

MUBAMC 法による L-J 粒子の圧力誘起液 - 固相転移

(中京大・国際教養¹, フロリダ州立大²) ○六車千鶴^{1,2}

【序】拡張アンサンブル法は、どのエネルギー値も同じ確率分布で出現するように重みを決定した人工的アンサンブルである。これまでバルクな Lennard-Jones (L-J) 流体系にマルチカノニカル (MUCA) アンサンブルや isobaric-multithermal (MUTH) アンサンブルでのモンテカルロ (MC) 法を適用し、これらの方法で温度変化による液体 - 固体間の一次相転移が扱えることを報告した。^{1,2} しかし相図は、温度変化だけでなく、圧力変化によっても液体 - 固体相転移が起こることを示している。そこで今回は、温度一定条件で圧力を変化させる multibaric-isothermal モンテカルロ (MUBAMC) 法³を L-J 流体系に適用した結果を報告する。

【MUBA アンサンブル】NPT アンサンブルでは、系の確率分布 $P_{\text{NPT}}(E, V)$ は、ポテンシャルエネルギー E , 体積 V , 圧力 P , ボルツマン因子 $\beta_0 = \frac{1}{k_B T}$ を用いて、次のように表される。

$$P_{\text{NPT}}(E, V; T, P) \propto n(E, V; T, P) \exp[-\beta_0(E + PV)] \quad (1)$$

このアンサンブルでは、エネルギーと圧力に関してベル型の確率分布を示す。MUBA アンサンブルでは、系の確率分布のエネルギーに関する和が一定となるように重み因子 $w_{\text{MUBA}}(V; T_0)$ を決定する。

$$\sum_E P_{\text{MUBA}}(E, V; T_0) \propto \sum_E n(E, V; T_0) \exp(-\beta_0 E) w_{\text{MUBA}}(V; T_0) \equiv \text{constant} \quad (2)$$

決定して得られた重み因子を用いた long production run でも(2)式の関係は成り立ち、(3)式の再重法を適用することで、MUBA アンサンブルでの確率分布 $P_{\text{MUBA}}(E, V; T_0)$ から任意の温度 T と圧力 P での NPT アンサンブルでの確率分布が求められ、

$$P_{\text{NPT}}(E, V; T, P) = \frac{P_{\text{MUBA}}(E, V; T_0) w_{\text{MUBA}}^{-1}(V; T_0) \exp[-(\beta - \beta_0)E - \beta PV]}{\int dV \int dE P_{\text{MUBA}}(E, V; T_0) w_{\text{MUBA}}^{-1}(V; T_0) \exp[-(\beta - \beta_0)E - \beta PV]} \quad (3)$$

さらに (4)式により物理量 \mathcal{G} の期待値が計算できる。

$$\langle \mathcal{G} \rangle_{\text{NPT}} = \frac{\int dV \int dE \mathcal{G}(E, V; T_0) P_{\text{NPT}}(E, V; T, P)}{\int dV \int dE P_{\text{NPT}}(E, V; T, P)} \quad (4)$$

【計算方法】周期的境界条件を課した立方体セルに 108 個の L-J 粒子を入れ、温度 $T_0^* = 1.043$ 、初期圧力を $P^* = 2.387$ とし、体積が小さくなるように系を変化させて、MUBA 重み因子を決定した。重み関数のアップデートには Berg の方法を用いた。⁴ 粒子間の相互作用には Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。さらに決定した MUBA 重み因子を用いて長い production run を行い、得られた結果に再重法を適用して任意の温度と圧力での期待値を求めた。

得られた結果と比較するために、温度 $T_0^*=1.043$ 、圧力 $P^*=2.387, 2.625, 3.819, 5.251, 7.161$ でも通常の NPT アンサンブルでの MC 計算を行った。

【計算結果】 MUBAMC 計算で決定した重み因子を用いた長い production run により得られた確率分布 $P_{\text{MUBA}}(E, V; T_0)$ と NPT アンサンブルでの MC 計算で得られた確率分布 $P_{\text{NPT}}(E, V; T, P)$ の等高線図を図 1 に示す。MUBAMC 計算で得られたエネルギーおよび体積の上限と下限は、NPT アンサンブルでの MC 計算での $P^*=2.387$ と 7.161 とそれぞれほぼ一致しており、この圧力範囲は MUBA 重み因子により十分にサンプルできていると考えられる。また、 $P_{\text{MUBA}}(E, V; T_0)$ では $E^*=-6.50, V^*=1.05$ 付近にエネルギーおよび体積の急激な変化がみられ、この付近に相転移点があると予想できる。

決定した重み因子に基づく熱力学量の圧力変化等については、当日報告する予定である。

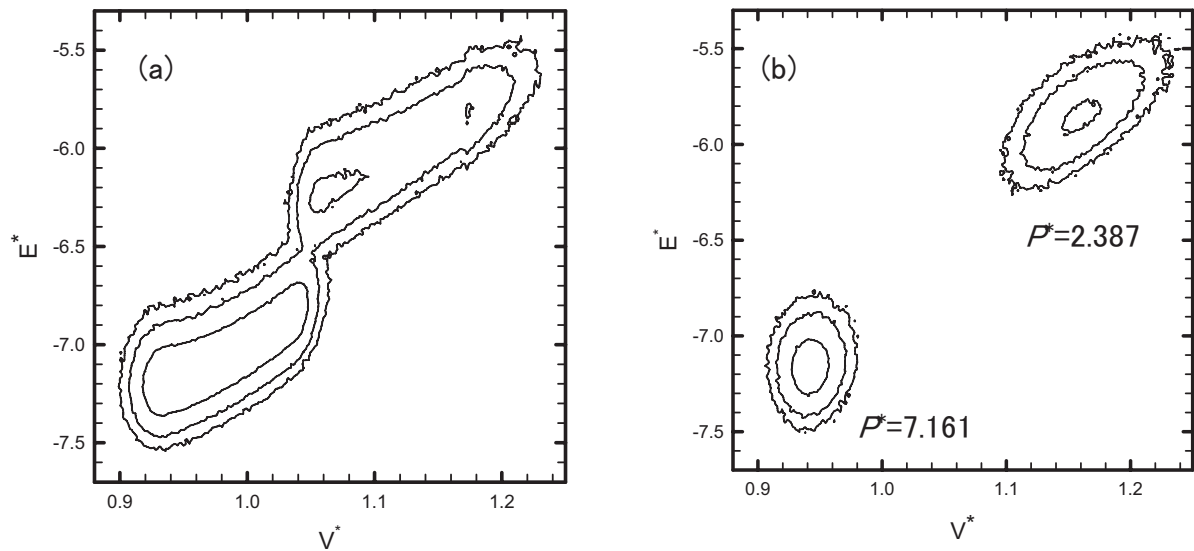


図1 確率分布の等高線図
(a) $P_{\text{MUBA}}(E, V; T_0)$ 、(b) $P_{\text{NPT}}(E, V; T, P)$

【参考文献】

1. C. Muguruma, Y. Okamoto, M. Mikami, J. Chem. Phys. **120**, 7557 (2004).
2. C. Muguruma and Y. Okamoto, Phys. Rev. E **77**, 051201 (2008).
3. H. Okumura and Y. Okamoto, Phys. Rev. E **70**, 026702 (2004).
4. B. A. Berg, Nuclear Physics B (Proc. Suppl.) **63A-C** 982 (1998).
5. A. P. Jephcoat, H.-k. Mao, L. W. Finger, D. E. Cox, R. J. Hemley, and C. -s. Zha, Phys. Rev. Lett. **59**, 2670-2673 (1987).