

完全固体・液体の状態方程式 v5

○ 片岡洋右・山田祐理

法政大生命

yosuke.kataoka.7t@stu.hosei.ac.jp

【はじめに】 アルゴンのような単純液体の相図を簡単な状態方程式で理解するために、単純化したモデルを提案する[1]。タイトルの「完全」とは「理想化」の意味である。相平衡の条件はギブズエネルギー G で書かれるため状態方程式から G の式を求める。気・液相についてはシミュレーション結果から導いた状態方程式が知られている[2]。

【相互作用】 式(1)の Lennard-Jones(LJ) 関数を仮定した。 LJ パラメータ ϵ, σ を単位として使用する。

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1), \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (2)$$

【MD シミュレーション】 256 分子系について、体積一定の条件でポテンシャルエネルギーの平均値 Ue と圧力 p の温度依存性を求めた。過冷却液体も調べた。

【解析】 それぞれの体積ごとに、 Ue と p の温度依存性を 1 次関数で表した。 Ue と p の温度依存性のグラフの例を図 1、図 2 に示す。その係数は体積に依る。体積依存性は大局的に、簡単な多項式で表した。文献[1]のものを改良して使用した。 p と内部エネルギー U の解析的式から G を導く方法も文献[1]にならう。式は当日述べる。

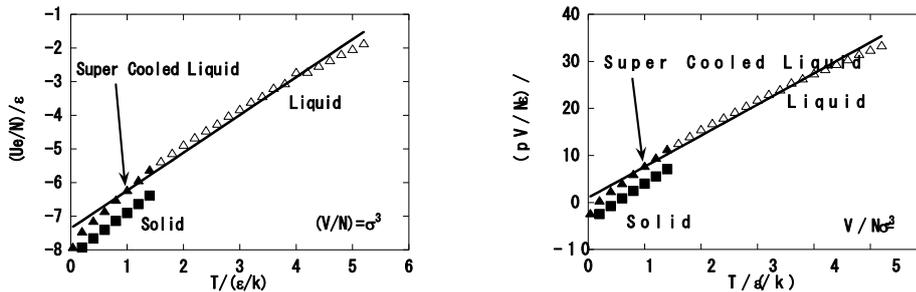


図 1 ポテンシャルエネルギーの平均値 Ue の温度変化 図 2 pV の温度変化

【臨界点】 気液臨界点は圧力を体積で偏微分した係数が 1 次と 2 次が同時に 0 となる点として数値的に定めた。臨界温度が 9% 高いが、これで良しとする。

【状態方程式と 3 重点】 状態方程式は文献[1]と同様の形となる。圧力の温度依存性の部分に調節パラメータを入れた。これは 3 重点がアルゴンの実験値を再現するように定めた。得られた 3 重点を実験値・MC・MD の結果と比較し良好な結果を得た。

【相図】 温度 T が与えられたとき、相 1,2 のあいだの相平衡の条件をアルゴンの場合についてグラフを使って数値的に解いた。圧力-温度図を図 3 に、温度—数密度図を図 4 に示す。

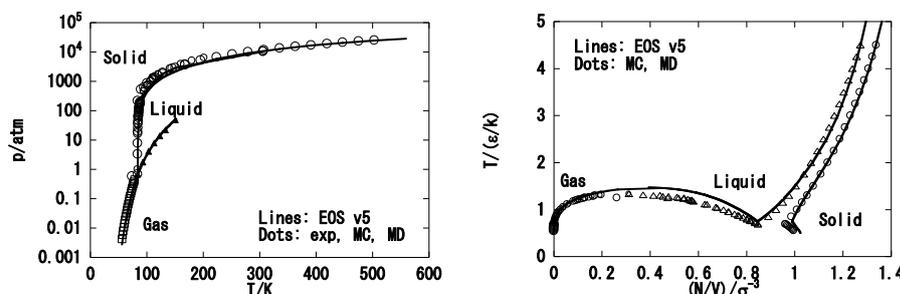


図 3 アルゴンの相図 ($p-T$ 図)

図 4 アルゴンの相図 ($T-N/V$ 図)

【文献】 [1] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.* 11, 174-183 (2012).

[2] J. Kolafa and I. Nezbeda, *Fluid Phase Equilib.*, 100, 1-34 (1994).

