

第21回CMSI神戸ハンズオン: MODYLASチュートリアル

名古屋大学 大学院 工学研究科
附属計算科学連携教育センター
特任講師
安藤 嘉倫

アシスタント: 遠藤裕太 (名大院 M1)

目次

13:00-14:00

分子動力学シミュレーション 概要説明

熱力学的積分法 概要説明

研究事例の紹介

14:00-15:00

MODYLASを用いた実習(1) 使い方説明およびサンプル系平衡化

15:00-15:30

コーヒーブレイク

15:30-17:00

MODYLASを用いた実習(2) 平均力の計算および自由エネルギーの算出

分子動力学法(1) 概要

(Molecular dynamics, MD)

基礎方程式：
ニュートンの運動方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i$$

$i = 1, \dots, N$

数値積分

\mathbf{r}_i : 原子座標

\mathbf{F}_i : 原子に作用する力

m_i : 原子質量

N : 系に含まれる原子数 $O(10^4-10^7)$

3N 個の自由度についての二階常微分方程式。初期条件 $\mathbf{r}_i(0)$, $\mathbf{v}_i(0)$.

速度ベルレ法 $\xrightarrow{\text{一般化}}$ RESPA法

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

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

繰返し

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

\mathbf{v}_i : 原子の速度

Δt : 時間刻み幅 $O(10^{-15})$ sec

100 ns のMD計算 = 10^8 回の反復

分子動力学法(2) 原子間相互作用

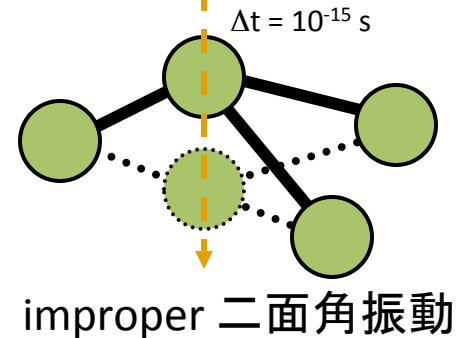
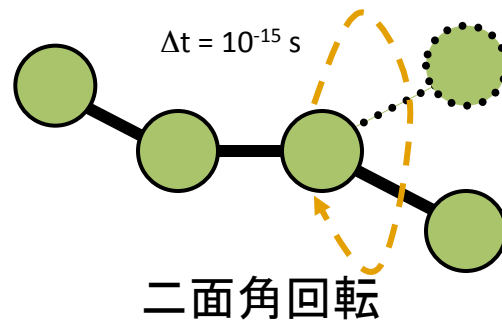
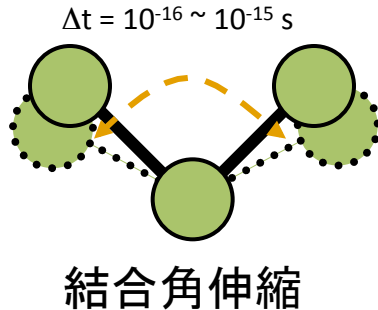
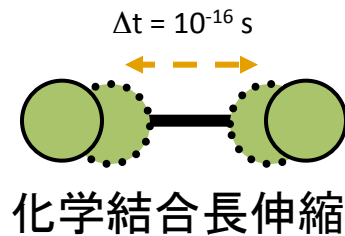
古典近似された力場関数 (例: CHARMM)

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U_{tot}}{\partial \mathbf{r}_i}$$

$$U_{tot} = \sum_{bonds} K_b (b - b_0)^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{ub} K_{ub} (s - s_0)^2 \\ + \sum_{dihedrals} K_\phi [1 + \cos(n\phi - \delta)] + \sum_{impropers} K_\psi (\psi - \psi_0)^2 \\ + \sum_{nonbonds} \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

レナードジョーンズ
相互作用 (近距離)

静電相互作用
(長距離)

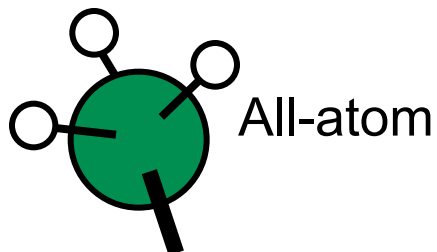


しばしば結合長伸縮, 結合角伸縮などの速い運動の自由度に距離拘束条件を導入 (SHAKE/RATTLE/ROLL法)
→ より大きな Δt を使用でき, 計算可能時間長さが延びる

分子動力学法(3) 代表的な汎用ポテンシャル

力場名称	主な開発者	MDソフトウェア	タイプ
			MODYLAS 1.0.3
CHARMM	M. Karplus, A.D. Mackerell Jr., J. Klauda	CHARMM	All-atom
GROMOS	H.J.C. Berendsen, W.F. van Gunsteren	GROMACS	United-atom
AMBER/ OPLS	P.A. Kollman, W.L. Jorgensen	AMBER	All/United-atom

例) メチル基
-CH₃



用いる力場およびAA/UAは、要求する計算精度に応じてユーザーが選ぶ

分子動力学法(4) 熱力学量の計算

MD 計算の結果, 座標 \mathbf{r}_i および速度 \mathbf{v}_i から下記の熱力学量が時間平均として計算される.

内部エネルギー

$$E = \left\langle \sum_i u_i \right\rangle + \left\langle \sum_i \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 \right\rangle$$

u_i : 原子 i に作用するポテンシャルエネルギー. 座標より計算.

エネルギー等分配則

$$\sum_i \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 = \frac{f}{2} k_B T$$

温度

$$T = \left\langle \frac{\sum_i m \mathbf{v}_i^2}{f k_B} \right\rangle$$

圧力

ビリアル定理

$$P = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i m \mathbf{v}_i^2 + \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle$$

f : 自由度数 (拘束条件無では $f=3N$)

自由エネルギーおよびエントロピーについては座標 \mathbf{r}_i および速度 \mathbf{v}_i から **直接計算することはできない**. 状態数 W のカウントができないため.

エントロピー

$$S = k_B \ln W$$

$$F(N, V, T) = E - TS$$

Helmholtzの自由エネルギー

$$G(N, P, T) = E - TS + PV$$

Gibbsの自由エネルギー

分子動力学法(5) 自由エネルギーの計算法

状態A,B間の自由エネルギー差を求めるために, さまざまな方法論が提案されている. 以下代表的なもの:

・熱力学的積分法

$$\longrightarrow \Delta F_{AB} = F_B - F_A = \int_A^B \left\langle \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda=\lambda'} d\lambda$$

反応座標 λ を

(1) 溶質間の重心間距離

とした場合を MODYLAS_1.0.3 に実装.

(2) 溶質-溶媒間相互作用のスケール因子
とした場合も実装予定.

・摂動法

$$\longrightarrow \Delta F_{AB} = -k_B T \ln \left\langle \exp \left(-\frac{\Delta U_{AB}}{k_B T} \right) \right\rangle_A \quad \Delta U_{AB} = U_B - U_A$$

状態A,B間の差が小さいとき有効.

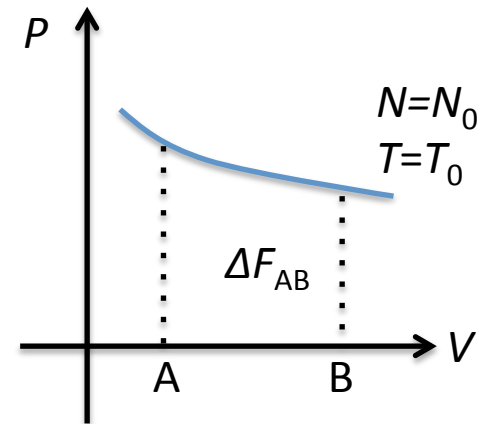
ポテンシャル
エネルギー差

熱力学的積分法(1)

- ・ MD シミュレーション固有の方法ではない.
- ・ ΔF を計算するための, 熱力学における一般的な方法.

