

L-J 流体系の液体 - 固体相転移に伴う  $n$  員環の数の変化

○六車千鶴

中京大学国際教養学部（〒470-0393 愛知県豊田市貝津町床立 101）

## 【緒言】

相図は、温度変化だけでなく、圧力変化によっても液体 - 固体相転移が起こることを示している。拡張アンサンブル法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り、multibaric-isothermal (MUBA) アンサンブルでは、温度一定条件で圧力を変化させる分子シミュレーション計算が可能である。加えて、最重法の適用により、特定の温度・圧力での熱力学量の期待値を求めることもできる。通常、液体状態や固体状態を区別するには、動径分布関数を比較したり、得られた構造を視覚化したりすることになる。しかし、粒子同士が作るネットワークで構成される  $n$  員環の数<sup>1</sup>で物質の状態を区別できないかと考えた。今回は、L-J 流体系に multibaric-isothermal モンテカルロ (MUBA MC) 法<sup>2</sup>を適用して得られた液体 - 固体相転移に伴う  $n$  員環の数の変化を調べた結果を報告する。

## 【方法と結果】

## ◆ MUBA MC 法

周期的境界条件を課した立方体セルに 108 個の L-J 粒子を入れ、温度  $T_0^*=1.043$ 、初期圧力を  $P^*=2.387$  とし、体積が小さくなるように系を変化させて、MUBA 重み因子を決定した。粒子間の相互作用には Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。重み関数のアップデートには Berg の方法<sup>3</sup>を用いた。次いで、決定した MUBA 重み因子を用いて、長い production run を行った。

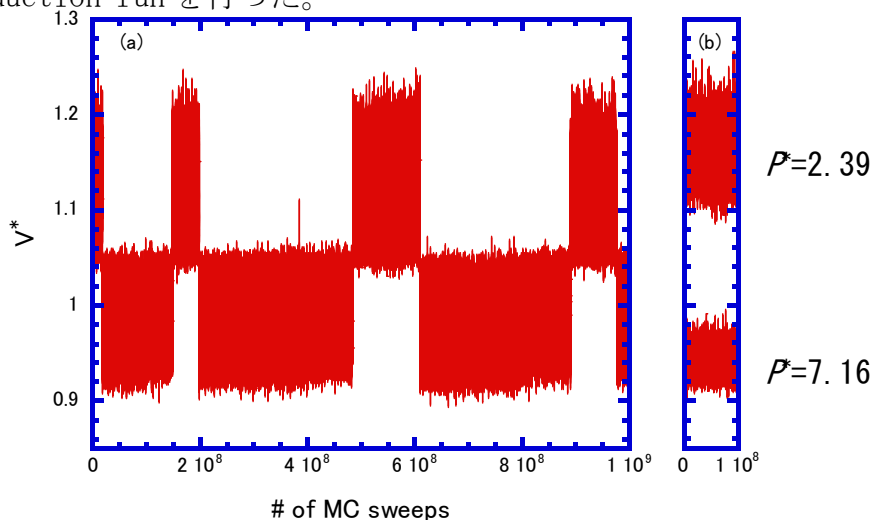


図1 モンテカルロシミュレーションに伴う体積の変化

MUBA MC に伴う系の体積変化を図 1 (a) に示す。体積の上限と下限はそれぞれ、図

1 (b)に示したNPT MC計算での $P^*=2.39$ と $7.16$ とほぼ一致しており、MUBA重み因子によりこの圧力範囲が十分にサンプルできていること、 $P^*=1.05$ 付近に相変化があることがうかがえる。また、長い production run により得られた確率分布  $P_{\text{MUBA}}(E, V; T_0)$  から  $E^*=-6.50$ ,  $P^*=1.05$  付近にエネルギーおよび体積の急激な変化がみられ (図は不掲載)、この付近に相転移点があることがわかる。

