

質量最適化による 第一原理MDの高速化

産業技術総合研究所
ナノシステム研究部門
土田 英二

Introduction

- 分子動力学計算を行う場合、タイムステップ dt の上限は最も速い運動の周期によって決まる
 - 液体の水では、O-H の伸縮運動が 10 fs 程度の周期を持つため、 $dt = 0.5$ fs 前後の値が普通
- シミュレーションの長さは、系が緩和する時間スケールと比べて十分に長い必要がある
 - 液体の水で10ピコ秒、高分子膜のような系ではマイクロ～ナノ秒のオーダー
 - 最低でも $10^4 \sim 10^5$ ステップは必要
- **分子内振動** \gg **分子間振動** であることが一因
 - 少しでもこのギャップを埋めたい！！

標準手法

- Constrained MD (SHAKE, RATTLE)
 - 結合長や結合角を一定の値に固定する方法
 - 分子内振動がほぼ消えるため、dt を2～3倍程度大きく選ぶことが可能になる
 - 近似的な手法であり、系によっては望ましくない
 - 気相・液相界面／電解質系
- 多重時間刻み法 (RESPA 等)
 - 計算コストが重く、かつ smooth な長距離力を大きな dt で積分し、計算コストが軽く、かつ stiff な短距離力を小さな dt で積分する
 - 第一原理MDの場合には force が「多体力」であり、長距離力と短距離力に分割できない

Mass Scaling Method

- アンサンブル平均を求める場合、**原子の質量は任意パラメータに過ぎない**
 - 各原子の質量を任意の値に変更できる
 - 例: 水のMD計算を行う際に、 $H \rightarrow D$ のように置換することで、 dt を $\sqrt{2}$ 倍に拡大できる
- 効果的ではあるが、質量を変えるだけで位相空間の異方性を完全に除くことは難しい
 - 更なる一般化が必要
 - 最適な質量を見積もる方法については最後に紹介する

Mass Tensor Molecular dynamics (MTMD)

- 通常のハミルトニアン

$$H_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + U(\mathbf{q})$$

- 一般化ハミルトニアン (CH Bennett, 1975)

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i M_{ij}^{-1}(\mathbf{q}) p_j + U(\mathbf{q})$$

原子の質量が **q-dependent** かつ **非対角行列**
に一般化されている

アンサンブル平均 (I)

$A(\mathbf{q})$ を任意の演算子とすると、期待値は

$$\langle A \rangle = \int A(\mathbf{q}) \rho(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$

で与えられる。カノニカル集合であれば、

$$\rho(\mathbf{q}) = \frac{\int d\mathbf{p} \exp(-\beta H)}{\int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \exp(-\beta H)}$$

によって確率分布関数が決まる。

アンサンブル平均 (II)

H に一般化ハミルトニアンを代入して、 \mathbf{p} についての積分を行うと ($\beta=1/k_B T$)、

$$\rho(\mathbf{q}) = \frac{|M(\mathbf{q})|^{\frac{1}{2}} \exp(-\beta U(\mathbf{q}))}{\int d\mathbf{q} |M(\mathbf{q})|^{\frac{1}{2}} \exp(-\beta U(\mathbf{q}))}$$

もし $\det(M)$ が \mathbf{q} に依らず一定であれば、確率分布は通常のものとは一致する
(ミクロカノニカルの場合も同様)

Mass Tensor の決め方 (I)

- M の選び方は任意であるが、

$$M(\mathbf{q}) \approx \Omega(\mathbf{q}) \times c(\mathbf{q})$$

$$\Omega_{ij} = \frac{\partial^2 U(\mathbf{q})}{\partial q_i \partial q_j}$$

のように選ぶと、全ての normal mode がほぼ同じ振動数を持ち、非常に効率が良い
– 構造最適化と同じ発想

Mass Tensor の決め方 (II)

実際には、ヘシアン(Ω)を正確に計算するのは割が合わないため、調和近似で済ませる

$$V_H(\mathbf{q}) = \sum_{\text{angles}} C_a (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{bonds}} C_b (r - r_{eq})^2$$

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V_H(\mathbf{q})}{\partial q_i \partial q_j}$$

Vが「**正定値**」かつ「**行列式=一定**」になるように規格化したものをMとして採用する

運動方程式

- 一般化された正準方程式

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k} = \sum_j M_{kj}^{-1}(\mathbf{q}) p_j$$