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} \longrightarrow \Delta F_{AB} = \int_A^B \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} dV$$

$$= -\int_A^B (P)_{N,T} dV$$



MD シミュレーションにおける熱力学的積分法:

$$\left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}\right)_{N,T,V} \longrightarrow \Delta F_{AB} = \int_A^B \left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}\right)_{N,T,V} d\lambda$$

$$F(N, V, T, \lambda) = E(\lambda) - TS = [K + U(\lambda)] - TS$$

ポテンシャルエネルギー項に
状態を規定する変数 λ ($0 \leq \lambda \leq 1$)
が加わる. このとき

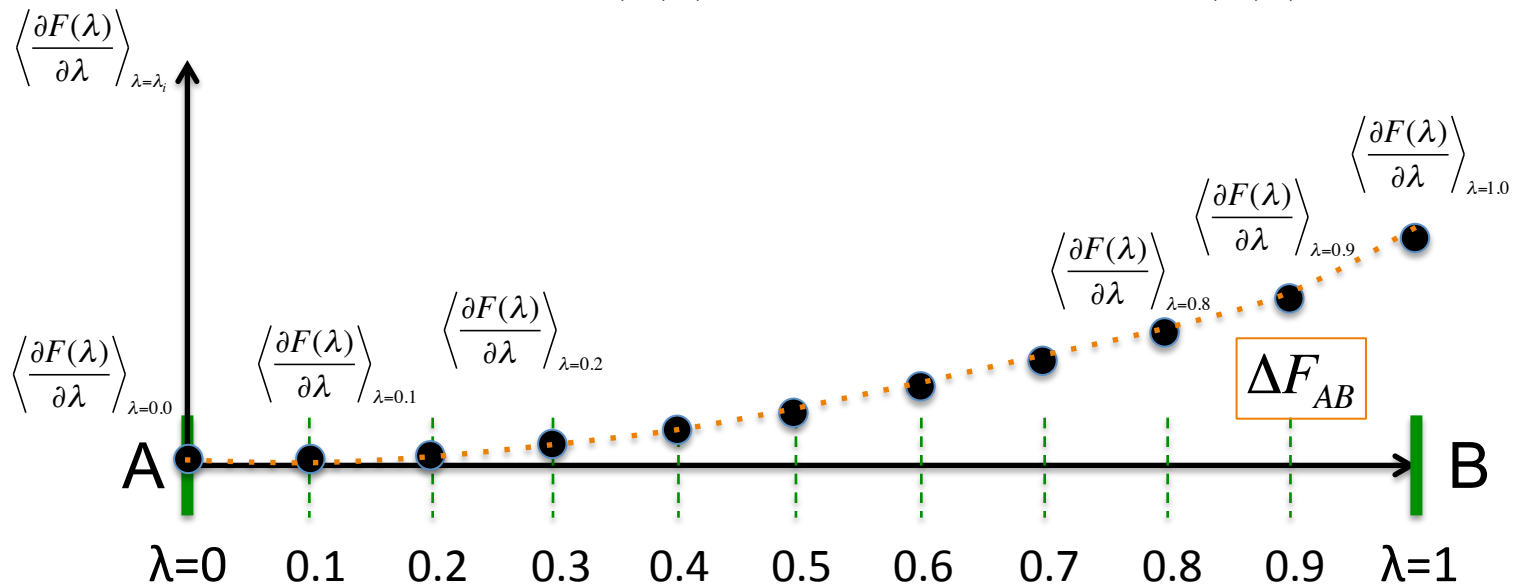
$$\left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}\right)_{N,T,V} = \left(\frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda}\right)_{N,T,V}$$

熱力学的積分法(2)

計算の手順

- ・ 反応座標 λ にそった中間状態を複数もうける
- ・ 各中間状態において熱平衡状態での平均値 $\left\langle \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} = \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}$ を計算
- ・ 得られた $\left\langle \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}$ を λ にそって数値積分することで ΔF_{AB} を得る

$$\Delta F_{AB} = \int_A^B \left\langle \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda, N, T, V} d\lambda \approx \sum_i \left\langle \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda, N, T, V} \Delta \lambda$$



熱力学的積分法(3)

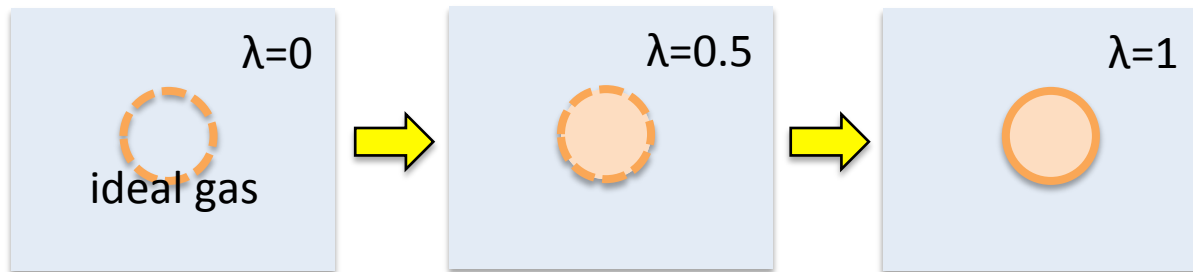
λ の例

(1) 溶媒中の2つの溶質-溶質間の重心間距離 R_{IJ}

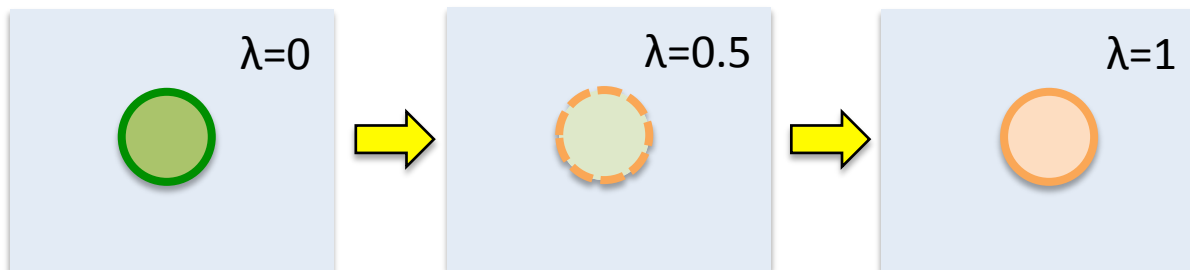
本講習会での対象



(2) 1つの溶質と周囲の溶媒との相互作用のスケール因子 λ



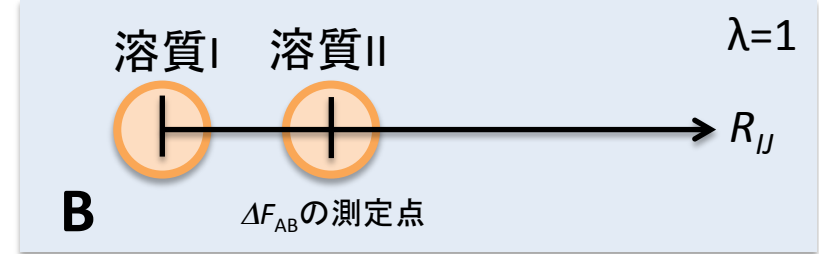
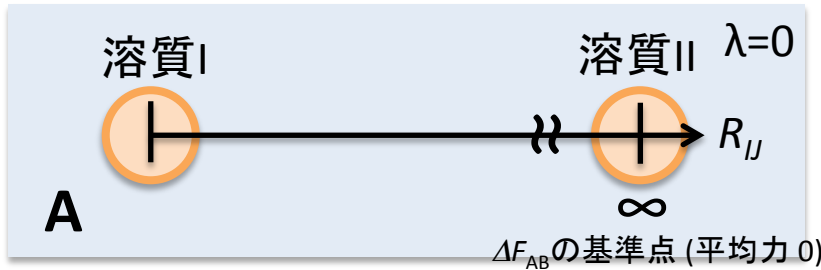
(3) 溶媒中の1つの溶質Aを別の溶質Bへとスイッチするパラメーター λ



熱力学的積分法(4)

(1) 溶媒中の2つの溶質-溶質の重心間距離 R_{IJ}

本講習会での対象



$$\left\langle \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} = \left\langle \frac{\partial U(R_{IJ})}{\partial R_{IJ}} \right\rangle_{R_{IJ}} = -\langle f_{IJ}(R_{IJ}) \rangle_{R_{IJ}}$$

R_{IJ} 一定とした上での動径方向への平均力

$$\Delta F_{AB} = \int_A^B -\langle f_{IJ}(R_{IJ}) \rangle_{R_{IJ}, N, T, V} dR_{IJ} \approx \sum_i -\langle f_{IJ}(R_{IJ,i}) \rangle_{R_{IJ,i}, N, T, V} \Delta R_{IJ}$$

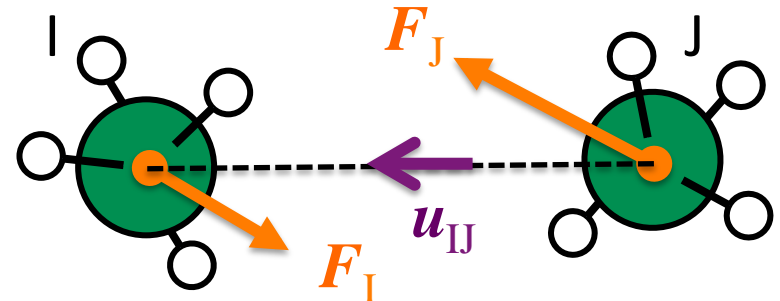
$\langle f_{IJ}(R_{IJ}) \rangle_{R_{IJ}}$ はMODYLASから
sessionname.force
として出力される(2列目)
正: 斥力, 負: 引力.

