

Title	融解凝固の計算機実験(「配位相転移の研究」,基研長期研究計画)
Author(s)	荻田, 直史; 上田, 顕; 小川, 泰; 樋渡, 保秋; 松田, 博嗣
Citation	物性研究 (1975), 24(1): A90-A97
Issue Date	1975-04-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/88977
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

$G(\omega)$ を図 1, 3 に示す。

$0 \leq \alpha \leq 0.3$ としたのは以下の理由による。つまり上記 B_2 で $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ に Superposition 近似を用いて得られた値 B_2' は $n=12$ で直接確かめられたように真の値 (B_2) を過大評価する事になるが、これは B_2' の積分の値は主として $r \lesssim r_{12} \approx r_{13} \approx r_{23} \approx \{r_0 : \rho(r_0) \text{ の第 1 peak}\}$ の領域で決まり、しかもこの換域で Superposition 近似は真の値を過大評価する事による。 $n=4$ の 2 体分布関数の第 1 ピークの立ち上がりは $n=12$ のそれに比してゆるやかである事を考慮すれば $\alpha \leq 0.3$ が期待される。この理由により我々は $0 \leq \alpha \leq 0.3$ とした。

図 1~3 から見られる様に Soft-Core モデルの速度相関関数及びそのスペクトルの形状が n の値の大小 ($n=12, 4$) によって質的に異なり、しかも $n=12$ のそれは Ar 液体に、 $n=4$ のそれは Na 液体に非常に良く類似したものである事がわかる。このように Soft-core model は熱力学的性質ばかりでなく動的性質に関しても簡単な現実物質 (液体) の実験を説明する事が出来るようである。

(尚、この話の詳しい内容は Prog. Theor. Phys. 53 (1975), 915 に掲載されています。)

融解凝固の計算機実験

理 研	荻 田 直 史
京 大 工	上 田 顕
京 大 理	小 川 泰
金 沢 大 理	樋 渡 保 秋
九 大 理	松 田 博 嗣

粒子間ポテンシャルとして $\phi(r) \propto r^{-n}$ ($n=12$) を仮定した 32 粒子系及び 108 粒子系についての計算機実験¹⁾を行ったとき、高密度流体の急圧縮、或は急冷、またはこの両者を組合せたプロセスにより、換算密度 $\rho^* = (1 \sim 1.5) \times \rho_f$ (ρ_f は凝固点の

換算密度)の範囲を実現し、過冷却状態とガラス状態の生成を狙った一連の実験を行った。結果として得られた状態のうち、32粒子系ではすべての状態が、また108粒子系では $\rho^* \lesssim 1.3$ の範囲のものが $\rho^* - pV/NkT$ の状態図の上で流体線の延長上にあるのに反し、108粒子系のより高密度の状態は不安定であり、時間の経過と共に状態図の上で ρ^* , pV/NkT のいずれもが減少する方向に移動し、ついには流体線の延長と固体線の間でやや固体線寄りの位置でその移動がきわめて緩慢となる。(第1図参照) これらの不安定状態のうち、もっとも高密度の実験側の粒子配置の動画には、一見してわかる長距離秩序が現われ、解析により元の直交座標軸とは傾いた軸をもつ歪んだ面心立方格子であることがわかった。

このように実験結果が系の大きさに依存するのは、系が小さいほど周期境界条件の制約が強いことによると考えられるので、この影響を小さくするということと、また速度相関、拡散係数などの物理量の統計精度をあげることを狙って、現在の計算機の規模で

