商用利用の権利を 2006 年に OCTA 管理委員会から取得し、当社にて改良を加えた上で Advance/OCTA[2]としてサポートサービス、および、カスタマイズサービスや受託解析サービスを行ってきた。

また、当社では、Advance/OCTA の中で、特に Advance/COGNAC に着目し、その有効利用を推進している。Advance/COGNAC は、汎用粗視化分子動力学プログラムであり、この計算エンジンはさまざまな外場（流れや変形）のもとでの高分子の動力学計算を行うことができる。フル・アトミスティックモデルでの分子動力学計算、ビーズ・スプリングモデルのように粗視化したモデルでの粗視化動力学計算が可能である。

本稿では、Advance/COGNAC の内容およびそのスレッドによる並列化について紹介する。

2. ソフトウェアの機能

2.1. Advance/OCTA の構成

計算機シミュレーションシステム Advance/OCTA の対象物質は高分子、コロイド、界面活性剤やゲルなどのソフトマテリアルであるが、このような複雑で多岐にわたる対象は単独のシミュレータで扱うことはできない。例えば、ソフトマテリアルの代表である高分子の性質はそれを構成するモノマーの性質だけで決まるものではない。分子量、分子量分布、分岐構造、分子鎖の配向の程度、結晶化度、結晶とアモルファスの界面構造などにもよる。この状況は高分子混合材料や微粒子分散材料では、さらに複雑となる。これらの材料では、分散状態や相界面の状態によって物性が大きく変わってしまう。

そこで、Advance/OCTA では、シミュレータをモデル化や近似の手法、解析対象と目的、長さスケール、時間スケールに応じて使い分けしている。それは、対象となるソフトマテリアルが多岐にわたっていること、材料特性が分子構造のみならず分子の集合状態に依存することもあり、目的に応じて、シミュレータを使い分ける必要があるからである。

具体的には、Advance/OCTA は、高分子ダイナミックス解析を行う COGNAC[3]、粘弾性解析を行う PASTA[4]、相分離解析等を行う SUSHI[5]、マクロ解析を行う MUFFIN という4つのシミュレータとそれらを統合するグラフィックインターフェース GOURMET から構成される（図1）。4つのシミュレータは、モデル化や近似の手法が異なり、解析対象と目的、長さスケール、時間スケールに応じて使い分ける。また、Advance/OCTA では、これらシミュレータで得られた相分離構造から有限要素法のメッシュを発生させ構造解析を行うことも可能で、シミュレータ間の連携に大きな特徴を有している。

主なシミュレータの概略を以下に示しておく。

・汎用粗視化分子動力学シミュレータ

COGNAC[3]：原子集合体を単位として行う粗視化分子動力学法による分子レベルのダイナミックスシミュレータ。

・レオロジーシミュレータ PASTA[4]：土井

・Edwards の管模型(レプテーション理論)[6]に基づいて高分子溶融体のレオロジーを予測する分子レベルのダイナミックスシミュレータ。

・動的平均場法シミュレータ SUSHI[5]：相分離構造や界面構造などの高分子系に見られるメソスケール構造を動的平均場法によってシミュレートする界面構造シミュレータ。

・多相構造シミュレータ MUFFIN：多成分高分子混合系の分散構造を差分法、有限要素法などによってシミュレートする多相系ダイナミックスシミュレータ。

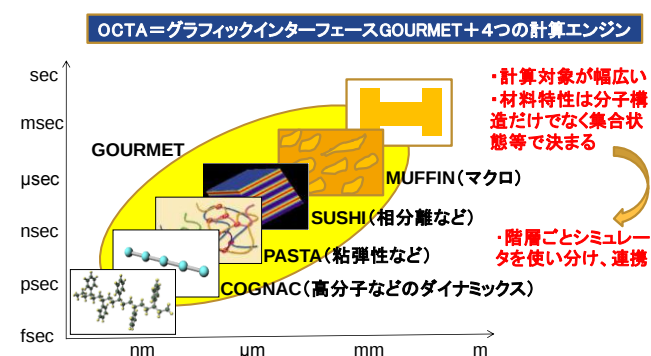


図1 Advance/OCTA の構成

Advance/OCTA は、ソフトマテリアルに関するさまざまな現象の解析に適用できる（図2）。例えば、シミュレーションによって、ブレンド高分子がさまざまな積層構造をとり得ることが分かる。そこで、積層構造と弾性的性質の解析による繊維材料の開発、ナノパターン形成解析による、レジストや高密度メモリーの開発、水分保湿に有利な積層構造を見出すことによる化粧品開発等に Advance/OCTA が利用できる。また、架橋を有する高分子の水分吸収機能の解析によって、吸水性樹脂や化粧品の開発、温度等の環境変化に伴う高分子ゲルの体積変化を解析することで、人工筋肉やドラッグデリバリー等の開発に利用することもできる。さらに、電場に対する構造変化の応答を解析することによって、液晶ディスプレイや液

晶レンズの開発等に利用することもできる。

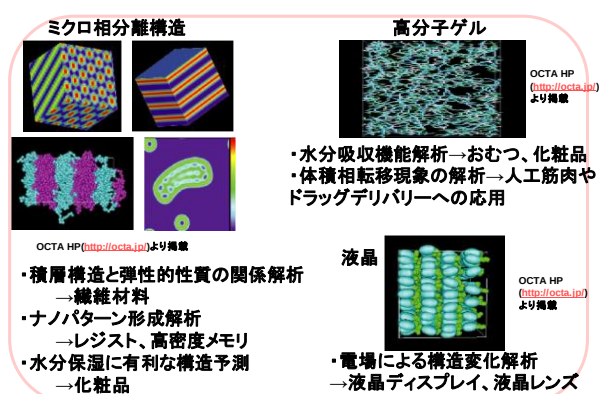


図 2 Advance/OCTA の適用範囲例

3. Advance/COGNAC の機能

Advance/COGNAC(COarse Grained molecular dynamics program Nagoya Cooperation)とは、汎用粗視化分子動力学プログラムであり、この計算エンジンはさまざまな外場（流れや変形）のもとでの高分子の動力学計算を行うことができる。フル・アトミスティックモデルでの分子動力学計算、ビーズ・スプリングモデルのように粗視化したモデルでの粗視化動力学計算が可能である。ここで、粗視化分子動力学とは、原子を1つの質点として運動方程式を解いていく、通常のアトミスティックな古典分子動力学と異なり、いくつかの原子の集合体を1つの単位として、その構成単位のダイナミクスをシミュレーションする（図3）。それにより通常のアトミスティックな分子動力学に比較して、大きなサイズ（原子数、分子数、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が可能になる。ただし、シミュレーションモデルの自由度が大きくなる分、粗視化の単位、粗視化単位のポテンシャル関数、およびポテンシャルパラメータなどの選択の自由度も増大し、ユーザーにゆだねられる部分が多い。

Advance/COGNACにおいては、分子動力学として一般的に用いられる各種アンサンブル、およびポテンシャル関数に加えて、ビーズスプリングモデル、Dissipative particle dynamics (DPD)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っている。これら多様な機能に加えて、Advance/COGNACは相分離構造を取り扱うために、新たに開発されたアルゴリズムを持ち、平均場シミュレータ SUSHI により求められた相分離構造に基づいて、粗視化分子動力学のための分子鎖構造を生成し、シミュレーションを行うことができる。この機能により、SUSHI、Muffinなどの他のメソスケールシミュレータとの連携が可能になり、メソ領域シミュレーションによる高機能材料設計に対して、有用なツールとなっている。

