

粗視化分子動力学ソフトウェア Advance/COGNAC

谷森 奏一郎*

Coarse grained molecular dynamics simulation program, Advance/COGNAC

Souichirou Tanimori*

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 によって、繊維・ゴムなどに関係する高分子、吸水性樹脂・塗料等に関係するコロイドやゲル、洗剤・石鹼等に関係する界面活性剤、液晶等の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。本稿では、その計算原理・機能とその適用事例を紹介する。

Key word: 分子動力学、ソフトマテリアル、粗視化、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、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。

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・塗料等に関係するコロイドやゲル、洗剤・石鹼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。

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。本稿では、その計算原理・機能とその適用事例を紹介する。

*アドバンスソフト株式会社 総合企画部
General Planning Division, AdvanceSoft Corporation

2. 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。

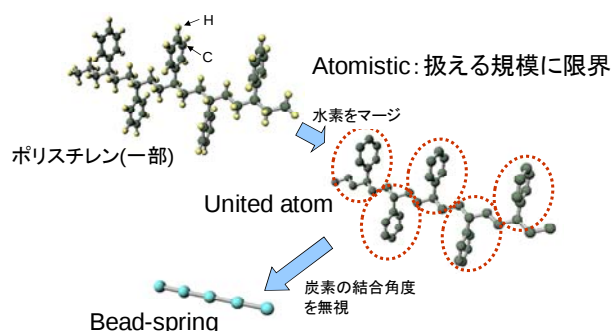


図 1 粗視化の概念図

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。

3. 理論概要

3.1. 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-gauche) 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、ファラクシヨ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。

3.2. 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。

3.3. ポテンシャル

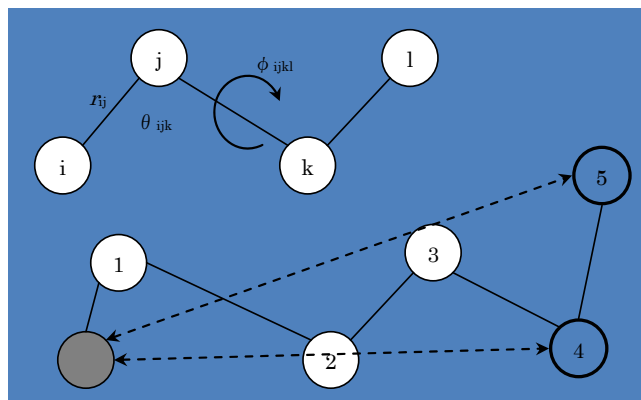


図 2 分子内の相互作用。上図は結合伸縮、結合変角、結合ねじれ角の定義を示している。下の図は分子内の非結合相互作用を示している。

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 x と表すことがあるが、結合伸縮の場合は原子間距離 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 densirt oriented					○	
reciprocal power densirt oriented					○	
total density constrain					○	
external angle potential					○	
external torsion potential					○	
homoginious field					○	
external velocity field					○	
Ewald						○
reaction field						○
cut off						○
field electrostatic						○

3.4. 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。

$$\mathbf{v}_{new}^2 = \mathbf{v}_{old}^2 \left(\frac{T_{target}}{T_{system}} \right) \quad (3)$$

$\mathbf{v}_{old}$ 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。

3.5. 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。

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (4)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}_i} - \mathfrak{P}_i \quad (5)$$

$$\frac{d \log s}{dt} = \zeta \quad (6)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - N_f k_B T_{target} \right) \quad (7)$$

(2) Lose-Coupling

以下に示す λ で速度をスケールリングする。

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

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。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i - m_i \Gamma \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{W}_i(t) \quad (9)$$

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。

$$\langle \mathbf{W}_i(t) \mathbf{W}_j(t') \rangle = 2k_B T m_i \Gamma \delta(t - t') \quad (10)$$

3.6. 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。

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} Q \dot{V}^2 + U + P_0 V \quad (11)$$

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。

$$\dot{\mathbf{s}} = \frac{\mathbf{f}}{mV^{\frac{1}{3}}} - \frac{2\dot{V}}{3V} \mathbf{s} \quad (12)$$

$$\ddot{V} = \frac{P - P_0}{Q} \quad (13)$$

$\mathbf{s}$ 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。

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} Q \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \dot{A}_{\alpha\beta}^2 + U + P_0 V \quad (14)$$