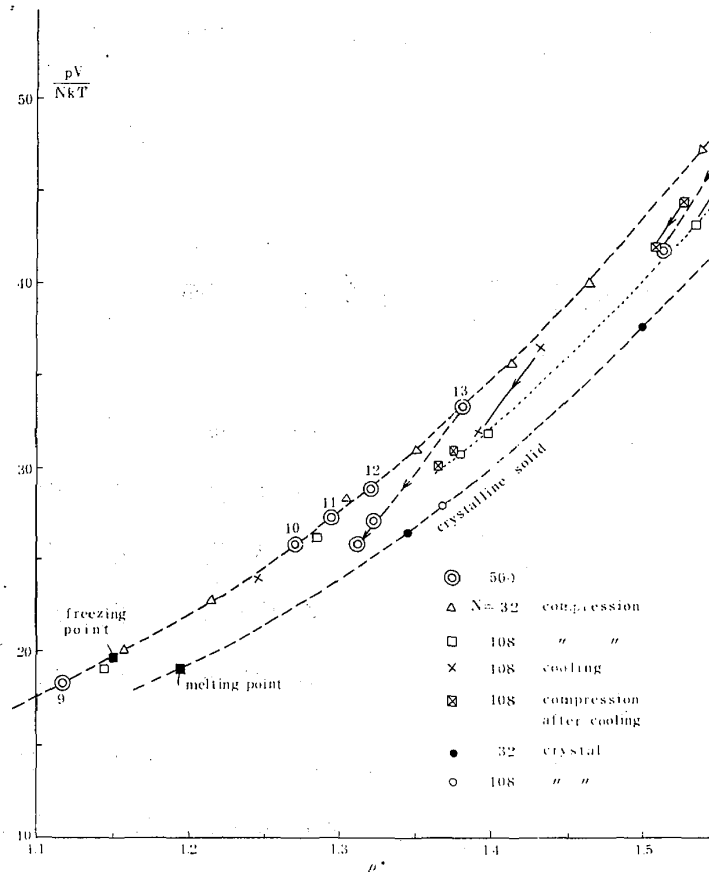


図 1

比較的容易に実現できる 500 粒子系の実験にとりかかり、いままでに第 1 表にあげた一連の実験を行ってきた。

第 1 表

実験番号	スラップ数	ρ^*	実現された状態
1	3000	0.102	流 体
2	3000	0.207	〃
3	3000	0.315	〃
4	3000	0.438	〃
5	3000	0.547	〃
6	3000	0.674	〃
7	3000	0.810	〃
<u>8</u>	3000	0.951	〃
<u>9</u>	3000	1.116	〃
10	5000	1.27	過冷却 (準安定)
11	3000	1.30	〃
<u>12</u>	5000	1.32	〃
<u>13</u>	45000	1.38 → 1.32	不安定 → 結晶
14	5000	1.59 → 1.53	不安定 → ?

アンダーラインをつけたものは時間変化のグラフを他の図にのせた。

No. 1 ~ 9 の実験では、分布則に従ってサンプルした速度をもつ粒子を面心立方格子の各格子点に配置した初期状態から出発し、達した平衡状態は安定な流体状態である。No. 10 ~ 14 の実験では目指す密度の $\pm 10\%$ の範囲となるように No. 9 の最終状態に圧縮と冷却を繰返して得た状態を初期状態とした。 $\rho^* - pV/NkT$ 状態図 (第 1 図) に No. 8 ~ 14 の実験結果をプロットした。また、第 2 図は No. 1 ~ 12 について求めた拡散係数のプロットである。