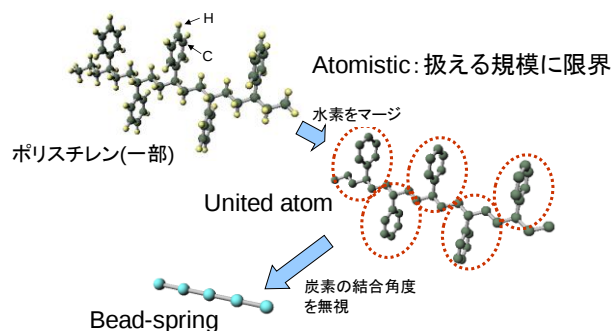


図 3 粗視化の概念図

Advance/COGNACの主な機能は以下の通りである。

- ・計算可能な分子構造

直線および分岐高分子鎖、低分子、単原子分子およびこれらの集合である。

- ・初期構造の生成

非晶、結晶、半結晶ラメラ、SUSHIで得られた相分離構造などの初期原子位置を生成できる。

- ・平衡分子動力学および非平衡分子動力学

平衡アンサンブル (NVE, NVT, NPH, NPT) による分子動力学計算、および Lees-Edwards 境界条件によるせん断流動およびユニットセルの変形による非平衡分子動力学計算を実行できる。

- ・構造緩和

最急降下法、共役勾配法によるエネルギー極小化

を実行できる。

- ・DPD (Dissipative Particle Dynamics, 散逸粒子動力学) による疎視化 MD

- ・ポテンシャルエネルギー

相互作用ポテンシャルは次式のように書き表す。

$$U = U_{\text{bond-stretch}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{torsion}} + U_{\text{non-bond}} + U_{\text{coulomb}} + U_{\text{external}} \quad (1)$$

外場 U_{external} として固体反射壁、均一場、濃度場ポテンシャルが適用できる。

- ・境界条件

周期境界、Staggered 境界条件および Lees-Edwards 境界条件を課すことができる。

- ・化学反応

化学結合の生成、切断、重合反応、原子種の置換を行うことができる。

- ・OpenMP による並列化

OpenMP によるスレッド並列化に対応している。

4. Advance/COGNAC による MD 計算

4.1. 初期構造生成

初期構造生成方法として、Random、Helix、Crystal、Lamella、SUSHI の出力を用いた多相構造生成がある。

Random では非晶構造を生成する。原子間の平衡結合長に基づいて、分子鎖の末端原子からランダムに座標を生成し分子鎖を伸ばしていく。このとき結合角の固定／非固定、ねじれ角の選択

(trans-cis, trans-goche) を制御できる。ただし、この方法では排除体積を考慮しないので、構造緩和を行う必要がある。

Helix では、指定された原点から繰り返されるねじれ角の配列を指定して、一方向に分子鎖を伸ばし、らせん状の分子を構築する。

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

Lamella では、平均場理論で予測される結晶ラメラ間の非晶部分の分子構造を再現するように初期原子位置を生成する。

SUSHI の出力を用いた多相構造の生成
SUSHI によって計算された、ポリマーのモルフ

ォロジー (セグメント種およびその濃度分布) を再現する分子鎖の初期構造を、Density Biased Monte Carlo 法で生成する。

4.2. 構造緩和

初期構造では排除体積を考慮しないため、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、極めて大きな力が原子に作用し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、構造緩和を行う。

構造緩和の方法には 2 通りあり、1 つめは最急降下法、共役勾配法またはこれらの方法を組み合わせたカスケード法によるエネルギー極小化である。もう 1 つは力のスケールリングをして動力学計算を行う構造緩和法 dynamics である。実際の動力学計算はこれらの緩和計算の後で開始する。

4.3. ポテンシャル

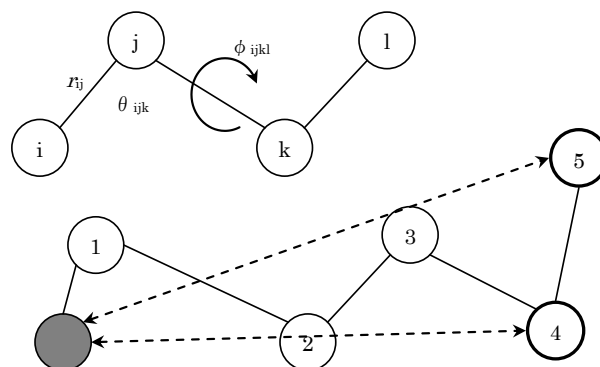


図 4 分子内の相互作用。上図は結合伸縮、結合変角、結合ねじれ角の定義を示している。下の図は分子内の非結合相互作用を示している。

相互作用ポテンシャルは次式のように書き表わせる。

$$U = U_{\text{bond-stretch}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{torsion}} + U_{\text{nonbond}} + U_{\text{electrostatic}} + U_{\text{external}} \quad (2)$$

$U_{\text{bond-stretch}}$ は結合伸縮 (2 体) ポテンシャルの和、 U_{angle} は結合変角 (3 体) ポテンシャルの和、 U_{torsion} は結合 (4 体) ポテンシャルの和、 U_{nonbond} は非結合 (通常 2 体) ポテンシャルの和、 $U_{\text{electrostatic}}$ は静電相補作用、 U_{external} は外場ポテンシャルであ

る。

各項で利用できる関数形は

表 1 に列挙されている。以下では、関数の変数を

$\mathbf{x}$ と表すことがあるが、結合伸縮の場合は原子間
距 r_{ij} 、結合変角の場合は変角 θ_{ijk} 、結合ねじれ角
の場合はねじれ角 ϕ_{ijkl} であると読み変える。

表 1 Advance/COGNAC のポテンシャル関数一覧

functions	bond			nonbond	external	electrostatic
	stretch	angle	torsion			
harmonic	○	○				
FENE+LJ	○					
Gaussian	○					
Morse	○					
polynomial	○	○				
table	○	○	○	○		
DPD	○			○		
user defined	○	○	○	○	○	
harmonic 2		○				
cosine harmonic		○				
cosine polynomial			○			
Amber			○			
Dreiding			○			
Lennerd-Jones(12-6)				○		
Lennerd-Jones 排除体積付				○		
一般化Lennard-Jones				○		
Gay-Berne				○		
Gay-Berne LJ				○		
LJ atom type wall					○	
LJ flat wall					○	
density biased potential					○	
LJ type density oriented					○	
reciprocal power density oriented					○	
total density constrain					○	
external angle potential					○	
external torsion potential					○	
homogeneous field					○	
external velocity field					○	
Ewald						○
reaction field						○
cut off						○
field electrostatic						○

ポテンシャル項で利用できる関数形に○がつけられている。

・ harmonic

この関数は線形弾性ばねをモデル化した関数である。

$$f(x) = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2 \quad (3)$$

ここで k はばね定数、 x_0 は平衡位置（結合伸縮のとき平衡結合長、変角のとき平衡結合角）を表す。

・ FENE (Finite Extensible Nonlinear Elastic)+LJ

$$f(r) = U_{\text{FENE}}(r) + U_{\text{LJ}}(r) \quad (4)$$

$$U_{\text{FENE}}(r) = \begin{cases} -\frac{1}{2}kR_0^2 \log \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right] & r < R_0 \\ \infty & r \geq R_0 \end{cases} \quad (5)$$