◆ n員環の数え上げ

1. 結合数

結晶構造の動径分布関数において、第一ピークが  $g \geq 1$  の範囲にある粒子間距離をもつ2粒子間には結合があるとした。基本セルに含まれる1粒子あたりの結合数  $n_{\text{bond}}$  を求める。同時に、この結合に従った隣接行列  $\mathbf{A}$  を作成した。

2. n員環の数

- (1) 1.の結合により、環状につながった  $n$  個の粒子を選んだ。
- (2) (1)で選んだ  $n$  個の粒子を結ぶ環以外に短い経路を持たない既約環であることを確認する。これを達成するために、(1)で選んだ  $n$  個の粒子で構成されるサブグラフの隣接行列  $\mathbf{A}_{\text{SUB}}$  をもとの隣接行列  $\mathbf{A}$  から抜き出し、全ての要素の和が  $n$  であるものを選別した。
- (3) 系に含まれるすべての粒子について(1)(2)を繰り返して数え上げた  $n$  員環の数から、1粒子あたりの  $n$  員環数  $n_{\text{ring}}$  を求めた。

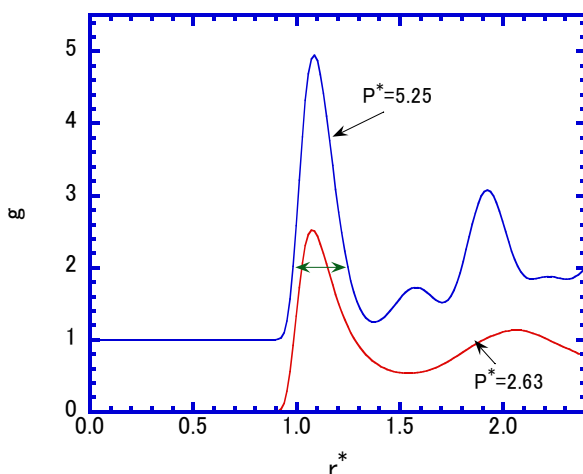


図2 動径分布関数

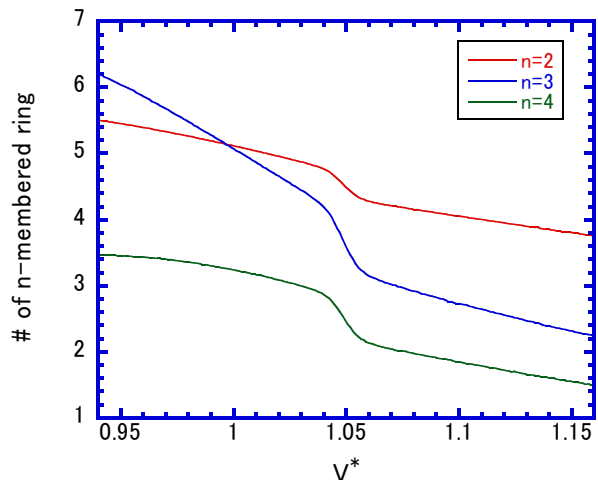


図3 n員環の数の体積変化

図2に液体状態( $P^*=2.63$ )と固体状態( $P^*=5.25$ )の動径分布関数を示した。緑色の両矢印の範囲が、結合とみなした粒子間距離である。図3に粒子1個あたりの結合数( $n=2$ )と  $n$  員環の数( $n=3, 4$ )の体積変化を示した。L-J粒子系は面心立方格子の結晶構造をもつため、3員環と4員環の数のみを数え上げている。 $P^*=1.05$  付近を境に結合数や  $n$  員環の数が大きく変化していることがわかる。詳細については当日報告する。

【参考文献】

1. M. Matsumoto, A. Baba, I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **127**, 134504 (2007).
2. H. Okumura and Y. Okamoto, *Phys. Rev. E* **70**, 026702 (2004).
3. B. A. Berg, *Nuclear Physics B (Proc. Suppl.)* **63A-C** 982 (1998).