

# 剛体球系の自己拡散係数

秋野 洋佑

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻

片岡 洋右

法政大学工学部物質化学科

剛体球系は、単純物質の液体状態の理想モデルである。本研究では、剛体球ポテンシャルでの分子動力学法 (MD 法) シミュレーションを行い、その熱力学特性 (プロパティ) を調べた。また剛体球系において、粒子が系の中で拡散していく度合いを表す比例係数である自己拡散係数を、平均 2 乗変位及び速度自己相関関数から計算する 2 種類の方法で求め、それらの違いや妥当性について検討した。

## 1. はじめに～剛体球系の由来<sup>[1]</sup>

気体では理想気体、固体ではデバイ (P. Debye) モデルのように調振動する固体が普遍性ある基準モデルとして用いられ、現実の気体、固体がそれからどうずれるかが論じられる。では液体の場合はどうであろうか。ファン・デル・ワールス (Van der Waals) は 1873 年、気体と液体の両方を記述する状態方程式として、

$$\left(P + \frac{Na}{V^2}\right)(V - Nb) = RT \quad (1)$$

を提唱した。 $P$  は圧力、 $V$  は体積、 $N$  は分子数、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $a$  および  $b$  はファンデルワールス係数である。(1) 式は理想気体の状態方程式  $PV=RT$  に分子の大きさの効果 ( $Nb$ ) と分子間の引力の効果 ( $Na/V^2$ ) を取り入れたものであった。(1) 式を

$$P = \frac{RT}{V - Nb} - \frac{Na}{V^2} \quad (2)$$

と変形すると、第 1 項は分子の大きさによる斥力からの圧力、第 2 項は引力による凝集圧力を表す。温度  $T$  を一定に保つと  $P$ - $V$  図に  $S$  字形が表われるが (図 1)、それは引力項の存在による。 $S$  字形はある温度 (臨界温度)  $T_c$  より低い温度で現われ、 $T_c$  以下で初めて気体と液体との共存状態が現われる。こうして、気体が液体化するのは分子間に働く引力によること、そのためには臨界温度以下に冷やさなければならないことが明らかになった。こうして低温を実現する技術の発達とともに、1894 年にアルゴン、1898 年にはネオン、クリプトン、キセノンが大気中から発見され、1908 年にはヘリウムが液化された。

一方斥力項は、結晶の融解、液体の凝固、すなわち分子が規則的に並んで運動する状態と、ランダムに運動する状態との間で相転移が起こる原因となる。斥力ポテンシャルを理想化した剛体球系は密度が高くなるとその流動状態は不安定になり、球が規則的に並んだ結晶状態のほうが安定ではないか、カークウッド (J. G. Kirkwood) はこのように考えた。それから約 20 年後この考えの正しかったことが計算機実験によってはっきりした。そしてアルゴンのような構造の単純な物質の液体状態は、剛体球系を理想モデルとし、これに引力の補正をするという考え方が生まれた。ソフトコア系はこの考えの延長線上にあるモデルであって、斥力のかたさを表すパラメータ  $n$  を適当にとることによって注目する物質の液体状態、融解・凝固の特徴を調べるのに役立つ。

剛体球系はこのようなミクロな原子分子のモデルにとどまらず、マクロな粒子の集合体にも用いられる。

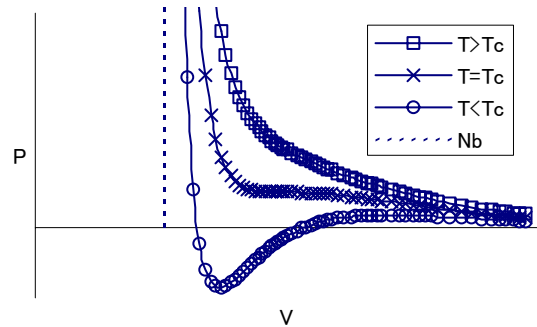


図 1. Van der Waals の状態方程式

## 2. 剛体球系の分子動力学法

### 2.1 剛体球ポテンシャル

剛体球のポテンシャル関数の概形を図 2 に示す。距離を  $r$  として、式に表すと、以下ようになる。

$$u(r) = \begin{cases} \infty & (r \leq \sigma) \\ 0 & (r > \sigma) \end{cases} \quad (3)$$

