

学位論文 博士 (工学)

大規模並列計算を活用した
レプリカ交換モンテカルロ法の最適化：
一次相転移を示す液晶モデルへの展開

2024 年度

慶應義塾大学大学院 理工学研究科

小和口昌愛

目次

第 1 章	背景・目的	1
1.1	レプリカ交換法の発展	1
1.2	温度間隔の最適化に関する先行研究	2
1.3	温度以外の交換パラメータを導入した先行研究	4
1.4	レプリカ交換法の最適化における先行研究の課題と本研究のアプローチ	5
1.5	液晶の分子シミュレーションの発展	6
1.6	液晶相転移に関する分子シミュレーションの先行研究	7
1.7	液晶相転移に関する先行研究の課題と本研究のアプローチ	8
1.8	本研究の目的と構成	9
第 2 章	マルコフ連鎖モンテカルロ法	10
2.1	マルコフ連鎖モンテカルロ法の概要	10
2.2	マルコフ連鎖モンテカルロ法の一般論	10
2.3	定常分布への収束と第二固有値の関係	12
2.4	メトロポリス法	13
2.5	使用する乱数	14
2.6	カノニカルモンテカルロ法	15
2.6.1	状態数 $n(E)$ の導出	15
2.6.2	ボルツマン因子 $w_B(E(\mathbf{x}))$ の導出	16
2.7	マルコフ連鎖モンテカルロ法が困難なとき	17
2.8	モンテカルロシミュレーション	18
2.8.1	正準モンテカルロアルゴリズム	19
2.8.2	定温-定圧モンテカルロアルゴリズム	20
第 3 章	拡張アンサンブル法	24
3.1	焼きなまし法	24
3.2	マルチカノニカル法	25
3.3	レプリカ交換モンテカルロ法	26
3.4	等温-等圧アンサンブルにおけるレプリカ交換モンテカルロ法	28
3.4.1	等温-等圧アンサンブルの導出	28
3.4.2	圧力-温度のレプリカ交換モンテカルロ法	30
3.5	ハミルトニアンレプリカ交換モンテカルロ法	32
3.6	重み付きヒストグラム解析法	33
第 4 章	相転移と分子間相互作用	34
4.1	相転移現象の概要	34
4.2	相転移の種類	34

4.3	液晶の相転移	36
4.3.1	Isotropic 相	37
4.3.2	Nematic 相	38
4.3.3	Smectic 相	38
4.4	有限サイズ効果	39
4.5	分子間相互作用	39
4.5.1	Lennard-Jones ポテンシャル	40
4.5.2	Hess-Su ポテンシャル	41
4.5.3	Yukawa ポテンシャル	41
4.6	各物理量の定義	44
第 5 章	本研究で用いるレプリカ交換モンテカルロ法の最適化のアプローチ	45
5.1	進化的アルゴリズム	45
5.2	進化戦略アルゴリズムによる間隔最適化	46
5.3	一次相転移を回避する二次相転移交換軸の導入	50
5.4	斜めの交換方向の追加と経路探索アルゴリズムによる高交換確率ルートの一括探索	50
5.4.1	グラフの表し方	52
5.4.2	グラフ理論における最短経路問題	52
5.4.3	レプリカ交換マップのグラフ化	53
第 6 章	進化戦略アルゴリズムによる温度の間隔最適化の結果	57
6.1	LJ ポテンシャルを対象とした温度の間隔最適化	57
6.1.1	レプリカ数が 4 つの場合の最適化	57
6.1.2	レプリカ数が 6 つの場合の最適化	59
6.2	Yukawa ポテンシャルを対象とした温度の間隔最適化	61
6.3	まとめ	63
第 7 章	一次相転移を示す Hess-Su ポテンシャルにおける、二次相転移交換軸の導入の結果	68
7.1	Hess-Su ポテンシャルによって形成される液晶相のスナップショット	68
7.2	レプリカ間隔最適化前の PT-REMC の結果	68
7.3	レプリカ間隔最適化後の PT-REMC の結果	70
7.4	レプリカ間隔最適化前の H-REMC の結果	71
7.5	レプリカ間隔最適化後の H-REMC の結果	73
7.6	すべての結果の比較	74
7.7	まとめ	76
第 8 章	斜めの交換方向の追加と経路探索アルゴリズムによる高交換確率ルートの一括探索の結果	81
8.1	Square grid と King's grid におけるレプリカの軌跡の比較	81
8.2	固体と液体の相転移を繋ぐ高交換確率ルートの検証結果	83
8.3	まとめ	84
第 9 章	結論と展望	87
9.1	本博士論文で明らかにしたこと	87
9.2	今後の課題と展望	88
	謝辞	91

参考文献	93
付録 A	96
A.1 第 8 章における温度範囲の決め方について	96
A.2 Hess-Su ポテンシャルにおいて, 異なる異方性項を持つシステムのスナップショット	97
A.3 第 9 章における最適パスの温度と圧力の条件	97

第 1 章

背景・目的

1.1 レプリカ交換法の発展

レプリカ交換法は 1996 年の Nemoto and Hukushima [1] の論文により物理学の文脈で実際に導入され、シミュレーション手法として体系化された。この論文では、異なる温度条件で複数のレプリカ (系の複製) を並列して計算するという新しいモンテカルロ法を提案した。当初、レプリカ交換法の応用は統計物理学の問題に限られていたが、Okamoto and Hukushima [2] が分子動力学版のレプリカ交換法を定式化したことで、物理学、化学、生物学、工学、材料科学にまたがる分野での適用が急速に拡大した。

レプリカ交換法は、モンテカルロシミュレーションの一つであり、異なる温度や他のパラメータセットで M 個の系 (レプリカ) を同時にシミュレーションする手法である。高温のレプリカは広範囲の相空間を、低温のレプリカは局所的な相空間の細かいサンプリングをすることが可能となる。しかし、低温の場合では一度局所的なエネルギー最小値に留まってしまうと、なかなか現実的な計算時間内で抜け出すことが困難になる。そこで、レプリカ交換法では、異なる温度のレプリカ間で状態に対して「交換」という操作を行うことによって、効率的なサンプリングを実現することができる。高温からシミュレーションを開始して、少しずつ温度を下げていく焼きなまし法 [3] では、一つの最小値を見つけるには適した最適化手法である。目的が最適解探索の使用のみならば有力な手法であるが、温度を人為的に下げている際は釣り合い条件を破っている*¹。そのため、温度を変化させている間に得られたサンプリングは、その温度における統計平均として直接評価することはできない。また、シミュレーションで対象とする系の正しい確率分布を生成するためには、局所的に散りばめられた確率の高い領域を全てサンプリングする必要がある。確率分布関数に複数のピークを持つ場合、ある極小値から隣の極小値へ遷移するためには、立て続けに勾配が上がる方向にサンプリングを行う必要がある。一方で、レプリカ交換法では、交換により、位相空間上の「ジャンプ」が許される。また、交換は釣り合い条件を満たしながら行うため、各温度での統計平均をその温度での熱期待値として扱える。よって、レプリカ交換法は最適化問題を解くための手法というより、平衡化の手法として強力である。

レプリカ交換法で長年にわたり議論されている問題の一つは、交換というプロセスが任意のレプリカ間のエネルギー差によって定まるため、エネルギーギャップが大きい一次相転移には向かないとされていることである。次に議論されている問題は、レプリカ間の交換の詳細に関してである。具体的には、交換を行う頻度、交換するパラメータの種類、交換するパラメータの配置間隔などの選び方が挙げられる。交換するパラメータの種類に関しては、温度が最も基礎的な概念となるが、必ずしも温度が交換のパラメータとして最適とは限らないとも明らかになっている。交換するパラメータの配置間隔に関して (例えば温度間隔) は、簡単のため等間隔で置くと、相転移を含まない系であれば十分に交換が行われる一方で、相転移を含む場合は相転移近傍で著しく交換確率が低くなってしまう。この問題を解決するために、レプリカ交換での交換軸が一つ (一次元) であれば適切な評価関数を設定して相転移近傍でも交換確率が低くならないような最適な間隔の選択ができるよう

*¹ エネルギーや構造が温度変化に対して安定しきる前に温度を下げることである。

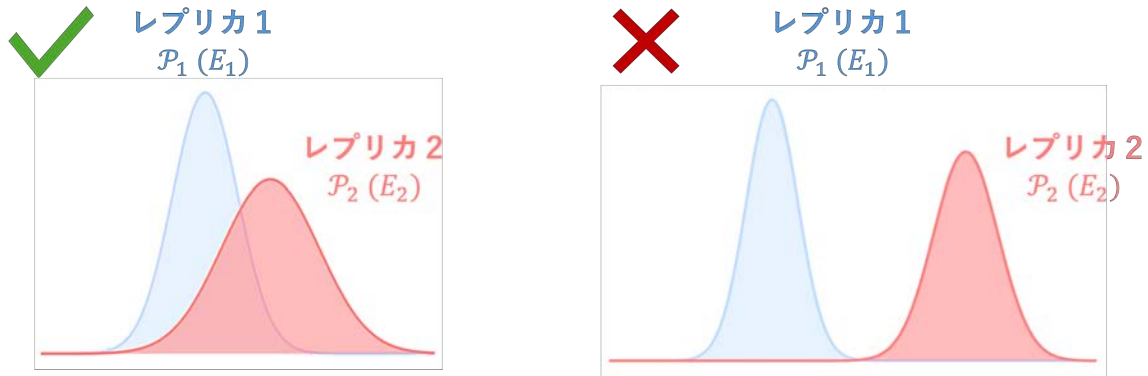


図1 レプリカ交換法で交換が行われるための条件。(左) 任意の二つのレプリカ i のエネルギー分布 $P_i(E_i)$ が重なっているので交換が行われる。これは異なる温度などのパラメータを持つシミュレーション間でエネルギー分布が一致する場合を示している。(右) 任意の二つのレプリカ i のエネルギー分布 $P_i(E_i)$ が重なっていないので交換が行われない。レプリカとは異なる条件で並行して実行されるシミュレーションのことで、レプリカ番号はこれらのシミュレーションの識別子である。

に思える。しかし、レプリカ交換法での交換軸が二つ (二次元) 以上の交換になった途端、問題は難しくなる。計算機が発達する前は、このようなチューニングの問題はさほど問題視されてこなかった。一方で、スーパーコンピュータへのアクセスが可能となった今、大規模な計算資源下でレプリカ交換法のポテンシャルを最大限に引き出すには、どのように細かい設定を工夫したら良いかという課題が問われている。大規模な計算資源によって従来は難しいとされていた一次相転移へのアプローチの可能性も問われている。

1.2 温度間隔の最適化に関する先行研究

レプリカ交換法で使用するレプリカの数とレプリカの交換パラメータをどのように選択するかは、非常に難しい課題である。計算資源を無駄にすることなく、最適なサンプリングを達成することが理想的である一方で、最高温度は、レプリカがエネルギーランドスケープの極小値に捕らわれないようにするために十分に高くなければならない。使用するレプリカ数は、隣接するレプリカ間で交換が効果的に行われるようにするために十分に多くなければならないが、多すぎると任意の統計量に収束するまでの burn-in time が無駄に長くなってしまう。図1で示すように、交換が受け入れられるためには、エネルギー分布が重なっている必要がある。レプリカの数と交換パラメータに関してはいくつかの提案がなされている。本セクションでは、これまでにされてきた間隔最適化に関する先行研究についてレビューする [4]。

Okamoto and Sugita [2] は各レプリカが任意の温度で等しいシミュレーションの時間を費やすことを保証するために、異なるレプリカの全てで交換確率を一律にすることを提案している。また、以下の三つのポイントを確認する必要があると述べている。(a) 温度が最適に分布していたか。(b) レプリカ (温度) の数は十分だったか。(c) 最高温度は局所エネルギー極小状態に捕らわれないように十分に高かったか。最初の二つのポイントに関しては、隣接する温度ペアに対応するレプリカ間の交換確率が一律に等しければ、最適な温度分布と個数が得られると主張している。Okamoto and Sugita [2] の研究では、交換確率が均一で (約 15 % の確率)、10% 以上の交換確率を「十分に大きい」と判断している。また、三つ目のポイント (最高温度が十分に高いか) を確認するのは容易ではないと主張している。最高温度が低いと、全てのレプリカがエネルギー障壁が高い状態から脱出できず同じ局所極小に留まる可能性があるからである。

Kofke [5–7] は、図1で示すようなエネルギー分布図はレプリカ交換法の限界を説明するために頻繁に使われる概念図ではあるものの、系間の不適切な対称性を示しているという点で、誤解を招く恐れがあると主張し

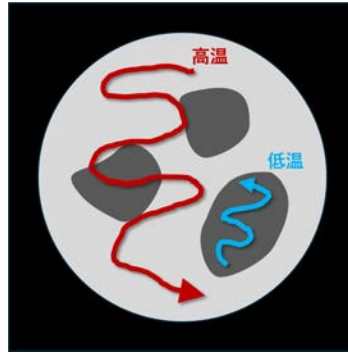


図2 Kofke [5–7] が示す、レプリカ交換法における位相空間の概念図。黒い大きな四角形がすべての位相もしくは配置空間を表している。その中の大きな白い領域は、高温システムに重要な構造領域を示している。一方、切り離された灰色の領域は、低温システムにとって重要な構造領域を示している。線は、高温もしくは低温のシミュレーションによってたどられる軌道（もしくはサンプリングされた配置）を表している。

ている。そこで、図2で示すような構造空間における概略的な考察が、より示唆に富んでいると述べている。系の分配関数に対して、高温がより大きな割合を占める部分があり、低温はその部分集合を形成するとしている。図2中ではそれらを切り離された小領域として概念的に示している。高温のサンプリング軌道は高温領域内を移動し、偶然、低温サブセット領域の一つに入ることがある。このタイミングで交換試行が行われれば交換が受け入れられるが、高温システムがサブセット領域の一つにいない時に交換が試みられる場合、交換は拒否されるというものである。Kofke は、交換確率は、高温サンプリングシステムが偶然に低温の重要領域に位置する確率と正確に一致すると主張している。この確率は、高温の重要領域におけるこれらの領域が占める割合で近似できる。重要領域の大きさは、それぞれのシステムの与えられた温度におけるエントロピー S と相関し、特に $\exp(S/k_B)$ (k_B はボルツマン定数) に比例する。したがって、平均の交換確率 p_{acc} は、エントロピー差 ΔS に関連することになる。Kofke は、一定の比熱を仮定し、式 $T\Delta S = N_{cv}\Delta T$ を用いると、以下の関係式が得られるとした：

$$p_{acc} \propto \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{N_{cv}/k_B}. \quad (1.1)$$

ここで、 $T_0 < T_1$ は任意の二つのレプリカの温度、 c_V は定積比熱、 N は粒子数である。エネルギー分布の重なるの観点からも、分布間の距離やその幅、重なるの程度が比熱に関連しているため、この関係式は一貫している。一方で、あくまでも比熱が一定の場合の簡易的な式であるため、相転移を含む系では更なる工夫が必要となる。

シミュレーションを実行しながら、交換確率が目的の範囲内に収まるように、異なるレプリカの温度を調整する反復法は、Schug ら [8] によって提案された。Schug らは、初期には等間隔に分布した温度セットを使用し、隣接する温度間の交換率をサンプリングした。もしレプリカ i と $i+1$ 間の交換率が 0.5% 未満であれば、レプリカ i 以上の全ての温度を T_i と T_{i+1} の差の 10% 下げた。交換確率が 2% を超える場合、レプリカ i 以上の全ての温度を同じ差だけ上げた。最高温度を 500～1000K の範囲に維持しながら、それ以外の全温度を適切な方向に 10% リスケールしたというアプローチとなる。

Rathore ら [9] は、すべての隣接するレプリカペア間の交換移動の交換確率が等しくなるような温度分布を決定するアプローチを提案した。カノニカルアンサンブル^{*2}では、二つのレプリカ間の交換確率は、それに対応するエネルギー分布の重なり面積と相関している。したがって、Rathore らはまず二つのガウス関数のモデル間の重なり面積がそれらがどれくらい離れているかを表す距離との相関を調べることから始めた。エネル

^{*2} 統計力学において、一定温度、一定体積、一定粒子数で熱平衡状態にあるシステムを表す集まりを指す。

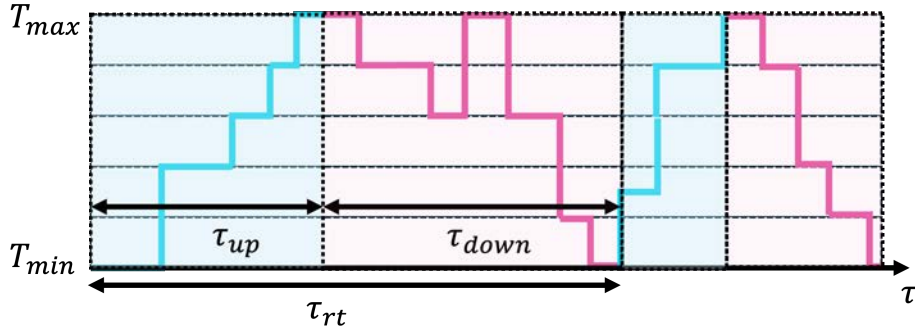


図3 Katzgraber ら [10] が提案した、シミュレーションの過程で特定のレプリカが温度空間で行うランダムウォークのスケッチ。理想的には、レプリカはシミュレートされた温度範囲 $[T_{\min}, T_{\max}]$ 内を上向きに (τ_{up}) および下向きに (τ_{down}) さまようことになる。フィードバック法の目標は、各レプリカがこの温度範囲内で行うラウンドトリップの回数を最大化し、平均ラウンドトリップ時間 $\tau_{\text{rt}} = \tau_{\text{up}} + \tau_{\text{down}}$ を最小化することである。

ギー $\bar{E}$ を中心とし、幅 σ を持つガウス分布は次式で与えられる：

$$P(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(E - \bar{E})^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (1.2)$$

ここで、 $\bar{E}_1$ と $\bar{E}_2$ ($\bar{E}_2 > \bar{E}_1$) を中心とし、幅 σ_1 と幅 σ_2 を持つ2つのガウス分布をそれぞれ考える。重なり面積は、二つのガウス分布が交わるエネルギー $\bar{E}_i$ (等しいエネルギー $P(E)$ を持つとき) を求めることによって計算される。面積は、右側のガウス分布を $-\infty$ から $\bar{E}_i$ まで、左側のガウス分布は $\bar{E}_i$ から ∞ までを積分することによって計算される。Rathore ら [9] は、推定された重なり面積から最適な温度間隔を逆算するアプローチを開発した。しかし、一般的に状態密度についてはわからないので、いくつかのレプリカを用いて短時間のシミュレーションを行い、温度の関数として平均エネルギー $E(T)$ を取得する。同様に、 $\sigma(T)$ もおよそその値で推定している。しかし、実際の平衡分布は一般的に長いテールを持っており、そのテールはほとんどサンプリングされないものの平均値にとっては重要である。一方で、このような短時間のシミュレーションでは、レアな事象をサンプリングすることは難しいため、平均エネルギー $E(T)$ や分散 $\sigma(T)$ の推定値が不正確になる。これは、後ほど述べるマルチカノニカル法における重みの推定において同様の問題である。

Katzgraber ら [10] は、高温と低温レプリカ間のミキシングをより直接的に特徴づける “Round-trip time” を定義した。これは、図3で示すように、レプリカが温度範囲の最小値と最大値を行き来する時間を短くすることを目的としたアプローチである。レプリカに “up” または “down” のラベルを付け、それぞれ $T_{\min}$ と $T_{\max}$ という二つの極端な温度を最後に訪れたかどうかを示す。レプリカのラベルは、反対の極端な温度を訪れたときのみ変更される。例えば、“up” のラベルを持つレプリカが $T_{\min}$ に戻ってもラベルは変わらないが、初めて $T_{\max}$ を訪れた場合に “down” に変わる。温度セット T_i の各温度点について、 $n_{\text{up}}(T_i)$ と $n_{\text{down}}(T_i)$ という二つのヒストグラムを記録する。レプリカがまだどちらの極端な温度も訪れていない場合は、どちらのヒストグラムも増加させない。これにより、この研究では、各温度点で、二つの極端な温度のいずれかを最後に訪れたレプリカの割合を評価することができるとしている。

1.3 温度以外の交換パラメータを導入した先行研究

レプリカ交換法は、温度が異なるシステムの交換に限定されるものではない。先行研究では、エネルギー障壁を最小化するために、温度軸以外の交換パラメータ軸に関する拡張法が提案されている。

Watanabe and Fukunishi [11] は異なるレプリカ間で粒子間の相互作用エネルギーの一部のみをスケールリングするレプリカ交換法を開発した。疎水性相互作用をスケールリングした交換法が温度の交換法よりも優れていることが明らかになった。

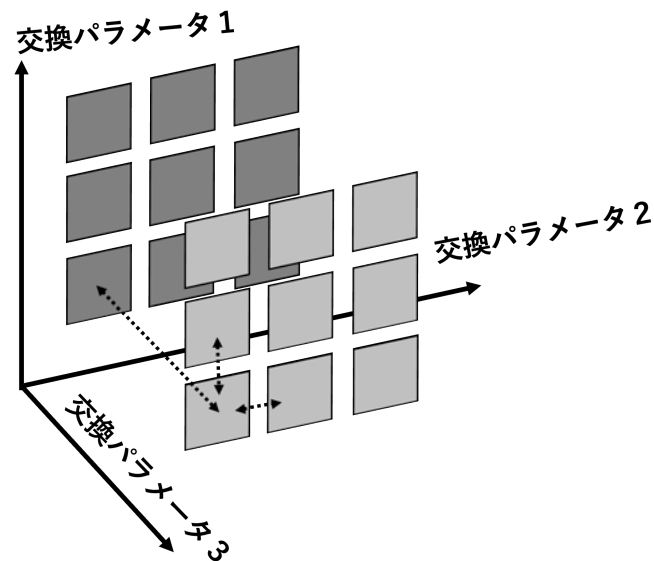


図 4 多次元レプリカ交換法の概略図. 最もシンプルなレプリカ交換法は温度の一次元交換だが, 多次元レプリカ交換法では, 温度に加えて圧力やポテンシャルなどの交換も行われる.

Pablo and Yan [12] と Sugita ら [13] は図 4 で示すような多次元の拡張を行った. Pablo and Yan はグランドカノニカルアンサンブル^{*3}における異なる温度および化学ポテンシャル間の交換を行い, Sugita らは異なる温度および/またはポテンシャルエネルギーの異なるパラメータを持つレプリカの交換を行った. いずれのアプローチも, シミュレーション中に異なる温度や異なるポテンシャルを持つレプリカ対を交換することによって, 構造空間のサンプリングが大幅に向上し, 単一のシミュレーション実行で広範な温度範囲での自由エネルギー計算が正確に行えるようになった.

本研究との関連性が高い先行研究として, Berardi ら [14] の液晶モデルに対するハミルトニアンレプリカ交換法に関する研究が挙げられる. Berardi らは, 秩序-無秩序相転移を挟んだレプリカ交換が困難であることを指摘し, Hard-Particle モデルや液晶モデルでは, 相転移近傍の構造交換の交換確率が極めて低いため, 温度の交換法は適していないと主張した. そこで, Berardi らは, 液晶の粗視化モデルの一つである Gay-Berne ポテンシャルのソフトコアを変化させた交換軸を導入した. ハミルトニアンレプリカ交換法を用いることで, 従来の分子動力学 (MD) シミュレーションに比べて液晶相の平衡化過程における収束速度が大幅に向上し, 準安定状態を回避できることを示した.

1.4 レプリカ交換法の最適化における先行研究の課題と本研究のアプローチ

上で挙げた先行研究では, まとめて, 以下のアプローチを行なっている.

^{*3} 統計力学において, 一定温度, 一定体積, 一定化学ポテンシャルで熱平衡状態にあるシステムを表す集まりを指す.

先行研究におけるレプリカ交換法の最適化

1. 交換確率を全レプリカ間で等しくなるような温度の調整
2. 比熱が一定の系に対して、エネルギー分布の重なりから推定した温度間隔の設定
3. ガウス分布を仮定したエネルギー分布の重なり面積から推定した温度間隔の設定
4. Round-trip time が早くなるような逐次的な温度間隔の設定
5. 温度軸以外の交換次元の拡張

1 は、交換確率が著しく低くなるようなレプリカ間でも十分に交換が行われることを保証するために有効な調整であると考えられる。2 は、比熱が一定の系を仮定しているため、相転移近傍では別のアプローチを考える必要がある。特に、レプリカ交換法を平衡化のための強力なツールとして活用したいことを踏まえると、高分子やタンパク質といった複雑な相転移を示す系に対して適用したい。3 に関しては、エネルギー分布をダイレクトに扱えることから有望に見えるが、カノニカル分布をガウス分布と近似した際にどれくらいの誤差が生じるかは懸念しなければならない。特に相転移近傍ではガウス分布には従わない。4 に関しては、全レプリカが最小と最大の温度範囲を行き来することを保証するアプローチとなっている一方で、果たして全パラメータ範囲を行き来する必要があるのかということは懸念される。各レプリカが適切なバランスで重要な温度領域をそれぞれ補完し合いながら移動できれば良いのではないかと考える。また、Round-trip time は二次元になった場合には、レプリカ数に対して指数関数的に時間がかかってしまう。あくまでも、交換軸が一次元の場合にのみ使えるアプローチである。5 に関しては、Gay-Berne ポテンシャルでの有効性が検証されていることから、本研究で扱う液晶モデルに対しても効率的であると考えられる。また、本研究ではスーパーコンピュータを使用するため、次元拡張による並列数の増加は問題としない。

本研究では、二次相転移と一次相転移を両方含むモデルに対して、レプリカ交換法のパラメータ間隔の最適化を行いたいため、比熱が発散する系^{*4}に対しても適用できるアプローチを考えたい。また、扱う系に対して、状態密度の推定などといった事前知識を要さない手法を考案したい^{*5}。極力、人為的なコストが小さくなるような最適化アルゴリズムを考え、交換軸が一次元以上のレプリカ交換でも使用できるように工夫を行うことを目指す。

これにあたり、本研究では進化戦略アルゴリズムを使用した交換パラメータの間隔最適化を行う。また、ハミルトニアンレプリカ交換法による一次相転移を回避した二次相転移交換軸の導入も行う。さらに、経路探索問題への落とし込みにより、一括的な最適間隔の定義も試みる。

これらのアプローチを通じて、レプリカ交換法の効率性と適用範囲を向上させることを目指している。特に、複雑な相転移を示す系に対しても有効な手法を模索し、かつ扱う系に関する事前知識を要さない最適化アルゴリズムを開発することに重点を置く。

1.5 液晶の分子シミュレーションの発展

図 5 で示す液晶は、液体のように流動性を持ちながら、個体のように分子が整然と並ぶ特徴を持つ物質である。代表的な産業応用例として、液晶ディスプレイ (LCD) などが挙げられ、多くの技術に応用されている。計算機を用いた液晶のシミュレーションは、液体と固体の両方の性質を持つ液晶分子の特異な挙動を調査するための有力なツールの一つである。しかし、実験的および理論的アプローチと比較して、その登場は比較的新しいものであり、その役割はしばしば補完的である。

一方で、適切に焦点を定めたコンピュータシミュレーション研究は、分子の秩序や相挙動について独自の洞察を提供し、新たな実験や理論の発展に寄与することができる。また、分子シミュレーションはさまざまな理

^{*4} 実際には有限サイズを扱うので、厳密には無限大には発散しないが、相転移点でピークを持つ。

^{*5} 「良い手法というのは、強力であるばかりでなく、万人が容易に使えるものでなければならない。」-Sugita ら [15]

論的仮定の妥当性を検証するためにも使用できる。たとえば、同じ基礎モデルに対して理論とシミュレーションの両方を適用することで、前者の多体系効果の取り扱いに関する不確実性を後者で定量化することができる。

液晶は、広範な時間・空間スケールで動作する非常に異なる複数の効果の相互作用によってその挙動が特徴づけられるため、研究対象として非常に魅力的である。これらの効果には、分子内配置の変化や分子の自由回転から、全体の配向秩序といった多体系の特性までが含まれる。計算機と理論が凄まじく発展してきた一方で、今の科学では、単一のモデルで液晶の全体像を表現することは困難であり、各現象を独自のモデルで解析する必要がある。このため、現在のシミュレーション方法は、実用的なアプローチとして特定の挙動のサブセットに焦点を当てている。

1.6 液晶相転移に関する分子シミュレーションの先行研究

液晶の挙動をシミュレーションするために、多様な相互作用ポテンシャルが開発されており、これらはすべて古典的手法に基づいている。システム全体のポテンシャルエネルギーは、これらの寄与の総和として計算される。本セクションでは、これまでに提案されてきた液晶のモデルとそれを用いたシミュレーションに関する先行研究についてレビューする [16]。

液晶の分子モデルは、All-Atom モデル、Lattice モデル、Hard-Particle モデル、そして本研究で用いる Soft-Particle モデルなどが挙げられる。All-Atom モデルはシミュレーションの解像度を上げられる一方で、計算資源の観点より、これを用いた相挙動の理解に寄与する先行研究は比較的少ない。Berardi ら [17] が 50 ns を超えるシミュレーションを用いて、10 ns の時間スケールの間に任意の統計量が安定している場合にのみ、秩序パラメータの安定性を信頼できると結論付けている。残念ながら、これは Berardi らの研究の以前の多くの All-Atom モデル [18, 19] の熱力学的安定性に疑念を投げかけるものである。Berardi らは長いシミュレーションで Nematic 相の安定性を検証することができたものの、98 個の分子のシミュレーションでは温度の低下に伴う Nematic 秩序の増加を観察することはできなかった。

Lattice モデルは Lasher and Lebwohl [20] による単純な立方格子モデルが挙げられる。このモデルでは、分子記述を避け、Nematic 液晶の小さな断片の秩序方向を表現する格子スピンの最近接相互作用項を用いる。格子スピン間の角度 ij が 0 度または 180 度のときに最小化されるポテンシャルを持つ形を取る。このモデルは温度の関数として弱い一次相転移と秩序変数の不連続な変化を示す。1972 年には Lebwohl と Lasher が最大 8000 スピン ($= 20^3$) を研究できたのに対し、近年では 54000 以上のスピンを扱うことが容易であり、Nematic 薄膜の構造転移を研究するのに十分である。この数は並列計算機を用いれば数百万スピンのまで容易に拡張可能である。

Hard-Particle モデルに関しては、Onsager [21] の理論研究が液晶の相転移に対して大きなインパクトを与えた。Onsager の理論は、細長い棒状分子の相挙動を説明するために開発され、エンタルピー項としての分子

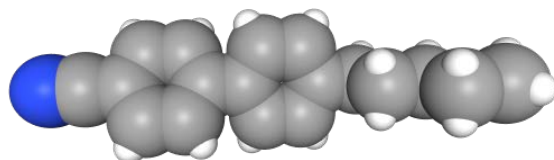


図5 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) の液晶構造。

間に働く引力相互作用を考えずに、エントロピー項としての斥力の効果のみを考慮する。自由エネルギーはエンタルピーとエントロピーの競合として安定するとされているが、Hard-Particle モデルではエントロピーを最小化するために分子が配向を変える。分子が無秩序に配向している場合、排除体積効果が大きくなり、エントロピーが減少する。このため、一定の臨界濃度を超えると、分子が整列する傾向が強くなり、液晶の Nematic 相が形成されることを検証した。エントロピー S は $S = k_B \ln W$ (k_B はボルツマン定数) と必ずしも乱雑な状態を作り出すのではなく、状態数 W が多い方向へ作用する。もし、高い秩序を持つ分子の状態が多数存在する場合、エントロピーは分子の秩序化を促進する。Hard-Particle モデルはコロイド科学の最も基本的かつ単純なモデルであり、実験との再現性に優れるにも関わらず、特に二成分系剛体球モデルでは、粒子の異なるサイズと量比率の変化によって、驚くほど多様な結晶構造を得られることがわかっている。そのため液晶に留まらず、準結晶 [22–24] やガラス [25] といった複雑な構造にも活発に用いられており、未だに活発に議論されている興味深いモデルの一つである。このように、Onsager の理論によって、分子の詳細を追わなくても、形状異方性だけで液晶相特有の秩序を生み出せることが示された。

理論とは対照的に、最初に成功した液晶のシミュレーションははるかに遅れて実現した。最も単純な現象論的モデルの研究は 1970 年代まで行われず [20], Smectic C などの一般的な液晶相の最初のシミュレーションは 1990 年代後半に実施された [26]。そして、正確な原子レベルのシミュレーションやシミュレーション手法を用いた材料特性の取得に向けた実質的な進展が見られたのは、最近になってからである。そのため、All-Atom モデルの進展が比較的遅れている一方で、汎用モデルの開発と使用が活発になっている。

Soft-Particle モデルに関しては、Berne and Gay によって提案された Gay-Berne ポテンシャル [27] と Hess-Su ポテンシャル [28] は最も代表的である。このモデルでは、ペア相互作用エネルギーが異方性の形状（通常は楕円体）と異方性の引力エネルギーの両方によって決定される。Gay-Berne ポテンシャルと Hess-Su ポテンシャルの魅力としては、Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルに異方性項が組み込まれていることである。そのため、異方性項のパラメータを調整することにより幅広い異なる液晶相に対応する相互作用を表現できる。また、質点モデルであることから、計算コストが低く、界面現象や核生成など多くの研究に有用である。

1.7 液晶相転移に関する先行研究の課題と本研究のアプローチ

上で挙げた先行研究では、まとめると、以下の問題に直面している。

先行研究における液晶相転移のシミュレーションの難しさ

1. 液晶分子のような多体問題に対する、粗視化モデルの構築が困難
2. 異なるスケール間に及ぶ現象の理解が困難
3. 計算資源の限界による、詳細な相転移に関する理解が困難

本研究では、これらの課題に対して新たな洞察提供するものである。具体的には、LJ ポテンシャルに異方性項を加えた粗視化液晶モデルを用いて液晶相転移をシミュレーションする。本研究ではより直感的に形状異方性を扱いたいので、Gay-Berne ポテンシャルの代わりに Hess-Su ポテンシャルを使用する。これにより、分子の詳細を必要最小限に抑えつつ、形状異方性をより簡易的に操作することが可能となる。また、All-Atom モデルと比較して計算資源を節約することで、より大規模なシステムと超時間スケール (モンテカルロステップ) の挙動を解析する。このアプローチは異なるスケールのモデルと組み合わせられれば、産業応用での設計と最適化においても大きな進展が期待できる。

1.8 本研究の目的と構成

本研究は、レプリカ交換モンテカルロ法 (Replica-Exchange Monte-Carlo Method, REMC) および液晶の相転移シミュレーションに関する先行研究の課題を克服し、これらの手法の最適化と新たなアプローチを提案することを目的とする。

まず、レプリカ交換モンテカルロ法の最適化に関して、次の課題を解決することを目指す：

1. **一次相転移を示すシステムに対する高効率な交換確率の実現**：異なるレプリカ間の交換が効率良く行われるよう、進化戦略アルゴリズムによる交換パラメータの最適化を図る。
2. **交換軸が二つ (二次元) 以上の場合のレプリカ交換法の最適化**：交換軸が一次元以上のレプリカ交換でも適用可能な最適化アルゴリズムを開発する。
3. **事前知識不要の手法**：扱う系に対して事前知識を要さない手法（例えば、状態密度の推定を不要とする手法）を考案する。

次に、液晶相転移シミュレーションに関する課題解決を目指す：

1. **平衡状態の達成と相転移点のサンプリング**：平衡状態に達し、初期状態によらない相転移点を効果的にサンプリングする手法を確立する。
2. **粗視化モデルの構築**：LJ ポテンシャルに異方性項を加えた Hess-Su ポテンシャルを用いて、液晶相転移をシミュレーションする。これにより、形状異方性の影響を再現しつつ、計算資源を節約する。
3. **大規模システムの解析**：スーパーコンピュータを活用し、大規模並列計算と超時間スケールの挙動を解析する。

第2章

マルコフ連鎖モンテカルロ法

本章を執筆するにあたり，文献 [29–37] を参考にした．

2.1 マルコフ連鎖モンテカルロ法の概要

統計力学では，ある任意の状態が平衡状態であるならば，ある事象 $\mathbf{x}$ の確率は，そのエネルギー $E(\mathbf{x})$ を用いて

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}) = \frac{\exp(-\beta E(\mathbf{x}))}{Z} \quad (2.1)$$

という確率分布で示せる．ここで， $\beta = 1/k_B T$ (k_B はボルツマン定数) は温度 T の逆数であり，正規化定数 Z は，

$$Z = \sum_{\text{全状態数 } \mathbf{x}} \exp(-\beta E(\mathbf{x})) \quad (2.2)$$

で表され，分配関数 (Partition Function) とも呼ばれる．尚， $\mathcal{P}(\mathbf{x})$ はカノニカル分布 (Canonical Distribution) と言われる．この分布において，確率変数はさまざまなエネルギー状態を表すものと解釈され，具体的な例としては以下のようなものがある：

- ポテンシャル場における粒子の位置
- 磁性体における電子のスピン状態
- 気体分子における速度分布

上で挙げたように，ほとんどは熱力学量の確率と期待値の問題に帰着されることがわかる．期待値の計算は，積分変数の次元を n としたときに n が小さい時は気軽に解けてしまっても， n の値を少し大きくすると計算が大変になってしまう．そこで，重要な積分領域，つまり，確率の高い状態の重点的なサンプリングを行い，分配関数 Z を求めることがマルコフ連鎖モンテカルロ法 (Markov-Chain Monte-Carlo Method, MCMC) の主眼である．

2.2 マルコフ連鎖モンテカルロ法の一般論

では，重要な積分領域を効率的にサンプリングするには，任意の初期位置から開始し，確率分布において確率が高くなる方向を目指すことが有効であると考えられる．確率が大きくなった地点においては，その周辺をランダムに探索するアプローチが適切であると思える．そこで，状態を少しずつ動かすことを再現するには，次の状態が今の状態に依存する必要がある，これをマルコフ連鎖と呼ぶ．図 6 に状態遷移の概略図を示す． n 個の変数 $x_1, x_2, \dots, x_n$ が与えられている時の確率 $\mathcal{P}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \mathcal{P}(\mathbf{x})$ を考えるときに，マルコフ連鎖モンテカルロ法では， $\mathbf{x}^{(k)}$ から $\mathbf{x}^{(k+1)}$ を得る確率は過去の履歴， $\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{x}^{(1)}, \dots, \mathbf{x}^{(k-1)}$ には依らない．こ

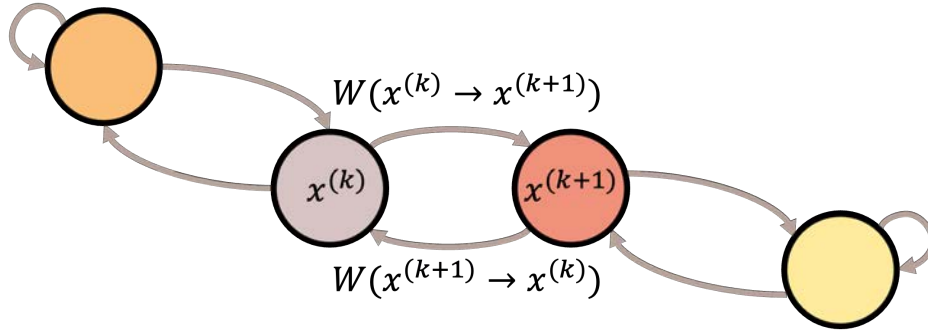


図6 マルコフ連鎖モンテカルロ法における状態遷移図の例.

のとき, $\mathbf{x}^{(k)}$ から $\mathbf{x}^{(k+1)}$ に移る確率, すなわち遷移確率 (Transition Probability) を $W(\mathbf{x}^{(k)} \rightarrow \mathbf{x}^{(k+1)})$ と書く. マルコフ連鎖モンテカルロ法の基本条件として, 上で挙げたマルコフ連鎖であることと, さらに次に上げる三つの条件に従う必要がある.

マルコフ連鎖モンテカルロ法 (Markov-Chain Monte-Carlo Method) の条件

1. 既約性

遷移確率をもつすべての変数の組 $\mathbf{x}$ と $\mathbf{x}'$ は有限回で行き渡ることができる. 例えば, $\mathbf{x}^{(1)}$ から $\mathbf{x}^{(3)}$ への遷移が可能であるのに対して, $\mathbf{x}^{(3)}$ から $\mathbf{x}^{(1)}$ には遷移できないというようなことは起きてはならない.

