

第6章 モンテカルロ シミュレーション

自然界の化学反応の多くは、温度一定の条件下で起こると見なせる。また、実験室でも、温度一定の条件を設定する場合が多い。これは、統計力学では「正準集合 (canonical ensemble)」として扱われる。

温度一定の条件を分子シミュレーションにおいて実現する手段は、分子動力学法とモンテカルロ法では根本的に異なっている。例えば、第5章で議論した定温分子動力学法では、元の系に仮想的な外部自由度を追加し、それをサーモスタット (温度調節器) として機能させる。これに対してモンテカルロシミュレーションでは、ボルツマン因子を重みとするアルゴリズムを用いて、分子配置の集団を生成する。よって、生成された分子配置集団において物理量を単純平均すれば、正準平均が直接計算できることになる。このようなアルゴリズムとしては、6.2節で説明するメトロポリス法が最も標準的に用いられる。

続く6.3節では、非ボルツマン的なサンプリング法の代表例として、アンブレラ・サンプリングと呼ばれる手法を紹介する。そこで用いられる基本的な考え方を自然に拡張することによって、他の種々の非ボルツマン・サンプリング法、例えばマルチカノニカル法などを容易に理解することが出来る。

6.1 モンテカルロ積分

モンテカルロサンプリングの元々の考え方は、一般的で応用も広い。モンテカルロ積分の最も簡単な例は、次式のようなものである。

$$I = \int_0^1 f(x) dx \simeq \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L f(x_i) \quad (6.1)$$

$\{x_i\}$ は、 $[0, 1]$ の範囲で均一に生成された L 個の実数乱数の組である。積分の精度には、生成された乱数の質が決定的となる。

上の方法は、一変数の場合には単純であるが、多変数になると急速に困難となることは、直ちに見て取れる。例えば、自由度が f であるような系を扱うとすると、位相空間の次元は $2f$ である。位相空間積分を実行する際に、1自由度当たり L 個のサンプリング点が必要であるとするならば、サンプリングの全数は L^{2f} となり、容易に天文学的な数字へ達してしまう。

しかしながら、正準集団平均における位相空間積分には、ボルツマン因子 $e^{-H(\mathbf{p}, \mathbf{q})/k_B T}$ の重みが掛かるので、エネルギーが非常に高い位相空間領域からの寄与は無視できる程に小さいと見なせる。したがって、実際上サンプルする必要があるのは、安定状態の周りで $k_B T$ 程度のエネルギー範囲内にある比較的小さな位相空間領域のみである。多次元のポテンシャル面上において、ボルツマン因子に導かれたランダムウォークを生成することにより、上の目的を効率良く実現するのが、以下で概要を述べるメトロポリス法である。

6.2 メトロポリス法

6.2.1 正準平均（古典論）

古典統計力学では、物理量 $A(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ の温度 T における正準平均は、次式の位相空間積分により計算される。

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Q} \frac{1}{h^f} \int \int d\mathbf{p} d\mathbf{q} A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \quad (6.2)$$

ここで、

$$Q = \frac{1}{h^f} \int \int d\mathbf{p} d\mathbf{q} e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \quad (6.3)$$

は古典的な分配関数、 $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ は系のハミルトン関数、 $\beta = 1/k_B T$ 、 h はプランク定数である。定数因子 $1/h^f$ により、位相空間積分の次元を取り除いている。（ただし、この因子は式 (6.2) の分母分子でキャンセルしてしまうので、簡単のために省略することもある。）

分子シミュレーションでは、運動量 \mathbf{p} に依存せず座標 \mathbf{q} のみの関数で表される物理量を扱うことが多い。例えば、分子構造や相互作用エネルギーなどが代表的な例である。この場合、運動量変数に関する積分は分母と分子でキャンセルし*、物理量 $A(\mathbf{q})$ の計算は、配位空間積分

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int d\mathbf{q} A(\mathbf{q}) e^{-V(\mathbf{q})/k_B T} \quad (6.4)$$

によって得られることになる。分母の Z は、分配関数 Q に由来するもので、

$$Z = \int d\mathbf{q} e^{-V(\mathbf{q})/k_B T} \quad (6.5)$$

で定義される。 $V(\mathbf{q})$ は系のポテンシャル関数である。（ポテンシャル関数は運動量変数に依存しないと仮定している。）よって、ポテンシャルエネルギー $V(\mathbf{q})$ を指数に持つボルツマン重み $e^{-V(\mathbf{q})/k_B T}$ に従うような分子配置 $\{\mathbf{q}\}$ の集団を生成することに問題は帰着する。

*ただし、通常为正準形 $H = \sum_i \mathbf{p}_i^2/2m_i + V(\mathbf{q})$ に代表されるように、ハミルトニアン中の運動量変数と座標変数が分離されていることを前提としている。この条件を満たさない例としては、曲がった反応座標を用いた反応経路ハミルトニアンを考える場合などがある。

