

Lennard-Jones 系の平衡融点

Equilibrium melting points of the Lennard-Jones system

浅野優太・渊崎員弘

Yuta Asano and Kazuhiro Fuchizaki

愛媛大学大学院理工学研究科数理物質科学専攻

Department of Mathematics, Physics and Earth sciences, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, 790-8577, Japan

Abstract

The Lennard-Jones (LJ) potential was devised in the first place to model the interaction between inert gas molecules, and has been used as a standard potential function in a wide range of phenomena in condensed matter physics. The nature of LJ system is well understood nowadays by extensive researches utilizing computer simulations. In most of these simulations, however, the potential tail was truncated at a certain distance. The thermodynamic properties of the system depend on the procedure of cutoff. A different macroscopic system thus results from a different manner of truncation employed. In this study, we try to calculate the “true” equilibrium melting points of the LJ system without introducing any truncation procedures to the potential tail.

Key Words: *Equilibrium melting point, Lennard-Jones system, Generalized Ewald method*

1 はじめに

Lennard-Jones (LJ) ポテンシャル関数はアルゴンをはじめとする, 希ガス分子間の相互作用を良く記述できており, 標準的なポテンシャル関数として, 物性理論の幅広い分野で用いられている. この関数は距離の -6 乗で減衰する, 無限遠にまで続く引力テイルを持つ. 粒子間相互作用が LJ ポテンシャルで記述される系 (ここでは LJ 系と呼ぶ) に対しては, これまでに多くの計算機シミュレーションの結果が報告されており, 熱力学的性質に関する豊富な知見が蓄積されている. これらの計算機シミュレーションの結果は, 単純液体に対する摂動論的な取扱いの改善に寄与した

(Barker and Henderson, 1967, Weeks, Chandler and Andersen, 1971, Zwanzig, 1954). しかしながら, これまでの計算機シミュレーションでは全て, 数値計算の便宜上, LJ ポテンシャル関数の引力部分がある距離 r_c で切断している. この切断が系の熱力学的性質に多大な影響を及ぼすことは, 良く知られた事実である. 即ち, 切断の仕方如何で異なる巨視系が現れることになる.

近年, 引力ポテンシャルの取扱いが, 系の平衡融点などの熱力学的性質に及ぼす影響の体系的な調査が行われた (Ahmed and Sadus, 2010, Mastny and de Pablo, 2007). それによると, 純粋な LJ 系の性質を得るためには, 少なくとも, $r_c = 6.5\sigma$ 程度に設定する必要がある. ここで,

σ は LJ 粒子の特徴的な長さのスケールを表す量である．また，Toxvaerd と Dyre (Toxvaerd and Dyre, 2011) は，高次の導関数の連続性を保証するような，ポテンシャル関数の切断方法を採用することで，小さな r_c 値で純粋な LJ 系を再現することができ，計算コストを減じることが可能であると報告している．ところが，これらの結果に用いられている，「純粋」な LJ 系というのは，やはり，有限の r_c 値を用いており，真に純粋であるとは言い難い．従って，ポテンシャル関数に切断を施さない LJ 系の姿をあらわにすることは，真の基準系を得るという意味で極めて重要な意義を持つ．

そこで，本研究では，引力ポテンシャルの切断を避けるために，周期境界条件によって生じる，イメージ粒子間相互作用の求和に対して，拡張 Ewald 法 (Fuchizaki, 1994) を適用した．この方法を採用することにより，相互作用の求和の収束を早めることができるため，数値的に厳密に，純粋な LJ 系をシミュレートすることが可能になる． λ 積分 (Broughton and Gilmer, 1983) と呼ばれる熱力学積分法を用いて，自由エネルギー評価を行い，LJ 系の平衡融点の決定を試みた．

2 方法

2.1 モデル

LJ ポテンシャル関数は，

$$\phi_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

で与えられる (Hansen and McDonald, 1990)． r は粒子間距離であり， ϵ は LJ 粒子の特徴的なエネルギーのスケールを表す量である． ϵ と σ は LJ パラメータと呼ばれる．それらの値は，例えば，液体アルゴンに対しては，それぞれ， $\epsilon = 119.8 k_B \text{ J}$ と $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$ である (Michels, Wijker and Wijker, 1949)．以下では，LJ パラメータの ϵ と σ を物理量の単位とした．例えば，粒子数密度 ρ ，圧力 p ，温度 T の単位は，それぞれ， σ^{-3} ， ϵ/σ^3 ，

ϵ/k_B である．

2.2 拡張 Ewald 法

本研究では，一辺の長さ L の立方体 (体積 $V = L^3$) の中に N 個の LJ 粒子を配置した．以下では，この領域を計算セルと呼ぶ．また，系に周期境界条件を課した．粒子間相互作用が (1) 式で与えられる，LJ 系のポテンシャルエネルギーは，

$$\Phi_{\text{LJ}} = 2 \sum'_m \sum_{i,j} \left[\left(\frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}^m|} \right)^{12} - \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}^m|} \right)^6 \right] \quad (2)$$

