

粒子間相互作用の最適化による コロイド系における目標構造の形成

令和5年度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 物理工学専攻
渡邊功輝

三重大学大学院 工学研究科

目次

第 1 章	序論	2
第 2 章	理論	4
2.1	動径分布関数	4
2.2	ポテンシャル	5
2.2.1	DLVO ポテンシャル	5
2.2.2	ポテンシャルカットオフ	7
2.3	相対エントロピー最適化法	7
2.4	シミュレーション手法	11
2.4.1	分子動力学法 (MD 法)	11
2.4.2	周期境界条件	14
2.5	シミュレーション設定	16
第 3 章	結果	18
3.1	目標構造の形成	18
3.2	最適化手法に関する注意点	22
第 4 章	まとめと議論	27

第 1 章 序論

原子、分子、コロイド粒子などの微小な粒子は物質を構成する要素であり、これら粒子同士の間働く粒子間相互作用によって特定の物理的な特性を持つ構造（粒子配置）が生み出される。形成された構造に由来する特異な機能性を持つ物質材料の代表例として、コロイドフォトリック結晶が挙げられる。コロイドフォトリック結晶はコロイド粒子から構成される結晶であり、構造の周期と同程度の波長の光と強く相互作用することで、光の増強効果や光の閉じ込め効果といったフォトリック結晶の光学特性を発現する [1]。これらのコロイドフォトリック結晶は、光センサーや光フィルターへの応用が期待されている物質である。

多数の粒子を集めて静置したとき、粒子が自発的に配置を変えて構造を形成する現象を自己組織化と呼ぶ。自己組織化によって形成される物質の構造は、粒子間相互作用によって決まる。自己組織化の問題、すなわち粒子間相互作用の情報から物質の構造を導き出す問題を解決する方法は、すでに確立されている。分子動力学法やモンテカルロ法といったコンピュータ・シミュレーションや密度汎関数理論がその代表的な例である。

自己組織化問題の逆問題、すなわち、与えられた構造を自発的に形成する粒子間相互作用を予測することを、本研究では自己組織化の逆問題と呼ぶ。この問題を解く方法を確立できれば、機能性を持つ材料を自発的に形成する粒子系の創成が期待できる。つまり、自己組織化の逆問題を解く方法を確立することが重要なのである。しかし、自己組織化の逆問題を解くことは一般に難しく、任意の目標構造を自発的に形成する粒子間相互作用を得ることは容易ではない。

自己組織化の逆問題を解く単純な方法はすべての粒子粒子間相互作用に対して、前述したコンピュータ・シミュレーションや密度汎関数理論を用いて目標構造を見つける方法である。しかしこの方法では非常に多くの計算コストを要してしまうため現実的な方法とは言えない。

そこで本研究ではより効率的に目標構造を見つける方法として相対エントロピー最適化法 [2–6] を利用し、参考文献 [2] とは異なる体心立方格子 (BCC) を自発的に

形成する粒子間相互作用を求める。本研究では、粒子間相互作用として典型的なコロイド粒子のポテンシャルモデルである DLVO ポテンシャルを用いた。DLVO ポテンシャルを選択した理由は粒子の表面電荷や溶媒の種類を変更することで実際に粒子間相互作用を調整することができるため、シミュレーション結果を現実の実験で再現することができ得るからである。構造を特徴づける量として動径分布関数を用いる。粒子系の構造を決定するシミュレーション法として分子動力学法（MD 法）を用いる。

第 2 章 理論

2.1 動径分布関数

二つの粒子の座標を \mathbf{r} としたとき二粒子分布関数 $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は一粒子密度 $\rho^{(1)}$ と二粒子密度 $\rho^{(2)}$ を用いて

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \quad (2.1)$$

で定義される [7]。系が一様で等方的な場合 $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ にのみ依存する関数である。このとき二粒子分布関数を動径分布関数と呼び $g(r)$ と書く。この動径分布関数はある任意の粒子を中心として粒子からの距離 r から $r + \delta r$ の球殻内に存在する平均粒子数の、大域的平均粒子数に対する比率を表したものである。典型的な液体の $g(r)$ は図 2.1 のように r が短距離で 0 になる。これは粒子間相互作用によって短距離で粒子間に強い斥力が働くからである。また r が大きくなると粒子同士の相関が小さくなるため $g(r)$ は 1 に収束する。

動径分布関数 $g(r)$ が位置 r_p にピークを持つとき、任意の粒子中心から距離 r_p の近傍に多数の粒子が分布していることを示している。またそのピークは、その位置に分布する粒子数を反映した高さをとる。したがって特に結晶格子の動径分布関数を求めると、格子の第 n 近接距離に第 n 近接配位数を反映した高さのピークが現れることになる。このように $g(r)$ を使って固体構造の特徴を解析することができる。また、 $g(r)$ は実験的に測定できるという点でも重要な量である。本研究では構造を特徴づける量としてこの $g(r)$ を用いる。

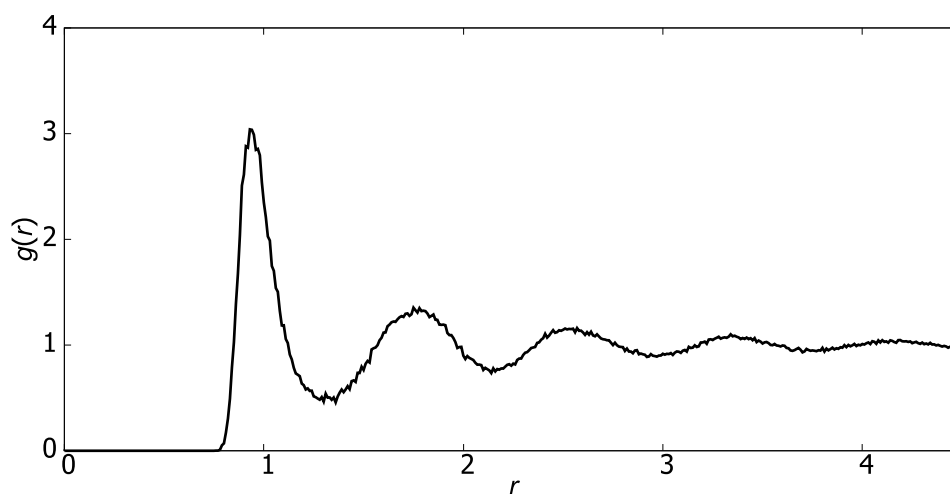


図 2.1: 典型的な液体の動径分布関数

2.2 ポテンシャル

2.2.1 DLVO ポテンシャル

本研究では、粒子間相互作用としてコロイド粒子の粒子間相互作用モデルである DLVO ポテンシャルを用いた。DLVO ポテンシャルは、コロイド粒子の粒子間相互作用ポテンシャル u_0 を van der Waals 引力によるポテンシャル u_A と粒子間の静電斥力によるポテンシャル u_R の和 $u_0 = u_A + u_R$ で表すポテンシャルである [8]。

分子間に働く van der Waals 力のポテンシャルは粒子間の中心距離を r として、 r が分子直径より大きいとき

$$u(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (2.2)$$

で表される。ここで C は分子間力の大きさを決める定数である。この分子が集まってできた球形粒子の相互作用ポテンシャル u_A は

$$u_A(r) = -\frac{Aa}{12(r-2a)} \quad (2.3)$$

で表される。ここで a は粒子半径、 A は Hamaker 定数と呼ばれ van der Waals 力の大きさを特徴づける定数である。

電解質内の粒子の表面は帯電しており粒子表面の電荷とは反対の符号を持つ対イオンが集まり、集まった対イオンによる層が粒子表面に形成される。これを拡散電気二重層という。粒子は粒子表面の電荷と反対符号の対イオンにより、粒子に対して内向きに働く過剰浸透圧と外向きの Maxwell 張力という二つの力が加わる。二つの同種粒子が互いに近づくと拡散電気二重層が重なり合い、二粒子間の対イオンの濃度が濃くなることで過剰浸透圧と Maxwell 張力が強くなるが相手の粒子の表面電荷の影響で斥力が加わるため、Maxwell 張力の影響は少なくなる。よって過剰浸透圧により粒子に対し内向きの力（斥力）が粒子間に働く。この粒子間の静電斥力によるポテンシャル u_R は

$$u_R(r) = \frac{64\pi a n k_B T \gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa(r - 2a)) \quad (2.4)$$

で表される。ここで γ は

$$\gamma = \frac{\exp(\frac{ze\Psi_0}{2k_B T}) - 1}{\exp(\frac{ze\Psi_0}{2k_B T}) + 1} \quad (2.5)$$