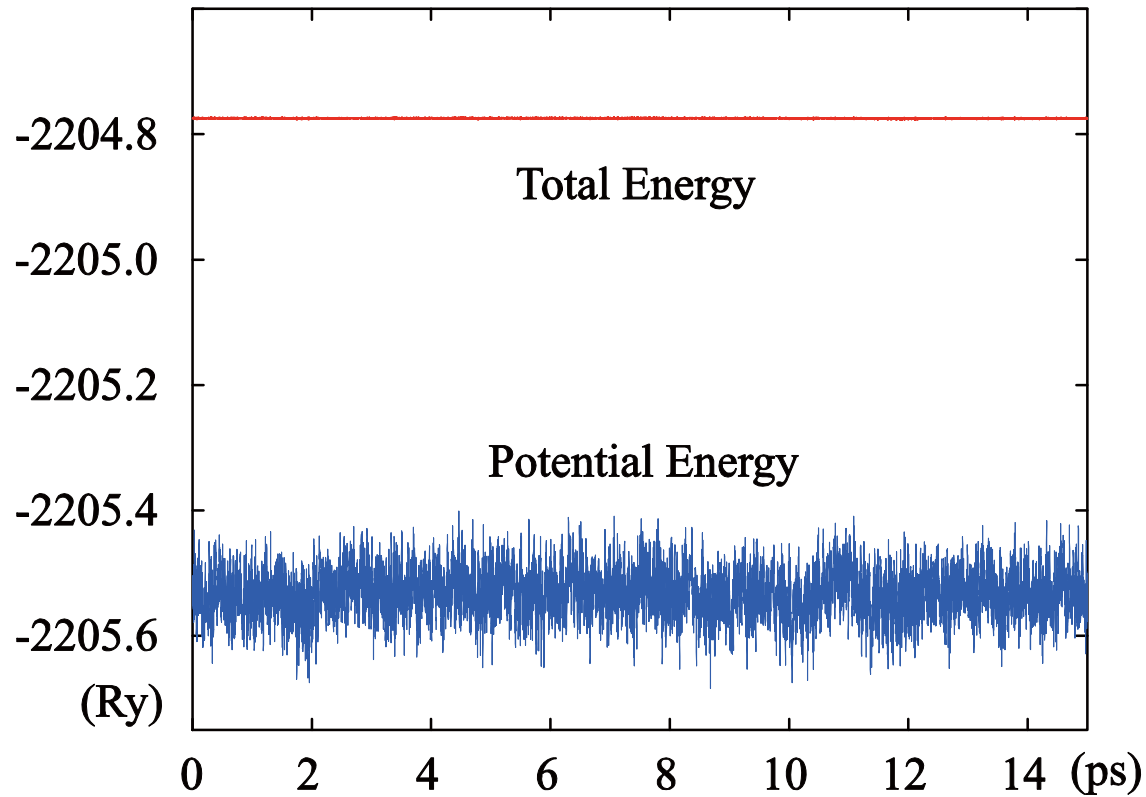
$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i p_j \frac{\partial}{\partial q_k} M_{ij}^{-1}(\mathbf{q}) - \frac{\partial}{\partial q_k} U(\mathbf{q})$$

- ◆ 右辺が分離型ではない
 - ◆ 一般化 leapfrog 法を用いて数値積分
 - ◆ 精度に関して特に問題はない

検証

- 液体の水64分子の系で検証を行った
 - FEMTECK (PBE + Pseudopotential)
 - 温度 $\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、やや低圧
 - NVE-ensemble, length=15 ps, dt=0.5 fs
- REF: Normal MD ($m_{\text{H}}=1$, $m_{\text{O}}=16$)
- MTMD: Mass Tensor MD
 - Force Field のパラメータは Force Matching 法 を使用して第一原理MDの trajectory から決めた
 - あまりパラメータの値に対して sensitive ではない

