

ヘテロポリマーに対する交換モンテカルロ法

代表者 阪大・理 菊池誠

我々はこれまでブロック共重合高分子の濃厚系について、モンテカルロシミュレーションを行ない、その秩序構造を調べてきた。このような系については、特にパターン形成ダイナミクスへの興味から、現象論的な自由エネルギーにもとづくセルダイナミクス計算などが多くなされている。しかしながら、構成要素が高分子鎖であることの効果や秩序構造中で高分子鎖がどのような振る舞いを見せるかなどを調べるには、やはりセルダイナミクスよりはミクロなアプローチもまた必要であろう。セルダイナミクスとは相補的なものとして我々は格子模型を用いた計算を行っており、これまでに比較的短い高分子鎖については一定の結果が得られている。

しかしながら、このような濃厚な高分子の格子模型では、鎖の長さが長くなるにつれて、特に低温での平衡への緩和が急激に遅くなり、事実上シミュレーションが意味を持たないという問題に直面する。事実、我々の計算もその問題につきあたり、単純なモンテカルロシミュレーションではうまくいかないことがわかった。同様の問題はブロック共重合に限らず、他の濃厚高分子系や一本鎖であってもコンパクトなランダムヘテロポリマーなどのシミュレーションで見られる一般的なものである。そこで、我々はブロック共重合高分子という特定の問題を一旦離れ、これらの系一般に対して有効となるモンテカルロシミュレーションの技法を検討した。本報告はその検討結果の中間報告である。

さて、緩和が遅くなるのは、基本的には配位が凍結してしまうためであるが、スピングラスで見られるように局所的なエネルギー障壁によって凍結することに加えて、高分子の場合はモノマー同士が繋がっていることと排除体積効果とに起因するトポロジカルな障壁も問題を難しくしている。エネルギー障壁を乗り越えることによって熱平衡を得る方法としては、拡張されたアンサンブルを用いる方法が最近になって提唱されている。代表的なものがマルチカノニカル法と交換モンテカルロ法であり、既にいくつかの系に対して応用されて成果をあげている。これらは、高温と低温をうまく行き来させることによって、低温での凍結を防ぐものである。一方、トポロジカルな障壁についてはあまり議論がされていないようだが、上と同様の考え方をもちこむなら、モノマー間のリンクや排除体積効果による制限を緩めたり強めたりすることで配位の凍結を防いで多くの状態を実現できる可能性がある。本研究ではモノマー間のリンクについては手をつけず、排除体積効果に関する拡張アンサンブルを導入し、その効果を検討した。

排除体積効果は、格子点の占有数とともに急激に増大する形のエネルギーを導入することによって表す。拡張アンサンブルを作るために、実温度 T に加えて、排除体積効果を制御するための仮想温度 τ を導入する。 τ が十分に低ければ排除体積効果によって格子点の二重占有は起こらないが、これを高温に設定すればその値に応じた確率で多重占有が起こる。すなわち、モノマー同士が重なったりすりぬけたりできるようになる。この二種類の温度に対してマルチカノニカルアンサンブルを定義してもよいのだが、二変数空間で状態密度を平らにするのはやっかいと思われるので、我々はレプリカを用いた交換モンテカルロ法を行なう。温度が二種類あっても交換モンテカルロ法のインプリメントは原理的に

は簡単で、各レプリカについては普通のモンテカルロシミュレーションを行ないながら、ときどきふたつのレプリカ m と n を遷移確率

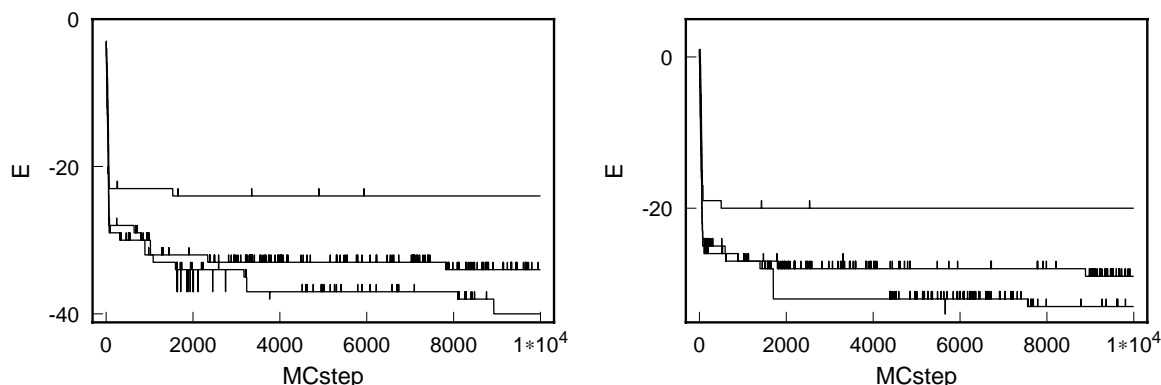
$$\exp[(1/T_m - 1/T_n)(E_m - E_n) + (1/\tau_m - 1/\tau_n)(\epsilon_m - \epsilon_n)]$$

に従って交換すればよい。ここで、 E は実エネルギー、 ϵ は多重占有のエネルギーである。これで、充分長時間ののちには全レプリカの (それぞれが二種類の温度をもつときの) 同時平衡が実現するはずである。

この方法の有効性を調べるために、モデルとして正方格子上的 AB ランダムヘテロポリマー (一本鎖) を用い、低エネルギー状態の探索を行なった。相互作用は同種モノマー間で強磁性的、異種間で反強磁性的である。長さ 100 のランダムヘテロポリマーについて低温でシミュレーションを行なった場合のうち、ふたつの例を示しておく。このふたつはモノマーの並びが違っている。基底状態探索なので実温度が低いほど多重占有が起きないように T と τ をとってある。最低温度では多重占有が事実上起きていない。この例では、13 レプリカを用い、一番高温ではモノマー同士が自由にすりぬけられるように設定した。図には、排除体積効果については緩めずに (τ を導入せずに) 実温度だけに関する交換モンテカルロ法を行なった場合と、交換法を使わずに急冷した場合の結果も示してある。急冷はすぐさま凍結してしまうので論外であるのに対し、交換法では確かにエネルギーが下がっていくことが確認された。また、同じ交換法でも温度だけを交換する場合に比べ、排除体積効果を緩めた場合のほうがはるかに効率的に低エネルギー状態を見つけていることがわかる。

他の結果も含めて、本研究で用いた拡張アンサンプルの方法は高分子系の格子モンテカルロシミュレーションに対して有効であるという感触が得られつつある。ただし、温度等のパラメタの設定はいろいろと試行錯誤して決めるしかないのが現状である。それ以外にも、手でチューニングしなければならない部分が多々あり、残念ながらまだ現実的な系に適用するにはいたっていない。もうしばらく検討を続ける必要がある。

なお、本研究は伊庭幸人氏 (統計数理研) および時田恵一郎氏 (阪大理・ハーヴァード大) との共同研究に基づくものである。



図の説明: ふたつのサンプルに対する充分低温でのエネルギー時系列の例。どちらのサンプルでも一番エネルギーが低いのが二温度の交換法。次が実温度だけでの交換法で、実温度の設定は同じである。また、一番エネルギーが高いのは同じ温度への急冷の場合である。