

3G05

アンブレラ積分を利用した

自己学習アンブレラサンプリングアルゴリズム

(大阪大院・理) ○満田祐樹, 山中 秀介, 川上 貴資, 奥村 光隆

Self-learning umbrella sampling algorithm with umbrella integration

(Graduate School of Science, Osaka Univ.) ○Yuki Mitsuta, Shusuke

Yamanaka, Takashi Kawakami, Mitsutaka Okumura

化学反応において、その反応経路は、最も自由エネルギー変化の小さい、最小自由エネルギー経路を通る。そして、反応座標に対する自由エネルギー変化を調べることで、反応物や生成物の構造、自由エネルギー差、自由エネルギー障壁などを得ることができ、その化学反応の特性を調べることができる。よって、反応座標に対する自由エネルギー変化である平均力ポテンシャルを計算することは、分子動力学計算の重要な役割の1つといえる。

平均力ポテンシャルの計算手法は様々な種類があり、その代表的な手法にアンブレラサンプリング^{1,2}がある。これは、シミュレーション時にバイアスをかけることで、通常の分子動力学計算では得られない活性障壁の状態をサンプリングする手法である。反応物から生成物への自由エネルギー変化をみるためには、バイアスを変えたサンプリングをいくつも行き、各サンプリングの分布が重なり合うように用意する。各シミュレーション（ウィンドウ）の結果を統計処理することで全体の分布が求まり、平均力ポテンシャルが得られる。アンブレラサンプリングは平均力ポテンシャルを求める上で有効な手法の一つであるが、以下の点を対象の系ごとに設定する必要があるという難点があった。

1. どれくらいの間隔でサンプリングするのか？
2. どれくらいバイアスをかけるのか？
3. どの方向にサンプリングを広げるのか？

本研究では、これらをサンプリングしながら調整する自己学習アンブレラサンプリングアルゴリズムを提案する。そのために、解析手法の一つであるアンブレラ積分³を利用した。アンブレラ積分は、調和振動子ポテンシャルをバイアスとしてかけた系において、平均点周辺でのサンプリングが正規分布に近似できることを利用し、勾配と

¹ Torrie G. M., and John P. V. *Chemical Physics Letters* 28.4 (1974): 578-581.

² Torrie, G. M., and John P. V. *Journal of Computational Physics* 23.2 (1977): 187-199.

³ Kästner J. and Walter T. *The Journal of chemical physics* 123.14 (2005): 144104.

分散を求める方法である。まず、前のウィンドウから次のウィンドウを用意するため、分布の分散から重なり合うために適した次ウィンドウの平均点を決定する。つぎに、その平均点と次のウィンドウが一致するように、バイアスポテンシャルのパラメータを決定する。これによって、各ウィンドウ同士が適切な重なり合いを持つように、間隔とバイアスのパラメータ決定することができる。また、勾配の低い方向にサンプリングすることによって、反応経路を自動的に探索することが可能となった。

実際の計算例として、真空中のアラニンジペプチドの平均力ポテンシャルを計算した。反応座標には図1で示した主鎖のもつ2つの二面角 ψ 、 ϕ を利用した。実際の計算結果が図2である。この結果を見ると、サンプリングを行った数（ウィンドウ数）を増やすことによって、反応座標に沿ったサンプリングができていくことが分かる。