であり、 z はイオン価、 e は素電荷、 Ψ は粒子の表面電位、 n は対称型電解質のバルク濃度、 k_B はボルツマン定数、 $1/\kappa$ は粒子表面付近に広がるイオン層の厚さを表す。式 (2.3) と式 (2.4) からコロイド粒子の粒子間相互作用ポテンシャル u は

$$u_0(r) = \frac{64\pi a n k_B T \gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa(r - 2a)) - \frac{Aa}{12(r - 2a)} \quad (2.6)$$

で表される。本研究では、式 (2.6) を $\theta = \{\theta_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, 4$) を用いて

$$u_0(r) = \frac{\theta_1 \theta_2^2}{\beta} \exp\left(-\frac{r - \theta_4^2}{\theta_2}\right) - \frac{\theta_3}{r - \theta_4^2} \quad (2.7)$$

と表す。ここで β は逆温度 $\beta = 1/k_B T$ とする。典型的な DLVO ポテンシャルは図 2.2 のように短距離での斥力と長距離での引力がある。また、 $r = 2a = \theta_4^2$ 、つまり 2 粒子が表面で接触する距離でポテンシャルが負に発散するが、 $r > \theta_4^2$ にある高いポテンシャル障壁により粒子がポテンシャル障壁より内側に到達しないため、負の発散は実際には影響しない。

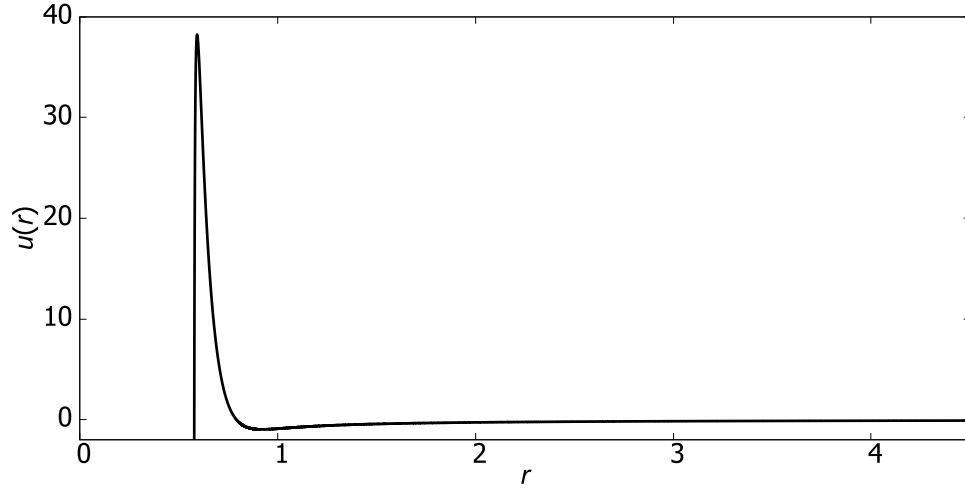


図 2.2: 典型的な DLVO ポテンシャル

2.2.2 ポテンシャルカットオフ

シミュレーションでは粒子間の相互作用を計算する際に遠距離まで計算すると多くの計算時間が多くかかってしまう。本研究では計算コストを削減するため、遠距離での相互作用を無視するようカットオフ距離を設定する。

本研究ではカットオフ距離 $r_{\text{cutoff}} = 4.5$ で粒子間相互作用が 0 になるように設定した。またカットオフ距離でポテンシャルが不連続に 0 にならないよう以下の条件でポテンシャルをシフトさせる。

$$u(r) = \begin{cases} u_0(r) - u_0(r_{\text{cutoff}}) & (r \leq r_{\text{cutoff}}) \\ 0 & (r > r_{\text{cutoff}}). \end{cases} \quad (2.8)$$

2.3 相対エントロピー最適化法

本研究では、式 (2.7) で表されるコロイド粒子の粒子間相互作用ポテンシャルのパラメータ θ を最適化し、目標構造を形成させる。その方法として相対エントロピー最適化法を用いる。相対エントロピー最適化法は目標構造 $g_{\text{tgt}}(r)$ とシミュレーションによって得られた構造 $g(r)$ からポテンシャルパラメータ θ を最適化する手法であり、系の粒子配置確率密度を目標とする粒子配置確率密度に近づけるようパラメータを更新する [2]。以下では参考文献 [2] の補足資料 (Supplementary

Material) の議論をもとに解説する。

N 粒子系において、粒子 i ($i = 1, 2, \dots, N$) の位置を \mathbf{r}_i とする。粒子位置すべての集合を $\mathbf{R} = \{\mathbf{r}_i \mid i = 1, 2, \dots, N\}$ と表記する。粒子間相互作用ポテンシャル $u(\mathbf{r} \mid \boldsymbol{\theta})$ を決定するパラメータの組 $\boldsymbol{\theta} = \{\theta_i \mid i = 1, 2, \dots, k\}$ が与えられたとき、系の粒子配置は確率的にしか決まらないから、 \mathbf{R} は確率変数である。同じように、粒子配置 \mathbf{R} が与えられたときポテンシャルパラメータ $\boldsymbol{\theta}$ は確率的にしか決まらないから、 $\boldsymbol{\theta}$ も確率変数である。これら 2 つの確率変数 \mathbf{R} および $\boldsymbol{\theta}$ の同時確率密度を $P(\mathbf{R}, \boldsymbol{\theta})$ とし、周辺確率密度を

$$P(\boldsymbol{\theta}) = \int P(\mathbf{R}, \boldsymbol{\theta}) d\mathbf{R}, \quad P(\mathbf{R}) = \int P(\mathbf{R}, \boldsymbol{\theta}) d\boldsymbol{\theta} \quad (2.9)$$

とする。ここで \mathbf{R} および $\boldsymbol{\theta}$ に関する積分は、全成分に関する積分で

$$\int Q(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \int \cdots \int Q(\mathbf{R}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N, \quad (2.10)$$

$$\int Q(\boldsymbol{\theta}) d\boldsymbol{\theta} = \int \cdots \int Q(\boldsymbol{\theta}) d\theta_1 d\theta_2 \cdots d\theta_k, \quad (2.11)$$

を意味する。パラメータ $\boldsymbol{\theta}$ が与えられたときに系の粒子配置 \mathbf{R} を観測する条件付き確率密度、および \mathbf{R} が与えられたときに $\boldsymbol{\theta}$ がポテンシャルパラメータである条件付き確率密度をそれぞれ $P(\mathbf{R} \mid \boldsymbol{\theta})$ 、および $P(\boldsymbol{\theta} \mid \mathbf{R})$ とすると、ベイズの定理により関係式：

$$P(\boldsymbol{\theta} \mid \mathbf{R}) = \frac{P(\mathbf{R} \mid \boldsymbol{\theta})P(\boldsymbol{\theta})}{P(\mathbf{R})} \quad (2.12)$$

が成立する。本研究の目的のためには、配置の確率密度関数 $P(\mathbf{R})$ に関する情報が与えられたとき、 $P(\boldsymbol{\theta} \mid \mathbf{R})$ を最大化する $\boldsymbol{\theta}$ を求めなければならない。ここでは、 $P(\boldsymbol{\theta})$ は一様であることを仮定する。すると (2.12) から、 $P(\boldsymbol{\theta} \mid \mathbf{R})$ を最大化する $\boldsymbol{\theta}$ は、 $P(\mathbf{R} \mid \boldsymbol{\theta})$ を最大化する $\boldsymbol{\theta}$ として得られることがわかる。以下では $P(\mathbf{R} \mid \boldsymbol{\theta})$ を最大化する手法を求める。

カノニカルアンサンブルにおいてパラメータ $\boldsymbol{\theta}$ が与えられた時、構造 \mathbf{R} を観測する条件付き確率密度 $P(\mathbf{R} \mid \boldsymbol{\theta})$ は

$$P(\mathbf{R} \mid \boldsymbol{\theta}) = \frac{\exp[-\beta U(\mathbf{R} \mid \boldsymbol{\theta})]}{Z(\boldsymbol{\theta})} \quad (2.13)$$

によって与えられる。ここで $U(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta})$ および $Z(\boldsymbol{\theta})$ は、それぞれ $\boldsymbol{\theta}$ が与えられたときの全ポテンシャルエネルギーおよび配置分配関数：

$$U(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j | \boldsymbol{\theta}), \quad (2.14)$$

$$Z(\boldsymbol{\theta}) = \int \exp[-\beta U(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta})] d\mathbf{R}, \quad (2.15)$$

である。

$P(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta})$ を最大化する $\boldsymbol{\theta}$ を求めるため、等価な問題として $\ln P(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta})$ を最大化する。式 (2.13) の自然対数を取り、確率密度関数 $P(\mathbf{R})$ に関する平均をとると

$$\langle \ln P(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta}) \rangle_{P(\mathbf{R})} = -\beta \langle U(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta}) \rangle_{P(\mathbf{R})} - \ln Z(\boldsymbol{\theta}) \quad (2.16)$$