新たな拡張アンサンブル法：レプリカ置換法

○伊藤 暁, 奥村 久士

分子研, 総研大

itoh@ims.ac.jp

タンパク質の構造・機能を計算機シミュレーションを用いて調べるためには、タンパク質に対する効率的な構造空間の探索が不可欠である。そのための手法として近年広くレプリカ交換法が用いられるようになってきた。レプリカ交換法ではレプリカが温度空間をランダムウォークすることにより、シミュレーションが自由エネルギー極小状態に捕らわれることなく効率的な構造空間のサンプリングを実現する。最近我々はより効率的な構造空間のサンプリングを実現する手法としてレプリカ置換法を開発した[1]。

通常のレプリカ交換法ではレプリカ間の温度交換にメトロポリス法を用いるが、レプリカ置換法ではレプリカ間の温度置換に諏訪・藤堂法[2]を用いる。諏訪・藤堂法はメトロポリス法とは異なり詳細釣り合いの条件を満足せずに状態遷移を行うモンテカルロ手法であり、状態遷移のリジェクト率を最小化することができる。この方法をレプリカ置換に用いることで、従来のレプリカ交換法と比較してレプリカの温度空間の効率的サンプリングを実現することが可能となった。

本講演では、新しく開発したレプリカ置換法と従来のレプリカ交換法を二重井戸型ポテンシャル、真空中の Met-enkephalin, 水中の C-peptide の 3 つの系にそれぞれ応用し、その効率を比較した結果を紹介する。図はレプリカがある温度から別の温度への遷移する確率を示す。図からレプリカ置換法ではレプリカが頻繁に温度遷移していることが分かる。

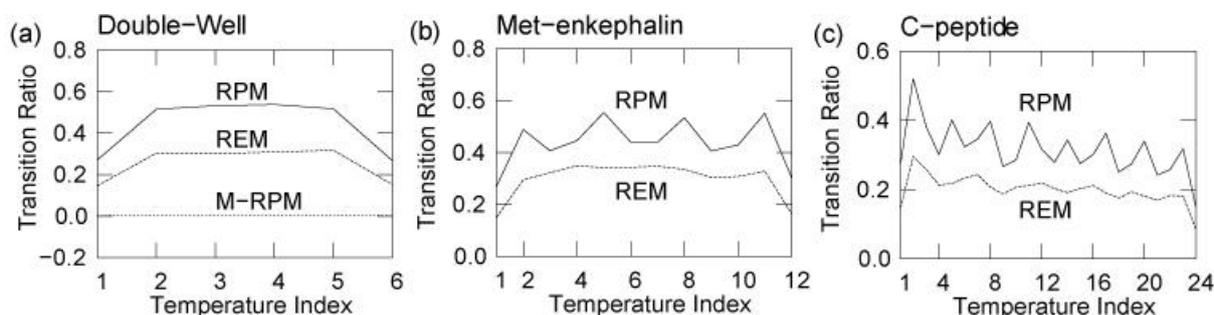


図 レプリカの温度遷移の確率。RPM, M-RPM ではそれぞれレプリカ置換トライアルに対して諏訪・藤堂法, メトロポリス法を用いた。REM は通常のレプリカ交換。

参考文献

- [1] S. G. Itoh and H. Okumura., J. Chem. Theory Comput. **9**, 570 (2013).
 [2] H. Suwa and S. Todo, Phys. Rev. Lett. **105**, 120603 (2010).