$$f(R_{IJ}) = \left(\frac{M_J}{M_I + M_J} \mathbf{F}_I - \frac{M_I}{M_I + M_J} \mathbf{F}_J \right) \cdot \mathbf{u}_{IJ}$$

$$\mathbf{F}_I = \sum_{i \in I} \mathbf{f}_i, \quad \mathbf{F}_J = \sum_{j \in J} \mathbf{f}_j \quad \text{溶質重心に作用する力}$$

$$M_I = \sum_{i \in I} m_i, \quad M_J = \sum_{j \in J} m_j \quad \text{溶質の質量}$$

$$\mathbf{u}_{IJ} = \frac{\mathbf{R}_{IJ}}{R_{IJ}} \quad \text{溶質I, Jの重心間動径方向への単位ベクトル}$$



熱力学的積分法(5)

統計力学からの導出 [N,V,T一定(カノニカル)アンサンブル]

分配関数

$$Q(N,V,T,\lambda) = \frac{1}{N!} \int \int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N, \lambda) + K(\mathbf{p}^N)}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N, \lambda)}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N$$

配置積分

Helmholtzの自由エネルギー

$$F(\lambda) = -k_B T \ln Q(N,V,T,\lambda)$$

カノニカルアンサンブルでの
物理量Aのアンサンブル平均

$$\langle A \rangle_{N,V,T} = \frac{\int A(\mathbf{r}^N) \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N}$$

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = -k_B T \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Q(N,V,T,\lambda) = -\frac{k_B T}{Q(N,V,T,\lambda)} \frac{\partial Q(N,V,T,\lambda)}{\partial \lambda}$$

$$= \frac{\int \frac{\partial U(\mathbf{r}^N, \lambda)}{\partial \lambda} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N, \lambda)}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N, \lambda)}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N} = \left\langle \frac{\partial U(\mathbf{r}^N, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda, N, V, T}$$

N,P,T一定アンサンブルでの
Gibbs の自由エネルギー差
 ΔG についても同様な導出。

$$\Delta F = F(\lambda=1) - F(\lambda=0) = \int \left\langle \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda = \int \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda$$

岡崎, コンピュータシミュレーション
の基礎(第一版)を参照

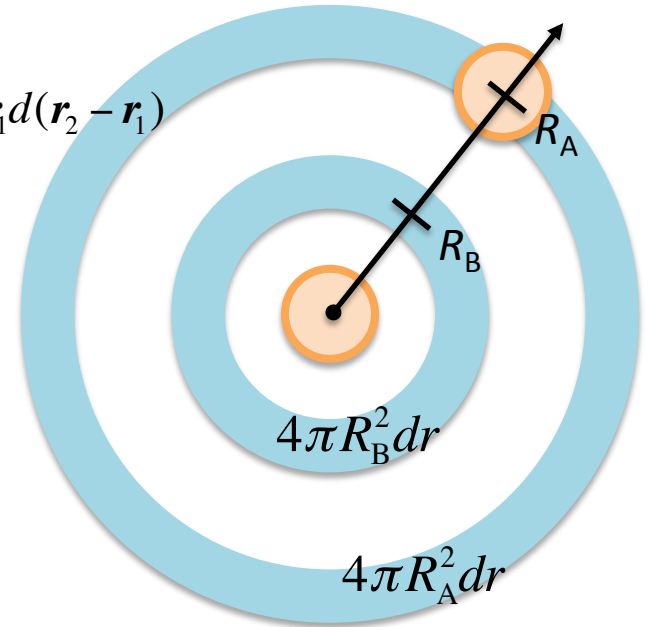
熱力学的積分法(6)

極座標系での注意

R の値に依存したヤコビアン**のぶん**, 分配関数の積分範囲(とりうる状態数)が異なる。
これを自由エネルギー差 $\Delta F(r)$ に反映させる必要がある。

相互作用がない2粒子の場合を例に,

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{\Lambda^6 2!} \int \exp\left(-\frac{0}{k_B T}\right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{\Lambda^6 2!} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{\Lambda^6 2!} \int d\mathbf{r}_1 d(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \\ &= \frac{V}{\Lambda^6 2!} \int r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= \frac{V}{\Lambda^6 2!} \int 4\pi r^2 dr \quad V, \Lambda \text{ は定数} \end{aligned}$$



ある R における状態数 Q_R は

$$Q_R = \frac{V}{\Lambda^6 2!} \int \delta(r - R) 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi R^2 V}{\Lambda^6 2!}$$

R_A, R_B における積分範囲の違いに由来する自由エネルギー差 ΔF_{ideal} は

$$\Delta F_{\text{ideal}} = -k_B T \ln Q_{R_B} - (-k_B T \ln Q_{R_A}) = -k_B T \ln(R_B^2 / R_A^2) \quad * \text{あくまで } \theta, \phi \text{ について等方的な系}$$

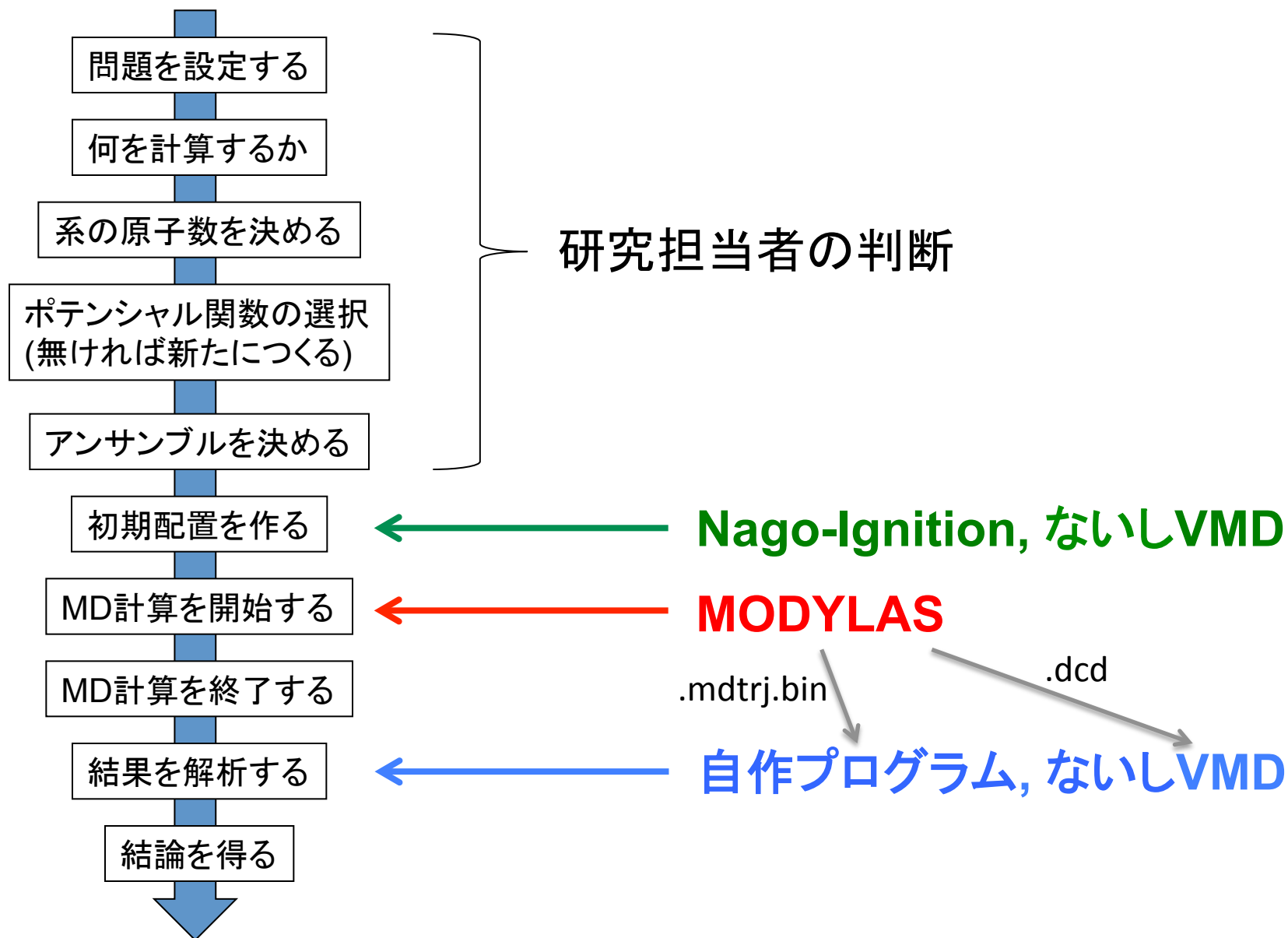
$$\Delta F = \Delta F_{\text{ideal}} + \Delta F_{\text{excess}} = -k_B T \ln(R_B^2 / R_A^2) + \int_A^B -\langle f(R) \rangle dR$$

