

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540458

研究課題名(和文) シンプレクティック分子動力学法によるエントロピーの熱力学的測定

研究課題名(英文) Entropy calculations by thermodynamic approach using symplectic molecular dynamics simulations

研究代表者

青木 圭子 (AOKI, Keiko M.)

東邦大学・理学部・訪問研究員

研究者番号：90252163

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、液晶のモデルである平行冠球円柱粒子系に現れる結晶-ヘキサティック・スメクティックB(HexB)液晶相-スメクティックA液晶相転移系を対象として、熱力学的平衡状態および準安定状態を研究した。この研究は、ソフトマターの研究のために開発されたシンプレクティック分子動力学シミュレーション法を用いた。前記の相で、様々な物性値とともにエントロピーなどの熱力学量を系統的に計算し、解析することによって、これらの液晶相および液晶相転移について知見を得た。特に HexB 液晶では、多数の熱力学的準安定状態が発見され、それらが自由エネルギー位相空間内でどのようにトポロジカルにつながっているかを解析した。

研究成果の概要(英文)：Phase sequence of crystal-hexatic smectic B(HexB) liquid crystal-smectic A liquid crystal has been investigated by symplectic molecular dynamics integrator designed for soft matter. Not only the thermodynamic equilibrium phase, but also multiple metastable states have been observed. Entropy and other thermodynamic quantities were calculated by the newly proposed thermodynamic approach which precisely measure the heat production/absorption of the simulated system. Multiple time sequences where the system spontaneously fluctuate among the metastable HexB states has been observed and analyzed. By combining network theory analysis and calculation of thermodynamic quantities, it has been revealed how the HexB metastable states are connected and distributed topologically in the free energy phase space.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：物性基礎論 計算機シミュレーション 分子動力学法 シンプレクティック解法 ソフトマター 液晶
ヘキサティック・スメクティックB

1. 研究開始当初の背景

エントロピー S は、熱力学的にも統計力学的にも重要な物理量である。従来は、分子シミュレーションを用いてエントロピーを求める際は、統計力学的な手法が用いられてきた[1, 2, 3]。すなわち、 $S = -k_B \sum p \ln p$ を計算するのである。この方法では、ある状態の実現確率 p は、各配置だけでなく分配関数を通してアンサンブル全体に依存するため、シミュレーションにおけるサンプリングの質が常に問題となる。一方、分子シミュレーションにおいてエントロピーを求める方法として、従来のアプローチとは異なる熱力学的手法が近年、研究代表者により提案された[4]。すなわち、 $S = Q/T$ を計算するのである。この方法は、熱浴も含めたハミルトニアンをシンプレクティック解法を用いて解くことにより、高い精度で系への熱の出入り Q を計算することにより実現する。この方法[4]は、ソフトマターのシミュレーションを主眼におき、それまでの方法では正しくシミュレーションすることができなかった異方性ゆらぎをも扱える圧力浴[5]も組み込まれている。従って、一定の静水圧力および温度の環境を実現し、現実の実験との比較が容易な結果を得ることができる。エントロピーの統計力学的手法では、常にサンプリングの質が問題となるため、ゆらぎの大きい系や小さい系においてエントロピーを測ることは適さない。しかし、熱力学的手法では、ゆらぎや系の大きさにかわらずエントロピーの変化が、従来の方法に比して高精度で測定できるという点で有利である。また、熱の出入りを測定することによってエントロピーを求める熱力学的方法は、熱力学的平衡状態だけでなく、準安定状態や非平衡定常状態についても同様の測定ができる事を意味する。これは、近年、その応用上の重要性からも研究が盛んに行われている小さい系[6]や非平衡系を扱う非平衡熱力学および非平衡統計力学に対する重要な知見をもたらす可能性もある。

2. 研究の目的

本研究では、平行冠球円柱粒子系において現れる結晶-ヘキサティック・スメクティックB(HexB)液晶相-スメクティックA(SmA)液晶相転移[2]における熱力学的状態および準安定状態のエントロピーを系統的に計算する。このモデル系においては、結晶-HexB相転移は連続転移であり、HexB-SmA相転移は1次相転移である。従って、このモデル系を調べることにより1次転移と連続転移の両方を含む相系列を研究することになる。特定の長さの分子の結晶-HexB-SmA相転移におけるエントロピーの変化は[2]において報告している。本研究では、形状の変化に応じてどのようにエントロピーが変化するかについて調べていく。また、特にHexB液晶相では、熱平

衡状態に加えて準安定状態が複数見つかり、それらの準安定状態におけるエントロピーを系統的に計算し、知見を得る事を目的とする。

[1] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation :From Algorithms to Applications*, 2nd ed. (Academic, London, 2002).

[2] H. J. C. Berendsen, *Simulating the Physical World:Hierarchical Modeling from Quantum Mechanics to Fluid Dynamic* (Cambridge University Press, England, 2007).

[3] H. Meirovitch, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **17**, 181 (2007).

[4] K.M. Aoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 044003 (2008).

