

Title	soft-core modelの計算機実験：拡散係数について(融解現象とその周辺(第2回),基研短期研究会報告)
Author(s)	樋渡, 保秋; 小川, 泰; 荻田, 直史; 松田, 博嗣; 上田, 顕
Citation	物性研究 (1974), 21(5): H37-H40
Issue Date	1974-02-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/88722
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

soft-core model の計算機実験

— 拡散係数について —

樋渡保秋(金沢大理), 小川 泰(京大理)
 荻田直史(理 研), 松田博嗣(九大理)
 上田 颯(京大工)

対ポテンシャル $\phi(r) = \epsilon(\sigma/r)^n$ ($\epsilon > 0, \sigma > 0, n > 3$) をもつ soft-core system と種々の物質の熱力学的性質を比較することにより, Hiwatari と Matuda は n の相違によって, いくつかの物質の特徴を分類できることを示した。すなわち不活性気体: $n = 12 \sim 14$, アルカリ金属 $n = 4 \sim 5$, アルカリ土類: $n = 7 \sim 8$

この結果が運動学的量についても成立するものか, これを調べる目的で, われわれの soft-core model ($n = 12$) の計算機で求めた拡散係数を, hard-core model ($n = \infty$) との対比のもとに potential の softness に注目しながら実験と比較する。

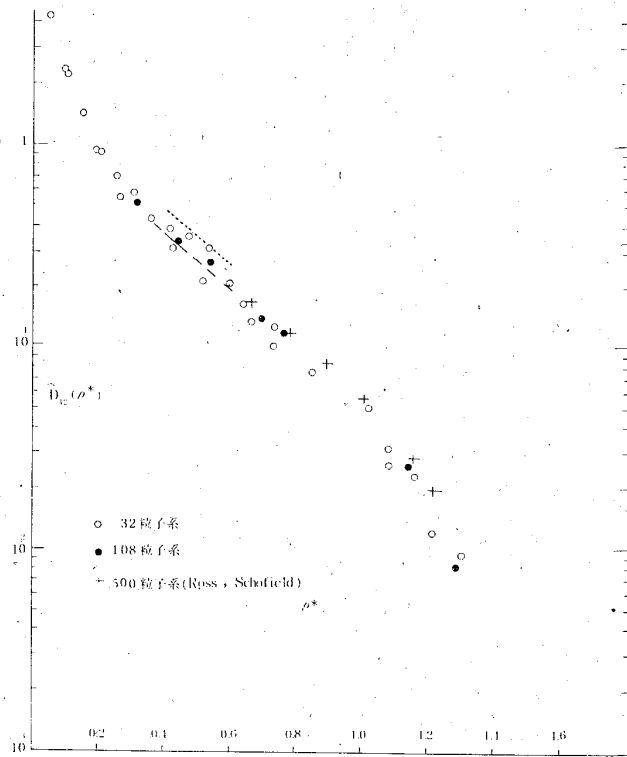
前記ポテンシャルをもつ系は scaling property を有し, 拡散係数 D_n を

$$D_n = \sigma \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{1/n} \times \tilde{D}_n(\rho^*) \quad (1)$$

とおくと, $\tilde{D}_n(\rho^*)$ は $\rho^* = \rho(\epsilon/kT)^{3/n}$, ($\rho = N\sigma^3/v$) のみの関数となる。ここに m は粒子の質量, ポテンシャルに含まれるパラメタ ϵ , σ はつねに $\sigma\epsilon^{1/n}$ の組合せ

で式中に現われる。計算機実験は $\tilde{D}_n(\rho^*)$ および ρ^* および n 依存性を調べるのが目的となる。

われわれの結果は図1に示す。 $\rho^* = 0.3 \sim 0.8$ の範囲の 108 粒子系の結果は研究会



樋渡保秋, 小川 泰, 田直史, 松田博嗣, 上田 顕

後追加されている。破線は Ross, Schofield (J. Phys. C 4 (1971), L 306) の結果を低密度へ延長したもので, これに関しては, 点線とともに後述する。