と書ける．ここで， $\mathbf{r}_{ij}^m = \mathbf{r}_m + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ であり， \mathbf{r}_m は m 番目のイメージセルの原点， \mathbf{r}_i は計算セル内の i 番目の粒子位置である．プライムは $m = 0$ ， $i = j$ を除いた求和を表す．(2) 式は，文献 (Fuchizaki, 1994) で得られた級数表現の最も単純な場合に相当する．(2) 式の右辺を $p = 3$ 次の一般化されたゼータ級数 (Fuchizaki, 1994) に書き直すことにより，収束が断然早められる． $p = 3$ は系が埋め込まれている空間次元である．この変換を行うと，級数の表式は，

$$\begin{aligned} \frac{\Phi_{\text{LJ}}}{2} &= \frac{1}{\Gamma(6)} \sum'_m \sum_{i,j} \frac{\Gamma(6, |\mathbf{r}_{ij}^m|^2 G^2)}{|\mathbf{r}_{ij}^m|^{12}} \\ &+ \frac{2^{-9} \pi^{\frac{3}{2}}}{V \Gamma(6)} \sum_{\mathbf{g}} g^9 \Gamma\left(-\frac{9}{2}, \frac{g^2}{4G^2}\right) \sum_{i,j} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \\ &- \frac{NG^{12}}{\Gamma(7)} \\ &- \frac{1}{\Gamma(3)} \sum'_m \sum_{i,j} \frac{\Gamma(3, |\mathbf{r}_{ij}^m|^2 G^2)}{|\mathbf{r}_{ij}^m|^6} \\ &- \frac{2^{-3} \pi^{\frac{3}{2}}}{V \Gamma(3)} \sum_{\mathbf{g}} g^3 \Gamma\left(-\frac{3}{2}, \frac{g^2}{4G^2}\right) \sum_{i,j} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \\ &+ \frac{NG^6}{\Gamma(4)} \end{aligned} \quad (3)$$

となる．ここで， $\mathbf{g} = |\mathbf{g}|$ (\mathbf{g} : 逆格子ベクトル) である．本研究では，計算セルの形状を立方体としているので，

$$\mathbf{g} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}, \quad \mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3 \quad (4)$$

である． $\Gamma(x)$ と $\Gamma(x, y)$ は，それぞれ以下の (5) 式と (6) 式で与えられる，ガンマ関数と不完全ガンマ関数である：

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} dt t^{x-1} e^{-t}, \quad (5)$$

$$\Gamma(x, y) = \int_y^{\infty} dt t^{x-1} e^{-t} \quad (6)$$

(3) 式の右辺の値はパラメータ G の値には依らない． G は実格子和と逆格子和の収束の早さを決める．本研究では $G = 1$ とした．

2.3 自由エネルギー評価

与えられた T, p における，固相と液相の単位粒子当たりの Gibbs の自由エネルギーを，それぞれ， $g_s(T, p)$ と $g_l(T, p)$ とする．平衡融点 T_m は $g_s(T_m, p) = g_l(T_m, p)$ の条件より求まる．本研究では λ 積分と呼ばれる熱力学積分法 (Broughton and Gilmer, 1983) を用いて，各相の自由エネルギーを決定する．

2.3.1 固相の自由エネルギー

固相は，自由エネルギーが解析的に計算できる基準系として，調和振動子系を採用する．系のポテンシャルエネルギーをパラメータ λ の関数として，

$$\Phi_s(\lambda) = \lambda \Phi_{LJ} + (1 - \lambda) \frac{K(T, p)}{2} \sum_i u_i^2 \quad (7)$$

と定義する． u_i は i 番目の粒子の格子点からの変位の大きさ， $K(T, p)$ は有効力定数を表し，

$$\begin{aligned} K(T, p) &= \frac{1}{6N} \left\langle \sum_m' \sum_{i,j} \left\{ \frac{d^2 \phi_{LJ}(|\mathbf{r}_{ij}^m|)}{d|\mathbf{r}_{ij}^m|^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{2}{|\mathbf{r}_{ij}^m|} \frac{d\phi_{LJ}(|\mathbf{r}_{ij}^m|)}{d|\mathbf{r}_{ij}^m|} \right\} \right\rangle_{T,p} \\ &= \left\langle \frac{88}{NV^{\frac{14}{3}}} \left\{ \frac{\pi^{\frac{25}{2}}}{\Gamma(7)} \sum_n n^{11} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \Gamma\left(-\frac{11}{2}, \frac{\pi^2 n^2}{G^2}\right) \sum_{i,j} e^{2\pi n \cdot \mathbf{s}_{ij}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_m' \sum_{i,j} \frac{\Gamma(7, |\mathbf{s}_{ij}^m|^2 G^2)}{|\mathbf{s}_{ij}^m|^{14} \Gamma(7)} - \frac{NG^{14}}{\Gamma(8)} \right\} \right\rangle_{T,p} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &- \frac{20}{NV^{\frac{8}{3}}} \left\{ \frac{\pi^{\frac{13}{2}}}{\Gamma(4)} \sum_n n^5 \right. \\ &\quad \left. \times \Gamma\left(-\frac{5}{2}, \frac{\pi^2 n^2}{G^2}\right) \sum_{i,j} e^{2\pi n \cdot \mathbf{s}_{ij}} \right. \\ &\quad \left. + \sum_m' \sum_{i,j} \frac{\Gamma(4, |\mathbf{s}_{ij}^m|^2 G^2)}{|\mathbf{s}_{ij}^m|^8 \Gamma(4)} - \frac{NG^8}{\Gamma(5)} \right\} \right\rangle_{T,p} \quad (8) \end{aligned}$$