6.2.2 メトロポリス法の実際

式 (6.4) の配位空間積分を効率良く実行するための代表的な手法が、メトロポリス法である。この方法では、ボルツマン因子を参照しつつ、ポテンシャル面上でのランダムウォークを生成する。このようなランダムウォークが正準集合を生成することの数学的基礎付けについては、他の成書 [] または原論文 [] を参照して頂くことにして、ここでは核となるアルゴリズムを擬似コードで示したものを吟味することにより、直感的な理解を得ることで満足することにしよう。

まず、最初の行は全体のモンテカルロサイクルを定義している。次の行では、前回のステップにおける座標配置 q_{old} に微小な変位 δq を加え、試行的な新座標 q_{new} を生成する。この新配置でのポテンシャルエネルギーと、旧エネルギーとの差を計算する。この部分が最も計算時間の掛かる所になる場合が多いが、力すなわちポテンシャルの勾配の計算を必要としないので、分子動力学シミュレーションの対応部分に比べれば、少量かつ単純な計算で済む。

```
do istep = 1, nstep    ! モンテカルロステップの繰り返し
   $q_{new} = q_{old} + \delta q$     ! 座標変位の試行
  calculate_potential( $V(q_{new})$ )    ! ポテンシャル計算
   $\Delta V = V(q_{new}) - V(q_{old})$ 
  if ( $\Delta V < 0$ ) then    ! メトロポリステスト
    accept  $q_{new}$     !  $q_{new}$  はより安定
  else if ( $e^{-\Delta V/k_B T} > \text{random\_number}[0,1]$ ) then
    accept  $q_{new}$     !  $q_{new}$  は不安定だが、熱的に許容
  else
    reject  $q_{new}$     !  $q_{old}$  に留まる
  end if
end do
```

次からが、メトロポリス法の核となる部分である。もしも $\Delta V < 0$ すなわち新配置が旧配置よりも安定であったならば、この新配置を直ちに採用する。逆に、 $\Delta V > 0$ すなわち新配置がより不安定となった場合には、エネルギーの増大 ΔV が温度 $k_B T$ を大きく越えるのでなければ、熱的に到達可能な範囲にあると考え、採用されるチャンスを残す。その判断は、ボルツマン因子の比 $e^{-\Delta V/k_B T} = e^{-V(q_{new})/k_B T} / e^{-V(q_{old})/k_B T}$ をその時点で発生させた乱数と比較することによって決定する。これが、メトロポリス法において鍵となる部分である。以上二つの試験を通過しない場合には、新座標は棄却され、旧座標を残す。以上を繰り返すことにより、座標配置の集団を生成していく。

微小変位 δq を生成するのにも、乱数を利用する。その大きさは、新座標を採用する確率が 0.4 から 0.6 の範囲に入るように調整し設定するのが通例である。当然ながら、変位を小さくすれば新配置が採用される確率は高くなる。

物理量の正準平均は、採用された座標配置に関する単純平均から計算される。

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_{\text{step}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{step}}} A(\mathbf{q}_i) \quad (6.6)$$

6.2.3 モンテカルロ法と分子動力学法

ここで、モンテカルロ法の特徴を、分子動力学法と比較しながら要約してみよう。(以下の項目は、相互に関連している。)

- メトロポリスモンテカルロ計算では、分子座標配置の正準集合が直接生成される。一方、分子動力学法では、サーモスタットを付加するなど特別な手法を用いない限り、小正準(定エネルギー)条件下での古典軌跡が得られる。
- 分子動力学法の解析では、古典軌道の時間発展に沿って物理量の平均を取ったものが、統計集団平均に等しいと仮定する。(これはエルゴード仮説と呼ばれる。)これに対し、モンテカルロシミュレーションでは、座標配置の集団を直接生成する。
- モンテカルロシミュレーションでは、粒子に掛かる力を計算する必要は無いが、分子動力学法では、力の計算は不可欠である。
- 系の時間発展に関する情報は、モンテカルロシミュレーションでは得られないが、分子動力学法では直接的かつ主要な結果となる。

6.3 アンブレラサンプリング法

6.2節で示したように、メトロポリス法は正準集団を生成するのに適している。これはすなわち、自由エネルギー曲面の底部周辺 $k_B T$ 程度のエネルギー領域のみを主に拾っていることを意味する。したがって、この方法は、例えば化学反応の活性障壁周辺などの高エネルギー領域を調べるのには必ずしも適していない。

このような時に、アンブレラサンプリング法あるいはインポートランス(importance) サンプリング法と呼ばれる手法が有用となる。これらの方法では、補助的なポテンシャルを付加することにより、座標空間内におけるサンプリング領域を拡張する。この際、元のポテンシャルによる統計平均を再構築するために、付加したポテンシャルによる影響を後で取り除く必要がある。そこで用いられる手続きの背景には興味深い考え方があり、それを学ぶことは統計力学の良い練習問題にもなると思われる。