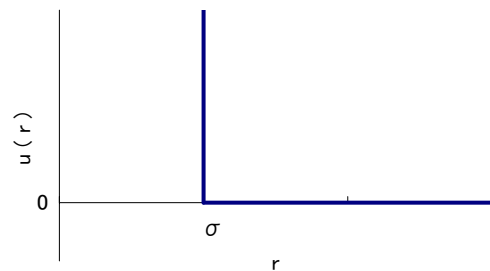


図 2. 剛体球ポテンシャル

### 2.2 剛体球衝突の力学<sup>[1]</sup>

$N$  個の剛体球の体積  $V$  の箱の中での運動を想像すると、球は次々と弾性衝突をし、1 つの衝突から次の衝突までは直線運動をする。このような弾性衝突は同時刻にはただ 1

対の球が起こすだけと考えてよい。そこでコンピュータではどの球とどの球がいつ衝突し、各速度はどう変化するかを衝突の起こる時間の順序に従って追跡していく。

直径  $\sigma$  の球 1 と 2 の弾性衝突の力学を考える (図 3 参照)。衝突前後の速度を  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_2'$  とすると、質量が同じなのでエネルギーと運動量の保存は

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{v}_1'^2 + \mathbf{v}_2'^2 &= \mathbf{v}_1^2 + \mathbf{v}_2^2 \\ \mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_2' &= \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

で与えられる。速度変化  $\Delta\mathbf{v}_1, \Delta\mathbf{v}_2$  は

$$\Delta\mathbf{v}_1 \equiv \mathbf{v}_1' - \mathbf{v}_1 = -(\mathbf{v}_2' - \mathbf{v}_2) = -\Delta\mathbf{v}_2 \quad (5)$$

である。 $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  とおくと、 $\mathbf{r}_{12} / |\mathbf{r}_{12}|$  は球 2 の中心から 1 の中心へ向かう単位ベクトルである。以下では、とくに 2 球が衝突した瞬間の相対座標を  $\mathbf{r}_{12}$  とし、球の速度を  $\mathbf{r}_{12}$  に平行なベクトル ( $\mathbf{v}_{\parallel}$ ) と垂直なベクトル ( $\mathbf{v}_{\perp}$ ) に分けると、平行なベクトルは衝突の前後で入れ替わり、垂直なベクトルは不変のままである。

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{v}_{2\parallel}' &= \mathbf{v}_{1\parallel}, & \mathbf{v}_{1\parallel}' &= \mathbf{v}_{2\parallel} \\ \mathbf{v}_{2\perp}' &= \mathbf{v}_{2\perp}, & \mathbf{v}_{1\perp}' &= \mathbf{v}_{1\perp} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ゆえに

$$\Delta\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_1' - \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_{1\parallel}' - \mathbf{v}_{1\parallel} = \mathbf{v}_{2\parallel} - \mathbf{v}_{1\parallel} \quad (7)$$

この右辺のベクトルの大きさは  $(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{r}_{12} / |\mathbf{r}_{12}|$  に等しいので、

$$\Delta\mathbf{v}_1 = (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \frac{\mathbf{r}_{12}}{|\mathbf{r}_{12}|} \frac{\mathbf{r}_{12}}{|\mathbf{r}_{12}|} \quad (8)$$

となる。2 球が衝突した瞬間には  $|\mathbf{r}_{12}| = \sigma$  だから、

$$b_{12} = (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{r}_{12} \quad (9)$$

とおくと、

$$\Delta\mathbf{v}_1 = -\frac{b_{12}}{\sigma^2} \mathbf{r}_{12} = -\Delta\mathbf{v}_2 \quad (10)$$

ただし実際に衝突が起こるのは  $b_{12} < 0$  のときである。衝突後の 2 球の速度は、

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{v}_1' &= \mathbf{v}_1 + \Delta\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_1 - \frac{b_{12}}{\sigma^2} \mathbf{r}_{12} \\ \mathbf{v}_2' &= \mathbf{v}_2 + \Delta\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_2 - \frac{b_{12}}{\sigma^2} \mathbf{r}_{12} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