関数 $U_{\text{FENE}}(r)$ は $0 \leq r < R_0$ の範囲内で伸縮できる非線形弾性ばねをモデル化したものである。ここで、 k はばね定数、 R_0 は有限の限界長である。

$$U_{\text{LJ}}(r) \quad (6)$$

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

ここで σ は L-J 球の直径、 ε は相互作用の強さである。

• Gaussian

$$f(r) = \frac{3k_B T r^2}{2r_0^2} \quad (7)$$

ここで k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 r_0 は平衡結合長である。

• Morse

$$f(r) = A \left[\{e^{-B(r-r_0)} - 1\}^2 - 1 \right] \quad (8)$$

ここで A と B は定数、 r_0 は平衡結合長である。

• 多項式 (polynomial)

$$f(x) = \sum_{n=0}^{N-1} a_n x^n \quad (9)$$

$N-1$ は多項式の次数、 $\{a_n; 0 \leq n \leq N-1\}$ は各項の係数である。

• Table

変数 x (実際は結合長 r_{ij} あるいは、結合変角 θ_{ijk} 、結合ねじれ角 ϕ_{ijkl} のいずれか) あるいは x と絶対温度 T との組み合わせを変数とするエネルギー値の表データにより、任意の結合長と NVT アンサンブルなどで設定された温度におけるエネルギーと力を内挿して計算する。

• DPD bond-stretch

Goort 等の DPD で用いられる。平衡結合長が 0 である Harmonic ポテンシャルである。

$$f(r) = \frac{1}{2} C r^2 \quad (10)$$

• DPD nonbond

Goort 等の DPD で用いられる。

$$f(r) = \begin{cases} \frac{1}{2} a_{ij} r_c \left[1 - \frac{r}{r_c} \right]^2 & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (11)$$

• user defined

ユーザーがソースコードレベルで定義したポテンシャルである。COGNAC のソースをコンパイル・リンクすることで利用できる。

• harmonic 2

$$f(\theta) = k[1 - \cos(\theta - \theta_0)] \quad (12)$$

ここで k はばね定数、 θ_0 は平衡角である。この関数を $\theta = \theta_0$ の近傍で Taylor 展開して 2 次の項までとると Harmonic に一致する。Harmonic で $\theta = 0$ または $\theta = \pi$ になったとき、力の計算が発散するので、そのときはこの関数を用いるとよい。

• cosine harmonic

$$U_{\text{angle}}(\theta) = \frac{1}{2} k (\cos \theta - \cos \theta_0)^2 \quad (13)$$

ここで k はばね定数、 θ_0 は平衡角である。

• コサイン多項式

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

$N-1$ は多項式の次数、 $\{a_n; 0 \leq n \leq N-1\}$ は各項の係数である。

• Amber

$$U_{\text{torsion}}(\phi) = \frac{V}{N} [1 + \cos(n\phi - \phi_0)] \quad (15)$$

ここで V はバリアの強さ、 n は周波数、 ϕ_0/n は平衡角である。

• Dreiding

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

ここで V はバリアの強さ、 n は周波数、 ϕ_0 は平衡角である。

• Lennard-Jones

$$U_{\text{non-bond}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + U_{\text{cutoff}} & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (17)$$

ここで σ_{ij} は L-J 球の直径である。 ε_{ij} は相互作用の強さ、 r_c は打ち切り距離である。

• 排除体積付 Lennard-Jones

$$U_{\text{non-bond}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + U_{\text{cutoff}} & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_c \leq r_{ij} \\ \infty & r_{ij} < R_{EV} \end{cases} \quad (18)$$

ここで σ_{ij} は L-J 球の直径である。 ϵ_{ij} は相互作用の強さ、 r_c は打ち切り距離である。 R_{EV} は体積排除領域の直径である。

・一般化 Lennard-Jones

$$U_{\text{non-bond}}(r_{ij}) = \begin{cases} \epsilon_{ij} \left[A \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^m - B \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^n \right] + U_{\text{cutoff}} & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (19)$$

・Gay-Berne

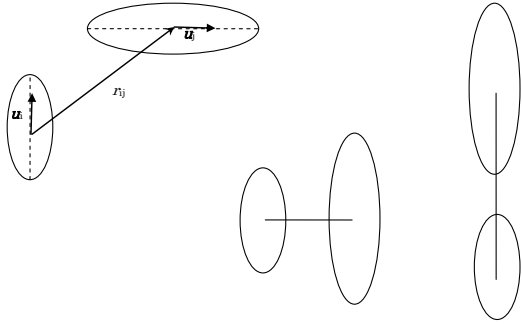


図 5 Gay-Berne モデル

分子の形状は回転楕円体で表される。楕円体間の中心の位置のベクトルを $\mathbf{r}_{ij}$ 、2つの楕円体の長軸方向の単位ベクトルを $\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j$ とする。

$$U_{\text{non-bond}}(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j, \mathbf{r}_{ij}) = 4\epsilon(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j, \mathbf{r}_{ij}) \left[\left(\frac{\sigma_0}{r_{ij} - \sigma(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j, \mathbf{r}_{ij}) + \sigma_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r_{ij} - \sigma(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j, \mathbf{r}_{ij}) + \sigma_0} \right)^6 \right] \quad (20)$$

$$\sigma(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j, \mathbf{r}_{ij}) = \sigma_0 \left[1 - \frac{\chi}{2} \left\{ \frac{(\alpha(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_i) + \alpha^{-1}(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_j))^2}{1 + \chi(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)} + \frac{(\alpha(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_i) - \alpha^{-1}(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_j))^2}{1 - \chi(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)} \right\} \right] \quad (21)$$

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

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

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

χ と α は分子形状パラメータで、楕円体がどの程度扁平であるかを表す。 l_i と l_j は2つの楕円の長軸長を、 d_i と d_j は短軸長である。

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

$$\epsilon_1(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = \left[1 - \chi^2(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_2(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j, \mathbf{r}_{ij}) &= 1 \\ &- \frac{\chi'}{2} \left\{ \frac{(\alpha(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_i) + \alpha^{-1}(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_j))^2}{1 + \chi(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)} + \frac{(\alpha(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_i) - \alpha^{-1}(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_j))^2}{1 - \chi(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)} \right\} \end{aligned} \quad (27)$$

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

κ' は楕円体が横に並んだときと縦に並んだときの相互作用の強さの比を表す。

・Gay-Berne-Lennard-Jones pair

分子の形状を回転楕円体と球体であると仮定したポテンシャルである。一方が球であるため、Gay-Berne ポテンシャルに比べて簡単になっている。

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

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

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

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

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

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

$$\chi' \alpha'^{-2} = 1 - \chi^{\frac{1}{\mu}} \quad (35)$$

• Table

相互作用点間の距離 r_{ij} 、あるいは r_{ij} と絶対温度 T との組み合わせを変量とするエネルギー値 $U_{\text{angle}}(\theta)$ の表データにより、任意の結合角と NVT アンサンブルなどで設定された温度におけるエネルギーと力を内挿して計算する。

