

1P099

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・名大院理^B) 六車千鶴^A、岡本祐幸^B

【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⁾。今回は、実験値との直接的な比較が行えるように圧力一定条件での熱力学量の温度変化を求める isobaric-multithermal アンサンブルにおけるモンテカルロ (IBMTMC) 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】

MUCAMC 計算で、立法体セルのサイズを密度が 1.65cm^3 になるように固定した 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した。そこで本研究では、まず 3000 atm での IBMTMC 計算を行って MUCAMC 計算の結果と比較し、1 atm での IBMTMC 計算の結果と実験結果を比較することにした。前回の報告では IBMT 重み関数の体積依存性が小さかったことから、今回は IBMT 重み関数をポテンシャルエネルギーのみの関数として求めた。

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、3000 atm では 250 K、1 atm では 100 K 以下の温度で計算を行った。重み関数のアップデートには Berg の方法を用いた³⁾。

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。IBMT アンサンブルについては、系の確率分布の体積に関する和 $\sum_V P_{\text{ibmt}}(E, V)$ が均一となるように重み関数 $W_{\text{ibmt}}(E)$ を決定した。

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

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

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

物理量 A の期待値は次式で計算される。

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

【結果】

IBMTMC 計算により現時点で得られている重み関数から得られたエントロピーと MUCAMC 計算で決定したエントロピーを図 1 に示す。3000 atm の IBMTMC 計算で得られたエントロピーの変化の様子は MUCAMC 計算で決定したものと似通っている。

1 atm の IBMTMC 計算で得られたエントロピーの変化の様子は 3000 atm のものと比べて傾きが大きい。これは、低圧の方が、サンプルしている温度領域が低いからである。

MUCAMC 計算では、-5.8 kcal/mol 付近の変曲点を境に液相と固相に分かれており、IBMTMC 計算でもスナップショットから同様のことが言えることを確認した。変曲点の位置は 1 atm のときに -6.0 kcal/mol 付近、3000 atm のときに -5.8 kcal/mol 付近であり、物質の状態は系のエネルギー領域でほぼ決まると言える。

決定した重み関数に基づく long production run の結果および熱力学量の温度変化、実験値との比較については、当日報告する予定である。

【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.

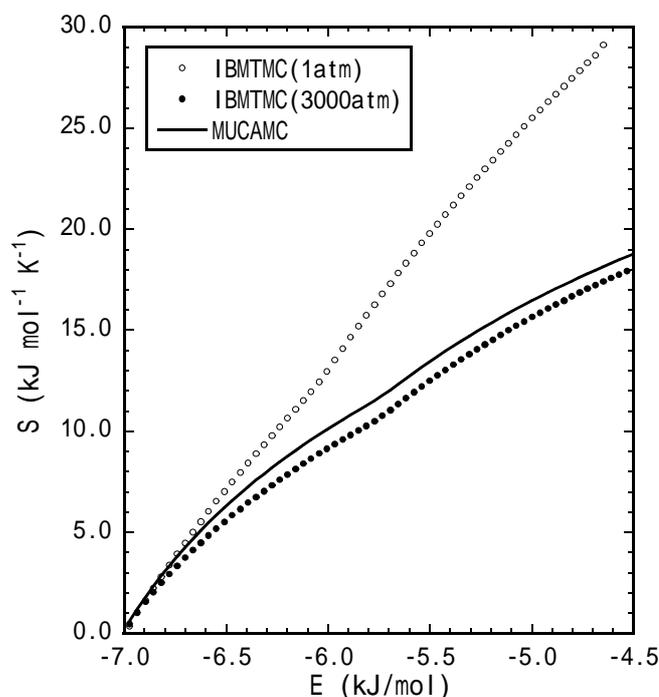


図 1 エントロピー