

## マルチカノニカルモンテカルロ法による氷の残余エントロピーの算出 II

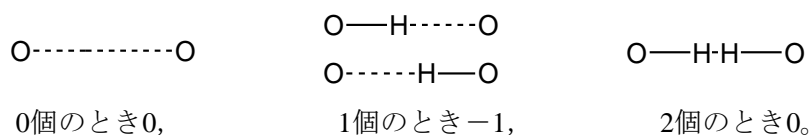
(中京大<sup>A</sup>, 名古屋大<sup>B</sup>, フロリダ州立大<sup>C</sup>)○六車千鶴<sup>A</sup>, 林 卓弥<sup>B</sup>, B. A. Berg<sup>C</sup>, 岡本 祐幸<sup>B</sup>Residual entropy of ordinary ice calculated  
from multicanonical Monte Carlo simulations II(Chukyo University<sup>A</sup>, Nagoya University<sup>B</sup>, Florida State University<sup>C</sup>)○Chizuru Muguruma<sup>A</sup>, Takuya Hayashi<sup>B</sup>, B. A. Berg<sup>C</sup>, Yuko Okamoto<sup>B</sup>

【序】熱力学第三法則では純物質の完全結晶のエントロピーは絶対零度では0になるが、結晶氷では絶対零度でも水分子の配向が完全な秩序状態にないために残余エントロピーをもつことが知られている。我々はこれまでにマルチカノニカルモンテカルロ計算を行い、水分子が2880個までの系での残余エントロピーを求めた<sup>1,2</sup>。異なる初期値で再計算をしたところ、1600個以下の小さな水分子系でも計算ごとにその値は異なった。また、4704水分子系ではマルチカノニカル重み因子  $w_{mu}$  が決定できなかった。そこで、最適な計算結果を選別することと4704水分子系のマルチカノニカル重み因子を決定する方法を模索することを目的として研究を行った。今回は、4704個までの水分子系の計算結果を報告する。

【計算方法】周期的境界条件を課した基本セルに氷  $I_h$  の結晶構造に合わせて酸素原子を配置して固定し、Pauling の ice rule に基づいた2つのモデルから水素原子の位置を決めた。

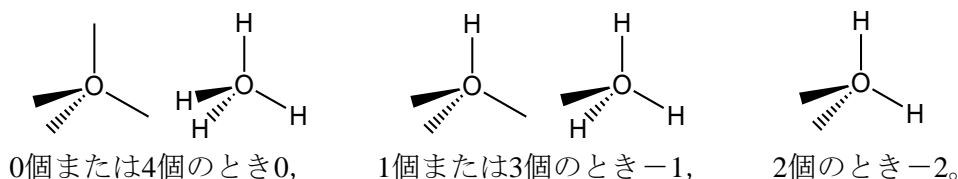
## (1) 6-state model

このモデルでは、1個の酸素原子の周りには2個の水素原子が共有結合していることを前提とする。それぞれの水分子がもつ6通りの配向を変化させて、隣り合う酸素原子間の水素原子の数に応じてエネルギーを決定した。



## (2) 2-site model

このモデルでは、隣り合う2個の酸素原子間に1個の水素原子が存在していることを前提とする。それぞれの水素結合で水素原子と共有結合している酸素原子を変化させ、1個の酸素原子が共有結合している水素原子の数に応じてエネルギーを決定した。



いずれのモデルでも  $N$  粒子系での最安定構造のエネルギー  $E_{\min}$  は  $-2N$  となる。

今回は、 $N=360, 576, 896, 1600, 2880, 4704$  の水分子系でマルチカノニカルモンテカルロ計算を行った。マルチカノニカル重み因子  $w_{\text{mu}}$  のアップデートには Wang-Landau recursion 法<sup>3</sup>を用いた。32 回の long production run を行った結果をもとに jackknife 法を用いて、それぞれの粒子系での 1 分子あたりの最安定構造の配列の数  $W_1$  を求めた。計算には自作のプログラムを改良して用いた。このとき、(a) 直前の計算で決定したマルチカノニカル重み因子  $w_{\text{mu}}$  を初期値として再計算した、(b) 重み因子  $w_{\text{mu}}$  を決めるエネルギー範囲を 2 つに分割した、(c) recursion の回数を 20→25 回とした、の 3 つを試みた。