• DPD

$$U_{\text{non-bond}}(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2} a_{ij} r_c \left[1 - \frac{r_{ij}}{r_c} \right]^2 & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (36)$$

• user pair

ユーザーがソースコードレベルで定義したポテンシャルである。

4.3.1. 外場

• Lennard-Jones atomic type

固体壁として、壁面の正方格子上に L-J ポテンシャルを持つ点を置き、相互作用を計算する。計算時間はかかるが壁面と平行な方向に力が作用するため、壁のずり等のシミュレーションを行うことができる。

$$U_{\text{external}}(\mathbf{r}) = \sum_k \sum_l 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{kl}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{kl}|} \right)^6 \right] + U_{\text{cutoff}} \quad (37)$$

• Lennard-Jones flat wall

壁面に面密度 ρ_{wall} で一様に分布したポテンシャル源から原子が L-J ポテンシャルを受けるとする。L-J ポテンシャルは cutoff 距離以上で 0 となるとする。壁面から z ($0 < z < r_c$) だけ離れた点でポテンシャルは以下のように計算できる。

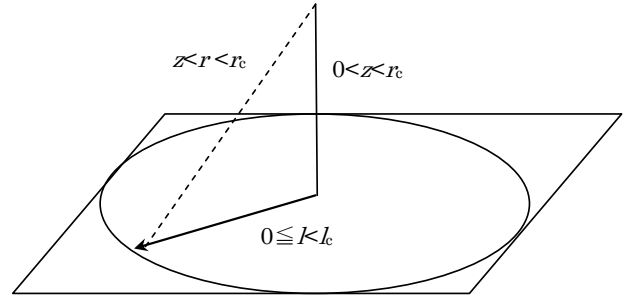


図 6 Lennard-Jones flat wall のポテンシャルの計算領域

$$\begin{aligned} U_{\text{external}}(z) &= 4\epsilon_{\text{wall}} \rho_{\text{wall}} \int_0^{\sqrt{r_c^2 - z^2}} dl \int_0^{2\pi} d\varphi \left[\left(\frac{\sigma_{\text{wall}}}{\sqrt{l^2 + z^2}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{wall}}}{\sqrt{l^2 + z^2}} \right)^6 \right] + U_{\text{cutoff}} \\ &= 4\pi\epsilon_{\text{wall}} \rho_{\text{wall}} \sigma_{\text{wall}}^2 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma_{\text{wall}}}{z} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{\text{wall}}}{z} \right)^4 \right] \\ &\quad - 4\pi\epsilon_{\text{wall}} \rho_{\text{wall}} \sigma_{\text{wall}}^2 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma_{\text{wall}}}{r_c} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{\text{wall}}}{r_c} \right)^4 \right] + U_{\text{cutoff}} \\ U_{\text{cutoff}} &= 4\pi\epsilon_{\text{wall}} \rho_{\text{wall}} \sigma_{\text{wall}}^2 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma_{\text{wall}}}{r_c} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{\text{wall}}}{r_c} \right)^4 \right] \end{aligned} \quad (38)$$

• density biased potential

SUSHI や MUFFIN によって得られた規則格子点上のセグメント種の体積分率に従ったポテンシャルを作用させることができる。 $\mathbf{m}$ 種のセグメントが位置 $\mathbf{r}_m$ にあるときのポテンシャルを式(39)のように与える。

$$U_{\text{external}}(\mathbf{r}_m) = k_B T \sum_n \chi_{mn} \phi_n(\mathbf{r}_m) \quad (39)$$

$\phi_n(\mathbf{r}_m)$ は読み込んだ体積分率場から内挿で求めたセグメント種 n の体積分率である。 χ_{mn} はセグメント種 m と n との χ パラメータである。また、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。

• density oriented potential

SUSHI や MUFFIN によって得られた規則格子点上のセグメント種の体積分率に従ったポテン

シャルを作用させることができる。読み込んだ濃度場から内挿で求めた原子の位置 $\mathbf{r}$ での濃度 $\phi(\mathbf{r})$ を距離と結びつけている。式(40)のように LJ タイプのもの式(41)の斥力タイプの 2 種類がある。

$U_{\text{external}}(\mathbf{r})$

$$= \begin{cases} 4\epsilon \left[\left\{ \frac{\sigma_0}{(1-\phi(\mathbf{r}))L} \right\}^{12} - \left\{ \frac{\sigma_0}{(1-\phi(\mathbf{r}))L} \right\}^6 \right] & 0 < \phi(\mathbf{r}) < 1.0 \\ 0 & \phi(\mathbf{r}) \leq 0 \end{cases} \quad (40)$$

$$U_{\text{external}}(\mathbf{r}) = \frac{\sigma_0}{(1-\phi(\mathbf{r}))^n L^n} \quad (41)$$

ここでは濃度 L は格子間隔である。

• Total density constrain

$$U_{\text{external}}(\mathbf{r}) = k\phi(\mathbf{r}) \quad (42)$$

• external 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。

• external torsion potential

空間領域を指定して、その領域に存在する結合ねじれ角にのみ cosine polynomial type の結合ねじれ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。

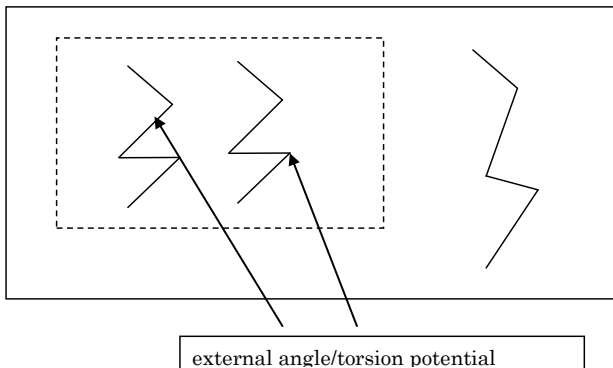


図 7 external angle/torsion potential

• 均一場

$$U_{\text{external}}(\mathbf{r}) = \mathbf{V} \cdot \mathbf{r} \quad (43)$$

一様な外場を課すことができる。

• 流れ場

Muffin-phaseseparation の実行により得られる速度場を SLLOD アルゴリズムによる原子に作用させる。

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

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \mathbf{p}_i \cdot \nabla \mathbf{u} \quad (45)$$

Muffin-phaseseparation の実行の際に課した境界条件を Advance/COGNAC でも課す必要がある。

静電相互作用

• Ewald

無限個の点電荷の静電ポテンシャルの計算は、直接計算すると収束が遅い。収束を速めるため提案された方法の 1 つが Ewald 法である。Ewald 法では周期性を利用して、静電ポテンシャルの計算を 3 つの項に分解し、高速に行うことができる。

$$U_{\text{electrostatic}}(\mathbf{r}_i) = U'(\mathbf{r}_i) + U''(\mathbf{r}_i) - U_s^i \quad (46)$$

$$U'(\mathbf{r}_i) = \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{H}} \sum_{j=1}^N q_l \exp[-i\mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \quad (47)$$

$$\times \frac{\exp[-(\pi\mathbf{H}\alpha)^2]}{\mathbf{H}^2}$$

$$U''(\mathbf{r}_i) = \sum_T \sum_{j=1}^N q_l \frac{\text{erfc} \left[\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{T}|}{\alpha} \right]}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{T}|} \quad (48)$$

$$U_s^i = \frac{2q_i}{\sqrt{\pi}\alpha} \quad (49)$$

$U'(\mathbf{r}_i)$ は点電荷と点電荷を打ち消す広がった電荷によるポテンシャルである。和はユニットセル内の全荷電粒子および全逆格子点 $\mathbf{H}$ についてとる。 $U''(\mathbf{r}_i)$ は広がった電荷によるポテンシャルである。 $U''(\mathbf{r}_i)$ の和は $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{T}| = 0$ にならない限りユニットセル内の全荷電粒子および全格子点 $\mathbf{T}$ についてとる。 U_s^i は電荷自身による自己相互作用を表している。 $U'(\mathbf{r}_i)$ には電荷の自己相互作用が含まれるため、それを打ち消すために U_s^i が必要である。