2. 非周期性

ステップ数 n で元の状態に戻ることができる時に, すべての $\mathbf{x}$ に対してその最大公約数は 1 でなければならない. つまり, 特定の n の倍数の時に必ず元の状態に戻るといようなことは起きてはならない.

3. 釣り合い条件

任意の $\mathbf{x}$ と $\mathbf{x}'$ に対して, 次を満たすこと:

$$\sum_{\mathbf{x}} \mathcal{P}(\mathbf{x}) W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = \sum_{\mathbf{x}} \mathcal{P}(\mathbf{x}') W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}). \quad (2.3)$$

釣り合い条件においては, すべての対 $(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ について確率の流入と流出が等しくなるような, より厳しい条件である詳細釣り合い条件:

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}) W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = \mathcal{P}(\mathbf{x}') W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}) \quad (2.4)$$

を課すことで遷移確率 W を設計することが容易になることから, 数値実験においては度々使用される^{*1}. 以上の条件が満たされると, 初期条件 $\mathbf{x}^{(0)}$ に依存せず確率分布 $\mathcal{P}(\mathbf{x})$ が定常分布に収束する. 定常分布を得られた場合, 正しい期待値が次のような算術平均として得られる:

$$\langle f \rangle = \int d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_n f(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) \mathcal{P}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = \lim_{K \rightarrow \infty} \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K f(\mathbf{x}_1^{(k)}, \dots, \mathbf{x}_n^{(k)}). \quad (2.5)$$

^{*1} 詳細釣り合い条件は十分条件であり, 必要条件ではない. 釣り合い条件を満たしながら, 詳細釣り合い条件は満たさないモンテカルロ法は不可逆なモンテカルロ法 (Irreversible Monte-Carlo method) と称される. 詳細釣り合いを破る代表的な MCMC として諏訪・藤堂法 (Suwa-Todo method) [38] が提案されている. ここでは釣り合い条件を満たしながら確率流を導入するよう, 幾何学的割当て法を用いて遷移確率を最適化している.

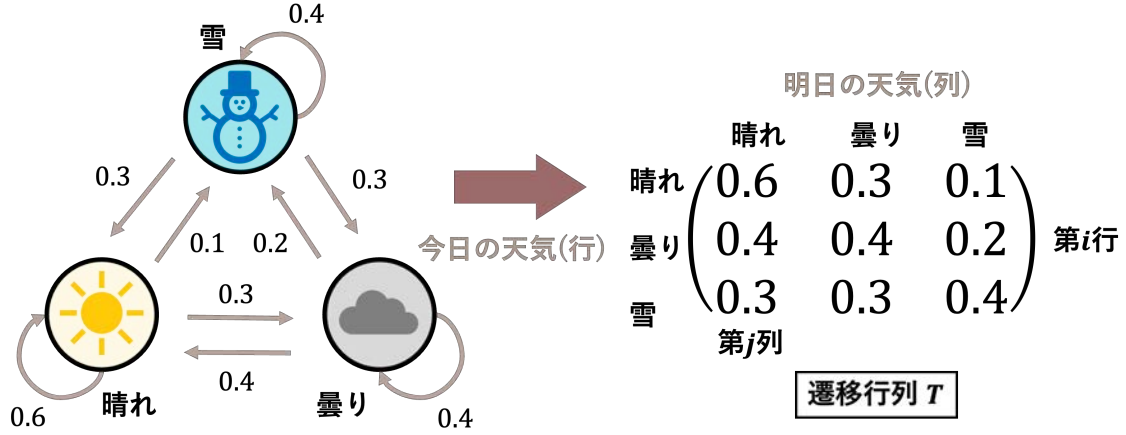


図7 天気の状態「晴れ」、「曇り」、「雪」間の遷移確率を示す 3×3 の遷移行列の例. 各矢印の値は、今日の天気が特定の状態にある場合に、明日の天気がそれぞれの状態に移行する確率を表す. この遷移行列 T を用いることで、天気の長期的な定常分布の予測が可能となる.

2.3 定常分布への収束と第二固有値の関係

マルコフ連鎖モンテカルロ法を評価する一つの性能として、目的分布への収束の速さが挙げられる. 詳細釣り合い条件を仮定した際の、定常分布への収束を考える. 遷移確率 W を要素とする遷移行列 $T = (T_{ij})_{i,j \in I} \in \mathbb{R}^{\Omega \times \Omega}$ を定義する. T_{ij} は (i, j) を成分にもつ正方行列である. このとき、 $T_{x',x} = W(x \rightarrow x')$ が成り立つ. 遷移行列を用いると、あるステップ m から $m+1$ の確率の変化は

$$\mathcal{P}_{m+1} = \mathcal{P}_m T \quad (2.6)$$

と書けるので、 m 回後の遷移は任意の初期分布 $\mathcal{P}_0$ を用いると、

$$\mathcal{P}_m = \mathcal{P}_0 T^m \quad (2.7)$$

と示せる. つまり、任意のステップ m における系の確率分布 $\mathcal{P}_m$ は、初期分布 $\mathcal{P}_0$ と遷移行列 T によって、一意に定まる. 定常分布 $\mathcal{P}(x)$ に対するベクトル $\mathcal{P}^*$ は、

$$\mathcal{P}^* = \mathcal{P}^* T \quad (2.8)$$

を満たすので、 $\mathcal{P}^*$ は右固有値が 1 の固有ベクトルである. ここで、遷移行列 T に対して、1 以外の固有値について考える. 異なる固有値を $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$, 固有ベクトルを $V_1, V_2, \dots, V_k$ とする. 固有ベクトルの定義 $TV_\alpha = \lambda_\alpha V_\alpha$ より、マルコフ連鎖における m 回遷移した後の確率分布 $\mathcal{P}_m$ は、

$$\mathcal{P}_m = \mathcal{P}_0 T^m = \mathcal{P}^* + \sum_{\alpha \geq 1} c_\alpha (\lambda_\alpha)^m V_\alpha \quad (2.9)$$

と表すことができる. c は正の定数である. ここで、遷移行列のすべての成分が正である場合、ペロン・フロベニウス (Perron-Frobenius) の定理を用いると、固有値 1 以外の固有値は絶対値が 1 より小さいということが保証される. 第二固有値の大きさが収束に大きく関係するので、なるべく第二固有値の値が小さくなるような遷移行列を設計することが重要である.

ここで、図7で示すような、天気の推移モデルを例に考える. この天気推移モデルは、「晴れ」、「曇り」、「雪」の3つの天気の状態間の遷移確率を示す 3×3 の遷移行列 T に基づいている. 遷移行列 T は次のように定義

される：

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} 0.6 & 0.3 & 0.1 \\ 0.4 & 0.4 & 0.2 \\ 0.3 & 0.3 & 0.4 \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

この行列において、各セルの値は、今日の天気が特定の状態にある場合に、明日の天気がそれぞれの状態に移行する確率を表す。例えば、今日が「晴れ」である場合、明日も「晴れ」である確率は0.6、「曇り」である確率は0.3、「雪」である確率は0.1である。今日が晴れである場合の明日の確率を求める方法について説明する。今日が「晴れ」である場合（初期状態を $\mathbf{P}_0 = [1, 0, 0]$ とする）、明日の天気の確率分布 $\mathbf{P}_1$ は以下のように計算される：

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_0 \mathbf{T}$$

具体的に計算すると：

$$\mathbf{P}_1 = [1 \ 0 \ 0] \begin{bmatrix} 0.6 & 0.3 & 0.1 \\ 0.4 & 0.4 & 0.2 \\ 0.3 & 0.3 & 0.4 \end{bmatrix} = [0.6 \ 0.3 \ 0.1] \quad (2.11)$$

したがって、明日の天気が「晴れ」、「曇り」、「雨」である確率はそれぞれ 0.6, 0.4, 0.3 である。次に、明後日の天気の確率分布 $\mathbf{P}_2$ は、明日の確率分布 $\mathbf{P}_1$ を用いて以下のように計算される：

$$\mathbf{P}_2 = \mathbf{P}_1 \mathbf{T} \quad (2.12)$$

よって、任意の日数 n 日後の天気の確率分布を得るには、遷移行列 $\mathbf{T}$ を n 乗し、初期状態 $\mathbf{P}_0$ に適用することと得られることがわかる。これを逐次的に繰り返していくと、

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0.6 & 0.3 & 0.1 \\ 0.4 & 0.4 & 0.2 \\ 0.3 & 0.3 & 0.4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

に収束する。また、上の式で得られた定常分布 $[\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}]$ は固有値が 1 のときの固有ベクトルである。

2.4 メトロポリス法

詳細釣り合い条件を利用して、定常分布となるようなマルコフ連鎖の例として、まず代表的なメトロポリス法がある。メトロポリス法では、乱数を用いて新しい候補を作り、それを採用もしくは棄却するかを決める。

メトロポリス法の手順

1. 現在の状態 $\mathbf{x}$ から遷移先候補 $\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta\mathbf{x}$ を選ぶ。尚、 $\Delta\mathbf{x}$ は $\mathbf{x}$ に依存しない。
2. 選んだ候補 $\mathbf{x}'$ は、 $\mathcal{P}(\mathbf{x}')/\mathcal{P}(\mathbf{x}) \geq 1$ なら必ず受理する。
3. $\mathcal{P}(\mathbf{x}')/\mathcal{P}(\mathbf{x}) < 1$ ならば $\mathcal{P}(\mathbf{x}')/\mathcal{P}(\mathbf{x})$ の確率で新しい状態 $\mathbf{x}'$ 受理し、 $1 - \mathcal{P}(\mathbf{x}')/\mathcal{P}(\mathbf{x})$ の確率で新しい状態 $\mathbf{x}'$ は棄却され、前の状態 $\mathbf{x}$ に留まる。

具体的には、次のような詳細釣り合い条件を満たすときに、

$$\mathcal{P}(\mathbf{x})W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = \mathcal{P}(\mathbf{x}')W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}) \quad (2.14)$$

遷移確率 $W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') < W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x})$ であるならば、大きい方の遷移確率 $W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x})$ を 1 とするのがメトロポリス法である。

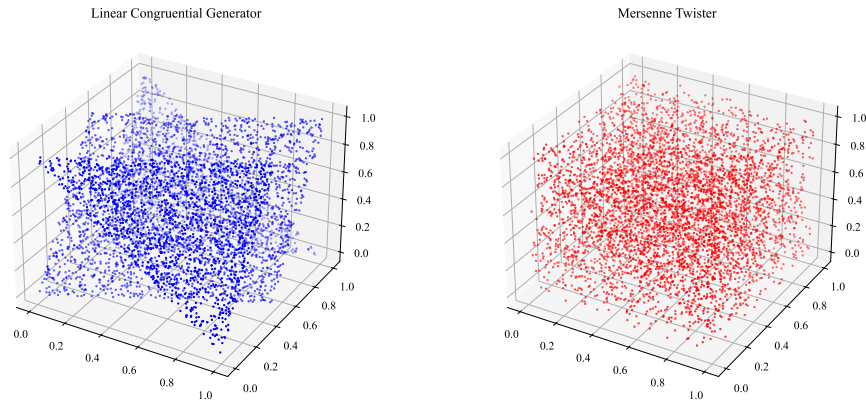


図8 (左) 線形合同法と (右) メルセンヌ・ツイスタによる3次元ランダムプロットの比較。線形合同法のプロットでは周期的なパターンが見られるが、メルセンヌ・ツイスタのプロットではより均一な分布が観察される。

2.5 使用する乱数

モンテカルロ法では一様乱数を扱うが、乱数発生アルゴリズムには多数の方法があるものの、いまだ数学的に一様な乱数は存在せず、疑似乱数を扱う。疑似乱数とは理想的な一様乱数を模倣した乱数であり、長い有限の周期で規則性が表れてしまうが、できる限りその周期内では個々の乱数間の相関が0に等しいことが理想である。最も簡単な疑似乱数列生成機として、線形合同法（LCG）が挙げられる。線形合同法は、以下の基本的な式に基づいて乱数を生成する。

$$X_{n+1} = (a \cdot X_n + c) \bmod m \quad (2.15)$$

ここで、 X_n は現在の乱数、 X_{n+1} は次の乱数、 a は乗数、 c は加算定数、そして m は法である。これらの定数や初期値 X_0 の選び方によって、生成される乱数の質と周期が決まる。本研究では、疑似乱数列生成器 (PRNG) の1つであるメルセンヌ・ツイスタ (Mersenne Twister, MT) [39] という乱数生成器を使用した。MT の特徴として、以下の利点が挙げられる。

メルセンヌ・ツイスタの長所

1. $2^{19937} - 1$ の周期性を持つ。(市販のソフトや Fortran に含まれる標準疑似乱数は周期が 2^{32} 程度。)
2. 623 次元の高次元空間に均等分布する。
3. 長周期性と高次元空間での均等性において、同様の性能を持つほかの疑似乱数生成器と比較して、生成速度が速い。

図8に示されているように、線形合同法とメルセンヌ・ツイスタによる5000点のデータを生成し、3次元ランダムプロットを比較した。線形合同法はそのシンプルな構造と高速な計算が特徴であるが、ランダム性の質が低く、周期的なパターンを示すことがある。一方、メルセンヌ・ツイスタはより均一に分布していることが確認できる。

2.6 カノニカルモンテカルロ法

分子シミュレーションにおけるマルコフ連鎖モンテカルロ法の中で、最も基礎的なカノニカルモンテカルロ法について考える。まず、それぞれの分子の質量が m である 3 次元の理想気体が粒子数 N 、体積 V 、温度 T が与えられている際のカノニカル分布の導出を考える。

2.6.1 状態数 $n(E)$ の導出

理想気体では、粒子同士が十分に離れており、相互作用が極めて小さいことから、ポテンシャルエネルギーは考慮されず運動エネルギーのみで記述される。粒子数が N 、それぞれの運動量が $\mathbf{p}_i (i = 1, \dots, N)$ 、質量 m のとき、その全エネルギーは

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 \quad (2.16)$$

と表される。理想気体は一辺の長さ L の体積 V に閉じ込められているとする。ここで、古典近似 (量子力学的効果が無視できる場合に用いられる近似) を用いると、エネルギー E と $E + \delta E$ の間にある状態数 $n(E)$ は、プランク定数 h と系の自由度 f 、一般化座標 $\mathbf{q}$ を用いて次式で求められる：

$$n(E) = \frac{1}{h^f N!} \int_E^{E+\delta E} \cdots \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_f \quad d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \cdots d\mathbf{q}_f. \quad (2.17)$$

$\frac{1}{h^f}$ は位相空間の体積を状態数に変換するための規格化因子であり、 $N!$ は粒子の入れ替えによる重複を避けるための因子である*2。また、エントロピーが示量性の量となるために必要な条件となる。状態数 p, q は位相空間における体積なので、各自に分けて積分することができる。

$$n(E) = \frac{1}{h^f N!} \int \cdots \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_f \int_0^L \cdots \int_0^L d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \cdots d\mathbf{q}_f. \quad (2.18)$$

ここで、 $\mathbf{q}$ の積分は $f = 3N$ が成り立つことから、

$$\int_0^L \int_0^L \cdots \int_0^L d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \cdots d\mathbf{q}_f = L^{3N} = V^N \quad (2.19)$$

である。続いて、 $\mathbf{p}$ の積分について考える。式 (2.16) は、

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (2.20)$$

と式変形できる。ここで定義された和は $f = 3N$ の自乗の項を含んでいることから、 E が一定の時運動量成分の f 次元空間における半径 $R(E) = (2mE)^{1/2}$ の球を描く。以上より、状態数 $n(E)$ は、半径 $R(E)$ の球と半径 $R(E + \delta E)$ の球に挟まれた球殻の体積に比例し、

$$n(E) \propto (2mE)^{3N/2-1} \quad (2.21)$$

となり、これは R^{f-1} 、つまり位相空間の球の表面積に比例する。図 9(左) で示すように、粒子数で指数関数的に増加する右肩上がりのグラフになることがわかる。

*2 例えば、ヘルムホルツの自由エネルギー F は、分配関数 Z を用いて次のように定義される：

$$F = -k_B T \ln Z$$

識別不可能な粒子が N 個存在する場合、分配関数 Z は適切な定義として $Z/N!$ で修正される。これを考慮しない場合、対数の中に体積 V が残り、これにより自由エネルギーがシステムのサイズに対して適切にスケールしない。言い換えれば、自由エネルギーが示量性を失ってしまうことを意味する。 $N!$ を含めることにより、自由エネルギーはシステムの大きさ (体積や粒子数) に正比例し、システムの物理量として正確な示量性を保つことができる。

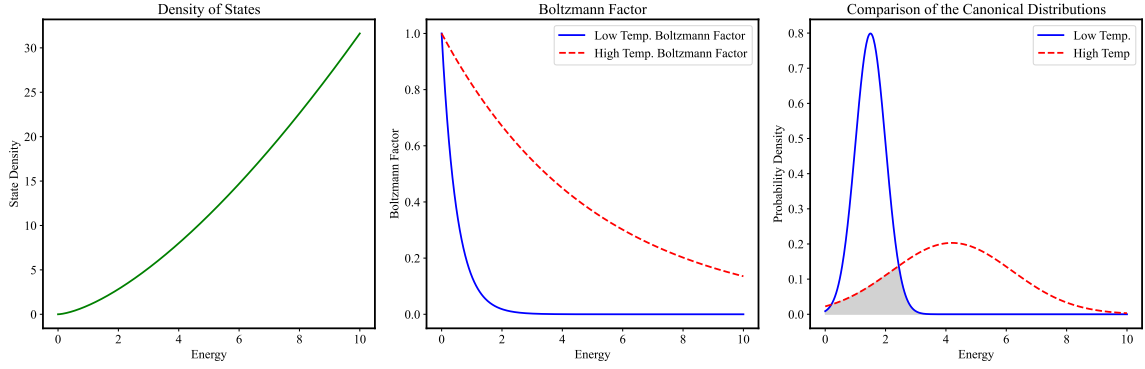


図9 左から, エネルギーに関する状態数 $n(E) \propto (2mE)^{3N/2-1}$, 低温 (青線) と高温 (赤点線) それぞれにおけるボルツマン因子 $w_B(E(\mathbf{x})) = \exp\{-\beta E(\mathbf{x})\}$, そして確率密度 $\mathcal{P}(E(\mathbf{x})) = n(E) \exp\{-\beta E(\mathbf{x})\}$. 二つのカノニカル分布の重なり部分を灰色で色付けした.

2.6.2 ボルツマン因子 $w_B(E(\mathbf{x}))$ の導出

ボルツマン因子 $w_B(E(\mathbf{x}))$ とは, 系が逆温度 β の環境下でエネルギー状態 E にある状態 $\mathbf{x}$ 確率を決定する因子で, 次のように表される:

$$w_B(E(\mathbf{x})) = \exp\{-\beta E(\mathbf{x})\}. \quad (2.22)$$

ここでは, ボルツマン因子がどのように導出されるかを追う. 微視的状态 ω_i ($i = 1, 2, \dots$) を取り得る部分系 A と, 熱浴 (heat bath) B の部分系との合成系を考える. A と B は孤立系にあるとし, この合成系のエネルギー E は:

$$E_{\text{total}} = E_A + E_B = \text{const} \quad (2.23)$$

である. ここで, E_A は部分系 A のエネルギー, $E_B (\gg E_A)$ は熱浴のエネルギーを表す. 熱平衡状態において, 各部分系の状態数を Ω_A と Ω_B としたときに, 系 A が微視的状态 $\mathbf{x}_j$ にある確率 $\mathcal{P}(\mathbf{x}_j)$ は, 熱浴 B の状態数に比例する. ある2つの状態 $\mathbf{x}_1$ と $\mathbf{x}_2$ での確率の比 $\mathcal{P}(\mathbf{x}_2)/\mathcal{P}(\mathbf{x}_1)$ は次のように示せる:

$$\frac{\mathcal{P}(\mathbf{x}_2)}{\mathcal{P}(\mathbf{x}_1)} = \frac{\Omega_B(E_{\text{total}} - E_A(\mathbf{x}_2))}{\Omega_B(E_{\text{total}} - E_A(\mathbf{x}_1))} \quad (2.24)$$

さらに, エントロピー S_B を用いて

$$S_B(E_{\text{total}} - E_A(\mathbf{x}_j)) = k_B \ln[\Omega_B(E_{\text{total}} - E_A(\mathbf{x}_j))] \quad (2.25)$$

と示せる. よって, 次のように示せる:

$$\frac{\mathcal{P}(\mathbf{x}_2)}{\mathcal{P}(\mathbf{x}_1)} = \frac{\exp\left[\frac{S_B(E_{\text{total}} - E_A(\mathbf{x}_2))}{k_B}\right]}{\exp\left[\frac{S_B(E_{\text{total}} - E_A(\mathbf{x}_1))}{k_B}\right]} = \exp\left[\frac{S_B(E_{\text{total}} - E_A(\mathbf{x}_2)) - S_B(E_{\text{total}} - E_A(\mathbf{x}_1))}{k_B}\right]. \quad (2.26)$$

ここで, エントロピーをテイラー展開することで次のように近似できる:

$$S_B(E_{\text{total}} - E_A(\mathbf{x}_2)) - S_B(E_{\text{total}} - E_A(\mathbf{x}_1)) \approx -\frac{dS_B(E)}{dE}(E_A(\mathbf{x}_2) - E_A(\mathbf{x}_1)) \quad (2.27)$$

熱力学によれば, 温度 T を用いて

$$\frac{dS_B(E)}{dE} = \frac{1}{T} \quad (2.28)$$

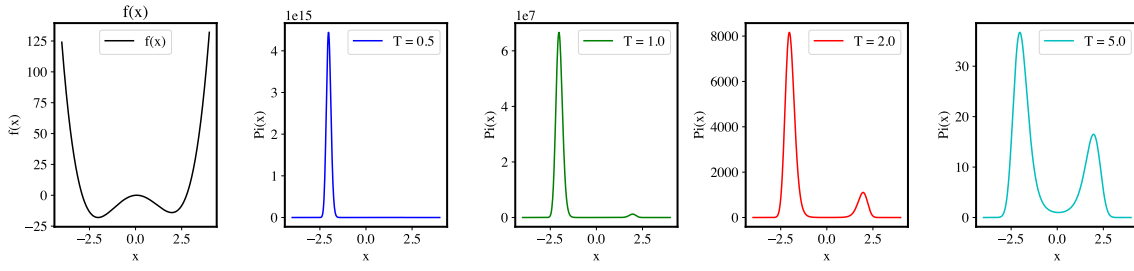


図 10 左から、関数 $f(x) = x^4 - 8x^2 + x$ とそれに対する確率分布 $\exp\{-f(x)/T\}$ において、 $T = 0.5$, $T = 1.0$, $T = 2.0$, $T = 5.0$ と設定したとき、温度が低いほど最小値での確率のピークが鋭いことがわかる。

であることから、

$$S_B(E_{\text{total}} - E_A(\mathbf{x}_2)) - S_B(E_{\text{total}} - E_A(\mathbf{x}_1)) = -\frac{E_A(\mathbf{x}_2) - E_A(\mathbf{x}_1)}{T} \quad (2.29)$$

となり、確率の比は次のようになる：

$$\frac{\mathcal{P}(\mathbf{x}_2)}{\mathcal{P}(\mathbf{x}_1)} = \exp\left(-\frac{E_A(\mathbf{x}_2) - E_A(\mathbf{x}_1)}{k_B T}\right) \quad (2.30)$$

$$= \frac{\exp(-\beta E_A(\mathbf{x}_2))}{\exp(-\beta E_A(\mathbf{x}_1))} \quad (2.31)$$

これがボルツマン因子の形と対応していることがわかる。

以上の二つの導出から、理想気体の場合は、状態数 $n(E) \propto (2mE)^{3N/2-1}$ に、図 9 (中央) で示す各微視的状态が発現する相対的確率である重み因子 $w_B(E(\mathbf{x})) = \exp\{(-\beta E(\mathbf{x}))\}$ を掛け合わせることで、図 9 (右) で示すベル型の確率分布のカノニカル分布が得られる。カノニカル分布の基本的な性質を理解するために、相互作用がない単純かつ理想的なモデルにおける計算例を示した。

2.7 マルコフ連鎖モンテカルロ法が困難なとき

十分なサンプリングの後に定常分布に収束した場合、初期状態によらず目的の確率分布が得られるはずだが、確率密度の大きな領域が飛び飛びになっている多峰性分布の場合には、一つの領域に長い時間留まってしまい問題となる。ここで、直感的理解のために極小値が二つあるような関数、

$$f(x) = x^4 - 8x^2 + x \quad (2.32)$$

を考える。この関数は、 $x = -2$ のときに最小値を持ち、 $x = 2$ のときに極小値を持つので、シミュレーションでは真の解である $x = -2$ 近傍で収束することが理想である。この関数に重み $\exp\{-f(x)/T\}$ を導入することで、図 10 で示すように、温度に依存した確率分布に変換することができる。低温であるほど真の解の確率は高く、温度が高いほど二つの解の確率が両方高くなることがわかる。よって、温度が低いときの解を求めることがモチベーションとなる。ここで通常の MCMC を行った際の結果を示す。図 11 より、温度が高い $T = 1.0$ の場合は初期状態を極小値から始めても、最小値との行き来ができていたが、温度が少し下がった $T = 0.5$ や $T = 0.1$ では一度極小値に留まってしまうと、抜け出すことが困難であることがわかる。モンテカルロ (MC) ステップを長くすることで低温の状態でもいずれは最小値に到達することは期待されるが、現実的な時間で到達することが必要となってくる。

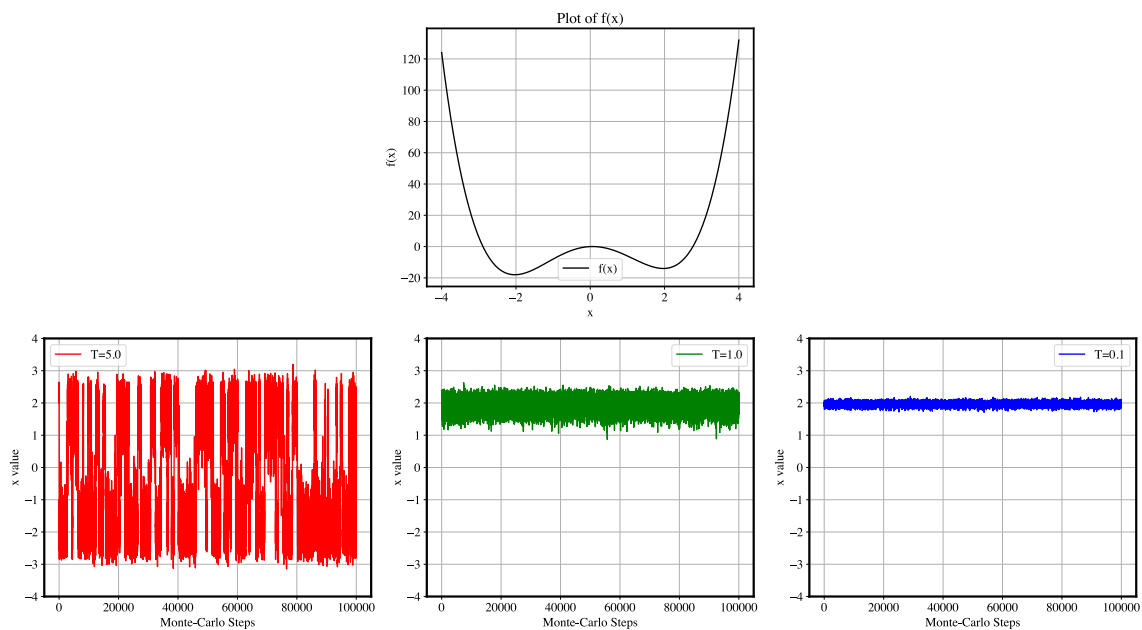


図 11 (上) 関数 $f(x) = x^4 - 8x^2 + x$ のプロット. (下) 重みを $\exp\{-f(x)/T\}$, 初期位置を $x = 2$ でメトロポリス法でシミュレーションしたときの, 左: $T = 5.0$, 中央: $T = 1.0$, 右: $T = 0.1$ における MCMC の結果.

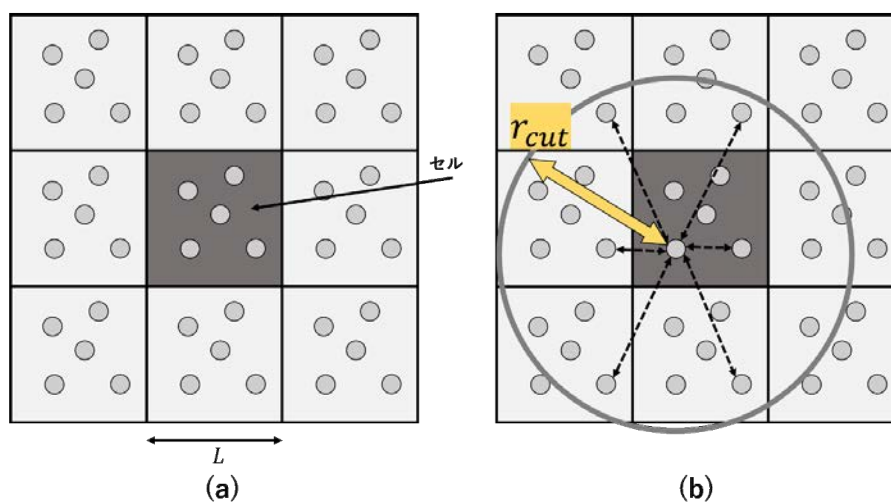


図 12 (a) 周期境界条件の概略図と, (b) カットオフ距離に対してセルサイズが小さい場合に同じ原子から重複して力を受けてしまう例の概略図 [40]

2.8 モンテカルロシミュレーション

分子シミュレーションにおけるモンテカルロシミュレーションは, マルコフ連鎖モンテカルロ法の基礎を応用し, 分子間相互作用やエネルギーの計算を行うことで, 分子系の統計物理量を評価することを目的としている. 具体的には, 初期配置の設定, エネルギーの評価, 遷移確率の決定, 構造の更新の四段階を反復すること

で、分子系の挙動や相状態のシミュレーションを行う。

初期配置を作る際、規則正しく配置した粒子の状態は、比較的早く熱力学的平衡状態へ推移することから一般的には面心立方格子 (FCC) や体心立方格子 (BCC) が用いられる。このとき系の取り得る粒子数 N は $N = 4M^3 (= 4, 32, 108, 256, 500 \dots)$ で与えられ、 M は一軸方向の基本格子の数である。立方体の一辺の長さ L は $N = nL^3$ の関係式より求める。このとき、 n は数密度である。通常は周期境界条件という人為的な周期的配列を用いて原子が並べられる。これは、設定したセルをコピーしたものが周期的に並んでいると仮定した条件である。概略図を図 12 に示す。分子シミュレーションでは計算時間の約 9 割以上は原子に作用する力の計算に費やされ、この計算時間は原子数の二乗に比例して増加する。そのため、原子数が多い系になれば、計算コストが膨大となる。そこで、ある距離 (カットオフ距離 r_{cut}) 以上離れた原子間の力は計算に含まず、計算量を削減する方法が一般的に使われている。考慮しなければいけない問題として、図 12(b) のようにカットオフ距離 r_{cut} に対してセルサイズ L が小さい場合は同じ原子から重複して力を受けてしまうことが挙げられる。そのため、シミュレーションを行う際にセルサイズとカットオフ距離を把握しなければ、系の挙動が不自然且つ不安定になってしまう。具体的には、

$$r_{\text{cut}} < \frac{L}{2} \quad (2.33)$$

となるように設定する。周期境界条件では、粒子直径の数倍の距離 r_{cut} においては、粒子間相互作用がほぼ 0 であるとみなすことが出来る。これは、粒子間相互作用は粒子が離れると急激に小さくなり、ある一定距離離れた粒子間ならば相互作用が働かないと近似することが可能になるためである。よって、カットオフ距離と呼ばれる r_c より長い距離にある粒子は計算せず、計算時間の短縮を試みる。初期状態を作成したあと、平衡状態になるためには一定の緩和時間が必要であり、物性値のエラーバーが小さくなってからデータの平均を取ることが求められる [40]。

2.8.1 正準モンテカルロアルゴリズム

粒子数 N 、体積 V 、温度 T が規定された正準集団を対象とする場合、これを正準モンテカルロ法 (Canonical MC Method, Canonical Ensemble MC Method, NVT MC Method) という。この場合の計算アルゴリズムを示す [41]。

正準モンテカルロアルゴリズムの手順

1. 初期状態を与える.
2. 初期状態のポテンシャルエネルギー U を計算する.
3. 粒子を一つ選び出す.
4. 選び出した粒子を i とすれば, $0 \sim 1$ の範囲内の乱数 R_1, R_2, R_3 を生成し, 粒子 i の位置を $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ から $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ に変化させる.

$$x_j = x_i + (2R_1 - 1)dr_{max} \quad (2.34)$$

$$y_j = y_i + (2R_2 - 1)dr_{max} \quad (2.35)$$

$$z_j = z_i + (2R_3 - 1)dr_{max} \quad (2.36)$$

ここで, r_{max} は粒子の位置を更新する際の最大移動距離である.

5. 粒子 i の位置を $\mathbf{r}_j$ に更新した後ポテンシャルエネルギーを U' を計算する.
6. $\Delta U = U' - U \leq 0$ ならば $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$ および $U = U'$ としてステップ 3 から繰り返す.
7. $\Delta U > 0$ ならば $0 \sim 1$ の範囲内の乱数 R_4 を生成し
 - $\exp(-\Delta U/k_B T) > R_4$ の時 $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$ および $U = U'$ として 3. から繰り返す.
 - $\exp(-\Delta U/k_B T) \leq R_4$ の時は粒子 i を移動させる前の状態を推移後の状態とみなして, 3. から繰り返す.

ここで, k_B のはボルツマン定数, T は絶対温度である.

以上の計算手順を図 13 のフローチャートにまとめる.

2.8.2 定温-定圧モンテカルロアルゴリズム

粒子数 N , 圧力 P , 温度 T が定められた統計力学的集団を対象とする場合, これを定温一定圧モンテカルロ法 (Isothermal-Isobaric MC Method, NPT MC Method) という. 本手法では, 圧力を一定に保つために, 質量を有する仮想的な壁がピストンのように移動することを仮定する. 保存されるエネルギーは, 原子のエネルギーに加えて壁の運動エネルギーおよび系の歪みエネルギーの和であるため, 熱力学的には系のエンタルピー H が保存される [40]. この方法を用いる場合の, 系の体積 V および粒子の位置 $\mathbf{r}$ の計算アルゴリズムを示す.

定温-定圧モンテカルロアルゴリズムの手順

1. 初期体積と初期状態を与え, 状態 i とする.
2. 初期状態のポテンシャルエネルギー U_i を計算する.
3. $0 \sim 1$ の範囲内の乱数 R_1 を生成し, 体積 V_i から V_j に変化させる. このとき, $V_j = V_i + (2R_1 - 1)dV_{max}$, V_{max} は体積を更新する際の最大変化量である.
4. 更新した後の状態のポテンシャルエネルギーを U_j を計算する.
5. $\Delta H' = P(V_j - V_i) + U_j - U_i - Nk_B T \ln \left(\frac{V_j}{V_i} \right)$ を計算する. ここで, P は圧力, N は粒子数, k_B はボルツマン定数, T は絶対温度を表す.
6. $\Delta H' \leq 0$ ならば, 状態 j を認めて更新し, ステップ 3 から繰り返す.
7. $\Delta H' > 0$ ならば再度 $0 \sim 1$ の範囲内の乱数 R_2 を生成し,
 - $\exp(-\Delta H'/k_B T) > R_2$ の時状態 j を認めて更新し, ステップ 3 から繰り返す.
 - $\exp(-\Delta H'/k_B T) \leq R_2$ の時は体積を変化させる前の状態を次の状態とみなして, ステップ 3 から繰り返す.

この手法がよく使われる理由として, 実際の物理システムにおける圧力と温度の制御が容易であり, 実験結果との比較が簡単にできる点が挙げられる. また, 圧力や体積の変動を考慮に入れることで, より現実的なシミュレーションが可能となる. 以上の計算手順を図 14 のフローチャートにまとめる.