まず、元のポテンシャル関数を $V(q)$ とする。シミュレートされる座標空間を狙いの領域へシフトするために、補助的な関数 $W(q)$ を(いわば人為的に)付加する。ここではこれを「バイアスポテンシャル」と呼ぶが、場合によっては

「ウィンドウポテンシャル」あるいは「アンブレラポテンシャル」と呼ばれることもある。

この、付加を受けた(あるいは、バイアスを受けた)ポテンシャル $V(\mathbf{q})+W(\mathbf{q})$ の上で、モンテカルロあるいは分子動力学シミュレーションを実行する。その結果得られる統計平均を、添字 w を付けて

$$\langle A(\mathbf{q}) \rangle_w = \frac{1}{Z_w} \int d\mathbf{q} A(\mathbf{q}) e^{-\beta(V(\mathbf{q})+W(\mathbf{q}))} \quad (6.7)$$

と表すことにしよう。ここで、

$$Z_w = \int d\mathbf{q} e^{-\beta(V(\mathbf{q})+W(\mathbf{q}))} \quad (6.8)$$

である。一方、バイアスを受けていない元の系における統計平均は、添字 0 を用いて

$$\langle A(\mathbf{q}) \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \int d\mathbf{q} A(\mathbf{q}) e^{-\beta V(\mathbf{q})} \quad (6.9)$$

および

$$Z_0 = \int d\mathbf{q} e^{-\beta V(\mathbf{q})} \quad (6.10)$$

と表すことにする。これら二つの統計の間の関係を見るために、次のような変形を行う。

$$\begin{aligned} \langle A(\mathbf{q}) \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \int d\mathbf{q} A(\mathbf{q}) e^{-\beta V(\mathbf{q})} \times \frac{Z_w}{Z_w} \\ &= \frac{Z_w}{Z_0} \frac{1}{Z_w} \int d\mathbf{q} A(\mathbf{q}) e^{+\beta W(\mathbf{q})} e^{-\beta(V(\mathbf{q})+W(\mathbf{q}))} \\ &= \frac{Z_w}{Z_0} \langle A(\mathbf{q}) e^{+\beta W(\mathbf{q})} \rangle_w \end{aligned} \quad (6.11)$$

これより、次の二つの有用な関係式が得られる。

$$\langle A(\mathbf{q}) \rangle_0 = \langle e^{-\beta W(\mathbf{q})} \rangle_0 \langle A(\mathbf{q}) e^{+\beta W(\mathbf{q})} \rangle_w \quad (6.12)$$

および

$$\langle A(\mathbf{q}) \rangle_0 = \frac{\langle A(\mathbf{q}) e^{+\beta W(\mathbf{q})} \rangle_w}{\langle e^{+\beta W(\mathbf{q})} \rangle_w} \quad (6.13)$$

式 (6.13) において興味深いのは、バイアスのない元の統計平均 $\langle A \rangle_0$ を、バイアスを受けたシミュレーションだけから計算できることである。一方、式 (6.12) では、バイアスを受けたシミュレーションのみならず、バイアスのないシミュレーションから $\langle e^{-\beta W(\mathbf{q})} \rangle_0$ をも計算する必要がある。実際には、上の二通りの計算を両方実行し、結果を比較することによって、計算が収束したかどうかを判定するのが良い。これが、複数の方法を持つことの利点でもある。

上の導出からも分かるように、バイアスポテンシャルの関数形は原則的には任意に取れるので、問題によって決めればよい。一つの単純な選択肢は、狙いとする座標領域に放物線ポテンシャル

$$W(\mathbf{q}) = a(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)^2 \quad (6.14)$$

を置いて、その周囲に束縛することであろう。例えば、狙いの中心配置 \mathbf{q}_0 を反応の始状態と終状態の中間領域に置くことが考えられるだろう。 a はバイアスポテンシャルの硬さを決めるパラメータであり、大き過ぎる値を用いると、式(6.12)中の因子 $\langle e^{-\beta W(\mathbf{q})} \rangle_0$ の計算において収束性の問題が生じかねないので注意を要する。

極端な例として、バイアスポテンシャルを $W(\mathbf{q}) = -V(\mathbf{q})$ と取ると、バイアスを受けたポテンシャル下のシミュレーションは、実際には自由粒子すなわちポテンシャルゼロのシミュレーションとなる。

$$\langle A(\mathbf{q}) \rangle_w = \frac{1}{Z_w} \int d\mathbf{q} A(\mathbf{q}) \quad (6.15)$$

技術的な詳細を除けば、これはいわゆるマルチカノニカル法とほぼ等価である。すなわち、マルチカノニカル法は、本節でアンブレラサンプリング法と呼んで記述した一般的な方法の特別な形の一つであると見なすことができる。(要再確認)

6.4 Connection formula

6.5 Free energy perturbation