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。

$$A = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3) \quad (15)$$

運動方程式は以下の通りである。

$$\ddot{\mathbf{s}} = \frac{\mathbf{A}^{-1} \mathbf{f}}{m} - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}} \quad (16)$$

$$\ddot{A} = \frac{1}{Q} (\mathbf{P} - \mathbf{1} P_0) V (\mathbf{A}^{-1})^T \quad (17)$$

は粒子のスケール座標である。粒子の実座標は $\mathbf{r} = \mathbf{A} \mathbf{s}$ で与えられる。また $\mathbf{G} = \mathbf{A}^T \mathbf{A}$ 、 m は粒子の質量、 $\mathbf{f}$ は粒子に働く力、 $\mathbf{P}$ 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。

3.7. 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て使用できる。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、

$$\mu = \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_p} \beta [P - P_0] \right)^{\frac{1}{3}} \quad (18)$$

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。 β 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 $\mathbf{A}$ の時間発展を求め、原子座標をスケールする。

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{P} - \mathbf{P}_0}{Q} \quad (19)$$

3.8. 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。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (20)$$

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

$$\mathbf{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (21)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{m_i} \quad (22)$$

ここで Δt は時間ステップ、 m, r, v はそれぞれ各粒子の質量、座標および速度である。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 3 のようになる。

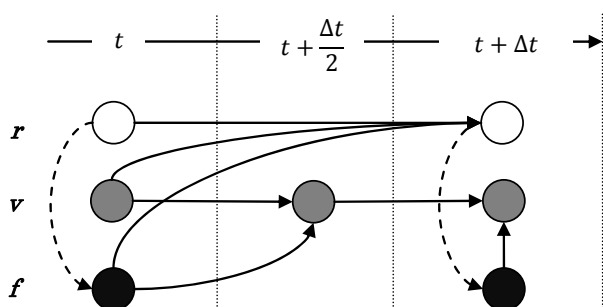


図 3 COGNAC で採用されている velocity-verlet 法の模式図

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。

3.9. 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。

4. 解析事例

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 4 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。

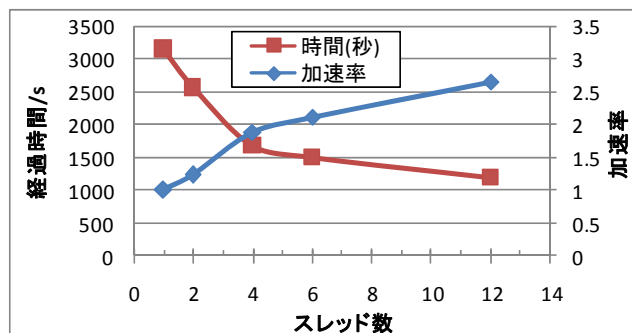


図 4 diblock copolymer ($A_{10}B_{10}$)の
DPD モデルでの並列計算による処理時間の変化

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

ランダムな構造から gyloid のような構造に変化している。

他の計測例をに示す。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 6 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。