で与えられる。

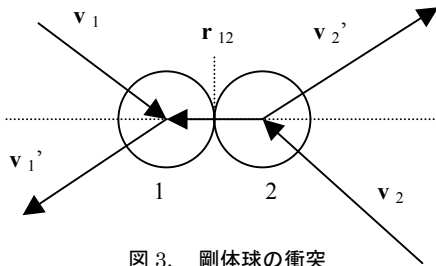


図 3. 剛体球の衝突

### 2.3 単位系<sup>[2]</sup>

MD 法のプログラムは、慣例的に単位系が無次元量となるよう書かれる。基本の次元は質量、長さ、エネルギーおよび時間である。純物質については、質量の単位は 1 つの球体のそれとする。これにより、質量はプログラム上に現われなくなる。

長さの単位は、球の直径  $\sigma$ 、あるいは立方体セルの 1 辺の長さ  $\text{side}$  を使用する。理論的研究においては、 $\sigma$  を使用するのが理解しやすく、ここでもそれに従う。しかし、計算する上では、 $\text{side}$  を使用する利点があるため、プログラムでは  $\text{side}$  を使用する。 $\sigma$  を単位とするとき、数密度  $\rho = N/V$  は  $\rho^* = N\sigma^3/V$  になる。 $\rho$  の他に、packing fraction (比質量偏差)  $\eta$  (セルの体積  $V$  と  $N$  個の球の体積  $V_{\text{spheres}}$  の体積比) により密度を測定できる。

$$\eta = \frac{V_{\text{spheres}}}{V} = \frac{N\sigma^3\pi}{6V} = \frac{\pi\rho^*}{6} \quad (12)$$

剛体球ポテンシャル (式 (3)) は 0 または無限大であるので、エネルギーの自然な単位は現われない。したがって、慣例的にエネルギーの単位として熱のエネルギー  $kT$  を使用する。これにより、すべての範囲の等温線が、等しく規格化され、まとめられる。また、規格化された全エネルギーは常に、

$$\frac{\langle E \rangle}{NkT} = \frac{3}{2} \quad (13)$$

ここで、 $E$  は全エネルギーおよび運動エネルギーの両方の場合である。 $k$  はボルツマン定数である。また、規格化された時刻は

$t^* = t \left[ \frac{\sigma(m/kT)^{1/2}}{\sigma} \right]$ 、速度は  $v^* = v(m/kT)^{1/2}$  である。したがって、速度変化は、プロパティの結果に影響しない。例えば、速度がすべて 2 倍になる場合、時間の単位は半分になり、衝突間の時刻は変わらない。従って、全エネルギーは式 (13) に従い、他の規格化されたプロパティの値は不変である。ただ 1 つの規格化された等温線を持つため、もう 1 つの規格化された変数、packing fraction に値を入れることで、熱力学の状態が決まる。

### 2.4 シミュレーション・アルゴリズム<sup>[2]</sup>

剛体球のアルゴリズムはいくつか使用されてきたが、Alder と Wainwright によって考案され、Erpenbeck と Wood によって議論された、最も単純なものの中の 1 つが原型である。

ここではアルゴリズムを (a) 初期化、(b) 平衡計算および (c) 統計計算に 3 分割する。

(a) 初期化：初期化は熱力学の状態を確立し、球に初期位置および初速度を与える。初期条件を決めた後、衝突時刻の作表をする。

1. 球の数  $N$  および packing fraction  $\eta$  を指定する。
2. 立方体基本セルの体積  $V/\sigma^3 = (N\pi/6\eta)$  を計算して、立方体の 1 辺の長さを長さの単位とする (すなわち  $\text{side}=1$ )。次に、これらの単位で、球の直径  $\sigma = (N\pi/6\eta)^{-1/3}$  を計算する。
3. 初期位置  $\mathbf{r}_i(0)$  ( $i=1, \dots, N$ ) を割り当てる。通常、初期位置は面心立方 (fcc) 格子の上に置く。
4. 初速度  $\mathbf{v}_i(0)$  ( $i=1, \dots, N$ ) を、一様乱数分布から割り当てる。その後、線形運動量の合計が 0 になるように評価する。
5. 球の  $1/2N(N-1)$  ペア各々について式 (14) を解くことにより、衝突時刻の作表をする。