が得られる。ここで $\langle \dots \rangle_{P(\mathbf{R})}$ は、 $P(\mathbf{R})$ に関する物理量 $Q(\mathbf{R})$ の平均

$$\langle Q \rangle_{P(\mathbf{R})} = \int Q(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (2.17)$$

を意味する。式 (2.16) 右辺第一項に含まれる量は

$$\langle U(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta}) \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j | \boldsymbol{\theta}) \right\rangle_{P(\mathbf{R})} \quad (2.18)$$

$$= \frac{1}{2} \iint \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{r}_j) \right\rangle_{P(\mathbf{R})} u(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j | \boldsymbol{\theta}) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (2.19)$$

$$= \frac{1}{2} \iint \rho_{\text{tgt}}^{(1)}(\mathbf{x}_1) \rho_{\text{tgt}}^{(1)}(\mathbf{x}_2) g_{\text{tgt}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) u(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j | \boldsymbol{\theta}) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (2.20)$$

$$= 2\pi\rho N \int r^2 g_{\text{tgt}}(r) u(r | \boldsymbol{\theta}) dr \quad (2.21)$$

となる。ここで目標構造を形成する系において、 \mathbf{R} の確率密度が $P(\mathbf{R})$ であるとし、その系の動径分布関数 $g_{\text{tgt}}(r)$ 、一粒子密度分布関数 $\rho_{\text{tgt}}^{(1)}(\mathbf{x}_1)$ および二粒子密度分布関数 $\rho_{\text{tgt}}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ をそれぞれ

$$g_{\text{tgt}}(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|) = \frac{\rho_{\text{tgt}}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho_{\text{tgt}}^{(1)}(\mathbf{x}_1) \rho_{\text{tgt}}^{(1)}(\mathbf{x}_2)}, \quad (2.22)$$

$$\rho_{\text{tgt}}^{(1)}(\mathbf{x}_1) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{r}_i) \right\rangle_{P(\mathbf{R})}, \quad (2.23)$$

および

$$\rho_{\text{tgt}}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{r}_j) \right\rangle_{P(\mathbf{R})}, \quad (2.24)$$

と定義した [7]。 $g_{\text{tgt}}(r)$ が、本研究で目標構造を表す関数として利用する動径分布関数である。式 (2.21) を使って、(2.16) は

$$\langle \ln P(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta}) \rangle_{P(\mathbf{R})} = -2\pi\beta\rho N \int u(r | \boldsymbol{\theta}) g_{\text{tgt}}(r) r^2 dr - \ln Z(\boldsymbol{\theta}) \quad (2.25)$$

となる。

式 (2.25) を最大化するために、 $\boldsymbol{\theta}$ 空間の勾配 (グラディエント) $\nabla_{\boldsymbol{\theta}}$ を導入し、その成分を $(\nabla_{\boldsymbol{\theta}})_i = \partial/\partial\theta_i$ とする。式 (2.25) の左辺が増加する方向は $\nabla_{\boldsymbol{\theta}} \langle \ln P(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta}) \rangle_{P(\mathbf{R})}$ で決まるから、 $\boldsymbol{\theta}$ をその方向に微小な大きさだけ変化させれば、式 (2.25) 左辺が増加する。したがって本研究では、パラメータを漸化式で変化させることにし、 n 回目のパラメータを $\boldsymbol{\theta}^{(n)}$ で表して、漸化式を

$$\boldsymbol{\theta}^{(n+1)} = \boldsymbol{\theta}^{(n)} + \alpha \nabla_{\boldsymbol{\theta}} \langle \ln P(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta}) \rangle_{P(\mathbf{R})} \Big|_{\boldsymbol{\theta}=\boldsymbol{\theta}^{(n)}} \quad (2.26)$$

あるいは成分で書いて

$$\theta_i^{(n+1)} = \theta_i^{(n)} + \alpha \frac{\partial}{\partial\theta_i} \langle \ln P(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta}) \rangle_{P(\mathbf{R})} \Big|_{\boldsymbol{\theta}=\boldsymbol{\theta}^{(n)}} \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad (2.27)$$

とする。ここで $\boldsymbol{\theta}^{(n)}$ はパラメータ変更前のポテンシャルパラメータ、 $\boldsymbol{\theta}^{(n+1)}$ はパラメータ変更後のポテンシャルパラメータを表し、 α は漸化式での変化の大きさを決定する任意のパラメータである。これを勾配上昇最適化アルゴリズムと呼ぶことにする。式 (2.26) の右辺第二項に現れる勾配は、(2.25) を用いて

$$\nabla_{\boldsymbol{\theta}} \langle \ln P(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta}) \rangle = -2\pi\beta\rho N \int r^2 g_{\text{tgt}}(r) \nabla_{\boldsymbol{\theta}} u(r | \boldsymbol{\theta}) dr - \nabla_{\boldsymbol{\theta}} \ln Z(\boldsymbol{\theta}) \quad (2.28)$$

となる。ここで式 (2.15) から

$$\nabla_{\boldsymbol{\theta}} \ln Z(\boldsymbol{\theta}) = -\beta \frac{1}{Z(\boldsymbol{\theta})} \int [\nabla_{\boldsymbol{\theta}} U(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta})] \exp[-\beta U(\mathbf{R} | \boldsymbol{\theta})] d\mathbf{R} \quad (2.29)$$

$$= -2\pi\beta\rho N \int r^2 g(r | \boldsymbol{\theta}) \nabla_{\boldsymbol{\theta}} u(r | \boldsymbol{\theta}) dr \quad (2.30)$$

が得られる。ここで $g(r | \boldsymbol{\theta})$ は粒子間相互作用ポテンシャルが $u(\mathbf{r} | \boldsymbol{\theta})$ の場合の動径分布関数である。式 (2.30) は、(2.21) の導出と同様の計算で導出した。式 (2.26) に (2.28) および (2.30) を代入し、 $2\pi\beta\rho N$ を α に含めて

$$\boldsymbol{\theta}^{(n+1)} = \boldsymbol{\theta}^{(n)} + \alpha \int_0^\infty r^2 [g(r | \boldsymbol{\theta}^{(n)}) - g_{\text{tgt}}(r)] [\nabla_{\boldsymbol{\theta}} u(\mathbf{r} | \boldsymbol{\theta})]_{\boldsymbol{\theta}=\boldsymbol{\theta}^{(n)}} d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

となる。ここで α は経験的に決定するパラメータである。式 (2.31) 右辺第二項目の $g(r | \boldsymbol{\theta}^{(n)}) - g_{\text{tgt}}(r)$ は現在の構造と目標構造との差を表しており、この構造の差を利用しポテンシャルパラメータを変化させる式になっている。

2.4 シミュレーション手法

2.4.1 分子動力学法 (MD 法)

シミュレーションでは、分子動力学法 (MD 法) を用いた。MD 法は系のすべての粒子に対してニュートンの運動方程式を数値的に解くことにより粒子の動きを時間変化させながら追っていくシミュレーション手法である [7]。

本研究では MD シミュレーションにおいて温度を制御するために能勢・Hoover 熱浴を用いた。能勢・Hoover 熱浴では物理系と熱浴などの外系を合わせた拡張系のハミルトニアンを求め、そのハミルトニアンの正準方程式を導くことで拡張系での運動方程式を求める [10]。

能勢・Hoover 熱浴では拡張系における仮想座標 \mathbf{r}' 、仮想運動量 \mathbf{p}' および仮想時間 t' を次式で表す。

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i, \quad \mathbf{p}_i = \frac{\mathbf{p}'_i}{s}, \quad dt = \frac{dt'}{s} \quad (2.32)$$

能勢・Hoover 熱浴を用いた拡張系のハミルトニアン \mathcal{H} は拡張系での仮想座標 \mathbf{r}' 仮想運動量 \mathbf{p}' および仮想時間 t' を用いて以下のように定義される

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}') + \frac{P_s^2}{2Q} + g k_B T_0 \log s \quad (2.33)$$

ここで s は熱浴の自由度、 P_s は s に対する正準共役な運動量、 Q は熱浴の質量のように振る舞うパラメータ、 k_B はボルツマン定数、 T_0 は設定温度、 g は系の自由度を

表す。このハミルトニアン \mathcal{H} から $\mathbf{r}', \mathbf{p}', s, P_s$ について正準方程式を導くと

$$\frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}'_i} = \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i s^2} \quad (2.34)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}'_i} = \mathbf{F}_i \quad (2.35)$$

$$\frac{ds}{dt'} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_s} = \frac{P_s}{Q} \quad (2.36)$$

$$\frac{dP_s}{dt'} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial s} = \frac{1}{s} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{m_i s^2} - g k_B T_0 \right) \quad (2.37)$$