【結果と考察】図 1 に 6-state model で得られた  $N=1600$  での  $W_1$  の値を示す。重み因子  $w_{\text{mu}}$  の誤差は累積して現れると考えると、横軸には  $\Delta \ln w_{\text{mu}} = \ln w_{\text{mu}}(E_{\text{max}}) - \ln w_{\text{mu}}(E_{\text{min}})$  を選んだ。図中の  $\circ$  はオリジナルのプログラムの結果、 $m$  は修正プログラムの結果、 $rx$  は(a) 直前の計算の重み因子  $w_{\text{mu}}$  を初期値とした  $x$  番目の再計算の結果である ( $r1$  の初期値には  $m$  の重み因子  $w_{\text{mu}}$  を用いた)。  $W_1$  の値、  $\Delta \ln w_{\text{mu}}$  の値、得られたヒストグラムの形を比較し、 $r5$  の結果が  $N=1600$  の  $W_1$  として最適だろうと判断した。

今回用いた修正プログラムでは、6-state model の  $N=2880$  と 4704、2-site model の  $N=4704$  の水分子系の重み因子  $w_{\text{mu}}$  が決定できなかった。そのため (a)に加えて、(b) 重み因子  $w_{\text{mu}}$  を決めるエネルギー範囲を 2 つに分割した、(c) recursion の回数を 20→25 回とした、の組み合わせを試みた。その結果、6-state model の  $N=2880$  系および 2-site model の  $N=4704$  系では、(a) だけおよび(c)だけでは効果が得られなかったが、(a)と(b)および(a)と(b)と(c)の組み合わせにより、重み因子  $w_{\text{mu}}$  が決定できた。また、(a)で用いる初期値のうち大きく外れた値を初期設定に戻すことで、重み因子  $w_{\text{mu}}$  が決定できそうだとわかった。これまでに得られた  $W_1$  の値を図 2 に示す。6-state model の  $N=4704$  系の計算結果および詳細は当日報告する予定である。

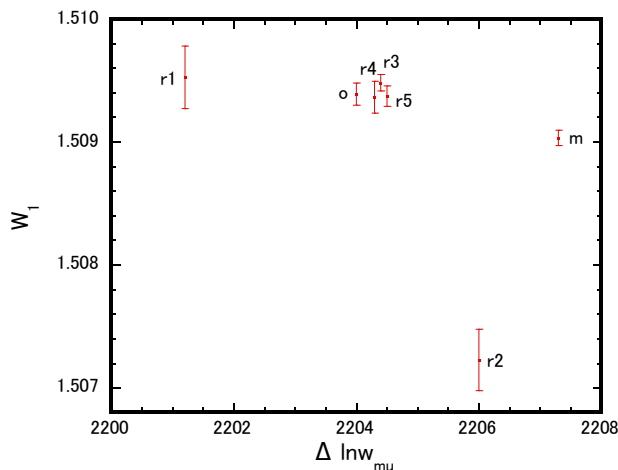


図 1  $N=1600$  での  $W_1$  の値 (6-state model)

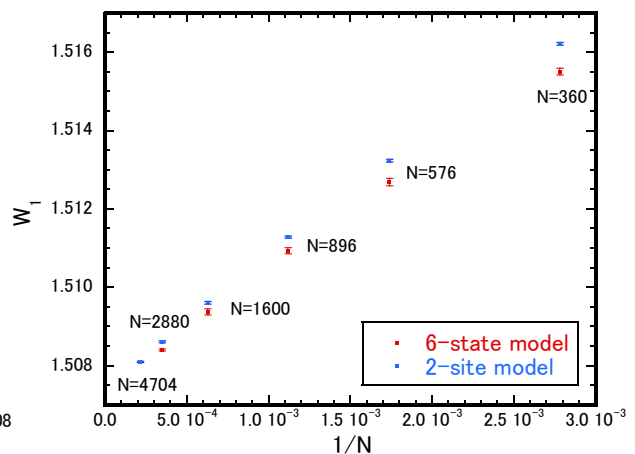


図 2 粒子数による  $W_1$  の値の変化

#### 【参考文献】

1. B. A. Berg, C. Muguruma, Y. Okamoto, Molecular Simulation **38**, (2012) 856-860.
2. C. Muguruma, Y. Okamoto and B. A. Berg, Phys. Rev. E **78**, (2008) 041113.
3. F. Wang and D. P. Landau, Phys. Rev. Lett. **86**, (2001) 2050.