

4P120 Isobaric-multithermal アンサンブルでの L-J 流体の液体 - 固体相転移の研究

(中京大教養^A・分子研^B・総研大^C) 六車千鶴^A、岡本祐幸^{B,C}

【序】マルチカノニカルアンサンブルは、どのエネルギー値も同じ確率分布で出現するように重みを決定した人工的アンサンブルである。従って、従来のカノニカルアンサンブルでの分子シミュレーションのように局所的安定構造に捕らわれることなく、系の複雑なポテンシャルエネルギー面をくまなく探索することができるという特長がある。これまで、マルチカノニカルモンテカルロ (MUCAMC) 法がバルクな L-J 流体系の液体 - 固体間の一次相転移にも適用できることを報告した¹⁾。しかし、MUCAMC 法では体積一定条件での熱力学量が求められるため、実験値との直接的な比較ができない。そこで今回は、isobaric-multithermal アンサンブルにおけるモンテカルロ(MC)法²⁾を L-J 流体系に適用した結果について報告する。

【方法】これまでの研究で、密度が 1.65cm^3 になるように立法体セルのサイズを規定した 108 個のアルゴン系の MUCAMC 計算では、およそ 3000 atm の圧力で、150 K 付近に相転移点が存在することがわかっている。そこで本研究では、3000 atm の圧力下において isobaric-multithermal アンサンブルでの MC 計算を行い、MUCAMC の結果がほぼ再現できることをまず調べることにした。

NPT アンサンブルでは、系の確率分布 $P_{\text{NPT}}(E, V)$ は、ポテンシャルエネルギー E 、体積 V 、圧力 P_0 を用いて、次のように表される。

$$P_{\text{NPT}}(E, V) = n(E, V)e^{-\beta(E+P_0V)} \quad (1)$$

このアンサンブルでは、エネルギーと圧力に関してベル型の確率分布を示す。isobaric-multithermal アンサンブルについては、MUCAMC 法と同様に、系の確率分布 $P_{\text{ibmt}}(E, V)$ が均一となるように重み関数 $W_{\text{ibmt}}(E, V)$ を決定した。

$$P_{\text{ibmt}}(E, V) = n(E, V)W_{\text{ibmt}}(E, V) = \text{constant} \quad (2)$$

NPT アンサンブルでの確率分布は、isobaric-multithermal アンサンブルでの MC 計算の結果を用いて、次式で与えられ、

$$P_{\text{NPT}}(E, V; T) = \frac{P_{\text{ibmt}}(E, V)W_{\text{ibmt}}^{-1}(E, V)e^{-\beta(E+P_0V)}}{\int dE P_{\text{ibmt}}(E, V)W_{\text{ibmt}}^{-1}(E, V)e^{-\beta(E+P_0V)}} \quad (3)$$

物理量 A の期待値は次式で計算される。

$$\langle A \rangle_{\text{NPT}} = \frac{\int dV \int dE A(E, V) P_{\text{NPT}}(E, V; T)}{\int dV \int dE P_{\text{NPT}}(E, V; T)} \quad (4)$$

108 個のアルゴン粒子を、周期的境界条件を課した立方体セルに入れて、250 K の初期温度で計算を行った。立方体セルの初期体積は、密度が 1.65cm^3 になるように決定した。重み関数のアップデートには Berg の方法を用いた³⁾。

【結果】重み関数を正確に決定できれば、エントロピーの関数となり、系はフラットな確率分布を示す。図1に、現時点で得られているエントロピーを示す。エントロピーはMUCAMC計算では図2に示すようにエネルギーのみの関数であるが、isobaric-multithermal MC 計算ではエネルギーと体積の関数となる。

体積が 4500 \AA^3 で、 -6.0 kJ/mol 付近に変曲線が見えるが体積が大きくなるに従って低エネルギー側に移動している。系はこの変曲線よりも高エネルギー側で液体状態、低エネルギー側が固体状態を示す。これは、体積一定条件でのMUCAMC計算で得られたエントロピーが -5.8 kJ/mol 付近に変曲点をもつことを考えれば、妥当な結果であるといえる。

正確に決定した重み関数に基づくエントロピー、long production run の結果については、当日報告する予定である。

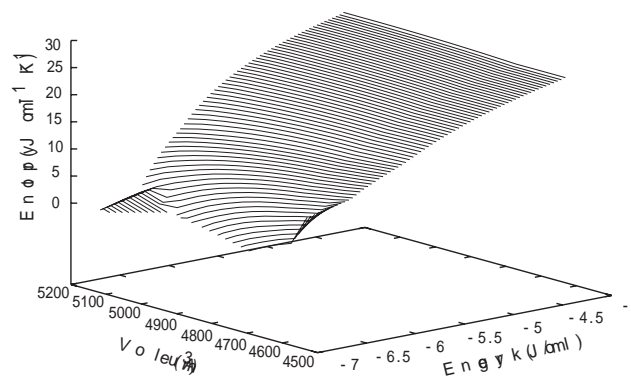


図1 エントロピー
(isothermal-multibaric MC 計算)

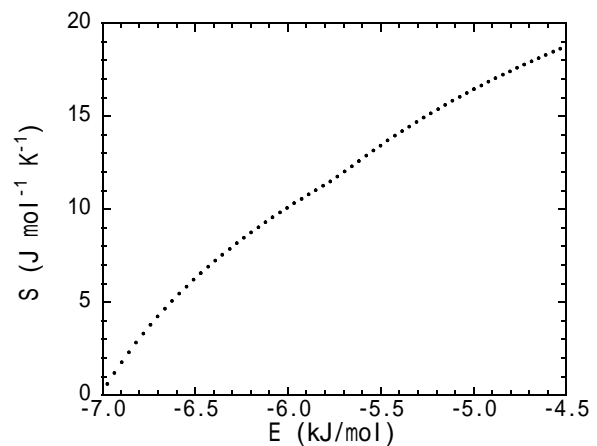


図2 エントロピー
(multicanonical MC 計算)

【参考文献】

1. C. Muguruma, Y. Okamoto, M. Mikami, J. Chem. Phys. **120** (2004) 7557.
2. H. Okumura and Y. Okamoto, Chem. Phys. Lett. **383** (2004) 391.
3. B. A. Berg, Nuclear Physics B (Proc. Suppl.) 63A-C (1998) 982.