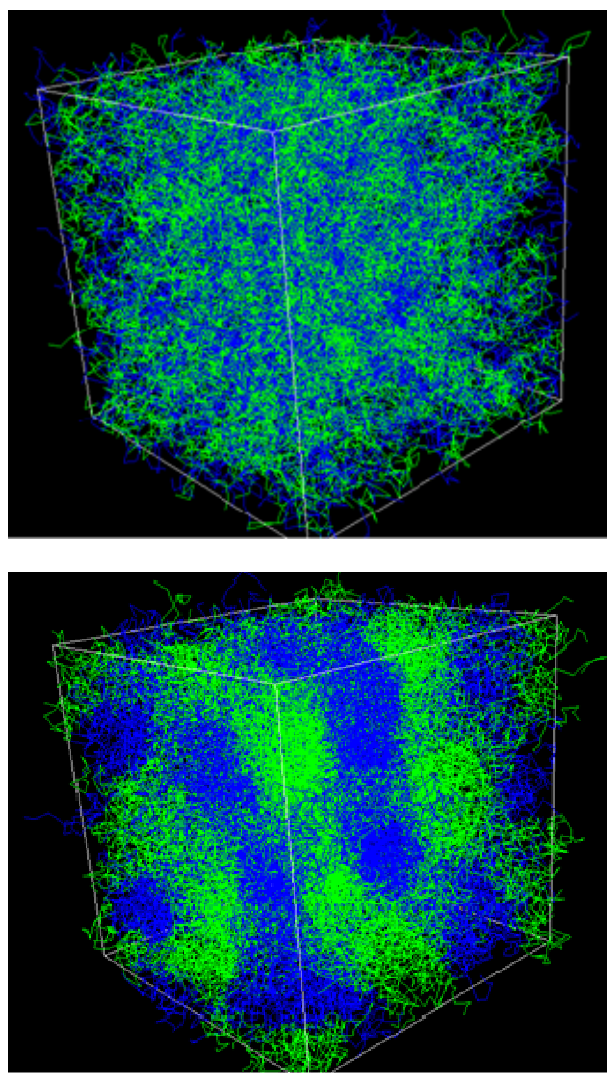


図 5 2400 本の diblock copolymer ($A_{10}B_{10}$)の初期構造 (左) と 100,000 ステップ後の構造 (右)。

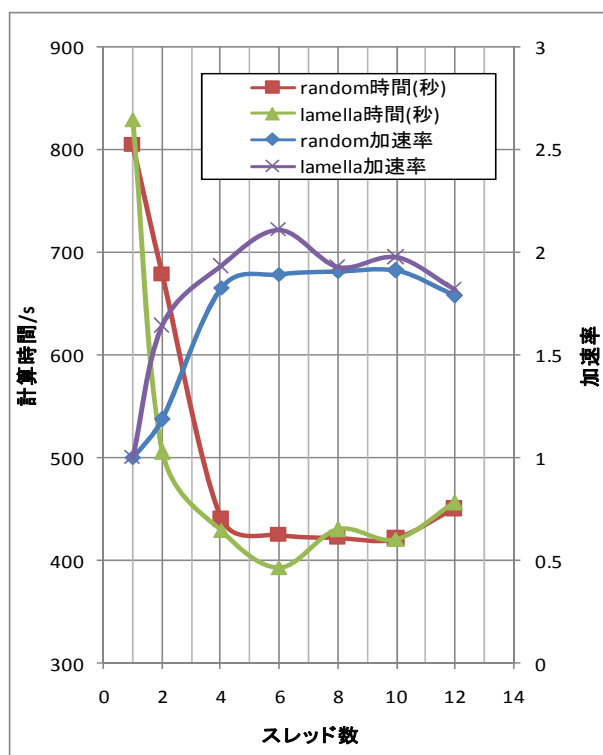


図 6 triblock copolymer ($A_{20}B_{40}A_{20}$) の DPD モデルの並列スレッド数と計算時間

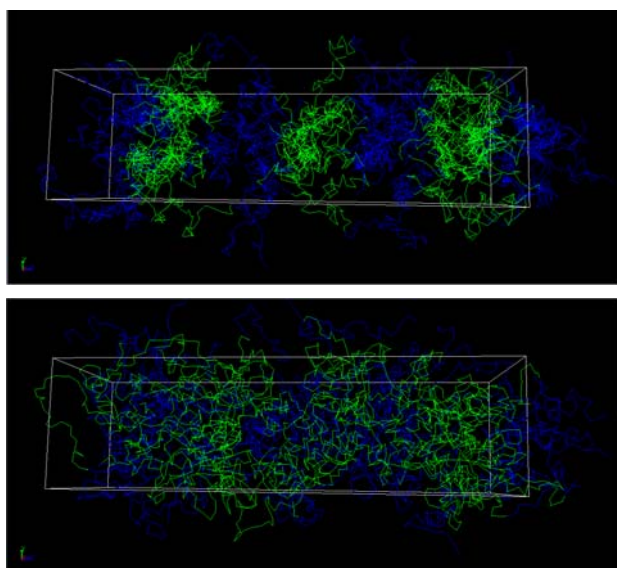


図 7 50 本の triblock copolymer ($A_{20}B_{40}A_{20}$) の初期 lamella 構造 (上) と 100,000 ステップ後の構造 (下)。lamella 構造は徐々に崩れていく。

5. まとめ

本稿では、Advance/COGNAC の機能および解析事例について述べた。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、PDF ファイル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。)