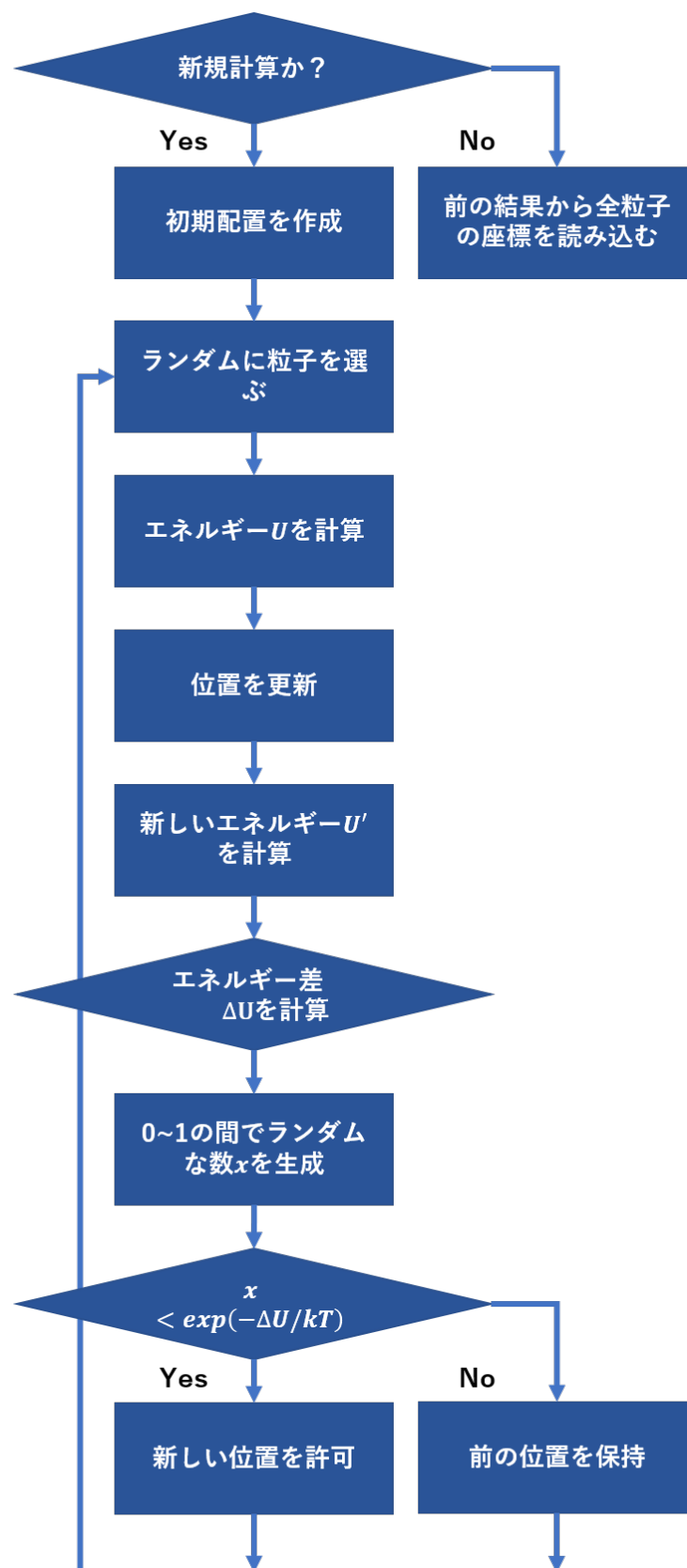


図 13 正準モンテカルロアルゴリズムのフローチャート

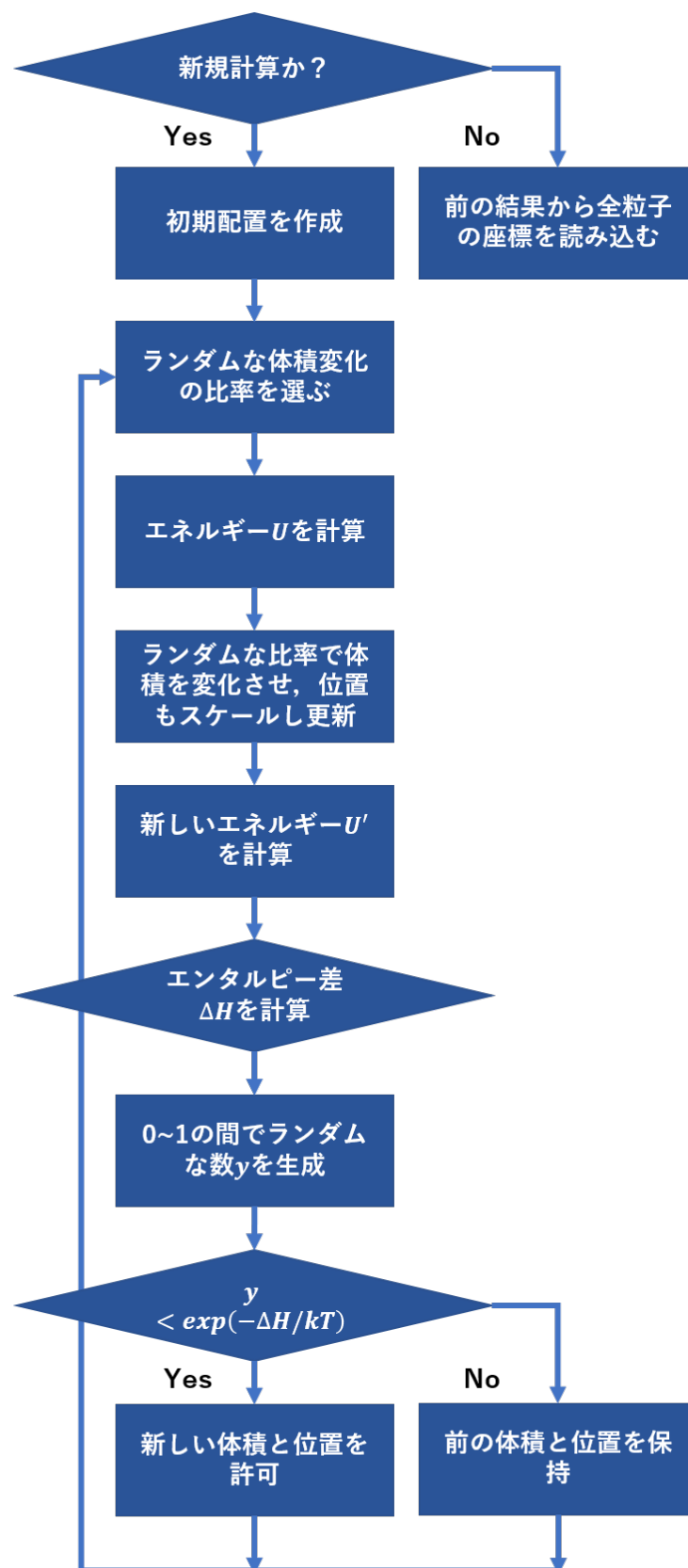


図 14 定温-定圧モンテカルロアルゴリズムのフローチャート

第 3 章

拡張アンサンブル法

従来の MC 法では、複雑なエネルギーランドスケープを持つ系を扱う際に、効率的に重要な積分領域をサンプリングするのは困難である。また、次に述べる焼きなまし法では、熱平衡状態を仮定した釣り合い条件を破りながら冷却を行なっているので、温度を下げていく間の統計量は冷却中の各温度での熱期待値として扱うことができない。そこで、計算物理学や計算化学の分野で、対象とする系がいち早く平衡状態に収束するためには、拡張アンサンブル法 (Extended-Ensemble Method) を用いることが重要となっている。拡張アンサンブル法の基本的な考え方としては、通常の MC 法や分子動力学法 (MD) とは異なり、「重み関数」を取り入れることによって、エネルギー状態を調整することである。これまでに、マルチカノニカル法 (Multicanonical Method) [42, 43], ワン・ランダウ法 (Wang-Landau Method) [44], そしてレプリカ交換法 (Replica-Exchange Method) [1] などが代表的な手法として研究されてきた中で、本研究では、 $\sim O(10^4)$ の並列計算資源が扱える際の拡張アンサンブルの最大効率化を考える。

3.1 焼きなまし法

焼きなまし法 (Simulated Annealing) とは、始めに温度を高温に設定し、ゆっくりと人為的に温度を下げながらシミュレーションを行うというものである。揺らぎが大きい高温状態が始めれば、いきなり低温からシミュレーションを始めるよりも最小値が見つかる可能性が高いという考えである。一方、焼きなまし法を使っても、もし温度を下げていく段階で極小値に留まってしまった場合は、その次のプロセスではさらに低温であることから抜け出す確率が小さくなってしまう。温度の減少スケジュールの設定が難しい問題となる。

もう一つの大きな問題として、真にサンプルしたい領域が二箇所以上ある解空間を考える際には、どちらかの領域で収束してしまうということが挙げられる。これを解決する方法の一つとして、初期位置を色々と変化させながらアニーリングを複数回行った後の平均を評価するというやり方が考えられるが、精度の高い答えが得られる保証はない。例えば、図 15 で示すように、冷却中にサンプルしたい領域の二つをサンプリングできても、さらに冷却を続けると必ずもう一つの領域の確率は著しく低下してしまう。

通常の低温で固定した MCMC と比較して効率的な手法ではあるものの、真の平衡状態を捉えたい場合は適した手法ではない。

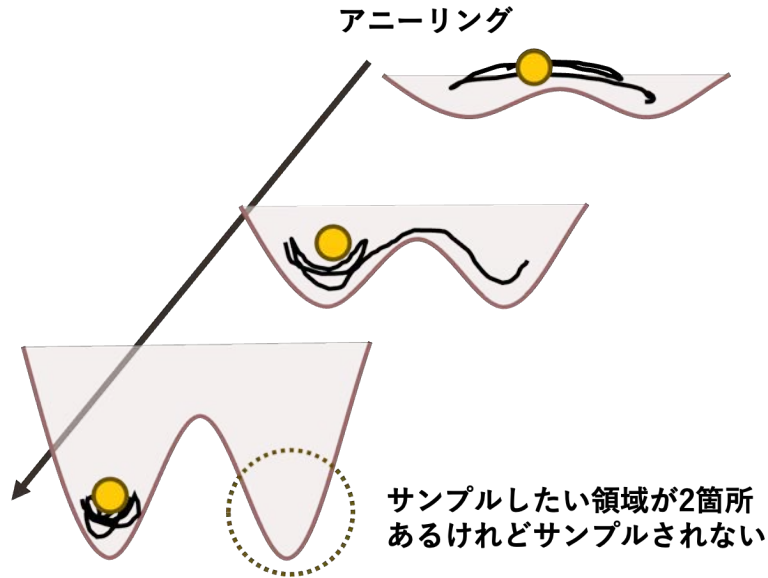


図 15 焼きなまし法の問題. 焼きなまし法では, 探索空間における全エネルギーを徐々に緩和させるため, 一つの最適解にとどまる傾向がある. ここで示すように重要なサンプルしたい領域が二つ存在する場合, 焼きなまし法では一方の低エネルギー領域に閉じ込められてしまう. この現象を理解するために, 二つの谷が存在する状態で一方の谷にボールが留まる様子を示す.

焼きなまし法の手順

1. 十分に高い初期温度 T_0 を設定し, $\beta_0 = \frac{1}{k_B T_0}$ とする. 次に, 確率密度 $P_0(\mathbf{x}) \propto \exp\{-\beta_0 f(\mathbf{x})\}$ に従う MCMC を行う. ここで, $\mathbf{x}$ は現在の状態を表すベクトル, $f(\mathbf{x})$ はエネルギー関数, そして k_B はボルツマン定数を表す.
2. 人為的に温度を β_0 から β_1 へ下げる.
3. 新しい温度で MCMC を行い, ステップ 2 に戻る.
4. 温度が最終的に 0 になるまでステップ 2 と 3 を繰り返す.

3.2 マルチカノニカル法

マルチカノニカル法 (Multicanonical Method) は Neuhaus and Berg [42, 43] によって開発された手法であり, 二次元の Potts モデルに適用され, 従来のカノニカルモンテカルロシミュレーションではサンプリングが難しいと言われてきた一次相転移を効率的に解析することができた. その後, Okamoto and Hansmann [45] によって, MD にも適用された. マルチカノニカル法の目的は, 全エネルギー範囲を均等な確率でサンプリングすることである. そのためには, エネルギーの確率分布がフラットになる必要があるので, 次の式で示すように状態密度の逆数を重み関数として定義することを考える.

$$P_{\text{mu}}(E) = \frac{1}{Z} n(E) \exp(-w_{\text{mu}}(E)) = \text{const.} \quad (3.1)$$

ここで, $P_{\text{mu}}(E)$ はエネルギー E に関する確率分布, $n(E)$ はエネルギー準位 E に対する状態密度 (Density of States, DOS), $w_{\text{mu}}(E)$ はマルチカノニカル法における重み関数, Z は分配関数 (エネルギー全てにわたる正規化因子) である. このときの重み関数は,

$$w_{\text{mu}}(E) \propto \frac{1}{n(E)} \quad (3.2)$$

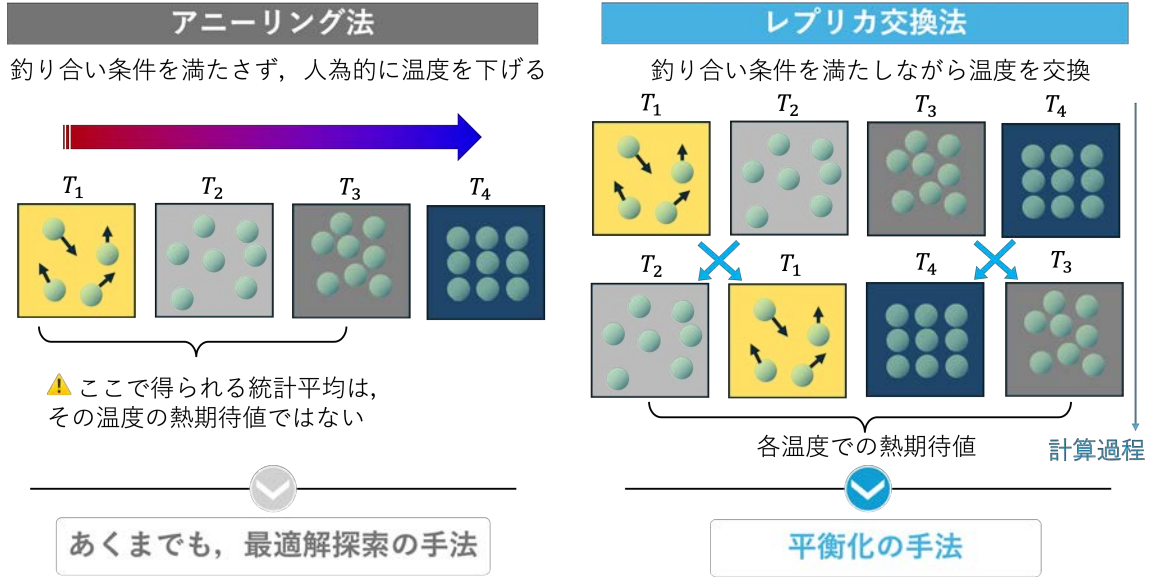


図 16 焼きなまし法 (アニーリング法) とレプリカ交換モンテカルロ法の比較. アニーリング法はあくまでも、最適解探索の手法であり、構造空間を網羅的に探索するための手法ではない. 一方で、レプリカ交換法は、異なる温度間で温度などのパラメータの交換を行うことで、構造空間の探索が効率的に行える.

と表すことができる. 状態密度 $n(E)$ を推定し、その後、所望の領域で平坦なヒストグラムを持つランダムウォークを行う. この重み関数 w_{mu} を導くために、短いマルチカノニカル MC や MD を何回か実行する必要があることが、マルチカノニカル法の難しい点である.

3.3 レプリカ交換モンテカルロ法

レプリカ交換モンテカルロ法 (Parallel Tempering, Metropolis-Coupled MCMC, Exchange Monte-Carlo, Replica-Exchange Monte-Carlo, REMC) では、図 16 で示すように、焼きなまし法の問題点を改善した手法として注目されている. この手法では、複数の「レプリカ」と呼ばれる、異なる温度設定での同じシステムを並行で走らせる. そして、一定の MC ステップ間隔で異なる温度のレプリカ間で状態を「交換」させる. 通常は、偶数番目のレプリカが隣接レプリカと交換を行った後に、奇数番目のレプリカが隣接レプリカとの交換を行うというプロセスを逐次的に繰り返す^{*1}. この「交換」のプロセスにより、異なる温度条件下での探索を並列で行うことが可能となり、局所解に留まるリスクも大幅に軽減され、大域的な探索がより効率的に行われる. ここでは、異なる温度 $\beta_k, k = 1, \dots, K$ を持つ分布 $\mathcal{P}(\mathbf{x}_k | \beta_k)$ を複数まとめた同時分布:

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_K) = \prod_{k=1}^K \mathcal{P}(\mathbf{x}_k | \beta_k) \quad (3.3)$$

を考える. ここで、 $\mathbf{x}_k$ は温度 β_k における現在の状態を表すベクトルである. カノニカル分布の場合には、

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}_k | \beta_k) = \frac{\exp\{(-\beta_k E(\mathbf{x}_k))\}}{Z(\beta_k)} \quad (3.4)$$

を MCMC でサンプリングする. レプリカ数が二つの場合の、高温と低温の同時確率分布 $\mathcal{P}(x_1, x_2) = \mathcal{P}_1(x_1) \times \mathcal{P}_2(x_2)$ の 3 次元プロットを図 17(左) に図示する. 「交換」というイベントは、レプリカ数が 2 つの場

^{*1} ランダムにレプリカを選択して隣接するレプリカと交換を行う場合、詳細釣り合い条件が満たされる. 一方、決められた順序でレプリカ交換を施行する場合、詳細釣り合い条件は破られ、収束が速くなる.

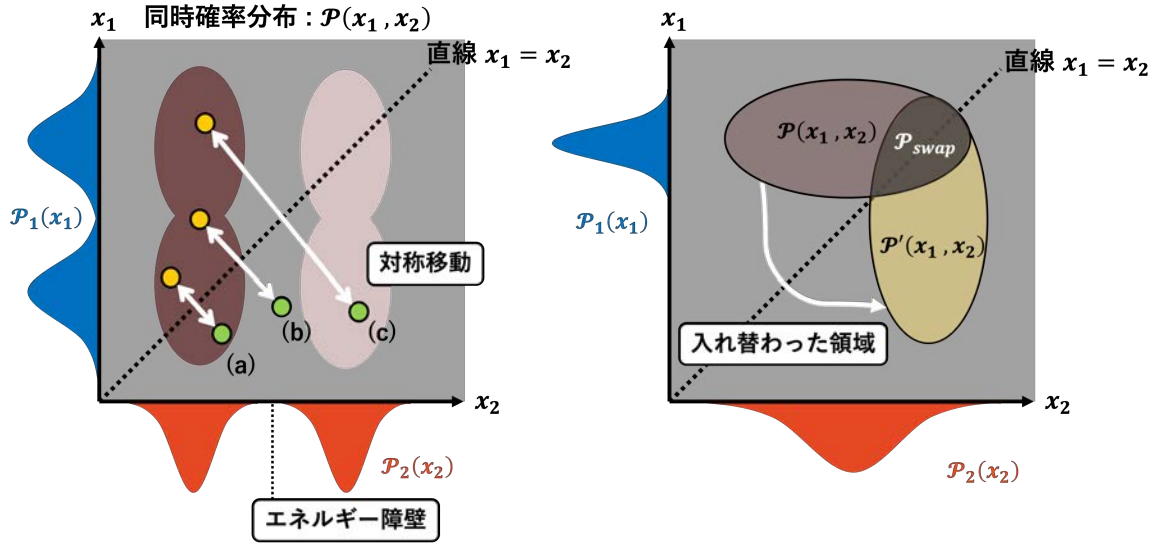


図 17 (左) 同時確率分布 $\mathcal{P}(x_1, x_2) = \mathcal{P}_1(x_1) \times \mathcal{P}_2(x_2)$ の可視化. $\mathcal{P}_2(x_2)$ にはエネルギー障壁があり, レプリカ交換がない場合, レプリカは濃い茶色の領域のみを探索する. レプリカ交換では, レプリカが 2 つの場合, 直線 $x_1 = x_2$ に対する対称移動が行われる. この例では, 黄色の点に対して緑の点への 3 回の交換の試行が示されている. (a) 交換は成功するが, エネルギー障壁を跨いだ薄い茶色の領域に行くことはできない. (b) 交換後の緑の点は平衡領域の上ではないので棄却される. (c) 交換は成功し, 黄色の点は緑の点に移動することによって, 他の手法ではアクセスすることができない位相空間の領域を探索することができる. (右) 平衡領域 $\mathcal{P}(x_1, x_2)$ とその入れ替わった領域 $\mathcal{P}'(x_1, x_2)$ を示す. 交換は $\mathcal{P}(x_1, x_2)$ と $\mathcal{P}'(x_1, x_2)$ の両方に属する配置ペアに対してのみ実現可能であり, $\mathcal{P}_{swap}$ でラベル付けされた重なり領域の積分が平均交換確率に対応する. この図は [46] の内容を基に作成した.

合は, 直線 $x_1 = x_2$ に対して, $(x_1, x_2) = (x_2, x_1)$ の対称移動を指すことがわかる. 図 17(右) には, $\mathcal{P}(x_1, x_2)$ の平衡領域と, その入れ替わった領域 $\mathcal{P}'(x_1, x_2)$ を示す. 交換は $\mathcal{P}(x_1, x_2)$ と $\mathcal{P}'(x_1, x_2)$ の両方に属する配置ペアに対してのみ実現可能であり, ヒステリシス誤差が収束するためにはシミュレーションでは $\mathcal{P}_{swap}$ の領域をサンプリングする必要がある. レプリカ数が K 個ある場合, まず, それぞれの分布 $\mathcal{P}(\mathbf{x}_k | \beta_k)$ に従う MCMC を行い, 適切なタイミングで状態 $\mathbf{x}_k$ と $\mathbf{x}_{k+1}$ を確率

$$W(\mathbf{x}_k, \beta_k | \mathbf{x}_{k+1}, \beta_{k+1}) = \begin{cases} 1 & \text{for } \Delta \leq 0 \\ \exp(-\Delta) & \text{for } \Delta > 0, \end{cases} \quad (3.5)$$

で交換を行う. このとき, 特にカノニカル分布の場合は

$$\Delta = (\beta_{k+1} - \beta_k) \times \{E(\mathbf{x}_k) - E(\mathbf{x}_{k+1})\} \quad (3.6)$$

である. 図 18 に, 関数 $f(x) = x^4 - 8x^2 + x$ に対して温度が $T = 5.0$, $T = 1.0$, そして $T = 0.1$ においてそれぞれレプリカ交換を行いながら MCMC を行った際の結果を示す. 図 11 では $T = 5.0$ の場合は極小値と最小値を行き来できていたが, 低温では極小値にトラップされていたのに対して, レプリカ交換を行うことで高温と低温の行き来が可能となっていることがわかる. 以下にレプリカ交換モンテカルロ法の手順をまとめる.

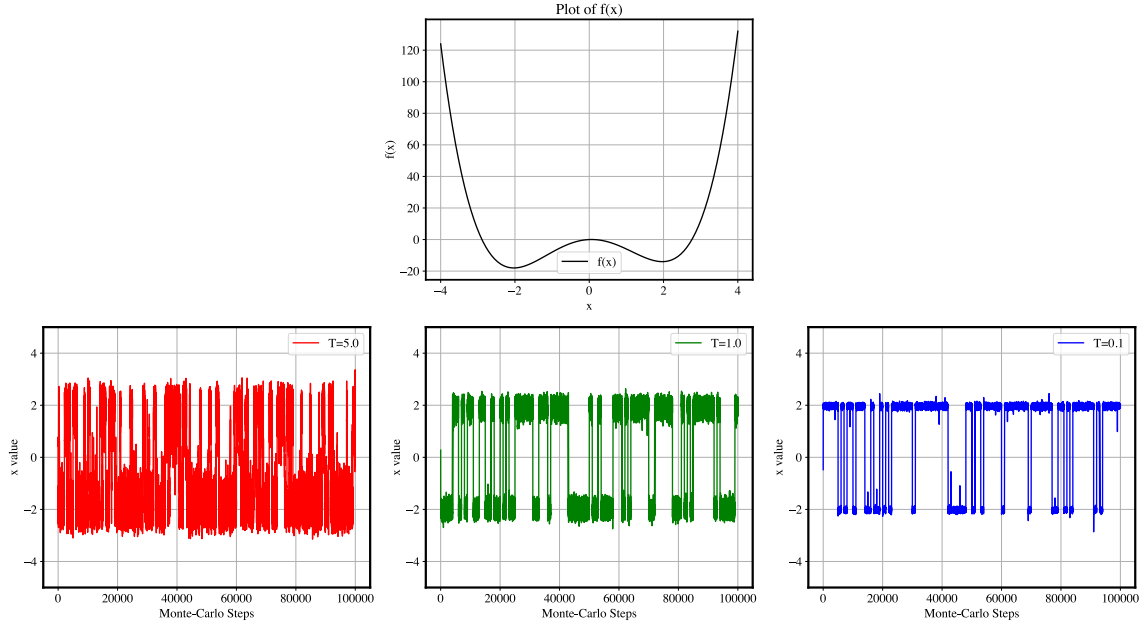


図 18 (上) 関数 $f(x) = x^4 - 8x^2 + x$ のプロット. (下) 重みを $\exp\{-f(x)/T\}$, 初期位置を $x = 2$ でシミュレーションしたときの, 左: $T = 5.0$, 中央: $T = 1.0$, 右: $T = 0.1$ における REMC の結果.

レプリカ交換モンテカルロ法の手順

1. 異なる温度 $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ を与えた系 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_k$ 設定し, それぞれ独立に並列な MCMC を行う.
2. k が偶数のとき, $\mathbf{x}_k$ と $\mathbf{x}_{k+1}$ に対して式 3.5 に基づいて交換の試行を行う.
3. 交換の受理, 棄却, 問わずまた通常の MCMC を行う.
4. k が奇数のとき, $\mathbf{x}_k$ と $\mathbf{x}_{k+1}$ に対して式 3.5 に基づいて交換の試行を行う.
5. 任意の統計量が収束するまで 2.~4. を繰り返す.

ここで, レプリカ交換法とマルチカノニカル法の比較結果を表 1 に示す. 両者を比較すると, レプリカ交換法が一次相転移を扱う際に困難を伴うことが, マルチカノニカル法と比較して明確である. 一方, 大規模並列計算においては, レプリカ交換法が優れた性能を発揮することが期待される. 本研究では, 大規模並列計算を活用しながらレプリカ交換法のパラメータを最適化することにより, 一次相転移をも扱えるようにし, その性能を強化することを目指す.

3.4 等温-等圧アンサンブルにおけるレプリカ交換モンテカルロ法

3.4.1 等温-等圧アンサンブルの導出

実験では一定の圧力 (大気圧) のもとで行われているように, 分子シミュレーションでは, より現実的に分子の挙動を制御する目的から等温-等圧アンサンブルが多用される. 等温-等圧アンサンブルでは, 粒子数 N , 温度 T , そして圧力 P が一定に保たれており, Wood [48] によって剛体ディスク系に対して初めて開発・適用された. 等温-等圧アンサンブルの分配関数は次のように表される:

$$Z_{NPT} = \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{\omega}^N \int dV \frac{1}{V^N \Omega^N N! V_0} \exp\left(-\frac{U + PV}{k_B T}\right). \quad (3.7)$$

表1 レプリカ交換法とマルチカノニカル法の比較. 各手法における拡張軸, 実装の容易さ, 並列化のしやすさ, パラメータの最適化, 分配関数の計算, 連続相転移および一次相転移の扱いやすさにおける比較. レプリカ交換法は並列化に優れるが, 一次相転移の扱いは困難である. 一方, マルチカノニカル法は一次相転移の扱いに優れるが, 並列化の面で劣る. この表は [47] の内容を基に作成した.

	レプリカ交換法	マルチカノニカル法
拡張軸	温度(それ以外も可能)	エネルギー
実装	◎	○
並列化	◎	△
パラメータ最適化	○	△
分配関数	○	○
連続転移	◎	◎
一次転移	×	◎

この改善：本研究目的

ここで, $\int d\vec{r}^N$ は全ての粒子の位置ベクトル $\vec{r}_i$ ($i = 1, 2, \dots, N$) を積分することを表し, N 個の粒子が取ることができる全ての位置を積分している. $\int d\vec{\omega}^N$ は全ての分子の配向 (スピンや角度) $\vec{\omega}_i$ ($i = 1, 2, \dots, N$) を積分することを表し, $\int dV$ は系の体積を積分していることを意味する. $\mathcal{V}$ はド・プロイ体積, $\Omega = \int d\vec{\omega}$ は単一分子の配向の全積分値, $N!$ は粒子を区別しないための因子であり, V_0 は分配関数を無次元化するための任意の基準体積である. また, U は系の内部エネルギー, k_B はボルツマン定数, $\exp\left(-\frac{U+PV}{k_B T}\right)$ はエネルギー項 U と体積仕事 PV を熱エネルギー $k_B T$ で割った無次元量の指数関数である. ここで, 体積の無次元化を行う:

$$V = V^* D^3. \quad (3.8)$$

ここで, V は実際の体積, V^* は無次元体積, D は特定の長さスケールである. 体積積分の式 dV を無次元体積 dV^* に置き換えると:

$$dV = dV^* D^3. \quad (3.9)$$

ここで, dV は実際の体積の微小変化, dV^* は無次元体積の微小変化である. 次にシステムボックスの長さ L_x, L_y, L_z を無次元化すると:

$$L_x = L_x^* D, \quad L_y = L_y^* D, \quad L_z = L_z^* D \quad (3.10)$$

となる. ここで, L_x, L_y, L_z はシステムボックスの実際の長さ, L_x^*, L_y^*, L_z^* は無次元化された長さである. また, 体積全体を無次元化されたボックス長さ L_z^* を基準にし, 次のように置き換える:

$$L_x^* = X_c L_z^*, \quad L_y^* = Y_c L_z^*. \quad (3.11)$$

ここで, Z_{NPT} は等温・等圧アンサンブルの分配関数, X_c と Y_c は無次元化された長さ比を表す係数, k_B はボルツマン定数である. これらを代入することにより, 無次元量で分配関数を示すと次が得られる:

$$Z_{NPT} = \frac{1}{\mathcal{V}^N \Omega^N N! V_0} 3X_c^{(N+1)} Y_c^{(N+1)} D^{(3N+3)} \int d\vec{r}^N \int d\vec{\omega}^N \int dV^* L_z^{*(3N+2)} \exp\left(-\frac{U+PV}{k_B T}\right). \quad (3.12)$$

よって, 等温-等圧アンサンブルにおいて, ある状態 i が存在する確率 $\mathcal{P}_i^{NPT}$ は, 次の式に比例する:

$$\mathcal{P}_i^{NPT} \propto L_{zi}^{*(3N+2)} \exp\left(-\frac{U_i + PV_i}{k_B T}\right) = \exp\left((3N+2) \ln(L_{zi}^*) - \frac{U_i + PV_i}{k_B T}\right) \quad (3.13)$$

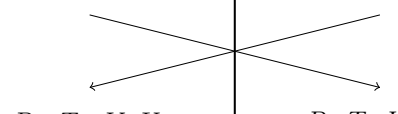
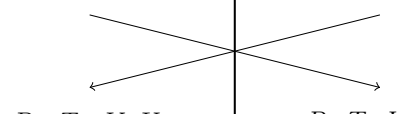
State : X_i	State : X_j
P_n, T_n, V_i, U_i  P_m, T_m, V_i, U_i	P_m, T_m, V_j, U_j  P_n, T_n, V_j, U_j

図 19 等温-等圧過程におけるレプリカ交換モンテカルロ法の交換パラメータ.

ここで, L_{zi}^* は状態 i における無次元化されたシステムボックスの長さである. これは, 単相均一系のシミュレーションに適しているが, 不均一系のシミュレーションや, 周期的な境界条件を適用しない場合のシミュレーションでは, NP_nT アンサンブル (Constant Normal-Pressure Ensemble) を使用する場合があります. 等温-等圧アンサンブルからの導出に従うが, 体積が一軸方向のみのスケーリングによって変化するように変更を加える. ある状態 i が存在する確率 $\mathcal{P}_i^{NP_nT}$ は, 次の式に比例する:

$$\mathcal{P}_i^{NP_nT} \propto L_{zi}^{*N} \exp\left(-\frac{U_i + PV_i}{k_B T}\right) = \exp\left(N \ln(L_{zi}^*) - \frac{U_i + PV_i}{k_B T}\right). \quad (3.14)$$

3.4.2 圧力-温度のレプリカ交換モンテカルロ法

ここでは, Okabe ら [49] によって, 等温-等圧過程に拡張されたレプリカ交換法について述べる. 等温-等圧アンサンブルのもとで圧力と温度を交換する前後の 4 つの状態を図 19 に示す. これらの確率はそれぞれ次式で与えられる:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_i(P_n, T_n, V_i, U_i) &\propto \exp\left(\frac{-U_i + P_n V_i + N \ln V_i}{k_B T_n}\right), \\ \mathcal{P}_i(P_m, T_m, V_i, U_i) &\propto \exp\left(\frac{-U_i + P_m V_i + N \ln V_i}{k_B T_m}\right), \\ \mathcal{P}_i(P_m, T_m, V_j, U_j) &\propto \exp\left(\frac{-U_j + P_m V_j + N \ln V_j}{k_B T_m}\right), \\ \mathcal{P}_i(P_n, T_n, V_j, U_j) &\propto \exp\left(\frac{-U_j + P_n V_j + N \ln V_j}{k_B T_n}\right), \end{aligned} \quad (3.15)$$

ここで, U は内部エネルギー, P は圧力, V は体積, k_B はボルツマン定数, T は温度, N は粒子数である. 上記の式を用いれば, 詳細釣り合い条件を用いて PT-REMC のマルコフ過程を次のように構築することができる:

$$\mathcal{P}_i(P_n, T_n, V_i, U_i) \mathcal{P}_j(P_m, T_m, V_j, U_j) \times W_1 = \mathcal{P}_i(P_m, T_m, V_i, U_i) \mathcal{P}_j(P_n, T_n, V_j, U_j) \times W_2. \quad (3.16)$$

ここで, W_1 と W_2 は 2 つの状態を交換する遷移行列である. 上式を変形すると次が得られる:

$$\begin{aligned}
\frac{W_2}{W_1} &= \frac{\mathcal{P}_i(P_n, T_n, V_i, U_i) \mathcal{P}_j(P_m, T_m, V_j, U_j)}{\mathcal{P}_i(P_m, T_m, V_i, U_i) \mathcal{P}_j(P_n, T_n, V_j, U_j)} \\
&= \frac{\exp\left(\frac{-U_i + P_n V_i + N \ln V_i}{k_B T_n}\right) \exp\left(\frac{-U_j + P_m V_j + N \ln V_j}{k_B T_m}\right)}{\exp\left(\frac{-U_i + P_m V_i + N \ln V_i}{k_B T_m}\right) \exp\left(\frac{-U_j + P_n V_j + N \ln V_j}{k_B T_n}\right)} \\
&= \exp\left\{-\beta_n U_i - \beta_m U_j + \beta_m U_i + \beta_n U_j \right. \\
&\quad \left. - \beta_n P_n V_i - \beta_m P_m V_j + \beta_m P_m V_i + \beta_n P_n V_j \right\} \\
&= \exp\{(\beta_m - \beta_n)(U_i - U_j) + (\beta_m P_m - \beta_n P_n)(V_i - V_j)\}.
\end{aligned} \tag{3.17}$$

ここで, $W_2/W_1 = \exp(-\Delta)$ のとき,

$$\Delta = (\beta_m - \beta_n)(U_j - U_i) + (\beta_m P_m - \beta_n P_n)(V_j - V_i), \tag{3.18}$$

である.

本研究では, MPI (Message Passing Interface) という並列計算を行うために標準化されたインターフェイスを使用する. これは, 多くのプロセッサが互いに通信を行いながら計算を進めることに適しているので, 富岳に限らずスーパーコンピュータでの実装を行う際に良い互換性を持っている. ある任意のレプリカがその隣のレプリカに温度, 圧力, エネルギー, 体積の情報を通信する際の C 言語での簡易コードを下に示す. まず, MPI では “MPI_Init” を使用して MPI 環境の初期化を行い, “MPI_Comm_rank” を用いて, 各プロセスに対して “myid” と呼ばれる ID を取得することができる. そして, “MPI_Comm_size” を使って, 全プロセスの数を取得する.

```

1 // Libraries required
2 #include "mpi.h"
3 ...
4
5 // Main program
6 int main(int argc, char* argv[]) {
7     int numprocs, myid
8     // Initialize MPI and obtain the process information
9     MPI_Init(&argc, &argv);
10    MPI_Comm_rank(MPI_COMM_WORLD, &myid);
11    MPI_Comm_size(MPI_COMM_WORLD, &numprocs);
12
13    // Execute MCMC with different parameter values for each myid
14    ...
15    // Replica exchange
16    if (myid % 2 == 0) { // For exchanges in one dimension with odd and even numbers
17        // Send energy and other variables to the next process
18        MPI_Send(&energy, 1, MPI_DOUBLE, myid + 1, 0, MPI_COMM_WORLD);
19        MPI_Send(&temperature, 1, MPI_DOUBLE, myid + 1, 0, MPI_COMM_WORLD);
20        MPI_Send(&pressure, 1, MPI_DOUBLE, myid + 1, 0, MPI_COMM_WORLD);
21        MPI_Send(&volume, 1, MPI_DOUBLE, myid + 1, 0, MPI_COMM_WORLD);
22    } else {
23        // Receive energy and other variables from previous process
24        MPI_Recv(&energy_exchange, 1, MPI_DOUBLE, myid - 1, 0, MPI_COMM_WORLD,
25                MPI_STATUS_IGNORE);
26        MPI_Recv(&temperature_exchange, 1, MPI_DOUBLE, myid - 1, 0, MPI_COMM_WORLD,
27                MPI_STATUS_IGNORE);
28        MPI_Recv(&pressure_exchange, 1, MPI_DOUBLE, myid - 1, 0, MPI_COMM_WORLD,
29                MPI_STATUS_IGNORE);
30    }
31}

```

```

27     MPI_Recv(&volume_exchange, 1, MPI_DOUBLE, myid - 1, 0, MPI_COMM_WORLD,
28             MPI_STATUS_IGNORE);
29
30     // Synchronise all processes here
31     MPI_Barrier(MPI_COMM_WORLD);
32     ...
33     // Calculate exchange probabilities and receive exchange results
34     ...
35     // Closing of MPI and termination of the program
36     MPI_Finalize();
37     return 0;
38 }

```

3.5 ハミルトニアンレプリカ交換モンテカルロ法

ハミルトニアンレプリカ交換モンテカルロ法 (H-REMC) は、異なる温度を持つレプリカを交換する通常のレプリカ交換法とは異なり、異なるハミルトニアンやエネルギー関数を持つレプリカの交換を考えたものである [11, 13]. 例えば LJ ポテンシャルの引力相互作用を弱めたい場合などにおいては、通常の温度や圧力を交換するレプリカ交換法より、こちらを使用することとなる. この場合、各レプリカ m が位置 $\mathbf{x}$ でハミルトニアン $E_m(\mathbf{x})$ を持つボルツマン分布は次のように表される:

$$\mathcal{P}_m(\mathbf{x}) = \frac{\exp(-\beta E_m(\mathbf{x}))}{Z_m} \quad (3.19)$$

ここで、 β は逆温度、 Z_m はレプリカ m の分配関数である. 詳細釣り合いの式より、遷移確率は

$$\frac{W(\mathbf{x}, E_m; \mathbf{x}', E_n)}{W(\mathbf{x}', E_m; \mathbf{x}, E_n)} = \exp(-\Delta), \quad (3.20)$$

が得られる. ここで、

$$\Delta \equiv \beta [\{E_m(\mathbf{x}') + E_n(\mathbf{x})\} - \{E_m(\mathbf{x}) + E_n(\mathbf{x}')\}] \quad (3.21)$$

となる. 統計集団の確率は $\beta E(\mathbf{x})$ の比にのみ依存するため、温度を 2 倍にすることはエネルギーを半分にすることと同等である. ポテンシャルエネルギーをスケーリングする利点は、以下の点で説明できる [50]:

ハミルトニアンレプリカ交換モンテカルロ法と温度レプリカ交換モンテカルロ法の比較

1. エネルギーの性質 (示量性): エネルギーは系のサイズ (分子の体積や粒子数など) に応じて広がるため、系内の特定の部分や相互作用を選択的に調整することができる. たとえば、特定の分子間のエネルギーを強化や減少させることで、エネルギーバリアを効果的に越えられる.
2. 温度の性質 (示強性): システム全体に均一に影響を与える一様な量であるため、特定の部分を選択的に制御することはできない.

本質的に、ハミルトニアンレプリカ交換法は、実際には温度レプリカ交換法を一般化したものであると考えることができる. なぜなら、複数のレプリカ m 間で異なるハミルトニアン $E_m(\mathbf{x})$ の交換を行うためである. これには、ポテンシャルエネルギーのスケーリングや他のエネルギーパラメータの変更が含まれ、温度変化もハミルトニアンの一種の変形とみなすことができる. したがって、ハミルトニアンレプリカ交換法の一部のケースとして温度レプリカ交換を扱うことが可能である. 一般的にハミルトニアンレプリカ交換法の適用範囲は温度レプリカ交換法より広いとされている [51–54].