式 (2.34), (2.35), (2.36), (2.37) は仮想時間での運動方程式なので式 (2.32) から現実の時間 t での運動方程式を求めると

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.38)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \frac{\dot{s}}{s} \mathbf{p}_i \quad (2.39)$$

$$\frac{ds}{dt} = s \frac{P_s}{Q} \quad (2.40)$$

$$\frac{dP_s}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - g k_B T_0 \quad (2.41)$$

となる。ここで

$$\zeta \equiv \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} = \frac{ds}{dt'} = \frac{P_s}{Q} \quad (2.42)$$

と定義すると式 (2.38), (2.39), (2.40), (2.41) は

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.43)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i \quad (2.44)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - g k_B T_0 \right) \quad (2.45)$$

となる。能勢・Hoover 熱浴に接続された系の粒子の力学変数 $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ は式 (2.43) および (2.44) に従い、熱浴の力学変数 ζ は (2.45) に従う。

本研究の MD シミュレーションでは、式 (2.43), (2.44), および (2.45) を数値積分する。数値積分の方法を説明するために、変数 $\{\mathbf{r}, \mathbf{p}, \zeta\}$ に陽に依存するが時間に陽

に依存しない任意の物理量 $A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \zeta)$ を導入する。物理量 $A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \zeta)$ の時間発展は

$$\dot{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \zeta) = \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} + \sum_i \dot{\zeta} \frac{\partial A}{\partial \zeta} \quad (2.46)$$

となる。ここで演算子 D を以下のように定義する：

$$D \equiv \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \sum_i \dot{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta} \quad (2.47)$$

式 (2.46), (2.47) から

$$\dot{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \zeta) = DA \quad (2.48)$$

である。この式から、時刻 t から微小時間 Δt だけ経過したときの A の値は

$$A(\mathbf{r}(t + \Delta t), \mathbf{p}(t + \Delta t), \zeta(t + \Delta t)) = e^{D\Delta t} A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t), \zeta(t)) \quad (2.49)$$

となる。式 (2.49) を数値的に解くために演算子 D を

$$D = D_1 + D_2 + D_3 \quad (2.50)$$

$$D_1 = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T_0 \right) \frac{\partial}{\partial \zeta} \quad (2.51)$$

$$D_2 = \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (2.52)$$

$$D_3 = -\zeta \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (2.53)$$

と分割する。式 (2.49) の右辺の $e^{D\Delta t}$ を削除分割すると

$$e^{D\Delta t} = e^{D_3 \frac{\Delta t}{2}} e^{D_2 \frac{\Delta t}{2}} e^{D_1 \Delta t} e^{D_2 \frac{\Delta t}{2}} e^{D_3 \frac{\Delta t}{2}} + O((\Delta t)^3) \quad (2.54)$$

となる。 $e^{D_1 \Delta t}$ は

$$e^{D_1 \Delta t} = 1 + D_1 \Delta t + \frac{1}{2!} D_1^2 (\Delta t)^2 \dots \quad (2.55)$$

と展開することができるので D_1 に式 (2.51) を代入すると

$$e^{D_1 \Delta t} = 1 + \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T_0 \right) \frac{\partial}{\partial \zeta} \right) \Delta t + \dots \quad (2.56)$$

これを $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ および ζ に演算すると

$$e^{D_1 \Delta t} \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \Delta t \quad (2.57)$$

$$e^{D_1 \Delta t} \mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i \quad (2.58)$$

$$e^{D_1 \Delta t} \zeta = \zeta + \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - g k_B T_0 \right) \Delta t \quad (2.59)$$

D_1 は二乗以上で 0 になるため Δt の二乗以上の項は無視できる。同様にして、 $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ および ζ に D_2 を演算すると

$$e^{D_2 \Delta t} \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i \quad (2.60)$$

$$e^{D_2 \Delta t} \mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i + \mathbf{F}_i \Delta t \quad (2.61)$$

$$e^{D_2 \Delta t} \zeta = \zeta \quad (2.62)$$

となる。 D_3 は二乗以上でも 0 にならないので Δt の二乗以上の項が無視できない。そこで $e^{D_3 \Delta t}$ をテイラー展開すると

$$\begin{aligned} e^{D_3 \Delta t} &= 1 + D_3 \Delta t + \frac{1}{2!} D_3^2 (\Delta t)^2 + \dots \\ &= 1 + (-\zeta \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}) \Delta t + \frac{1}{2!} (-\zeta \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i})^2 (\Delta t)^2 + \dots \\ &= 1 + (-\zeta \Delta t) + \frac{1}{2!} (-\zeta \Delta t)^2 + \dots \\ &= e^{-\zeta \Delta t} \end{aligned} \quad (2.63)$$

となるので、 $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \zeta$ に D_3 を演算すると

$$e^{D_3 \Delta t} \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i \quad (2.64)$$

$$e^{D_3 \Delta t} \mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i e^{-\zeta \Delta t} \quad (2.65)$$

$$e^{D_3 \Delta t} \zeta = \zeta \quad (2.66)$$

式 (2.54) の順で時間発展させることで MD シミュレーションのアルゴリズムを得られる。

2.4.2 周期境界条件

シミュレーションでは現実の系よりも少ない数の粒子しか扱うことができない。そのような粒子系を有限の大きさに閉じ込めるために壁面を導入すると、壁面の影

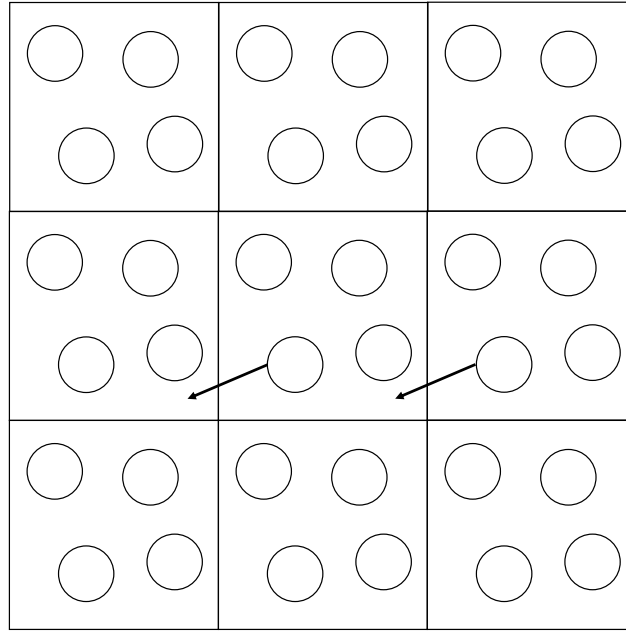


図 2.3: 周期境界条件の模式図

響が系全体の性質に影響を与えてしまい、バルクの性質を観測することが難しくなる。そのため、シミュレーションボックスの境界には周期的境界条件が用いられる。周期境界条件ではシミュレーションを行うシミュレーションボックスを基本セルとし、その周りに基本セルをコピーした 26 個のセルを配置する。基本セル内の粒子とコピーされたセル内の粒子は相互作用している。図 2.3 のように基本セル内の粒子が基本セルの外へ出ていくとき反対側のコピーセルから粒子が基本セル内へと入ってくることで基本セル内の粒子数は常に一定に保たれる。シミュレーションボックスの一辺の大きさを L 、粒子の位置ベクトルを $\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3)$ とすると周期境界条件は以下の式で表される。

$$\begin{cases} r_i \leftarrow r_i - L & (r_i \geq \frac{L}{2}) \\ r_i \leftarrow r_i + L & (r_i \leq -\frac{L}{2}). \end{cases} \quad (2.67)$$

式中の矢印は代入を意味する。この式は r_i がシミュレーションボックスの半分の大きさ $L/2$ よりも大きくなる場合、粒子が箱の外に出たと判定し r_i から L を引いた値を r_i に代入しシミュレーションボックスの中に粒子を入れる。同様に r_i が $-L/2$ よりも小さくなる場合、 r_i に L を足した値を r_i に代入する。

2.5 シミュレーション設定

本研究では粒子数、体積、温度一定のアンサンブル（NVT アンサンブル）のもとで MD シミュレーションを用いてシミュレーションを行う。粒子数 $N = 1000$ 、密度 $\rho = 1.4$ とした。粒子間相互作用は DLVO ポテンシャル (式 (2.7)) を用いた。シミュレーションボックスには周期境界条件を設定した。MD シミュレーションでは周期的に配置した粒子を一度温度 $T = 1.5$ の高温でランダム配置にし、その後温度 $T = 1.0$ まで冷却し平衡状態に達してから相対エントロピー最適化法でのポテンシャルの最適化を行う。ポテンシャルを最適化する流れは