理想項: 過剰項:
ヤコビアン 原子間相互作用

MD計算より

これを実験値と比較

分子動力学法による研究の手順

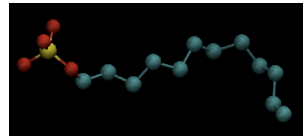


分子動力学法と熱力学的積分法による研究事例

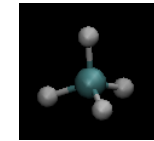
研究例1

SDSミセルへの炭化水素分子 (メタン, エタン, ..) の可溶化過程

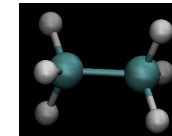
界面活性剤
Sodium Dodecyl Sulfate



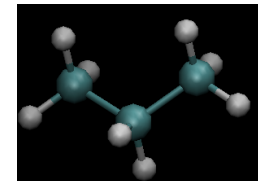
疎水性炭化
水素分子



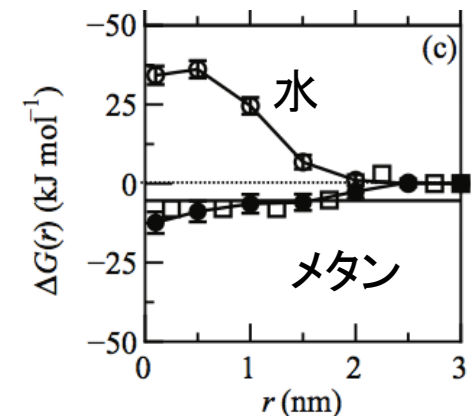
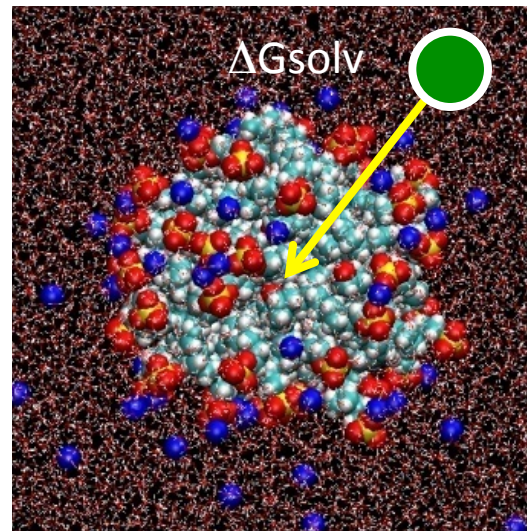
CH_4



C_2H_6



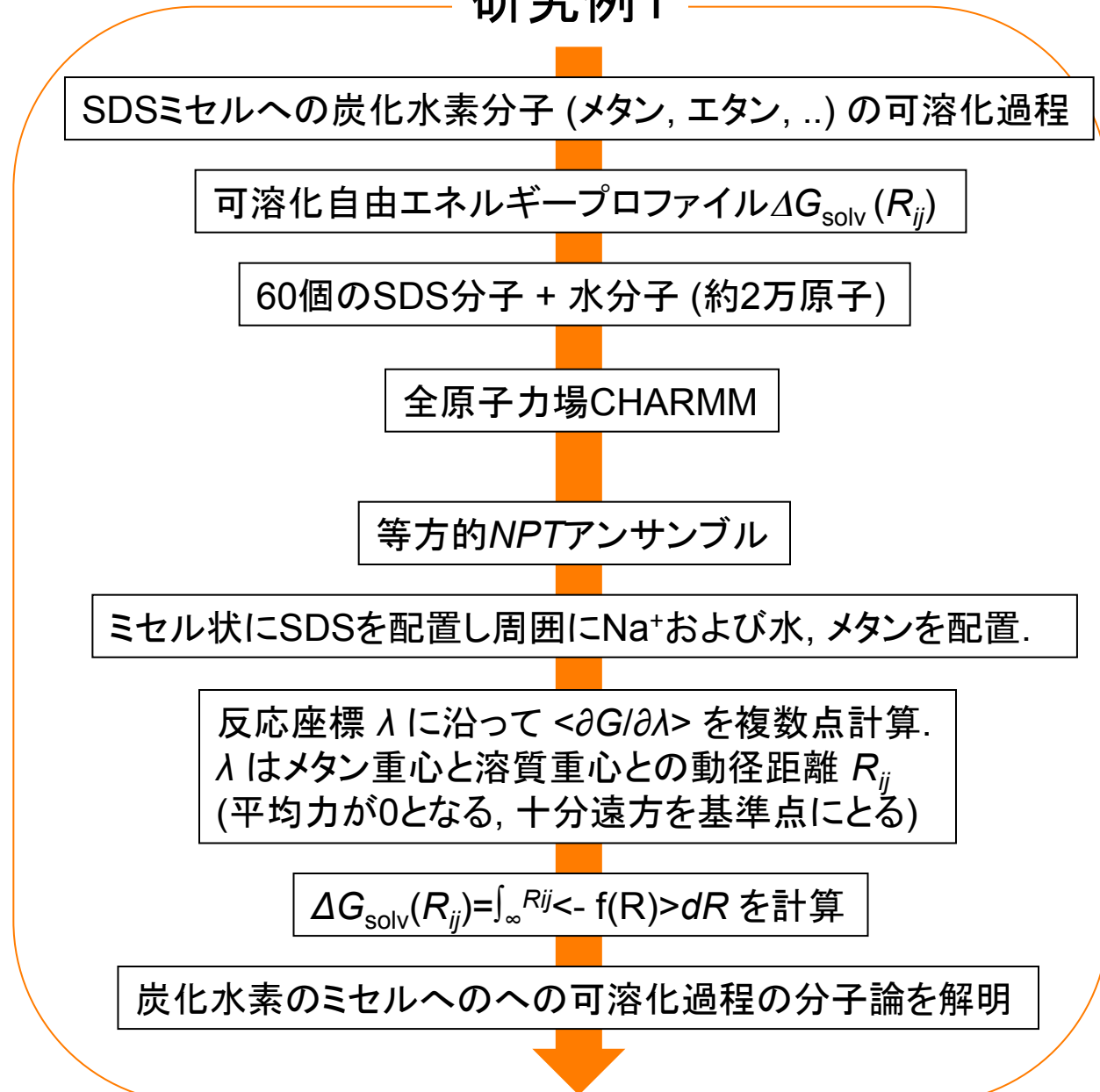
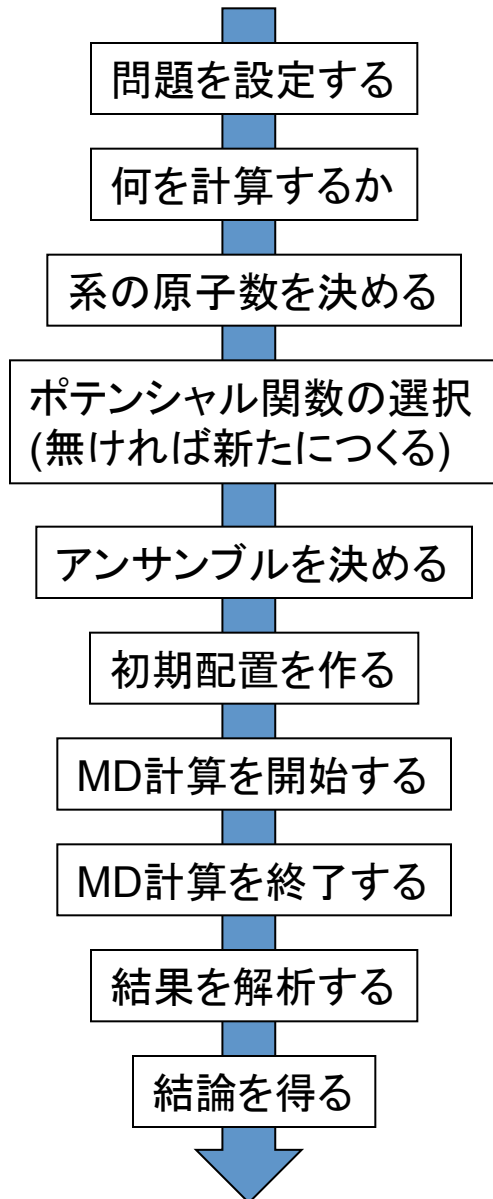
C_3H_8



K.Fuijimoto, N.Yoshii, S.Okazaki, J.Chem.Phys., **136**, 014511 (2012).; **133**, 074511 (2010).; **137**, 094902 (2012).