によって評価することができる．ここで， $\mathbf{s}_{ij}^m = \mathbf{s}_m + \mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j$ であり， $\mathbf{s}_i = L^{-1} \mathbf{r}_i$ は計算セルの一辺の長さで規格化された i 番目の粒子位置を表す． $\mathbf{s}_m = L^{-1} \mathbf{r}_m$ は計算セルの一辺の長さで規格化された m 番目のイメージセルの原点である． $\langle \cdots \rangle_{T,p}$ は LJ 系の T, p での統計平均を表す．この平均操作は，系をその自由エネルギーが解析的に表現できる調和振動子系に変換するために便宜上行うものである．

ポテンシャルエネルギーが (7) 式で与えられる系の分配関数は，

$$Z_s(T, V; \lambda) = \int_{VN} \frac{d^3N_r}{\Lambda^{3N}} \exp\left(-\frac{\Phi_s(\lambda)}{T}\right) \quad (9)$$

である． $\Lambda = h/\sqrt{2\pi T}$ は de Broglie 熱波長である． h は Planck 定数である．与えられた T, V, λ における Helmholtz の自由エネルギーは，

$$F_s(T, V; \lambda) = -T \ln Z_s(T, V; \lambda) \quad (10)$$

から求めることができる．

LJ 系の Helmholtz の自由エネルギーは，(10) 式において $\lambda = 1$ の場合に相当し， λ 積分によって，

$$\begin{aligned} F_s(T, V; 1) &= F_s(T, V; 0) \\ &\quad + \int_0^1 d\lambda \left\langle \Phi_{LJ} - \frac{K(T, p)}{2} \sum_i u_i^2 \right\rangle_{T,V,\lambda} \quad (11) \end{aligned}$$

と得られる．ここで， $F_s(T, V; 0)$ は基準となる調和振動子系の Helmholtz の自由エネルギーであり，解析的に求めることができ，

$$F_s(T, V; 0) = 3NT \ln \left\{ \frac{h\sqrt{K(T, p)}}{2\pi T} \right\} \quad (12)$$

与えられる．従って，Gibbs の自由エネルギーは (11) 式を Legendre 変換することにより，

$$G_s(T, p) = F_s(T, V; 1) + pV \quad (13)$$

となる．

2.3.2 液相の自由エネルギー

液相側の基準系として，単原子分子理想気体を採用する． λ 積分の際には，この基準系から出発し，一度，参照液体系を経由する．本研究では，粒子間相互作用が，

$$\phi_{\text{ref}}(r) = \begin{cases} \phi_{\text{LJ}}(r) + 1 & (r \leq 2^{\frac{1}{6}}) \\ 0 & (r > 2^{\frac{1}{6}}) \end{cases} \quad (14)$$

与えられる液体系 (Broughton and Gilmer, 1983) を参照液体系に選んだ．系のポテンシャルエネルギーをパラメータ λ の関数とみなして，

$$\Phi_1(\lambda) = \lambda \Phi_{\text{LJ}} + (1 - \lambda) \sum_{i < j} \phi_{\text{ref}}(r_{ij}) \quad (15)$$

と定義する．固相の場合と同様の計算によって，LJ 系の Helmholtz の自由エネルギー $F_1(T, V; 1)$ は，

$$F_1(T, V; 1) = F_1(T, V; 0) + \int_0^1 d\lambda \left\langle \Phi_{\text{LJ}} - \sum_{i < j} \phi_{\text{ref}}(r_{ij}) \right\rangle_{T, V, \lambda} \quad (16)$$

となる．参照液体系の Helmholtz の自由エネルギーは，理想気体の Helmholtz の自由エネルギー $F_{\text{id}}(T, V)$ を基に，

$$F_1(T, V; 0) = F_{\text{id}}(T, V) + N \int_0^{\rho} d\rho' \frac{p_{\text{ref}} - p_{\text{id}}}{\rho'^2} \quad (17)$$

によって計算することができる．ここで， p_{ref} と p_{id} は，それぞれ，参照液体と理想気体の圧力を表す． $F_{\text{id}}(T, V)$ は解析的に，

$$F_{\text{id}}(T, V) = NT \ln \left[\rho \left(\frac{h^2}{2\pi T} \right) e^{-1} \right] \quad (18)$$

と表すことができる．以上のことから，液相の自由エネルギーを，

$$F_1(T, V; 1) = F_{\text{id}}(T, V)$$

$$+ \int_0^1 d\lambda \left\langle \Phi_{\text{LJ}} - \sum_{i < j} \phi_{\text{ref}}(r_{ij}) \right\rangle_{T, V, \lambda} + N \int_0^{\rho} d\rho' \frac{p_{\text{ref}} - p_{\text{id}}}{\rho'^2} \quad (19)$$