1. 式 (2.7) のポテンシャルパラメータ $\theta = [\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4]$ の初期値を設定する
2. 粒子の配置を、高温のランダム配置にする
3. 平衡に達するまで MD シミュレーションを実行し、形成された構造の動径分布関数 $g(r)$ を記録する
4. 相対エントロピー最適化法を用いて 2. で得られた構造 $g(r)$ と目標構造 g_{tgt} の差からポテンシャルパラメータ θ の最適化を行う

この 2 から 4 までの操作を繰り返す。本研究では 2. で得られた動径分布関数 $g(r)$ と目標構造の動径分布関数 g_{tgt} との L^2 ノルムの 2 乗：

$$\int_0^{r_{\text{cutoff}}} [g(r) - g_{\text{tgt}}(r)]^2 dr \quad (2.68)$$

の値が 0.05 以下になったときに目標構造が形成されたと判断し、プログラムを終了する。この収束条件の導入に関しては、§3.2 で議論する。

本研究では目標構造として体心立方格子（BCC）を採用する。BCC は基本的で重要な結晶格子であるが、同じように基本的な結晶格子である面心立方格子（FCC）に比べ充填率が小さいために、BCC を形成する粒子間相互作用は発見しにくい。したがって、BCC を目標構造とする自己組織化の逆問題を解くことができれば、本研究の手法を幅広い目標構造に適用できることが期待できるため、BCC を目標構造とした。

ポテンシャルパラメータの初期値としていくつかのパラメータの組を設定し、シミュレーションを行うことで目標構造を形成するパラメータを求め、目標構造を形

成するパラメータ空間内の領域を調べる。

第 3 章 結果

3.1 目標構造の形成

本研究で目標構造とした BCC の動径分布関数を図 3.1 に示す。この BCC を目標構造としてシミュレーションを行いポテンシャルの最適化を行う。系が平衡状態に達したらポテンシャルパラメータを最適化しながらシミュレーションを 80 万ステップ実行した。

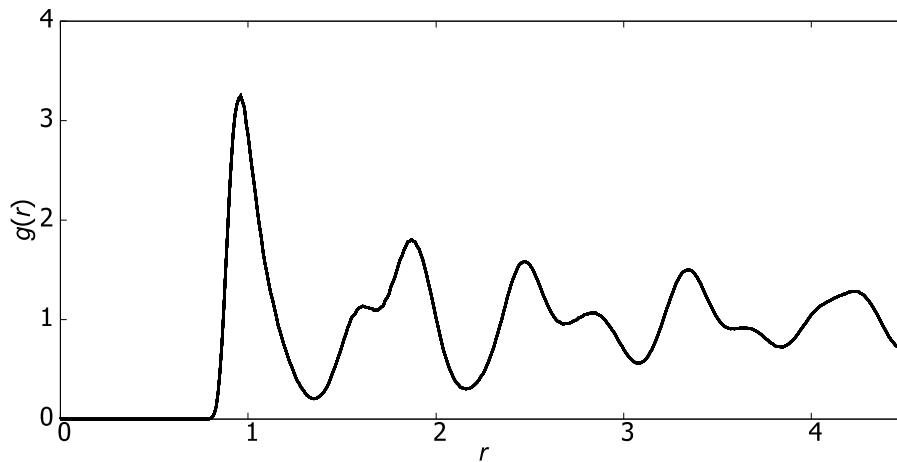
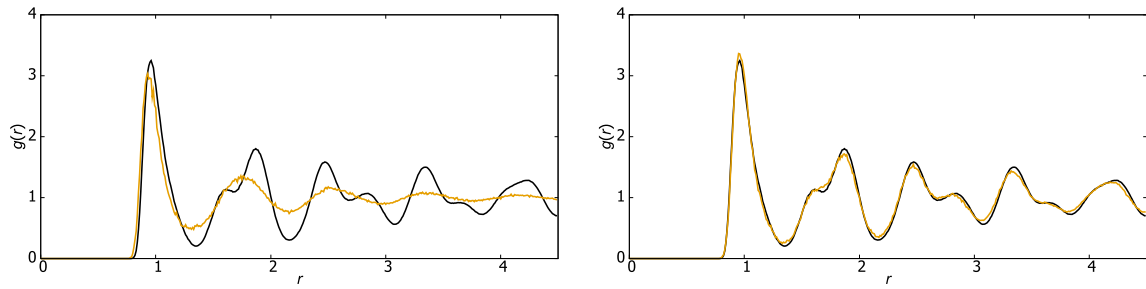


図 3.1: 目標構造とした BCC の動径分布関数

図 3.2 は初期パラメータとして $[\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4] = [2.52 \times 10^4, 7.35 \times 10^{-2}, 4.39 \times 10^{-1}, 7.57 \times 10^{-1}]$ を設定し、ポテンシャルパラメータの最適化を行った時の動径分布関数 $g(r)$ と目標構造 g_{tgt} を比較したグラフである。図 3.2a は目標構造 g_{tgt} とパラメータ最適化前の動径分布関数、図 3.2b は目標構造 g_{tgt} とパラメータ最適化後の動径分布関数を比較したものである。パラメータ最適化前の $g(r)$ は第一ピークの高さが $g_{\text{tgt}}(r)$ よりも低く、他のピークも山と谷の位置および大きさが異なっており目標構造とは異なる構造になっていることがわかる。パラメータ最適化後の



(a) ポテンシャルパラメータ最適化前の動径分布関数 $g(r)$ (b) ポテンシャルパラメータ最適化後の動径分布関数 $g(r)$

図 3.2: 目標構造 $g_{tgt}(r)$ (黒線) とポテンシャルパラメータ最適化前後の動径分布関数 $g(r)$ (橙線)

$g(r)$ は最も重要な第一ピークの高さが $g_{tgt}(r)$ と一致しており、その他のピークもパラメータ最適化前に比べ位置・振幅ともに近付いている。このことからポテンシャルパラメータの最適化により目標構造の形成に成功していることがわかる。

図 3.3 はポテンシャルパラメータ最適化前と最適化後のポテンシャルのグラフである。ポテンシャルパラメータ最適化後のポテンシャル最適化前のポテンシャルに比べ、ポテンシャルの極小が右側にシフトしていることがわかる。これによりポテンシャルの斥力領域が広がり、各粒子が動ける範囲が狭まることで結晶化が起きやすくなる。

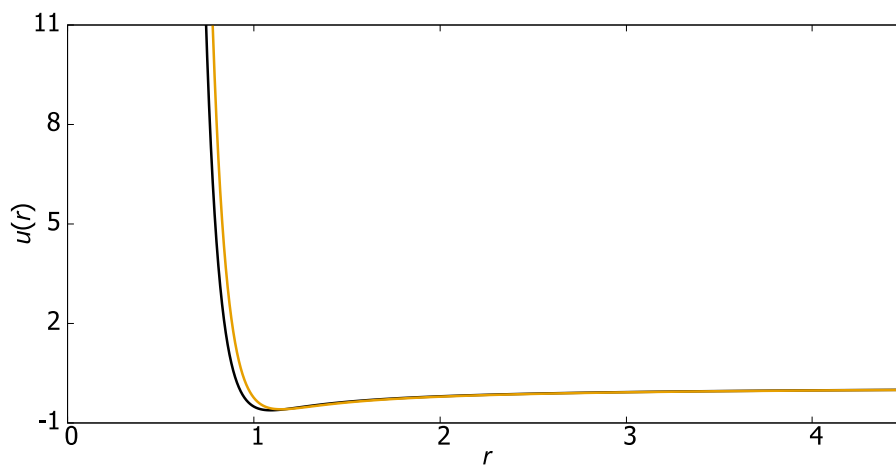


図 3.3: ポテンシャルパラメータ最適化前（黒線）と最適化後（橙線）のポテンシャル

図 3.4 に、ポテンシャルパラメータの初期値と目標構造を形成した最終的なパラメータ θ_2 、 θ_3 および θ_4 を二次元プロットした。図 3.4a では初期パラメータ θ_2 が