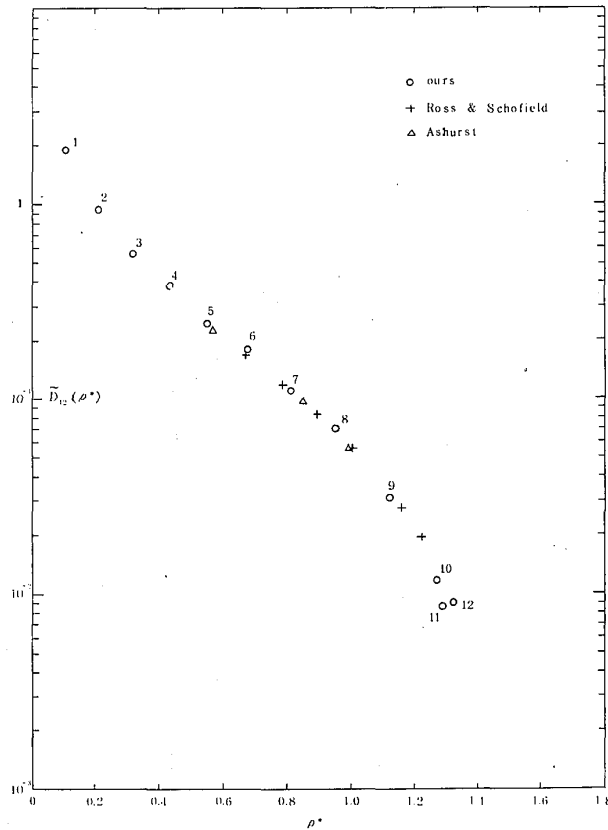


図 2

過冷却状態と凝固 No. 10～12 は過冷却状態で、第2図に示した拡散係数は、この3点のあたりから減少がかなり急激になっている。これと状態図をあわせて考えると過冷却状態の上限は $\rho^* \sim 1.35$ を中心とした巾 0.05 ぐらいの範囲にあると推定できるが、これを確認し、精度をあげるにはさらに数例の実験が必要となる。

不安定状態を詳しくしらべるため、とくに No. 13 の実験を 45,000 スラップまで続けた。第3図は過冷却状態として No. 12, 不安定状態として No. 13 の実験について Compressibility (pV/NkT), 温度 (TEMP), 全粒子の自乗平均変位の平方根 (DR) の時間変化を示す。但し $DR = \sqrt{\langle (X - X_0)^2 \rangle}$ で1粒子当りの体積の立方根を単位として表わしてある。また No. 13 のグラフでは時間軸を 1/10 に圧縮し、プロットした各点は 10ステップ毎の平均値である。DR の増加, pV/NkT と TEMP の変化を見て過渡的部分を除いて、一見して 0 ~ 4000 ~ 18000 ~ の3段階に分かれ