3.6 重み付きヒストグラム解析法

異なる温度でレプリカ交換モンテカルロ法を用いて得られたデータから、重み付きヒストグラム解析法 (Weighted Histogram Analysis Method, WHAM) [55–58] を使用して自由エネルギーランドスケープを推定することが可能となる。

一定の圧力および一定の温度のアンサンブルにおける E - V 空間の確率分布 $P(E, V; T, P)$ は次のように与えられる：

$$P(E, V) = \frac{1}{Z(T, P)} n(E, V) e^{-\beta(E+PV)}. \quad (3.22)$$

ここで、 $n(E, V)$ は E - V 空間における状態密度を表し、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ である。分配関数 $Z(T, P)$ は次のように与えられる：

$$Z(T, P) = \iint n(E, V) e^{-\beta(E+PV)} dE dV. \quad (3.23)$$

状態密度 $n(E, V)$ と分配関数 $Z(T, P)$ を用いると、任意の物理量 X のアンサンブル平均は次のようにして表される：

$$\langle X \rangle_{T, P} = \frac{1}{Z(T, P)} \iint X(E, V) n(E, V) e^{-\beta(E+PV)} dE dV. \quad (3.24)$$

状態密度 $n(E, V)$ を計算するために、レプリカ交換モンテカルロ法で与えられた T - P 条件下での E - V 空間における正確なヒストグラム $H(E, V; T, P)$ を記録する。得られたヒストグラムデータ $H(E, V; T, P)$ と、 E - V 空間上のヒストグラムの合計 $h(T, P) = \sum_{E, V} H(E, V; T, P)$ を用いることで、 T - P 条件下で次の2つの式を繰り返して $n(E, V)$ を次式のように計算することが可能となる：

$$n(E, V) = \frac{\sum_{T, P} H(E, V; T, P)}{\sum_{T, P} h(T, P) e^{-\beta(E+PV) + G(T, P)}}, \quad (3.25)$$

$$e^{-G(T, P)} = \sum_{E, V} n(E, V) e^{-\beta(E+PV)}. \quad (3.26)$$

ここで、 $G(T, P)$ はギブズ自由エネルギーである。指定された T - P 条件下での自由エネルギー表面 $g(E, V; T, P)/k_B T$ は次式によって計算することができる：

$$\frac{g(E, V; T, P)}{k_B T} = -\ln n(E, V) e^{-\beta(E+PV)}. \quad (3.27)$$

第 4 章

相転移と分子間相互作用

本章を執筆するにあたり，文献 [59,60] を参考にした．

4.1 相転移現象の概要

最も身近な相転移現象として，水の温度を 0°C から 100°C に変化させた際の状態変化が挙げられる．温度や圧力を変化させた時に，固相，液相，気相といった異なる相 (Phase) の間に遷移する現象が相転移 (Phase Transition) である．これらを物質の三態と呼び，温度と圧力の二次元空間で物質の状態を網羅的に示した図を，物質の相図 (Phase Diagram) という．典型的な物質の三態を示す相図を図 20 に示す．まず，開放形における液体を熱した場合を考える．液体と気体が気液平衡の状態にあるときの蒸気圧が外圧と等しくなる時の温度を沸騰温度という．外圧が 1 atm の場合の沸騰温度は通常沸点と呼ばれる．次に，体積固定の密閉系における液体を熱した場合を考える．気体の密度が上がり，やがて液体の密度と等しくなる．このとき，液体と気体を隔てている界面が消失する．この温度を臨界温度，臨界温度での蒸気圧を臨界圧力と呼び，相図上では臨界点と称されている．臨界温度以上では，加圧しても液相は出現せず，高密度の気体のような状態である超臨界流体になる．ある圧力において液体と固体が固液平衡の状態にあるときの温度を凝固温度もしくは融解温度といい，外圧が 1 atm の場合の凝固温度を通常凝固点と呼ぶ．三態が平衡状態で共存する条件が三重点であり，液体が存在しうる最低温度を，臨界点は液体が存在しうる最高温度を示す．

4.2 相転移の種類

相転移を扱う場合，自由エネルギー (Free Energy) という概念が平衡条件を表す重要な指標となる．ヘルムホルツの自由エネルギー (Helmholtz Free-Energy) F は等温-等積の条件に適用され，

$$F = U - TS \quad (4.1)$$

で与えられる． U は系の内部エネルギー， S は系のエントロピーである．温度と体積が一定の条件下では， F が最小となる状態が熱平衡状態となる．一方，ギブスの自由エネルギー (Gibbs Free-Energy) G は等温-等圧の条件に適用され，

$$G = F + PV = U - TS + PV \quad (4.2)$$

で与えられる．温度と圧力が一定の条件下では， G が最小となる状態が熱力学平衡状態となる．言い換えると，物質は，ギブスの自由エネルギーが最小の相へと自発的に変化する傾向を持つ．ある温度や圧力といった外部パラメータを境に，自由エネルギーに関する n 次微分に不連続性が生じた際に，それは n 次相転移が生じた，と同様のことである．この相転移が生じる温度を転移温度といい，相転移点や転移点などと示す．例えば，水の凝固や融解，蒸発はギブスの自由エネルギーの一次微分に不連続性が見られるので一次相転移である．な

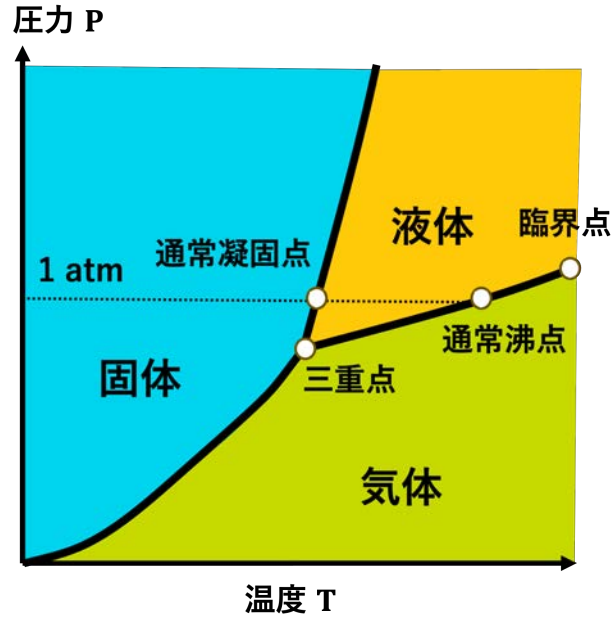


図 20 典型的な物質の三態を示す相図. 液体と気体の相境界線の端は臨界点である. 三重点では, 固体, 液体, 気体が平衡に存在する. 通常凝固点は, 圧力が 1 atm で液体が凝固するときの温度, 通常沸点は, 圧力が 1 atm で液体が融解する温度と示す.

お, ギブスの自由エネルギーの一次微分は次に示すように体積やエントロピーである:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} &= -S(T, P, N) \\ \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} &= V(T, P, N). \end{aligned} \quad (4.3)$$

ここで, N は粒子数, P は圧力, T は温度である. 相転移に伴う潜熱を L とすると, クラペイロン・クラウジウスの式より, 一次相転移の温度圧力依存性に関しては,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (4.4)$$

が成立する. 潜熱とは, 相転移の際に物質が吸収または放出する熱エネルギーのことを指す. 例えば, 氷から液体に変化するとき, 温度は 0 度に留まっているにもかかわらず, 氷が溶けるためにはエネルギーを吸収している. 二次相転移の場合は, エンタルピーや体積は連続の値を取る一方で, 定圧熱容量 C_p が不連続となる. エーレンフェストの式 (Ehrenfest Equation) を用いると,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta C_p}{TV\Delta\alpha} \quad (4.5)$$

と示せる [61]. ここで, $\frac{dP}{dT}$ は臨界温度 T に対する圧力 P の変化率, つまり相転移曲線の傾きを表し, ΔC_p は二次相転移において各相の定圧熱容量 C_p の変化量を意味する. α は体積熱膨張率なので, $\Delta\alpha$ は相 1 と相 2 での体積熱膨張率の変化量である. 体積熱膨張率 α は以下のように定義される:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (4.6)$$

よって, $\Delta\alpha$ は次のように表される:

$$\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1. \quad (4.7)$$

相転移現象を理解する上で重要な概念の一つに相関距離 (Correlation Length) がある。相関距離とは、系内で局所的な状態や変化が他の部分にどの程度影響を及ぼすかを示す尺度である。磁性体の例では、ある地点でのスピンの向きが反対になると、その変化が伝播し他のスピンの影響を与えるが、この時の影響の範囲が広いほど相関距離は大きい。二次相転移点近傍では、相関距離は急激に大きくなる。例えば、水が氷になる瞬間や磁性体が強磁性体になる瞬間では、相関距離は無限に近づく。この現象は臨界現象と呼ぶ。一般的に、エネルギーや磁化などといった物理量の揺らぎの相関 $C(r)$ は、 r を二点間の距離、 ξ を相関距離とすると、

$$C(r) \approx \exp(-r/\xi) \quad (4.8)$$

と表せ、指数関数的に減衰する。さらに、相転移点においては、自己相関時間 τ が相関距離の z 乗で増大する。すなわち、相関距離 ξ と動的臨界指数 z を用いると、

$$\tau \propto \xi^z \quad (4.9)$$

という関係が成り立つ。ここで、自己相関時間 τ はシステムが状態をどれだけ早く変化させるかを表す時間尺度であり、 z は物質固有の動的臨界指数である。これにより、相転移点近傍でのダイナミクスがいかに遅くなるかが示される。一次転移の相転移点近傍において相関距離は有限であり、臨界点特有の無限に発散する相関距離が見られない。一方で、二次転移では、臨界点近傍で系の相関距離 ξ が無限に発散する。二次転移における相関距離 ξ は、

$$\xi \propto |T - T_c|^{-\nu} \quad (4.10)$$

と表される。ここで、 T は温度、 T_c は臨界温度、 ν は相転移に特有の臨界指数である。二次転移点近傍では他の物理量も臨界指数を持って振る舞う。

4.3 液晶の相転移

液晶とは、液体のような流動性を持ちながらも結晶であることから、英語では “Liquid Crystal” と名付けられる。結晶は座標系で記述することができ、分子を構成する各原子はそれぞれ特定の位置にある。結晶の構造は、プリミティブセルという小さな単位セルが 3 次元的に周期的に繰り返される。この規則性が長い距離にわたって続くため、その構造は座標系で記述することができる。一方で、液晶は結晶と液体の双方の特性を併せ持つユニークな相である。液晶相は短距離の配向の規則性を持つが、長い距離にわたる周期的な規則性がないことから、座標系で記述することが難しい。液体は完全に無秩序な系であり、物性は等方的、すなわち方向性に依存しないのに対し、液晶相は流動性の観点からは液体と同じ性質を持つが、対称性の観点からは液体と異なり、全対称ではない。これは液晶分子が棒状の形をしていることから、180 度回転対称であるが、90 度回転対称ではないためである。

非常に多くの化学化合物が、1 つまたは複数の液晶相を示すことが知られている。化学組成に大きな違いがあるにもかかわらず、これらの分子には化学的・物理的特性においていくつかの共通点がある。また、液晶相には温度依存性のものと濃度依存性のものに分けられる。現在ディスプレイ等に利用されている液晶は温度を変化させることによって相転移を起こすサーモトロピック (温度相転移型) 液晶と呼ばれる。サーモトロピック液晶には、円盤状分子と棒状分子の 2 種類が存在する。ディスコティック分子は、隣接する芳香環のコアからなる平らな円盤状の分子であり、これにより 2 次元の柱状秩序が可能になる。棒状分子は細長い異方的な形状を持ち、特定の空間方向に沿って優先的に配列することができる。そのほかに、他の液体との混合によって相転移を起こすリオトロピックまたはライオトロピック (濃度転移型) 液晶もある。タバコモザイクウイルス (Tobacco Mosaic Virus) やポリマーなどのコロイド溶液にも液晶的挙動が見られる。本研究では、サーモトロピック液晶に限定する。

液晶相を形成する分子には、ある種の構造的特徴がしばしば見られる [62] :

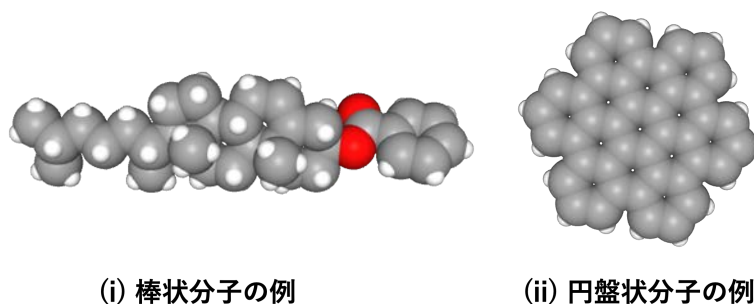


図 21 液晶相を示す分子構造の例：(i) 棒状分子である Cholesteryl Benzoate の分子構造と (ii) 円盤状分子である Hexabenzocoronene の分子構造

液晶相を形成する分子の条件

1. 分子が細長い、もしくはディスク状の形状を持つ。ベンゼン環のように、分子が平らな部分を持つ。
2. 二重結合を含む硬い骨格が分子の長軸を決める。
3. 分子内に強い双極子や分極しやすい基が存在する。
4. 分子の両端に結合している基は重要ではない。

以上で示した特徴を持ち、液晶相を示す棒状分子の代表例の一つである、Cholesteryl Benzoate の分子構造と、円盤状分子の代表例の一つである、Hexabenzocoronene の分子構造をそれぞれ図 21 に示す。

液晶相はそれぞれの分子配列の状態により、Isotropic 相、Nematic 相、Smectic 相に分類される。液晶物質の相転移挙動は、その分子構造に大きく依存する。5CB (4-cyano-4'-pentylbiphenyl) および 8CB (4-cyano-4'-octylbiphenyl) は、その代表的な例である。5CB モデルにおいては、液晶相の転移が比較的シンプルであり、温度の低下に伴って Isotropic 相から Nematic 相を経て直接 Solid 相（固体相）に転移する。一方、8CB モデルでは、より複雑な相転移挙動が観察される。8CB は長鎖アルキル基を持つため、追加の相（Smectic 相）が存在する。温度の低下に伴う相転移過程において、まず Isotropic 相から Nematic 相に転移し、続いて Smectic 相に移行する。さらに温度が低下すると、この層状構造が維持されたまま、Solid 相へと転移する。本研究でも用いる Yukawa ポテンシャルは、液晶相の代表例である Isotropic 相、Nematic 相、Smectic 相をすべて再現し、Hess-Su ポテンシャルは Isotropic 相、Nematic 相、から直接 Solid 相へ転移する。また、液晶の配向の秩序の大きさを表すために導入される量が配向秩序度 S_2 である。配向秩序度 S_2 は式で表される。

$$S_2 = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) d\Omega \quad (4.11)$$

ここで、山かっこ $\langle \rangle$ は熱平均、 $P_2(\cos \theta)$ は 2 次のルジャンドル多項式を示す。 $f(\theta)$ は分布関数であり、積分はすべての立体角 Ω に関してとる。

4.3.1 Isotropic 相

Isotropic 相 (液体相) とは、物質が等方的な状態を示す相である。ここで「等方的」とは、物質の物理的性質が任意の方向において同一であることを意味する。言い換えると、すべての液晶分子がランダムな位置と方向を保っている状態である。この状態では、広範囲の配向秩序や位置秩序が存在せず、低い圧力下や高い温度下で形成される。図 22 では、分子は方向別に色分けされており、図 22(A) の Isotropic 相では分子が様々な方向を指していることが示されている。Isotropic 相のように配向が完全にランダムであるとき、 $S_2 = 0$ である。

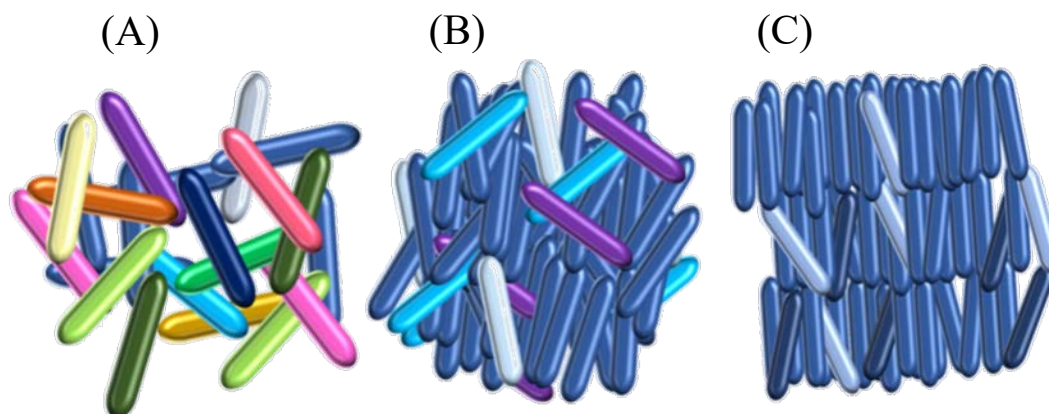


図 22 代表的な液晶相 (A) Isotropic 相 (B) Nematic 相 (C) Smectic 相

4.3.2 Nematic 相

次に、Nematic 相とは、液晶の中で最も研究されている相の一つであり、実験でも広く使用されている相である。液晶ディスプレイでは、Nematic 相に電場をかけることで、透過光の量を制御している。図 22(B) で示すように、Nematic 相では分子の重心の位置に秩序がないが、ある単位ベクトル $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ に沿って一定の方向に並ぶ。この方向をディレクター (Director) と呼ぶ。分子の位置はランダムであるが、配向は整っている。局所的に選好される方向は、物質中で変化することがあるが、平衡状態におけるネマチック相では変化しない。ディレクター場は歪みが生じやすく、磁場や電場、または適切に準備された表面によって特定の方向に整列させることができる。一般に、 $0 < S < 0.8$ の場合は Nematic 相として分類されており、同じ Nematic 相の中でも、値に応じて秩序の大きさが変化する。

4.3.3 Smectic 相

「スメクチック」という言葉は、ギリシャ語で「石鹸」を意味する言葉に由来する。この一見あいまいな語源は、実際にはスメクチック液晶の一種である滑りやすい物質が、ソーブディッシュの底によく見られることによって説明される。図 22(C) の Smectic 相では分子が一定方向に並び、かつ整然とした層状の構造をとる。このとき、層内で分子が自由に動くことができることが、固体との違いである。多くの化合物が 2 種類以上の Smectic 相を形成することが観察されている。12 種類ものバリエーションが同定されているが、ここでは代表的な相について述べる。Smectic A 相では、ディレクタは Smectic 面に対して垂直であり、層内に特定の位置秩序はない。同様に、Smectic B 相では、Smectic 面に対して垂直な方向にディレクタが配向しているが、分子は層内で六角形のネットワーク状に配列している。Smectic C 相では、分子は Smectic A 相と同様に配置されるが、ディレクタは Smectic 面に対して一定の傾斜角を持つ。Smectic 相のようにすべての分子が同一方向に沿っているとき、式 (4.11) における $\theta = 0$ なので、 $S_2 = 1$ である。

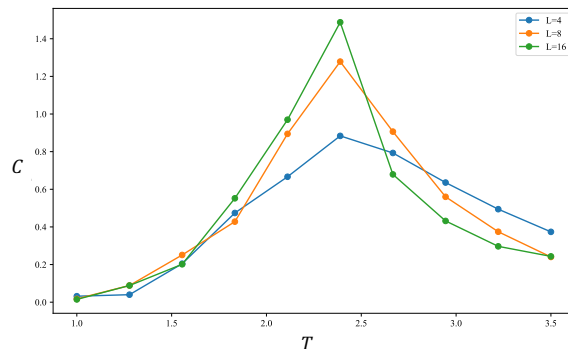


図 23 10,000 MC ステップ後における，系のサイズ L が 4, 8, 16 のときの二次元イジングモデルにおける比熱の温度依存性.

4.4 有限サイズ効果

ここで，次のハミルトニアンで示される簡易的な二次元イジングモデルを考える：

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j. \quad (4.12)$$

ここで， H はシステムのエネルギ， J はスピン間の結合定数， S_i はサイト i に位置するスピンの状態を表す．この式は，隣接しているスピンが同じ方向を向いている際にエネルギーが小さくなる．MCMC を実行した後の，二次元イジングモデルの比熱の温度依存性について，図 23 に示す． L は格子サイズを示しており， L に依存して，転移温度における比熱のピークの値が変化することがわかる． L が大きいほど鋭いピークを示しており，これは，系が大きくなればなるほど，いずれは無限大極限で発散することを示唆している．一方で，系が小さいと，図 24 からわかるように，相転移は見られない．これを，一般に有限サイズ効果 (Finite-Size Effect) という．シミュレーションでは無限のサイズは扱えず，必ず任意の有限のスケールでのシミュレーションと解析となる．そのため，得られた有限のサイズの結果から，無限大極限での性質をうまく予想することが重要となる．

4.5 分子間相互作用

分子シミュレーションでは，これまでに多くのポテンシャル関数が提案されている．アルカリ金属塩，アルカリ土類金属塩，炭化水素系分子，タンパク質，核酸，半導体，金属，などといった様々な物質にそれぞれの相互作用ポテンシャルが存在し，より実験での結果に近くなるような相互作用ポテンシャルは現代でも研究され続けており，増え続けている．ポテンシャル関数の精度が高ければ高いほど，より少ない誤差内で実験を再現することが可能となり，ナノ構造の予測などにも期待される．これは，特に空間的制約がある場合に分子形状が微小に変化することでどのように分子集合のふるまいが変化するかを理解することにつながる．相互作用はまず大きく古典的なものと電子論的なものに分類ができる．原子間相互作用は一般的に二つの原子の位置座標に依存したペアポテンシャルを用いることが多く，そのほかに幾つかタイプが存在する [63]．

分子間相互作用は，分子を一つの結合原子として扱い，その結合原子間に働く力を計算する．高分子を扱うときは，個々の原子間結合ではなく分子鎖としての挙動を観察することが多いので，基本的には分子内の結合は切れないという前提に従って計算を進める．よって，全体のエネルギーは分子内相互作用と分子間相互作用の和として考える．分子内相互作用とは化学結合のエネルギー，分子間相互作用とはファンデルワールス相互作用やクーロン相互作用などを指す．分子の形状には棒状のものから平板状や球状といった様々なものがあり，本研究の液晶モデルもこれに属する．例として，分子動力学専用のソフトウェア AMBER で提供されて

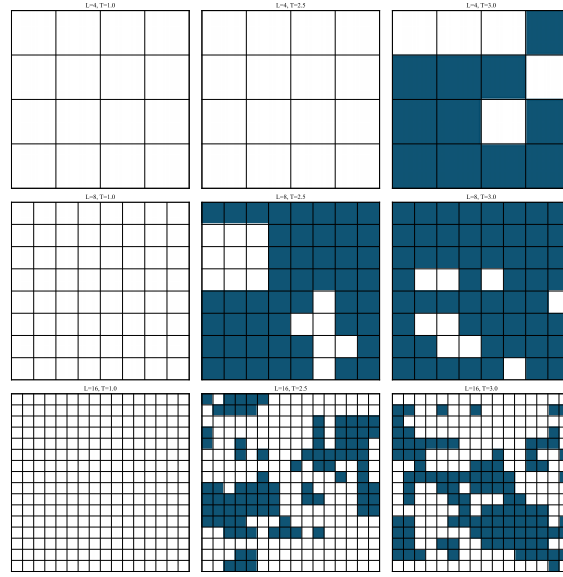


図 24 上から, 10,000 MC ステップ後における, 系のサイズ L が 4, 8, 16 のときの二次元イジングモデルの配向をグリッドで示したもの. 温度は左から, $T = 1.0$, $T = 2.5$ (転移温度近傍), そして $T = 3.0$ の場合である.

いるアンバーフォースフィールド (Amber Force-Field) では分子内相互作用 E は式 4.13 のように関数が設計されている.

$$E = E_{bonds} + E_{angles} + E_{dihedrals} + E_{vdWaals} + E_{coulomb} \quad (4.13)$$

E_{bonds} は結合長ポテンシャル, E_{angles} は結合角ポテンシャル, $E_{dihedrals}$ は二面角 (二つの平面がなす角度) ポテンシャル, $E_{vdWaals}$ ファンデルワール力, $E_{coulomb}$ はクーロン力を表している.

4.5.1 Lennard-Jones ポテンシャル

Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルは経験的なモデルの一つであり, 二つの原子の原子間距離の関数として一般系は式 4.14 のように定義される:

$$U(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^p - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^q \right\}. \quad (4.14)$$

ここで, r は原子間距離, ε と σ はフィッティングパラメータと呼ばれ, 材料によって異なる. 斥力項の次数 p と引力項の次数 q を決めることで LJ ポテンシャルが一意に決まる. 特に, $p = 12$, $q = 6$ としたものを (6, 12) LJ ポテンシャルと呼び, 代表例である.

$$U(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (4.15)$$

σ は距離の次元を持ち, $r = \sigma$ のときにポテンシャルエネルギーが 0 になることから, σ を衝突直径と呼ぶことがある. また ε はエネルギーの次元を持ち, ポテンシャルの深さを表す. 式 4.15 がそのまま使える物質は基本的に希ガス原子の固体と液体に限定されるが, ほかの物質でもクーロン力などほかの力と組み合わせることで使うことができる. CCl_4 , CH_4 , N_2 , CO_2 のような分子も主に分散力と斥力があることから LJ ポテンシャルが用いられる. 応用として, 異なる原子の混合系を扱うとき, 混合系ごとにパラメータを決定せずに, 式 4.16, 4.17 で示すようなロレンツ-ベルテロ (Lorentz-Berthelot) のパラメータの組み合わせ法則を用いることが多い.

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2 \quad (4.16)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj})^{0.5} \quad (4.17)$$

通常は物理量を無次元化することが多く、実単位系よりも換算単位で扱う。具体的に、LJ ポテンシャルの場合は、表 2 で示すような無次元化が行われる。

表 2 LJ ポテンシャル系の単位系と、アルゴン換算の値 [63]

物理量	単位	アルゴンの値
長さ	σ	$0.34 \times 10^{-9} \text{ m}$
エネルギー	ε	$120k_B = 1.66 \times 10^{-21} \text{ J}$
質量	m	$6.6 \times 10^{-26} \text{ kg}$
温度	ε/k_B	120 K
圧力	ε/σ^3	$42 \times 10^6 \text{ Pa}$

4.5.2 Hess–Su ポテンシャル

二つの分子の重心位置が $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ にあり、方向がそれぞれ $\mathbf{u}_1$, $\mathbf{u}_2$ を向いているとする。

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \quad (4.18)$$

が成り立ち、ここで $r = |\mathbf{r}|$ はベクトル $\mathbf{r}$ の大きさ（ノルム）を表す。また、 $\hat{\mathbf{r}}$ は $\mathbf{r}$ の単位ベクトルである。この時二つの分子の相互作用エネルギー $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ は

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \{1 + \Psi(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)\} \right] \quad (4.19)$$

と表される。 $(\sigma/r)^{12}$ の項は斥力項（エネルギーがプラス）であり、 $(\sigma/r)^6$ の項は引力項（エネルギーがマイナス）である。 ε はポテンシャルの谷の深さ（結合エネルギー）であり、 σ は平衡原子間距離に関するポテンシャルパラメータである [40]。 ε と σ は材料によって異なるポテンシャルパラメータである。 $\Psi(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ は分子配向に応じて変化する関数であり、

$$\Psi(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = 5\varepsilon_1 P_2(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) + 5\varepsilon_2 [P_2(\mathbf{u}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}) + P_2(\mathbf{u}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})] \quad (4.20)$$

と表される。この分子モデルの実際の形状を定義する異方性係数は、それぞれ ε_1 および ε_2 に対応する。特に、図 25(上) で示すように、 $\varepsilon_1 = 0.04$ で異方性項 ε_2 が負の場合、分子は棒状に振る舞い、図 25(下) で示すように、 ε_2 が正の場合、棒状に振る舞う。図 25(中) に示すように、 $\varepsilon_2 = 0$ の場合、このような分子は必ずしも標準的な LJ ポテンシャルと同じように振る舞わないが、end-end および side-side 相互作用が同じポテンシャルエネルギーを持つため、おおそ球状の分子として振る舞うことができる。 P_2 は二次のルジャンドル多項式であり、

$$P_2(x) = \frac{(3x^2 - 1)}{2} \quad (4.21)$$

と示される [64]。あらゆる可能な配向に対して、 $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = 0$ のとき、 r/σ の値が最小値 (D) および最大値 (L) を取ることを利用すると、このモデルが再現しようとしている液晶の直径 D および長さ L から、アスペクト比 L/D を計算することができる。本研究で使用する ε_2 の値と液晶分子の実際のシミュレーションによるアスペクト比の比較を表 3 に示す。

4.5.3 Yukawa ポテンシャル

N 個の分子からなる液晶が、以下のような一対の加法的ポテンシャルを介して相互作用していると考える。全ポテンシャルエネルギーは次のように表される。今、二つの分子の重心位置がそれぞれ $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ にあり、方

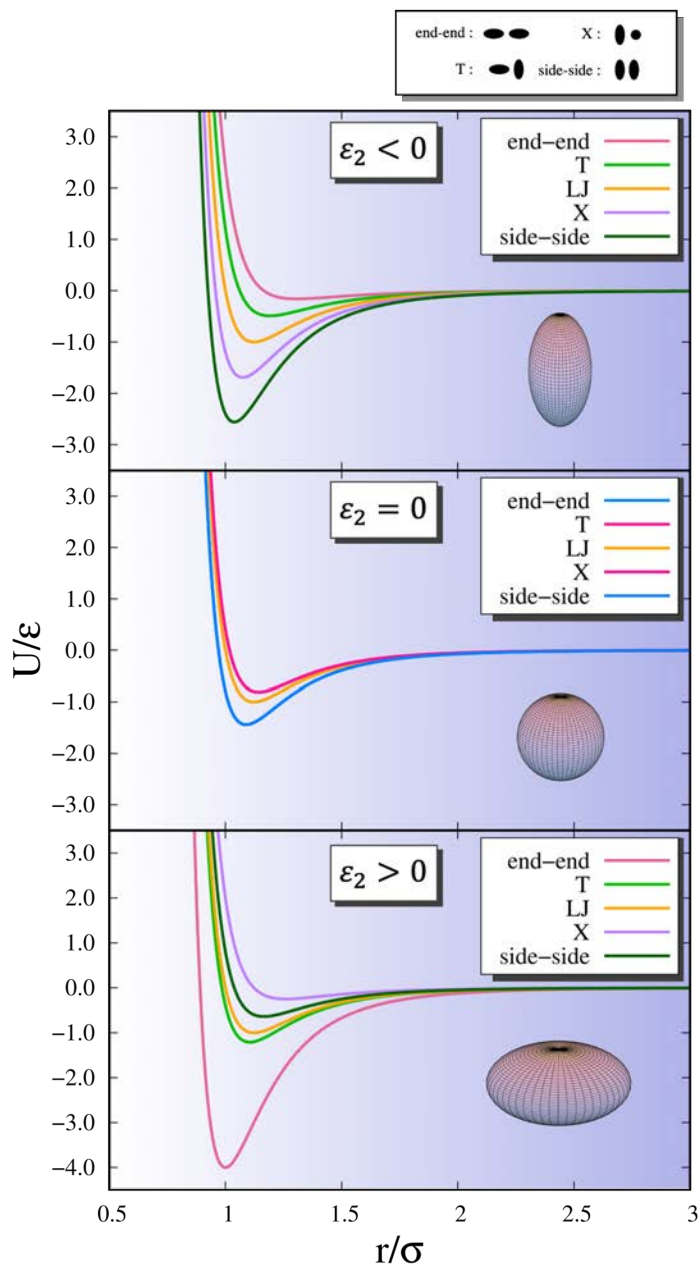


図 25 四つの配置タイプにおける Hess-Su ポテンシャルと LJ ポテンシャルについて, $\epsilon_1 = 0.04$ および異なる ϵ_2 の条件下でのエネルギー関数. $\epsilon_2 < 0$ (上), $\epsilon_2 = 0$ (中), および $\epsilon_2 > 0$ (下) である. 二つの分子の配置は四つのシナリオに分けられる. 分子の長軸が互いに向き合う配置を side-side, 長軸が平行で隣接している配置を end-end, および分子が直交している場合を X または T とする.

表3 Hess-Su ポテンシャルにおいて、 ε_1 を 0.04 に固定した場合の ε_2 の値と、対応する液晶分子のアスペクト比を示す。本研究の第7章で用いる基準系は太字で示されている。

ε_1	ε_2	Aspect Ratio
0.04	-0.098	1.405
0.04	-0.096	1.383
0.04	-0.094	1.364
0.04	-0.092	1.345
0.04	-0.090	1.329
0.04	-0.088	1.313
0.04	-0.086	1.299
0.04	-0.084	1.285
0.04	-0.082	1.272
0.04	-0.080	1.259
0.04	-0.077	1.243
0.04	-0.074	1.227
0.04	-0.071	1.212
0.04	-0.068	1.198
0.04	-0.065	1.185
0.04	-0.062	1.173
0.04	-0.059	1.161
0.04	-0.056	1.150
0.04	-0.053	1.139

向がそれぞれ $\mathbf{u}_1$, $\mathbf{u}_2$ を向いているとする。このとき、

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \quad (4.22)$$

が成り立ち、ここで $r = |\mathbf{r}|$ はベクトル $\mathbf{r}$ の大きさ（ノルム）を表す。また、 $\hat{\mathbf{r}}$ は $\mathbf{r}$ の単位ベクトルである。この時二つの分子の相互作用エネルギー $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ は

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = 4\varepsilon \left[a_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{10} - a_2 \left(\frac{\exp(-\lambda r)}{r} \right) \{1 + \Psi(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)\} \right] \quad (4.23)$$

と表される。このとき、

$$a_1 = \frac{1}{10} \frac{1 + \lambda\sigma}{9 - \lambda\sigma}, \quad (4.24)$$

$$a_2 = \frac{\sigma \exp(\lambda\sigma)}{9 - \lambda\sigma} \quad (4.25)$$

である。 ε と σ は材料によって異なるポテンシャルパラメータである。 $\Psi(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ は分子配向に応じて変化する関数であり、

$$\Psi(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = \varepsilon_1 P_2(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) + \varepsilon_2 [P_2(\mathbf{u}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}) + P_2(\mathbf{u}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})] \quad (4.26)$$

と表される。 ε_1 , ε_2 はそれぞれの項の強さを特徴付けるカップリング定数である。 $\varepsilon_2 = 0$ のとき球体, $\varepsilon_2 < 0$ のとき楕円体, $\varepsilon_2 > 0$ のとき扁平体をとる [65]。本研究では $\varepsilon_1 = 2.0$, $\varepsilon_2 = -4.0$, $\lambda\sigma = 3.0$ で計算が進められた。なお、 λ はポテンシャルが空間的にどのくらい速く減衰するかを決定するパラメータである。 P_2 は二次のルジャンドル多項式であり、

$$P_2(x) = \frac{(3x^2 - 1)}{2} \quad (4.27)$$

と示される。Yukawa ポテンシャルは液晶特有の相を全て再現することが可能であり，かつ粗視化モデルであることから計算コストが低いことが利点として挙げられる．他にも液晶の挙動を模擬したモデルはいくつか提唱されている [27, 28] が，シミュレーションで現れる相が限定的であったり，計算コストが高いといった問題がある．

4.6 各物理量の定義

本研究では M. P. Allen and D. J. Tildesley, “Computer Simulation of Liquids” の Appendix B [66] に従って無次元量を取扱う．無次元化された物理量は右上に * をつけて表し，表 4 に示す．始めに LJ ポテンシャルの長さのパラメータである σ [Å] とエネルギーのパラメータである ε [kJ/mol] と粒子の質量 m [g/mol] を決め，これらの値とボルツマン定数 k_B [kJ/(mol · K)] を用いて他のパラメータを無次元化する．

表 4 本研究で用いる無次元量

物理量	記号	無次元化の仕方
密度	ρ^*	$\rho\sigma^3$
温度	T^*	$k_B T/\varepsilon$
逆温度	β^*	$\varepsilon/k_B T$
エネルギー	E^*	E/ε
圧力	P^*	$P\sigma^3/\varepsilon$
体積	V^*	V/σ^3

なお，これらの物理量に基づいて定圧比熱 c_p^* の計算も行った．エントロピー h^* を

$$h^* = (E^* + P^*V^*)/N \quad (4.28)$$

とすると，定圧比熱 c_p^* は式 4.29 のように求められる．なお N は系の粒子数である．

$$c_p^* = N \frac{\langle h^{*2} \rangle - \langle h^* \rangle^2}{T^{*2}}, \quad (4.29)$$

第 5 章

本研究で用いるレプリカ交換モンテカルロ法の最適化のアプローチ

レプリカ交換モンテカルロ法における交換間隔の最適化を目的として、本研究では進化戦略アルゴリズムを導入する。交換軸が一次元のケースにおいては、評価関数は単純な凸関数で表現することが可能であり、そのため進化戦略アルゴリズムの適用が必ずしも必要とされない場合がある。しかし、交換の次元が二次元に拡張される場合や、ハミルトニアンレプリカ交換法を用いて分子の異方性を交換パラメータとして扱う場合、評価関数がより複雑になることが予想される。こうした高次元かつ複雑な評価関数に対して、進化戦略アルゴリズムは効果的な最適化手法として機能する。

5.1 進化的アルゴリズム

進化的アルゴリズム (Evolutionary Algorithm, EA) は、生物の集団遺伝と進化のメカニズムを工学的に模倣して最適解を探索するための探索アルゴリズムである。進化的アルゴリズムの中には、遺伝的アルゴリズム (Genetic Algorithm, GA) [67], 遺伝的プログラミング (Genetic Programming, GP) [68], 進化戦略 (Evolution Strategy, ES) [69], 進化的プログラミング (Evolutionary Programming, EP) [70] が挙げられる。

このように進化的アルゴリズムの中には数々のアルゴリズムが提案されているが、これらの基本的操作には共通して次が挙げられる。

1. 初期集団の決定：要素が微妙に異なるさまざまな個体を発生させ、並列的な処理の準備を行う。個体の数は少なすぎるとは並列的な処理のメリットが発揮されず、多すぎるとは計算量が大きくなってしまいますのでトライアルアンドエラーで決定する。

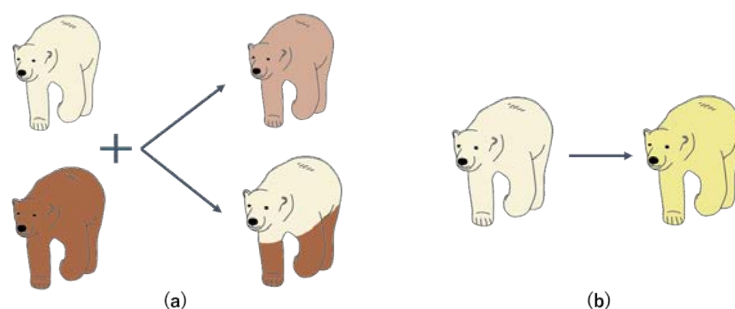


図 26 (a) 個体を二つ選択して交叉 (Crossover) を行う例と (b) 個体を一つ選択して突然変異 (Mutation) を行う例

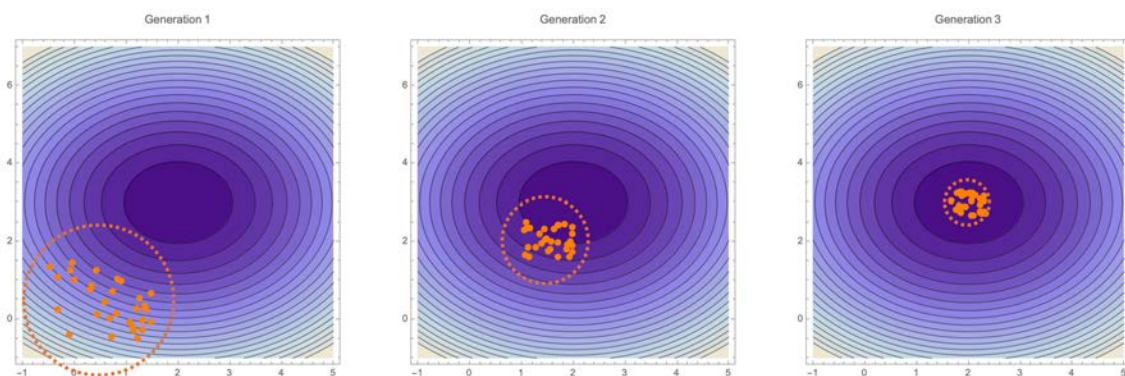


図 27 進化戦略による解の収束過程の概略図. x 軸および y 軸はそれぞれ探索空間の x 座標と y 座標を示す. 初期の世代 (Generation 1) では, 探索空間内のランダムな位置に点 (候補解) が分布している. 各世代が進むにつれて (Generation 2 および Generation 3), 候補解は徐々に真の解に収束する. 等高線図は目的関数の値を示しており, 低い値ほど良好な解を表す.

2. 各個体の適応度の評価: あらかじめ定義した条件を各個体が満足するかどうかの評価を行い, あれば終了し, なければ次に進む. 実装の際は評価関数や誤差関数やフィットネススコアとよばれる指標を用いて定量的な判断を行う.
3. 選択 (Selection): 各個体の環境内における適応度が評価され, 次のステップで交叉を行う個体を決定する. 適応度の高い個体ほどより多くの子孫を残し, 適応度の低い個体ほど淘汰される.
4. 交叉 (Crossover): 図 26(a) で示すように 2 つの染色体間において遺伝子の組み換えを行うことで新しい個体を発生させる.
5. 突然変異 (Mutation): 図 26(b) で示すように遺伝子を部分的に且つ強制的に変える.

以上のプロセスを経て, 探索空間上で解が収束する様子を図 27 に示す.

5.2 進化戦略アルゴリズムによる間隔最適化

進化戦略アルゴリズムは, Rechenberg と Schwefel [71, 72] によって開発された. 勾配降下法では求めることが困難なローカルミニマムが複数に存在する多峰性の非線形最適化問題や, ノイズを多く含む微分不可能な問題を解くことに適しており, 工学的問題や機械学習問題 [73, 74], 強化学習問題 [75] などにも使用されている.

進化戦略の特徴として, n 次元実数空間上における最適化問題を扱うということと, 正規分布に従った摂動 (乱数) を加えることで突然変異を起こすことが挙げられる. 選択の方法によって進化戦略には数々のバリエーションが存在し, これまでに, 以下が提案されている.