によって評価することができる．Gibbs の自由エネルギーは (19) 式を Legendre 変換することにより，

$$G_1(T, p) = F_1(T, V) + pV \quad (20)$$

となる．

2.4 シミュレーション

本研究では，(8)，(11)，及び (19) 式に現れる統計平均の計算を，分子動力学 (MD) 法によるアンサンブルの計算により実現した．自由エネルギーは以下の手順に従って評価した．

1． p を設定し，定温 - 定圧アンサンブルを MD シミュレーションによって発生させ，各相の平衡状態での粒子配置，平均体積を求める．固相については，これらに加えて，有効力定数 $K(T, p)$ を求める．

2．手順 1 で求めた，固相の平衡状態での粒子配置，平均体積，及び $K(T, p)$ をインプットとして，ポテンシャルエネルギーが (7) 式で与えられる系の，定温 - 定積アンサンブルを Langevin 動力学法 (Heermann, 1990) によって発生させる． $\lambda = 1$ から始めて， $d\lambda = 0.05$ の間隔で $\lambda = 0$ まで変化させる．各 λ において，(11) 式の右辺第 2 項の被積分関数を計算する．

3．手順 2 で求めた被積分関数を λ の 5 次の多項式でフィットし，(11) 式の右辺第 2 項の積分を実行する．

4．手順 1 で求めた，液相の平衡状態での粒子配置，平均体積をインプットとして，ポテンシャルエネルギーが (15) 式で与えられる系の，定温 - 定圧アンサンブルを Langevin 動力学法によって発生させる． $\lambda = 1$ から始めて， $d\lambda = 0.05$ の間隔で $\lambda = 0$ まで変化させる．各 λ において，(19) 式の右辺第 2 項の被積分関数を計算する．

5. 手順4の $\lambda = 0$ での平衡状態の粒子配置をインプットとして、ポテンシャルエネルギーが(15)式で与えられる系の、定温 - 定積アンサンブルを Langevin 動力学法によって発生させる。体積を増加させ、各体積での(19)式の右辺第3項の被積分関数を計算する。積分の下限は $\rho = 0$ であるが、体積が無限大の系はシミュレートできないので、実際には、十分小さな密度領域まで計算を行い、それを外挿した。

6. 手順4, 及び5で求めた被積分関数を、それぞれ、 λ の5次の多項式、及び ρ の3次の多項式でフィットする。(19)式の右辺第2項, 第3項の積分を実行する。

7. 固相と液相の自由エネルギーを Gibbs-Helmholtz の関係式(三宅哲, 1993)

$$\frac{G(T_2, p)}{T_2} = \frac{G(T_1, p)}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} dT \frac{H(T, p)}{T^2} \quad (21)$$

を用いて補間する。ここで、 $G(T_1, p)$ と $G(T_2, p)$ は、それぞれ、圧力 p における、温度 T_1 と T_2 での Gibbs の自由エネルギーである。 $H(T, p)$ はエンタルピーである。右辺の積分は等圧条件で行う。

8. 手順1に戻り、設定圧力を変更する。

本研究では、計算セルの形状を一辺の長さ L の立方体とし、粒子の初期配置を面心立方格子点とした。粒子数 $N = 256$ の系に対して、計算機シミュレーションを行い、平衡融点を決定した。以下で述べる、MD法の運動方程式の数値積分には、様々な方法が存在するが(上田顯, 2003)、本研究では精度と安定性が高い Runge-Kutta-Gill 法(藤野清次, 2001)を用いて数値積分した。数値積分における時間の刻み幅 Δt は 0.001 とした。時間の単位は $\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$ である。 m は LJ 粒子の質量である。

2.4.1 定温 - 定圧 MD 法

(8)式の統計平均は、温度と圧力が一定のアンサンブルを発生させて計算した。本研究では、系の圧力は以下で述べる Andersen タイプの圧力浴(Andersen, 1980)と結合させて一定に保ち、温度は速度スケール法(Woodcock, 1971)によって一定に保った。

系のラグランジアン \mathcal{L} を、

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{V^{\frac{2}{3}}}{2} \dot{s}_i^2 + \frac{M}{2} \dot{V}^2 - \Phi_{LJ} - p_{\text{ex}} V \quad (22)$$

とする(Andersen, 1980)。 \dot{V} と M は、それぞれ、体積の速度と体積変化の慣性である。 p_{ex} は外圧である。ここで、 $\{s_i\}$ 、 V に共役な一般化運動量

$$p_i = V^{\frac{2}{3}} \dot{s}_i, \quad (23)$$

$$\Pi = M \dot{V} \quad (24)$$

を導入すると、(22)式はハミルトニアン

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2V^{\frac{2}{3}}} + \frac{\Pi^2}{2M} + \Phi_{LJ} + p_{\text{ex}} V \quad (25)$$

