

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 II

(中京大国際教養) 六車千鶴

Monte Carlo study of liquid-solid phase transition of the mW monatomic water system in the Multicanonical ensemble

(Chukyo University) Chizuru Muguruma

【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 ポテンシャル<sup>2</sup>を用いたマルチカノニカルモンテカルロ (MUCA MC) 計算では、アモルファス氷のみが得られて結晶氷を得ることはできなかった<sup>3</sup>。そこで、水分子が配向を持たず、正四面体構造で安定化する特徴を持つ Molinero らの mW 単原子水モデル<sup>4</sup>を用いて一連の MC 計算を行い、昨年は水→氷、水→アモルファス氷、氷→水の 3 種類の MUCA 重み因子が別々に得られたことを報告した。今回は主として、MUCA 重み因子をさらに精製した結果を報告する。

【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。また、得られた結果を比較するために、同じ密度でいくつかの温度での通常の MC 計算も行っている。水の相互作用には mW ポテンシャル<sup>4</sup>を用いた。

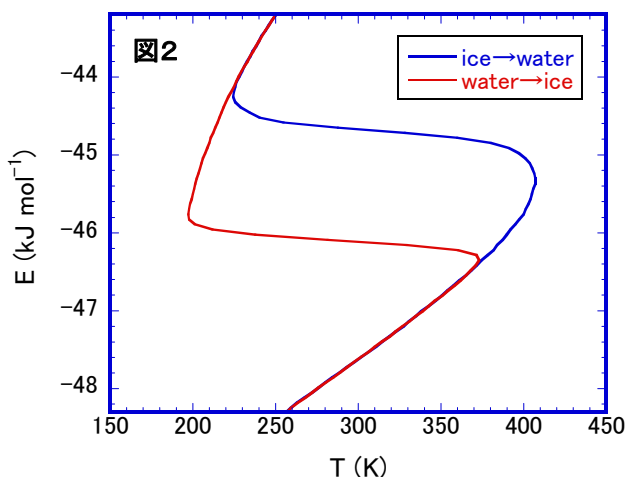
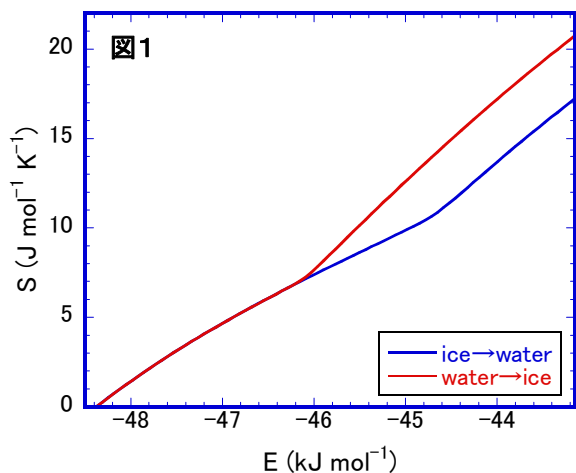
MUCA 重み因子をより精製するために、multiple-histogram reweighting techniques<sup>7,8</sup>を適用した。

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

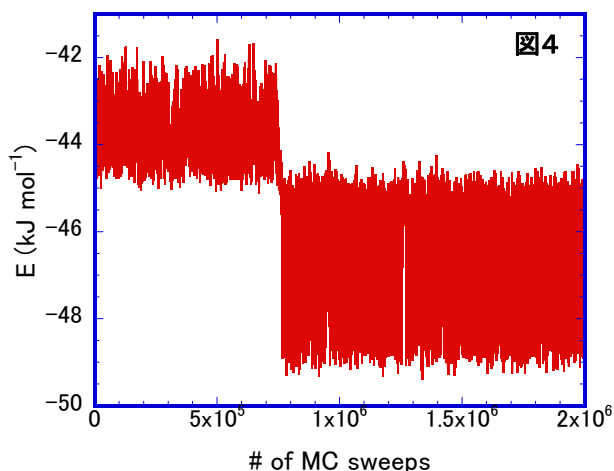
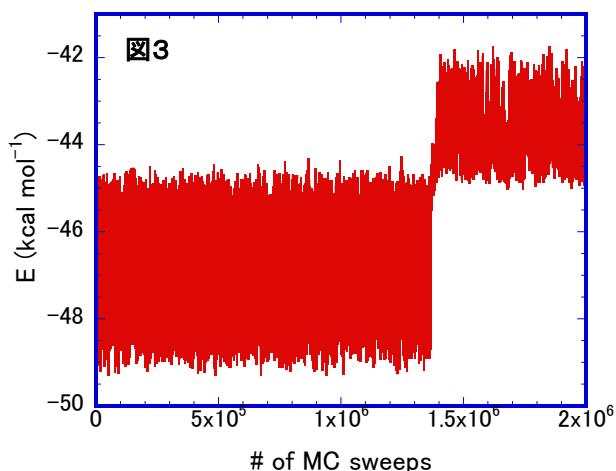
$$\exp(-g_m) = \sum_E n(E) \exp(-S_m(E)/k_B) \quad (2)$$

ここで、 $H_m(E)$ 、 $S_m(E)$ 、 $N_m$  はそれぞれ、 $m$  番目の MUCA MC production run ( $m=1, \dots, M$ ) のポテンシャルエネルギーのヒストグラム、エントロピー、総サンプル数である。ここでは、 $g_m$  の値のつじつまが合うまで反復して最適な場合の数  $n(E)$  を求めた。

【結果と考察】 ラフな MUCA MC 計算において、結晶氷の昇温 (ice→water) と水の冷却 (water→ice) に対応する MUCA 重み因子がそれぞれ得られた。これらの MUCA 重み因子を、multiple-histogram reweighting techniques<sup>7,8</sup>で精製した。現在得られている MUCA 重み因子を図1に示す。これらの MUCA 重み因子を温度とポテンシャルエネルギーの関係で表すと図2のようになる。どちらの MUCA 重み因子も、ポテンシャルエネルギーと温度が一致する領域が存在し、 $E > -44.1$  kJ/mol の領域では液体であり、 $E < -46.4$  kJ/mol 領域では結晶氷である。



当初、2種類の MUCA 重み因子がそれぞれヒステリシスを表すものと考えていた。しかし、multiple-histogram reweighting techniques による精製を繰り返しても、お互いが1つの MUCA 重み因子に近づく様子は見られなかった。また、結晶氷の昇温 (ice→water) に対応する MUCA 重み因子を用いた長めの production run においては、結晶氷から水へ(図3)、水から結晶氷(図4)への転移が見られた。現在、この変化が相図のどこに対応するのかについて検討している。



さらなる long production run の結果、水の冷却 (water→ice) における両方向の転移の可能性、水の冷却 (water→amorphous→ice) の転移の可能性について、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. B* 267,249–253(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).