

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：32661

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25800214

研究課題名(和文)多成分剛体球の最密充填構造の実現と解析の数値的研究

研究課題名(英文) Numerical study of realization and analysis of the densest packing structures of multi-component hard-sphere systems

研究代表者

能川 知昭 (NOGAWA, Tomoaki)

東邦大学・医学部・講師

研究者番号：00399982

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：ガラス形成のメカニズムの物質組成への依存性を理解するため、複数種の剛体粒子からなる系を調べた。形成過程の詳細によらず、組成だけで決まる一意な性質である最密構造に着目した。これを計算機上で実現するため、Wang-Landau法とレプリカ交換法をあわせた方法を開発し、巨視変数空間における全状態探索によって最密状態を達成した。密度以外の適当な巨視変数も採用することで状態空間の次元が上がっても、探索は早まることわかった。また、超高密度領域でWang-Landau法が収束しないという問題が発覚し、これに対しては外挿によって対処したが、原因についても詳しい解析を行った。

研究成果の概要(英文)：We studied multi-component hard-sphere systems to understand the material-composition dependence of the glass formation mechanism. We remark on the densest packing state, which is independent of the process of preparation but determined only by the material composition. The densest state is realized in a computer by full search of the macroscopic states. For this aim, we developed the method by unifying the Wang-Landau sampling and the replica exchange method. It is found that the search is accelerated by employing macroscopic state variables in addition to the particle density. In high density region, we find the Wang-Landau sampling does not converge. We avoided it by the extrapolation and analyze the reason in detail.

研究分野：統計物理学

キーワード：ガラス 剛体球 多分散 モンテカルロ法

## 1. 研究開始当初の背景

ガラス形成のメカニズムは統計物理学における大きな未解決問題のひとつであるが、その理解の難しさは、本来の熱平衡状態である(多)結晶とは異なる長寿命の非平衡状態であるため、有意な内部自由度が大きい(微視的なダイナミクスと巨視的物性が不可分である)こと、ボトムアップで巨視的物性を導き出す出発点である微視的構造が、規則はないが無秩序ともいえないもので、それを特徴づけるよい定量的な指標が未だ知られていないこと、などが挙げられる。本研究で取り組む主たる対象は後者であり、ガラス物質の形成される条件やメカニズムを微視的構造に基づいて明らかにすることである。

ガラス化する物質は高分子など一般に複雑な成分によって構成されるが、比較的単純かつ典型的な系としては多分散系があり、理論的な研究の好適な対象となってきた。ここでいう多分散系とは「丸い」粒子でサイズが不均一な粒子の集団であり、金属ガラスやコロイド粒子などが相当する。特に前者は、低脆性、耐食性、成形性に優れた良材料として大いに注目されている。その実用化には大きなバルクサンプルを形成することが必要であり、高いガラス生成能を持つ原子種の組み合わせとその配合比を知ることが求められている。しかし、そのための指導原理は90年代半ばに井上明久によって提唱された経験的な3原則以来大きな進展はなく、その理論的な裏付けも未だ不十分である。上述した微視的構造の理解はこの応用に直結しており、基礎物理的興味にとどまらない意義を持つ。

申請者は過去にも多分散剛体系の研究を行ってきたが、以下のような不満点を抱えていた。シミュレーションで扱っているガラス状態が、与えられた温度、圧力において実験的に観測される状態よりもゆるい、低密度のもの(random close packing)に限られていた点である。より高密度状態を見るためには最適化された粒子配置の成長を待たなくてはならない。このような微視的粒子配置はガラス物質の個性を見るのに本質的であるし、実験との比較においても重要であるが、その成長には非常に時間がかかるため、シミュレーションで扱うのが非常に困難であった。申請者は、後の研究活動で得た拡張アンサンブルモ

ンテカル口法の経験によって、このような状態にアクセスする着想を得た。

## 2. 研究の目的

多成分粒子系における粒径比および混合比とガラス化しやすさの関係を、最も単純な数理モデルである剛体球系に基づいて、ミクロな粒子配置の観点から根源的かつ定量的に理解する。ガラス状態の生成条件、環境(温度など)などによらない、物質の成分だけから一意に決まる基本的な性質を抽出するため、低温・高圧極限の細密充填構造を解析する。それを生成する数値的手法と新しい量的指標を開発する。これらを実行するために、高密度粒子配置を探索する、高効率な並列シミュレーションコードを開発する。

## 3. 研究の方法

計算機シミュレーションにおいて、低温(または高圧、高化学ポテンシャル)での最密充填状態を得る標準的な方法はアニーリング(徐冷あるいは徐加圧)であるが、ガラスなど熱活性型の遅い緩和を示す系では、実験の遅い冷却と比較できるような状態を観測することは、計算量の制約により現実的に不可能である。ポテンシャル障壁の頂上に相当する、極端に実現確率の低い状態を経過するのが難しいことがネックとなる。このような低頻度状態を効率的に実現するには拡張アンサンブル法が有効である。Wang-Landau サンプリングは、採用した巨視変数に対して、フラットな確率分布を学習によって実現する方法である。つまり、巨視変数で張られた状態空間でランダムウォークをするようなもので、冷却と加熱をくりかえすのと似た効果をもたらし、全状態探索を容易にする。状態変数を多く採用すると、よりランダムウォークに近づきスムーズな探索が可能になるが、一方状態空間の次元が上がり、全空間を経めぐることにかかる時間は長くなる。本研究では、レプリカ交換法を応用した効率的な並列計算のアルゴリズムを開発・実装することによってこの時間の短縮を目指す。この方法は非常に汎用的で、本研究以外の対象への波及も期待できる。