に変換できる。これから、運動方程式は以下のようになれる：

$$\dot{s}_i = \frac{p_i}{V^{\frac{2}{3}}}, \quad (26)$$

$$\dot{p}_i = -V^{\frac{1}{3}} f_i, \quad (27)$$

$$\dot{V} = \frac{\Pi}{M}, \quad (28)$$

$$\dot{\Pi} = \frac{1}{3V} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{V^{\frac{2}{3}}} + \sum_i r_i \cdot f_i \right) - p_{\text{ex}}. \quad (29)$$

ここで、 f_i は i 番目の粒子に働く力であり、

$$\begin{aligned} f_i &= -\frac{\partial \Phi_{LJ}}{\partial \mathbf{r}_i} \\ &= \frac{8}{\Gamma(6)V^{\frac{13}{3}}} \left\{ \sum'_m \sum_j \left(\frac{6\Gamma(6, |s_{ij}^m|^2 G^2)}{|s_{ij}^m|^{14}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{G^{12} e^{-|s_{ij}^m|^2 G^2}}{|s_{ij}^m|^2} \right) s_{ij}^m \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{2^9} \sum_g g g^9 \Gamma\left(-\frac{9}{2}, \frac{g^2}{4G^2}\right) \\
 & \times \sum_j \sin \mathbf{g} \cdot \mathbf{s}_{ij} \left\{ \right. \\
 & - \frac{8}{\Gamma(3)V^{\frac{7}{3}}} \left\{ \sum'_m \sum_j \left(\frac{3\Gamma(3, |\mathbf{s}_{ij}^m|^2 G^2)}{|\mathbf{s}_{ij}^m|^8} \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{G^6 e^{-|\mathbf{s}_{ij}^m|^2 G^2}}{|\mathbf{s}_{ij}^m|^2} \right) \mathbf{s}_{ij}^m \right. \\
 & \left. + \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{2^3} \sum_g g g^3 \Gamma\left(-\frac{3}{2}, \frac{g^2}{4G^2}\right) \right. \\
 & \left. \times \sum_j \sin \mathbf{g} \cdot \mathbf{s}_{ij} \right\} \quad (30)
 \end{aligned}$$

によって与えられる．速度スケージング法によって温度を一定に保ち，これらの方程式を解くと，粒子数 N ，圧力 p ，温度 T が一定の系をシミュレートできることになる．

2.4.2 Langevin 動力学法

(11) 式の右边第 2 項，及び (19) 式の右边第 2，第 3 項の被積分関数は，温度と体積が一定のアンサンブルを発生させて計算した．本研究では，温度と体積が一定のアンサンブルを Langevin 動力学法で発生させた．Langevin 動力学法とは，Newton の運動方程式の力の部分に，ランダムな力 \mathbf{R} と速度に比例する粘性力 $-\gamma \mathbf{v}$ を付け加え，揺動散逸条件を課すことにより，系の温度を一定に保つ方法である (Heermann, 1990)． γ は粘性係数である．運動方程式は，

$$\dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{f}_i(\lambda) + \mathbf{R}_i - \gamma \mathbf{v}_i \quad (31)$$

となる． $\mathbf{f}_i(\lambda)$ は i 番目の粒子に働く力であり，固相の場合は，

$$\mathbf{f}_i(\lambda) = -\frac{\partial \Phi_s(\lambda)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (32)$$

であり，液相の場合は，

$$\mathbf{f}_i(\lambda) = -\frac{\partial \Phi_l(\lambda)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (33)$$

である． γ の選び方は系の緩和時間などの動的な性質に影響するが，平衡状態の性質には影響しない． γ の値は，小さいと緩和時間が長くなり，大きいとオーバーシュートしてしまう． γ の値として 1, 5, 100 を用いた計算から，最も緩和時間が短い $\gamma = 100$ を本研究では選択した．

3 結果

はじめに定温 - 定圧 MD 法を実行し，各相の平衡状態での平均体積，粒子配置を求めた．固相については有効力定数も求めた． $p = 1.0$ における粒子数密度の温度依存性を図 1 に示す． $T \simeq 0.9$ において粒子数密度が不連続に変化しており，平衡融点以上に過熱された準安定固体から液体に転移していることが見て取れる．

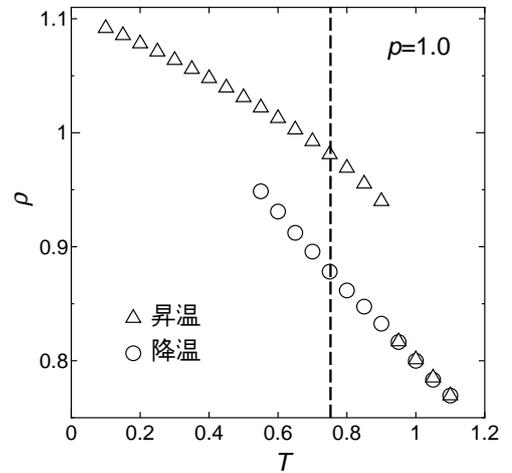


図 1 $p = 1.0$ における密度の温度依存性．粒子数密度 ρ ，温度 T ，及び圧力 p の単位は，それぞれ， σ^{-3} ， ϵ/k_B ，及び ϵ/σ^3 である．三角は昇温過程を，丸は降温過程を，それぞれ表す． ρ に付随する誤差はシンボルの大きさ程度である．誤差はシミュレーションで得られた標準偏差で評価した．破線は，この圧力下における LJ 系の平衡融点の位置を表す．