進化戦略の種類

1. $(1+1)$ -ES: 山登り法
2. $(1,1)$ -ES: ランダム探索法
3. $(1+\lambda)$ -ES, $(1,\lambda)$ -ES: 近傍探索法
4. $(\mu+1)$ -ES: 連続世代型の多点探索法
5. $(\mu+\lambda)$ -ES: エリート保存による多点探索法
6. (μ,λ) -ES: 多点探索法

進化戦略は通常ガウス分布を進化させ、目的関数に対する有望な解を探索する．一般に、探索分布は $N(\mathbf{m}, \sigma^2 \mathbf{C})$ によってパラメータ化されている．ここで、平均 $\mathbf{m}$ は探索分布の中心を決定し、有利な解を表す．分散 σ は任意の方向に沿った長さを決定する．ステップサイズまたは突然変異の強さとも呼ばれる．また、共分散行列 $\mathbf{C}$ は生成分布の形状を決定する．

(1+1)-進化戦略アルゴリズム

ES の中でも最も基本的な構成法が (1 + 1)-ES である．本研究では ES Method 1 と称する．今、 n 次元実数空間 $\mathbf{R}^n$ 上の評価関数 $L(\mathbf{x})$ の最小化問題

$$\min_{\mathbf{x}} L(\mathbf{x}) \quad (5.1)$$

を考えるとする．(1 + 1)-ES では、現在の探索点 $\mathbf{x}$ (親) に摂動 (子) を加えて新しい探索点 $\mathbf{x}'$ (新しい親) を生成することで探索を進める．このとき、摂動は決定変数ベクトル $\mathbf{x}$ の各成分 $x_i (i = 1, \dots, n)$ に対して独立に、平均 0、分散 σ^2 の正規分布 $N(0, \sigma^2)$ に従う乱数でなければならない．分散 σ^2 の値は、初期の段階では大きく見積り、人為的な操作により評価関数に応じて小さくする．順番としては以下の通りである．

進化戦略の手順

1. 初期解 $\mathbf{x}$ および摂動の標準偏差 σ の初期値を決定する．
2. 対象となる解 $\mathbf{x}$ に正規分布に従った摂動を加え、近傍解 $\mathbf{x}'$ を求める．
3. 評価関数 $L(\mathbf{x}')$ を求める．
4. もし $L(\mathbf{x}) > L(\mathbf{x}')$ であれば、 $\mathbf{x}$ を $\mathbf{x}'$ に更新する．
5. σ を評価関数値に基づき更新し、必要に応じて調整パラメータを用いて σ' を求める．
6. 評価関数 $L(\mathbf{x})$ が収束するまで、手順 2 以降を繰り返す．

レプリカ交換法で ES Method 1 を取り入れるために、図 28 と図 29 で示すようなプロセスを考える．まず、評価関数 $L(\mathbf{T}_t)$ を最小化する問題を考える．ここで、 $\mathbf{T}_t = (T_1, T_2, T_3, \dots, T_N)$ は各レプリカの温度であり、 N はレプリカの数である．新しい探索点は、現在の探索点 $\mathbf{T}_t$ にランダムな乱数 $\boldsymbol{\varepsilon}_t = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N)$ を加えることによって生成され、 $\mathbf{T}_i = \mathbf{T}_t + \boldsymbol{\varepsilon}_i$ ($i = a, b, c, \dots, N_{set}$) とする．この $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ は平均 0、分散 σ^2 の正規分布 $N(0, \sigma^2)$ に従う．ここで、 N_{set} は基準温度に追加される異なるランダム数セットの数 $a, b, c, \dots$ を示す．もし $L(\mathbf{T}_i) < L(\mathbf{T}_t)$ ならば、 $\mathbf{T}_{t+1} = \mathbf{T}_i$ とし、次の反復の初期温度とする．尚、端二つの温度は固定し、間に存在する全ての温度は一度に更新を行う．これは勾配の計算が一切不要であるため、最もシンプルなアルゴリズムである．

(1 + λ)-進化戦略アルゴリズム

ES Method 1 では、最良の子を次の親として採用し、他の解候補の情報を棄却していた．次に、発展版として、全ての子の情報をもとに、次の親の良い候補を探す手法を取り入れる．この方法は (1 + λ)-ES と言われ、本研究では ES Method 2 と称する．ES Method 1 と同様に、まず n 次元空間における評価関数 $L(\mathbf{T}_t)$ を最小化する問題を考える．ここで、 $\mathbf{T}_t = (T_1, T_2, T_3, \dots, T_N)$ は各レプリカの温度であり、 N はレプリカの数である．新しい探索点は、現在の探索点 $\mathbf{T}_t$ にランダムな乱数 $\boldsymbol{\varepsilon}_t = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N)$ を加えることによって生成され、 $\mathbf{T}_i = \mathbf{T}_t + \boldsymbol{\varepsilon}_i$ ($i = a, b, c, \dots, N_{set}$) とする．この $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ は平均 0、分散 σ^2 の正規分布 $N(0, \sigma^2)$ に従う．ここで、 N_{set} は基準温度に追加される異なるランダム数セットの数 $a, b, c, \dots$ を示す．新しい温度は式 5.2 を用いて勾配を計算することで推定できる．

$$\mathbf{T}_{t+1} = \mathbf{T}_t - \alpha \frac{1}{N_{set} \sigma^2} \sum_{i=a}^n \{L(\mathbf{T}_i) - L(\mathbf{T}_{ave})\} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_i \quad (5.2)$$

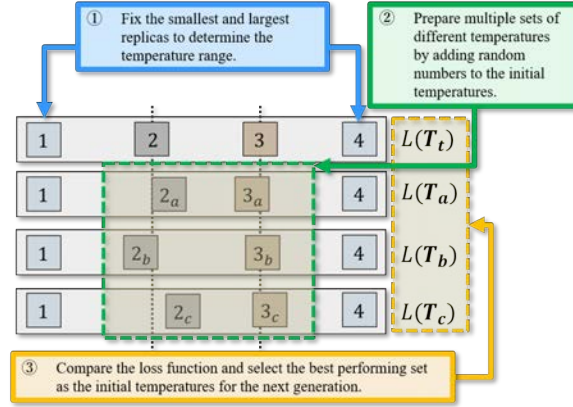


図 28 ES Method 1 を用いた交換パラメータ間隔の最適化のフローチャート．番号が付いたボックスの位置は各レプリカの相対温度を表している． $L(T_t)$ は現在のレプリカ間隔の評価関数であり， $L(T_a)$ ， $L(T_b)$ ，および $L(T_c)$ は候補となるレプリカ間隔の評価関数である．① レプリカの温度範囲を決定し，端にある最小と最大のレプリカを固定する．このとき任意にレプリカの温度間隔を決定する．② 先ほど①で決定したレプリカの配置に対して，端以外のレプリカの温度の値に乱数を加えることで，異なる温度間隔のレプリカのセットを複数用意する．③ それぞれのセットで評価関数を比較し，最もパフォーマンスが良かったレプリカの温度間隔を次の世代の基準とし，評価関数が収束するまで①から③のプロセスを逐次的に繰り返す．

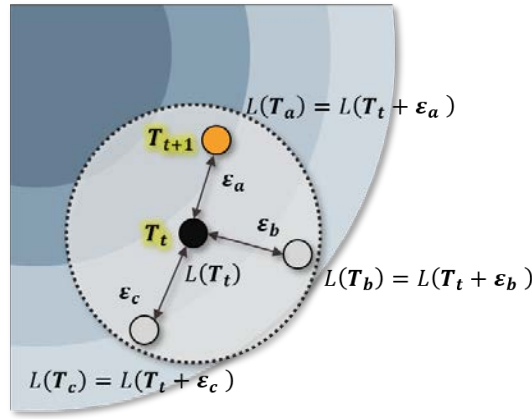


図 29 評価関数空間上の，図 28 における $L(T_a)$ ， $L(T_b)$ ， $L(T_c)$ ，および $L(T_t)$ の相対位置の概略図．オレンジ色の円は，次世代の親（基準）として選択される最良の候補を示している．

ここで，

$$L(T_{\text{ave}}) = \frac{1}{N_{\text{set}}} \sum_{i=a}^{N_{\text{set}}} L(T_i), \quad (5.3)$$

α は学習率である．尚，ES Method 1 と同様に，端二つの温度は固定し，間に存在する全ての温度は一度に更新を行う．このアルゴリズムは，他の遺伝的アルゴリズムでよく使われる「クロスオーバー」や「交差操作」と呼ばれる複雑な操作を伴わず，単に良い解を選び取るという重み付き和のみであるため，代替アルゴリズムよりもはるかに簡単である．したがって，非常に実装が容易であり，計算速度も速い．一つ注意すべき点は，結果にバイアスをかけないように学習率を慎重に選ばなければならない．図 30 と図 31 に ES Method 2 のフローチャートと概略図をそれぞれ示す．

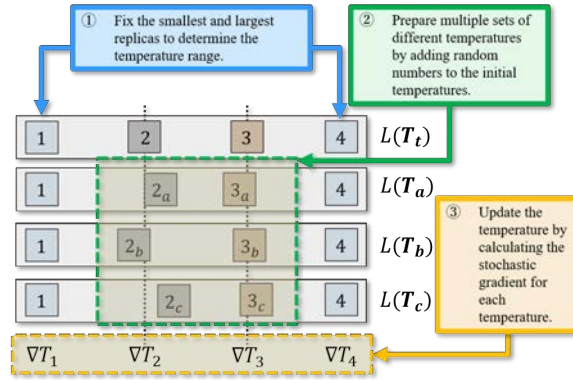


図 30 ES Method 2 を用いた交換パラメータ間隔の最適化のフローチャート。番号が付いたボックスの位置は各レプリカの相対温度を表している。 $L(T_t)$ は現在のレプリカ間隔の評価関数であり、 $L(T_a)$ 、 $L(T_b)$ 、および $L(T_c)$ は候補となるレプリカ間隔の評価関数である。① レプリカの温度範囲を決定し、端にある最小と最大のレプリカを固定する。このとき任意にレプリカの温度間隔を決定する。② 先ほど①で決定したレプリカの配置に対して、端以外のレプリカの温度の値に乱数を加えることで、異なる温度間隔のレプリカのセットを複数用意する。③ それぞれのセットで評価関数を比較し、各レプリカの確率的勾配 ∇T_1 、 ∇T_2 、 ∇T_3 、および ∇T_4 から次の基準となる候補点を計算する。評価関数が収束するまで①から③のプロセスを逐次的に繰り返す。

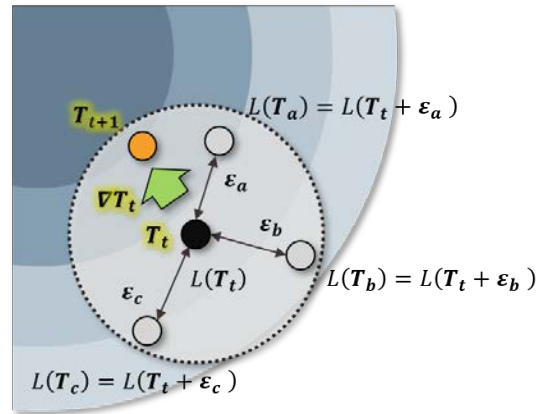


図 31 評価関数空間上の、図 30 における $L(T_a)$ 、 $L(T_b)$ 、 $L(T_c)$ 、および $L(T_t)$ の相対位置の概略図。緑色の矢印は、各変異パラメータの重み付き和から得られる確率的勾配を表す。オレンジ色の円は、式 5.2 によって計算される次世代の親 (基準) として選択される最良の候補を示している。

進化戦略で用いる評価関数の定義

$$L(T) = \sum_{i=1}^{N-1} (R_i - R_{ave})^2 \quad (5.4)$$

評価関数として、式 (5.5) で示す、交換確率の偏差平方和を導入する。このとき、 R_i は i 番目のレプリカと $i+1$ 番目のレプリカの交換確率を示し、 R_{ave} は全レプリカの平均交換確率を表している。また、 N はレプリカの総数である。すべてのレプリカ間の交換確率のばらつきが小さければ評価関数は低い値をとることが期待される一方で、ばらつきが大きければ評価関数は高い値をとる。一つ注意点としては、全ての交換確率が 0% であった場合においても評価関数は高い値をとってしまうことが挙げられるので、設定パラメータ範囲によっては、最も低い交換確率がある一定の値以上にならないければ更新をしない、などといった制約条件として取り

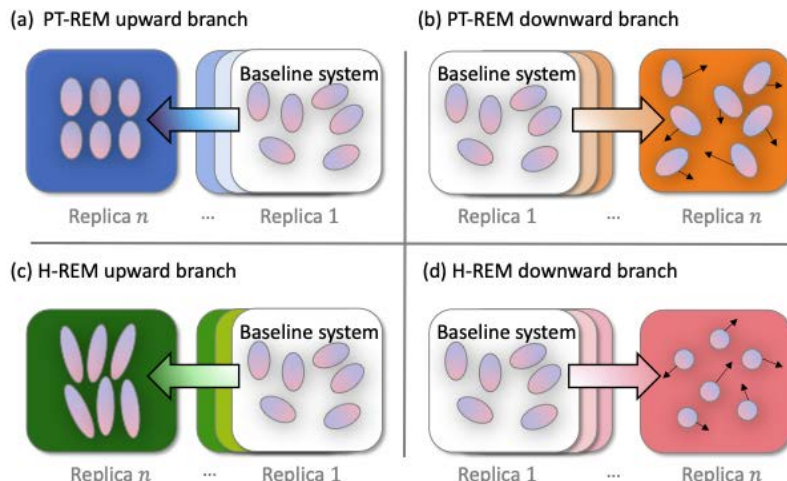


図 32 レプリカを選択は、初期状態とレプリカ交換の種類（PT-REM もしくは H-REM）によって異なる．(a) PT-REM の圧縮過程では、参照系より低い温度のレプリカのみを用意し、システム全体の秩序を増大させることを目的とする．(b) PT-REM の膨張過程では、参照系より高い温度のレプリカのみを用意し、固体から液体への相転移を促進させる．(c) H-REM の圧縮過程では、参照系より長い棒状ポテンシャルを持つレプリカを用意し、配向の秩序化を可能にする．(d) H-REM の膨張過程では、参照系より短い棒状ポテンシャルを持つレプリカを用意する．

入れる必要がある．

5.3 一次相転移を回避する二次相転移交換軸の導入

本研究では、強い一次相転移を示す液晶モデルに対して、有効なサンプリング手法を提案するために、異方性項を変化させることで二次相転移交換軸を導入する手法を採用する．具体的には、異方性項の値が異なるレプリカを用意し、ハミルトニアンレプリカ交換モンテカルロ法（H-REM）を適用した．この手法では、図 32 で示すように、レプリカを選択が四つの異なる方法によって特徴付けられる：(a) PT-REM の圧縮過程 (upward branch) では、参照系より低い温度のレプリカを用意し、システム全体の秩序を増大させることを目指す．(b) PT-REM の膨張過程 (downward branch) では、参照系より高い温度のレプリカを用意し、固体から液体への相転移を促進させる．(c) H-REM の圧縮過程 (upward branch) では、参照系より長い棒状ポテンシャルを持つレプリカを用意し、配向の秩序化を助ける．(d) H-REM の膨張過程 (downward branch) では、参照系より短い棒状ポテンシャルを持つレプリカを用意する．このようにして、温度や形状を変化させたレプリカを用いることで、一次相転移を回避し、液晶の複雑な相挙動を効率的にサンプリングすることが可能であるか検証する．

5.4 斜めの交換方向の追加と経路探索アルゴリズムによる高交換確率ルートの一括探索

進化戦略で最適なレプリカのパラメータ間隔を求めるアプローチは、交換軸が一次元の場合には実装が容易となる一方で、交換軸が二次元以上になった際は解候補を生成する際に困難となる．次のアプローチとして、レプリカ交換をグラフ問題として解くことによって、最適な間隔を一括で決められる方法はないか検討する．そこで、圧力-温度相図上のグラフ問題に帰着させる手法を提案する．特に、LJ ポテンシャルを用いた固体と液体の相転移のシミュレーションを行う際、一般的な二次元の圧力-温度のレプリカ交換法では、交換確率が低い場合には同一相内でのランダムウォークにとどまる傾向がある．これにより、固体と液体の緩和時間が非常

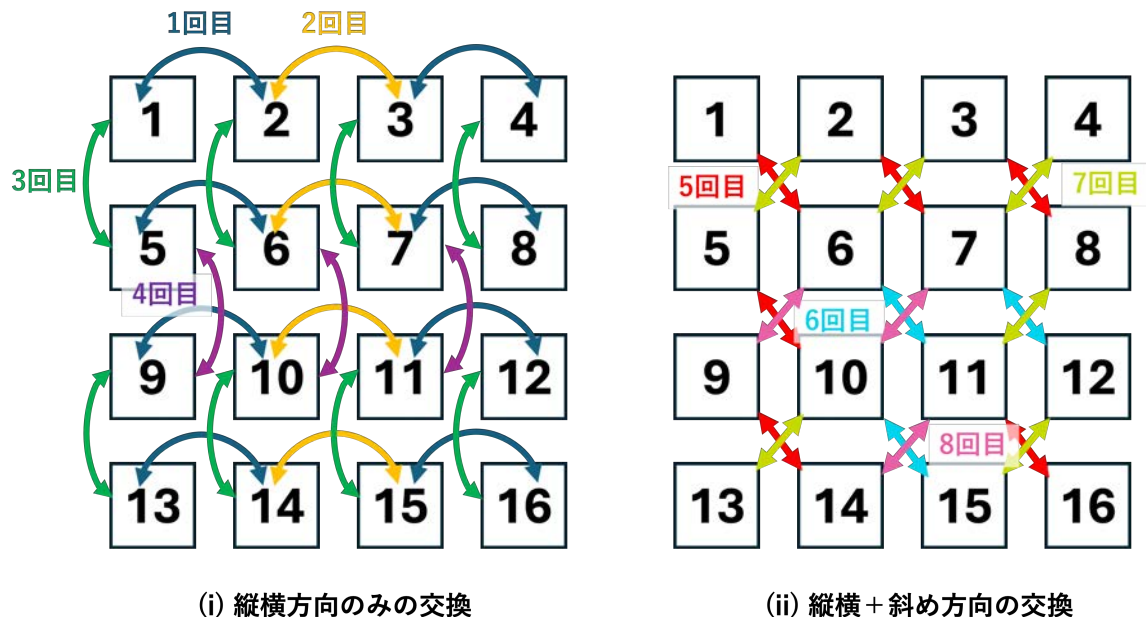


図 33 (i) レプリカ交換が縦横方向のみの場合の交換方法. まず, レプリカ k の列が奇数の場合, 隣接する偶数列と交換し, その後, 列が偶数の場合は隣接する奇数列と交換する. 次に, レプリカ k の行が奇数の場合, 隣接する偶数行と交換し, 最後に行が偶数の場合は隣接する奇数行と交換する. これにより, 4 回のイテレーションが完了する. (ii) レプリカ交換が縦横方向に加え対角線方向の場合の実装方法. まず (i) で行った 4 回のイテレーションに加え, 斜め 45 度方向の交換を行う. 具体的には, 左上から右下の斜め方向で奇数ペアと偶数ペアを交互に交換する. その後, 左下から右上の斜め方向でも同様に奇数ペアと偶数ペアを交換し, 合計 8 回のイテレーションが完了する.

に遅く, 相転移のバリアを超えて固体と液体間の状態を探索することが難しくなる.

ここで, 二つの目的を考える. まず, 格子の形状によってレプリカのランダムウォークの性質が変化するかを検証する. 水平, 垂直のみの場合と, 図 33 に示すような斜め 45° 方向の交換が導入された場合の二通りの格子の形状を検討する. 次に, 格子の形状によって変化しないのであれば, 経路探索を用いて, 高い交換確率ルートを算出し, シミュレーションを実行する. 以上の点から, 交換軸が二次元の場合の最適な間隔を求めるというモチベーションに加えて, 固体と液体の相転移メカニズムを明らかにするために, 両方の相を高い交換確率で繋ぐパスを見つけることを目標とする.

具体的には, まず, 非常に細かい温度と圧力の二次元空間でレプリカ交換を行い, 交換確率の平均を全グリッドで計算する. 次に, 全グリッドの交換確率をエッジ, 温度と圧力をノードとして, グラフ化を行う. このグラフをもとに, 目的とする任意の二点を固定し, その二点を繋ぐ最も交換確率が高いパスを選ぶ. 注意すべき点として, ここで述べている最も交換確率が高いパスというのは, 最初に計算された温度と圧力の範囲内でのパスに限定される.

ここで, 高い交換確率で繋ぐパスを数学的に導入するために, ゲーム開発の分野で敵キャラクターの動きや対戦 AI 等に使用されている探索技術に着目する. これらの技術に着想を得て, 固体と液体間の最適な圧力-温度の経路を見出すことを目的とする. さらに, 相転移近傍でのレプリカ交換の困難さを克服することで, シミュレーションの計算効率を総合的に向上させることを目指す. 特筆すべきは, 本手法では, レプリカ数を事前に決定せず, 交換確率が比較的高いパスを得た後に数をチューニングすることができる. また, 一般に, 交換軸が二次元でのレプリカ交換は縦横方向の正方格子上で実施されるが, 本研究では, 対角線方向を加えた交換の実装を行い, 交換に有利な幾何学条件を網羅的に調査する.

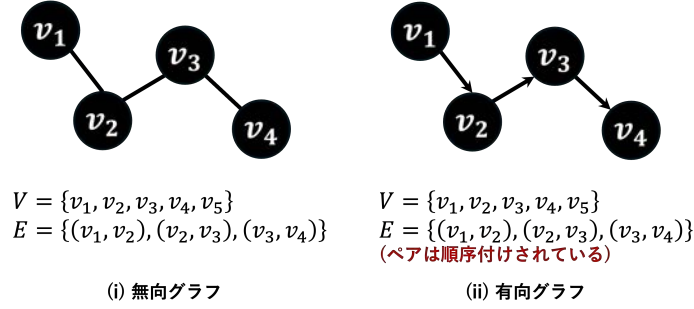


図 34 無向グラフと有向グラフの比較 (i) 無向グラフ $G = (V, E)$, 頂点集合 $V = \{v_1, v_2, v_3, v_4, v_5\}$ と辺集合 $E = \{(v_1, v_2), (v_2, v_3), (v_3, v_4)\}$. (ii) 有向グラフ $G = (V, E)$, 頂点集合 $V = \{v_1, v_2, v_3, v_4, v_5\}$ と辺集合 $E = \{(v_1, v_2), (v_2, v_3), (v_3, v_4)\}$. 各ペアは順序付けされている。

5.4.1 グラフの表し方

本チャプターでは、文献 [76] を参考にした。可能な経路の場合の数が非常に大きいような問題に対して効率よく最短路を選ぶ方法を導入する。最短経路問題では、各辺に重み関数 $w : E \rightarrow \mathbb{R}$ を持つ、図 34 に示すような、重み付き有向グラフ $G = (V, E)^{*1}$ を考える。ある任意の経路 $P = \langle v_0, v_1, \dots, v_k \rangle$ の重みは、次のように示される：

$$w(p) = \sum_{i=1}^k w(v_{i-1}, v_i). \quad (5.5)$$

u から v への最短路重みは、

$$\delta(u, v) = \begin{cases} \min\{w(p) : u \xrightarrow{p} v\} & \text{if a path exists from } u \text{ to } v, \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (5.6)$$

である。これらを用いて、 u から v への最短路は重み $w(p) = \delta(u, v)$ の道 p と表せる。

5.4.2 グラフ理論における最短経路問題

グラフ理論における最短経路問題は、単一視点最短経路問題、単一目的地最短経路問題、単一点対最短経路問題、全点对最短経路問題の 4 つの主要な派生問題に分類される。単一視点最短経路問題 (Single-Source Shortest Path Problem) とは、ある始点 (スタートノード) からグラフ内の全ての他の頂点への最短経路を求める問題である。この問題は、特定の場所から他の全ての場所までの最短経路を知りたい場合に使用され、代表的なアルゴリズムとして Dijkstra 法 [77] やベルマン-フォード法 (Bellman-Ford Method) [77] が挙げられる。単一目的地最短経路問題 (Single-Destination Shortest Path Problem) とは、グラフ内の全ての頂点から与えられた目的地 (ゴールノード) への最短経路を求める問題である。この問題は、多くの出発地から一つの目的地への最短経路を知りたい場合に使用される。単一視点最短経路問題におけるグラフの各辺を逆向きに適用することで同じ問題として帰着され、Dijkstra 法などのアルゴリズムが用いられる。単一点対最短経路問題 (Single-Pair Shortest Path Problem) とは、グラフ内に与えられた二つの頂点間 u と v に対して、 u から v への最短経路を求める問題である。このように、特定の出発地点から目的地までの最短経路を知りたい場合に使用される。この問題に対しては、A*アルゴリズム [78] や Dijkstra 法 (必要な部分のみ探索) が代表的な解法として用いられる。全点对最短経路問題 (All-Pairs Shortest Path Problem) とは、グラフ内の全ての頂点対 (u, v) に対して、 u から v への最短経路を求める問題である。これは、全ての場所から全ての場所までの最短

*1 この際の E はエッジを意味しており、重みとは異なる概念である。

経路を全探索する場合に使用される。例としては、電車間の全てのルートを網羅する状況が該当する。扱いたい問題に応じて最適な経路を提供するために、適切なアルゴリズムを選ぶことが重要である。ここで、最短経路を推定する上で、共通して、グラフ問題における重要な性質を下に示す。

最短経路と緩和に関する重要な性質

1. 三角不等式

任意の辺 $(u, v) \in E$ において、 $\delta(s, v) \leq \delta(s, u) + w(u, v)$ が成立する。始点 s からノード v までの最短距離は、始点 s からノード u へ行き、そこからノード v へ行く経路の長さよりも短い等しい。

2. 上界性

全ての頂点 $v \in V$ において、その推定値 (頂点 v の暫定的な距離) $v.d$ は真の最短距離 $\delta(s, v)$ の上界 (上限) である。つまり、 $v.d \geq \delta(s, v)$ が常に成立する。

3. 無経路性

グラフ上で、始点 s から特定の頂点 v に辿り着く方法 (経路) が存在しない場合、 v への距離は無量大として扱い、 $v.d = \delta(s, v) = \infty$ が成立する。

4. 収束性

すべての頂点 $v \in V$ に対して緩和後は常に推定距離 $v.d$ が真の最短距離 $\delta(s, v)$ に到達し、 $v.d = \delta(s, v)$ が成立する。

5. 経路緩和性

任意の辺 (u, v) を緩和する際に、推定距離の更新後、常に $v.d \leq u.d + w(u, v)$ が成立する。

6. 先行点部分グラフ性

全ての $v \in V$ に対して、 $v.d \geq \delta(s, v)$ が成立すれば、先行点部分グラフが始点 s を根とする最短路木を形成し、各頂点への最短経路が先行点をたどることで再構築可能である。

Dijkstra 法 [79] は、重み付きグラフ内の特定のノード間の最短経路を見つけるために使用される経路探索アルゴリズムである。このアルゴリズムは、初期状態で開始ノードを除くすべてのノードに無限の距離を割り当てることから始まる。そして、既知の最短距離を持つノードを選択し、隣接するノードを探索して、現在のノードを通ることでより短い経路が見つかった場合はそれらの距離を更新する。このプロセスは、グラフ内のすべてのノードに対して開始ノードからの最短経路が決定されるまで続く。フローを Algorithm 1 と辺が緩和していく様子を図 35 に示す。図 35 で示すように、Dijkstra 法では、 $Q = V - S$ の中で常に最も距離が小さい頂点を集合 S に追加していくプロセスとなる。これは貪欲アルゴリズムに基づいている。貪欲アルゴリズムとは、最も簡単で効率的なアルゴリズムとして最適化問題に使用され、概要としては、現在の状況の中で最も良い選択を繰り返し行うことで、大域最適解を得ようとする設計手法である。

5.4.3 レプリカ交換マップのグラフ化

本研究では、図 36 (左) に示すように、各レプリカをノードとし、レプリカ間の交換確率をエッジとして、無向グラフを定義している。さらに、対数を用いてエッジを計算する。これにより、図 36 (右) に示すように、距離を追加するときに対数の乗法特性を利用して確率を実現することができる。エッジに重みを適用して、同一確率条件下ではノード間のエッジが少ない方を選択するために、 $-\log P_{ex} + \alpha$ の重みを追加する。いくつかのレプリカ間で交換確率 (エッジ) が同じの場合、 α はペナルティとして機能し、エッジが少ない経路が選択される。この場合、 α の値は最小の定数となる。二方向 (水平、垂直) に接続されているノードにエッジを記述し、隣接行列で表す。さらに、交換確率が 10% 未満のエッジは切断されるように設定される。また、本研究では、図 36 の右図の場合における、レプリカのノードとエッジを図 37 に示すような隣接行列に変換した。

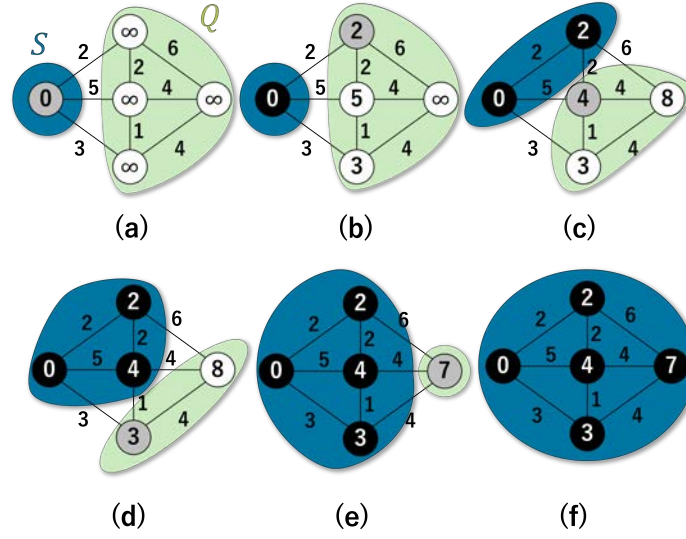


図 35 Dijkstra 法の実行. 始点は左端の頂点と置く. 黒色に塗られた頂点は集合 S に属し, 白色に塗られた頂点はキュー $Q = V - S$ に属す. (a) 開始点の初期化. 開始点以外は全て ∞ と設定される. (b) 開始点に接続されている頂点のうち, 最小の距離 d 値を持つものが灰色で塗られている. (c)-(e) **while** 文の繰り返しにおいて, 終了直後の状況. (f) 最終値を選んで, $Q = \emptyset$ になったところで, 終了.

ここで, 交換確率をエッジとして定義した際の物理的意味を考える. Kofke は平均交換確率 $\bar{P}_{acc}$ を分析し, この量がカノニカルアンサンブルにおける 2 つのシステムのエントロピー差に関連していると主張した [5–7]. 平均交換確率 $\bar{P}_{acc}$ は次のように記述できる:

$$\bar{P}_{acc} \propto \frac{\exp(-\Delta S/k_B)}{(\pi C)^{0.5}} \left[\frac{4}{(1+B)^2} \right]^{C+1} \times \frac{1+B}{1-B} (1 + O(C^{-0.5})), \quad C \rightarrow \infty. \quad (5.7)$$

ここで, ΔS はエントロピー差を示し, これは $\Delta S/k_B = -C_V/k_B \ln(\beta_1/\beta_0)$ として表現できる. 温度比 $B \equiv \beta_1/\beta_0 < 1$, C は定積熱容量 $C \equiv C_V/k_B$ をボルツマン定数 k_B の単位で表したものである. Metropolis-Hastings 基準の交換確率自体は温度とエネルギーの差のみを持つが, 理論的解析によると, エントロピー勾配が急であるほど交換受理率が高いことが示された.

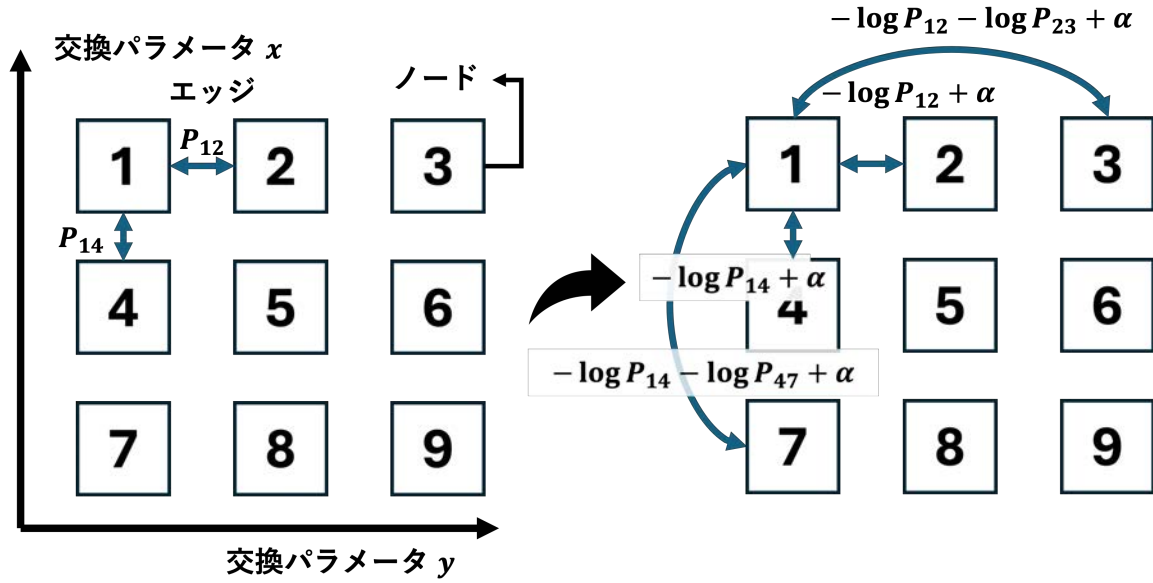


図 36 (左) 9つのレプリカを持つ 3×3 の配置例に基づいた、レプリカ $k = 1$ に着目したときのエッジとノードの定義手順。縦軸はレプリカ交換法によって交換される変数 x を表し、横軸は変数 y を表している。(右) 交換確率 P_{ex} を距離としてグラフに変換する。

$$\begin{bmatrix}
 1 & 2 & -\log P_{12} + \alpha \\
 1 & 3 & -\log P_{12} - \log P_{23} + \alpha \\
 1 & 4 & -\log P_{14} + \alpha \\
 1 & 7 & -\log P_{14} - \log P_{47} + \alpha \\
 2 & 3 & -\log P_{23} + \alpha \\
 2 & 5 & -\log P_{25} + \alpha \\
 2 & 8 & -\log P_{25} - \log P_{58} + \alpha \\
 3 & 6 & -\log P_{36} + \alpha \\
 3 & 9 & -\log P_{36} - \log P_{69} + \alpha \\
 4 & 5 & -\log P_{45} + \alpha \\
 4 & 6 & -\log P_{45} - \log P_{46} + \alpha \\
 4 & 7 & -\log P_{47} + \alpha \\
 5 & 6 & -\log P_{56} + \alpha \\
 5 & 8 & -\log P_{58} + \alpha \\
 6 & 9 & -\log P_{69} + \alpha \\
 7 & 8 & -\log P_{78} + \alpha \\
 7 & 9 & -\log P_{78} - \log P_{89} + \alpha \\
 8 & 9 & -\log P_{89} + \alpha
 \end{bmatrix}$$

図 37 図 36 に示されている例における Dijkstra 法の隣接行列の定義。 P_{ij} はレプリカ i と j の交換確率、 α は P_{ij} と比較した際にオーダーが小さい定数である。隣接行列は二軸（水平、垂直）でそれぞれ接続されているすべてのエッジを含む。

Algorithm 1 Dijkstra 法のアルゴリズム

```
1: 初期化:
2:  $S \leftarrow \{\}$ 
3:  $Q \leftarrow \{ \text{全ノード} \}$ 
4: for 各ノード  $x$  が  $Q$  にある do
5:    $d(x) \leftarrow \infty$ 
6: end for
7:  $d(s) \leftarrow 0$ 
8: while  $Q$  が空でない do
9:   始点  $s$  から最も近いノード  $u$  を選択
10:   $u$  を  $Q$  から削除
11:   $u$  を  $S$  に追加
12:  for  $u$  の各隣接ノード  $v$  が  $Q$  にある do
13:    if  $d(v) > d(u) + \text{重み}(u, v)$  then
14:       $d(v) \leftarrow d(u) + \text{重み}(u, v)$ 
15:    end if
16:  end for
17: end while
18: アルゴリズム終了
```

▷ 訪問済みノードの集合を初期化する.

▷ 未訪問ノードの集合を初期化する.

▷ 始点 s を初期化する.

第 6 章

進化戦略アルゴリズムによる温度の間隔最適化の結果

一般的に、レプリカの温度が指数関数的に分布しているとき、交換効率が高くなることが知られており、タンパク質の分子シミュレーションにおいて用いられている [2, 80]. 温度 T が指数関数的に分布している（例えば、温度を対数的に分割する）と、隣接するレプリカ i と j の温度間の逆温度差 $\Delta\beta = \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j}$ が一定程度に保たれるためである．具体的には、Hansmann and Nadler [81] は、 i 番目のレプリカの温度間隔 $T_i^{(opt)}$ を次の式に従って設定すべきであると提案している．

$$T_i^{(opt)} = T_{\min} \left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right)^{\frac{i-1}{N-1}} \quad (6.1)$$

ここで、 $T_{\min}$ は最小温度、 $T_{\max}$ は最大温度、 N はレプリカの数を表す．一方で、相転移を示す系では、単純な指数関数的配置ではなく相転移点近傍では工夫が必要である．そこで、本章では、式 6.1 に基づいてレプリカのパラメータ間隔を設定した場合を Original とし、 $(1 + 1)$ 進化戦略アルゴリズムを用いて最適化した場合を ES Method 1、 $(1 + \lambda)$ 進化戦略アルゴリズムを用いて最適化した場合を ES Method 2 と表記する．一次元の温度レプリカ交換法において、レプリカのパラメータ間隔を最適化し、従来の指数関数的な温度配置との比較を行う．

6.1 LJ ポテンシャルを対象とした温度の間隔最適化

6.1.1 レプリカ数が 4 つの場合の最適化

表 5 レプリカ数が 4 つの場合の計算条件

交換軸	温度 T^*
レプリカ数	4 個
ポテンシャル	Lennard—Jones
粒子数	256 個
アンサンブル	NPT
相転移	なし
MC Steps	4000 (ES Method 1) 4000 (ES Method 2)
交換頻度	1/100 MC Steps
最適化頻度	1000 MC Steps
初期状態	固体 (fcc)
ボックス長	6.48 σ (固体)
カットオフ距離	3.00 σ

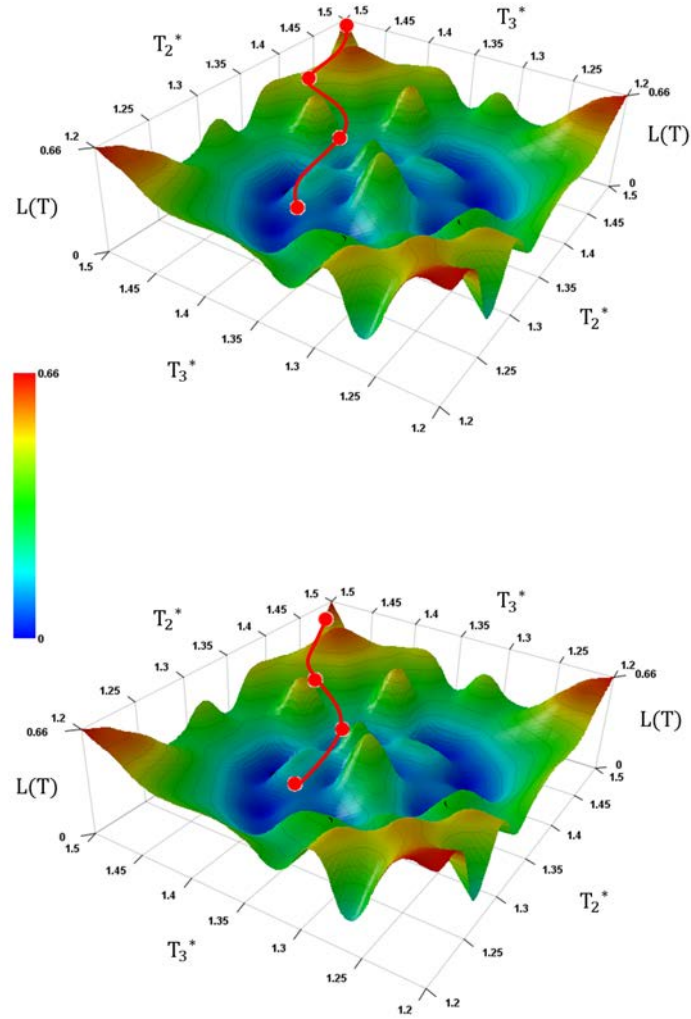


図 38 損失関数 $L(\mathbf{T})$ の探索空間における ES Method 1 (上) および ES Method 2 (下) を用いた各世代の親の軌跡. T_2 および T_3 はそれぞれレプリカ番号 2 および 3 の温度である. この地形は $T_1^* = 1.2$ と $T_4^* = 1.5$ を固定した際に, T_3^* と T_4^* をそれぞれ 1.2 から 1.5 まで 0.05 刻みで変化させた際の $L(\mathbf{T})$ を事前に計算しプロットしている.