[5] K. M. Aoki, M. Yoneya and H. Yokoyama, *J. Chem. Phys.* **120**, 5576 (2004).

[6] C. Bustamante, J. Liphardt, and F. Ritort, *Physics Today*, **58**, 43 (2005)

[7] K. M. Aoki, M. Yoneya and H. Yokoyama, *Phys. Rev. E* **81**, 021701 (2010).

3. 研究の方法

本研究では、結晶 - ヘキサティック・スメクティックB - スメクティックA 液晶相転移系列におけるエントロピーの測定をする。特に、ヘキサティック・スメクティックB 液晶相において出現する数多くの準安定状態についてのエントロピー計算を主に行う。方法としては、同じ初期配置から計算を始めることにより、熱の出入りから各最終状態の相対エントロピーを測る。また、これらのシミュレーションから得られたデータを基に熱平衡状態の熱力学的理論を準安定状態へ拡張する際の足がかりとなる事実関係や問題点等を明らかにする。研究代表者が開発したシミュレーションコードを用いて数多くのデータを得ることから始める。本研究で用いるソフトマターのためのシンプレクティック解法は、ハミルトニアンの構造から熱の出入りが詳細に計算できる。複数の状態のエントロピーを比較するには、同じ初期配置から出発して異なる準安定状態にもっていき、その際の熱の出入りを測ることにより行う。熱浴の応答速度は、熱浴の運動エネルギーの質量に相当するパラメータ K によって決まる。同じ初期配置を用いて異なる準安定状態(自由エネルギーの極小値)を得るには、 K の値を変えて複数の系を計算すれば良い。ヘキサティック・スメクティックB(HexB)液晶相では、多数の準安定状態が存在している。それら多数の状態を熱力学的に区別するために、エントロピーのみならずエンタルピーや比熱なども測定する。また一次相転移であるHexB相とスメクティックA(SmA)液晶相転移における転移エントロピーの測定をし、これらの量が液晶分子の長さ(形状の異方性)によってどのように変化

をするかに注目しながらシミュレーションを行い、実験と比較する。データ解析にあたっては、特に熱力学平衡状態と準安定状態の比較を行い、得られたエントロピーの値や他の熱力学量、また、物性値の変化と照らし合わせる。この際、熱の出入りから得られたエントロピーの値が準安定状態でも熱力学的枠組みから見て矛盾がないか、また非平衡熱力学的な理論体系に自然に組み込めるかなどを詳細に検討する。

4. 研究成果

本研究は、液晶のモデルである平行冠球円柱粒子系に現れる結晶 - ヘキサティック・スメクティックB(HexB)液晶相 - スメクティックA(SmA)液晶相転移系を対象として、熱力学的平衡状態および準安定状態を研究した。HexB液晶相は、細胞膜の情報伝達機能に重要な役割を果たしているリン脂質のゲル相と類似しており、構造・物性・ダイナミクスを理解することは、生体膜の機能出現の解明に欠かせない基礎的な情報を与える可能性がある。この研究は、ソフトマターの研究のために開発されたシンプレクティック分子動力学シミュレーション法を用いて行われた。前記の相で、様々な物性値とともにエントロピーなどの熱力学量を系統的に計算し、解析することによって、これらの液晶相および液晶相転移について知見を得た。特にHexB液晶では、多数の熱力学的準安定状態が発見された。さらに適度な大きさの系をSmA相転移温度に近い温度に保つておくことにより、系内に自発的に発生する大きいゆらぎで、それらの準安定状態をダイナミカルに行き来する定温・定圧のシミュレーション時系列を多数観測することができた。これらの時系列を解析することにより、多数の準安定状態が自由エネルギー位相空間でどのようにトポロジ的なつながりを持っているのかを示すネットワークを構築した(図1)。ネットワーク理論による解析と熱力学量による解析を組み合わせることで、物性のみによる解析では得られない、新しい知見をいくつか得ることができた。

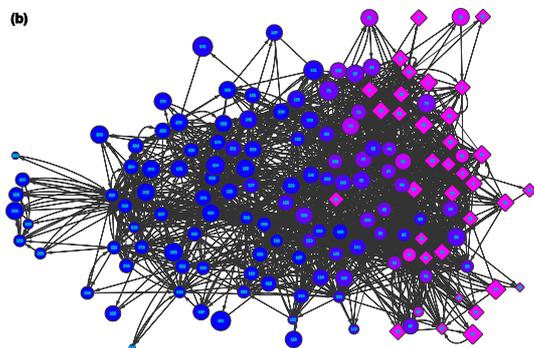


図1

例えば、液晶相転移の示差走査熱測定が、熱履歴によりどの程度、影響を受けうるかを示すことができた。準安定状態がゆらぎによ

て互に行き来する状態を作り出し、その状態間の遷移を解析したものが、以下の図2である。図2では、系の相対エントロピーに対し、各状態の行き来の頻度を示した。ここでは、結晶を初期配置として分子動力学シミュレーションを行って得られたHexB Sm液晶準安定状態の吸熱の分布を青(入)と黒(出)の丸で示した。また、SmA相を初期配置とした場合を桃色(入)と黒(出)の菱形で示した。以下の図の丸と菱形の点の分布の間に空いている間隔 HexB 相とスメクティックA 相との間のエントロピー差に相当する。