次に，定温 - 定圧 MD 法で得られた各相の平衡状態の情報をインプットとして，Langevin 動力学法を実行し，(11) 式の右边第 2 項，及び (19)

式の右辺第 2 , 第 3 項の被積分関数を評価した .
 $p = 1.0$ における , (11) 式と (19) 式の右辺第 2 項の被積分関数の λ 依存性を , それぞれ , 図 2 と 3 に示す . 図 4 に (19) 式の右辺第 3 項の密度依存性を示す . 低密度極限において , この被積分関数は TB_2 に漸近する . B_2 は第 2 ビリアル係数であり ,

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left(e^{-\frac{\phi_{LJ}(r)}{T}} \right) \quad (34)$$

から求めることができる (Barker and Monaghan, 1962) . この漸近値は図 4 中に破線で示している .

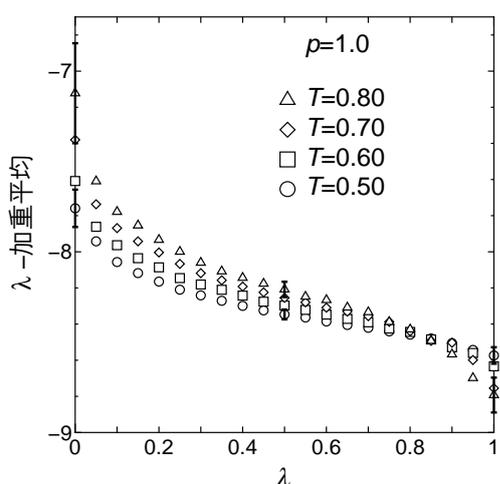


図 2 (11) 式の右辺第 2 項の被積分関数 (λ 加重平均) の λ 依存性 . 熱力学条件は図中に示している . λ 加重平均 , 温度 T , 及び圧力 p の単位は , それぞれ , ϵ , ϵ/k_B , 及び ϵ/σ^3 である . $T = 0.50, 0.80$, $\lambda = 1.0, 0.50, 0.0$ における誤差を代表値として示している . 誤差はシミュレーションで得られた標準偏差を表している . 即ち , 平均量 $\langle X \rangle$ を有する物理量 X の誤差を $\sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}$ として見積もった .

得られた被積分関数を λ の 5 次式で最小自乗フィットし , 解析的に積分することによって自由エネルギーを求めた . (19) 式の右辺第 3 項の被積分関数については , ρ の 3 次式で最小自乗フィットした . $p = 1.0$ における固相と液相の Gibbs の自由エネルギーの温度依存性を図 5 に示す . 自由

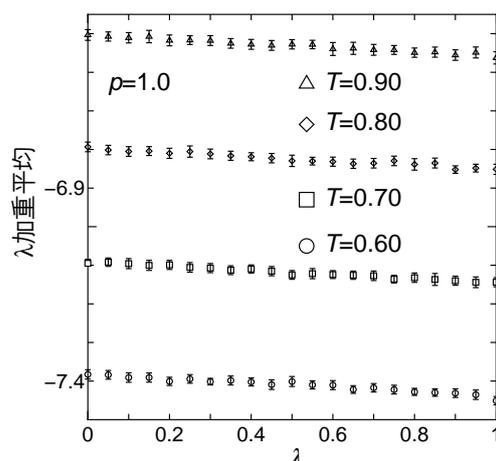


図 3 (19) 式の右辺第 2 項の被積分関数 (λ 加重平均) の λ 依存性 . 熱力学条件は図中に示している . λ 加重平均 , 温度 T , 圧力 p の単位は , それぞれ , ϵ , ϵ/k_B , 及び ϵ/σ^3 である . 誤差はシミュレーションで得られた標準偏差を表している .

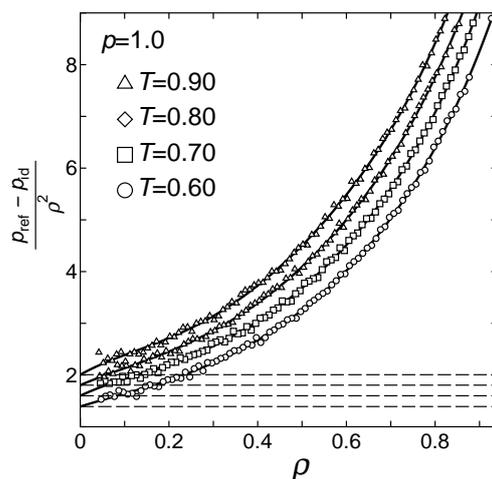


図 4 (19) 式の右辺第 3 項の被積分関数の粒子数密度依存性 . 熱力学条件は図中に示している . 粒子数密度 ρ , 温度 T , 及び圧力 p の単位は , それぞれ , σ^3 , ϵ/k_B , 及び ϵ/σ^3 である . 破線は低密度極限での漸近値 TB_2 を示している .