• Reaction Field

双極子および点電荷間の静電相互作用の計算に

において Reaction field 法による長距離の補正をサートする。

- ・ Cutoff 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。

- ・ Field electrostatic

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

5. 分子動力学

5.1. 温度と圧力(応力)の計算

5.1.1. 温度の計算

システムの温度は以下のように定義する。

$$T = \frac{1}{(3N - N_c)k_B} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \quad (50)$$

ここで N は全粒子数、 N_c は拘束された自由度の数、は Boltzmann 定数、 $\mathbf{p}_i$ と m_i はそれぞれ粒子 i の運動量と質量である。

5.1.2. 圧力テンソルの計算

$$\mathbf{P}_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_{i\alpha} p_{i\beta}}{m_i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij,\alpha} f_{ij,\beta} \right) \quad (51)$$

V は系の体積、 $p_{i\alpha}$ は粒子 i の運動量の α 成分、 m_i は粒子 i の質量、 $r_{ij,\alpha}$ は粒子 i と粒子 j の相対座標の α 成分、 $f_{ij,\beta}$ は粒子 i と粒子 j に作用する力の β 成分である。

5.2. アンサンブル

5.2.1. マイクロカノニカルアンサンブル (NVE)

運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和が一定であるアンサンブルである。ただし、Advance/COGNAC ではこのアンサンブルを指定しても次式のスケーリング操作で温度を制御できる。

$$\mathbf{v}_{new}^2 = \mathbf{v}_{old}^2 \left(\frac{T_{target}}{T_{system}} \right) \quad (52)$$

$\mathbf{v}_{old}$ と $\mathbf{v}_{new}$ はスケーリング前と後の粒子の速度である。 T_{target} はターゲット温度、 T_{system} はその時点での系の温度である。

5.2.2. 温度制御(NVT)

(1) Nose-Hoover

Nose-Hoover の方法では、温度は仮想質量 Q を持つ仮想変数 s とで制御する。方程式は以下の通りである。

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (53)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}_i} - \mathfrak{P} \mathbf{p}_i \quad (54)$$

$$\frac{d \log s}{dt} = s \quad (55)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - N_f k_B T_{target} \right) \quad (56)$$

(2) Lose-Coupling

以下に示す λ で速度をスケーリングする。

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (57)$$

Δt は時間ステップである。 τ は系の特性緩和時間である。 T_0 と T はそれぞれ系のターゲット温度とその時点での温度である。

(3) Kremer-Grest (Langevin Dynamics)

摩擦力とランダム力で温度を制御する。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i - m_i \Gamma \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{W}_i(t) \quad (58)$$

m_i と $\mathbf{r}_i$ はそれぞれ粒子 i の質量と座標である。 $\mathbf{f}_i$ は粒子に働く力、 Γ は摩擦係数、 $\mathbf{W}_i(t)$ はランダム力である。ランダム力と摩擦係数は以下の関係式を満たさなければならない。

$$\langle \mathbf{W}_i(t) \mathbf{W}_j(t') \rangle = 2k_B T m_i \Gamma \delta(t - t') \quad (59)$$

5.2.3. 圧力制御(NPH)

(1) Andersen

拡張ハミルトニアン法による圧力制御である。

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} Q \dot{V}^2 + U + P_0 V \quad (60)$$

ハミルトニアンの初項は系の運動エネルギー、第2項は付加変数の運動エネルギー、第3項は系のポテンシャルエネルギー、第4項は付加変数によるポテンシャルエネルギーである。

$$\ddot{\mathbf{s}} = \frac{\mathbf{f}}{mV^{\frac{1}{3}}} - \frac{2\dot{V}}{3V} \dot{\mathbf{s}} \quad (61)$$

$$\ddot{V} = \frac{P - P_0}{Q} \quad (62)$$

$\mathbf{s}$ は粒子のスケール座標である。粒子の実座標は $\mathbf{r} = V^{\frac{1}{3}} \mathbf{s}$ である。 $\mathbf{f}$ は粒子に働く力、 m は粒子の質量、 V は系の体積である。

(2) Rahman-Parrinello

圧力テンソルの個々の成分を制御する。従って、異方的な変形が可能である。

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} Q \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \dot{A}_{\alpha\beta}^2 + U + P_0 V \quad (63)$$

A は transform 行列で a_i ($i=1, 2, 3$) はユニットセルの軸ベクトルである。

$$A = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3) \quad (64)$$

運動方程式は以下の通りである。

$$\ddot{\mathbf{s}} = \frac{A^{-1} \mathbf{f}}{m} - G^{-1} \dot{G} \dot{\mathbf{s}} \quad (65)$$

$$\ddot{A} = \frac{1}{Q} (P - P_0) V (A^{-1})^T \quad (66)$$

は粒子のスケール座標である。粒子の実座標は $\mathbf{r} = A \mathbf{s}$ で与えられる。また $G = A^T A$ 、 m は粒子の質量、 $\mathbf{f}$ は粒子に働く力、 P は圧力テンソルである。 Q はセルの仮想質量である。

(3) Lose-Coupling

圧力テンソルの個々の成分を制御する。

Rahman-Parrinello 法と同様にセルの異方的な変形が可能である。

5.2.4. 温度—圧力制御(NPT)

温度制御と圧力制御では前述のアルゴリズムを組み合わせる使用できる。組み合わせ方は以下の通りである。

Andersen + Nose-Hoover

Andersen + Kremer-Grest

Rahman-Parrinello + Nose-Hoover

Rahman-Parrinello + Langevin Dynamics

Lose-Coupling + Lose-Coupling

(1) Lose-Coupling

ユニットセルの等方または非等方の変形が可能である。圧力制御が等方であるとき、

$$\mu = \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_p} B [P - P_0] \right)^{\frac{1}{3}} \quad (67)$$

で制御する。 Δt はシミュレーションの時間ステップ、 τ_p は系の特性緩和時間である。 B は系の圧縮率、 P はその時点での圧力、 P_0 はターゲット圧力である。

圧力制御が非等方であるとき、次式より transfer 行列 A の時間発展を求め、原子座標をスケールする。

$$A = \frac{\dot{P} - P_0}{Q} \quad (68)$$

5.2.5. 非平衡動力学

Lees-Edwards 境界条件によるせん断流動 NVE アンサンブル+温度スケール、Langevin Dynamics または SLLOD+Nose-Hoover 法により温度制御ができる。一定のせん断流動を与える場合の SLLOD の運動方程式は以下のようになる。