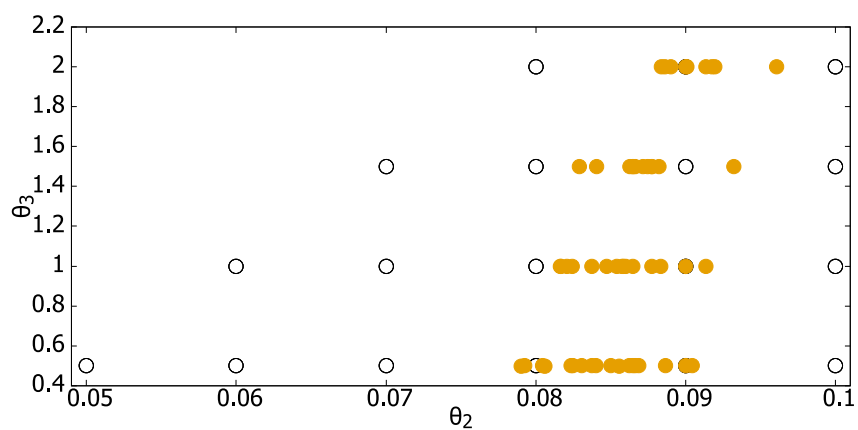
0.05 から 0.1 の範囲に広がっているがパラメータの最適化により 0.08 から 0.095 の範囲に収束していることがわかる。図 3.4c を見ると θ_2 および θ_4 に関してポテンシャルパラメータが一定の領域に収束していることがわかる。 θ_2 および θ_4 の最終的なポテンシャルパラメータでは θ_2 が大きいときには θ_4 が小さく、 θ_2 が小さいときには θ_4 が大きい負の相関が見える。これは以下のように説明できる： θ_2 の値が大きくなると式 (2.7) からわかるようにポテンシャル障壁が高くなり斥力領域が広がる。このとき θ_4 の値が小さくなると、ポテンシャル障壁の位置が左側へシフトすることで斥力領域を狭めることになるから、 θ_2 が増加した影響を打ち消すことができる。図 3.5 にその様子を示した。これらの相反する効果により、BCC の安定性が維持されることになる。また θ_1, θ_3 に関しては最適化によってほとんどパラメータ変化がなく、今回試した θ_3 の 0.5 から 2.0 の範囲では BCC を形成するうえではほとんど影響がないと考えられる。

図 3.6 はポテンシャルパラメータの最適化により目標構造を形成したパラメータの変化である。図 3.6a では θ_2 が 0.08 から 0.095 の領域よりも小さい初期パラメータ θ_2 はポテンシャルパラメータ最適化により右方向へ変化しており、 θ_2 が 0.08 から 0.095 の領域よりも大きい初期パラメータ θ_2 では左方向へ変化している。 θ_2 は式 (2.6) の拡散二重層の層の厚さ κ に関係するパラメータであり、 θ_2 の大きさにより静電相互作用が及ぶ範囲が変化する。 θ_2 は溶媒の種類や電解質濃度に依存し、電解質濃度を調整することで実際に θ_2 の値を調整することができる。図 3.4b を見ても θ_1, θ_3 に関してはパラメータの変化がほとんどないことから今回試した θ_3 の初期パラメータの範囲では目標構造形成に及ぼす影響が少ないと考えられる。

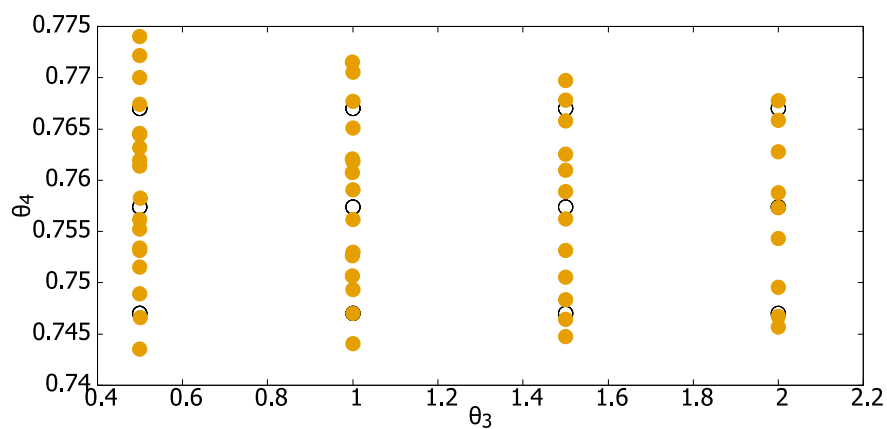
図 3.7 は $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ および θ_4 のパラメータ最適化に使用した式 (2.31) の被積分関数である

$$\left[g(r \mid \boldsymbol{\theta}^{(n)}) - g_{\text{tgt}}(r) \right] [\nabla_{\boldsymbol{\theta}} u(r \mid \boldsymbol{\theta})]_{\boldsymbol{\theta}=\boldsymbol{\theta}^{(n)}} \quad (3.1)$$

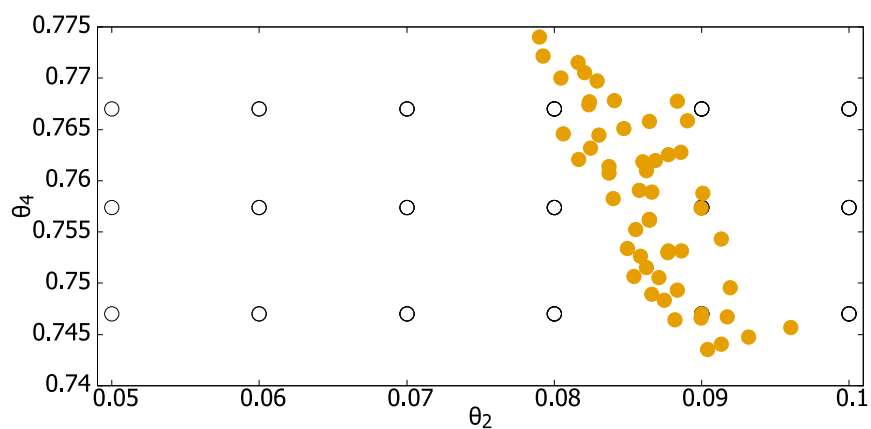
を複数の時間でプロットしたものである。 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ および θ_4 すべての被積分関数が時間の経過とともに小さくなっており、目標構造に近づくにつれてポテンシャルパラメータの変化量が小さくなっていることがわかる。



(a) 横軸 θ_2 、縦軸 θ_3



(b) 横軸 θ_3 、縦軸 θ_4



(c) 横軸 θ_2 、縦軸 θ_4

図 3.4: 本研究で初期ポテンシャルパラメータとして選んだ θ_2 、 θ_3 および θ_4 を白点で示した。橙点は目標構造を形成した最終的なパラメータを表す。

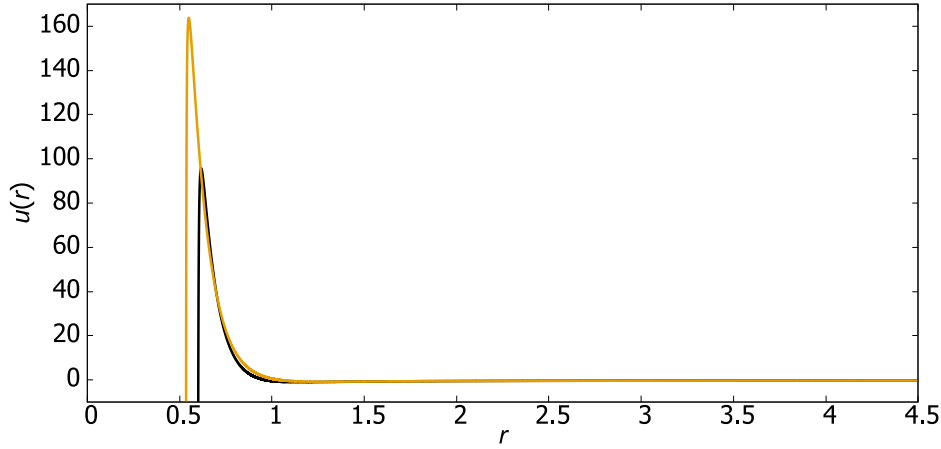


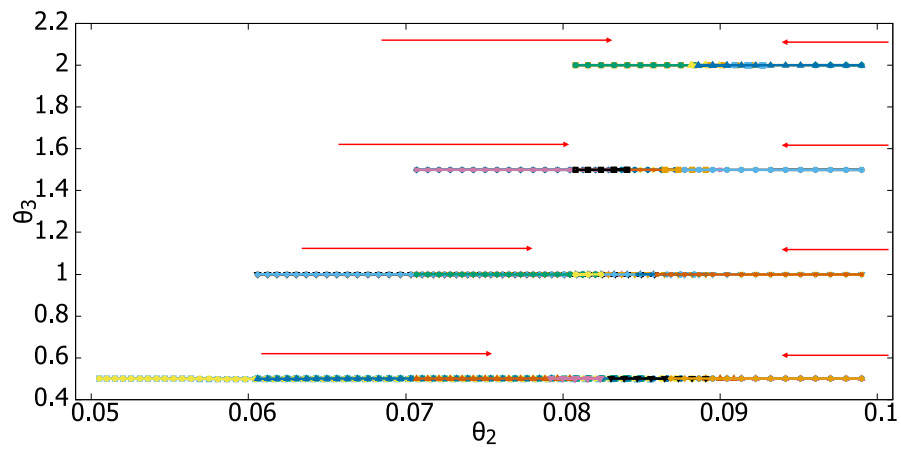
図 3.5: $[\theta_2, \theta_4] = [0.08, 0.773]$ (黒線) と $[\theta_2, \theta_4] = [0.095, 0.73]$ (橙線) を設定したポテンシャル

