

## 拡張アンサンブル法による mW 単原子水の液体-固体相転移

(中京大国際教養) ○六車千鶴

**【序】** 一気圧のもとでは水は 0°C で凍る。分子動力学計算による氷の結晶成長のプロセスは松本らにより報告されている<sup>1</sup>。しかし、TIP4P ポテンシヤル<sup>2</sup>を用いたマルチカノニカル (MUCA) モンテカルロ (MC) 計算では、水の徐冷により得られたのはアモルファス氷であり、結晶氷を得ることはできなかった<sup>3</sup>。また、昨年度は、水分子が配向を持たず、正四面体構造で安定化する Molinero らの mW 単原子水モデル<sup>4</sup>を用いて通常の MC 計算および MUCA MC 計算を行い、水の冷却過程や氷の昇温過程で得られた物理量の変化と MUCA MC 計算の途中経過として得られた重み因子のエネルギー変化について報告した。今回は、MUCA MC 計算で最終的な production run を行うために重み因子を精製するプロセスについて報告する。

**【計算方法】** 周期的境界条件を課した立方体セルに密度が 0.985 g/cm<sup>3</sup> となるように、64 個および 216 個の水を入れ、初期温度 250 K で MUCA MC 計算<sup>5</sup>を行った。MUCA 重み因子のアップデートには Berg の方法<sup>6</sup>を用いた。MUCA 重み因子をより精製するために、これらの MUCA 重み因子に multiple-histogram reweighting techniques<sup>7,8</sup>を適用した。

$$n(E) = \frac{\sum_{m=1}^M H_m(E)}{\sum_{m=1}^M N_m \exp(g_m - S_m(E)/k_B)} \quad (1)$$

$$\exp(-g_m) = \sum_E n(E) \exp(-S_m(E)/k_B) \quad (2)$$

ここで、 $H_m(E)$ 、 $S_m(E)$ 、 $N_m$ はそれぞれ、 $m$  番目の MUCA MC production run ( $m=1, \dots, M$ ) のポテンシヤルエネルギーのヒストグラム、エントロピー、総サンプル数で、この方法ではつじつまが合うまで反復して最適な場合の数  $n(E)$  を求める。場合の数  $n(E)$  とエントロピー  $S(E)$  と MUCA 重み因子  $w_{\text{MUCA}}(E)$  の関係は次式で表される。

$$w_{\text{MUCA}}(E) \equiv \exp(-S(E)/k_B) = \frac{1}{n(E)} \quad (3)$$

水の相互作用には mW ポテンシヤルを用いた。

$$E = \sum_i \sum_{j>1} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_j \sum_k \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}),$$

$$\phi_2(r_{ij}) = A\varepsilon \left[ B \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^p - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^q \right] \exp\left( \frac{\sigma}{r_{ij} - a\sigma} \right),$$

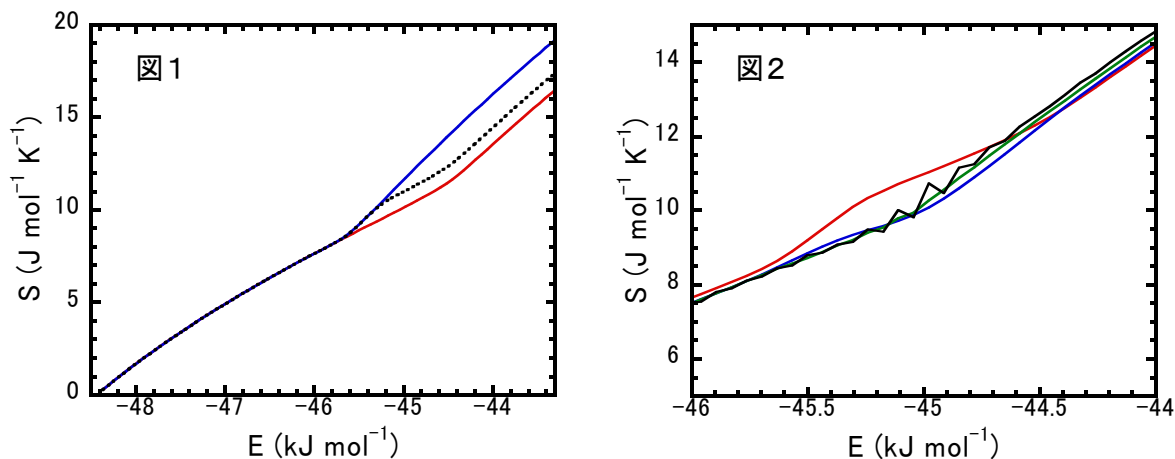
$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda\varepsilon (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0)^2 \exp\left( \frac{\gamma\sigma}{r_{ij} - a\sigma} \right) \exp\left( \frac{\gamma\sigma}{r_{ik} - a\sigma} \right),$$

ここで、 $A=7.049556277$ ,  $B=0.6022245584$ ,  $p=4$ ,  $q=0$ ,  $\gamma=1.2$ ,  $a=1.8$ ,  $\theta_0=109.47^\circ$ ,  $\sigma=2.3925 \text{ \AA}$ ,

$\epsilon=6.189$  kcal/mol,  $\lambda=23.15$  である。

また、得られた結果を比較するために、密度  $0.985$  g/cm<sup>3</sup> で温度 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 K での通常の MC 計算を行った。

【結果と考察】 Berg の方法<sup>6</sup>を用いた MUCA 重み因子のアップデートにより、氷→水(図1の赤線)と水→氷(図1の青線)の変化にそれぞれ対応する2種類のラフな MUCA 重み因子を得た。これに multiple-histogram reweighting techniques を適用して新しい MUCA 重み因子を得た(図1の黒の点線および図2の赤線)。この結果を図1に示した。新しい MUCA 重み因子は、 $-44.4$  kJ/mol および  $-45.6$  kJ/mol の2箇所に相転移があるかのような関数形となっていた。この MUCA 重み因子で、氷の構造と水の構造を始状態として、それぞれ 1,000,000MC step の production run を行い、multiple-histogram reweighting techniques を再度適用して新しい MUCA 重み因子を求め直した。この操作を繰り返した結果を図2に示した。5回繰り返したところ、 $45.0$  kJ/mol の1箇所のみに相転移をもつ MUCA 重み因子となった(図2の青線)。10回繰り返した結果(図2の緑線)、15回繰り返した結果(図2の黒線)では、相転移が起こると期待されるエネルギー範囲で、回が進むにつれて重み因子の凸凹が顕著になっていた。



multiple-histogram reweighting techniques に用いた式の検証を行った結果や結晶状態(氷)と液体状態(水)をつなぐ最終的な MUCA 重み因子を得る方法について検討した結果を、当日報告する予定である。

#### 【参考文献】

1. M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine, *Nature* **416**, 409-413 (2002).
2. W. L. Jorgensen, L. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926-935(1983).
3. C. Muguruma, Y. Okamoto, and M. Mikami, *Internet Electron. J. Mol. Des.* **1**, 583-592 (2002).
4. V. Molinero and E. B. Moore, *J. Phys. Chem. B* **113**, 4008-4016(2009).
5. B. A. Berg and T. Neuhaus, *Phys. Lett.* **B267**,249–253(1991); B. A. Berg and T. Neuhaus, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 9–12(1992).
6. B. A. Berg, *Nuclear Physics B (Proc. Suppl.)* **63A-C** 982 (1998).
7. A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1195- 1198 (1989).
8. S. Kumar, D. Bouzida, R. H. Swenden, P. A. Kollmann, and J. M. Rosenberg, *J. Comput. Chem.* **13**, 1011-1021 (1992).