1L03

分子動力学計算によるクラスレートハイドレートの内包ガス拡散メカニズムの解明

○望月 建爾¹, 松本 正和², 大峯 巖³

¹総研大物理, ²岡大院自然, ³分子研

kmochi@ims.ac.jp

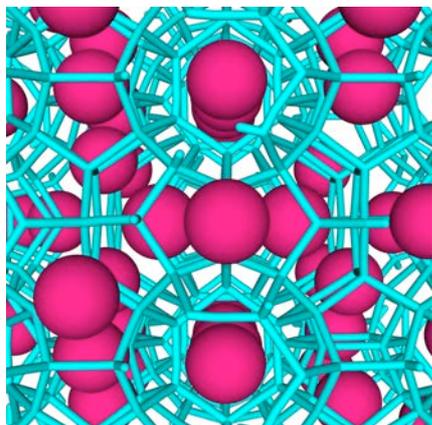
クラスレートハイドレートは、水分子と水素結合が作るケージと、それに内包されるガスから構成される結晶である (図)。近年、日本列島周辺の海底に多量のメタンハイドレートが存在する事が明らかになり、次世代エネルギー資源として期待されている。また、南極氷床に存在する酸素、窒素ハイドレートは地球の太古の空気組成や気候を知る手掛かりになる。その他、ガスの貯蔵・運搬、地球温暖化を防ぐ為の二酸化炭素の封じ込め、熱媒体など、様々な利用可能性が模索されているが、クラスレートハイドレートのダイナミクスの分子レベルの解明は発展途上である。特に、内包ガスや水分子の移動メカニズムを理解することは、クラスレートハイドレートの結晶生成過程を解明したり、空気ハイドレートから太古の大気組成を推定したりするのに重要である。

各ケージは水素結合が作る 5 and/or 6 員環で構成されており、水素など小さな分子はそれらの環の中を直接通り抜ける事で移動できる。一方、サイズが大きいメタン分子などは、温度が高く環が歪んでいる場合であっても、環を直接通り抜けるのは困難である。Trout らは、一つの水分子が格子点から抜けている Vacant (V) 欠陥が、ケージ間に大きな穴を開ける事で、大きな内包ガス分子の移動を促進すると主張している[1]。彼らは、V 欠陥の存在条件下で二つのケージ間を内包ガスが移動する自由エネルギーを局所的に計算している。しかし、長い時間スケールでの、V 欠陥の結晶中の移動を含めた大域的な内包ガス移動メカニズムは未解明である。また、結晶生成は、ガスと水との界面で起こるが、一度出来た結晶が成長する方向は、内包ガスと水分子の拡散の早さに依存している。Kusalik らはメタンハイドレートの生成において、Interstitial (I) 欠陥の水分子の拡散の方が、ガス分子の拡散よりも速いと主張しているが、彼らも局所的な計算しか行っていない[2]。

本研究では、周期境界、NPT 条件で数マイクロ秒を超える長時間の分子動力学計算を行った。四種類の点欠陥 (I, V 欠陥と、Bjerrum の D, L 欠陥) を人工的に生成させ、各欠陥が拡散に及ぼす効果を比較し、V 欠陥が最もガス拡散を大きくする事を確かめた。現在、結晶中の V 欠陥の移動とガス分子の移動の相関、およびガスが 80-100% 充填された条件下における I 欠陥の移動についての解析を行っており、当日発表する予定である。

[1] B. Peters and B. L. Trout, et al. *JACS* **2008**, 130, 17342-17350

[2] S. Liang and P. G. Kusalik, *JACS* **2011**, 133, 1870-1876



図：メタンハイドレートの構造。水素結合（水色）が作り出すケージに、メタン分子（桃色）が内包されている。

分子動力学計算に基づいたイオン性および非イオン性球状ミセル表面の構造とダイナミクスに関する球面調和関数解析

二村 佑樹¹, 王 琳², ○吉井 範行¹, 藤本 和士³, 岡崎 進¹

¹名大院工, ²上海交通大, ³立命館大薬

yoshii@ccs.engg.nagoya-u.ac.jp

【諸言】液体や溶液の構造やダイナミクスは、通常、静的、動的構造因子を用いて解析される。これらは3次元の実空間中のデカルト座標で表された数密度 $\rho(\mathbf{r})$ をフーリエ変換し、波数 \mathbf{k} の関数としたもので定義される。一方、球状ミセルや球状コロイド、あるいはウイルスのような球形あるいはそれに近い構造を持つ物質に対しては、フーリエ変換を用いた解析では球形の構造を反映した描像が得にくい。球形の対象には球座標に基づく球面調和関数による解析の方がより自然であり本質をとらえることができるが、このような解析はこれまで行われてこなかった。本研究では、ミセル内の界面活性剤分子のなす構造やミセル内での分子の流動性といったダイナミクスについて、球面調和関数による新しい解析法を示すとともに、球面上での親水基の作る構造や界面活性剤分子の側方拡散に関する新しい知見を得る。

