

1Pa028 マルチカノニカルモンテカルロ法のアルゴン系への適用 II

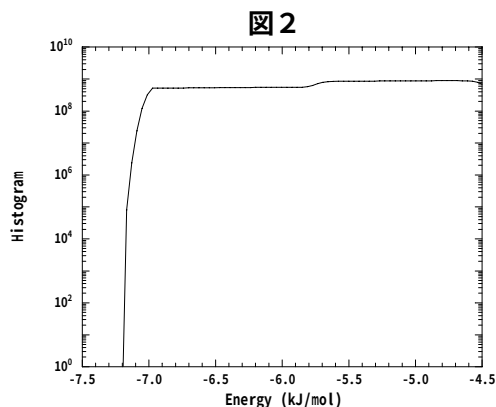
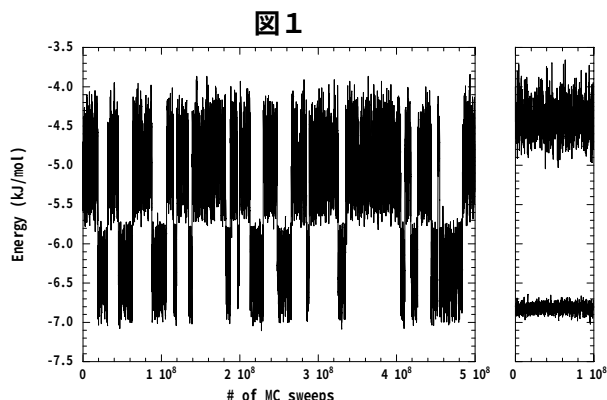
(中京大教養^A・分子研^B・総研大^C・産総研^D) ○六車千鶴^A、岡本祐幸^{B,C}、三上益弘^D

【序】マルチカノニカルアンサンブルは、どのエネルギー値も同じ確率分布で出現するように重みを決定した人工的アンサンブルである。従って、従来のカノニカルアンサンブルでの分子シミュレーションのように局所的安定構造に捕らわれることなく、系の複雑なポテンシャルエネルギー面をくまなく探索することができるという特長がある。そのため、スピン系の一次相転移や生体高分子の構造決定などに広く適用されている^{1,2)}。本研究では、バルクなアルゴン系にマルチカノニカルモンテカルロ (MUCAMC) 法を適用し、液体 - 固体間の一次相転移を調べることを目的としている。昨年、108 個アルゴン系の MUCAMC 計算の結果から、MUCAMC 計算はバルク系の液体 - 固体間の一次相転移にも適用できることを報告した。今回は、重み関数をさらに改良して得られた long production run の結果、無秩序な構造から規則性を持った構造が形成されるプロセス、系のサイズを大きくしたときの物理量の変化についても報告する。

【方法】108 個、256 個、500 個のアルゴン粒子を周期的境界条件を課した立方体セルに入れて、初期温度を 300K として MUCAMC 計算を行った。立方体セルのサイズは密度が 1.65cm^3 になるように決定した。重み関数のアップデートには Berg の方法を用いた³⁾。すべての計算で、粒子数および体積一定条件で計算を行っている。

108 個アルゴン系の MUCAMC 計算の結果については、昨年報告したが、下記のような手順でさらに重み関数を改良した。①相転移点に近い $-6.39 - -5.03 \text{ kJ/mol}$ のエネルギー範囲で long production run を行い、その範囲での重み関数を再決定した。②サンプルするエネルギー状態の中央に相転移点がくるように初期温度とマルチカノニカル重みを決定しなおした。③短めの production run を行い、結果を確認した。④long production run を行い、結果を解析した。

【結果】改良した重み関数を用い、108 個アルゴン系の long production run を行った。その結果を図 1 に示す。得られたマルチカノニカル重みで、 -4.5 kJ/mol から -6.9 kJ/mol のエネルギー領域が一様にサンプリングされている。比較のために、250K と 60K で行ったカノニカルモンテカルロ計算でサンプルできるエネルギー領域を図 1 の右側に示した。MUCAMC 計算でサンプルされたエネルギー幅の上限と下限がこれらの計算結果とそれぞれ一致することから、今回得られたマルチカノニカル重みで、60 - 250K の温度領域がサンプルできているといえる。図 2 から $-6.9 - -4.5 \text{ kJ/mol}$ のエネルギー領域で一様なサンプリングが実現できていることがわかる。



物理量の期待値の温度変化では、140 - 155 K の温度領域で不連続な変化を示し、150K 付近に相転移点があることがわかる。図3に示した内部エネルギー変化では、この温度領域は-6.2 - -5.4 kJ/mol のエネルギー領域に対応している。図1でもこのエネルギー領域を境にエネルギーの高い状態と低い状態の二相が存在していることがわかる。MUCAMC 計算で求めた重み関数から、エントロピーがエネルギーの関数として得られる（図4）。ここでも、相転移温度の中心である-5.75 kJ/mol 付近でエントロピーの曲率が変わっていることから、このエネルギーの前後で二相が存在すると考えられる。スナップショットを見比べた結果、エネルギーの高い状態は液相に、低い状態は固相に対応していることがわかった。

再重法を適用し、任意の温度のカノニカル分布を求め、これをもとに自由エネルギーを求めた（図5）。その結果、150K 付近でポテンシャルエネルギー障壁の高さが最も低くなり、150K から離れるにつれてポテンシャルエネルギー障壁が高くなることがわかる。

相転移点での構造変化の様子を調べるために相転移点付近のエネルギー領域を①-6.20 - -5.92 kJ/mol, ②-5.92 - -5.69 kJ/mol, ③-5.69 - -5.42 kJ/mol に分割し、それぞれの構造での最適化構造を求めた。①は固体状態に、③はアモルファス状態に、②は固体とアモルファスが入り混じった状態に最適化された。

さらに詳細な解析および取り扱う粒子数の違いによる物理量の変化については当日報告する。

【参考文献】

1. A. Mitsutake, Y. Sugita, Y. Okamoto, Biopolymers(Peptide Science) 60 (2001) 96.
2. C. Muguruma, Y. Okamoto, M. Mikami, Internet Electron. J. Mol. Des. 1 (2002) 583.
3. B. A. Berg, Nuclear Physics B (Proc. Suppl.) 63A-C (1998) 982.

図3

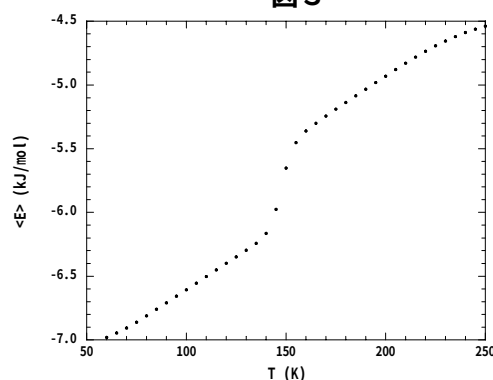


図4

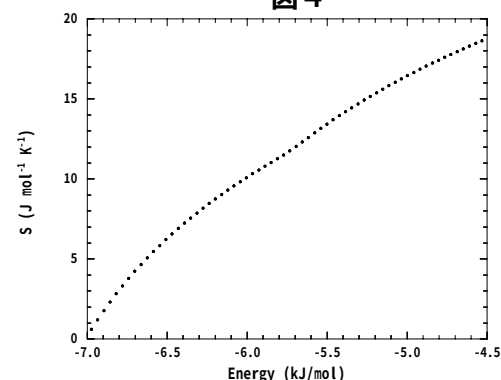


図5