$$t_c = t_0 + \frac{(-\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}) \pm \sqrt{(\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12})^2 - v_{12}^2 (r_{12}^2 - \sigma^2)}}{v_{12}^2} \quad (14)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{12} \equiv \mathbf{r}_1(t_0) - \mathbf{r}_2(t_0)$ 、 $\mathbf{v}_{12} \equiv \mathbf{v}_1(t_0) - \mathbf{v}_2(t_0)$   
この表は、どの球がいつ衝突するかということをあらかじめ決めて保持することで、計算の節約をする目的がある。以上で初期化過程が完了する。

(b) 平衡計算：平衡プロパティの時間平均は初期条件に依存しない。つまり、平衡計算では、初期条件がどのように準備されたかを系が「忘れる」ために十分な時間の動力学を展開する。

6. 系が初期条件から緩和されるために、指定した衝突回数、シミュレーションのステップ 7~11 を実行する。この平衡計算の期間は、位置および運動量空間でオーダーを測定するパラメータを観測することで決定される。

(c) 統計計算：平衡計算の後、プログラムは統計計算に入る。プロパティが計算される平衡位相空間軌道を生成するシミュレーション・ループの主要部である。

7. 衝突時刻の表から、次の衝突まで期間  $\Delta t$  を決定して、次に衝突する球  $i$  および  $j$  を認識する。
8. 球の現在の位置  $\mathbf{r}_k(t_0)$  から、時間  $\Delta t$  だけすべての球を動かす。
9.  $\Delta t$  の間に基本セルから離れる任意の球に周期境界条件を適用する。
10. 式 (11) から  $i$  と  $j$  の衝突後速度を得る。
11.  $i$ ,  $j$  および  $i$  と  $j$  が衝突していないときに  $i$  または  $j$  と衝突していた任意の他の球について、2 次方程式 (14) を適用することにより、衝突時刻の表への新しいエントリを計算する。
12. 平衡プロパティへの寄与を計算する。
13. 指定した衝突回数、ステップ 7~12 を繰り返す。

## 2.5 圧力<sup>[2]</sup>

統計力学では、圧力の表現は通常、古典力学のビリアル定理から得る。しかしながら、周期境界によって閉じられた系では、ビリアル定理から得ることの妥当性に疑問をもつ。この不確実性は運動論から圧力を得ることにより回避できる。これらは、同じ形の状態方程式を立てられる。

$$Z \equiv \frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{1}{3NkT} \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle \quad (15)$$

ここで、 $Z$  は、温度  $T$ 、体積  $V$  を持つ  $N$  粒子系の圧縮率因子である。また、 $\mathbf{F}_{ij}$  は原子  $i$  と  $j$  との間に働く力、 $\mathbf{r}_{ij}$  は  $i$  と  $j$  とのベクトル距離である。また、カギかっちは時間平均を表わす。この時間平均量がビリアルである。

ここで、ニュートン第 2 法則から、

$$\mathbf{F}_{ij} \approx m \frac{\Delta \mathbf{v}_{ij}}{\Delta t} \quad (16)$$

$\Delta \mathbf{v}_{ij}$  は衝突による速度変化、 $\Delta t$  は衝突時間間隔である。また、運動エネルギー  $E_k$  は、以下のように表される。

$$E_k = \frac{3}{2} NkT \quad (17)$$

さらに、剛体球系では衝突時に限って力が働くことを考えると、 $\mathbf{r}_{ij} = \sigma$  と書き換えられる。衝突回数を  $N_c$ 、衝突時間間隔を  $t_c$  とすると、ある期間  $t$  において、式 (15) は、以下のように書き換えることができる。

$$Z = 1 + \frac{m\sigma}{2E_k t} \sum_{c=1}^{N_c} \left| \Delta \mathbf{v}_{ij}(t_c) \right| \quad (18)$$