【計算方法】イオン性の sodium dodecyl sulfate(SDS)ミセルおよび非イオン性の octaethyleneglycol mono dodecyl ether($C_{12}E_8$)ミセルについて、それぞれ水溶液中で安定な60分子および100分子からなる球状ミセルを用意し、水溶媒を加えたうえで絶対温度300 K、圧力1 atmになるように制御しつつ分子動力学(MD)を行った。分子間のポテンシャル関数にはCHARMMを用い、静電相互作用の計算にはparticle mesh Ewald法を採用した。

【結果】分子 i の親水基のミセル中心からの方向ベクトルを Ω_i とすると、 N 個の親水基の球面上での数密度は $\rho(\Omega) = \sum_i^N \delta(\Omega - \Omega_i)$ で与えられる。これは球面調和関数 $Y_l^m(\Omega)$ を用いて

$\rho_n^m = \int d\Omega \rho(\Omega) Y_n^m(\Omega)$ のように変換できる。この ρ_n^m を用いて親水基のなす静的構造因子を、

$S_n = \frac{4\pi}{N} \frac{1}{2n+1} \sum_{m=-n}^n \langle \rho_n^m \rho_n^{*m} \rangle$ のように定義した。MD計算に

より得られたこの球面上の静的構造因子をFig.1に示す。SDS、 $C_{12}E_8$ それぞれにおいて $n=19$ および27にピークが見られる。このピーク位置から、ミセル半径2.0および2.1 nmを考慮すると、親水基は表面において、0.60および0.44 nmの周期構造を有していることがわかる。つまり、イオン性ミセルの方が親水基同士の静電反発により親水基間距離が大きくなっている。またミセル表面上における親水基の側方拡散は、時刻 $t=0$ と t の位置において親水基がミセル中心に作る角度 $\gamma(t)$ を用いて $\langle \cos \gamma(t) \rangle$ で評価できる。これは球面上の拡散方程式から $\exp(-2Dt/R^2)$ に等しい。ここで D はミセル中の界面活性剤分子の側方拡散係数であり、 R はミセル半径である。MD計算から得られた $\ln \langle \cos \gamma(t) \rangle$ をFig.2に示す。図の勾配から求めた拡散係数はそれぞれ 2.6×10^{-10} および $1.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。SDSにくらべ $C_{12}E_8$ は大きな親水基のため側方拡散がかなり抑制されているものと考えられる。

なお、同様の解析によりミセルのbreathingや変形運動についても抽出することが可能である。

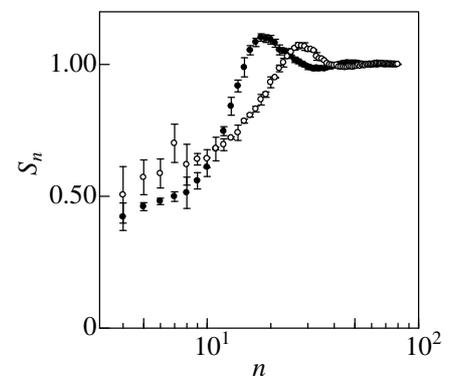


Fig.1. Surface static structure factor. ●:SDS. ○: $C_{12}E_8$.

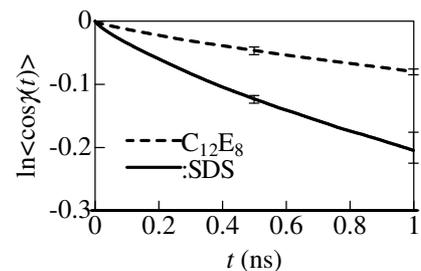


Fig.2. $\ln \langle \cos \gamma(t) \rangle$. Solid line:SDS. Dashed line: $C_{12}E_8$.

