

3P071

MC 法による Lennard-Jones 流体の圧力誘起相転移と結晶構造の研究

(中京大国際教養) ○六車千鶴

Monte Carlo Studies of the Pressure-Induced Phase Transition of Lennard-Jones Fluid System and the Structures of Solid States

(Chukyo University) ○Chizuru Muguruma

【序】これまで Lennard-Jones(L-J)粒子系にマルチカノニカルモンテカルロ(MUCA MC)法^{1,2} や isobaric-multithermal モンテカルロ(MUTH MC)法^{3,4}を適用し、液体-固体間の一次相転移を扱ってきた。そこで今度は、液体-固体間の圧力誘起相転移を調べるために multibaric-isothermal モンテカルロ(MUBA MC)法を L-J 粒子系に適用した。108 個の L-J 粒子系の MUBA MC 計算では、液体状態と面心立方格子(f.c.c.)の結晶構造をもつ固体との間の一次相転移が得られた。粒子数を 256 個にして同様の計算を行ったところ、液体状態との一次相転移が見られた。しかし、高圧側の状態は f.c.c.とはエネルギーも、体積も、動径分布関数も異なっていた。今回はこれらの結果について、MUBA MC 法および通常の MC 法を用いて解析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 256 個の L-J 粒子を入れ、温度 $T^* = 1.04$ で MUBA MC 計算⁵を行った。液体状態から体積が小さくなる方向に系を変化させて、MUBA 重み因子を決定した。粒子間の相互作用には Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。重み因子のアップデートに Berg の方法⁶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熱力学量期待値や動径分布関数などを求めた。また、256 個の L-J 粒子系での NPT アンサンブルでの MC 計算を行った。このとき、温度 $T^* = 0.585, 0.626, 0.668, 0.709, 0.751, 0.834, 1.043$ において、温度一定条件で $P^* = 0$ から 4.77 まで圧力を 0.48 ずつ変化させた。

【結果と考察】決定した MUBA 重み因子を用いて長い production run を行った結果を図 1 に示した。 $V^* = 1.04$ 付近を境に二つの状態間で一次相転移が起こっている。また、低密度側(図 1 の体積の大きい状態; 赤線)と高密度側(図 1 の体積の小さい状態; 黒線)、および $(T^*, P^*) = (1.04, 7.16)$ で f.c.c.結晶構造の NPT MC 計算(青線)での動径分布関数を図 2 に示した。低密度側の状態が液体であること、高密度側の状態が液体とも f.c.c.の結晶構造とも全く異なることがわかる。