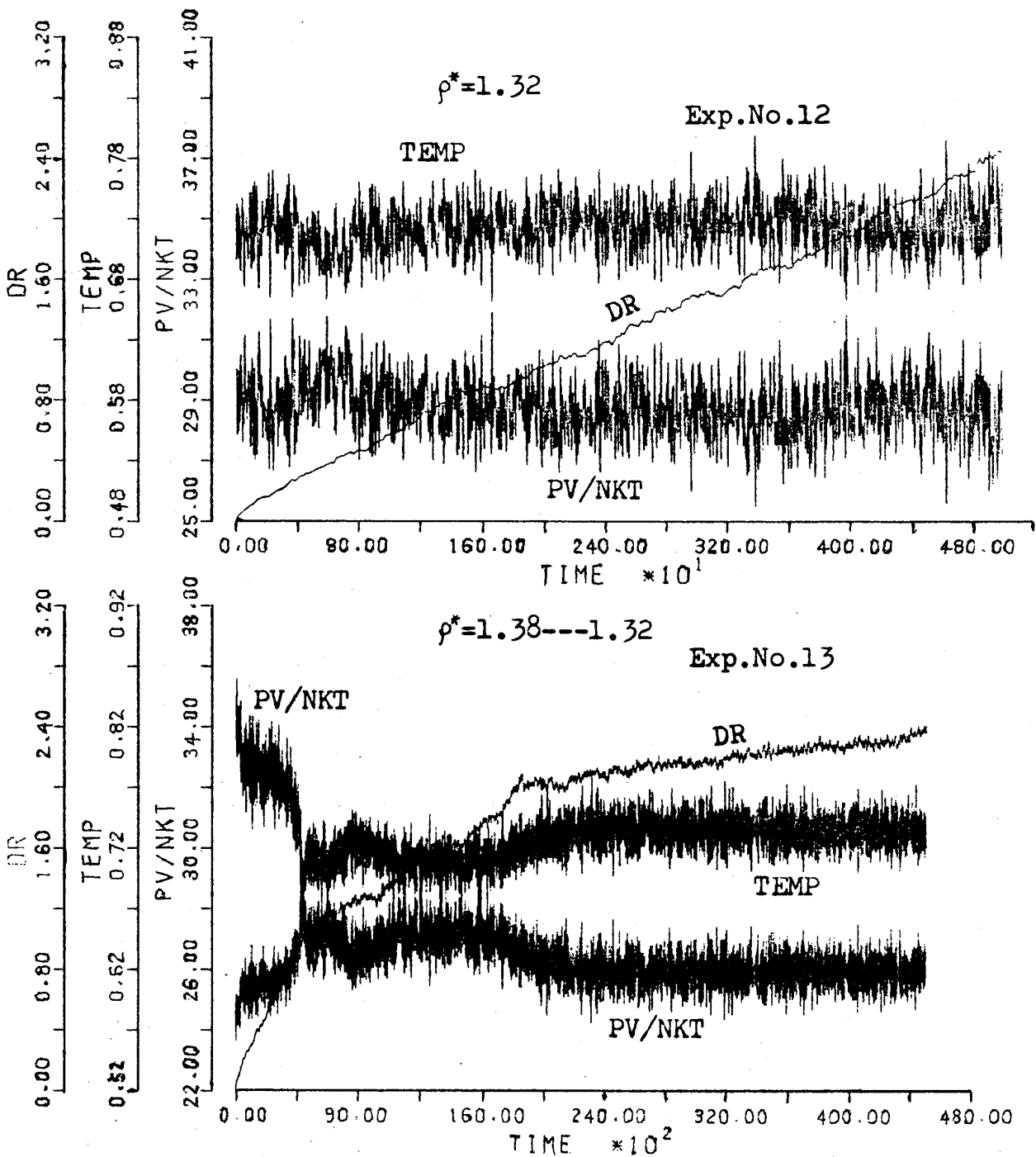


図 3

ている。第4図は40000～40999の1000ステップ間での各粒子の平均位置のxy平面上の投影図である。数箇所に乱れがあるけれども、規則的な配列をしめている。種村、小川の多面体を用いた解析²⁾の結果では、体心立方格子と判断される。このように結晶化した状態でのDRの緩慢な一様増加は、少数の粒子の格子点から格子点への順