生体分子の長時間ダイナミクスと実効的自由度

○河合 信之輔, 寺本 央, 小松崎 民樹

北大電子研

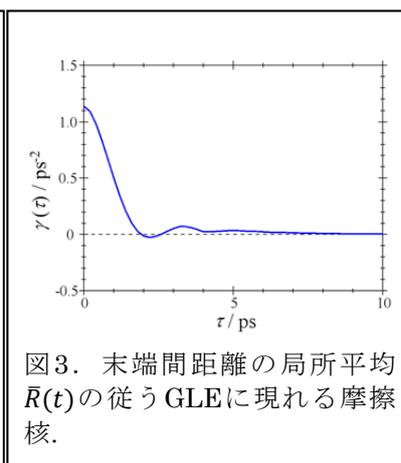
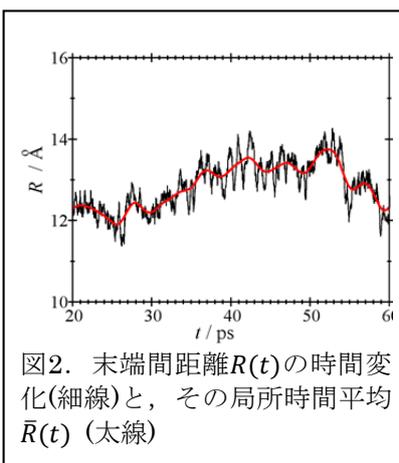
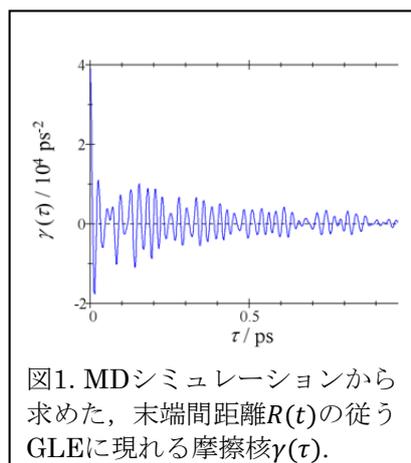
skawai@es.hokudai.ac.jp

生体分子などの大きな分子系のダイナミクスは、膨大な数の原子が、互いに相互作用しながら、様々な時間空間スケールにおいて動いている複雑な現象である。膨大な自由度のうち、現象にとって重要なものが本当はいくつあり、それらをどのように抽出するか、またそれは注目する時間スケールによってどう変化するのかという問いが、系を理解する上で本質的な重要性を持つ。大規模系の運動方程式を興味ある少数の変数に射影し、低次元の見通し良い解析を可能にするのが、一般化ランジュバン方程式(GLE)という記述方法である[1]

$$\frac{d^2}{dt^2}q(t) = -\frac{\partial V(q)}{\partial q} - \int_0^t \gamma(t-t') \frac{dq(t')}{dt'} dt' + \xi(t)$$

ここで、 $q(t)$ は系を記述するために選ばれた変数、 $V(q)$ は平均力ポテンシャル、 $\gamma(t-t')$ は摩擦核、 $\xi(t)$ は環境から受けるランダム力である。本研究では数値シミュレーションの結果に基づいてこれらの関数形を決定する。得られた摩擦核(図1)は系として選んだ変数 q の周囲の環境自由度と系との相互作用の情報を含んでおり、その関数形を用いて実効的な環境自由度を抽出する事が可能である[2,3]。例として、生体分子Met-enkephalinの水中での構造転移を解析した。変数 q としては末端間距離 R を取った。解析の結果、溶媒分子を含めて全部で2592個の原子から成る系が、 R と13個の実効的環境自由度から成る系に落とせる事が分かった。

得られた実効自由度は、fsスケールの時定数を持つ速い振動モードであった。一方、この分子の構造転移はps-nsの遅いスケールで起こっている。長時間ダイナミクスに影響するモードのみを取り出すために、Hanning窓[4]を用いた末端間距離の局所時間平均[5] \bar{R} を「系の変数」 q として同様の解析を行った(図2)。その結果、 \bar{R} に対する摩擦核(図3)は、速い振動が消されて単純な形になり、4つのモードによって表されることが分かった。この結果は、現象の時間スケールによって「本質的な自由度」の数や性質が異なることを示している。



[1] Mori, *Progr. Theor. Phys.*, **33**, 423 (1965); Kubo, *Rep. Progr. Phys.*, **29**, 255 (1966); Zwanzig, “Nonequilibrium Statistical Mechanics”; [2] Martens, *J. Chem. Phys.*, **116**, 2516 (2002); [3] Kawai and Komatsuzaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 21217 (2011); [4] Press, Teukolsky, Vetterling, and Flannery, *Numerical Recipes in C*, (1992); [5] Kawai and Komatsuzaki, *Phys. Rev. E*, **87**, 030803(R) (2013)