

平成21年6月30日現在

研究種目：若手研究B
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19740351
 研究課題名（和文） 電解質溶液系のグランドカノニカルシュミレーションの新しい方法論の研究
 研究課題名（英文） Development of a new simulation technique for the grand-canonical Monte Carlo method for an electrolyte solution.
 研究代表者
 岩城 貴史 (IWAKI TAKAFUMI)
 岡山光量子科学研究所・研究員
 研究者番号：60416419

研究成果の概要（和文）：平均場とグランドカノニカルモンテカルロ法を組み合わせた新しい方法を提案・検証しこの方法は近似的手法として大変有望であることを確かめた。ただし、当初提案していた方法に対して、二点、改良を要する点があることが分かった。まず、セル中の微小イオンの粒子数を合わせるために、設定された背景分布の濃度に応じて化学ポテンシャルを調整する必要がある。次に微小イオンの併進移動の採否を決める重み関数は $\exp(-\beta\phi+\beta\mu)$ ではなく $\exp(-\beta\phi+\beta\mu)-\exp(\beta\mu_0)$ に変えられる必要がある。

研究成果の概要（英文）：We demonstrated a new simulation technique to hybridize the grand canonical Monte Carlo method with the mean-field theory. The result is very prospective if the following two improvements are introduced. First, the chemical potential should be adjusted to match the numbers of respective small ions. Second, the weight function for the translational move of each small ion should be changed from $\exp(-\beta\phi+\beta\mu)$ to $\exp(-\beta\phi+\beta\mu)-\exp(\beta\mu_0)$.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	900,000	0	900,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,700,000	240,000	1,940,000

研究分野：荷電高分子

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ化学

キーワード：計算物理 統計力学 中性プラズマ 生体分子

1. 研究開始当初の背景

静電相互作用は日常我々が目にするスケールにおいて最も重要な相互作用のひとつである。自然に存在する物質のほとんどは多かれ少なかれ何らかの電氣的性質を帯びているが、特に常温で平衡状態やその近辺において静電相互作用が大きな影響を表すシ

テムとして電解質溶液を挙げる事が出来る。電解質溶液は電池などの工業製品から生体細胞にいたるまであらゆる場面に登場する普遍的な媒質であるが、その作用を単純に記述する事はできない。

電解質溶液のシミュレーションにおいて、静電相互作用はしばしば Debye 遮蔽ポテン

シャルによって置き換えられる。この手法は注目しているイオン分子と遮蔽を担うイオン群とがうまく区別できる場合には適切な方法として用いることができる。遮蔽ポテンシャルを使う利点は、Debye 長がシステムサイズを評価する基準となる事である。また、遮蔽を担うイオンの自由度を計算からまるまる落とすことができるため、計算量が大幅に軽減される。ところが最近、巨大荷電高分子鎖の振る舞いを考える上で、微小イオンの寄与が単なる静電遮蔽だけでは説明できないことが分かってきた。一例として、多価陽イオンの添加による DNA(荷電高分子鎖)の凝縮一次相転移が挙げられる。このような DNA 凝縮体では鎖の各部分同士の間の実効的な引力が働いているとみなされる。つまり、荷電高分子鎖に働く実効的相互作用は単なる遮蔽ポテンシャルとは質的に異なる。

この種の凝縮力の起源を調べるために、溶液中のイオン粒子を直接取り扱うシミュレーションが広く行われるようになってきた。全イオンシミュレーションは、例えば、荷電高分子鎖の部分凝縮のような現象を研究する上でも重要なものとなっている。ここで、静電相互作用のような長距離力を含む系ではシステムサイズ依存性が問題になる。一般に用いられている、周期境界条件に基づく Ewald Sum の方法は、長波長成分を無視するという点で、やはり、この問題を回避することが出来ない。Ewald Sum を使った場合システムサイズをどの程度の大きさにとればよいかについて非経験的な評価基準が存在していない。また、全イオンシミュレーションは粒子メッシュ Ewald 法などの高速な方法を使う場合でも、システムが大きくなればその分だけ計算量が大きくなることは避けられないため、複雑な問題を解く上であまり現実的とは言えないのが現状であった。

2. 研究の目的

当該研究はこのような問題に対処するための新しい手法を確立することを目指して計画された。実際、荷電高分子鎖の挙動に対して重要なのは、溶液中のイオン全てではなく、むしろ荷電高分子鎖近傍で束縛状態を作っている静電的に安定なイオン群であると考えられる。