シミュレーションの詳細を表 5 に, 損失関数 $L(\mathbf{T})$ の探索空間における 4 つのレプリカの範囲 $T_1^* = 1.2$ から $T_4^* = 1.5$ までの LJ ポテンシャルを用いた場合の結果を図 38 に示す. この温度範囲内のすべてのレプリカは液体相であり, 相転移は存在しない. したがって, 最適な温度間隔は, レプリカの温度間隔がほぼ等間隔である場合であり, この図からも確認できる. 端のレプリカは固定されているため, この探索空間の四隅にはレプリカが局所的にほとんど交換されない箇所が常に存在し, 損失関数 $L(\mathbf{T})$ のピークが観察される. 本手法の有効性をテストするために, 4 つのレプリカのうちの 3 つの初期温度を同じに設定した. すなわち $T_1^* = 1.2$, $T_2^* = 1.5$, $T_3^* = 1.5$ および $T_4^* = 1.5$ である. 図 38 に示される赤い円と赤い線は, ES Method 1 と ES Method 2 を使用した際の各世代の親の軌跡を表す. ES Method 1 と ES Method 2 は, いずれも局所最小値に留まることなく, 短い試行で最も安定した構造を探索することができた. ここで, レプリカ数が 4 つの場合に本手法が有効であることが判明したため, 次にレプリカ数を 6 に拡大したケースを検討した.

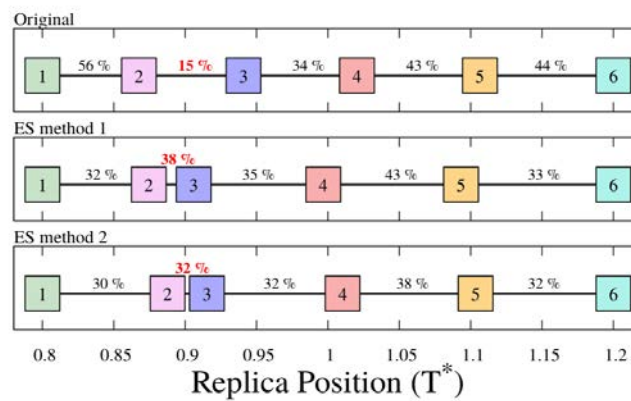


図 39 LJ ポテンシャルのシミュレーションによるレプリカの位置とその交換確率の概略図：最適化前 (上), ES Method 1 を適用後 (中), および ES Method 2 を適用後 (下). 端のレプリカ (レプリカ番号 1 および 6) の位置は固定されている.

6.1.2 レプリカ数が 6 つの場合の最適化

表 6 レプリカ数が 6 つの場合の計算条件

交換軸	温度 T^*
レプリカ数	6 個
ポテンシャル	Lennard—Jones
粒子数	256 個
アンサンブル	NPT
相転移	一次相転移
MC Steps	1,600,000 (ES Method 1) 2,000,000 (ES Method 2)
交換頻度	1/1000 MC Steps
最適化頻度	200,000 MC Steps
初期状態	固体 (fcc)
ボックス長	7.24 σ (液体) 6.48 σ (固体)
カットオフ距離	3.00 σ

次に, 上記のシミュレーションを $T_1^* = 0.8$ から $T_6^* = 1.2$ の範囲で 6 つのレプリカを用いて繰り返した. シミュレーションの詳細を表 6 に示す. この温度範囲を選んだ理由は, 256 粒子の LJ ポテンシャルの固液相転移がほぼ $T^* = 0.9$ で発生するためである. 最終的なレプリカの温度の位置とそれに対応する交換確率は図 39 に示されている. 相転移付近のレプリカ番号 2 および 3 の交換確率は, 温度間隔が式 (6.1) に基づいて決定された場合, 極めて低かった (図 39 上). ES Method 1 および 2 を用いた最適化後のレプリカの配置とそれぞれの交換確率は, 図 39 (中および下) に示されている. ES Method 1 と ES Method 2 は, いずれも, 相転移付近の交換確率が 30% を超えるように温度配置を最適化することができた. 相転移領域のレプリカは狭く配置されている一方で, レプリカ番号 1-2 および番号 5-6 の間隔は広がっている. これらの領域はそれぞれ固相および液相で安定しているため, 広い間隔でも効率的な交換が達成可能である.

次に, 図 40 にレプリカの温度配置の変化を示す. いずれの方法でも, 最適化試行を数回繰り返した後に, レプリカ番号 2 および 3 の配置が相転移付近で近づくことが分かった. ES Method 2 はより多くの最適化試行を行ったが, この場合, 収束速度は学習率の選択に依存するため, どちらのアプローチが有利であるかを判

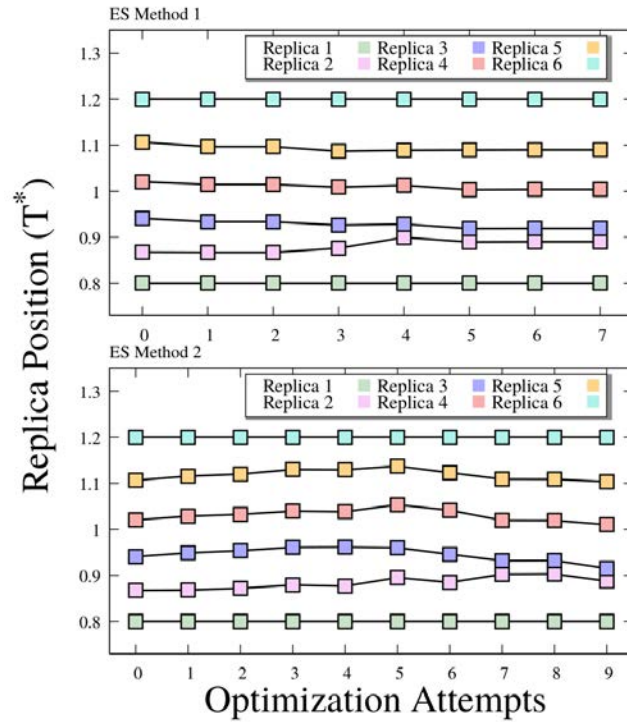


図 40 LJ ポテンシャルのシミュレーションにおいて、ES Method 1 (上) および ES Method 2 (下) を適用した場合のレプリカの位置と最適化試行回数。端のレプリカ (レプリカ番号 1 および 6) は固定されている。

断するのは難しい。

詳細を示すために、本研究で提示した両方の方法について、最適化試行回数に対するレプリカ間の交換確率のプロットを図 41 に示す。初めは、レプリカ番号 1-2 (R_2) 間の交換はほとんどない。しかし、最適化試行回数が増えるにつれて、 R_2 が高くなり、すべてのレプリカ間の交換確率が一定の平均値に収束することが確認できる。

シミュレーションから得られた各レプリカのエネルギーヒストグラムを図 42 に示す。ここで、ヒストグラムの各色は図 39 と図 40 に示される各レプリカ番号の色に対応する。液相と固相の両方をサンプリングするレプリカは 2 つのピークを持つが、温度最適化前には 2 つのピークを持つレプリカは 1 つ (レプリカ番号 2) しか見られない。相転移を跨ぐ交換が行われない場合、それらのレプリカは準安定状態に留まり、レプリカ交換法の利点が活用されないことになる。一方、温度間隔が ES Method 1 または 2 のいずれかを用いて最適化された場合、2 つのピークを持つレプリカの数が増加することが分かる (レプリカ番号 2 および 3)。相転移を橋渡しするレプリカの数が増えることで、すべてのレプリカがより広いパラメータ空間を探索することができるようになる。図 43 は各レプリカの比熱の値を示している。図 43 (上) から、比熱のピークが $T^* = 0.94$ であり、これが固液相転移温度に最も近いと言える。しかし、1 つのピークしか観察されなかったため、これを正確な相転移温度と定義するのは難しい。一方、ES Method 1 および 2 を使用した結果は、図 43 (中および下) に示されるように、より細かい比熱のピークを示している。これは、相転移温度を高精度で特定できることと同義である。

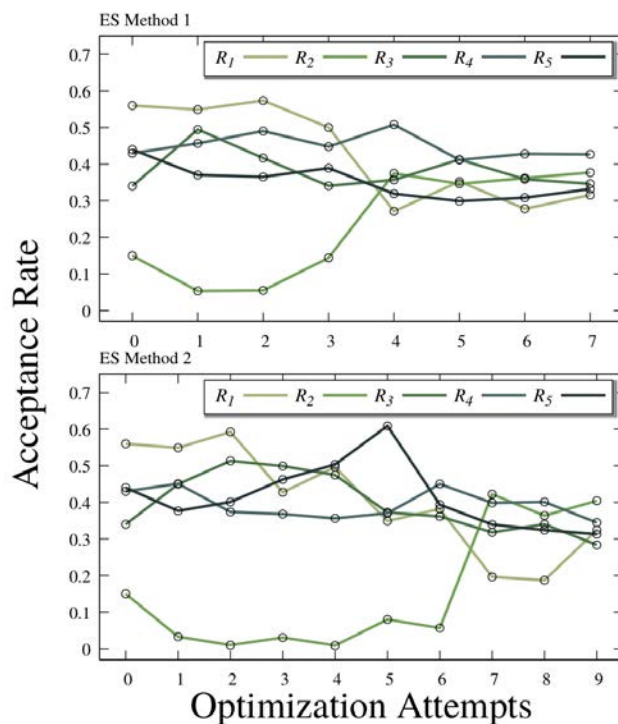


図 41 LJ ポテンシャルのシミュレーションにおいて、ES Method 1（上）および ES Method 2（下）を適用した場合のレプリカ間の交換確率と最適化試行回数。

表 7 レプリカ数が 6 つの場合の計算条件

交換軸	温度 T^*
レプリカ数	6 個
ポテンシャル	Yukawa
粒子数	500 個
アンサンブル	NPT
相転移	一次相転移
MC Steps	1,200,000 (ES Method 1) 1,600,000 (ES Method 2)
交換頻度	1/1000 MC Steps
最適化頻度	200,000 MC Steps
初期状態	Isotropic
ボックス長	8.75σ (Isotropic) 7.32σ (Nematic)
カットオフ距離	3.00σ

6.2 Yukawa ポテンシャルを対象とした温度の間隔最適化

シミュレーションの詳細を表 7 に示す。式 (4.23) で表される Yukawa ポテンシャルを用いてシミュレーションされた各相のスナップショットを図 44 に示す。特に、Isotropic-Nematic 相転移は一次相転移であることが分かり、レプリカ交換法を適用すると交換確率が非常に低くなることが予想される。本研究では、温度間隔の最適化を Isotropic 相と Nematic 相の間の一次相転移領域に限定して行った。レプリカ間の交換が比較的容易であると予想される二次相転移領域には間隔最適化のアプローチを適用していない。本研究における方法論の検証を目的としているため、選定された温度領域に少数のレプリカを用いて最適化を試みた。これにより、

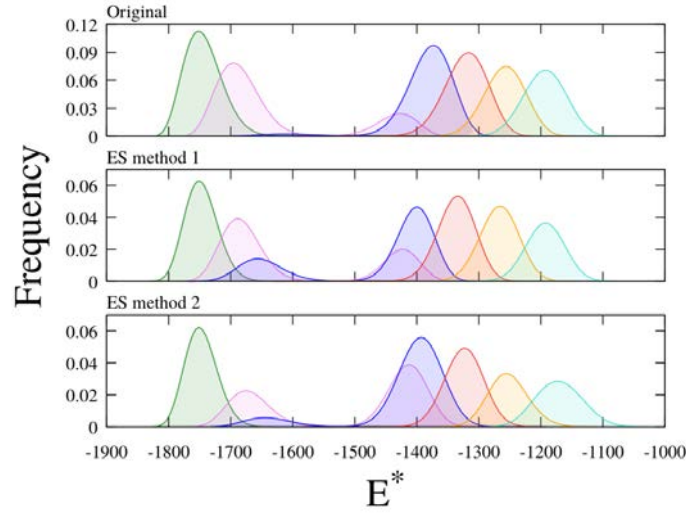


図 42 LJ ポテンシャルのシミュレーションにおける各レプリカのエネルギーヒストグラム：最適化前（上），ES Method 1 適用後（中），ES Method 2 適用後（下）。各色は図 39 と図 40 の各レプリカの色に対応する。

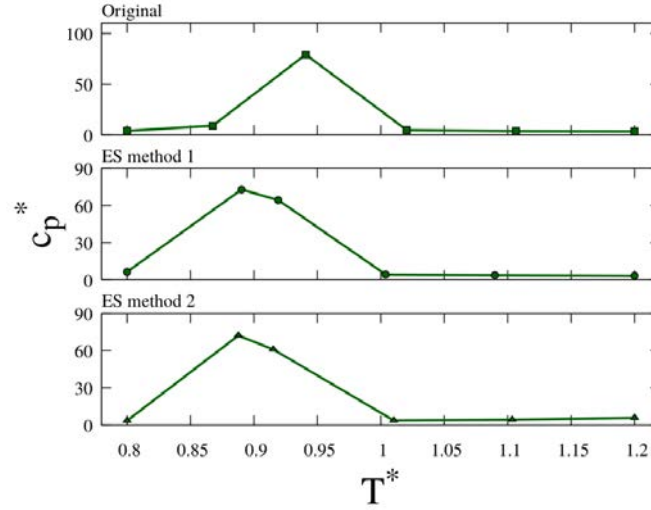


図 43 LJ ポテンシャルのシミュレーションにおける各レプリカの比熱 c_p^* ：最適化前（上），ES Method 1 適用後（中），ES Method 2 適用後（下）。

より複雑なシステムに対しても方法の有効性を検証することができる。前述のシミュレーションを $T_1^* = 0.85$ から $T_6^* = 1.05$ の範囲で 6 つのレプリカを用いて適用した。Isotropic-Nematic 相転移がほぼ $T^* = 0.9$ で発生するためである。レプリカの位置とそれに対応する交換確率は図 45 に示されている。このシステムでは、レプリカ番号 2 と 3 の間の交換確率 (R_2) はわずか 1% であり、交換確率が非常に低いことを示している。次に、図 45（中および下）に示された最適化された結果では、相転移付近でレプリカ番号 2 と 3 の間の間隔がより近くなっていることが分かる。配置のわずかな変化が交換確率に大きな変化をもたらすことが確認できる。レプリカの配置を最適化することで、最適化を行う前と比較して、計算時間を約 30 倍短縮することができたと言える。次に、図 46 におけるレプリカの配置の変化を示す。どちらのアプローチでも、最終的なレプリカの配置は均等ではない。LJ ポテンシャルを使用した場合と同様に、レプリカの温度が相転移付近に集中しな

い限り十分な交換が機能しないと言える。この結果は、特に相転移が未知であるシステムにおいては、最適な温度間隔を事前に人工的に決定することの難しさを示す。

交換確率の二乗偏差の合計が損失関数の定義に使われているため、両アプローチ法についてのレプリカ間の交換確率のプロットを図 47 に示す。最適化前は、比熱が大きい転移温度での温度交換の交換確率が非常に小さい。しかし、最適化のプロセスを通じて、両アプローチ法とも、局所的な低い交換確率の問題が解消されている。

シミュレーションで得られたエネルギーヒストグラムを図 48 に示す。ここで、ヒストグラムの各色は図 45 と図 46 に示される各レプリカ番号の色に対応する。Isotropic 相と Nematic 相の両方をサンプリングするレプリカは 2 つのピークを持つが、温度最適化前には 2 つのピークを持つレプリカは一つも見られなかった。相転移を越えた交換が全く行われないということは、各相ごとに個別のシミュレーションを行っているのと同等である。次に、図 48（中および下）に示すように、温度間隔が ES Method 1 または 2 のいずれかによって最適化されると、2 つのピークを持つレプリカの数が増加することが分かる（レプリカ番号 2 および 3）。一次相転移を示すシステムにおいても、最適な温度間隔を決定することにより、レプリカが高いエネルギーバリアを乗り越えることができることを示した。このように相を跨いでサンプリングする能力により、システムの挙動をより精密に観察することが可能となる。

Yukawa ポテンシャルにおける各レプリカの比熱容量の値を図 49 に示している。最適化後の図 49（中および下）は、元の間隔を示す図 49（上）と比較して、相転移点がより正確に、かつより明確に定義されていることが分かる。通常、比熱容量のピークを正確に計算して相転移温度を予測するためには、多くのレプリカを配置する必要がある。しかし、これらの方法を通じて最適な位置を決定できれば、少数のレプリカで相転移温度を予測することができる。これは、計算資源が限られている場合には非常に有用である。

6.3 まとめ

この研究では、レプリカ交換モンテカルロ法の適用範囲内で進化戦略アルゴリズムを導入し、いくつかの例の相挙動を予測した。単純な LJ ポテンシャルおよび液晶の挙動を示す Yukawa ポテンシャルに対する結果は、従来の方法と比較してこのアプローチの有用性を示している。この方法の最も魅力的な特徴の一つは、比熱やエントロピーなどのシステムに関する事前知識が不要である点である。したがって、非常に簡単に実装することができる。特筆すべきは、粒子数が有限の場合、一次相転移にも十分に扱えることである。

次章では、より強い一次相転移を示す Hess-Su モデルでの検証を行う。

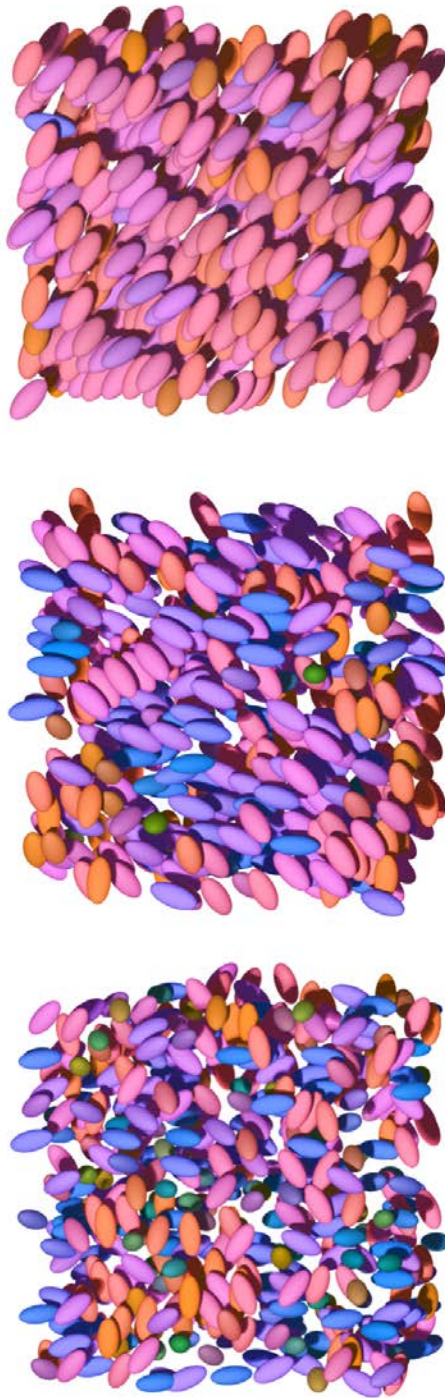


図 44 Yukawa ポテンシャルのシミュレーションから得られた Smectic 相 ($T^* = 0.70$, 上), Nematic 相 ($T^* = 0.85$, 中), Isotropic 相 ($T^* = 1.00$, 下) のスナップショット. 分子は平均配向ベクトルに対する配向に基づいて色付けされている.

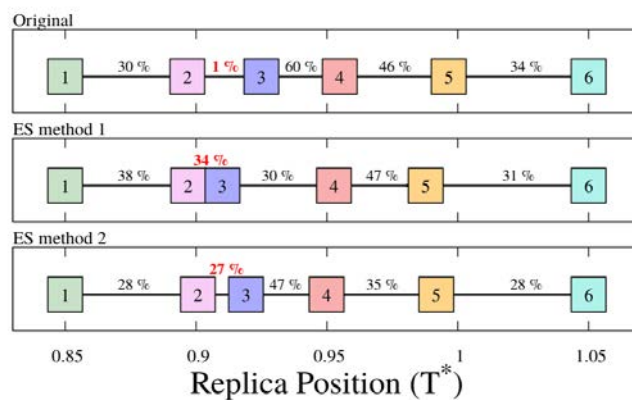


図 45 Yukawa ポテンシャルのシミュレーションによるレプリカの位置とその交換確率の概略図：最適化前（上），ES Method 1 適用後（中），および ES Method 2 適用後（下）．端のレプリカ（レプリカ番号 1 および 6）の位置は固定されている．

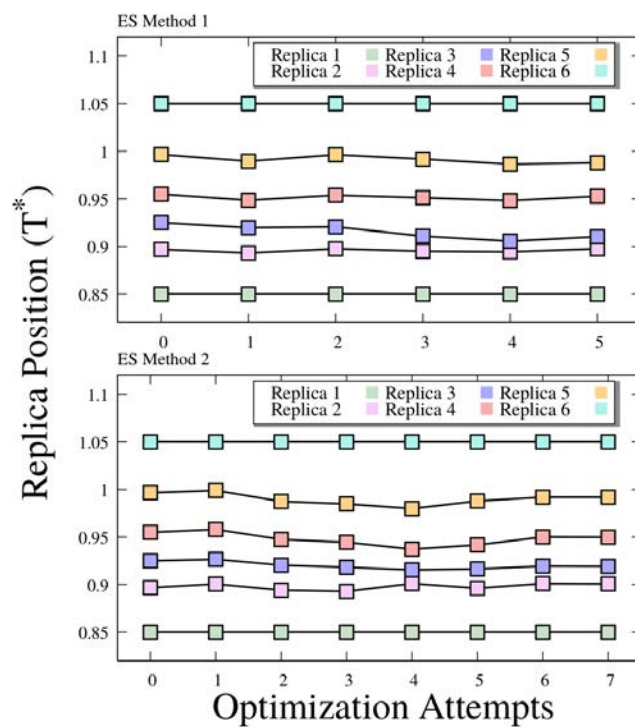


図 46 Yukawa ポテンシャルのシミュレーションにおける ES Method 1（上）および ES Method 2（下）を適用した場合のレプリカの位置と最適化試行回数．端のレプリカ（レプリカ番号 1 および 6）は固定されている．

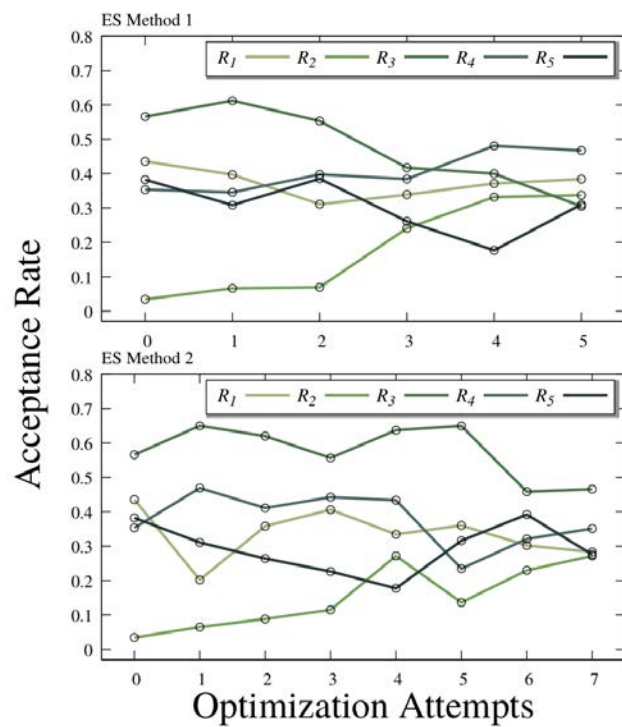


図 47 Yukawa ポテンシャルのシミュレーションにおける ES Method 1 (上) および ES Method 2 (下) を適用した場合のレプリカ間の交換確率と最適化試行回数.

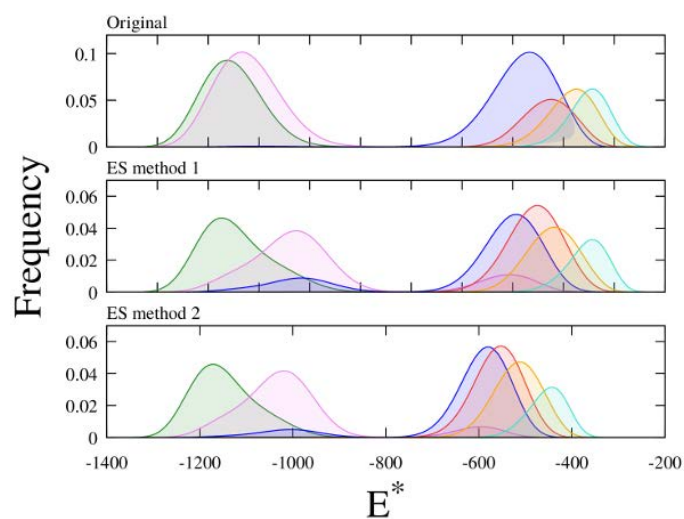


図 48 Yukawa ポテンシャルのシミュレーションにおける各レプリカのエネルギーヒストグラム：最適化前 (上), ES Method 1 適用後 (中), および ES Method 2 適用後 (下). 各色は図 45 と図 46 の各レプリカの色に対応する.

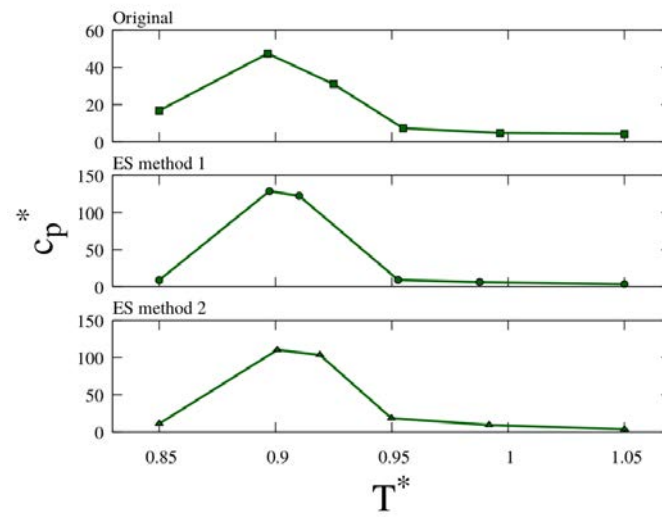


図 49 Yukawa ポテンシャルのシミュレーションにおける各レプリカの比熱 c_p^* :最適化前 (上), ES Method 1 適用後 (中), および ES Method 2 適用後 (下).

第 7 章

一次相転移を示す Hess–Su ポテンシャルにおける，二次相転移交換軸の導入の結果

前章の研究では，LJ ポテンシャル，および，Yukawa ポテンシャルに対して，温度レプリカ交換モンテカルロ法 (T-REMC) を使用した際の最適なレプリカ間隔を決定した．本章では，温度と圧力レプリカ交換モンテカルロ法 (PT-REMC) では温度と圧力，ハミルトニアンレプリカ交換モンテカルロ法 (H-REMC) では異方性項と圧力，の二次元の交換軸におけるレプリカ交換法のパラメータ間隔をそれぞれ最適化する．各方法において，パラメータの間隔が進化戦略によって最適化された場合とされなかった場合の結果の比較検証する．さらに，本研究ではヒステリシス現象を軽減するために，初期条件に応じて交換するレプリカを変更する．例えば，初期状態が液体の場合には秩序を促進する固体寄りのレプリカが準備され，一方で初期状態が固体の場合には無秩序を誘発する液体寄りのレプリカを用意する．尚，初期状態を Isotropic 相としたものを “Upward branch”，Solid 相としたものを “Downward branch” と表記する．参照系とは，温度 $T^* = 1.00$ および異方性係数 $\varepsilon_1 = 0.04$ ， $\varepsilon_2 = -0.08$ に固定した場合の条件下での系を指す．なお，進化戦略による最適化は一次元方向のみに対して行い，もう片方の交換軸では，人為的な調整を行った．具体的には，PT-REMC では温度を，H-REMC では異方性項に対して進化戦略を適用した．

7.1 Hess–Su ポテンシャルによって形成される液晶相のスナップショット

式 (4.19) で表される Hess–Su ポテンシャルを用いてシミュレーションされた各相のスナップショットを図 50 に示す．左上の Isotropic 相は，分子の配向と位置の両方が無秩序である．対照的に，右上の Nematic 相では，分子が特定の方向に揃って配向する一方で流動性を保っており，典型的な液晶の挙動を示している．左下は一見 Smectic 相に見えるが，右下に示されるように，重心のみをプロットすることで，二軸方向に高い位置秩序があることがわかる．したがって，Hess–Su ポテンシャルでは，Nematic 相から直接 Solid 相への相転移が存在する．層を形成しながら液体のような性質を持つ Smectic 相を介さないという事実は，Hess–Su ポテンシャルが粗視化モデルの中でも難しい一つであることを示唆する．意図的にこのような挑戦的なポテンシャルを選択した理由は，本研究の最適化方法の有効性を試行するためである．本研究では，異なる 2 つの REMC アプローチである PT-REMC と H-REMC を適用し，両方の方法に進化戦略を組み込むことで，計算精度を向上させることができるかを検討する．

7.2 レプリカ間隔最適化前の PT-REMC の結果

計算条件を表 8 に示す．まず，Isotropic 相および Solid 相を初期条件として PT-REMC を適用し，その結果をそれぞれ図 51 の上部および下部に示した．Upward branch では，参照温度 $T^* = 1.00$ 以下のレプリカを用意して低温の構造空間を探索した．一方，図 32(a) と (b) のキャプションに記載されているように，

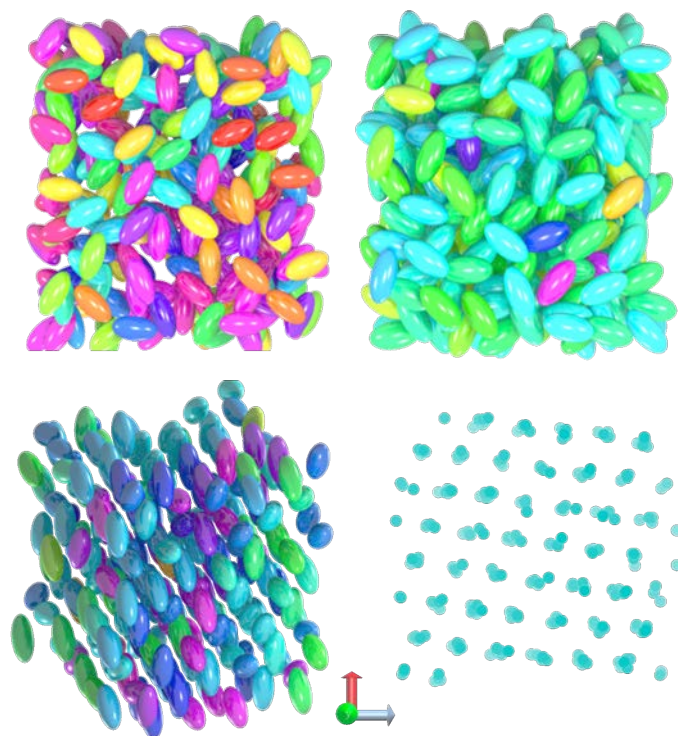


図 50 液晶は、分子の大きさと形状、分子間相互作用の強さ、および温度や圧力などの外部条件に応じて異なる相を示す。左上から右下にかけて、これらの構成はそれぞれ Isotropic 相, Nematic 相, Solid 相, および各分子の重心のみが見える Solid 相のスナップショットである。異方性係数は $\epsilon_1 = 0.04$ および $\epsilon_2 = -0.08$ に固定されている。分子の配向が整列している場合、色はより均一になり、配向が乱れている場合には色が異なることを示している。高密度システムでは層内および層間に秩序が存在することに注意されたい。したがって、Hess-Su ポテンシャルは Smectic 相の代わりに Solid 相を持つことになる。

downward branch では $T^* = 1.00$ より高い温度のレプリカを用意した。図 51 (上部) に示されるように、Isotropic 相から始めると、中間の Nematic 相を経由する緩やかな二次相転移を通じて Solid 相が徐々に形成されることが観察された。各レプリカについて、 P^*-P^* 交換確率 (図 52 の左上) および T^*-T^* 交換確率 (図 52 の右上) を計算した。高压条件下では、 $T^* = 1.00$ のシステムと低温のレプリカ間の交換確率が低く、Solid 相の形成を妨げる要因であることが明らかとなった。一方、Solid 相から開始すると、図 51 (下部) に示されるように、中央に非常に大きな不連続なギャップが見られ、Isotropic 相への急速な相転移を示している。(ここでの温度範囲の設定の詳細は付録で述べる。) Downward branch では、適切な温度範囲が選ばれていない場合、一次相転移による収束が非常に遅いことがわかった。相転移は予測される相転移点よりもかなり低い圧力で発生している。Solid 相は低圧でも安定しており、Isotropic 相への相転移が困難である。図 52 の左下では、 T^*-T^* 交換確率を、右下は P^*-P^* 交換確率を示している。相転移近傍では、レプリカ間の交換確率が極端に低く、階段状のパターンを形成していることが確認できる。したがって、レプリカ間の等間隔配置はこのような複雑なシステムの効率的なサンプリングを保証しないことが示唆される。 $T^* = 1.00$ における正確な相転移点は、図 51 の upward branch と downward branch の間に存在するはずである。これらの結果に基づき、レプリカ間隔の最適化を upward branch と downward branch の両方で行う必要がある。

表 8 レプリカ間隔最適化前の PT-REMC の計算条件

交換軸	温度 T^* と圧力 P^*
レプリカ数	圧力を 42 個 $\times$ 温度を 10 個 計 420 個
ポテンシャル	Hess—Su
粒子数	256 個
アンサンブル	NPT
相転移	一次相転移と二次相転移
MC Steps	100,000,000(Upward) 100,000,000(Downward)
交換頻度	1/1000 MC Steps
初期状態	Isotropic (Upward) Solid (Downward)
ボックス長	7.33 σ (Isotropic) 6.22 σ (Solid)
カットオフ距離	3.00 σ
平衡状態	$\times$

表 9 レプリカ間隔最適化後の PT-REMC の計算条件

交換軸	温度 T^* と圧力 P^*
レプリカ数	圧力を 42 個 $\times$ 温度を 10 個 計 420 個
ポテンシャル	Hess—Su
粒子数	256 個
アンサンブル	NPT
相転移	一次相転移と二次相転移
MC Steps	200,000,000(Upward) 100,000,000(Downward)
交換頻度	1/1000 MC Steps
初期状態	Isotropic (Upward) Solid (Downward)
最適化回数	10 回 (Downward) 10 回 (Upward)
ボックス長	7.33 σ (Isotropic) 6.22 σ (Solid)
カットオフ距離	3.00 σ
平衡状態	$\times$

7.3 レプリカ間隔最適化後の PT-REMC の結果

次に、最適化後の計算条件を表 9 に示す。温度範囲は固定され、中間の温度は各圧力で最適化されたため、図 53 の凡例には最終的な温度のみを含めている。さらに、レプリカの配置を最適化した後の交換確率のヒートマップを図 54 に示している。

図 53（上図）は、レプリカが相転移点近くの Nematic-Solid 領域に集まっていることを示している。図 52 の左上および右上をそれぞれ図 54 の左上と右上と比較すると、両方の交換方向において交換確率マップがより均一であることが分かる。Nematic-Solid の相転移は長配向秩序および位置秩序において顕著な構造変化を伴うため、レプリカ間隔が広い場合、これらの中間状態をサンプリングすることは難しい。同時に、図 53（上図）において、ES を組み合わせることで、REMC がこれらの中間の転移状態を捉えやすくなっている。

Downward branch においても、図 53（下図）は、upward branch と同様に、相転移点近くにレプリカが集まっている。図 54 の左下および右下の交換確率マップは、配置最適化後の圧力および温度方向におけるレ

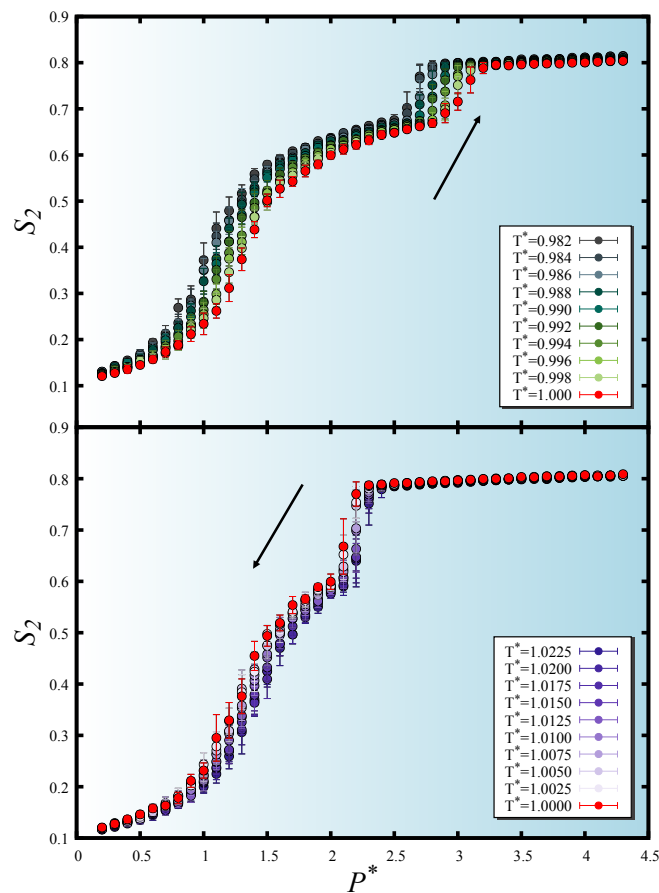


図 51 異方性係数を $\varepsilon_1 = 0.04$ および $\varepsilon_2 = -0.08$ に固定した場合の S_2 と P^* の関係を示す PT-REMC の図. 上図は upward branch, 下図は downward branch を示す. 圧力と温度は等間隔で配置されており, レプリカ間隔の最適化は行われていない. 参照系は識別しやすいように赤色で示されている.

プリカ間の十分な交換確率を示している. しかし, 図 53 (下図) に示されるエラーバーは依然として大きく, 収束には非常に長い時間を要した. したがって, システムが十分に平衡状態にあることを保証することは難しい. この研究で使用したレプリカ数とモンテカルロステップ数を増やす必要があることも明らかであり, ヒステリシスを除去するためにはさらなる対策が必要である.

上述のように, レプリカ配置の最適化にもかかわらず, PT-REMC を用いてヒステリシスを部分的にしか削減することはできなかった. 一次相転移では, 示強性変数である温度と圧力の交換だけで大きなエネルギー障壁を克服するためには, 不十分であることを示唆している. これらのサンプリングの課題に対処するために, upward branch および downward branch に対して同様のアプローチを H-REMC で採用した.