3.2 最適化手法に関する注意点

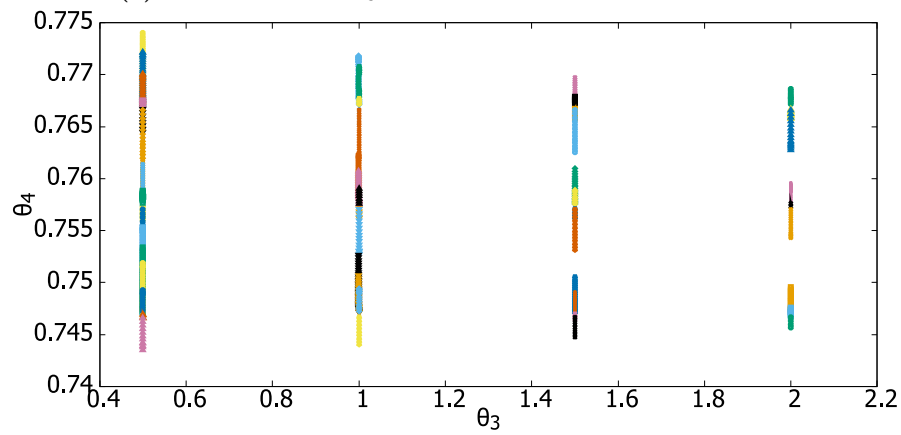
ここでは、式 (2.68) の L^2 ノルムの 2 乗による収束判定を導入した理由を述べる。

図 3.8 はポテンシャルパラメータ最適化により変化した $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ および θ_4 のパラメータ時間変化を表したグラフである。 θ_1 は常にほぼ一定である。これは、パラメータ更新の式 (2.31) において θ_1 の変化量を決定する被積分関数の大きさが、図 3.7a に示したように、非常に小さいからである。 θ_2 は $t = 1440$ 付近で 0.084 から 0.082 の範囲に収束していることがわかる。式 (2.31) からシミュレーションで求めた構造 $g(r)$ が目標構造 $g_{\text{tgt}}(r)$ に近づくと被積分関数が 0 に近づくのでパラメータの変化量も 0 に近づく。その結果パラメータは一定の値に収束する。時刻 $t = 3680$ の時の動径分布関数 $g(r)$ (図 3.9) と目標構造 $g_{\text{tgt}}(r)$ を比較してみると実際に $t = 3680$ 時点で既に目標構造に近い構造が形成されており、 $g(r)$ が $g_{\text{tgt}}(r)$ に近づいたことでパラメータが収束していることがわかる。しかし θ_3 および θ_4 は一定値に収束せずポテンシャルパラメータが変化し続けていることがわかる。

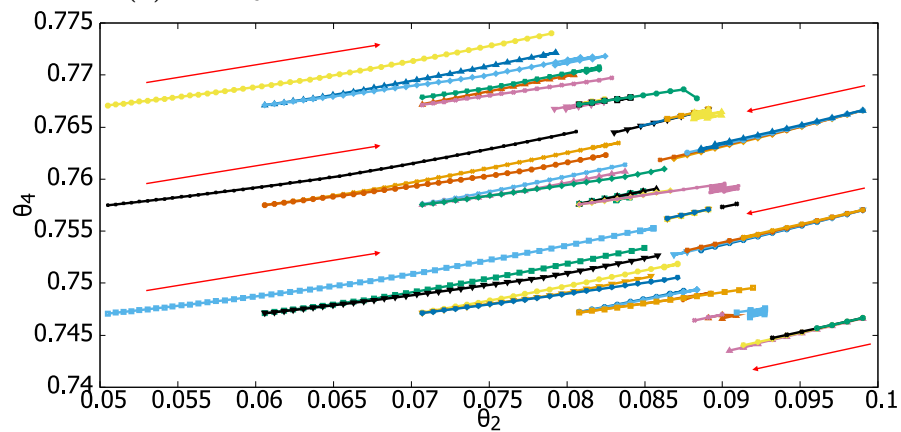
ポテンシャルパラメータの最適化により動径分布関数 $g(r)$ が目標構造の動径分布関数 $g_{\text{tgt}}(r)$ に完全に一致すれば式 (2.31) の右辺第二項が 0 になるので最適化によるポテンシャルパラメータの変化量は 0 になる。しかし一般的に $g(r)$ が $g_{\text{tgt}}(r)$ と完全に一致することはないので図 3.8c および 3.8d のようにパラメータの更新が



(a) 横軸 θ_2 、縦軸 θ_3 のパラメータ空間のパラメータ変化

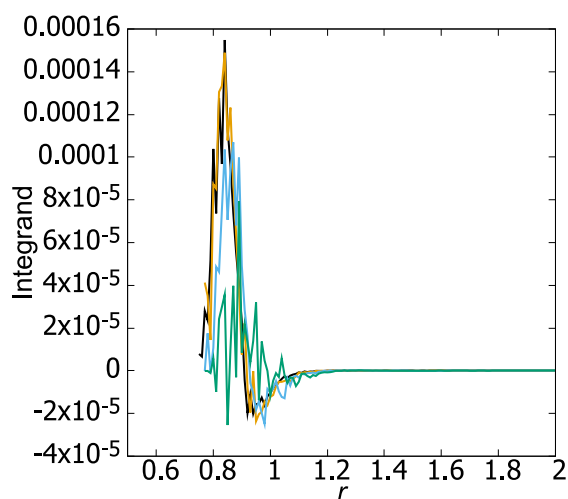


(b) 横軸 θ_3 、縦軸 θ_4 のパラメータ空間のパラメータ変化

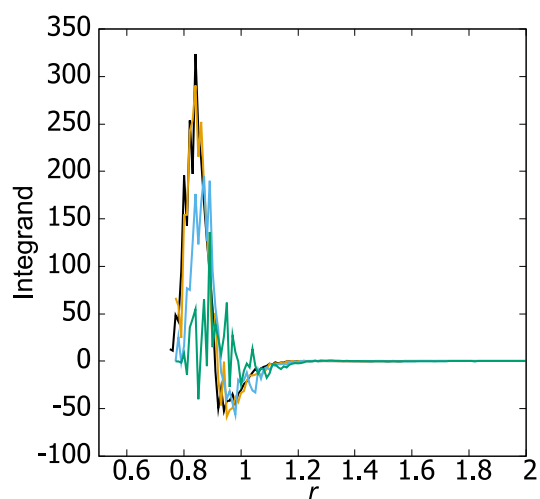


(c) 横軸 θ_2 、縦軸 θ_4 のパラメータ空間のパラメータ変化

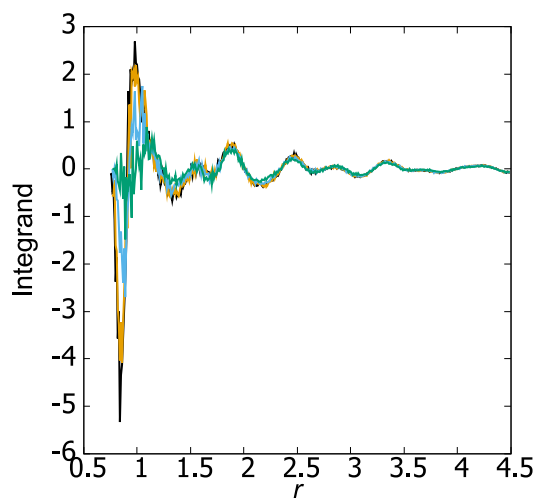
図 3.6: 各ポテンシャルパラメータの二次元パラメータ空間のパラメータ変化、赤矢印はポテンシャルパラメータの変化方向を表す。