40000 STEP TO 40999 STEP AV.

Exp.No.13

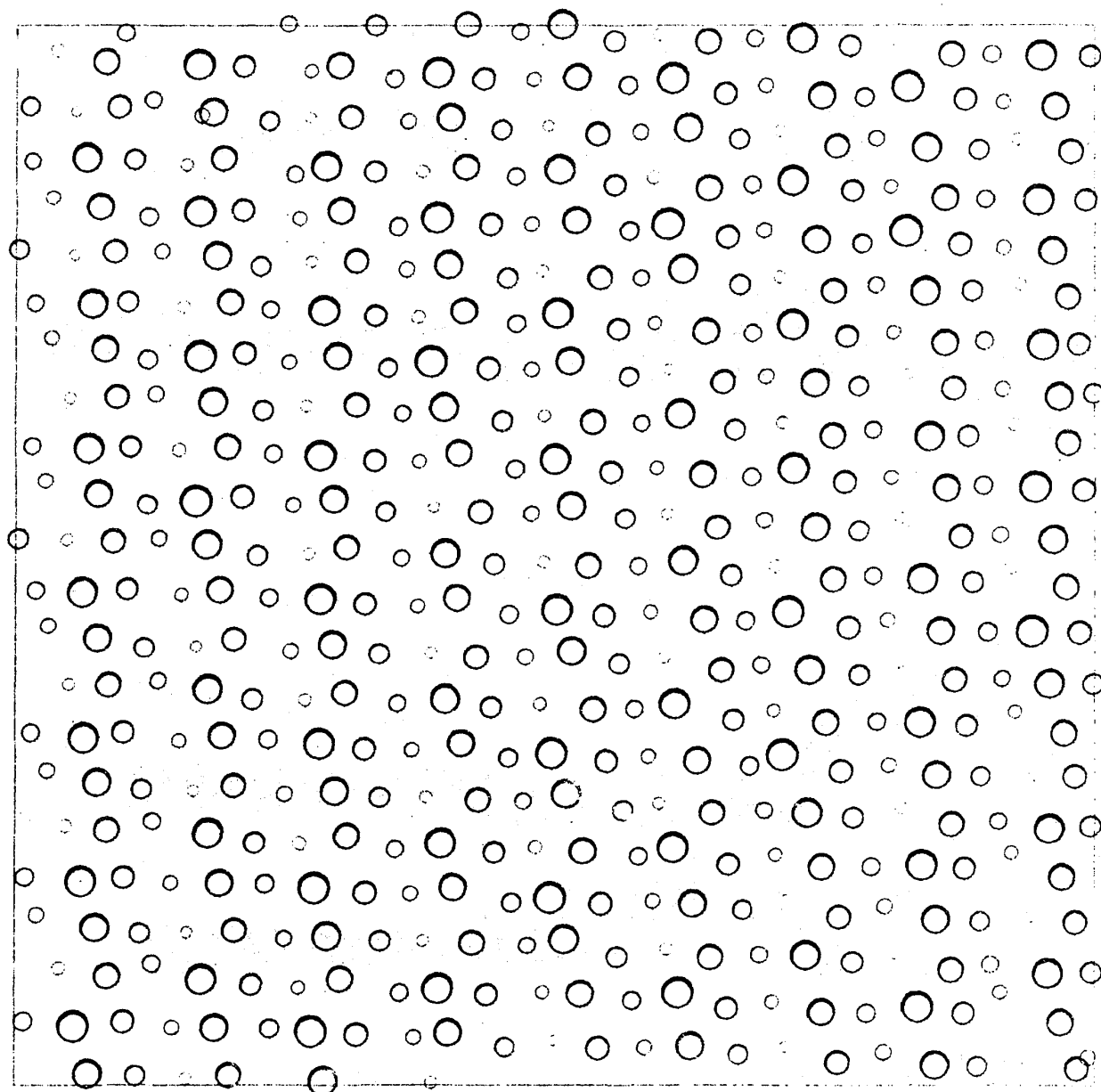


図 4

送りによることか、第4図と30000～30999の平均位置の比較からわかった。第1、第2段階での構造の解析はこれからの問題である。

融 解 いままで用いた時間変化や構造の表示板法を結晶の融解過程にも用いた。第5図はNo.8,9の実験について各量の時間変化を表わす。No.9の高密度流体への実験では、No.8とは違って、顕著な過渡的状態(約1000ステップ迄)を経過した後

に平衡状態に達している。再結晶の過程と同様に時間経過を追って構造を表示した結果をみると、No. 9の実験ではかなりの集団的移動がみられる。しかし二次元の同じモデルで見られる³⁾ほど極端ではない。これは周期境界条件にも増して二次元であることの制約が強いためであろう。この集団的移動の別の表現として第6図に変位と粒子数のヒストグラムを示した。