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m} - \dot{\gamma} \begin{pmatrix} r_{i,y} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (69)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i - \dot{\gamma} \begin{pmatrix} p_{i,y} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (70)$$

$\mathbf{r}_i$ は粒子の座標、 $\mathbf{p}_i$ は運動量である。 $\mathbf{f}_i$ は粒子に働く力である。Advance/COGNAC では応力の制御も可能である。Rahman-Parrinello 法で法線方向の応力を制御する。

(1) 外圧またはセルの動的変形

通常のアンサンブルのシミュレーション中に、外部応力をかけたりユニットセルを動的にユニットセルを変形させることで、非平衡状態のシミュレーションを行うことができる。

(2) 外圧を加えたシミュレーション

Rahman-Parrinello 法または loose-coupling により応力制御を行うサンサンブルを選び、外部応力（に対応する応力テンソル）を与えると、ユニットセルが変形し、非平衡状態をシミュレートできる。

(3) ユニットセルの変形を伴うシミュレーション

通常の動力学シミュレーション中に、ユニットセルを定期的に変形させる。ユニットセルの変形時に同時に全粒子の座標をアフィン変換によって変更する。変形の時間間隔は長すぎると、一度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。短すぎるとユニットセルのサイズをリセットする計算時間が長くなる。経験的に適切な間隔を決める必要がある。変形の方法として変位テンソルを与える、単純な伸長変形を与える等の方法がある。

5.3. 時間発展

Advance/COGNAC では、系の時間発展を計算するために velocity-verlet を採用している。疎視化分子動力学に要求される計算精度と安定性を考慮して以下のようなアルゴリズムを採用している。

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \\ &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \end{aligned} \quad (71)$$

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (72)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{m_i} \quad (73)$$

ここで Δt は時間ステップ、 m , $\mathbf{r}$, $\mathbf{v}$ はそれぞれ各粒子の質量、座標および速度である。 $\mathbf{F}$ は各粒子

に働く力である。このアルゴリズムのデータの流れを図 8 のようになる。

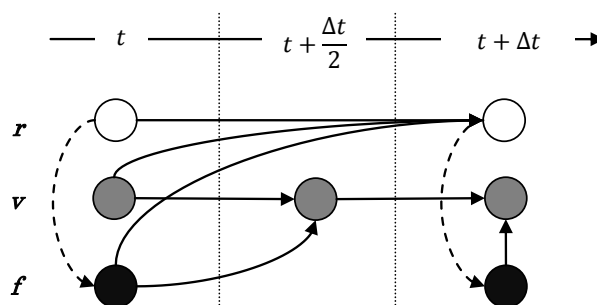


図 8 COGNAC で採用されている velocity-verlet 法の模式図

実線は項の和を表し、矢印の射す量が計算されることを示している。波線は矢印の射す量を計算する引数であることを示している。白丸は位置、灰色の丸は速度、黒丸は力である。

5.4. DPD (dissipative particle dynamics)

DPD 粒子の運動は次のような Newton の運動方程式に従う。

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (74)$$

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i \quad (75)$$

粒子に作用する力 $\mathbf{f}_i$ は

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R \quad (76)$$

ここで $\mathbf{F}_{ij}^C$ は通常の粒子間相互作用（保存力ポテンシャル）、 $\mathbf{F}_{ij}^D$ は散逸（摩擦）項、 $\mathbf{F}_{ij}^R$ はランダム力項である。

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(\mathbf{r}_{ij})(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (77)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma w^R(\mathbf{r}_{ij}) \theta_{ij}(t) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (78)$$

$\theta_{ij}(t)$ は以下の関係を満たすランダムノイズである。

$$\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0 \quad (79)$$

$$\langle \theta_{ij}(t) \theta_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \delta(t - t') \quad (80)$$

その他のパラメータは以下の通りである。

$$w^D(r) = [w^R(r)]^2 = \begin{cases} \left(1 - \frac{r}{r_c}\right)^2 & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (81)$$

$$\sigma = 2\gamma k_B T \quad (82)$$

時間発展は velocity-verlet 法を修正して計算する。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} \quad (83)$$

$$\tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \lambda \Delta t \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} \quad (84)$$

$$\mathbf{f}_i(t + \Delta t) = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(t + \Delta t), \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t)) \quad (85)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} (\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t)) \quad (86)$$

ここで λ は可変パラメータである。このアルゴリズムを図にすると図 9 のようになる。

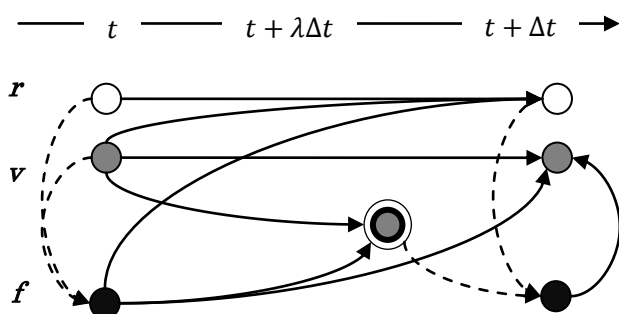


図 9 DPD 用の修正された velocity-verlet アルゴリズム

実線は項の和を表し、矢印の射す量が計算されることを示している。波線は矢印の射す量を計算する引数であることを示している。白丸は位置、灰色の丸は速度、黒丸は力である。二重の丸も速度である。

5.5. 境界条件

境界条件として 2 次元および 3 次元の境界条件、せん断流動を与える Lees-Edwards 境界条件、スタガード反射境界条件を選ぶことができる。

周期境界条件は立方体セル、直方体セル、斜方セルに対応している。

Lees-Edwards 境界条件はせん断流動を与える場合の境界条件をサポートする。

(1) スタガード反射境界条件

単純に反射境界条件を適用すると、ユニットセルから飛び出した粒子は境界面について対称な

位置に原子のイメージを持つ。このような場合、結合している実在原子とオーバーラップが生じて正常に分子動力学計算を行うことができない。そこで境界面に平行に 1/2 セルだけずらした位置にイメージを生成する。

5.6. 化学反応

疎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タイプの置換を考慮したシミュレーションを行うことができる。

(1) 結合の生成

粒子種の変更がない単純な結合の生成（架橋、縮重合）だけでなく、粒子種の変更を伴う結合の生成（ポリマー末端のラジカル反応など）を行わせることができる。結合が生成される前後の粒子種、結合生成の閾値となる距離や原子間距離をチェックする時間間隔、結合生成の確立などのパラメータを入力ファイルに記述することで結合の生成を制御する。

(2) 粒子タイプの置換

動力学計算の過程で粒子の種類を変更する機能がある。これは疑似的な溶媒蒸発などのシミュレーションをする際に利用できる。

(3) 結合の解離

動力学の過程で結合の結合のチェックを行い、指定された条件で結合を切る。条件は (a)粒子間距離が閾値を超えたとき、(b)結合の両端の粒子の少なくとも一方が指定領域に存在するときの 2 通り指定できる。(b)は低分子の疑似的な蒸発などに利用できる。

5.7. 濃度計算

SUSHI などの連続体モデルとの比較を行うために、Advance/COGNAC は規則格子点上の粒子濃度する機能を持っている。濃度計算の方法には 2 つの方法がある。