実験との比較は i) 直接比較と, soft-core system を等価な hard-core system に解釈しなおす ii) 間接比較の 2 通りを行った。実験データとしては Carelli et al (Phys. Rev. A 7 (1973), 298) の Kr の結果と, Levesque, Verlet (Phys. Rev. A 2 (1970), 2514) による Lennard-Jones system の計算機実験の結果を用いた。

i) 直接比較 実験値 D_{exp} に(1)が用いられるとして,

$$\tilde{D}_{exp} = D_{exp} \left[\sigma \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{1/n} \right]^{-1} \quad (2)$$

を ρ^* の関数とみなし $\tilde{D}_n(\rho^*)$ と比較するのである。未知パラメタ $\sigma \epsilon^{1/n}$ は次のようにして定める。3重点も融解曲線上にあるから

$$\rho_m^* = \rho_t \left(\frac{\epsilon}{kT_t} \right)^{3/n} = \left(\frac{N}{V} \right)_t \sigma^3 \left(\frac{\epsilon}{kT_t} \right)^{3/n}$$

とおき, ρ_m^* には計算機実験値 ($n=12$ のとき $\rho_m^* = 1.19$, $n=\infty$ のとき $\rho_m^* = 1.04$) を用い, $(N/V)_t$, T_t は 3 重点での固相の密度と温度を用いて $\sigma \epsilon^{1/n}$ を定める。こう

して実験値を soft-core お

よび hard-core system

と個々に比較したのが図 2

である。横軸は各系に対し,

それぞれ $\rho^* = \rho(\epsilon/kT)^{1/4}$

および ρ である。Kr に対

しては両系とも同程度によ

い一致を示している。これ

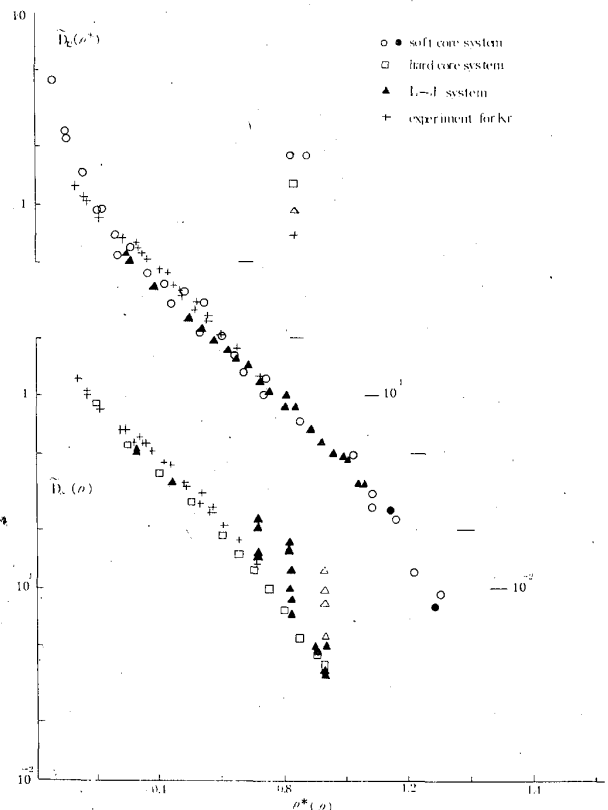
は実験範囲が狭いため \tilde{D}_{12}

と \tilde{D}_{∞} の差があまり現れな

いためである。しかしなが

ら, Lennard-Jones

第 2 図



soft-core model の計算機実験 system との比較では状況は全く異なる。この系では同一密度に対し広い温度範囲でシミュレートされている。図の $\tilde{D}_{\infty}(\rho^*)$ のプロットで、縦軸に平行に並んだ 3 組の▲印の点は同一密度で温度のみ変えてシミュレートされた値である。 σ が一定のとき $D_{\infty} \propto \sqrt{T}$ であるから、この不一致が生じるのは当然予想されることである。しかし D_{12} は $T^{\frac{1}{2}-\frac{1}{f_2}}$ 以外に ρ^* を通じて温度に依存する。その結果として、 $\tilde{D}_{12}(\rho^*)$ は図に示すように実験値とよい一致を示す。すなわち、 $n \cong 12$ の soft-core model は不活性気体の熱力学的性質のみならず拡散系数も説明し得ることがわかる。