エネルギーに付随する誤差は，主に (11) 式，及び (19) 式の右辺第 2 項の積分項に起因すると考えられる．そこで，図 2 と 3 に示した，各 λ における被積分関数が統計的に独立であると仮定し，被積分関数に付随する誤差の大きさを積分することによって，自由エネルギーに付随する誤差を評価した． λ 積分によって評価した自由エネルギーの補間には，Gibbs-Helmholtz の関係式を用いた．図 5 中の点線と破線が，それぞれ，固相と液相の自由エネルギーの Gibbs-Helmholtz の関係式による補間の結果である．固相と液相に対して得られた，Gibbs-Helmholtz の関係式の交点として $p = 1.0$ における平衡融点 $T_m = 0.752^{+0.01}_{-0.002}$ を得た．平衡融点に付随する誤差は，自由エネルギーに付随する誤差の温度軸への射影として評価した． λ 積分によって求めた固相と液相の自由エネルギーに不随する誤差の平均値を，それぞれ， Δ_s と Δ_l とすると，平衡融点に不随する誤差は，

$$\Delta T_m^+ = \frac{\Delta_s}{\left| \frac{\partial g_s}{\partial T} \right|_{T_m}}, \quad (35)$$

$$\Delta T_m^- = \frac{\Delta_l}{\left| \frac{\partial g_l}{\partial T} \right|_{T_m}} \quad (36)$$

によって評価した．ここで， g_s と g_l は，それぞれ，固相と液相に対する Gibbs-Helmholtz の関係式である．同様の計算を他の圧力条件でも行い，結果を表 1 にまとめた．

本研究で得られた平衡融点を図 6 中に丸でプロットした．点線は平衡融点を滑らかに結んだものであり，LJ 系の固 - 液相境界線を表す．Agrawal と Kofke(1995) がほぼ等しいシステムサイズの LJ 系に対する平衡融点を求めているので，同図中に三角でプロットしている．但し，彼らは $r_c \simeq 3$ で切断した LJ ポテンシャル関数を用いている．本研究で得られた平衡融点の誤差範囲に入っているが，主値は系統的に低温側にシフトしていることが見て取れる．両者での融点の差は，引力ポテンシャルの取扱い方の有限サイズ効果への現れ方

の差であると考えべきである．有限サイズの影響が無視できる大規模な LJ 系に対する計算から，真の LJ 系の平衡融点が求められるはずである．但し，その場合はポテンシャル関数の求和に対して，例えば，高速多極子展開 (Greengard, 1987) などの高速化技法を実装する必要がある．

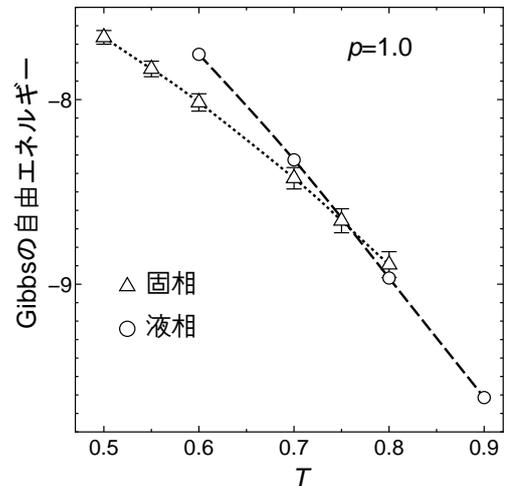


図 5 $p = 1.0$ における，固相 (三角) と液相 (丸) の単位粒子当たりの Gibbs の自由エネルギーの温度依存性．点線と破線は，それぞれ，固相と液相の Gibbs の自由エネルギーを (21) 式で補間したものである．自由エネルギー，温度 T ，及び圧力 p の単位は，それぞれ， ϵ ， ϵ/k_B ，及び ϵ/σ^3 である．

4 おわりに

LJ ポテンシャル関数は物性理論における標準的なポテンシャル関数であるが，この関数を用いる数値計算においては， r_c 以上での関数の寄与が無視されて来た．こうした切断操作が，系の巨視的性質に多大な影響を及ぼすことは十分認識されている．本研究では，拡張 Ewald 法を用いて，数値的に厳密に，無限遠までの引力ポテンシャルの寄与を取り込むことによって，真の有限 LJ 系の性質をあらわにすることを試みた．粒子数 $N = 256$ の系に対して，自由エネルギー評価を行い，平衡融点を求めた．同程度のシステムサイズ