No. 8の100ステップ目とNo. 9の600ステップ目

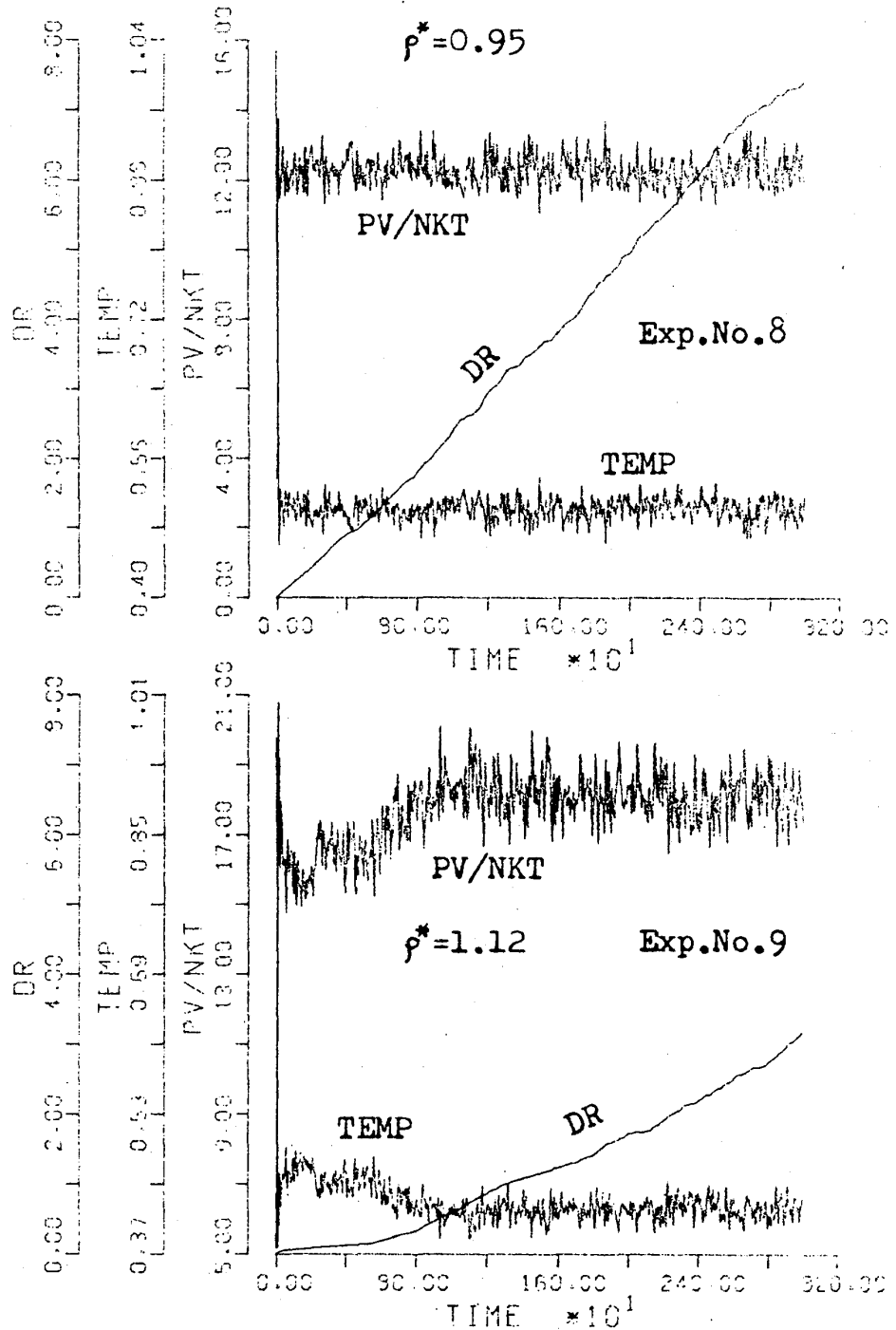


図 5

はともに $DR \sim 0.2$ 、同様に 200ステップ目と 800ステップ目はともに $DR \sim 0.4$ の状態を選んだ。No. 9 のグラフの方が小さい変位でのピークが鋭く、変位のより大きい方へ分布が伸びており、変位の極端に大きい粒子と小さい粒子がその間のものにくらべて多くなっている。この変位の大きい粒子が集団的移動を行ったものである。