分子動力学法と熱力学的積分法による研究事例

研究例1



分子動力学法と熱力学的積分法による研究事例

研究例2

問題を設定する

何を計算するか

系の原子数を決める

ポテンシャル関数の選択
(無ければ新たに作る)

アンサンブルを決める

初期配置を作る

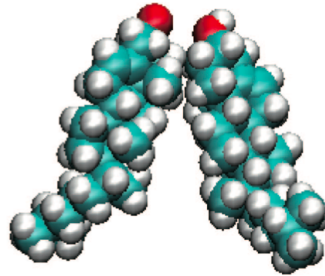
MD計算を開始する

MD計算を終了する

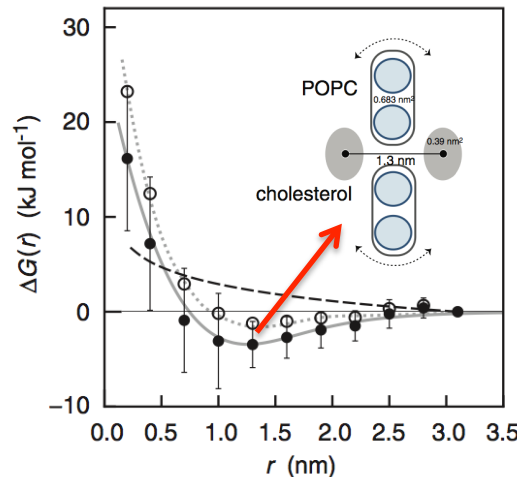
結果を解析する

結論を得る

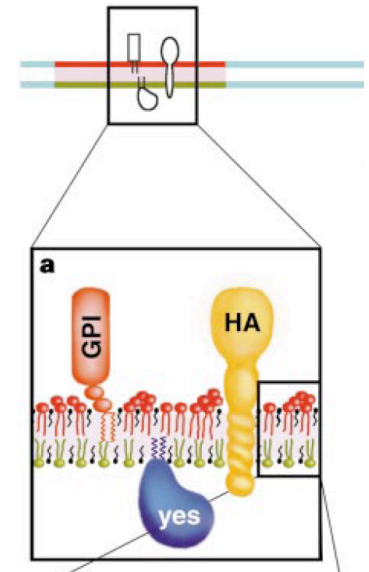
脂質二重層膜中のコレステロール2分子間の引力的相互作用



コレステロール 2 分子



細胞膜の「ラフト」モデル

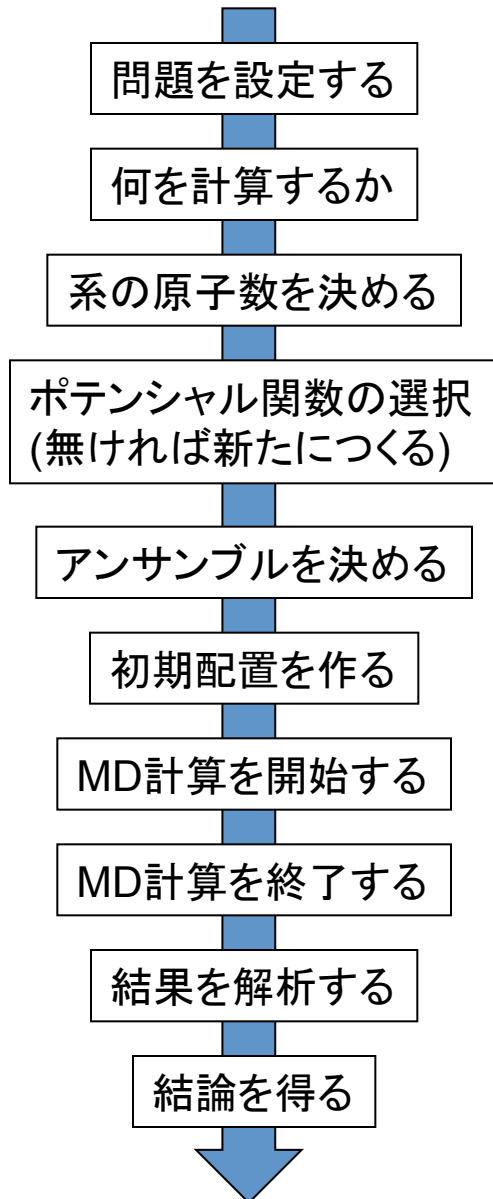


コレステロールとスフィンゴ脂質が側方向に凝集した「ラフト(筏)」

Y.Andoh, K.Oono, S.Okazaki, I.Hatta, J.Chem.Phys., **136**, 155104 (2012).

分子動力学法と熱力学的積分法による研究事例

研究例2



脂質二重層膜中のコレステロール2分子間の引力的相互作用

膜中でのコレステロール2分子間の側方自由
エネルギープロファイル $\Delta G(r_{xy})$

単層膜あたり2個のコレステロール分子, 62個のPOPC分子
+ 水分子 (約3万原子)

全原子力場CHARMM

異方的NPTアンサンブル

POPC膜に2個のコレステロールを挿入した上で水層を配置.

反応座標 λ に沿って $\langle \partial G / \partial \lambda \rangle$ を複数点計算.
 λ はコレステロール重心間の膜面上の動径距離 R_{xy} (十分遠方を基準点にとる)

$\Delta G_{\text{solv}}(R_{xy}) = \int_{\infty}^{R_{xy}} \langle -f(R_{xy}) \rangle dR_{xy}$ を計算

膜中でのコレステロール2分子間の引力的相互作用の
分子論を解明

MODYLAS を使った実習(1)

- 使い方説明

系の熱平衡化, および熱力学的積分法を用いた平均力 $\langle f(R) \rangle$ の算出方法に話題をしばって説明します。

ダウンロード方法, その他使い方の詳細は前回の講習会資料を参考ください。

http://www.cms-initiative.jp/ja/events/cmsi-kobe-event/20140120_modylas

ライセンス

- ・ユーザー登録制
- ・再配布(ソース, バイナリともに)禁止
- ・文献引用 [J. Chem. Theory Comp., **9**, 3201-3209 (2013)]
- ・ベンチマーク結果を著作権者の許可無く公開禁止
- ・ソース変更, 改良点は著作権者にフィードバック, など.

詳細は www.modylas.org のダウンロードページに記載. **日本語版ライセンス文書は「DOCUMENTATION」タグ下のレファレンスマニュアル(Jpn.)およびチュートリアル(Jpn.)の冒頭にあります.**

The screenshot shows the MODYLAS website header with the logo and navigation menu. The main content area displays the 'MODYLAS Software Program License Agreement (2014/04/14)' with a pink underline. Below the title, there is a paragraph of text defining the license agreement. The page is titled 'MODYLAS MOlecular DYnamics software for LArge System'.

MODYLAS
MOlecular DYnamics software for LArge System

HOME OVERVIEW DOWNLOAD DOCUMENTATION RELEASE NOTES FORUMS LITERATURE DEVELOPERS CONTACT LINKS

[Home](#) » MODYLAS Software Program License Agreement ...

MODYLAS Software Program License Agreement (2014/04/14)

MODYLAS Copyright Administrator (the "Licensor"), representing all the members listed in Exhibit 1 (the "Copyright Holders") who are the copyright holders of MODYLAS (the "Program"), grants to a person which is identified in the application page (the "Licensee") the right to use the Program in accordance with the terms and the conditions of this MODYLAS Software Program License Agreement (this "Agreement") free of charge.

Article 1 (Definition)

1. "Commercial use" means, including but not limited to, selling MODYLAS for a fee MODYLAS, doing consulting and contract calculation for a fee by using MODYLAS, using MODYLAS for business directly. "Non-commercial use" means the use of any other, including but not limited to, research and development in a for-profit company as well as academic use.
2. "Military use" means, including but not limited to, using MODYLAS to develop any military weapons and/or directly to other military actions. "Non-military use" of MODYLAS means the use of any other.

Article 2 (Revision of the Program)

実行制限

MODYLAS_1.0.3 (2015/1/27版) には, 主に並列化方法からの要請により, 以下の実行制限があります

✓ 立方体の基本セル

✓ 周期境界条件下

✓ MPI と OpenMP のハイブリッド並列

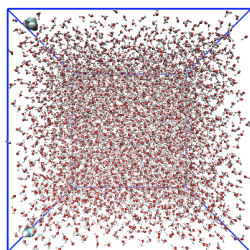
- ・MPI プロセス数^{*} : 2^n ($0 \leq n$)
- ・OMPスレッド数 : 制限なし

✓ 基本セル各辺の分割数 = 2^k (均等分割, $3 \leq k \leq 6$)

✓ 分割されたサブセルの一辺長さ > $0.5 \times \text{カットオフ半径}$

$$L/\text{ncell} > 0.5 \times \text{cutoff}$$

^{*} ただし 1, 2, 4 プロセス実行は `-DONEPROC_AXIS` を `src/Makefile` に追記のこと.