#### 4. 研究成果

多成分剛体球の最密充填構造を計算機上  
に実現するため、Wang-Landau アルゴリズム  
に基づくモンテカルロシミュレーション  
を開発、実行した。調和ポテンシャルによ  
って閉じ込められたドロップレット上のクラ  
スタ形状と、周期境界をもつ空間に一樣に分  
布した場合を試した結果、後者では境界が構  
造に影響するため、前者を選択することに  
した。前者には閉じ込め領域の外側に容易に粒  
子を追加できるというメリットもある。テス  
トケースである 1 成分の場合には、高密度な球  
配置の探索に 2 次元、3 次元の双方で 100 粒  
子程度のシミュレーションに成功し、6 回回  
転対称性や正 12 面体的な対称性を持つ妥当  
な高密度ドロップレット構造が得られるこ  
とを確かめた。ただし、Wang-Landau 法に  
おける分布のフラット化が収束しないとい  
う問題が生じたため、高密度領域は閉じ込  
めの調和ポテンシャルから予想される密度依  
存性から外挿して求めた。

次に多分散系に取り組んだ。単分散では結  
晶構造が自明な高密度構造であるのに対し、  
多分散では予想通りランダム構造が現れる  
ことを確かめた。比較的少数粒子の有限系で  
も、大粒子と小粒子の相分離が起こることが  
わかってきた。これはガラス構造の安定性が、  
比較的長い特徴的スケールの相関によっ  
てもたらされていることを示唆している。2 成  
分系では 3 次元の状態空間を扱うことになる。  
これを探索するために並列シミュレーショ  
ンが必須であるが、マルチスレッド(レプリ  
カ)の初期状態をどのように作るかが問題で  
あった。当初は、シミュレーション開始時に、  
各スレッドに対して初期粒子配置を作成し  
ていたが、状態変数によっては人為的に作  
成するのが不可能な場合もあった。スレ  
ッド間で扱う空間を重複させることで、1  
つのスレッドの途中の状態を別のスレ  
ッドの初期状態にすることができ、事前  
に初期状態をつくる必要がなくなった。

Wang-Landau サンプリングが収束しない  
原因を追及するため、いったん連続空間モ  
デルから離れ、離散的な格子気体モデル  
から連続極限として問題にアプローチす  
ることにした。ここで格子気体とは、原  
子を周期格子上の連続する格子点を占有  
するものによって表し、連続極限とは系  
の大きさと原子の大き

さの比を一定に保ったまま原子の大きさを  
無限大にするということである。簡単なた  
め 1 次元系を調べた。そこでわかったこ  
とは、原子密度を唯一の巨視的状态変数  
とする変数空間での状態探索では、未訪  
問状態の数は、シミュレーション時間の  
どんな冪関数よりも遅く減少し、現実  
的な時間での全状態探索は不可能であ  
るということであった。一方、変数に粒  
子ペアの接触数を加えて 2 つにすると、  
未訪問状態は時間の指数関数で減少す  
るようになり、全状態探索が可能にな  
った。しかし、その時定数は連続極限  
をとると発散してしまい、やはり全状  
態探索はできない。状態遷移の確率  
を詳しく解析することにより、この困  
難の原因は、高密度領域で許される  
原子追加の試行が極めて限られてお  
り、ほとんどの試行が棄却されてしま  
うこととわかった。これを克服するた  
め、原子の移動の直後に移動した原  
子の背後に粒子を追加するという方  
法を導入した。さらに移動については、  
原理的に棄却のないアルゴリズムを  
採用した。これによって最も厳しいボ  
トルネックが解消されていることを  
確認することができた。

#### 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 0 件)

[学会発表](計 5 件)

能川知昭、剛体粒子グランド化の二カル  
MC における高密度領域での困難と対策、  
統計物理の新展開 2016、2016 年 3 月 26  
日、大阪府・大阪市・大阪大学中之島セ  
ンター

能川知昭、連続空間剛体球系の  
Wang-Landau 法の収束、日本物理学会  
2016 年次大会、2016 年 3 月 20 日、宮城  
県・仙台市・東北学院大学泉キャンパス

Tomoaki Nogawa, Searching of the  
densest packing of hard-sphere systems  
by using the Wang-Landau sampling,  
International Symposium on Extended  
Molecular Dynamics and Enhanced  
Sampling: Nose Dynamics 30 Years, Nov.

11th, 2014, Keio University, Minato-ku,  
Tokyo, Japan

能川知昭、Wang-Landau 法による 2 成分  
剛体球の稠密クラスタの探索 II、日本物  
理学会 2014 秋季大会、2014 年 9 月 8 日、  
愛知県・春日井市・中部大学春日井キャン  
パス

能川知昭、Wang-Landau 法による 2 成分  
剛体球の稠密クラスタの探索、日本物理  
学会 2013 秋季大会、2013 年 9 月 28 日、  
徳島県・徳島市・徳島大学常三島キャン  
パス

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

能川 知昭 (NOGAWA, Tomoaki)

東邦大学・医学部・講師

研究者番号 : 00399982