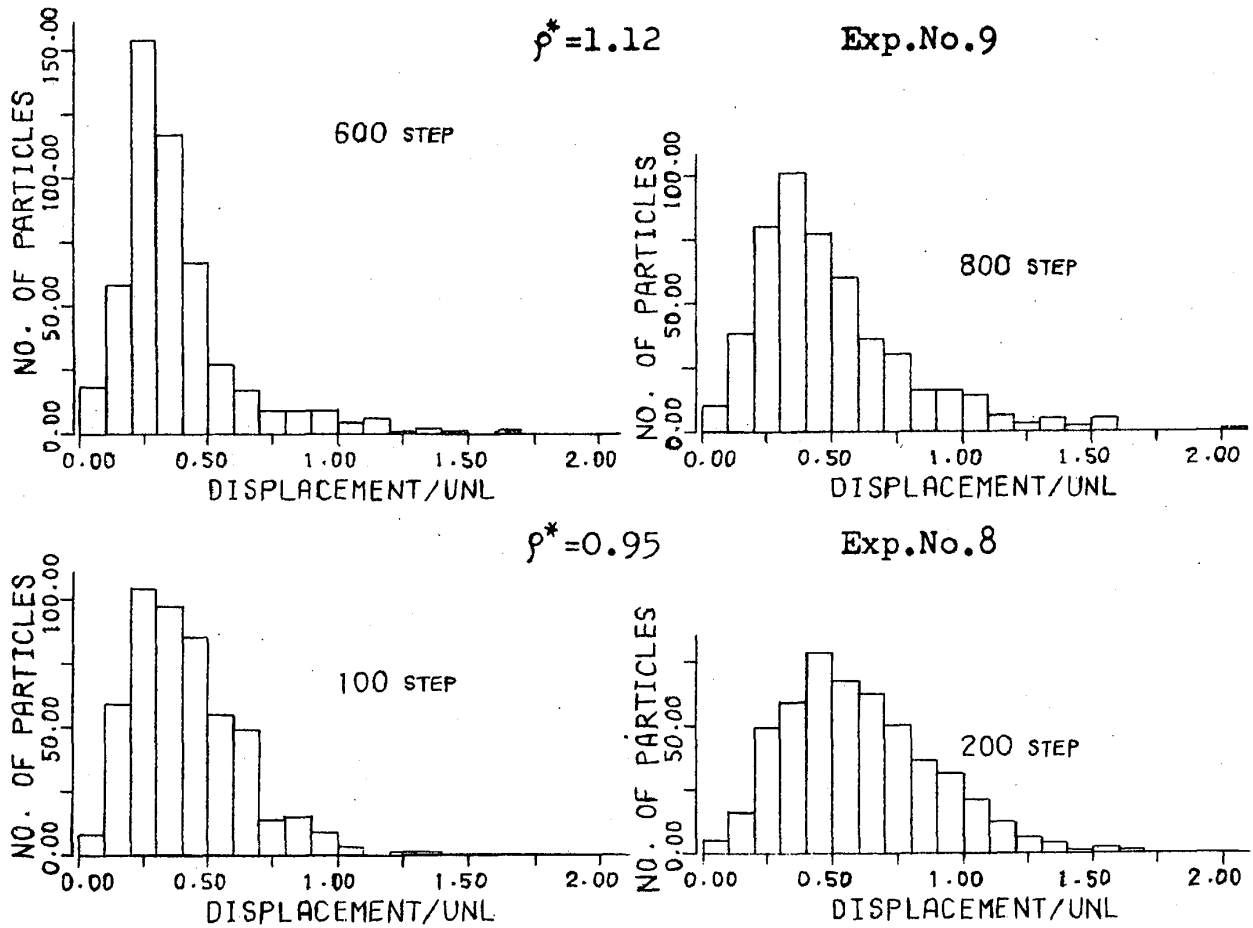


図 6

計算機実験で融解凝固の現象をしらべる際、限られた系の大きさから周期的境界条件を課さざるを得ないことが、非常に深酷な問題となる。従って可能な限り大きい系をとり、その影響を小さくするとともに、系の大きさの依存性をしらべて結果を求めるなどの考慮が必要となり、確定的な決論は以後の実験を待たざるを得ない。

参 考 文 献

- 1) Prog. Theor. Phys. 52 (1974) 1105
- 2) 種村, 小川; private communication
- 3) 船越, 京大工学部卒業論文