本研究者は Poisson-Boltzmann (PB) 方程式と Counterion Condensation Theory の整合性や PB 方程式自体の定式化について見直す過程で、イオン粒子の実際の分布とその平均場分布との間のずれを準粒子のように取り扱うことが出来る可能性に気付いた。そこで、溶液中のイオン粒子を Foreground (N 体の位置ベクトル空間) と Background (平均場分布) に割り振り、自由エネルギー的にその割合を最適化することによって、必要最

小限のイオン粒子のみによる分子シミュレーションを実現できると予想した。

このようにして得られた新しいシミュレーション手法は実用上の利点が多く期待されたが、元のシステムの厳密なアンサンブルを見ているわけではないため、その有効性を実証し信頼性を確立することが何よりも重要であった。そのため、本研究課題ではこの新しいシミュレーション手法を実地的に検証し、旧来の方法との間で広範な比較を行った。

本方法は DNA やたんぱく質の折りたたみのような荷電高分子の問題だけでなく、溶液中でのイオン結晶の形成など、幅広い問題に適用できると期待される。当該研究の最大の目的は、電解質溶液系に対して、誰でも簡単に扱うことの出来る信頼できるシミュレーションの手法を確立することである。その有効性が実証されれば、当該分野に関係する研究の飛躍的な進展が見込まれる。さらに、当該分野の研究者人口の裾野を広げることにより、分野自体の活性化や、その信頼性の向上にもつながるものと期待される。

3. 研究の方法

荷電高分子の系について、微小イオンの振る舞いをグランドカノニカルモンテカルロ法 (GCMC) と平均場を組み合わせた新しい手法によってシミュレーションし、その有効性を研究した。当該研究では遮蔽ポテンシャルによって相互作用する $\{N_i\}$ 体粒子系を考えた。ポイントは、この静電遮蔽が $\{N_i\}$ 体粒子系自身と同種の(すなわち交換可能な)粒子群によって引き起こされるということである。その定式化は概略において次のようにまとめられる。

まず、一粒子近似に基づく自由エネルギーの密度汎関数表示に対して、その要素である密度分布関数を一様分布、揺らぎ、揺らぎに対する遮蔽分布の三つの要素に分ける。揺らぎ分布に対してデルタ関数的な極限を取ると適当な近似の元で N_i 体粒子系の相互作用とエントロピーが計算される。イオン強度が十分に低い場合は、相互作用は Debye の遮蔽ポテンシャルに一致する。イオンの全粒子数 (Foreground+Background) から N_i 個のイオンを選ぶときの場合の数をエントロピーに加えると、モンテカルロステップの採否を決定する重み関数が求められる。

方法や重み関数の詳細については長くなるので省略する。本研究課題における研究方法は基本的には新しいアルゴリズムを使って実際の計算を行い、深刻なバグがあればこれを修正する。また、旧来のアルゴリズムと比較し、結果に大きなずれが見つければその理由を考察し適宜方法論の改良を図り、これらを幅広い溶液条件に対して満足のいく精

度で結果が得られるようになるまで続けるというものである。

初年度は、上述のようにして得られたシミュレーションモデルのプログラミングと簡単な系でのデモンストレーションを行い、予想通りプログラム上のバグが多数発見されたのでそれらの解消を行った。デモンストレーションとしては特に平行に配置された荷電高分子ロッド間の実効的相互作用の計算を行った。諸事情により、当初計画を修正しコンピューターの導入に予算を重点的に配分した。

次年度は初年度において発見された不具合を修正し、平行に配置された荷電高分子ロッド間の実効的相互作用の計算を、様々な溶液条件について計算して、通常の GCMC シミュレーションの結果と比較し、それらが十分に一致を示すまで本シミュレーションのアルゴリズムに適宜改良を加えていった。その結果を基に他研究機関訪問を通して当該分野の研究者との議論を深め、ロジックの精密化や関連研究の精査を行った。

4. 研究成果

生体分子の働きを調べ、あるいはナノテクノロジーの開発を補助する手段として大規模分子シミュレーションの重要性はますます高まっている。しかしながら、系を大きくすればするほど計算時間は粒子数の2乗オーダーで増えていくという問題は依然としてこの種のシミュレーションを行う上での障害となっている。これを解決する方法として力の切断距離を設ける、あるいは、遠くの粒子からの影響を近似的に一つにまとめ上げて計算するなどの様々な手法がとられているが本研究では溶液条件を変えないまま一部の粒子を計算から除外し、計算に取り入れる粒子数そのものを少なくする方法を模索した。

