

MC 法による Lennard-Jones 流体の温度に誘起された 液体 - 固体相転移に関するサイズ効果の研究

(中京大国際教養) ○六車千鶴

Monte Carlo studies on the size effect of temperature-induced liquid-solid phase transition of Lennard-Jones fluid system

(Chukyo University) ○Chizuru Muguruma

【序】これまで、108 個の Lennard-Jones(L-J)粒子系に対してマルチカノニカルモンテカルロ (MUCA MC)法^{1,2}, isobaric-multithermal モンテカルロ (MUTH MC)法^{3,4}, multibaric-isothermal モンテカルロ (MUBA MC)法⁵を適用した計算を行い、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を得ていた。ところが、256 個の L-J 粒子系では、液体状態との一次相転移が得られたものの、固体状態は f.c.c.とは異なっていた。前回は、256 個の L-J 粒子系に限定して異なる温度・圧力での MC 計算を行った結果を示したが、今回はさらに大きな系での MC 計算を行い、サイズ効果についても報告する。

【計算方法】周期的境界条件を課した基本セルに L-J 粒子を入れ、温度・圧力一定の MC 計算を行った。基本セルには、2048 個、5324 個、10976 個の立方体セルと、4860 個と 10032 個の f.c.c.と六方最密構造(h.c.p.)の両方が収まる立方体に近い直方体セルを用いた。ポテンシャルエネルギーは $r_c/\sigma=2.5$ で cut-off し、補正を施した。また、計算時間を短縮するために cell list 法⁶を採用した。圧力 $P\sigma^3/\epsilon=0$ において、液体状態を始状態として温度 $Tk_B/\epsilon=1.00$ から 0.42 まで 0.08 ずつ冷却したときと、結晶構造を始状態として $Tk_B/\epsilon=0.42$ から 1.00 まで 0.08 ずつ加熱したときとで液体 - 固体相転移を調べた。各温度での熱力学量は平衡に達したことを確認してからの 100,000 MC sweeps での値を求めた。2048 個の立方体セルと 4860 個の直方体セルでは、 $P\sigma^3/\epsilon=1.43, 2.86, 4.30, 5.73, 7.16$ の圧力で $Tk_B/\epsilon=1.50$ まで同様の計算を行った。ここで、 σ や ϵ はそれぞれ L-J ポテンシャル関数での単位長と単位エネルギーである。

計算した状態の動径分布関数に加えて、次のように構造解析を行った。f.c.c.も h.c.p.も最近接粒子数が 12 で、充填率が等しい最密構造だが、層の繰り返しが h.c.p.は ABAB, f.c.c.は ABCABC である。そこで、12 個の最近接粒子が形成する構造によって f.c.c.と h.c.p.に分類した。図 1 では、A 層を青色、B 層を赤色、C 層を緑色で色分けしている。どちらの構造でも最近接の 12 個の粒子は、三員環が 8 個と四員環が 6 個よりなる多面体を形成している。その配置の違いを利用して、基本セル中の 2 つの構造の分布や割合、相転移における割合の変化についても調べた。

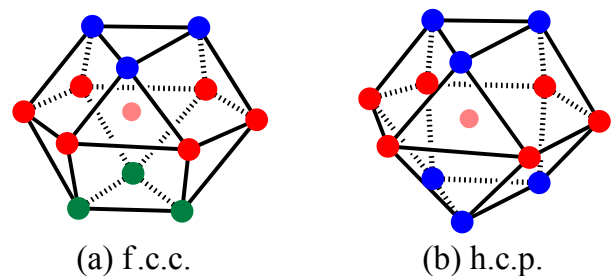


図 1 結晶構造で最近接粒子が形成する多面体

【結果と考察】図2に2048個のL-J粒子系のMC計算により求めた相図を示した。各圧力で液体状態から冷却したときの液体状態の下限を赤色(▼)で、f.c.c.の結晶状態から加熱したときの結晶状態の上限を青色(▲)で示した。実線はそれぞれの値を最小自乗フィットしたものである。