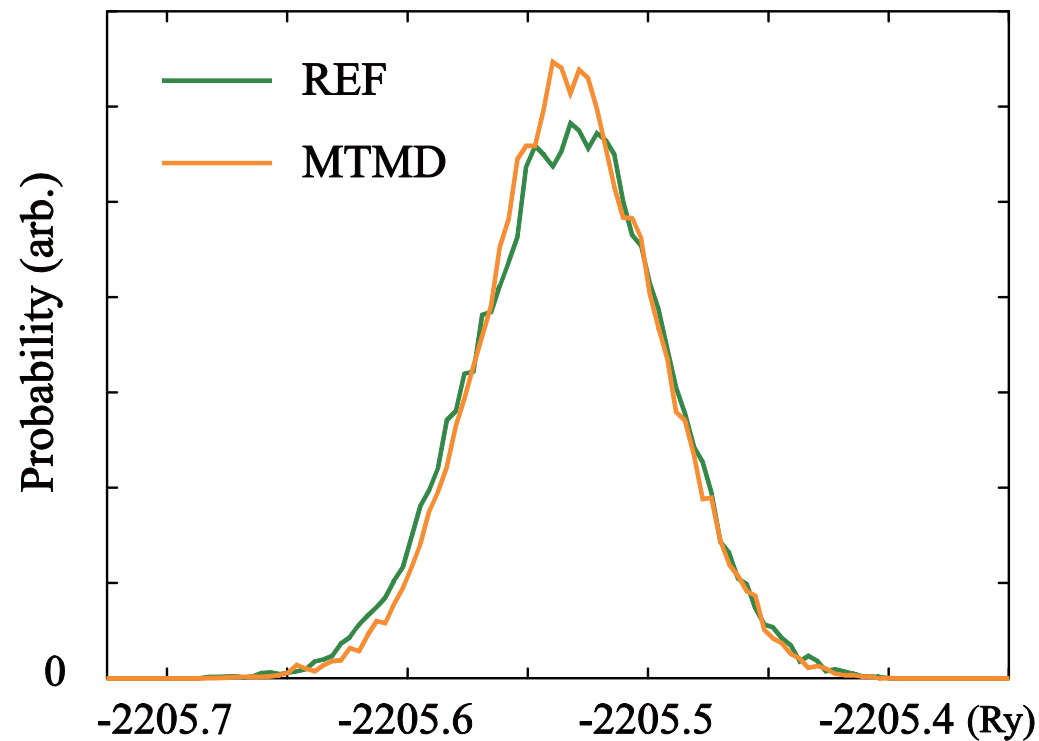
計算精度 (I)



MTMDの場合、全エネルギーは十分な精度で保存 (REF も同様)

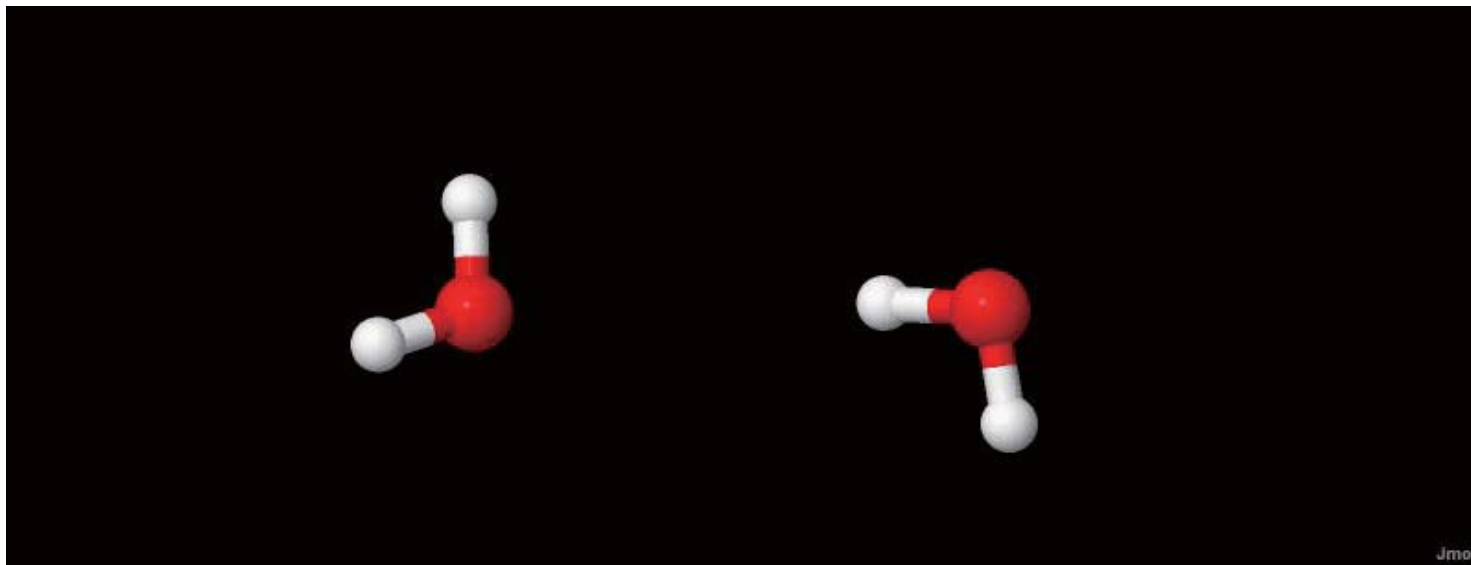
計算精度 (II)