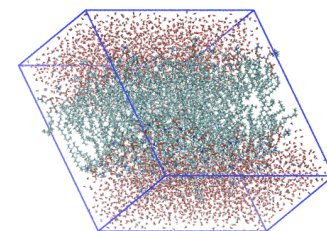


2.0.0
→

直方体

2.X.0
→

平行六面体



2.0.0
→

$2^n \times 3^m$ ($0 \leq n, 0 \leq m$)

2.0.0
→

$2^k \times 3^l$ (不均等分割)

MODYLAS コンパイル

* 今回はコンパイル済みの phi 用バイナリを使用

解凍先フォルダへ移動

>cd MODYLAS_1.0.3/source/

コンパイル環境の設定

>./configure --with-kind-of-fortran-compiler=FC

今回の講習会のための準備事項:

src/Makefileの「FCFLAGS=」の行の2つの「#」を削除
FCFLAGS = -DMPIPARA -DCOMM_CUBE -DFJMPIDIR
-DSYNC_COM #-DHALFDIRE -DONEPROC_AXIS #-
DSEGSHAKE

FC=(K|FX10|INTEL|PGI)

K : 京コンピューター
FX10 : FX10
INTEL : インテルコンパイラー
PGI : PGIコンパイラー

コンパイル

>make

./src/modylas

が生成

-DHALFDIRE 作用反作用ルーチンを有効
-DONEPROC_AXIS プロセス数1,2,4に対応
-DSEGSHAKE 熱力学的積分法ルーチンを有効

MODYLAS I/O構成

.bin, .dcd はバイナリ

MODYLAS用
計算条件ファイル
aaa.mddef

座標情報ファイル
aaa.mdxyz, or
aaa.mdxyz.bin

力場情報ファイル
aaa.mdff, or
aaa.mdff.bin

MODYLAS

aaa: セッション名

↓
全てのI/Oファイルで共通

実行情報
(標準出力)

力学量モニターファイル
aaa.mdmntr

リスタート用ファイル
aaa.restart.bin, or
aaa.restart.asc

解析用ファイル
aaa.mdtrj.bin, or
aaa.dcd →1.0.3から対応

計算速度ファイル
aaa.mdrun

MODYLAS 実行方法

実行形式:

`./modylas セッション名`

インプット一式のあるフォルダへ移動

```
>cd Met2/
```

実行モジュールのリンク (今回の講習会では必要なし)

```
>ln -s ../../source/src/modylas ./
```

並列実行

```
>mpirun -np 8 ./modylas calcmf_034_0 > output_034_0
```

* スレッド数は `export OMP_NUM_THREADS=?` で設定

* プロセス数×スレッド数, はマシンのコア数 (phiでは16) 以下

phiでの実行用のシェル `run.sh` を用意しています.

MODYLASを用いた実習(1)

・計算対象系

溶質 メタン 2 分子 (力場 CHARMM)

溶媒 水6508分子 (力場 TIP3P)

三次元周期境界条件下

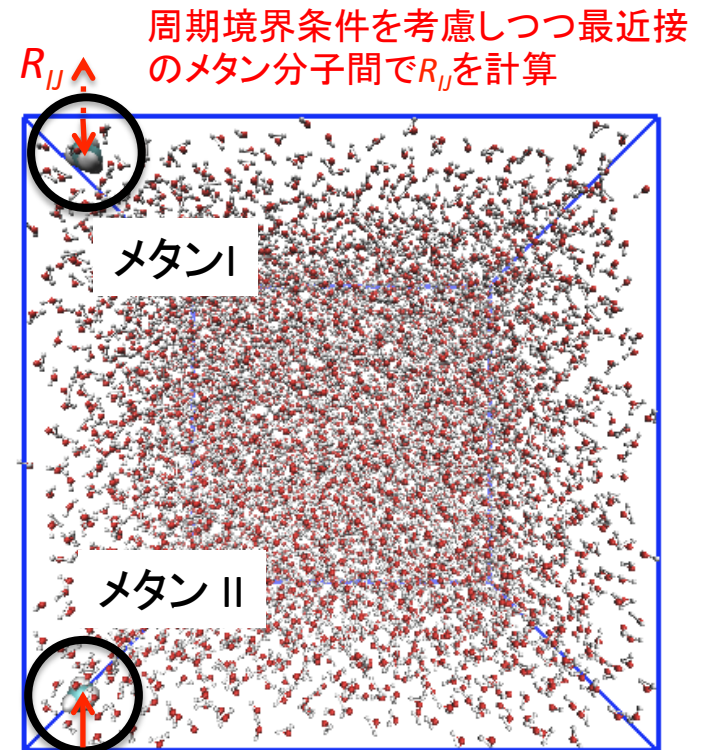
温度 $T = 300.15 \text{ K}$

圧力 $P = 101325 \text{ Pa (1 atm)}$

Lennard-Jones相互作用 カットオフ半径 12\AA , ポテンシャル・圧力補正項無し

Coulomb相互作用 高速多重極展開法(FMM), 展開次数4

基本セル一辺を 8 分割



phiにある /home/hands-on/modylas/Met2/ 以下を自分のディレクトリにコピー
cp -r /home/hands-on/modylas/Met2/ .

MODYLASを用いた実習(1)

- *NPT*アンサンブルでの系の熱平衡化

平均力 $\langle f(R) \rangle$ は, 原子数 N , 圧力 P , 温度 T 一定およびメタン-メタン間距離 R が一定条件での熱平衡状態でサンプリングする必要があります.

そこで, まず与えられた初期配置について N , P , T 一定およびメタン-メタン間距離 R 一定条件下で系を熱平衡化します.

2つの溶質 (メタン) および一定とする溶質間距離 R は `sessionname.mddef` ファイルにおいて指定します.

MODYLASには溶質間距離 R を徐々に変化させる機能が附属しており, これを利用してさまざまな拘束距離 R を実現します.

MODYLASを用いた実習(1)

- *NPT*アンサンブルでの系の熱平衡化

[条件]

圧力 $P = 101325$ Pa

温度 $T = 300.15$ K 以上は共通

メタン-メタン間距離 $R = 4.0, 6.0$, および
 8.0 Å (ΔG の基準点)

溶質Aは groupAtop ~ groupAend,
溶質Bは groupBtop ~ groupBend で指定
(数値はsegmentの通し番号 [.mdff参照])

change_distCOM=yes, とすると毎ステップ
deltaR だけ溶質間距離が移動. 例えば
+0.001 : 0.001 Å ずつ離れる
-0.001 : 0.001 Å ずつ近づく

sessionname.mddef

```
<ensemble>
ensemble=npt_a
temperature=300.150000 # [K]
pressure=101325.000000 # [Pa]
</ensemble>

<COM>
constrain_COM=yes
groupAtop = 1
groupAend = 1
groupBtop = 2
groupBend = 2
dist_COM = 3.400 # [Å]
change_distCOM=no
deltaR=0.001 # [Å/step]
</COM>
```

MODYLASを用いた実習(1)

手順

(1) R を初期値へ拘束した上で平衡化

Met2/calcmf_034_0 では $\text{dist_COM} = 3.400$ が適値.

(2) R を目標値へ変化させる 例) $R = 3.4 \text{ \AA}$ から $R = 4.0 \text{ \AA}$

```
<integrator>
```

```
dt=2.0e-15 # [sec]
```

```
steps=600
```

```
</integrator>
```

```
<output>
```

```
ascii=yes
```

```
dcd=yes
```

```
<trajectory> start=0 interval=600 </trajectory>
```

```
<trjdcdd> start=0 interval=100 </trjdcdd>
```

```
<restart> start=0 interval=600 </restart>
```

```
<monitor> start=0 interval=1 </monitor>
```

```
<force> start=0 interval=1 </force>
```

```
</output>
```

$$600 = (4.0 - 3.4) / 0.001$$

注) これらも
書き換えること

```
<COM>
```

```
constrain_COM=yes
```

```
groupAtop = 1
```

```
groupAend = 1
```

```
groupBtop = 2
```

```
groupBend = 2
```

```
dist_COM = 3.400 # [A]
```

```
change_distCOM=yes
```

```
deltaR=0.001 # [A/step]
```

```
</COM>
```

MODYLASを用いた実習(1)

手順

(3) 新たな R で平衡化

<COM>

constrain_COM=yes

groupAtop = 1

groupAend = 1

groupBtop = 2

groupBend = 2

dist_COM = 4.000 # [A]

change_distCOM=no

deltaR=0.001 # [A/step]

</COM>

今回の講習会では, 時間の都合上 (3) での steps は 2,000 とします [8プロセス x 2スレッドで5分程度].

本来, 温度, 圧力, ポテンシャルエネルギーなどの収束をみつつ, stepsを十分大きくする必要があります.

「dist_COM = 4.000」と書き換える

「no」に戻す

(4) R を次の目標値へ変化させる (以下, 繰り返す)

* (3) と (4) は並列で作業することも可。ただし, 溶質を過度に速く移動させると温度が急上昇し (同時に圧力も急上昇) 溶媒が蒸発して計算が破綻します。溶質ないし溶媒分子が大きい場合に注意が必要です。→ NVE+速度スケージング法である程度対処可能。


MODYLASを用いた実習(1)

- sessionname について

本講習会では下のように統一してください。

手順(1),(3)

calcmf_034_0




拘束距離 R Rでの試行番号

0: 平衡化 → 不足なら 1, 2, ...と増加
a: 平均力計算のためのブロック 1
b: 平均力計算のためのブロック 2
c: 平均力計算のためのブロック 3
d: ...

手順(2),(4)

changeR_034_040



もとの拘束距離 R 変更後の拘束距離 R

サンプルを
Met2/_mddef/
に用意しています。

MODYLASを用いた実習(1)

・ VMDによる計算結果の可視化について

(1) Met2/Met2.pdb ファイルをphiより手元のPC へダウンロード

* 訂正: 可視化のみであれば .pdb ファイルで可能です (解析には .psf ファイルが必要)

(2) sessionname.dcd ファイルをphiより手元のPCへダウンロード

(3) コンソールから, 以下を打つ.