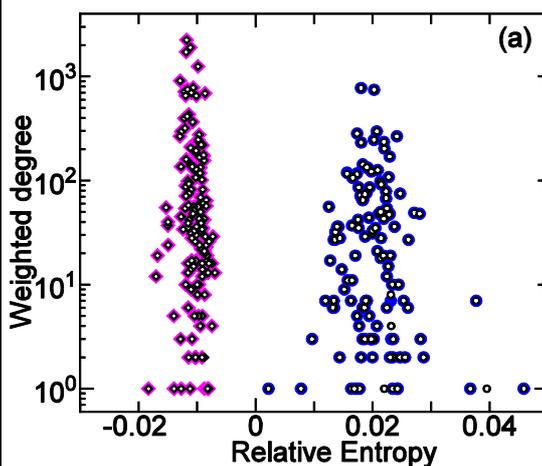


図2

図3では、系のギブスのエネルギーに対し、各状態の行き来の頻度を示した。図3における記号は、図2と同じである。結晶を初期配置として用いた場合は、熱ゆらぎと同等のエネルギーの深さのベーズンをもつ準安定状態を見ている。また、SmA相を初期配置として用いた場合は、エネルギーのゆらぎがおおきいため、深いベーズンを探していることになる。従って、自由エネルギーの深い谷をもつ準安定状態の方が、浅いものよりも熱力学量の分布が狭いことがわかった。また、HexB液晶準安定状態のネットワークの接続行列の特異値解析を行うことにより、系の時間発展のために重要な準安定状態を探し出す事ができた。

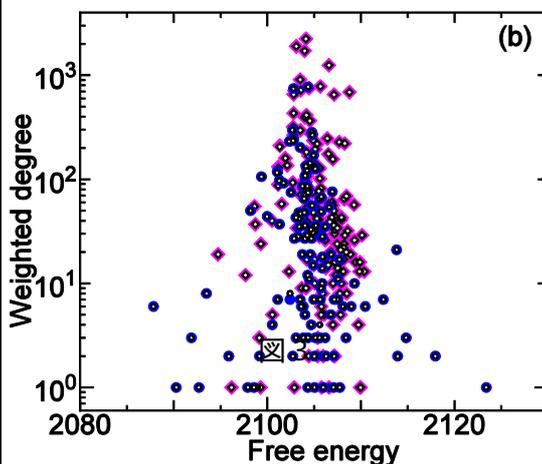


図3

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

K. M. Aoki, S. Fujiwara, K. Sogo, S. Ohnishi and T. Yamamoto, "Molecular Dynamics Simulations of One-, Two-, Three-dimensional Hopping Dynamics" JPS Conference Proceedings, 1, 012038 (2014) (査読有り)

DOI: 012038, 10.7566/JPSCP.1.012038

K. M. Aoki "Entropy and Heat Capacity Calculation by Thermodynamic Approach" JPS Conference Proceedings, 1, 016009 (2014) (査読有り)

DOI: 016009, 10.7566/JPSCP.1.016009

K. M. Aoki, S. Fujiwara, K. Sogo, S. Ohnishi, T. Yamamoto, Review "One-, Two-, and Three-Dimensional Hopping Dynamics" Crystals, Special Issue "Advances in Liquid Crystals" 3, 315-332 (2013) (査読有り) DOI:10.3390/cryst3020315

K. M. Aoki and M. Yoneya "Order Parameter Discretization in Metastable States of Hexatic Smectic B Liquid Crystal." J. Phys. Soc. Japan 80, 124603 (2011) (査読有り)

DOI:10.1143/JPSJ.80.124603

〔学会発表〕(計 4 件)

K. M. Aoki, S. Fujiwara, K. Sogo, S. Ohnishi and T. Yamamoto "Molecular Dynamics Simulations of One-, Two-, Three-dimensional Hopping Dynamics" The 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12), July 16, 2013, 幕張メッセ

Keiko M. Aoki "Entropy and Heat Capacity Calculations by Thermodynamic Approach" The 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12), July 16, 2013, 幕張メッセ

Keiko M. Aoki "Simulation Studies of Hexatic Smectic B Liquid Crystal" 24th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2012), August 21, 2012, Mainz, Germany

青木圭子, 米谷慎「ヘキサティック・スメクティック B 相におけるスケーリング則」日本液晶学会討論会, 2011 年 9 月 11 日, 東京都市大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

青木 圭子 (AOKI, Keiko M.)
東邦大学理学部訪問研究員

研究者番号: 9 0 2 5 2 1 6 3

(2)研究分担者

大西 楷平 (OHNISHI, Shuhei)
東邦大学理学部訪問教授

研究者番号: 5 0 4 5 9 8 2 2