シミュレーションではこのような形で、ビリアル  $Z-1$  を計算し、圧力を得ることができる。

## 3. 自己拡散係数<sup>[2],[3]</sup>

### 3.1 自己拡散係数の概要

1 成分系を考える。この系で時刻  $t_0$  に位置  $\mathbf{r}(t_0)$  にいた粒子が、拡散しながら時間  $t$  後に  $\mathbf{r}(t_0+t)$  に達したとする。時間  $t$  の間にもとの位置からどれだけ移動したか、その目安の量として移動した距離、つまり変位の 2 乗  $(\mathbf{r}(t_0+t) - \mathbf{r}(t_0))^2$  を用いる。これを時間  $t_0$  について平均したものを平均 2 乗変位という。

$$\left\langle |\mathbf{r}(t_0+t) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \right\rangle \equiv \left\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \right\rangle \quad (19)$$

系が熱平衡状態にあれば、この平均量は時間  $t_0$  に依存しないはずである。このため右辺では、 $t_0=0$  とおいている。 $t$  が小さいときには、 $\mathbf{r}(t_0+t) - \mathbf{r}(t_0) \approx \mathbf{v}(t_0) \cdot t$  であるから、

$$\left\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \right\rangle \approx \left\langle \mathbf{v}^2(0) \right\rangle t^2 = \frac{3kT}{m} t^2 \quad (20)$$

となり、時間  $t$  の 2 乗に比例して増加する。ここで、 $\left\langle (m/2)\mathbf{v}^2 \right\rangle = (3/2)kT$  を用いた。しかし  $t$  が大きくなると、

$$\left\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \right\rangle \approx 6Dt \quad (21)$$

と表されることがわかっている。この比例定数  $D$  を自己拡散係数と呼ぶ。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \right\rangle \quad (22)$$

### 3.2 速度自己相関関数

速度自己相関関数は粒子の平均 2 乗変位と密接に関係した量であって、次のように定義される。時刻  $t_0$  に速度  $\mathbf{v}(t_0)$  の粒子が時刻  $t_0+t$  には速度  $\mathbf{v}(t_0+t)$  になったとすると、時間  $t$  だけ隔たった速度ベクトルの内積の平均

$$\left\langle \mathbf{v}(t_0+t) \cdot \mathbf{v}(t_0) \right\rangle \quad (23)$$

を  $t$  の関数と見て、速度自己相関関数と呼ぶ。系が熱平衡状態にあれば、時間  $t_0$  に依存しない。つまり時間の原点を移動させてもよいから、2 つの時刻  $t'$  と  $t''$  に対して、

$$\left\langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \right\rangle = \left\langle \mathbf{v}(t' - t'') \cdot \mathbf{v}(0) \right\rangle = \left\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t' - t'') \right\rangle \quad (24)$$

が成立する。さらに  $t' - t'' = t$  とおけば、

$$\left\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \right\rangle = \left\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(-t) \right\rangle \quad (25)$$

が成立する。すなわち熱平衡状態では、時間の向きを逆転させても速度自己相関関数は変わらず、時間  $t$  の偶関数である。

速度自己相関関数は、 $t$  が小さい場合は  $\mathbf{v}(t_0+t)$  は  $\mathbf{v}(t_0)$  とあまり変わらないから、

$$\left\langle \mathbf{v}(t_0+t) \cdot \mathbf{v}(t_0) \right\rangle \equiv \left\langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \mathbf{v}(t_0) \right\rangle = 3kT/m \text{ が成り立つ。}$$

時間  $t$  が経過していくと、粒子は熱運動のため、時刻  $t_0$  に速度  $\mathbf{v}(t_0)$  を持っていた記憶が薄れていき、 $t$  が大きくなると  $\mathbf{v}(t_0+t)$  は  $\mathbf{v}(t_0)$  とは関係のない値をとるようになる。従って十分時間が経過すると、

$$\left\langle \mathbf{v}(t_0+t) \cdot \mathbf{v}(t_0) \right\rangle \equiv \left\langle \mathbf{v}(t_0+t) \right\rangle \cdot \left\langle \mathbf{v}(t_0) \right\rangle \quad (26)$$

すなわち、内積の平均は平均の内積になる。速度の各成

分の平均は 0 であるから、

$$\langle \mathbf{v}(t_0 + t) \cdot \mathbf{v}(t_0) \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0 \quad (27)$$

