



Title	Efficient Monte Carlo Method for Evaluating the Partition Function of Polymer Systems
Author(s)	定延, 治朗
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/47632">http://hdl.handle.net/11094/47632</a>
DOI	
rights	

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏 名	きだ のぶ し ろう 定 延 治 朗
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 0 8 9 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学 位 論 文 名	Efficient Monte Carlo Method for Evaluating the Partition Function of Polymer Systems (高分子系における分配関数の高効率モンテカルロ計算法)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 則 末 尚 志  (副査) 教 授 佐 藤 尚 弘 助 教 授 四 方 俊 幸

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 1. 背景

分配関数の決定は統計力学における最も重要な問題の一つである。分配関数の計算には Boltzmann 因子の全位相空間にわたる積分が必要なため、一般の高分子系では解析的に求めることが困難である。位相積分を近似的に行う方法として Direct Monte Carlo 法 (DMC) が知られるが、これも収束が遅く大きな系に用いることはできない。本研究はこの DMC の計算効率を飛躍的に改善することにより、現実的な高分子系の分配関数を効率的に求める方法を提案する。

### 2. 方法と結果

#### (1) Continuous Configuration Boltzmann Factor Biased (CCBB) 法

DMC では分子の振れ角を順次ランダムに選び所定の鎖長まで成長させることで多数の高分子サンプルを生成し、その全サンプルの Boltzmann 因子の平均値として分配関数を求める。このとき位相積分への寄与の低い高エネルギーの構造が高頻度で出現するため計算効率が低い。本研究ではこの効率を改善する二つの方法を導入した。① Continuous Configuration Biased (CCB) 法：振れエネルギーと高分子の成長末端近傍における非結合エネルギーに関する Boltzmann 因子を重みとして、振れ角の Importance Sampling を行う。このときのエネルギー増分の分布はボルツマン分布に近く、高エネルギー構造のサンプリングは合理的に排除される。② Boltzmann Factor Biased (BFB) 法：新しい鎖のあるステップの Boltzmann 因子の増分とその running average との比をもとめ、その比に比例した回数だけ次ステップに対して chain enrichment を行う。

両法を組み合わせた CCBB 法は、50 量体のポリメチレン (PM) 系で DMC 法に比較して  $10^6$  倍以上高い分配関数の収束性を持つ。 $\Theta$  温度近傍から高温域の PM 鎖に CCBB-MC 法を適用することで、分配関数は高精度で計算され、かつ熱力学関数 (自由エネルギー、エントロピー、エネルギー、定積熱容量) や形態的特性 (平均自乗慣性半径、平均自乗末端間距離) が同時に求められる。孤立系ではこの方法により初めて現実的な高分子系の状態密度の計算が可能となり、また自由エネルギー臨界指数の理論値が検証された。凝集系では状態方程式の決定により気液相平衡が記述され、また高密度化に伴う鎖の理想鎖への遷移 (スクリーニング効果) が観測された。

## (2)Future Scanning CCBB (FS-CCBB) 法

成長末端のエネルギー環境のみを考慮する CCB 法は、引力が支配的で長距離の相関が顕著になる低温域では計算効率が低下する。これを改良するために、数ステップ先までのエネルギー環境を考慮した FS-CCBB 法を導入した。この方法は各ステップで複数の候補捩れ角を選び、それぞれから 3~10 ステップ先まで成長させたときの増分分配関数を計算し、その重みで捩れ角の importance sampling を行う。FS-CCBB の適用で、孤立鎖の低温における熱力学関数や形態的特性が効率的に計算可能となり、coil-globule 転移の挙動を明確に観測することが可能である。また PM 系では低温で鎖の伸びきり化と globule 化の競争がおこり、coil-globule 転移に臨界鎖長が存在することが見出された。

### 3. 結語

本研究の分配関数の計算法は現実的な高分子系に適用可能な初めての方法であり、同時に物性理論の検証ならびに実験では得られない原子論的情報を提供しうるものである。今後さらに NPT アンサンブルによる高分子多成分系への展開や長距離の相関をとりいれた結晶系への拡張を進めたい。

## 論文審査の結果の要旨

統計力学的手法による物理化学的系の分子論的記述あるいは理解の根本となるのは分配関数を求めることである。しかし、実際には、非常に単純な系を除いて厳密な計算はほとんど不可能である。近年はコンピューターの発展で、モンテカルロシミュレーションによる分配関数の計算が格段の進歩を遂げ、高分子鎖の統計力学的性質の解明に多大の貢献をして来てはいるものの、非現実な格子モデルを除けば、実在の高分子系、すなわち結合長と結合角の制限、内部回転の束縛、原子間相互作用を受けた長い高分子鎖やその集団に対する実際的な計算法は未だ確立されていない。

定延治朗君は、モンテカルロサンプリング法を改良することにより、計算時間が大幅に短縮できる高効率の方法を考案した。その一つ CCBB-MC 法は、continuous configuration Boltzmann factor biased サンプリング (CCBB) 法の Direct Monte Carlo (DMC) サンプリングへの拡張である。彼はそれを実在的モデルポリメチレン鎖の孤立系及び凝縮系に適用して高効率 (例えば、シート点での 50 量体のポリメチレン鎖については単純な DMC 法に比較して 35 万分の 1 の計算時間で済む) で分配関数を求め、自由エネルギー、エネルギー、エントロピー、定積熱容量などの熱力学関数のみならず鎖の広がりとその重合度依存性、温度依存性、密度依存性を求めた。シート点はエネルギーの臨界指数、(鎖の) 両端間距離に対する指数、さらには第 2 ビリアル係数の消失温度から矛盾なく決められた。圧力と自由エネルギーの密度依存性からは気体-液体相転移や鎖の粒状への形態転移が起こることが予言された。また、孤立系では本方法は初めて現実的な高分子系の状態密度の計算を可能とした。定延君は CCBB-MC 法をタンパク質の重要課題である folding の問題にも応用した。

鎖上で隔たった原子間に引力相互作用が支配的となる低温 (シート点よりかなり下) では、上記 CCBB-MC 法の有効性が幾分低下する。そこで定延君は、捩れ角のサンプリングに future scanning (FS) 法を導入することによってこれを克服した。これが二番目の方法 (FS-CCBB-MC) で、彼はそれをポリメチレン孤立鎖に適用した。重合度と温度の関数として得られた熱力学関数、回転半径、両端間距離から、シート点よりはるか下でコイル-グロビュル転移の起こることが明確に示された。また、引力相互作用によって屈曲性の高いポリメチレン鎖がグロビュル状態へ縮むのには、それがもともと有する固さのため、限界があることも初めて示された。

以上のように、定延治朗君による高効率モンテカルロ計算法の研究は実在高分子鎖の統計力学や計算機科学の発展に多大の貢献をしたものである。よって本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。