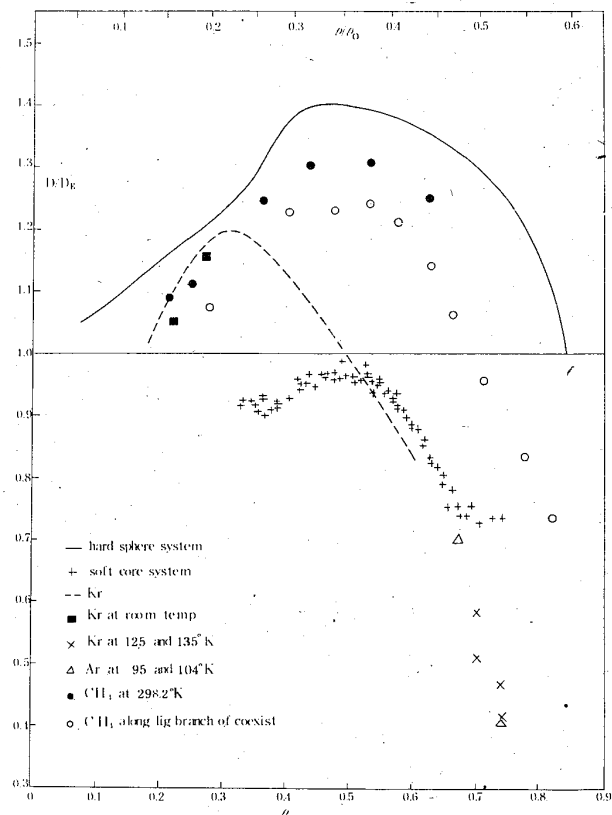
ii) 間接的比較 Alder, Dymond は van der Waals 理論の立場から, real system に等価な hard-core system の σ を定め, この σ と粒子密度から求まる $\rho = N\sigma^3/V$ のときの hard-core system の拡散系数の Enskog value D_E との実験値との比 D_{exp}/D_E を hard-core system での比 D_H/D_E と比較する。Enskog value に含まれる近似の性格は明らかであるから, この近似の影響および hard-core potential と real

system の potential との相異の影響を調べようとするのが彼らの意図のようである。

図 3 は前述の Carelli らがこの方法で実験値を hard-core system とを比較した図を再録したものであって, その際 soft-core system の結果を追加した。

(ρ_0 は closed packed density) 図から Kr, Ar とメタンとは明らかに異なる ρ 依存性を示す。(メタンが hard-core system により近い傾向を示すのは

第 3 図



potential が Kr, Ar よりも hard なためだろうと憶測されている。さて, soft-core system と Ar, Kr の結果を比較すると, $\rho > 0.5$ では両者の傾向はよい一致を示すと云えよう。しかし, $\rho < 0.5$ での傾向は全く異なる。 $\rho = 0.3 \sim 0.5$ での D_{soft}/D_E の値には $\tilde{D}_{12}(\rho^*)$ の $\rho^* = 0.3 \sim 0.6$ の範囲の値が主に寄与する。この範囲での $\tilde{D}_{12}(\rho^*)$ の

樋渡保秋, 小川 泰, 田直史, 松田博嗣, 上田 賢

値の精度はよくないので, われわれは Ross-Schofield の 500 粒子系での値を破線で示すように延長し (図 1 参照), それを用いて比を求めた。しかし図 3 の $\rho < 0.5$ で Ar, Kr の傾向と一致するためには, $\tilde{D}_{12}(\rho^*)$ は $\rho^* = 0.3 \sim 0.6$ で図 1 の点線で示す程度に大きくなければならない。この事情が $\rho < 0.5$ で Ar, Kr と異なる傾向を示す一つの原因である。もう一つ考えられるのは低温度ほど現われる引力の影響である。これを知るためにも, より多粒子系での精度のよい拡散係数を求める必要があり, 目下その準備中である。