が成り立つ。

中間の時刻での速度自己相関関数は、粒子の速度変化の平均的特徴を表し、粒子間に働く力によって異なったふるまいを示し、密度、温度によっても変化する。

速度自己相関関数と自己拡散係数との間には次の関係が成立する。

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt \quad (28)$$

これより、速度自己相関関数を積分すると、自己拡散係数が求まる。

### 3.3 自己拡散係数の求め方

自己拡散係数  $D$  は 2 通りの方法で求められる。1 つは平均 2 乗変位を用いる方法である。まず平均 2 乗変位  $\langle R^2(t) \rangle$  を、

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{i=0}^{N_s-1} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t + t_0 + i\Delta\tau) - \mathbf{r}_i(t_0 + i\Delta\tau)]^2 \quad (29)$$

によって、 $t$  を変えながら求める。 $\langle R^2(t) \rangle$  は  $t$  の関数として  $t$  が小さいところでは  $t^2$  に比例し、大きいところでは  $t$  の 1 次式  $6Dt + \text{常数}$  の形をとる。 $t$  を横軸にして  $\langle R^2(t) \rangle$  のグラフを描き、直線部分の勾配から  $D$  を求める。また統計誤差を小さくするように  $D$  を定めるには、 $\langle R^2(t) \rangle$  の直線部分の関数形を  $at + b$  とおき、最小 2 乗法を用いて  $a$  と  $b$  を定める。拡散係数は  $D = a/6$  で与えられる。

もう 1 つの方法は速度自己相関関数を積分するもので、式 (4.39) の積分の上限を有限の値  $t_c$  とし、

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{t_c} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt \quad (30)$$

$$\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \equiv \frac{1}{N_s} \sum_{i=0}^{N_s-1} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\mathbf{v}_i(t + t_0 + i\Delta\tau) - \mathbf{v}_i(t_0 + i\Delta\tau)]^2 \quad (31)$$

から求める。 $t_c$  を定めるには、速度自己相関関数のグラフを描き、その値が十分 0 に収束した時間を選んで  $t_c$  とする。高密度液体のように速度自己相関関数に振動的ふるまいがある場合には、サンプル数が少ないといつまでも収束せず、 $t_c$  のとり方が直接積分値に効いて誤差を与える。

## 4. シミュレーション

### 4.1 計算条件

本シミュレーションは、以下のような条件で行った。

- ・ 粒子数： $N=108$
- ・ 衝突回数（ステップ数）：
  - $\eta < 0.1$  のとき 10000
  - $\eta \geq 0.1$  のとき 1000000
- ・ 初速度の乱数範囲： $[-1;+1]$  および  $[-1.5;+1.5]$

### 4.2 圧力

図 4 は、密度に対する圧力をプロットしたものである。与えた初速度の範囲が異なる 2 種類の結果をプロットしているが、圧力は速度の違いによる影響を受けていないことがわかる。2.3 節で述べたことが正しいことが理解で

きる。

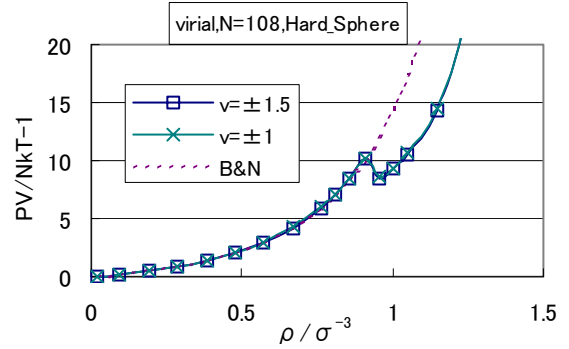


図 4. 密度に対する圧力  $PV/NkT-1$

図 4 の点線は、Boublik と Nezbeda による、流体相の理論値<sup>2)</sup>であり、以下の式で表される。

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - b_1\eta^3 - b_2\eta^4 - b_3\eta^5}{(1 - \eta)^3} \quad (32)$$

