

Softcore Systemにおける Free volume の分布

京大・工 上田 顕
" 市村 孝雄

液体の hole theory では free volume の計算について種々の近似が試みられているが、model system の構造に関する情報を与える molecular dynamics 法によれば、この近似を直接に検討することができる。即ち molecular dynamics system のデータから座標成分を取り出し、Monte Carlo 法によって次の積分を評価する。

$$v_f^{(j)} = \int_{\omega} \exp\left[-\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} \{u(r_i) - u(r_{oj})\}\right] dr, \quad j=1, \dots, N$$

(但し、 $u(r)$ は pair potential, r_{oj} は他のすべての粒子を瞬時位置に固定した環境中での粒子 j の minimum potential の位置を示す。積分体積 ω は後述する。)

こうして得る v_f は、model system の中で各粒子に分配された free volume でゆらぎをもつが、その平均値は注目した configuration の下での exact な mean free volume と考えられる。

このような考えから、ここでは二つの点、液相での free volume 概念の妥当性、及び、固相、液相における v_f の平均値と分散を、soft core potential,

$$u(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n, \quad n=12$$

の system で得られている data について調べる。

計算は次のように行う。まず、system 全体として平衡状態に落ち着いた後の一つの configuration を取り出し、注目する粒子 j の瞬時平衡位置 r_{oj} を minimum potential の位置として探索する。それは、粒子の運動方程式を差分化して解く際に強制的な粘性項を加えることによって求まる。次に、 r_{oj} を中心として体積 v の中で粒子 i を uniform random に配置し、それぞれの配置に対する上の被積分関数の総和として体積積分を求める。後半は、いわゆる crude Monte Carlo 法の積分である。そしてこの積分を、十分に小さい体積 (σ -unit で $v=10^{-3}$) から、force range (ここでは

Soft core Systemにおける Free volume の分布 σ -unit で $r=4.0$) をおおう 十分に大きい体積まで実行すると, $\log v_f$ v. s v の飽和曲線を得る。(もし飽和しないならばそこでは free volume 概念が妥当でないことになる。)飽和点での (v_f, v) は粒子 j の free volume とその cell volume に対応する。上述の ω には, この飽和点での cell volume v をとる。

以上の計算によって得られた結果から, 次の数値を表に示す。即ち, 32 粒子の

表 $\langle v_f \rangle, \sigma_{v_f}^2$

$\rho^* = (N/V) \sigma^3$	1.00	0.90	0.86(s)	0.86(F)	0.80
$T^* = (kt/\epsilon)$	0.521	0.518	0.520	0.500	0.383
$\langle v_f \rangle$	1	$0.214 \cdot 10^{-6}$	$0.474 \cdot 10^{-5}$	$0.249 \cdot 10^{-4}$	$0.161 \cdot 10^{-4}$
	2	$0.275 \cdot "$	$0.480 "$	$0.264 "$	$0.124 "$
	3	$0.273 "$	$0.428 "$	$0.305 "$	$0.115 "$
	4	$0.215 "$	$0.152 "$	$0.329 "$	$0.846 "$
	5	$0.316 "$	$0.873 \cdot 10^{-6}$	$0.272 "$	$0.767 "$
$\sigma_{v_f}^2$	1	$0.142 \cdot 10^{-11}$	$0.696 \cdot 10^{-9}$	$0.192 \cdot 10^{-7}$	$0.807 \cdot 10^{-8}$
	2	$0.234 "$	$0.713 "$	$0.217 "$	$0.473 "$
	3	$0.231 "$	$0.569 "$	$0.288 "$	$0.412 "$
	4	$0.215 "$	$0.718 \cdot 10^{-10}$	$0.335 "$	$0.222 "$
	5	$0.309 "$	$0.239 "$	$0.230 "$	$0.182 "$

systemにおける v_f の集団平均 $\langle v_f \rangle$, 及び分散 $\sigma_{v_f}^2$ を 5 つの example configuration (一部は 2 コ), 4 つの density について示したが, この密度範囲では free volume 概念が完全に妥当しないという case は起きていない。そして, 固相は平均, 分散共に小さく, 密度の低い液相は平均, 分散共に大きい。両相の存在する密度 ($\sigma=0.86$) では, 液相の方が平均, 分散共に小さいという逆転が起っているが, この点については, 積分の精度 ($\sim 5\%$), 及び平均のとり方 (ここでは代数平均をとった) の二つの事情から, 結論することは避けたい。

上田 賢, 市村孝雄

我々は、この計算に二つの意味をおくことができると考えている。

第一は、hole theoryにもとづく種々の近似（例えば、Eyring, Henderson らによる gas like free volume と solid like free volume との interpolation による近似、九大グループによる (l_1, l_2) 近似等）が与える結果を、直接に free volume の数値で検討する可能性であり、第二は、固相・液相での free volume の分布の p と n をとらえることである。

そのために、上述の事情を改善して検討をすすめる考えでいる。