> vmd Met2.pdb sessionname.dcd

ないしvmdを立ち上げたのち, Met2.pdb ファイル, sessionname.dcdファイルの順に loadする.

前回の講習会で説明した .mdtrj.bin を .xyz へコンバートする方法より簡単.

~~ただし, 各計算系について, .psf ファイルを .pdb ファイルから作成しておく必要あり (by VMD).~~

また, .dcdファイルを書き出す命令を .mddefファイルに追記して実行する必要あり.

<output>

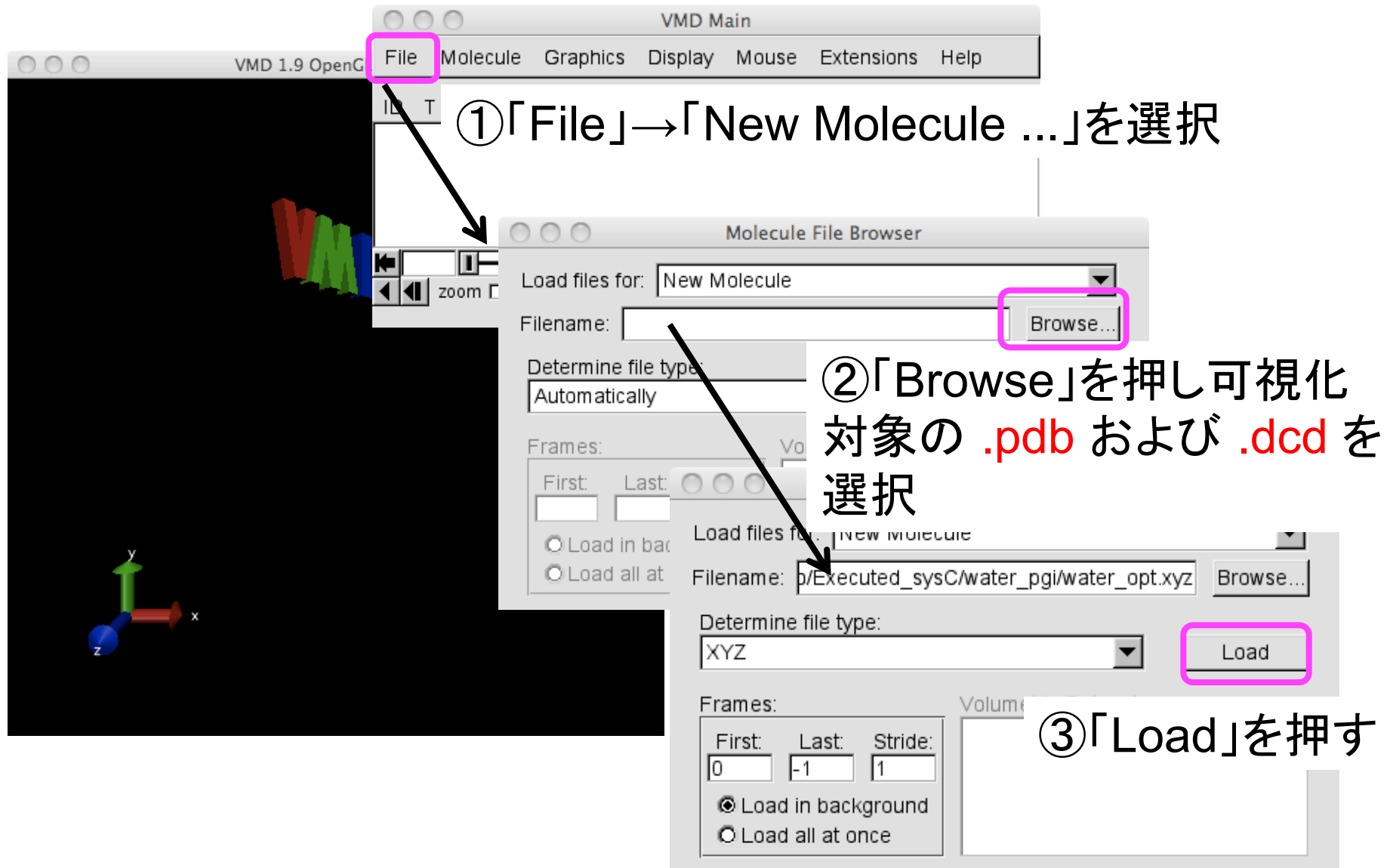
dcd=yes * デフォルトはno

<trjdcd> start=0 interval=100 </trjdcd> interval は書出の頻度 (ここでは100ステップ毎)

</output>

modylas_1.0.3 以降

補: VMD の基本操作



①「File」→「New Molecule ...」を選択

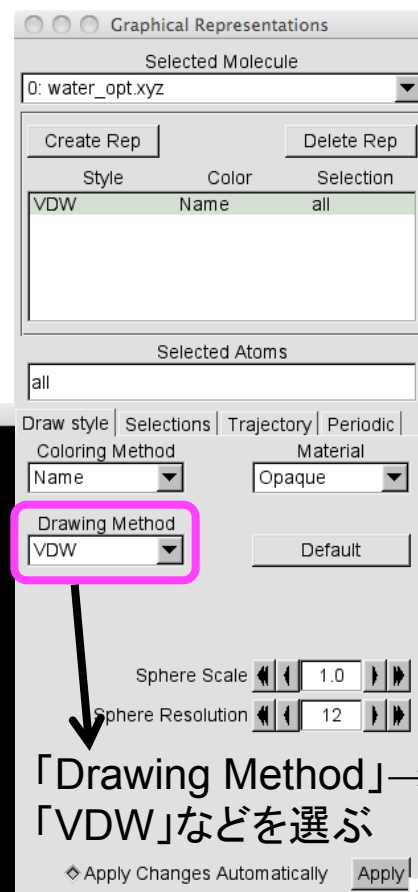
②「Browse」を押し可視化対象の .pdb および .dcd を選択

③「Load」を押す

補: VMD の基本操作

分子の表示方法を変えたいときは
「Graphics」→
「Representations...」
を選択

④このボタンを押すと動画として再生される



「Drawing Method」→
「VDW」などを選ぶ

より詳細はVMD のマニュアルを参照

MODYLASを用いた実習(2)

・平均力の計算および自由エネルギーの算出

統計力学にもとづくMD計算において, 本来平均は「アンサンブル平均」として計算する必要があります. 今回はエルゴード性がなりたつと仮定して, これを「時間平均」と近似して計算します*.

一定時間ごとのブロック平均を複数個とり, それらの平均値±標準偏差, として平均力およびその誤差を定義します.

自由エネルギープロファイル $\Delta G(R)$ は, 得られた平均力のグラフを右から数値積分することで計算します. 今回の講習会では $\Delta G(R)$ の基準点を $R = 8\text{\AA}$ とします.

*溶質および溶媒の構造緩和時間が大きい場合 (例えばイオン液体など) は, 長時間の時間平均をとる, ないし初期配置を多数用意してアンサンブル平均をとる必要があります.

MODYLASを用いた実習(2)

手順

(1) N, P, T および R 一定条件下で平衡化された系に対し平均力をブロック平均 $\langle f(R) \rangle_i$ として計算

sessionname.force

#	step	mean force A-B	raw force A-B	raw force A	raw force B	dist_AB
1	0.360680051520E-09	0.360680051520E-09	0.381907030036E-09	-0.339453073005E-09	3.40000	
2	0.364840067497E-09	0.369000083473E-09	0.389955299220E-09	-0.348044867726E-09	3.40000	

$\langle f(R) \rangle$ のstep積算平均 / 単位[N].
最終ステップでの値を採用.

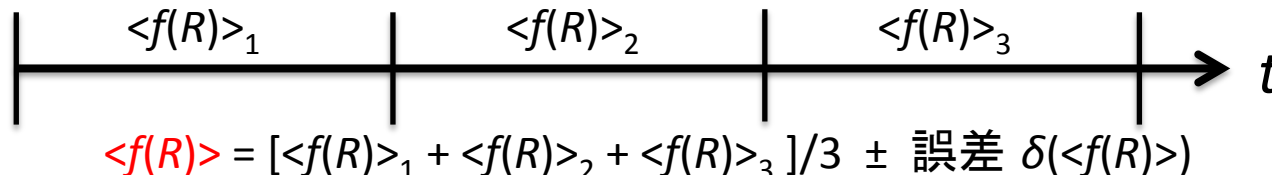
拘束距離 R / 単位[Å]

時間の都合上1ブロックあたりの steps は 5,000
とします. [8プロセス x 2スレッドで10分程度].

本来, $\langle f(R) \rangle_i$ の収束をみつつstepsを十分大きく
取る必要があります.

ここが設定値dist_COM
であることを必ず確認

(2) ブロック平均値をさらに平均し $\langle f(R) \rangle$ とする. これを R に対してプロットする.