7.4 レプリカ間隔最適化前の H-REMC の結果

計算条件を表 10 に示す. PT-REMC シミュレーションの upward branch および downward branch と同じ初期状態を使用した. H-REMC は, 参照系を除いて, それぞれ異なる ε_2 値で平衡化した後に実行した. 長い棒状分子は層状構造の形成を促進し, 長距離秩序の程度を高める. 逆に, 短い棒状分子 (つまり, より球状に近い分子) では, 異方性が弱まるため, 特定の方向に整列または積層するなどの秩序構造の範囲が限られる. そのため, upward branch では, Solid 相を促進するために基準より長い棒状分子を示す異方性項を使

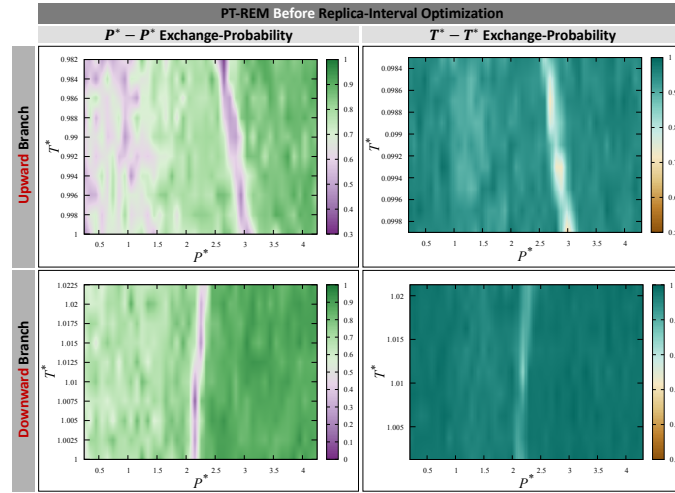


図 52 図 51 の upward branch における PT-REM の最適化前の交換確率を示す図．左上は P^*-P^* 交換，右上は T^*-T^* 交換を示す．同様に，下図は downward branch における P^*-P^* 交換（左下）および T^*-T^* 交換（右下）を示す．異方性係数は $\varepsilon_1 = 0.04$ および $\varepsilon_2 = -0.08$ に固定されている． y 軸が逆に設定されており，低温は上部に配置されているため，図 51（下図）と容易に対応できる．

表 10 レプリカ間隔最適化前の H-REM の計算条件

交換軸	圧力 P^* と異方性項 ε_2
レプリカ数	圧力を 42 個 $\times$ 異方性項を 10 個 計 420 個
ポテンシャル	Hess—Su
粒子数	256 個
アンサンブル	NPT
相転移	一次相転移と二次相転移
MC Steps	10,000,000 (Downward) 15,000,000 (Upward)
交換頻度	1/1000 MC Steps
初期状態	Isotropic (Upward) Solid (Downward)
ボックス長	7.33 σ (Isotropic) 6.22 σ (Solid)
カットオフ距離	3.00 σ
平衡状態	$\triangle$

用し，downward branch では，Isotropic 相への転移を誘導するために短い棒状分子を示す異方性項を用意した（図 32(c)(d) を参照）．図 55（上図）は，upward branch が PT-REM の場合と同様に，Isotropic 相から Nematic 相，次に Nematic 相から Solid 相への緩やかな二次相転移を高い圧力下で示している．一方，downward branch は図 51（下図）に示す PT-REM とは大きく異なる．驚くべきことに，参照系よりも弱い異方性を持つレプリカは，upward branch と同様に，Solid 相と Nematic 相の間で比較的緩やかな二次相転移を示した．参照系の棒状分子がより短い棒状分子として振る舞うことができれば，ヒステリシスを大幅に減少させることが可能である．しかし，図 56 は，異なる異方性項を持つレプリカ間の交換確率が相転移点近くで依然として低いことを示している．一方，図 52 の PT-REM と比較して，交換確率の分散は比較的小さいため，レプリカ間の間隔を最適化することで大幅な改善が可能であることを示唆している．

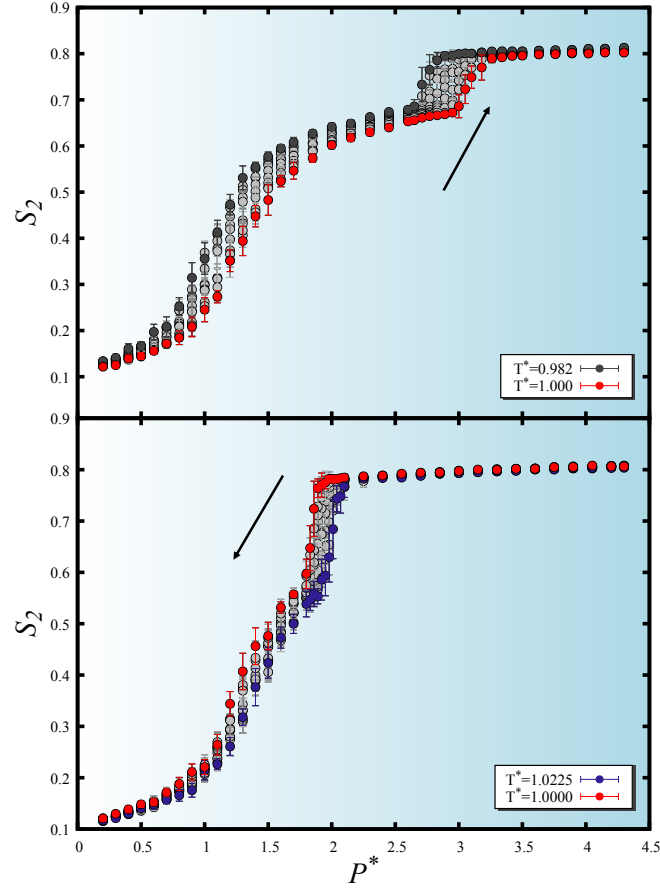


図 53 異方性係数を $\varepsilon_1 = 0.04$ および $\varepsilon_2 = -0.08$ に固定した場合の S_2 と P^* の関係を示す PT-REMC の図。上図は upward branch, 下図は downward branch を示す。圧力と温度は最適化された間隔で配置されている。参照系は識別しやすいように赤色で示されている。

7.5 レプリカ間隔最適化後の H-REMC の結果

計算条件を表 11 に示す。Upward branch では、レプリカ配置の最適化後、図 57 (上図) が示すように、レプリカが互いに近接して配置されており、 $\varepsilon_2 = -0.08$ から $\varepsilon_2 = -0.098$ までの間でレプリカ交換が容易に行えるようになっている。これは、図 58 (右上) で ε_2 - ε_2 交換確率が広い範囲で高い値を示していることで確認できる。参照系よりも秩序の高いシステムとの交換が行われるという事実は、Nematic-Solid 相転移点が一層低い圧力で発生することを示唆している。図 56 (左上) では、配置最適化前の参照系の P^* - P^* 交換確率が著しく低かったが、図 58 (左上) ではこの問題が改善されていることが示されている。この図では、局所的に交換確率が低い部分はいくつか存在するが、参照系である $\varepsilon_2 = -0.08$ の交換確率が依然として高いため、これは本手法にとって大きな問題ではない。次に、図 57 (下図) から、Solid 相が以前の配置最適化後よりも高い圧力で Isotropic 相に転移することが分かる。交換確率については、図 56 (左下) では Nematic-Solid 相転移付近で階段状の低確率分布が見られたが、図 58 (左下) ではこれが解消されていることが示されている。図 58 (右下) では、局所的に交換確率が低い領域はいくつか見られるが、少なくとも 40% の交換確率が確保されているため、これはさほど問題ではないと考える。PT-REMC の downward branch において、 $P^* = 2.0$ を超える圧力では Solid 相から Nematic 相へ転移しなかったが、今回の場合では、 $P^* = 2.75$ で転移が発生してお

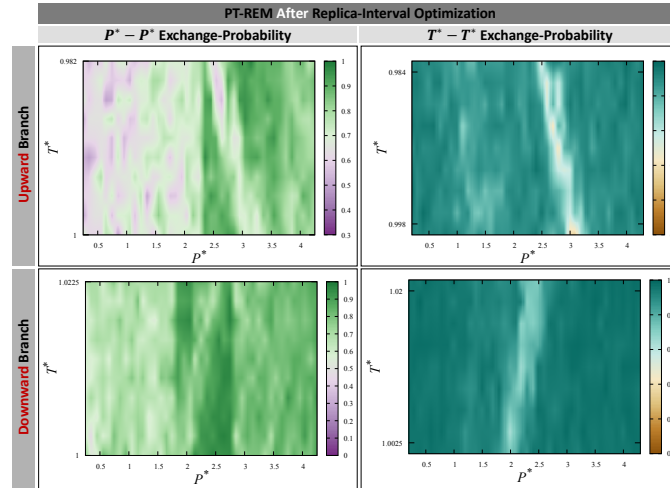


図 54 図 53 の upward branch における PT-REM の最適化後の交換確率を示す図. 左上は P^*-P^* 交換, 右上は T^*-T^* 交換を示す. 同様に, 下図は downward branch における P^*-P^* 交換 (左下) および T^*-T^* 交換 (右下) を示す. 異方性係数は $\varepsilon_1 = 0.04$ および $\varepsilon_2 = -0.08$ に固定されている. y 軸が逆に設定されており, 低温は上部に配置されているため, 図 53 (下図) と容易に対応できる.

表 11 レプリカ間隔最適化後の H-REM の計算条件

交換軸	圧力 P^* と異方性項 ε_2
レプリカ数	圧力を 42 個 $\times$ 異方性項を 10 個 計 420 個
ポテンシャル	Hess—Su
粒子数	256 個
アンサンブル	NPT
相転移	一次相転移と二次相転移
MC Steps	10,000,000 (Downward) 15,000,000 (Upward)
交換頻度	1/1000 MC Steps
初期状態	Isotropic (Upward) Solid (Downward)
最適化回数	10 回 (Downward) 15 回 (Upward)
ボックス長	7.33 σ (Isotropic) 6.22 σ (Solid)
カットオフ距離	3.00 σ
平衡状態	◎

り, これは顕著な改善である.

7.6 すべての結果の比較

従来の MC, 進化戦略を適用した PT-REM, および進化戦略を適用した H-REM の結果をそれぞれ図 59 の上から下に示す. 従来の MC の結果は, 異なる温度と圧力で計算された独立な MC シミュレーションで得られた平均値のプロットである. Downward branch では低い圧力で Solid-Nematic 転移を起こす系と起こさない系が存在し, 不連続なグラフが生成される. 図 60 (上図) から, upward branch と downward branch それぞれにおいて, Isotropic-Nematic 相転移が $P^* = 1.30$ で発生することを示す比熱のピークが見られるが, Nematic-Solid 転移のピークは観測されない. 一方, 図 59 (中図) に示す PT-REM では, 従来の MC

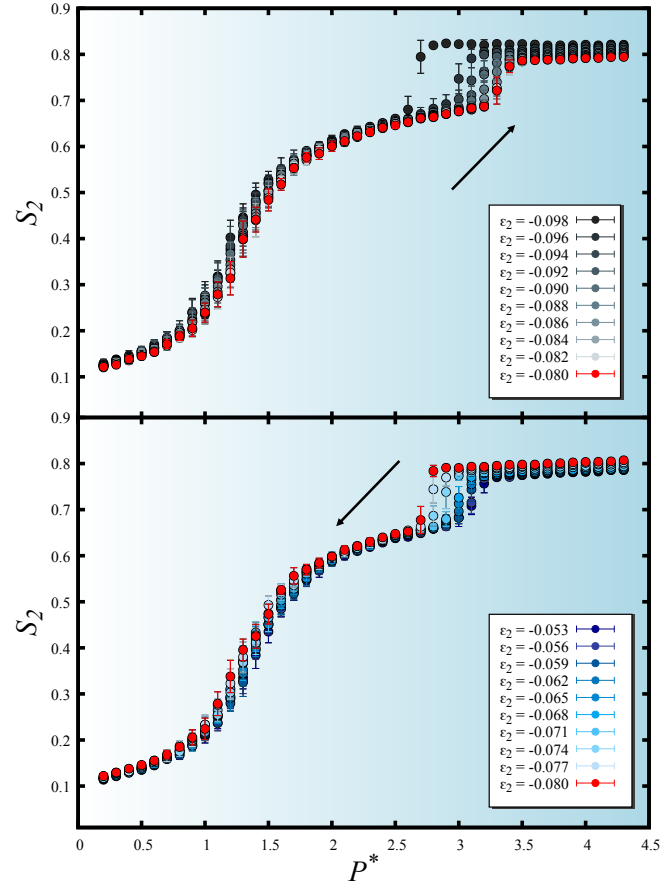


図 55 温度 $T^* = 1.00$ に固定した場合の H-REMC における S_2 と P^* の関係を示す図。上図は upward branch, 下図は downward branch を示す。圧力と異方性係数は等間隔で配置されており、レプリカ間隔の最適化は行われていない。参照系は赤色で示されていることに注意されたい。

法と比較して、2つの相転移点が予測できることがわかる。Upward branch および downward branch では、それぞれ Isotropic-Nematic 相転移が $P^* = 1.40$ および $P^* = 1.30$, Nematic-Solid 相転移が $P^* = 3.05$ および $P^* = 1.83$ で発生することがわかる。一方、ヒステリシスは従来の MC とほぼ同程度だった。最後に、図 59 (下図) と図 60 (下図) に示す H-REMC では、upward branch および downward branch の両方で温度と圧力が同じ点で相転移が発生することが分かる。Isotropic-Nematic 相転移はそれぞれ $P^* = 1.40$ および $P^* = 1.30$ で発生し、Nematic-Solid 相転移はそれぞれ $P^* = 2.85$ および $P^* = 2.75$ で発生することを確認した。進化戦略を組み合わせた H-REMC は、 $\mathcal{O}(10^6)$ MC cycle で相転移点を予測できることを確認した。一方、従来の方法では、 $\mathcal{O}(10^7)$ MC ステップの計算を行っても、正確な相転移点の予測は不可能だった。これにより、H-REMC は少なくとも $\mathcal{O}(10^1)$ MC ステップに及ぶ高速化が可能であることが実証された。

本研究の結果は、強い一次相転移を持つ系において、H-REMC が PT-REMC よりも速く、かつ精確に、平衡状態に収束することを示す。その理由の一つは、H-REMC が一般に PT-REMC よりも広範なエネルギー分布範囲を持っていることにある。これを検証するために、図 61 に $P^* = 1.5$ および $P^* = 4.2$ での PT-REMC と H-REMC のエネルギーヒストグラムを示す。 $P^* = 1.5$ における PT-REMC と H-REMC を比較すると、 S_2 が最も高いレプリカと最も低いレプリカのエネルギーヒストグラムには大きな違いがないことが分かる。エネルギーヒストグラムが近い場合、それらの間で相転移が発生していないことを意味する。Isotropic-Nematic 相転移において、温度と圧力を調整するだけでは相転移が容易に達成できることを示している。対照的に、

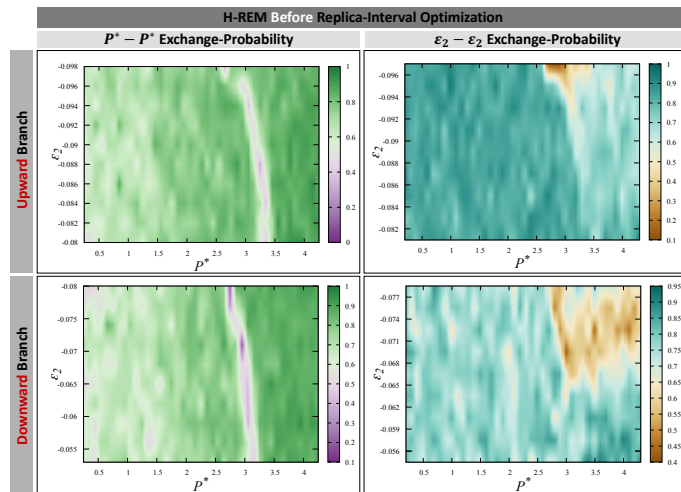


図 56 図 55 の upward branch における H-REM の最適化前の交換確率を示す図. 左上は P^*-P^* 交換, 右上は $\varepsilon_2-\varepsilon_2$ 交換を示す. 同様に, 下図は downward branch における P^*-P^* 交換 (左下) および $\varepsilon_2-\varepsilon_2$ 交換 (右下) を示す. 温度は $T^* = 1.00$ に固定されている. 図 55 (下図) と容易に対応できるように, y 軸は低い異方性係数が上に配置されるように設定されている.

$P^* = 4.2$ では, 開始点と終了点でカバーされるエネルギー範囲が大きく変化している. 温度と圧力の変化だけで分子の配向や結晶構造を促すまたは崩すことは困難であり, 分子間相互作用に細かい調整が必要であるように見える.

7.7 まとめ

本章では, 2つのレプリカ交換モンテカルロ法 (PT-REM および H-REM) を粗視化液晶分子の Hess-Su ポテンシャルに適用し, レプリカ交換の最適なパラメータ間隔を決定するために進化戦略も組み込んだ. その結果, 従来の MC で克服が難しいとされていたヒステリシスの問題が, H-REM と ES の組み合わせによって解決された. PT-REM では, 交換確率の向上のためパラメータ間隔の最適化を試みても, 相転移近傍ではエネルギーバリアを超えるとは限らないことが観察された. これは, 特に本研究で使用したような Smectic 相を経ずに Solid 相と Nematic 相の間を直接一次相転移する困難なシステムにおいて言える. 一方で, H-REM と ES を用いて, Solid 相と Nematic 相の間の一次相転移に対して, 二次相転移を示すような交換軸を導入することで, 正確な相転移点を見つけることができた. これは, 温度と圧力のレプリカ交換と比較して, 異方性項のようなエネルギー関数に対して直接変更を加えたレプリカの方が, エネルギー分布が広範であるためである. 本章で考案した方法は, 興味のあるパラメータ範囲内での最適化であり, レプリカの数は一一定に保たれていた. 事前に設定されたレプリカの数が必要なパラメータ範囲をカバーしていない場合, 間隔がどれだけ調整されていても十分な相空間を得ることは難しい. 次の課題として, レプリカの数を変更できる方法を開発し, 交換確率が極端に低いところにレプリカを自動的に追加し, 高いところでは減少させる方法があれば, さらに効率改善が可能である. さらに, 本章では ES を一方向に適用したが, 次章では, 交換軸が二次元方向に拡張された場合の最適化のアプローチを提案したい.

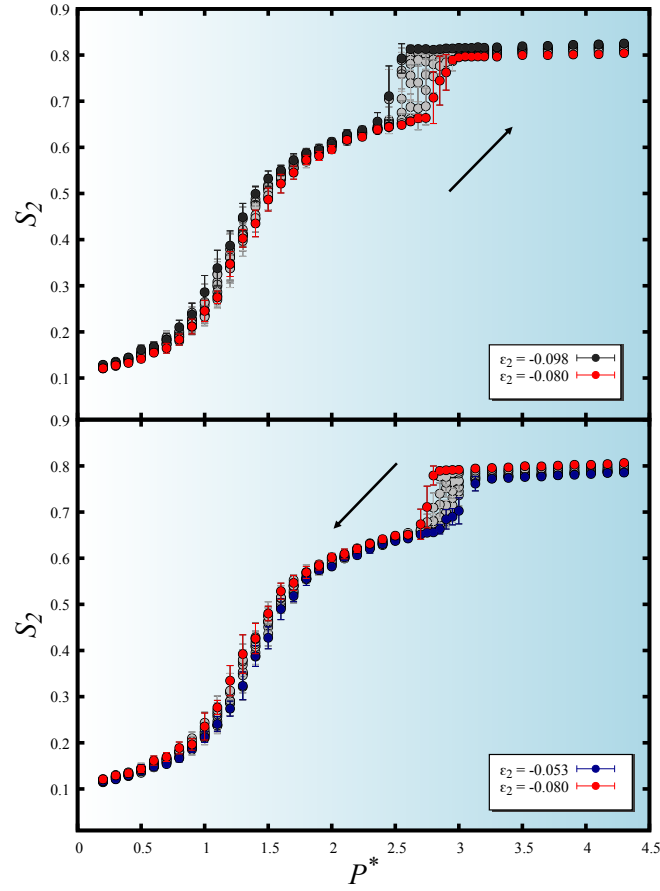


図 57 温度 $T^* = 1.00$ に固定した場合の H-REMC における S_2 と P^* の関係を示す図。上図は upward branch, 下図は downward branch を示す。圧力と異方性係数は最適化された間隔で配置されている。参照系は赤色で示されていることに注意されたい。

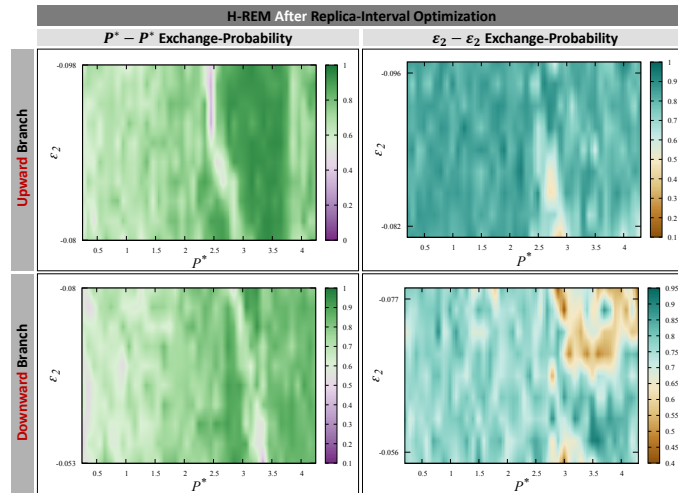


図 58 図 57 の upward branch における H-REMC の最適化後の交換確率を示す図。左上は P^*-P^* 交換, 右上は $\varepsilon_2-\varepsilon_2$ 交換を示す。同様に, 下図は downward branch における P^*-P^* 交換 (左下) および $\varepsilon_2-\varepsilon_2$ 交換 (右下) を示す。温度は $T^* = 1.00$ に固定されている。図 57 (下図) と容易に対応できるように, y 軸は低い異方性係数が上に配置されるように設定されている。

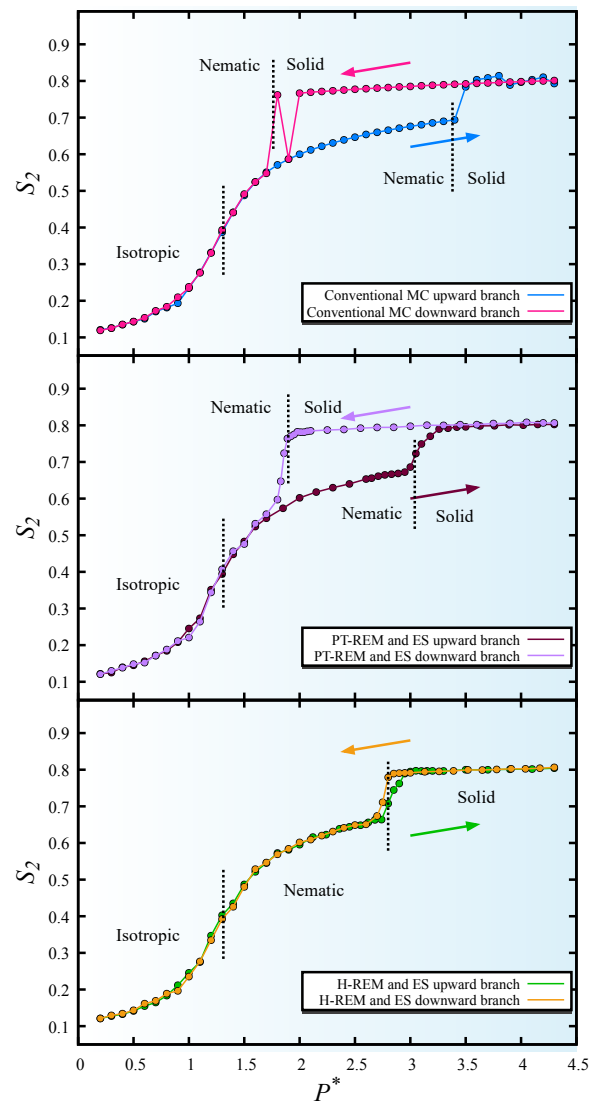


図 59 参照系 (温度 $T^* = 1.00$ および異方性係数 $\varepsilon_1 = 0.04$, $\varepsilon_2 = -0.08$) における三つの方法におけるオーダーパラメータ S_2 と圧力 P^* の関係を示す図。上図は従来の MC, 中図は進化戦略を実装した PT-REMC, 下図は進化戦略を実装した H-REMC をそれぞれ示している。

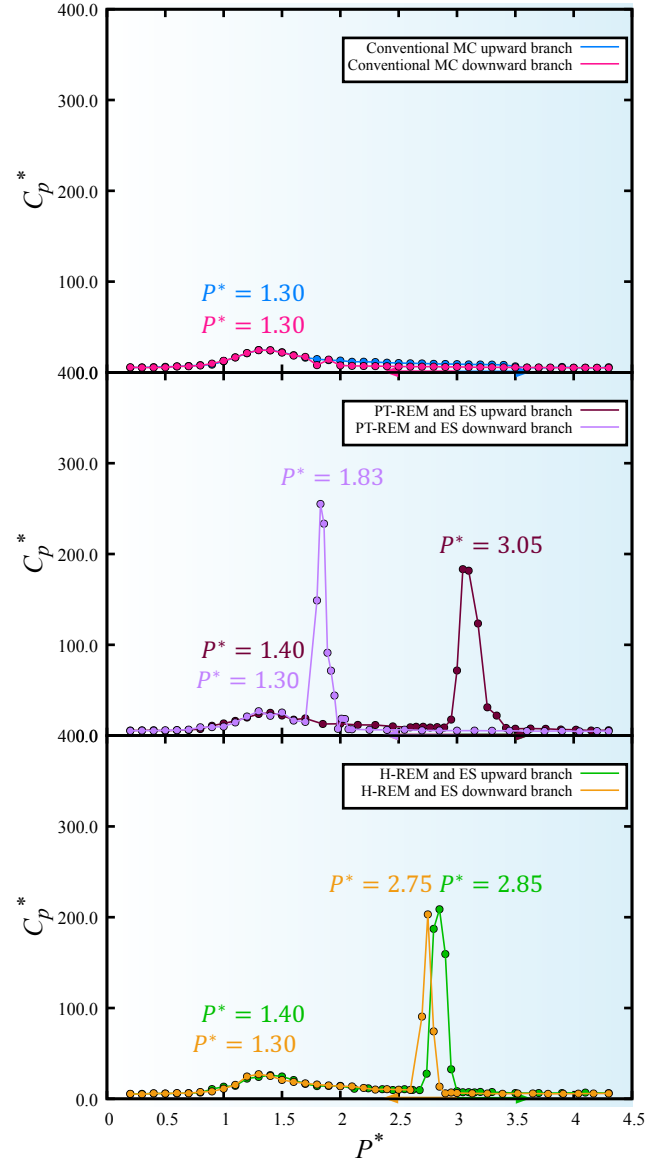


図 60 参照系 (温度 $T^* = 1.00$ および異方性係数 $\varepsilon_1 = 0.04$, $\varepsilon_2 = -0.08$) における三つの方法における比熱 c_p^* と圧力 P^* の関係を示す図。上図は従来の MC, 中図は進化戦略を実装した PT-REMC, 下図は進化戦略を実装した H-REMC をそれぞれ示している。

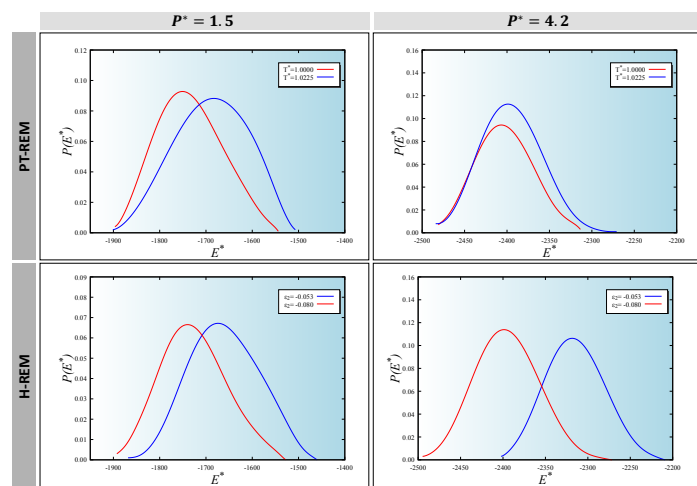


図 61 上図は PT-REM の downward branch における $P^* = 1.5$ (左上) および $P^* = 4.2$ (右上) のエネルギーヒストグラム。同様に、下図は H-REM の downward branch における $P^* = 1.5$ (左下) および $P^* = 4.2$ (右下) を示している。 $P^* = 1.5$ は Isotropic-Nematic の二次相転移を示し、 $P^* = 4.2$ は Nematic-Solid の一次相転移を示す。二つの温度または二つの異方性項は端に配置されているレプリカであり、間に配置されているレプリカのエネルギーヒストグラムは簡略化のためプロットしていない。

第 8 章

斜めの交換方向の追加と経路探索アルゴリズムによる高交換確率ルートの一括探索の結果

本章では、事前にレプリカの数が決まっているという制約を取り除き、任意のパラメータ範囲において、特定の交換確率以上で全ての交換が発生するレプリカ数を見つけるプロセスを開発する。従来、交換軸が二次元の場合のレプリカ交換は一般的に正方格子上 (Square grid) で行われるが、ここでは、対角方向を追加した“King’s grid”上でレプリカ交換を実装し、Square grid がレプリカ交換手法において最も有利な交換形状であるかどうかを検討する。次に、格子の形状がレプリカのランダムウォークに与える影響を検討した後に、レプリカをノード、交換確率を距離（すなわちエッジの重み）と見なしたグラフに対して、エッジの数が最小となる経路を見つけることを目的とする。交換軸が二次元の場合の最適な間隔を求めるというモチベーションに加えて、LJ ポテンシャルの固体と液体の両方の相を高い交換確率で繋ぐパスを見つけることで、比較的早い緩和時間で異なる相間を探索することを目標とする。

8.1 Square grid と King’s grid におけるレプリカの軌跡の比較

表 12 Square grid と King’s grid 上で通常のレプリカ交換を行った際の計算条件

交換軸	温度 T^* と圧力 P^*
レプリカ数	圧力を 18 個 $\times$ 温度を 18 個 計 324 個
ポテンシャル	Lennard—Jones
粒子数	256 個
アンサンブル	NPT
相転移	一次相転移
MC Steps	20,000,000
交換頻度	1/1000 MC Steps
初期状態	液体
ボックス長	13.63 σ (気体) 7.17 σ (液体) 6.18 σ (固体)
カットオフ距離	3.00 σ

Dijkstra 法を実装する前に、Square grid と King’s grid の格子の形状がレプリカのランダムウォークの軌跡に及ぼす影響を比較する。計算条件を表 12 に示す。温度と圧力の範囲において、18 $\times$ 18 のグリッド上で温度と圧力の条件とグリッドの形状を変えた際のレプリカの軌跡の一例を Fig. 63 に示す。 ρ は密度を示し、

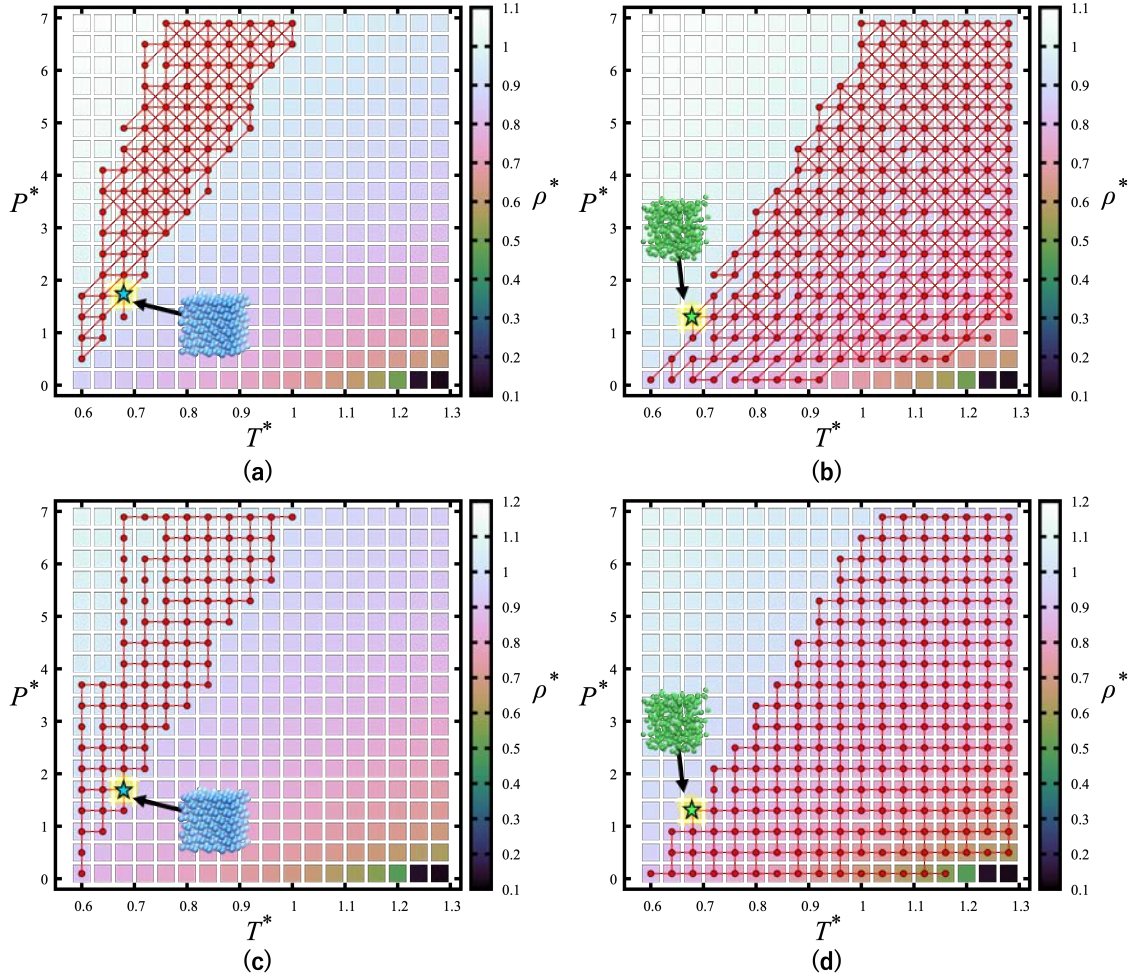


図 62 固体と液体の相転移近傍における一つのレプリカの軌跡を追跡した図. (a)King's grid 上での $P^* = 1.7$, $T^* = 0.68$ (固体) のレプリカの軌跡. (b)King's grid 上での $P^* = 1.3$, $T^* = 0.68$ (液体) のレプリカの軌跡. (c)Square grid 上での $P^* = 1.7$, $T^* = 0.68$ (固体) のレプリカの軌跡. (d)Square grid 上での $P^* = 1.3$, $T^* = 0.68$ (液体) のレプリカの軌跡.

$\rho > 1.00$ のときは固体, $0.60 \leq \rho \leq 1.00$ のときは液体, $\rho < 0.50$ のときは気体である. 具体的に一つのレプリカの軌跡を追跡したものを図 62 に示す. 図 62 では, いずれの格子形状を使用しても, レプリカ交換を開始する際の相に依存して固液相転移線を跨ぐことはできないことがわかる. 図 62 では, 相転移近傍の例として, 固体の場合は $P^* = 1.7$, $T^* = 0.68$, 液体の場合は $P^* = 1.3$, $T^* = 0.68$ という条件での一つのレプリカの軌跡を追った. 次に, 全 324 個のレプリカの軌跡のヒストグラムを図 63 に示す. 固体の場合 ($\rho > 1.00$) の軌跡のヒストグラムを (a)(b) に, 液体の場合 ($0.60 \leq \rho \leq 1.00$) の軌跡のヒストグラムを (c)(d) に, 気体の場合 ($\rho < 0.50$) の軌跡のヒストグラムを (e)(f) に示す. また, 格子形状が Square grid のときの軌跡のヒストグラムを (a)(c)(e) に, 格子形状が King's grid のときの軌跡のヒストグラムを (b)(d)(f) に示す. (a)(b) より, 固体の場合は高密度領域のみをランダムウォークしており, 対角方向の相境界を超えてサンプリングできていないことがわかる. (c)(d) より, 液体の場合は低密度領域のみをランダムウォークしており, 対角方向の相境界を超えてサンプリングできていないことがわかる. また, 図の右下で示す, 気体の領域には移動していないこともわかる. (e)(f) より, 気体の場合は非常に小さな領域のみを移動している様子がわかる. これは,

相転移近傍のエネルギーギャップが $U^* = 100$ 程度である固体と液体の相転移と比較して、液体と気体の場合は $U^* = 800$ 程度と非常に大きいことから妥当であることが考えられる。以上の軌跡のヒストグラムの結果から、斜め方向の交換を導入した King's grid の優位性を示すことはできない。したがって、異なる固体と液体の相を単一のレプリカ交換でサンプリングしたい場合、交換確率が十分に担保された最適なパラメータの間隔を抽出し、二相間のランダムウォークを行うための適切なパラメータの間隔を定める必要がある。

8.2 固体と液体の相転移を繋ぐ高交換確率ルートの検証結果

表 13 固液を繋ぐ高交換確率ルート上でレプリカ交換を行った際の計算条件

交換軸	温度 T^* と圧力 P^*
レプリカ数	70 個
ポテンシャル	Lennard—Jones
粒子数	256 個
アンサンブル	NPT
相転移	一次相転移
MC Steps	20,000,000
交換頻度	1/1000 MC Steps
初期状態	液体
ボックス長	13.63 σ (気体) 7.17 σ (液体) 6.18 σ (固体)
カットオフ距離	3.00 σ

レプリカ交換法では、格子の形状での交換から高確率のパスを抽出した場合、交換確率がやや小さくなることが予想される。そこで、固体と液体を繋ぐ高交換確率のパスを求めた後に、短い MCMC を実行し、任意の交換確率が 30% を上回るように交換確率の値が小さいところを人為的に補間した。図 62 と図 65 で示した、固体と液体の二点を結ぶ最短経路を求めた結果が図 64(a) である。ここでいう最短経路とは、各レプリカ間の交換確率が 30% を上回るという制約の元、最小のレプリカ数となるパスを指す。このパスを抽出してレプリカ交換を行った際の計算条件を表 13 に示す。

図 64(a) で示すような温度圧力平面では、直線ではないため、一見遠回りをしているようにも見える。一方で、第四章の式 5.7 で示したように、エントロピー勾配が緩やかなパスを通ることが予想される。そこで、レプリカ交換モンテカルロ法のサンプリングから得られたヒストグラムを元に、エントロピーの勾配平面での軌跡を同様に図 64(b) で示す。得られた最短経路は、式 (5.7) で示すように、エントロピー勾配が緩やかなパスと一致していた。

次に、実際に Dijkstra 法で算出された最適経路をもとに、シミュレーションを実施した際の、固体と液体の相転移近傍でのエネルギーヒストグラムを図 65 に示す。凡例で示す King's grid と Square grid はそれぞれ図 62 で示した温度と圧力の条件と等しく、(a) で示す固体のレプリカは $P^* = 1.7$, $T^* = 0.68$, (b) で示す液体のレプリカは $P^* = 1.3$, $T^* = 0.68$ 条件下でシミュレーションを実施した場合のエネルギーヒストグラムである。(a) における三つのアプローチを比較すると、King's grid と Square grid 上でランダムウォークさせた場合は、エネルギーヒストグラム上で固体の領域のみにピークが一つ現れている。これは、図 62 で示したように、これらの形状では固相領域のみをサンプリングしていたこととも一致している。一方で、最適経路でシミュレーションを実施した場合のエネルギーヒストグラムではエネルギーのピークが二つ見えていることがわかる。固体にとどまらず、液体の領域のサンプリングに成功していることが言える。次に、(b) における三つのアプローチを比較すると、King's grid と Square grid 上でランダムウォークさせた場合は、エネルギーヒストグラム上で液体の領域のみにピークが一つ現れている。これは、図 62 で示したように、これらの形状では液相領域のみをサンプリングしていたこととも一致している。一方で、最適経路でシミュレーションを実施し

た場合のエネルギーヒストグラムでは、固体と液体と気液相転移近傍の領域を網羅的にサンプリングできていることがわかる。

8.3 まとめ

本章では、従来のレプリカ交換モンテカルロ法の制約を取り除き、最小の個数で特定の交換確率を有するレプリカを特定するアルゴリズムを開発した。特に、従来の二次元正方格子状の“Square grid”でのレプリカ交換に加えて、対角方向の交換を可能にする“King’s grid”を実装した。その結果、固体および液体相のレプリカの軌跡に関して異なる格子形状の交換効果を検証したが、それぞれのレプリカは固体または液体の領域に留まる傾向が強く、単一のレプリカ交換では異なる相を跨ぐサンプリングの困難さが浮き彫りになった。一方で、最適経路を Dijkstra 法により特定した結果、高交換確率ルートの一括探索を行うことができた。また、得られたパスはエントロピー勾配が緩やかな温度と圧力の間隔であることを示した。このアプローチは圧力や温度をどのように時間的に変化させれば、最小のエネルギーバリアで水を氷（またはその逆）に変換できるかの指針を示すだけでなく、硫化水素が特定の経路でのみ超伝導になることに関するヒントや、混合固相の分離現象を理解するための洞察など、複雑な物理化学的現象に対する新たな視点を提供するのではないかと期待する。

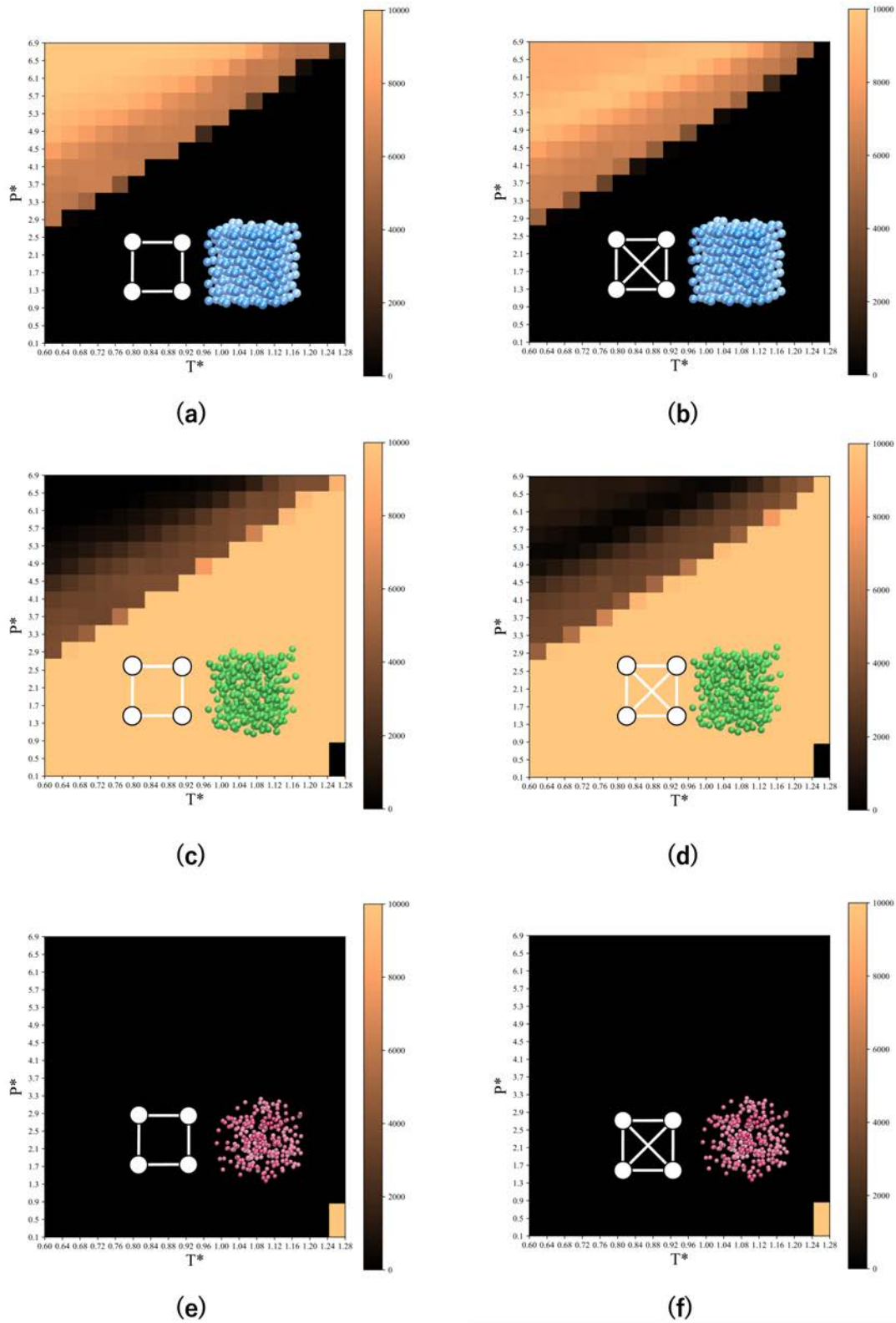


図 63 (a) 固体のすべてのレプリカに対して、Square grid 上での軌跡のヒストグラム．(b) 固体のすべてのレプリカに対して、King's grid 上での軌跡のヒストグラム．(c) 液体のすべてのレプリカに対して、Square grid 上での軌跡のヒストグラム．(d) 固体のすべてのレプリカに対して、King's grid 上での軌跡のヒストグラム．(e) 気体のすべてのレプリカに対して、Square grid 上での軌跡のヒストグラム．(f) 気体のすべてのレプリカに対して、King's grid 上での軌跡のヒストグラム．

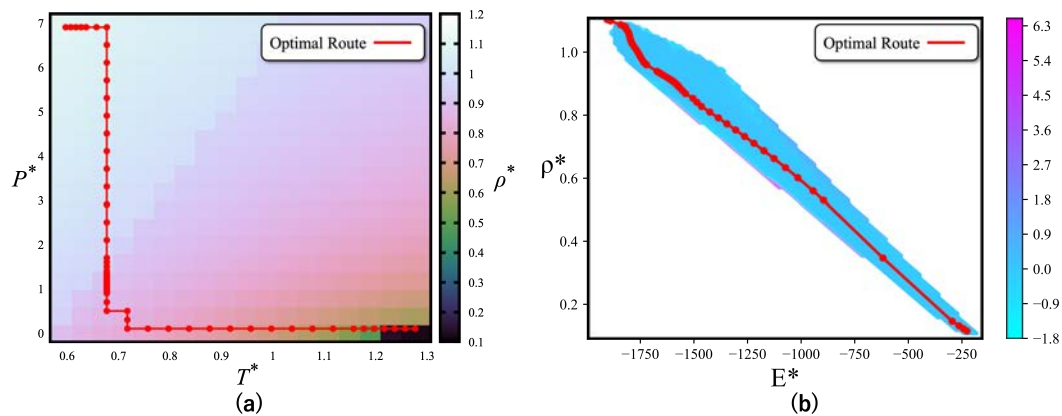


図 64 (a)Dijkstra 法を用いて得られた固体および液体を横断する温度および圧力の経路. (b) エントロピー勾配が計算され, (a) で示した最適経路が緩やかな勾配をたどっていることが示されている.