- ポテンシャルエネルギーの確率分布



統計誤差の範囲で一致している

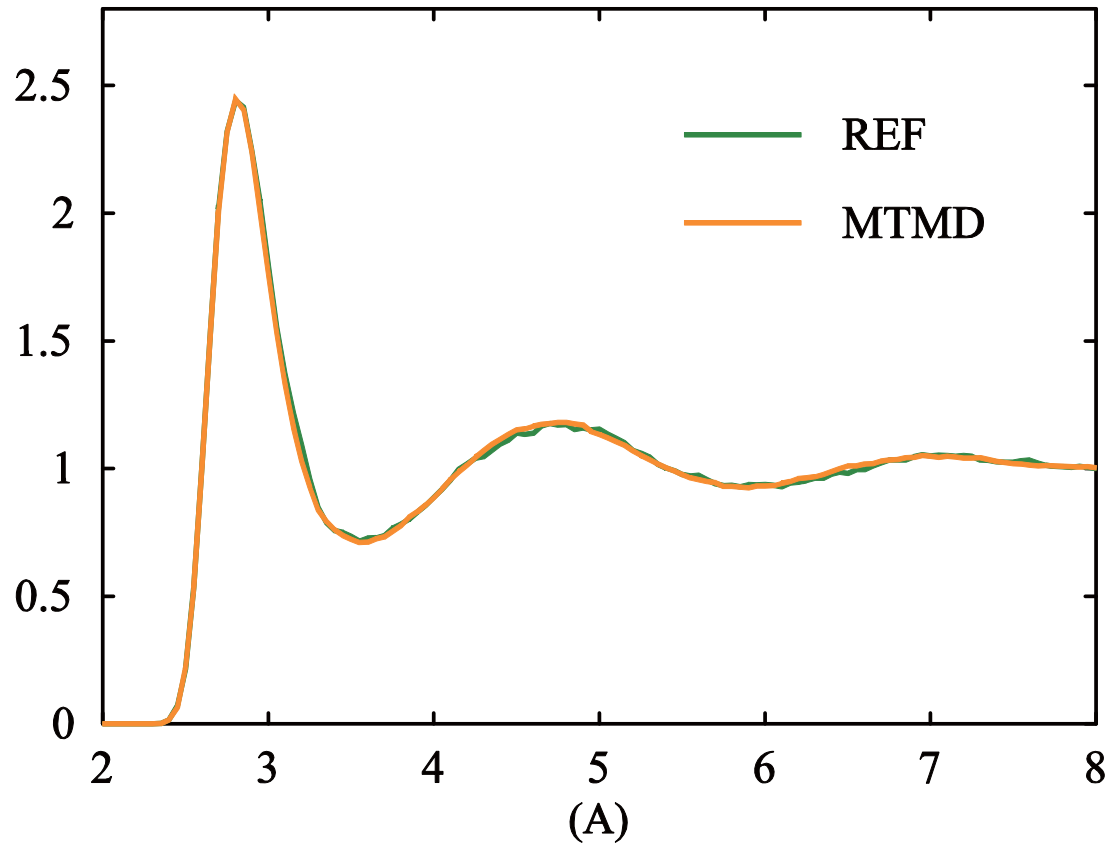
液体中の水の運動



REF

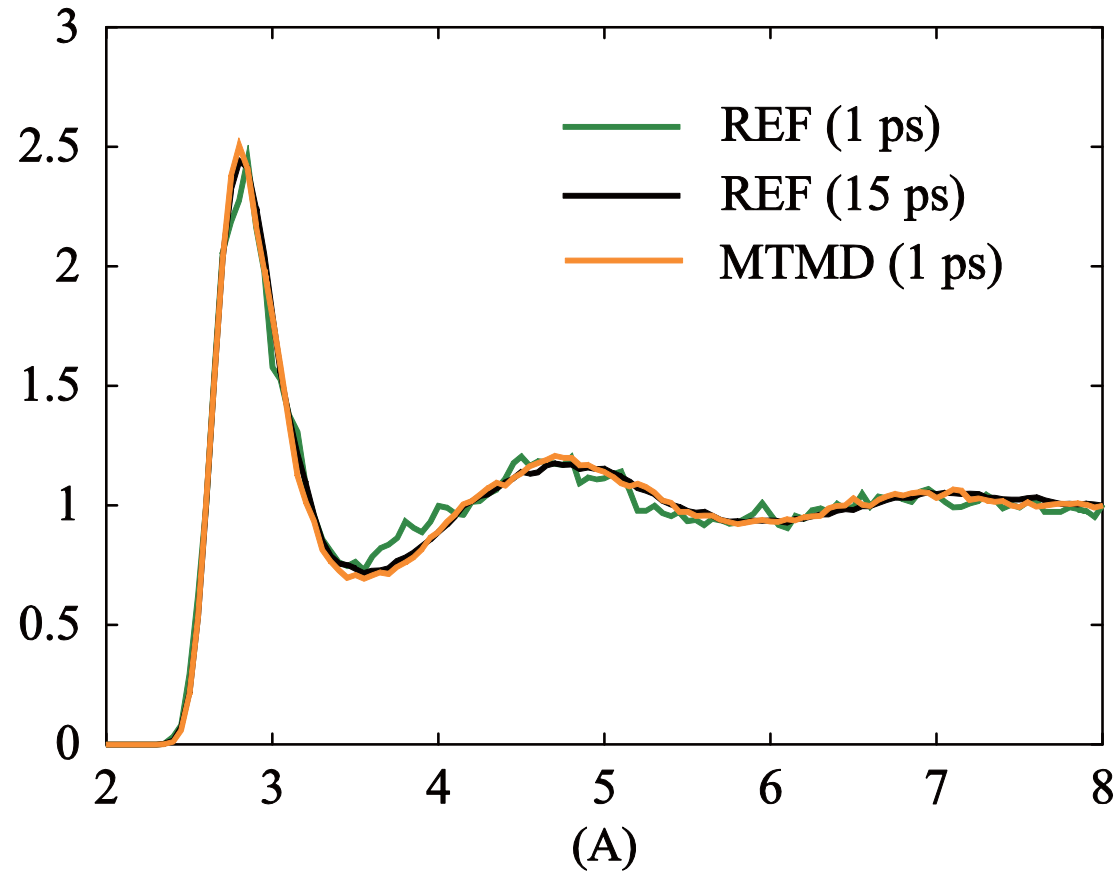
MTMD

動径分布関数



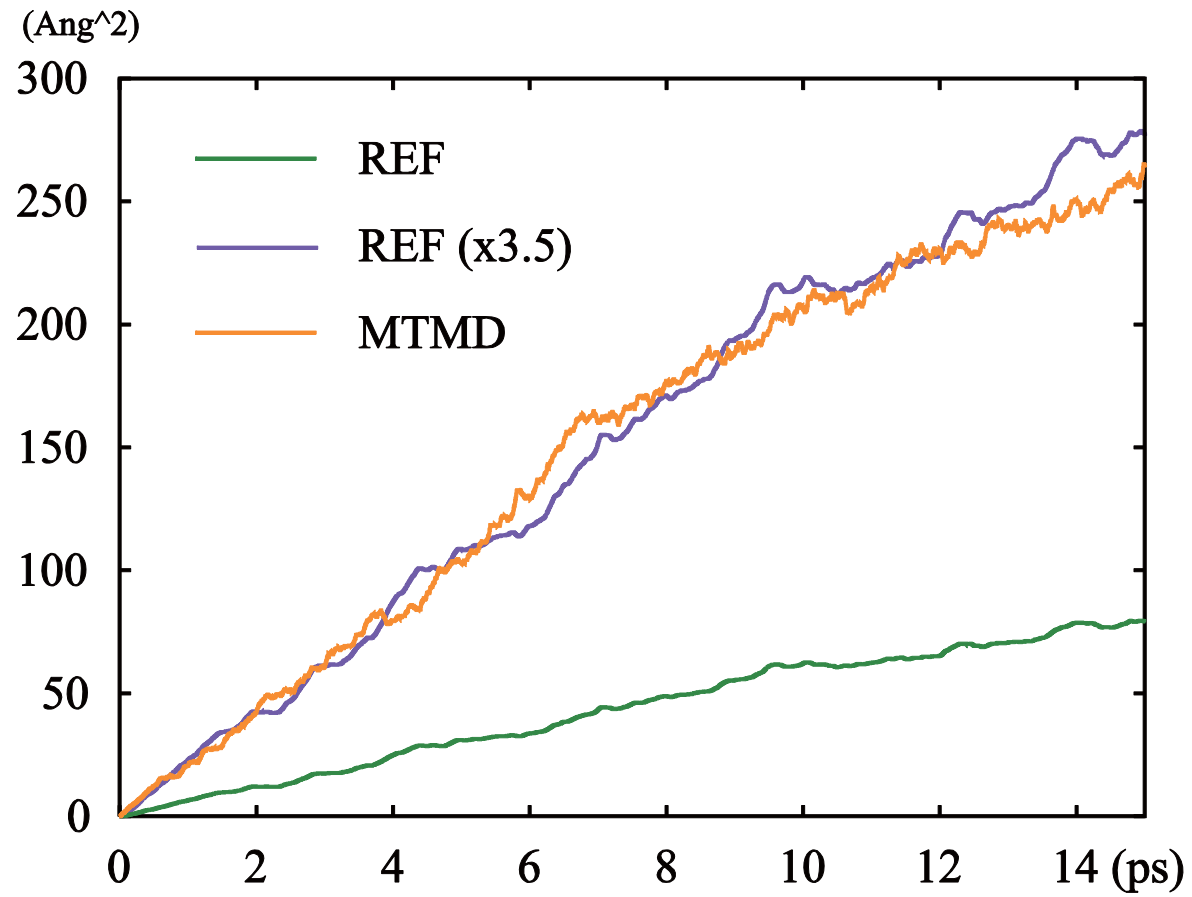
O-O 間のRDFは完全に一致
O-H, H-H 間も同様

動径分布関数@1 ps



MTMDの方は1ピコ秒でもかなり収束している

平均自乗変位



MTMDの方が 3.5 倍程度速く拡散している

水の計算についての総括

- 通常の計算と比べて、Mass Tensor MD を使用することで、**3.5倍**程度のサンプリングの向上が見られた
 - 動径分布関数や分子内構造については完全に一致することを確認した
- MDステップ毎に原子の動く距離が増えるため、基底状態計算のコストが25%程度増加
 - トータルな gain は3倍弱程度と見積もれる
 - Car-Parrinello dynamics だと増加しない？

MTMD vs Mass Scaling

- Mass Tensor MD