図 1 MUBA MC 計算による体積変化

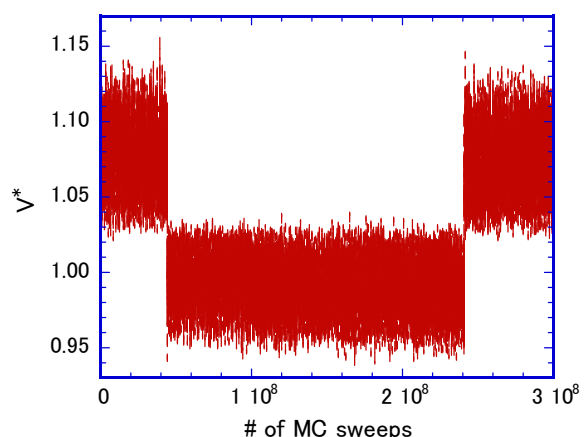


図 2 MUBA MC 計算による動径分布関数

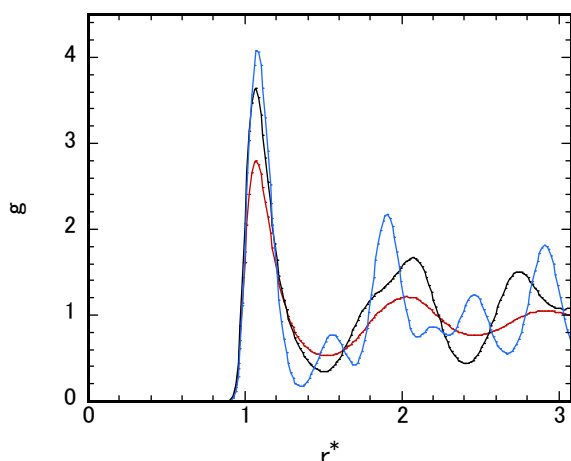
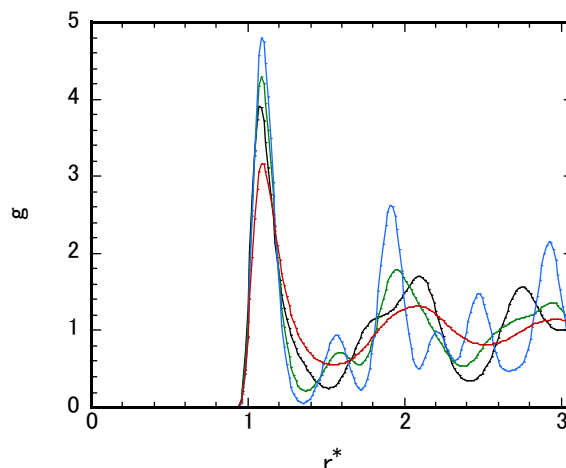


図 3 NPT MC 計算による動径分布関数



そこで、一次相転移で得られた高密度側の状態が温度によって変化するのか、条件が変われば最安定構造である f.c.c. 結晶構造が得られるのかを調べることにした。温度一定条件で圧力を少しずつ変化させながら NPT MC 計算を行い、(a) f.c.c. 結晶構造である $P^*=4.77$ から減圧していく場合と、(b) 液体状態である $P^*=0$ から加圧していく場合とで、エネルギー、体積、構造の変化を追った。

(a)では、減圧するにつれてエネルギーと体積が徐々に大きくなる様子が見られたが、動径分布関数から、すべての温度で $P^*=0$ で f.c.c. 結晶構造を保っていたことがからわかった。(b)では、加圧するにつれてエネルギーと体積が徐々に小さくなる様子が見られた。また、 $T^*=1.043$ を除いたすべての温度で、 $P^*=0\sim 4.77$ の圧力範囲で、体積が大きく変化する一次相転移が見られた。しかし、(a)の f.c.c. 結晶構造でサンプルされたエネルギー・体積範囲と比較したとき、どの高密度側の状態も同じ温度・圧力でわずかに高エネルギー・低密度側をサンプルしていた。図 3 に $T^*=0.668$ で得られた $P^*=3.34$ での高密度側の状態 (黒線と緑線)、f.c.c. 結晶構造 (青線)、 $P^*=0$ での液体状態 (赤線) の動径分布関数を示した。動径分布関数からは、2 種類の高密度側の状態が存在していることがわかる。これら 2 種類の高密度側の状態は個別の計算で得られたものである。このうちの 1 つは MUBA MC 計算で得られた曲線と似ており、もう 1 つの曲線は f.c.c. 結晶構造とのピーク位置等の形状が類似しているように思われる。

この 2 種類の状態の解析結果やそれぞれの状態との関係については当日報告する。

【参考文献】

1. C. Muguruma, Y. Okamoto, and M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **120**, 7557-7563 (2004).
2. C. Muguruma, Y. Okamoto, and M. Mikami, *Croat. Chem. Acta* **80**, 203-209 (2007).
3. C. Muguruma and Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 697-702 (2008).
4. C. Muguruma and Y. Okamoto, *Phys. Rev. E* **77**, 051201 (2008).
5. H. Okumura and Y. Okamoto, *Phys. Rev. E* **70**, 026702 (2004).
6. B. A. Berg, *Nuclear Physics B (Proc. Suppl.)* 63A-C 982 (1998).