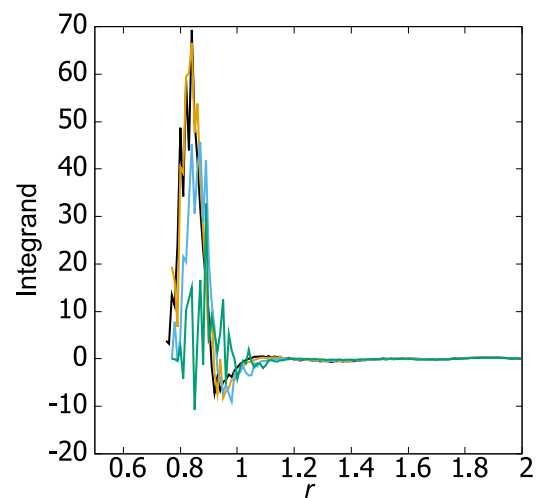
(a) θ_1 の被積分関数



(b) θ_2 の被積分関数

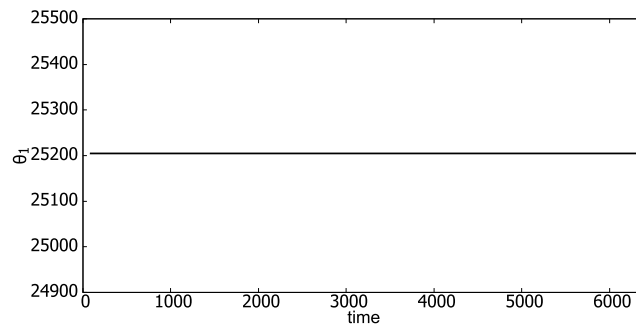


(c) θ_3 の被積分関数

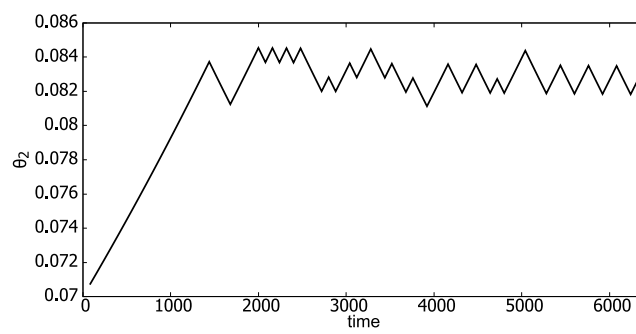


(d) θ_4 の被積分関数

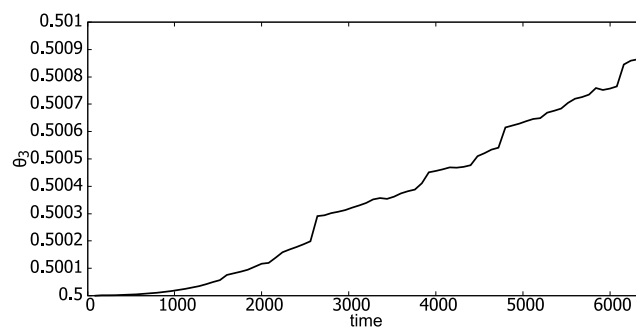
図 3.7: 各ポテンシャルパラメータの被積分関数。グラフの黒線は時刻 $t = 0$ 、橙線は $t = 800$ 、青線は $t = 2400$ 、緑線は $t = 3680$ の被積分関数である。



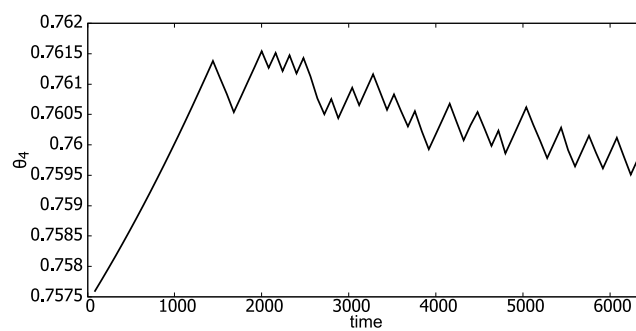
(a) θ_1 の時間変化



(b) θ_2 の時間変化



(c) θ_3 の時間変化



(d) θ_4 の時間変化

図 3.8: 各ポテンシャルパラメータの時間変化

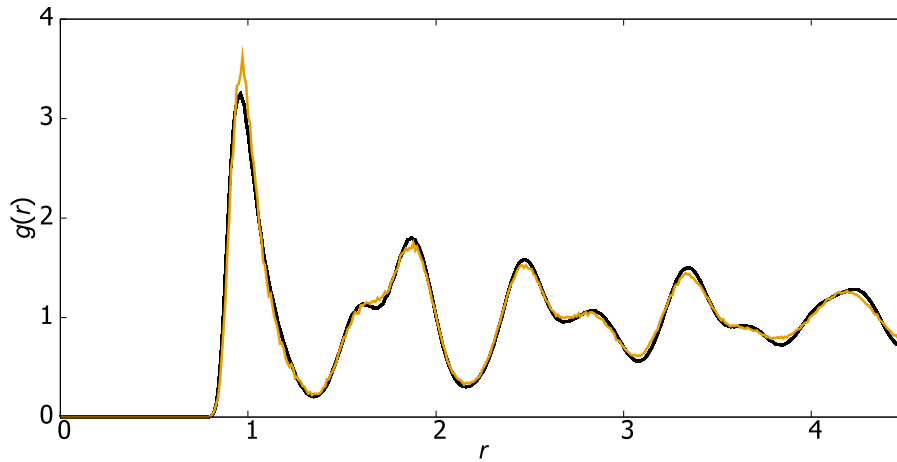


図 3.9: 時刻 $t = 3680$ 時点での動径分布関数

継続されてしまう。このように、目標構造に十分に近い構造が形成されているにも関わらずパラメータ更新を続けても、それ以上の顕著なパラメータ改善は期待できないが計算コストは増大してしまうことになる。

この問題を解決するために、 $g(r)$ が $g_{\text{tgt}}(r)$ に収束した時にパラメータの最適化を終了する必要がある。そこで本研究では式 (2.68) の L^2 ノルムを導入した。これにより目標構造を自発的に形成するポテンシャルパラメータを求めることに成功した。

第 4 章 まとめと議論

BCC を目標構造とし目標構造を自発的に形成する粒子間相互作用ポテンシャルを相対エントロピー最適化法によるポテンシャルパラメータの最適化によって求めた。MD シミュレーションではポテンシャルパラメータの組の初期値として複数の組み合わせを選び、ポテンシャルパラメータの最適化を行うことで目標構造を自発的に形成するポテンシャルを求めた。

ポテンシャルパラメータの最適化により目標構造 g_{tgt} と一致した動径分布関数を得ることができ、目標構造を自発的に形成するポテンシャルを求めることに成功した。しかし、粒子系の構造が目標構造に近づいてもパラメータが収束しない問題点があった。この問題を解決するため動径分布関数 $g(r)$ と目標構造の動径分布関数 g_{tgt} との L^2 ノルムの 2 乗を導入し、動径分布関数 $g(r)$ が目標構造に近づいているかを判定できるようにした。

本研究で用いた手法は、本論文で扱った条件に限定されず、幅広く利用できる。まず、本研究で用いた最適化手法は、動径分布関数とポテンシャルだけに基づいているため、今回のシミュレーションに用いた NVT アンサンブルに限定されない。たとえば圧力一定の条件（NPT アンサンブル）であっても、単に分子動力学法のアルゴリズムを変更するだけで、同じ最適化法を利用することができる。また、最適化を行う目標構造に関して、本研究では BCC に限定したが、動径分布関数で特徴づけることができる構造には同じ手法が適用できる。たとえば液体やガラスなど周期性のない構造にも応用できる。

本研究では、目標構造を BCC に限定し、さらに目標構造を形成するパラメータ領域付近の値をパラメータ初期値として選択した。本研究の手法を適用できる範囲を明確にするため、今後は他のさまざまな構造を目標構造として本手法を適用し、結果を分析する必要がある。また、目標構造を形成するパラメータ領域から大きく離れた位置に初期パラメータを設定した場合についても本手法の成否を明らかにすることで、目標構造を形成するパラメータの探索をより効率的にできる可能性がある。

参考文献

- [1] Tsutomu Sawada, Optical Characterization of 3-Dimensional Photonic Crystals Constructed with Colloidal Particles, J. JASMA **25** 2, 152-156 (2008).
- [2] B. A. Lindquist, R. B. Jadrich, and T. M. Truskett: The Journal of Chemical Physics **145** (2016) 111101.
- [3] B. A. Lindquist, R. B. Jadrich, and T. M. Truskett: soft Matter **12** (2016) 2663.
- [4] R. B. Jadrich, and T. M. B. A. Lindquist, Truskett: The Journal of Chemical Physics **146** (2017) 184103.
- [5] W. D. Piñeros, R. B. Jadrich, and T. M. Truskett: AIP Advances **7** (2017) 115307.
- [6] W. D. Piñeros, B. A. Lindquist, R. B. Jadrich, and T. M. Truskett: The Journal of Chemical Physics **148** (2018) 104509.
- [7] J. P. Hansen and McDonald, Theory of Simple Liquids: with Applications to Soft Matter, 4th ed. (Elsevier Science, 2013)
- [8] 大島広行、分散理論の基礎、色材協会誌 **77**, 328-332(2004 年)
- [9] B. A. Lindquist, R. B. Jadrich, and T. M. Truskett: The Journal of Chemical Physics **145** (2016) 111101.
- [10] 奥村久士、分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御、分子シミュレーション研究会会誌 **10**, 29-33(2008 年)