19年度は当初の予定を変えてシミュレーションの実地研究(データ集め)に力を注ぐことにしたが思わぬ困難に直面した。残念ながら19年度時点では、具体的な応用までは行かず、本手法の大まかな特徴(計算時間、収束性、安定性、適切なパラメータ領域など)を把握しようとする事に終始した。まず、荷電高分子を含まない単純な3:1:1電解質溶液に対して実際にシミュレーションを実行した。しかしながら当初予想した以上に収束に時間がかかるためなかなかデータを積み上げる事が出来なかった。

一つ分かったのは、本手法は希薄溶液には適していないということである。希薄溶液ではほとんどの粒子が foreground 側に現れてしまいシミュレーションは純粋な静電系に対する通常の GCMC にほぼ帰着する。もっとも、この手法はもともと濃厚系への適用を意

図していたのでこのこと自体は深刻な問題とはならない。希薄溶液では background の濃度によって粒子数をコントロールすることが非常にシビアになり思うように粒子数を減らせない。その結果、これらの領域においてすらシミュレーションの収束時間が当初の期待より格段に長くなってしまったこととなった。

一方、アルゴリズムの理論的な問題点をチェック、修正した。この修正によってどのくらい結果が変化するかについてはまだ確認していない。また、ネックとなっていた荷電高分子の移動の際に凝縮対イオンによる立体障害が起これ、サンプリング効率が著しく下がってしまうという問題について、これを解決する方法を考案した。残念ながら実地のシミュレーションの方がまだそこまで進んでいないため効果のほどについては今後の研究をまたなければならない。

20年度は19年度の結果を受けて設定された問題、及び、その周辺について検証を進めた。特に重点的に検証されたのが通常の GCMC 法と新しい方法との間でのパラメータマッチングの問題である。普通に考えると等価な条件を得るには化学ポテンシャルを合わせればよいということになるが、残念ながらその方法では等価な結果を得られない。理由は単純で、導入された平均場近似表式が正しくないからである。そこで、セル中に存在している(と仮定している)粒子数が合うように化学ポテンシャルを調整することにした。その結果、シミュレーション結果の一致に著しい改善が見られた。特に重要な点として、一度このようにして条件を決定すると、そのパラメータ条件は荷電高分子の数や状態を変えた場合にも適用可能であることが挙げられる。

ところが、研究を進めるうちに化学ポテンシャルの補正を入れてもなお、当初計画の方法では荷電高分子表面近傍におけるイオン分布を正しく表現できない場合があることがわかった。その理由を以下に説明する。本方法では粒子を $\{N_{ex}, N_0, N_{ind}\}$ の3種に分けて考え実際にシミュレーションで動かすのは N_{ex} の粒子のみであるがこの粒子の1個を考えてその外場 ϕ への応答を考えると、その確率分布関数は当初考えていた方法の帰結である $\exp(-\beta\phi + \beta\mu)$ ではなく $\exp(-\beta\phi + \beta\mu) - \exp(\beta\mu_0)$ であるべきだからである。ただしここで、 $\exp(\beta\mu_0)$ は N_0 の粒子の濃度である。

これを実現するための適切な修正を加えて新しい方法を実行してみると2本の平行荷電高分子ロッド間の実効的ポテンシャル(相関関数)、及びその表面近傍におけるイオン分布に関して通常の GCMC のシミュレーションの結果を見事に再現することがわかった。残念ながら低塩濃度の条件では粒子数を減

らしすぎると(μ_0 を大きく取りすぎると)結果が合わなくなり粒子数をそれほど大きく減らすことはできなかったが、逆に高塩濃度の条件では例えば700個ある粒子を150個程度まで減らしても通常のGCMC法を使った(従って700個の粒子をフルに計算した)結果との間にほとんど差異は認められなかった。

このことから、本方法は高塩濃度系や高分子の質量に対してシミュレーションセルの体積が大きい大規模系の計算に対して極めて強力な方法となりうることが確かめられた。これらの成果の詳細は現在論文としてまとめている最中であり、できる限り早く公表する予定である。

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)

[学会発表] (計2件)

- ① 岩城貴史、“平均場的グランドカノニカルモンテカルロ法の研究(2)”、日本物理学会、2009年3月30日、立教大学
- ② 岩城貴史、“「複層交換」GCMCとその適用性”
日本物理学会、2008年9月20日、岩手大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩城 貴史 (IWAKI TAKAFUMI)

研究者番号：60416419

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：