

マルチカノニカルモンテカルロ法のアルゴン系への適用 III

(中京大教養¹, 名大理², 産総研³) 六車 千鶴¹, 岡本 祐幸², 三上 益弘³

【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。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⁾が、今回は、系のサイズを大きくした結果について報告する。

【計算方法】

立方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。本研究では、256 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 以下の温度で重み関数を決定し、長い production run 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²⁾。

粒子数の違いによる固体相の変化を調べるために、系の密度が 1.65cm^3 になるように立方体セルのサイズを固定した 256 個、500 個、864 個、1372 個のアルゴン系の通常のカノニカルモンテカルロ (CMC) 計算を行った。

【結果と考察】

256 個アルゴン系の production run の結果を図 1 に示す。7.5 kJ/mol 付近に相転移が見られたため、液体相と高エネルギー側の固体相の相転移 (図 1 左) と高エネルギー側と低エネルギー側の固体相 (図 1 右) の相転移に分けて重み関数を決定し、production run を行った。

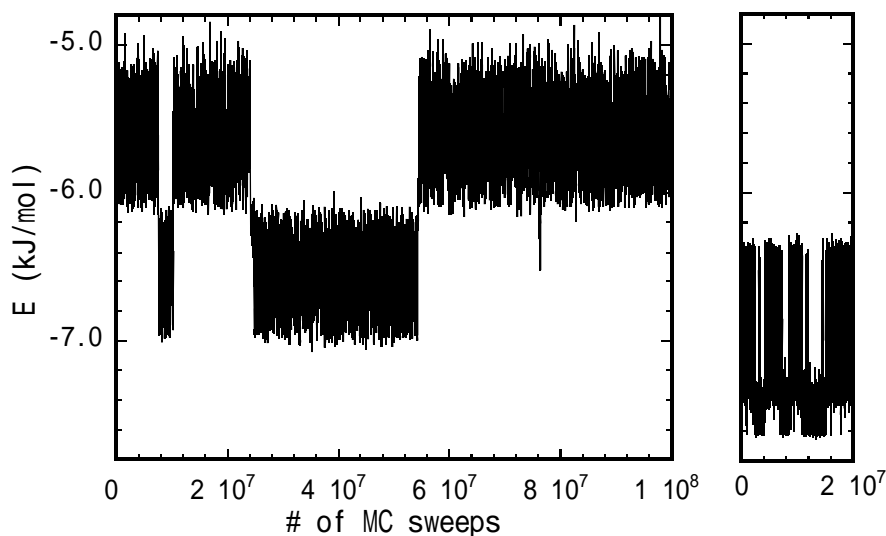


図 1 . 256 個のアルゴン系での長い production run の結果

7.5 kJ/mol 付近に相転移は 108 個アルゴン系の MUCAMC 計算では見られなかった。

図 2 に production run の結果に再重法を適用して求めた動径分布関数を示す。180 K が液体状態に、50 K と 80 K が固体状態に相当する。同じ固体でも動径分布関数の第二ピークの位置は、50 K では 6.6 Å、80 K では 7.2 Å で、0.6 Å 離れている。これらの固体相の動径分布関数は 108 個アルゴン系の MUCAMC 計算で得られた f c c 構造のものとも、256 個アルゴン系の f c c 構造での CMC 計算でえられたものとも異なっており、内部エネルギーからも準安定構造が得られていることがわかった。

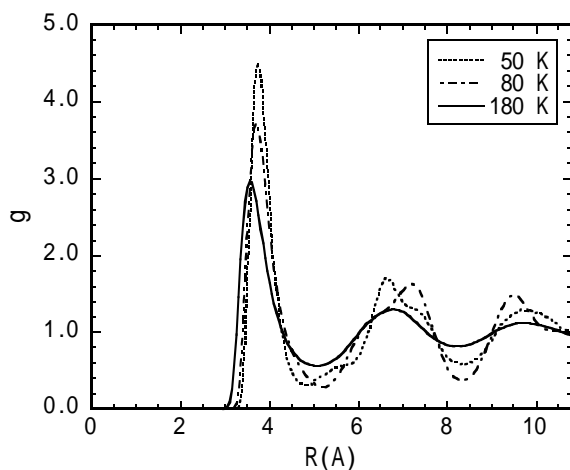


図 2 . 256 個アルゴン系での動径分布関数

さらに系に含まれる粒子数と得られる固体状態の関係を調べるために、500 個、864 個、1372 個のアルゴン系で CMC 計算を行った。その結果、粒子数が $4(2n+1)^3$ 個のときには f c c 構造が、 $4(2n)^3$ 個のときには準安定構造が得られた。

準安定構造がどのような構造であるか、何故このような構造が粒子数が $4(2n)^3$ 個のときに得られるか、準安定構造から f c c 構造への相転移がおこるか等について解析した結果については、当日報告する。

【参考文献】

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