(1) 単純な領域分割

ユニットセルを複数の領域に分割し、各領域内にある粒子の数を数え、それを各領域の体積で割れば濃度を計算できる。1 軸方向の濃度分布のように、分割された領域の数が少なく、各領域内の粒子数が多くなるような場合に有効である。

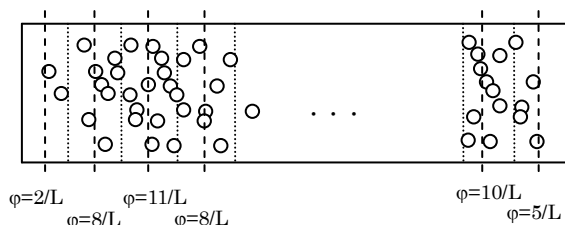


図 10 単純な領域分割による濃度計算

(2) 外装法

1 次元の場合

ある粒子 j にいて、位置 z_j に中心があり半径 r の球であるとする。格子点 z_k の濃度は次式のように求める。

$$\Phi(z_k; z_j, r_j) = \begin{cases} 1 - \frac{|z_k - z_j|}{r_j} & z_j - r_j < z < z_j + r_j \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (87)$$

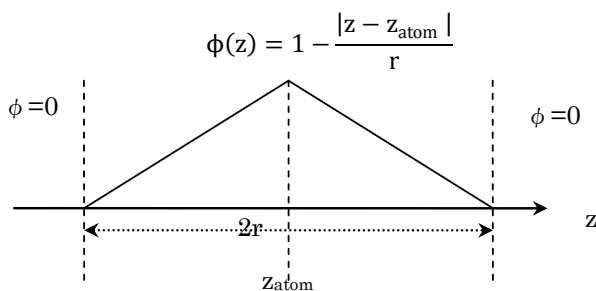


図 11 1 次元の外装法による濃度分布

格子点 z_k についての和が 1 となるように規格化する。

$$\rho(z_k; z_j, r_j) = \frac{\Phi(z_k; z_j, r_j)}{\sum_{z_m} \Phi(z_m; z_j, r_j)} \quad (88)$$

対象となる全粒子について和をとり、単位セルの長さで割れば濃度となる。

$$\Phi(z_k) = \frac{1}{L_z} \sum_j \rho(z_k; z_j, r_j) \quad (89)$$

$$= \frac{1}{L_z} \sum_j \frac{\phi(z_k; z_j, r_j)}{\sum_{z_m} \phi(z_m; z_j, r_j)}$$

3 次元の場合、1 次元の外装法計算を x, y, z の各方向で行い、各方向で得られた濃度の積

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(x)\Phi(y)\Phi(z) \quad (90)$$

で座標点 $\mathbf{r}$ の濃度を求めることができる。

5.8. On the fly 自己相関関数の計算

分子動力学シミュレーションでは、各種の物理量の自己相関関数を計算する。物理量の相関関数は次のように定義される。

$$C(t) = \left\langle \frac{A(t)A(0)}{A(0)A(0)} \right\rangle = \frac{1}{N_{t_0}} \sum_{t_0} \frac{A(t_0 + t)A(t_0)}{A(t_0)A(t_0)} \quad (91)$$

t_0 はシミュレーション中ある時点、 N_{t_0} はこの和を計算するためとられた項の数である。計算に必要な全データをファイルに保存すると膨大なデータ量になり、計算時間も長時間かかる。一定時間ごとにデータを保存するとデータ数が限られるため、相関関数の計算精度はおちる。

Advance/COGNAC では、Magatti らのアルゴリズムを用い、経時データをファイルに保存しないで、シミュレーション中に相関関数を計算する。現在は、応力の自己相関関数を計算できる。応力の自己相関関数から応力緩和を求めることができる。

$$G(t) = \frac{V}{k_B T} \langle \sigma(t) \sigma(0) \rangle \quad (92)$$

ここで V はユニットセルの体積、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 σ は応力テンソルである。

6. Advance/COGNAC の並列化

Advance/COGNAC は OpenMP によってスレッド並列化されていて、粒子にかかる力の計算など計算時間のかかる処理の高速化を図っている。特徴は以下の通りである。

- OpenMP による並列化であるため、SMP (Symmetric Multi processor) マシンの並列数ま

で実行できる。

- ・Advance/COGNAC の利用できるメモリー（すなわち取り扱える系の規模）は SMP マシンの搭載メモリー量に依存する。

- ・並列スレッド数は環境変数またはコマンドライン引数で指定できる

並列化の効果を調べるために例題を実行した。例題では 2400 本の diblock copolymer ($A_{10}B_{10}$) を含む系を DPD モデルで 100,000 ステップ計算する時間を、スレッド数を変えながら計測した。

測定環境と測定結果をそれぞれ表 2 と図 12 に示す。スレッド数を増やすと計算時間は減少するが、スレッド数が 4 を超えると頭打ちになる。むやみにスレッド数を増やしても高速になるわけではなく、最も効果的なのは 4 スレッドである。

加速率は 1 スレッドの計算時間を他スレッド数の計算時間で割ったものと定義する。2 スレッドで 1.2, 4 スレッドで 1.9, 6 スレッドで 2.1, 12 スレッドで 2.6 である。特に 2 スレッドで低い。改良の余地はまだあると考えている。

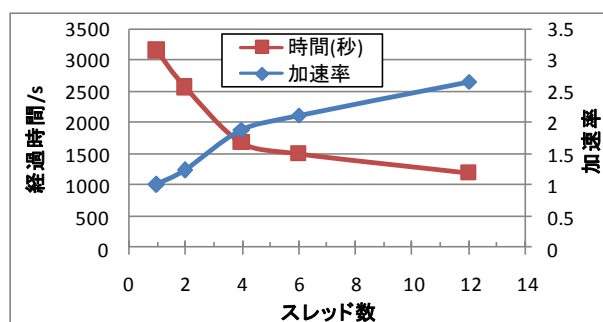


図 12 diblock copolymer ($A_{10}B_{10}$) の DPD モデルでの並列計算による処理時間の変化

表 2 例題の測定環境

項目	内容	備考
OS	CentOS release 5.9 (Final)	64bit 版
CPU	Intel(R) Xeon(R) CPU X5660 @ 2.80GHz	最大 12 スレッド使用可能
メモリー	Total 12,288,976 kB	
コンパイラ	Intel(R) Fortran Intel(R) 64 Compiler XE Version 12.1.0.233	
コマンド	cognac	64bit 版