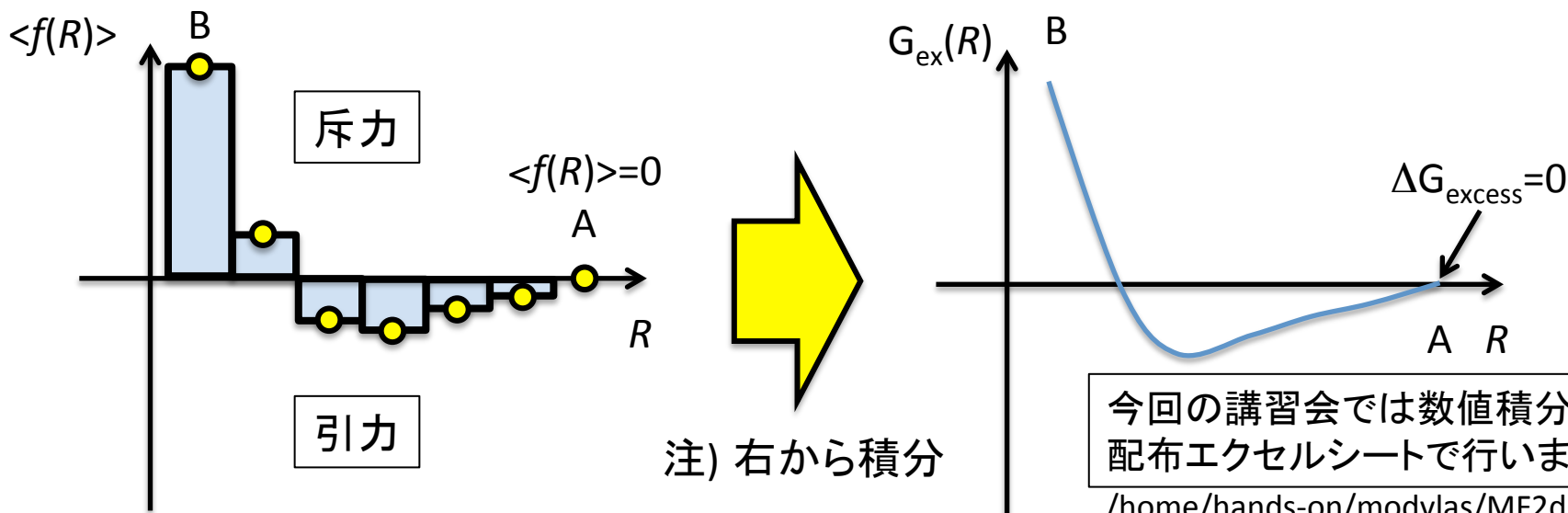
MODYLASを用いた実習(2)

手順

(3) 平均力のプロットを数値積分することで $\Delta G_{\text{excess}}(R)$ を計算します.

$$\Delta G_{\text{AB,excess}} = \int_A^B -\langle f_{IJ}(R_{IJ}) \rangle_{R_{IJ},N,P,T} dR_{IJ} \approx \sum_i -\langle f_{IJ}(R_{IJ,i}) \rangle_{R_{IJ,i},N,P,T} \Delta R$$

* 長方形近似での数値積分. 実際の研究ではより高精度な数値積分の方法 (台形公式, シンプソンの公式など) を使います.



今回の講習会では数値積分は配布エクセルシートで行います

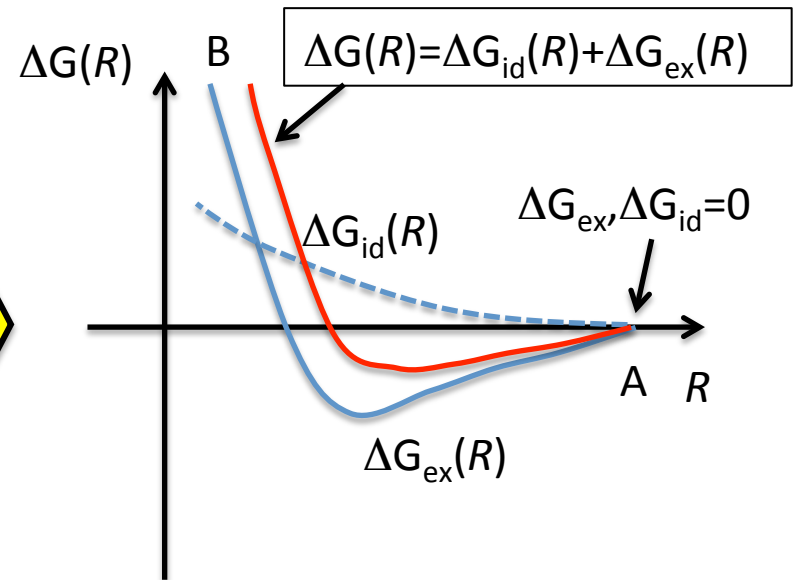
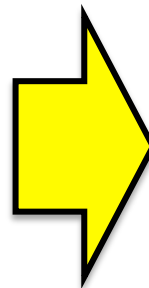
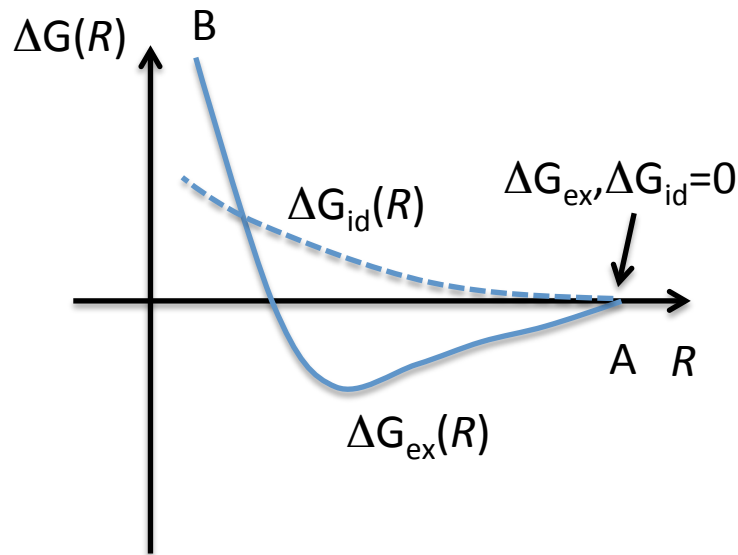
/home/hands-on/modylas/MF2dG/ 以下.
R=4.0, 6.0, 8.0以外にはあらかじめ計算された $\langle f(R) \rangle$ の値が入っています.

MODYLASを用いた実習(2)

手順

(4) 理想項 $\Delta G_{\text{ideal}}(R)$ を加えて $\Delta G(R)$ とします.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{ideal}}(R) + \Delta G_{\text{excess}}(R) = -k_B T \ln(R_B^2 / R_A^2) + \int_A^B -\langle f(R) \rangle dR$$



MODYLASを用いた実習(2)

手順

(5) $\Delta G_{\text{excess}}(R)$ における誤差の見積もり

数値積分の対象となる各点の $\langle f(R) \rangle$ は誤差 $\delta(\langle f(R) \rangle)$ を伴っています。
 $\Delta G_{\text{excess}}(R)$ の各点における誤差は、伝播したこれら誤差から定まります。

誤差の伝播に関する規則^[5]:

観測量 x, \dots, z についてそれらの誤差 $\delta x, \dots, \delta z$ が互いに独立かつランダムであるとする

和と差 $q = x + \dots + z$

$$\delta q = \sqrt{\delta x^2 + \dots + \delta z^2}$$

測定値と定数の積

$$q = Bx$$

$$\delta q = |B| \delta x$$

いま,

$$\Delta G_{\text{excess}} \approx \sum_i -\langle f(R) \rangle \Delta R$$

なので,

$$\delta(\Delta G_{\text{excess}}) = \sqrt{\Delta R^2 \sum_i \delta(-\langle f(R) \rangle)^2}$$

参考文献

分子動力学計算および熱力学的積分法

- [1] 岡崎進, 吉井範行, コンピュータシミュレーションの基礎, 化学同人 (2000).
- [2] 上田顕, 分子シミュレーション-古典系から量子系手法まで-, 裳華房 (2003).
- [3] D.Frenkel, B.Smit, Understanding molecular simulation (2nd ed.), Academic Press (2001).

物理化学, 統計力学

- [4] D.A. McQuarrie, J.D. Simon, 物理化学(下) 分子論的アプローチ, 東京化学同人 (2000).

誤差解析

- [5] J.R. Taylor, 計測における誤差解析入門, 3章, 東京化学同人(2000).

実際の研究例 (MODYLASの原著論文とともに, 適宜引用のこと)

K.Fuijimoto, N.Yoshii, S.Okazaki, *J.Chem.Phys.*, **136**, 014511 (2012).; **133**, 074511 (2010).; **137**, 094902 (2012); *Mol.Simul.* **38**, 342(2012)., N.Yoshii, S.Okazaki, *J. Chem. Phys.* **126**, 096101 (2007) ., N. Yoshii, K. Iwahashi, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **124**, 184901 (2006).
Y.Andoh, K.Oono, S.Okazaki, I.Hatta, *J.Chem.Phys.*, **136**, 155104 (2012).