表 1 LJ 系の圧力 p における平衡融点．温度 T と圧力 p の単位は，それぞれ， ϵ/k_B と ϵ/σ^3 である．

p	T_m
0.0001	$0.665^{+0.01}_{-0.002}$
0.0005	$0.678^{+0.01}_{-0.002}$
0.001	$0.680^{+0.01}_{-0.002}$
0.005	$0.684^{+0.01}_{-0.002}$
0.01	$0.689^{+0.01}_{-0.002}$
0.05	$0.680^{+0.01}_{-0.002}$
0.1	$0.687^{+0.01}_{-0.002}$
0.5	$0.719^{+0.02}_{-0.002}$
1.0	$0.752^{+0.01}_{-0.002}$
2.0	$0.839^{+0.02}_{-0.002}$
3.0	$0.900^{+0.02}_{-0.002}$
4.0	$0.975^{+0.02}_{-0.002}$
5.0	$1.047^{+0.02}_{-0.002}$

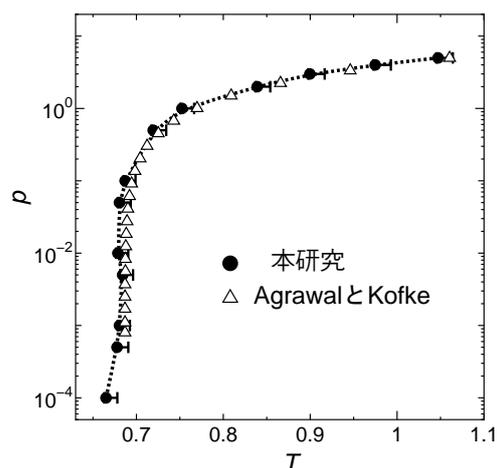


図 6 LJ 系の平衡融点 (丸) を滑らかに結んだものが点線であり，固 - 液相境界線を表す．三角は Agrawal と Kofke が求めた LJ 系の平衡融点である (Agrawal and Kofke, 1995)．但し，Agrawal と Kofke は $r_c \simeq 3$ で切断したポテンシャル関数を用いている．温度 T と圧力 p の単位は，それぞれ， ϵ/k_B と ϵ/σ^3 である．

を用いた場合，本来の LJ 系の平衡融点はポテンシャル関数の切断を用いた場合の融点より高温側に位置するはずである．しかしながら，有限サイズの影響のため，引力ポテンシャルの切断による影響のみを定量的に議論することはできない．したがって，適切な高速化を行い，有限サイズの影響が無視できる，より大規模な系に対して同様な計算を行うことによって，この問題に対する決着がつけられるはずである．

謝辞

本研究の数値計算には，東京大学物性研究所，並びに京都大学基礎物理学研究所のスーパーコンピュータを使用させていただいた．

文献

Agrawal, R. and Kofke, D. A. (1995) Thermodynamic and structural properties of model systems at solid–fluid coexistence. *Mol. Phys.*

85, 43–59.

Ahmed, A. and Sadus, R. J. (2010) Effect of potential truncation and shifts on the solid–liquid phase coexistence of Lennard-Jones fluids. *J. Chem. Phys.* **133**, 124515.

Andersen, H. C. (1980) Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.* **72**, 2384–2393.

Barker, J. A. and Henderson, D. (1967) Perturbation theory and equation of state for fluids. II. a successful theory of liquids. *J. Chem. Phys.* **47**, 4714–4721.

Barker, J. A. and Monaghan, J. J. (1962) Fourth virial coefficients for the 12-6 potential. *J. Chem. Phys.* **36**, 2564–2571.

Broughton, J. Q. and Gilmer, G. H. (1983) Molecular dynamics investigation of the crystal–fluid interface. I. bulk properties. *J. Chem. Phys.* **79**, 5095–5104.

Fuchizaki, K. (1994) Towards generalization of Ewald sum. *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 4051–4059.

Greengard, L. (1987) *The Rapid Evaluation of Potential Fields in Particle Systems*. PhD thesis, MIT, Cambridge, MA.

Hansen, J. -P. and McDonald, I. R. (1990) *Theory of Simple Liquids*, Elsevier Science, 6.

Heermann, D. W. (1990) シミュレーション物理学, シュプリンガー・フェアラーク東京, 翻訳: 小沢哲, 篠嶋受. 61–68.

Mastny, E. A. and de Pablo, J. J. (2007) Melting line of the Lennard-Jones system, infinite size, and full potential. *J. Chem. Phys.* **127**, 104504.

Michels, A., Wijker, H. and Wijker, H. (1949) Isotherms of argon between 0 °C and 150 °C and pressures up to 2900 atmospheres. *Physica.* **15**, 627–633.

Toxvaerd, S. and Dyre, J. C. (2011) Communication: Shifted forces in molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **134**, 081102.

Weeks, J. D., Chandler, D. and Andersen, H. C. (1971) Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.* **54**, 5237–5247.

Woodcock, L. V. (1971) Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts. *Chem. Phys. Lett.* **10**, 275–261.

Zwanzig, R. W. (1954) High-Temperature equation of state by a perturbation method. I. nonpolar gases. *J. Chem. Phys.* **22**, 1420–1426.

上田顯. (2003) 分子シミュレーション: 古典系から量子系手法まで, 裳華房, 第3章.

藤野清次. (2001) 数値計算の基礎: 数値解法を中心に, サイエンス社, 104–105.

三宅哲. (1993) 熱力学, 裳華房, 93.