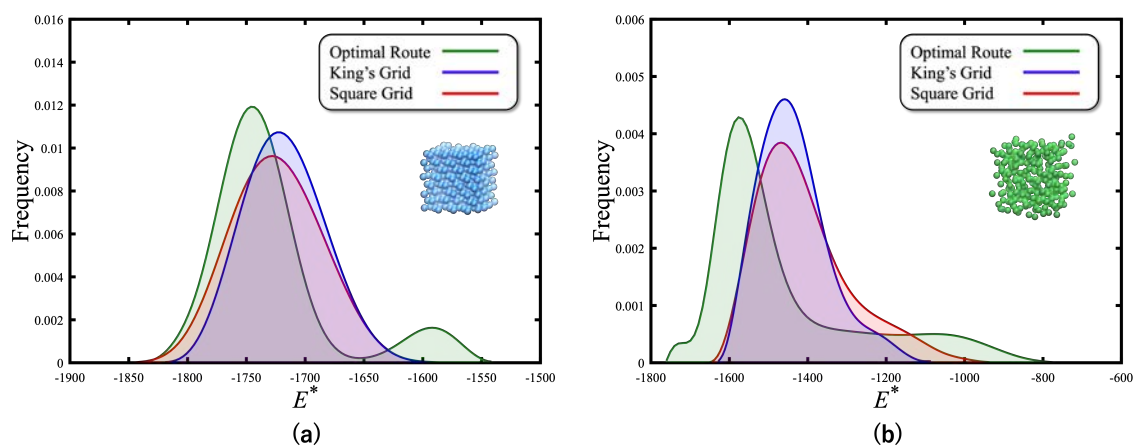


図 65 (a) $P^* = 1.7$, $T^* = 0.68$ (固体) のレプリカのエネルギーヒストグラム. (b) $P^* = 1.3$, $T^* = 0.68$ (液体) のレプリカのエネルギーヒストグラム.

第 9 章

結論と展望

9.1 本博士論文で明らかにしたこと

本研究では、進化戦略アルゴリズムを用いてレプリカ交換モンテカルロ法 (Replica-Exchange Monte-Carlo Method, REMC) の間隔の最適化を試み、複数のモデルに基づく相挙動の予測を行った。まず、第 6 章では、交換軸が一次元の温度レプリカ交換モンテカルロ法に対して、256 個の LJ ポテンシャルおよび液晶の Yukawa ポテンシャルの系を最適化した結果、以下のことが明らかになった。進化戦略アルゴリズムの導入により、相転移近傍での交換確率の低下問題を回避し、最適な温度間隔を取得することが可能となった。最適な温度間隔を取得することで、従来手法のように β を等間隔で配置する場合と比較して、比熱のピークに関する詳細な推定を行うことができた。特に、ランダムサーチ法を用いた ES method 1 は、勾配情報を計算する ES method 2 と比較して簡便であり、より広範な適用が可能であることがわかった。次に、第 7 章では、交換軸が一次元の温度レプリカ交換モンテカルロ法で開発した最適化手法を、二次元に拡張し、Hess-Su ポテンシャルに適用した。これにより、Isotropic-Nematic-Smectic 相の相転移ではなく、Isotropic-Nematic から Solid へ直接転移する挑戦的なシミュレーションを行った。2 つの拡張エンサンブル法 (PT-REMC と H-REMC) を Hess-Su ポテンシャルに適用し、進化戦略アルゴリズムを組み込むことで、ヒステリシス問題を解決し、正確な相転移点の特定が可能になった。PT-REMC では交換確率の向上が必ずしもシステムの最安定構造への到達を保証しないことが示されたが、H-REMC と進化戦略の組み合わせによってこの問題を克服できたことが大きな進展である。一次相転移を示す系においては、示強性変数である温度や圧力のレプリカ交換ではなく、示量性変数であるエネルギー関数のレプリカ交換を行い、二次相転移の軸を探すことでレプリカ交換法の強みを活かせることがわかった。さらに、第 8 章では、レプリカの個数に制約を受けないような、交換軸が二次元の場合のレプリカ交換モンテカルロ法の最適化を試み、従来の正方格子上的レプリカ交換に加えて対角交換方向を組み込んだ。このアプローチにより、Dijkstra 法を用いて温度と圧力軸上での最適な交換経路を一括探索し、高い交換確率を実現することができた。交換確率は二つのレプリカ間の温度とエネルギー差により決定されるが、得られたパスはエントロピーの勾配が小さいランドスケープと一致することも確認された。本研究は、大規模並列計算 ($O(10^2)$ から $O(10^4)$ の並列数) と非常に多くの MC ステップ ($O(10^6)$ から $O(10^8)$) を実施することで、真の平衡状態における相転移現象の理解を深めた。対象系の粒子数は $N = 256$ と大きくはないが、強いヒステリシスを示す系において真の平衡状態を捉える難しさを示す成果を達成した。以上の結果から、本研究はレプリカ交換モンテカルロ法と液晶相転移シミュレーションにおける最適化手法および新たなアプローチを提案し、複雑な相転移を示す系に対しても有効な手法を開発したことが示された。これにより、液晶の相転移現象に関する新たな洞察が提供された。

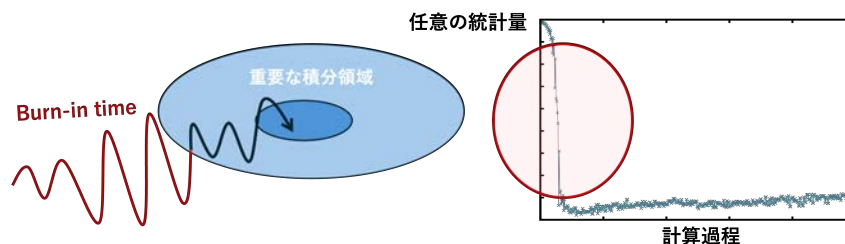


図 66 Burn-in time の概略図。左は重要な積分領域に到達するまでの burn-in samples を赤線で示し、右は任意の統計量とモンテカルロ計算過程の関係図における burn-in time を赤丸で囲っている。マルコフ性が保たれれば異なる初期条件からサンプリングを開始しても、定常分布に収束することが予想されるが、レプリカ交換モンテカルロ法では並列レプリカ数が最適数を大幅に超えると、初期状態の影響が長時間残ることが示されている。

9.2 今後の課題と展望

第 7 章において、本研究では、液晶のポテンシャル関数に含まれる異方性項を変化させることにより、一次相転移を回避する二次相転移軸を探索した。その結果、一次相転移を示す系においてレプリカ交換法の有効性を確認できた。一方で、探索された二次相転移軸はヒューリスティックに基づいて決定されており、今後はより体系的な指針の確立が求められる。本研究では、特に Solid から Nematic への相転移が困難であることが判明した。この課題に対処するため、Solid 相で運動が制約されている棒状分子を、異方性の小さい球状分子と交換する手法を導入した。これにより、分子の位置および方向の変化が促進される可能性が示唆された。この手法は、ポテンシャル関数にランダムネスを導入したことに同義と解釈できる。今後の展望として、ポテンシャル関数にランダムネスを適切に付与することを指針とし、ヒューリスティックに依存しない二次相転移軸の体系的な探索手法の確立が求められる。

次に、本博士論文では高性能な計算資源を活用して達成困難な解析を実現してきた一方で、次世代の超並列コンピューティングの環境では、サンプリング効率が計算資源の量に比例して向上するとは限らないという問題について考える。レプリカ交換モンテカルロ法における並列レプリカの数は一軸あたり、 $O(10^2)$ が効率的とされており、それ以上の並列数では、温度間隔が過密になり、計算資源の浪費に繋がる。最適なレプリカ数を大幅に超えてしまうと、図 66 で示すように、定常分布に収束するまでの burn-in time が無駄に長くなってしまい、初期状態の悪さが目立ってしまうという課題が残る。次世代の超並列時代に対応するための新たな発展が急務であると考えられる。そこで、ポピュレーションモンテカルロ法 [82] という遺伝アルゴリズム型のモンテカルロ法を考える。この手法では、初めに k 個のレプリカ (並列数) を用意し、独立して高温でシミュレーションを行う。次に、人為的なアニーリングを介し、次の温度での目的分布と現在の高温でのサンプリング分布から、各レプリカの重みを計算する。重みが大きいレプリカは目的分布において高い確率密度を持つが、サンプリング分布においては低頻度で現れることを示す。反対に、重みが小さいレプリカは、目的分布に比べて過剰にサンプリングされている。この情報を活用することで、逐次的にサンプリング分布の偏りを修正し、目的分布により忠実にサンプリングすることが可能となる。ポピュレーションモンテカルロ法は、大規模計算に非常に有効である。ポピュレーションモンテカルロ法はスピニングラス問題に適用され、レプリカ交換モンテカルロ法に匹敵するサンプリング効率化の結果が挙げられた [82]。次世代の超並列計算の時代において、ポピュレーションモンテカルロ法とレプリカ交換モンテカルロ法の比較が重要性を帯びており、これまでにポピュレーションモンテカルロ法は $O(10^6)$ 規模の計算が実施されており、高い潜在能力が注目を集めている。図 67 にレプリカ交換モンテカルロ法とポピュレーションモンテカルロ法の比較を示す。ポピュレーションモンテカルロ法を用いる場合、各レプリカは共通の温度において独立してサンプリングを行い、サンプル集合の中から

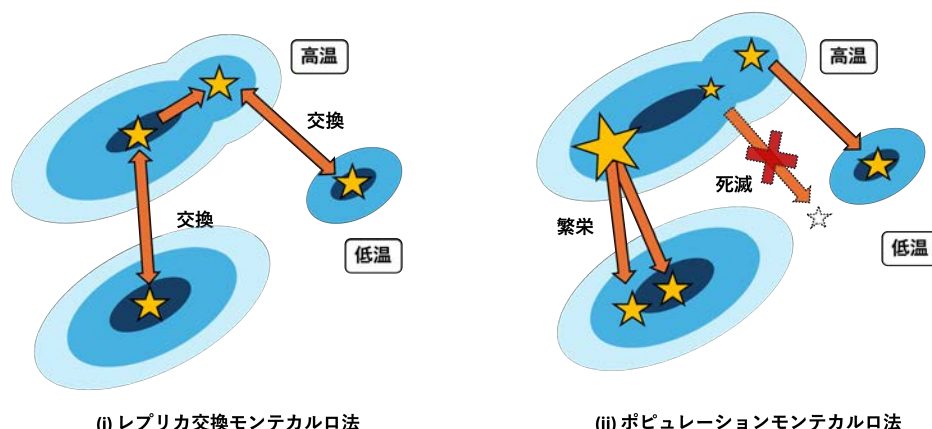


図 67 (i) レプリカ交換モンテカルロ法と (ii) ポピュレーションモンテカルロ法の比較を示した概略図。超並列計算において、レプリカ交換モンテカルロ法は交換頻度が高まりすぎる一方、交換パラメータの間隔が過密になると、エネルギー空間における差異が減少し、効果的な交換が難しくなる。対照的に、ポピュレーションモンテカルロ法では、サンプル数の増加に伴い統計量の平均に直接寄与するため、計算資源の浪費が生じにくい。この図は、各手法の効率性に関する違いを視覚的に示している。

目的分布に最も近いレプリカを戦略的に残す。ここで、サンプルセットが $O(10^3)$ 以上の大規模であればあるほど効果的であり、収束に必要なイテレーションの数を削減できる。従来のハードウェアでは実装が難しかったポピュレーションモンテカルロ法も、新しいアーキテクチャに適応可能であり、分子シミュレーションの分野にとって新たなプラットフォームとなりうる。

本博士論文で示した、レプリカ交換モンテカルロ法の最適化に関する知見は、ポピュレーションモンテカルロ法のアニーリングスケジュールの決定といった最適化の面において大きな貢献を果たし得ると考える。また、表 14 に示すように、レプリカ交換モンテカルロ法とポピュレーションモンテカルロ法の性能比較を行う際にも、本研究の知見が重要な指針となる。

さらに、今後の展望として、ハミルトニアンモンテカルロ法 [83] (Hamiltonian Monte-Carlo, HMC) と

表 14 レプリカ交換モンテカルロ法とポピュレーションモンテカルロ法の比較。各手法における拡張軸、実装の容易さ、並列化のしやすさ、パラメータの最適化、分配関数の計算、連続相転移および一次相転移の扱いやすさ、そして超並列計算での効率について比較を行った。レプリカ交換モンテカルロ法は本研究の最適化により一次相転移の扱いが向上したが、超並列計算における計算効率は低い。一方、ポピュレーションモンテカルロ法は超並列計算における効率は高いが、パラメータ最適化の面で不明点があり、レプリカ交換モンテカルロ法との比較検証が求められる。

	レプリカ交換モンテカルロ法	ポピュレーションモンテカルロ法
拡張軸	温度(それ以外も可能)	温度(それ以外も可能)
実装	◎	◎
並列化	◎	◎
パラメータ最適化	○	?
分配関数	○	○
連続転移	◎	◎
一次転移	×→本研究の最適化により◎	?
超並列計算での効率	×	◎

の結合も検討している。これは、物理学からインスパイアされた手法であり、位置と運動量の両方を用いた MCMC の一つの手法である。具体的には、現在の系の位置に対して仮想的な運動量を与え、MD を用いて時間発展を行い、新しい位置と運動量を得た後に MCMC を用いて新たな状態を受け入れるかどうかを決定する。このように、MD と MC を交互に実行した方法とレプリカ交換法を組み合わせることによって、収束速度が向上する効果が期待される。本研究が分子シミュレーションの精度と効率を高め、今後のさらなる発展や応用に寄与することを期待する。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々から支えとご指導をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

まず、指導教員の泰岡顕治教授には、研究の指導のみならず、あらゆる面で多大なご指導を賜りました。泰岡教授のもとで研究を行えたからこそ、6年間非常に充実した研究生活が贈れました。誠にありがとうございます。

お忙しいところ、副査を引き受けてくださった藤谷洋平教授、彭林玉准教授、そして光武亜代理准教授には大変感謝申し上げます。藤谷教授には、鋭いご指摘と独自の視点で多くの示唆をいただき、研究を多角的に捉えることができました。彭准教授には、数学的な視点から多くの有益な指摘をいただき、その厳密なご助言は研究の質を高めるのに大いに役立ちました。光武准教授は、拡張アンサンブル法の研究での第一線の知識と経験から、大変貴重なアドバイスをいただきました。特にレプリカ交換法に関して、理論的な視点から非常にポイントなご指摘をたくさん頂戴できたことを感謝いたします。皆様のご支援とご指導に深く感謝申し上げます。

Oxford 大学化学科の Jonathan Doye 教授には、博士課程の間に訪問研究員として受け入れていただき、液晶に限らず、準結晶に関する貴重な知見をご教授いただきました。さらに、CSIC 科学技術高等研究機構の Eva Noya 博士には、基礎からコーディング、解析まで丁寧にご指導いただきました。

Paul Brumby 特任助教には学部4年生の時から大変お世話になりました。研究に関する知識全般から、論文の書き方、研究の進め方、研究生活以外のアドバイスなど多くをご教授いただきました。平野秀典特任准教授には、生体分野における分子シミュレーションについてご教示いただき、感謝申し上げます。Stephen Fitz 特任助教には、研究に関する専門的な知見やアイデアをいただきました。OBの先輩方には、野村昂太郎博士、野澤拓磨博士、遠藤克浩博士をはじめとして、皆様には液晶分子におけるレプリカ交換法の課題に関するディスカッションや、コーディングのアドバイスなど、本研究を遂行する上で重要な知見をたくさんご教示いただきました。同期や後輩の皆様には、日々の交流を通じて刺激を受け、共に歩んだ研究生活は非常に貴重なものとなりました。ありがとうございました。

村松眞由准教授には研究の話は勿論、進路のご相談に乗っていただいたりと、心身的にも支えてくださり大変感謝しております。浅井誠特任教授は研究へのモチベーションを掻き立てる数々のプログラムやイベントを紹介していただき、有益な機会を多大に頂戴しました。また、慶應義塾大学理工学部機械工学科の先生方には、多大なるサポートをいただきました。機械工学科の教授方の温かい雰囲気は、私が博士課程に進学する大きな原動力となりました。

東京大学理学系研究科物理学科の常行真司教授、藤堂眞治教授、諏訪秀磨助教、石河孝洋特任助教、明石遼介博士には、経路探索とレプリカ交換法の研究に関して理論的な視点からのご助言を頂いたり、詳細釣り合いを破るレプリカ交換法に関して、有意義なディスカッションをさせていただきました。東京大学大学院総合文化研究科の福島孝治教授、西川宜彦助教には、レプリカ交換法のパラメーター間隔の詳細に関するご助言を頂いたり、次世代の計算資源でのレプリカ交換法の発展の仕方について、たくさん貴重なご意見をいただきました。Oxford 大学物理科の Werner Krauth 教授には、モンテカルロ法のさらなる高速化に関する知見や、カットオフなどの近似が及ぼす影響に関してご教授いただきました。

Cygames. Inc. 研究所所長の倉林修一博士には、探索アルゴリズムやグラフ理論といった、計算機科学に関

する知見をご教授いただきました。また、企業での研究という大変貴重な経験をさせていただきました。

日本学術振興会からは特別研究員 DC1 としての援助 (課題番号 202222673) を、慶應義塾大学からは石井石橋基金と研究のすゝめ奨学金の支援をいただきました。本研究の計算は、HPCI システム利用研究課題を通じて、理化学研究所が提供するスーパーコンピュータ「富岳」の計算資源の提供を受け、実施しました。また、名古屋大学情報基盤センターのスーパーコンピュータ「不老」、九州大学情報基盤研究開発センターのスーパーコンピュータ「ITO」の計算資源の提供を受けました。誠にありがとうございました。

最後になりますが、常に温かく支えてくれた家族や友人には、感謝の気持ちを捧げます。

心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Hukushima, K.; Nemoto, K. *Journal of the Physical Society of Japan* **1996**, 65(6), 1604–1608.
- [2] Sugita, Y.; Okamoto, Y. *Chemical Physics Letters* **1999**, 314(1-2), 141–151.
- [3] Kirkpatrick, S.; Gelatt, C.; Vecchi, M. *Science* **1983**, 220(4598), 671–680.
- [4] Earl, D. J.; Deem, M. W. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 7(23), 3910–3916.
- [5] Kofke, D. A. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, 121(2), 1167–1167.
- [6] Kofke, D. A. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, 117(15), 6911–6914.
- [7] Kofke, D. A. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, 120(22), 10852–10852.
- [8] Schug, A.; Herges, T.; Wenzel, W. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics* **2004**, 57(4), 792–798.
- [9] Rathore, N.; Chopra, M.; de Pablo, J. J. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 122(2).
- [10] Katzgraber, H. G.; Trebst, S.; Huse, D. A.; Troyer, M. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **2006**, 2006(03), P03018.
- [11] Fukunishi, H.; Watanabe, O.; Takada, S. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, 116(20), 9058–9067.
- [12] Yan, Q.; de Pablo, J. J. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, 113(3), 1276–1282.
- [13] Sugita, Y.; Kitao, A.; Okamoto, Y. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, 113(15), 6042–6051.
- [14] Berardi, R.; Zannoni, C.; Lintuvuori, J. S.; Wilson, M. R. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, 131(17).
- [15] 杉田有治.; 光武垂代理.; 岡本祐幸. *日本物理学会誌* **2001**, 56(8), 591–599.
- [16] Care, C.; Cleaver, D. *Reports on Progress in Physics* **2005**, 68(11), 2665.
- [17] Berardi, R.; Muccioli, L.; Zannoni, C. *ChemPhysChem* **2004**, 5(1), 104–111.
- [18] Wilson, M. R.; Allen, M. P. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1991**, 198(1), 465–477.
- [19] Patnaik, S. S.; Plimpton, S. J.; Pachter, R.; Adams, W. W. *Liquid Crystals* **1995**, 19(2), 213–220.
- [20] Lebwohl, P. A.; Lasher, G. *Physical Review A* **1972**, 6(1), 426.
- [21] Onsager, L. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1949**, 51(4), 627–659.
- [22] Damasceno, P. F.; Engel, M.; Glotzer, S. C. *Science* **2012**, 337(6093), 453–457.
- [23] Vo, T.; Glotzer, S. C. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2022**, 119(4), e2116414119.
- [24] Feyn, E.; Fillion, L.; Foffi, G.; Smalenburg, F. *Physical Review Letters* **2024**, 132(4), 048202.
- [25] Parisi, G.; Zamponi, F. *Reviews of Modern Physics* **2010**, 82(1), 789–845.
- [26] Neal, M.; Parker, A. *Chemical Physics Letters* **1998**, 294(4-5), 277–284.
- [27] Gay, J.; Berne, B. *The Journal of Chemical Physics* **1981**, 74(6), 3316–3319.
- [28] Hess, S.; Su, B. *Zeitschrift für Naturforschung A* **1999**, 54(10-11), 559–569.
- [29] 汪 金芳.; 田栗 正章.; 手塚 集.; 和合 肇.; 樺島 祥介.; 上田 修功. *計算統計 I 確率計算の新しい手法*; 岩波書店, 2018.
- [30] 伊庭 幸人.; 種村 正美.; 大森 裕浩.; 和合 肇.; 佐藤 整尚.; 高橋 明彦. *マルコフ連鎖モンテカルロ法の基礎, 計算統計 II マルコフ連鎖モンテカルロ法とその周辺*; 岩波書店, 2018.
- [31] 福島孝治. *計測と制御* **2003**, 42(8), 655–660.

-
- [32] 諏訪秀麿.; 藤堂眞治. *日本物理学会誌* **2022**, 77(11), 731–739.
- [33] 光武垂代理. *アンサンブル* **2005**, 7(30), 11–17.
- [34] 光武垂代理. *アンサンブル* **2005**, 7(31), 2–10.
- [35] 光武垂代理. *アンサンブル* **2005**, 7(32), 25–32.
- [36] 光武垂代理. *アンサンブル* **2006**, 8(33), 8–15.
- [37] 光武垂代理. *アンサンブル* **2006**, 8(36), 39–49.
- [38] Suwa, H.; Todo, S. *Physical Review Letters* **2010**, 105(12), 120603.
- [39] Matsumoto, M.; Nishimura, T. *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation* **1998**, 8(1), 3–30.
- [40] 松本龍介. *材料* **2014**, 63(3), S4.
- [41] 神山新一.; 佐藤明. *モンテカルロ・シミュレーション*; 朝倉書店, 1997.
- [42] Berg, B. A.; Neuhaus, T. *Physics Letters B* **1991**, 267(2), 249–253.
- [43] Berg, B. A.; Neuhaus, T. *Physical Review Letters* **1992**, 68(1), 9.
- [44] Wang, F.; Landau, D. P. *Physical Review Letters* **2001**, 86(10), 2050.
- [45] Hansmann, U. H.; Okamoto, Y. *Journal of Computational Chemistry* **1993**, 14(11), 1333–1338.
- [46] Wyczalkowski, M. A.; Pappu, R. V. *Physical Review E* **2008**, 77(2), 026104.
- [47] モンテカルロ法入門から効率的 MCMC へ, 計算物理春の学校. 諏訪秀麿. **2024**.
- [48] Wood, W. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, 48(1), 415–434.
- [49] Okabe, T.; Kawata, M.; Okamoto, Y.; Mikami, M. *Chemical Physics Letters* **2001**, 335(5-6), 435–439.
- [50] Bussi, G. *Molecular Physics* **2014**, 112(3-4), 379–384.
- [51] 高田彰二. *アンサンブル* **2010**, 12(2), 2.19–2.22.
- [52] Liu, P.; Kim, B.; Friesner, R. A.; Berne, B. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2005**, 102(39), 13749–13754.
- [53] Shmygelska, A.; Levitt, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, 106(5), 1415–1420.
- [54] Lyman, E.; Ytreberg, F. M.; Zuckerman, D. M. *Physical Review Letters* **2006**, 96(2), 028105.
- [55] Ferrenberg, A. M.; Swendsen, R. H. *Physical Review Letters* **1988**, 61(23), 2635.
- [56] Ferrenberg, A. M.; Swendsen, R. H. *Physical Review Letters* **1989**, 63(12), 1195.
- [57] Kaneko, T.; Bai, J.; Yasuoka, K.; Mitsutake, A.; Zeng, X. C. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, 140(18).
- [58] Nomura, K.; Kaneko, T.; Bai, J.; Francisco, J. S.; Yasuoka, K.; Zeng, X. C. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**, 114(16), 4066–4071.
- [59] 田崎晴明. *統計力学*; 培風館, 2008.
- [60] Atkins, P.; de Paula, J. *アトキンス 物理化学要論*; 東京化学同人, 2020.
- [61] 浜野勝美. *熱測定* **1979**, 6(4), 151–157.
- [62] Stephen, M. J.; Straley, J. P. *Reviews of Modern Physics* **1974**, 46(4), 617.
- [63] 川添良幸.; 三上益弘.; 大野かおる. *コンピュータ・シミュレーションによる物質科学: 分子動力学とモンテカルロ法*; 共立出版, 1996.
- [64] Steuer, H.; Hess, S.; Schoen, M. *Physica A* **2003**, 328(3-4), 322–334.
- [65] Nozawa, T.; Brumby, P. E.; Ayuba, S.; Yasuoka, K. *The Journal of Chemical Physics* **2019**, 150(5), 054903.
- [66] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press, 2017.
- [67] Holland, J. H. *Adaptation in Natural and Artificial Systems: An Introductory Analysis with Appli-*

-
- cations to Biology, Control, and Artificial Intelligence*; MIT press, 1992.
- [68] Koza, J. R.; Koza, J. R. *Genetic Programming: On the Programming of Computers by Means of Natural Selection*, Vol. 1; MIT press, 1992.
 - [69] Schwefel, H.-P. *Numerical Optimization of Computer Models*; John Wiley & Sons, Inc., 1981.
 - [70] Fogel, D. B. *Artificial Intelligence Through Simulated Evolution*; Wiley-IEEE Press, 1998.
 - [71] Rechenberg, I. *Royal Aircraft Establishment, Farnborough p. Library Translation* **1965**, 1122.
 - [72] Schwefel, H.-P. *Diploma Thesis, Technical Univ. of Berlin* **1965**.
 - [73] Liang, Y.; Wang, X.; Zhao, H.; Han, T.; Wei, Z.; Li, Y. *Applied Soft Computing* **2019**, 83, 105680.
 - [74] Fernandes Jr, F. E.; Yen, G. G. *Information Sciences* **2021**, 552, 29–47.
 - [75] Moriarty, D. E.; Schultz, A. C.; Grefenstette, J. J. *Journal of Artificial Intelligence Research* **1999**, 11, 241–276.
 - [76] Cormen, T. H.; Leiserson, C. E.; Rivest, R. L.; Stein, C. 世界標準 MIT 教科書 アルゴリズムイントロダクション 第 1 巻: 基礎・ソートと順序統計量・データ構造・数学的基礎, Vol. 1; 近代科学社, 2023.
 - [77] Bellman, R. *Quarterly of Applied Mathematics* **1958**, 16(1), 87–90.
 - [78] Hart, P. E.; Nilsson, N. J.; Raphael, B. *IEEE Transactions on Systems Science and Cybernetics* **1968**, 4(2), 100–107.
 - [79] Dijkstra, E. W. *A Note on Two Problems in Connexion with Graphs*; 2022.
 - [80] Mitsutake, A.; Sugita, Y.; Okamoto, Y. *Peptide Science: Original Research on Biomolecules* **2001**, 60(2), 96–123.
 - [81] Nadler, W.; Hansmann, U. H. E. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112(34), 10386–10387.
 - [82] Hukushima, K.; Iba, Y. In *AIP Conference Proceedings*, Vol. 690, pages 200–206. AIP, 2003.
 - [83] Duane, S.; Kennedy, A. D.; Pendleton, B. J.; Roweth, D. *Physics letters B* **1987**, 195(2), 216–222.

付録 A

A.1 第 8 章における温度範囲の決め方について

PT-REM の downward branch の温度範囲を決定する際には、試行錯誤が必要であった。図 68 に示すように、 $T^* = 1.00$ から $T^* = 1.09$ の範囲内では、Nematic–Solid の相転移は不連続であり、全温度において秩序パラメータ S_2 のギャップが大きい。これは、相転移を超えてレプリカ交換がもはや不可能であることを示唆している。この温度範囲内でレプリカの配置を最適化しようとする際には、レプリカ交換の確率がゼロとなる局所領域が必然的に存在すると考えられる。

図 69 に示すように、温度範囲は $T^* = 1.00$ から $T^* = 1.045$ に半減され、同じレプリカ数を維持している。

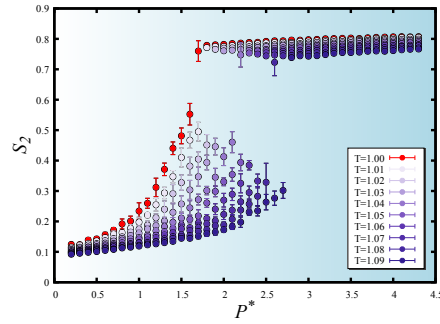


図 68 異方性項を $\varepsilon_1 = 0.04$ および $\varepsilon_2 = -0.08$ に固定した場合の PT-REMC の downward branch における P^* と S_2 の関係。温度範囲は $T^* = 1.00$ から $T^* = 1.09$ に固定されている。圧力および温度は等間隔で配置され、レプリカ間隔の最適化は行われていない。

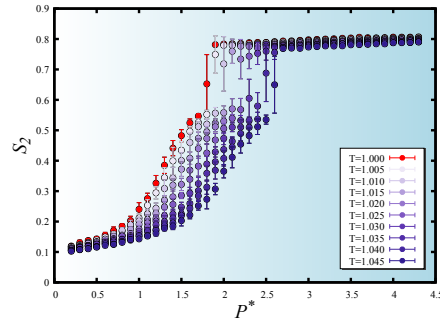


図 69 異方性項を $\varepsilon_1 = 0.04$ および $\varepsilon_2 = -0.08$ に固定した場合の PT-REMC の downward branch における P^* と S_2 の関係。温度範囲は $T^* = 1.00$ から $T^* = 1.045$ に固定されている。圧力および温度は等間隔で配置され、レプリカ間隔の最適化は行われていない。

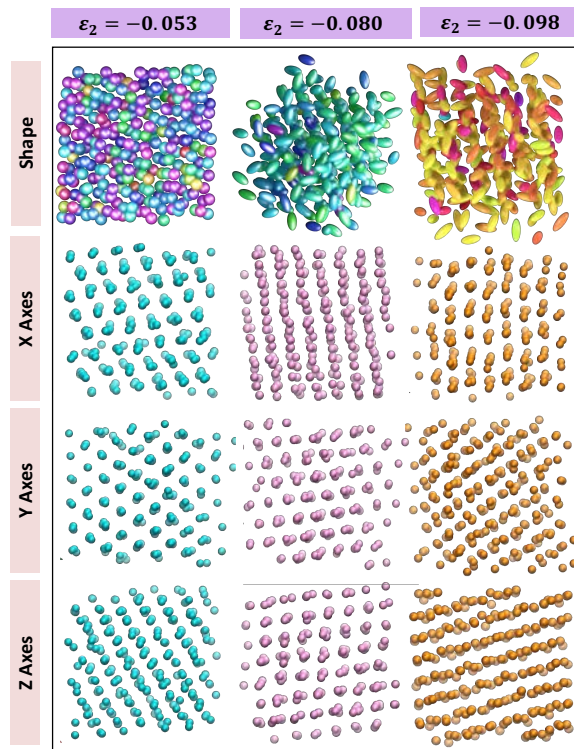


図 70 上から下へ、それぞれの ε_2 値に対する力場の代表的な形状と、x 軸、y 軸、z 軸から見た場合の各分子の重心を示す。左から右へ、分子はそれぞれ $\varepsilon_2 = -0.053$, $\varepsilon_2 = -0.080$, および $\varepsilon_2 = -0.098$ に設定されており、これらは短い棒状、中間長さの棒状、および長い棒状のポテンシャルを表している。

しかし、平衡への収束は遅く、エラーバーが大きい。エラーバーが大きい場合、交換確率を正しく算出できないことから、進化戦略を導入しても正しく最適化が行われない。よって、第 8 章では、さらに温度範囲を半減した $T^* = 1.00$ から $T^* = 1.0225$ での交換確率の最適化を試みた。

A.2 Hess–Su ポテンシャルにおいて、異なる異方性項を持つシステムのスナップショット

第 8 章で使用された ε_2 値を持つシステムのスナップショットを図 70 に示す。 $\varepsilon_2 = -0.053$ では、システムは短い棒状の力場に近いが、図はそれが 3 軸ですべて秩序を持っており、固体相を示している。より長い棒である $\varepsilon_2 = -0.080$ および $\varepsilon_2 = -0.098$ でも同様である。したがって、第 8 章で使用した異方性項の値の範囲において、すべてのケースで Isotropic 相、Nematic 相、および Solid 相に相転移していることが確認された。

A.3 第 9 章における最適パスの温度と圧力の条件

第 9 章における最適パスの温度と圧力の条件と対応するレプリカの番号を次の表で示す。

レプリカ番号	温度 (T^*)	圧力 (P^*)
1	0.6	6.9
2	0.61	6.9
3	0.62	6.9

4	0.63	6.9
5	0.64	6.9
6	0.66	6.9
7	0.68	6.9
8	0.68	6.5
9	0.68	6.1
10	0.68	5.7
11	0.68	5.3
12	0.68	4.9
13	0.68	4.5
14	0.68	4.1
15	0.68	3.7
16	0.68	3.3
17	0.68	2.9
18	0.68	2.5
19	0.68	2.1
20	0.68	1.7
21	0.68	1.6
22	0.68	1.5
23	0.68	1.4
24	0.68	1.38
25	0.68	1.36
26	0.68	1.34
27	0.68	1.32
28	0.68	1.3
29	0.68	1.28
30	0.68	1.26
31	0.68	1.24
32	0.68	1.22
33	0.68	1.2
34	0.68	1.18
35	0.68	1.16
36	0.68	1.14
37	0.68	1.12
38	0.68	1.1
39	0.68	1.08
40	0.68	1.06
41	0.68	1.04
42	0.68	1.02
43	0.68	1
44	0.68	0.98
45	0.68	0.96

46	0.68	0.94
47	0.68	0.92
48	0.68	0.9
49	0.68	0.7
50	0.68	0.5
51	0.72	0.5
52	0.72	0.3
53	0.72	0.1
54	0.76	0.1
55	0.8	0.1
56	0.84	0.1
57	0.88	0.1
58	0.92	0.1
59	0.96	0.1
60	1.00	0.1
61	1.04	0.1
62	1.08	0.1
63	1.12	0.1
64	1.16	0.1
65	1.18	0.1
66	1.20	0.1
67	1.22	0.1
68	1.24	0.1
69	1.26	0.1
70	1.28	0.1