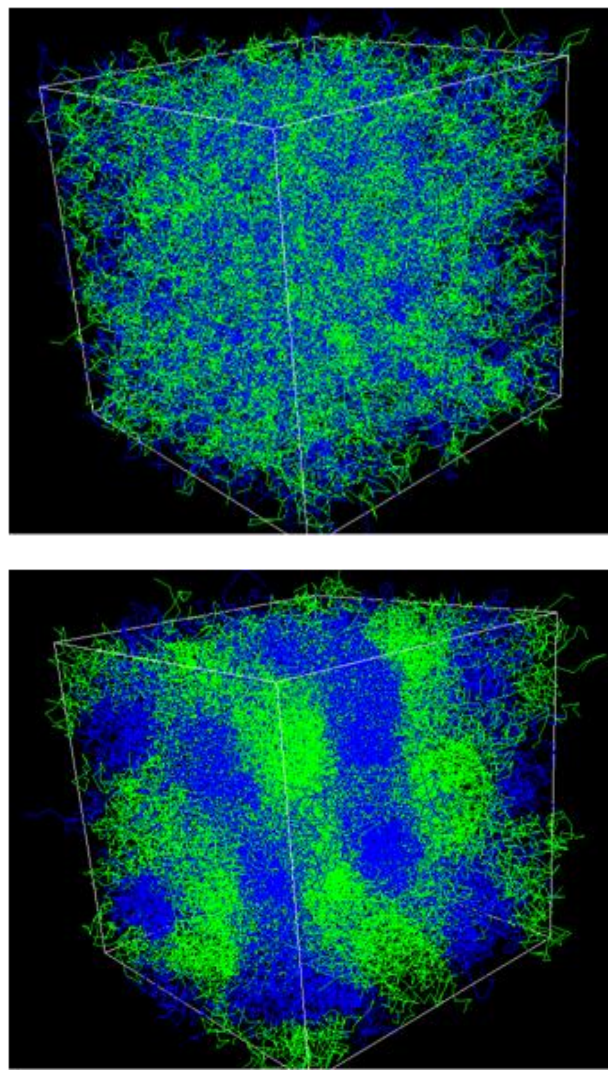


図 13 2400 本の diblock copolymer ($A_{10}B_{10}$) の初期構造(左)と 100,000 ステップ後の構造(右)。

ランダムな構造から gyroid のような構造に変化している。

他の計測例を示す。50 本の triblock copolymer ($A_{20}B_{40}A_{20}$) を含む系を DPD モデルで 100,000 ステップ計算する時間を計測した。初期構造を lamella とランダムにしたときの計測結果を図 14 に示す。測定環境は前の例と同じである。初期構造が random の場合、加速率は 2 スレッドで 1.2、4 スレッドで 1.8、6～10 スレッドで 1.9、12 スレッドで 1.8 である。初期構造が lamella の場合、2 スレッドで 1.6、4 スレッドで 1.9、6 スレッドで 2.1、8 スレッドと 10 スレッドで 1.9、12 スレッドで 1.8 である。高速化は 4 スレッドで頭打ちになる点は前の例と同様である。

8 スレッド以上では全く効果がない。この例でも 4 スレッド並列が最も効果的であるといえる。

初期構造が lamella のときのほうが、random の場合に比べて高速化される。特に 2 スレッドのときの差は目立つ。前の例でも 2 スレッドのときの加速率は低かった。

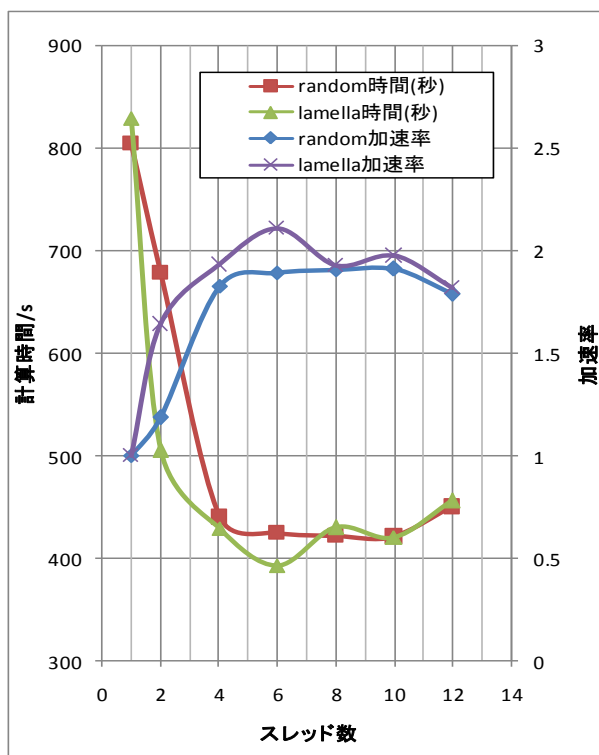


図 14 triblock copolymer ($A_{20}B_{40}A_{20}$) の DPD モデルの並列スレッド数と計算時間

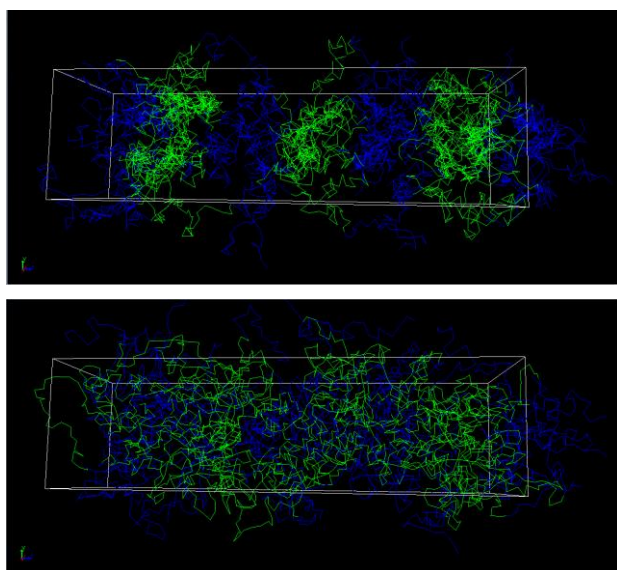


図 15 50 本の triblock copolymer ($A_{20}B_{40}A_{20}$) の初期 lamella 構造(上)と 100,000 ステップ後の構造(下)。lamella 構造は徐々に崩れていく。

7. まとめ

本稿では、ソフトマテリアル解析シミュレータ Advance/OCTA のうち、Advance/COGNAC の機能および並列化について述べた。粗視化分子動力学は、適用対象に依存して、ケースバイケースでそのシミュレーション利用方法を検討しながら進めなくてはならないこと、および、ポテンシャルの設定の方法等に、今後、解決しなければならない課題がある。しかし、粗視化分子動力学は、従来の分子動力学の可能性を大きく広げるシミュレーション手法であり、さらに並列化等により計算効率が大幅に向上すると、その適用範囲が拡大していくものと考えられる。当社もユーザーのニーズをもとにした改良を継続的に行うことによって課題を解決し、Advance/COGNAC の適用範囲を広げていきたい。

参考文献

- [1] OCTA; http://octa.jp/index_jp.html
- [2] Advance/OCTA web site:
http://www.advancesoft.jp/product/advance_octa/
- [3] COGNAC: T. Aoyagi, F. Sawa, T. Shoji, H. Fukunaga, J. Takimoto, M. Doi, Comput. Phys. Commun., 145, 267 (2002).
- [4] PASTA: J. Takimoto, H. T. and Doi, M.: Predictions of the rheological properties of polymer melts by stochastic simulation, in Proceeding of XIIIth International Congress on Rheology, 97 (2000) and the references therein..
- [5] SUSHI Honda, T. and Kawakatsu, T.: Macromolecules, 39, 2340 (2006) and the references therein.

※技術情報誌アドバンスシミュレーションは、アドバンスソフト株式会社 ホームページのシミュレーション図書館から、【カラー版】がダウンロードできます。(ダウンロードしていただくには、アドバンス/シミュレーションフォーラム会員登録が必要です。)