ここで、 $b_1=0.764314$ 、 $b_2=0.151532$ 、 $b_3=0.654551$  である。シミュレーション結果は、およそ  $\rho/\sigma^{-3}=0.9$  以下ではよく一致している。 $\rho/\sigma^{-3}=0.9$  付近で圧力が一旦下がっているのは、相転移が起こっているためと考えられる。Hoover と Ree によると、 $0.494 < \eta < 0.545$  ( $0.943 < \rho/\sigma^{-3} < 1.041$ ) において流体と固体の共存状態になり、この範囲で圧力は一定となる<sup>2)</sup>。シミュレーション結果は、流体相から固体相への相転移はよく表しているとみなせるが、 $0.943 < \rho/\sigma^{-3} < 1.041$  の範囲で圧力は一定になっていない。これは、粒子数が  $N=108$  と少ないためであると考えられる。

### 4.3 並進オーダーパラメータ

並進オーダーパラメータは、粒子が fcc 格子配置からどれだけ崩れたか、すなわち格子状態からの溶解の度合いを調べるためのもので<sup>2)</sup>、流体相が平衡に達する様子を観測できる他、流体と固体の判別も可能である。完全な fcc 格子の場合はオーダーパラメータは 1、格子が崩れると 0 に近づく。特に、およそ  $\pm\sqrt{N}/N$  の範囲内で値が振動するようになったとき、流体相が平衡に達したとみなす。

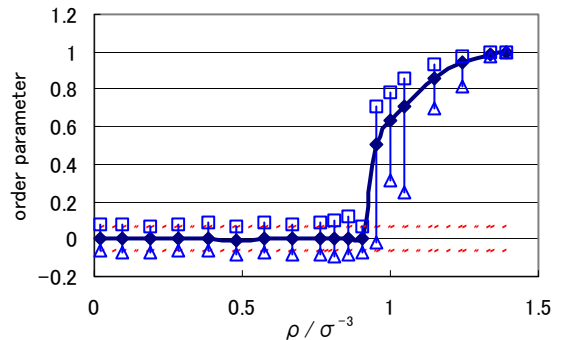


図 5. 密度に対するオーダーパラメータ

図 5 は各密度でのオーダーパラメータの平均値（太線）および振動の幅を表す。 $\rho/\sigma^{-3}=0.9$  以下では、平均値は

ほぼ 0、振動の幅も  $\pm\sqrt{N}/N$  (点線) にほぼ収まっている一方、 $\rho/\sigma^{-3}=0.95$  以上になると、平均値は 0 から離れる。高密度では値が 1 に近い、つまり fcc 格子が崩れていないことから、固体相であるとみなせる。 $\rho/\sigma^{-3}=1.0$  付近では、振動が大きくなっている。これは、流体相と固体相の共存状態であると考えられる。

#### 4.4 2体相関関数

2体相関関数  $g_{ij}(r)$  は、ある原子種  $i$  に着目したときにそこから距離  $r$  だけ離れた場所における原子種  $j$  の単位体積あたりの (原子種  $i$  の原子についての) 平均原子数を、平均密度  $N/V$  を単位として表している。

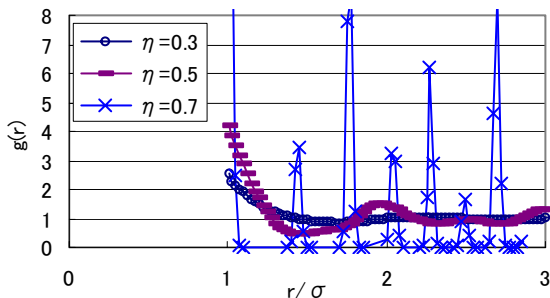


図 6. 2体相関関数

図 6 より、低密度ではどの距離でもほぼ一定 (流体的な特徴)、高密度でははっきりとしたピークを持つ (固体的な特徴) ことがわかる。 $\eta=0.5$  ( $\rho/\sigma^{-3}=0.955$ ) では、若干のピークがあることから、流体相と固体相の共存状態になっていると考えることができる。