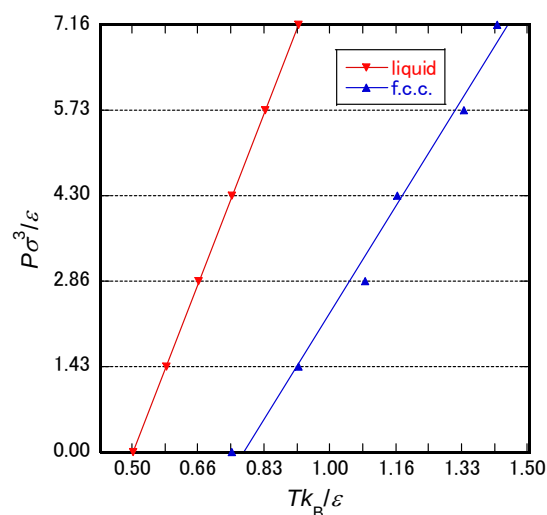


図2 2048個のL-J粒子系での相図

$P\sigma^3/\epsilon=0$ での4860個のL-J粒子系のMC計算から求めた構造解析の結果を図3と図4に示した。図3は、f.c.c., h.c.p., sol. (液体状態から冷却した固体状態)では $Tk_B/\epsilon=0.42$, liq. (液体状態)では $Tk_B/\epsilon=0.83$ での動径分布関数である。f.c.c., h.c.p., sol.のピーク位置はほぼ一致しているが、その形状は $r/\sigma > 2$ で大きく異なる。図4からは、最近接粒子数が12である粒子の割合(nn=12)や最近接粒子が形成する多面体構造の割合(f.c.c.またはh.c.p.)は始状態の結晶構造による差異がわずかであること、どちらの結晶構造も $Tk_B/\epsilon < 0.75$ まで、液体状態は $Tk_B/\epsilon > 0.50$ まで保持されていることが温度変化の傾きから判断できる。液体の冷却ではnn=12が $Tk_B/\epsilon < 0.83$ 付近から少しずつ増加するのに対して、結晶構造は凝固し始めてから現れている。 $Tk_B/\epsilon=0.42$ のsol.ではf.c.c.が51%, h.c.p.が16%であり、図3のsol.の曲線と直感的に一致する。サイズ効果については、基本セルや粒子数の異なる別の計算でも状態変化する温度は変わらなかったが、固体中にf.c.c.とh.c.p.が占める割合は計算ごとに異なった。詳細については当日報告する。

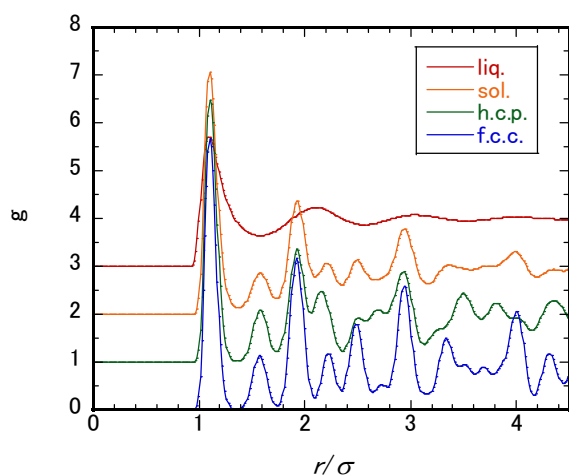


図3 動径分布関数(4860個のL-J粒子系)

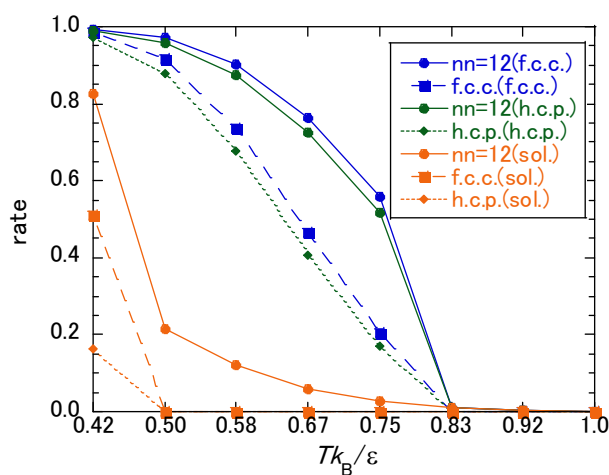


図4 最隣接粒子が形成する多面体構造の割合(4860個のL-J粒子系)

【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. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, 1996.