 - 効率は良いが、実装にはやや手間がかかる
 - 化学反応が起きる系では使いにくい
- Mass Scaling Method
 - 効率面では mass tensor MD に及ばない
 - プロトンジャンプが起きるような系でも問題はない
 - 既存のコードで容易に使える
 - 「**最適な質量**」を自動的に見積もれると便利！

「最適な質量」の予測

$$\langle \Omega_{ij} \rangle = \left\langle \frac{\partial^2 U(\mathbf{q})}{\partial q_i \partial q_j} \right\rangle = \frac{1}{k_B T} \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial q_j} \right) \right\rangle$$

$$m_i^{\text{theory}} \propto \langle \Omega_{ii} \rangle = \frac{1}{k_B T} \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle$$

- **ヘシアン**の**対角成分**で近似する
 - 計算コストは非常に低い
 - 例: l-NaCl, H₂O
- 特に多成分系で有益
 - 現在リチウム電解質 (LiBH₄) の計算で活用

Summary (I)

- 構造最適化においては近似ヘシアンの重要性が良く知られているが、有限温度のシミュレーションにおいても効果的である
 - 全てのステップが結果に影響するため、より注意深い定式化が必要
- Metadynamics/Hyperdynamics 等、rare event 系の手法と組み合わせるのも有望
- 拡張アンサンブル系の手法とも両立できそう
 - Multicanonical MD など

Summary (II)

- 基本的には元の系のダイナミクスを犠牲にすることになるが、復元できる可能性もある
 - 振動数、拡散係数等
- 有限温度において進んだ方法 (EXX/GW/VdW等) の検証を行う際に有効であると期待
 - 量子化学的な動力学計算でも効果が期待できる
- 電子状態計算を高速化する**オーダーN法**のような手法とは独立に計算を効率化することが可能であり、今後広く使われていくと期待している
 - E. Tsuchida, J. Chem. Phys. **134**, 044112 (2011).