#### 4.5 自己拡散係数

平均 2 乗変位 (msd) および速度自己相関関数 (vacf) から求めた自己拡散係数を、密度に対してプロットしたものを図 7 に示す。

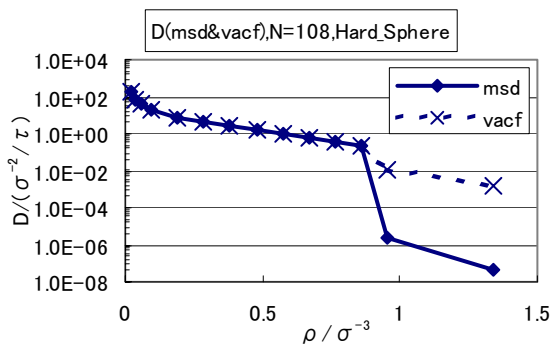


図 7. 密度に対する自己拡散係数

図 7 より、特に平均 2 乗変位から求めた自己拡散係数が、 $\rho/\sigma^{-3}=0.9$  付近で急激に小さくなっていることがわかる。これは、流体相から固体相への相転移が起きていると考えられ、圧力における結果と一致する。

一方固体相において、速度自己相関関数から求めた自己拡散係数は、あまり小さくなっていない。固体相においては、拡散はほとんどないはずであり、自己拡散係数のオーダーはより低い方が正確であると考えられる。し

たがって、固体相の自己拡散係数を計算する場合は、平均 2 乗変位から求めたほうがよいと思われる。

次に、自己拡散係数の、特に流体相におけるの妥当性を考える。ここでは、レナード・ジョーンズポテンシャルの液体モデル<sup>[4]</sup>との比較をする。レナード・ジョーンズポテンシャルとは、以下のようなポテンシャル関数である。

$$\phi(r) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (33)$$

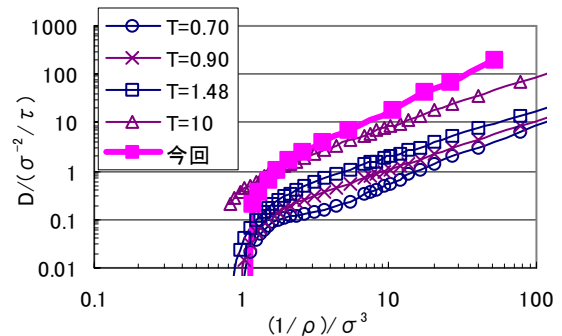


図 8. 自己拡散係数の  
レナード・ジョーンズ液体との比較

図 8 より、剛体球の流体相における自己拡散係数は、レナード・ジョーンズ液体の自己拡散係数と似た傾向を持っているとみなすことができる。

#### 5. 結言

本研究では、剛体球系の分子動力学法シミュレーションを行い、特性を調べた。その結果、圧力や並進オーダーパラメータ、2体相関関数によって、相の状態や相転移をよく表せることがわかった。

また、剛体球系の自己拡散係数を、平均 2 乗変位および速度自己相関関数から求め、それらについて検討した。流体相では 2 つの方法とも有効で、固体相では平均 2 乗変位から求めた方がよりよいことがわかった。また、流体相の自己拡散係数をレナード・ジョーンズ液体のそれと比較し、似た傾向を持っていることから、これらの値が妥当であると判断できた。

#### 参考文献

- [1] 上田 顯, “コンピュータシミュレーション”, 朝倉書店, 1990
- [2] J.M.Haile, “MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION”, Wiley-Interscience, 1997
- [3] 片岡 洋右, “分子動力学法とモンテカルロ法”, 講談社サイエンティフィック, 1994
- [4] Yosuke Kataoka, Minoru Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 152-159, 1995

**キーワード.**

剛体球、分子動力学法、ポテンシャル関数、自己拡散係数、圧力、並進オーダーパラメータ

.....

**Summary.**

## Self Diffusion Coefficient of Hard Sphere System

Yosuke Akino

Division of Engineering, Graduate School, Hosei University

Yosuke Kataoka

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

The hard sphere system is idealized model of liquid state of the simple substance. In this study, we carried out molecular dynamics (MD) simulation in the hard sphere potential, and examined thermodynamic properties. And, we obtained self diffusion coefficient both from mean square displacement and velocity auto correlation function, and then, examined those differences and validity.

**Keywords.**

Hard Sphere, Molecular Dynamics, Potential Function, Self Diffusion Coefficient, Pressure, Translational Order Parameter