

融解現象の計算機実験 I

金沢大・理	樋	渡	保	秋
京大・工	中	川	や	い
京大・理	小	川		泰
京大・基研	松	田	博	嗣
理 研	荻	田	直	史
京大・工	上	田		顕

§ 1. 序 論

統計力学の分野で計算機により見出された新事実がいくつかある。剛体球からなる系が固相と流動相（液相と気相をまとめてこう呼ぶ）の2相をもつことが明らかにされたのは1957年頃である。¹⁾ 現実の物質が $\sim 10^{23}$ 個ほどの巨大な数の粒子から構成されているにも拘らず、わずか数十個の粒子からなる系に対しても、固相や流動相が存在する事実は、液体の構造や融解現象などを計算機実験で解明してゆく可能性を開いたわけで、停滞気味であった液体の理論的研究を強く刺激してきた。

液体の構造や融解現象の分子論的研究においてはHeを別として第一近似としては、構成粒子は古典力学に従うと考えてよい。したがって計算機実験の対象となる系は、数十ないし数百個の粒子からなる古典的多体系であって、その個数は計算機のスピードによって制約される。ちなみに864個の場合、必要な諸量を求めるためには、一組のパラメータ値に対して、CDC 6600でも約10時間を要している。さてこのような系の計算機実験としては、モンテカルロ法と分子力学の方法とが用いられてきた。

系の平衡状態における熱力学的諸量を求めるには、粒子数をNとして、分配函数

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int e^{-\frac{H}{kT}} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (1.1)$$

なる多重積分を求めねばならない。ここにHは系のハミルトニアンであって、相互作用が粒子間の距離のみに依存する2体力の場合には一般に

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j}^N v(r_{ij}), \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \quad (1.2)$$

で与えられる。Z の積分で運動量 $\mathbf{p}_i$ に関する部分はガウス積分となり、直ちに求まる。しかし位置座標に関する部分は、ポテンシャル $v(\mathbf{r}_{ij})$ が特別の場合を除き、近似的にしか求めることが出来ず、密度の高い液体状態に対して信頼し得る近似理論は存在しなかったのである。その代りに、モンテカルロ法でこの多重積分を遂行しようとするのが第一の方法である。プログラムは容易であるが、系の熱力学的量しか求めることは出来ない。

分子力学の方法では、系の運動方程式をまともに数値的に解き、各時刻での系の状態を時間平均し必要な諸量を求める。さらに運動学的量も求まり、モンテカルロ法よりはるかに多くの情報が得られる。われわれはこの方法を用いる。しかしながらわれわれが利用し得る計算機的能力、利用のし易さ（困難さ？）を考えると、この計算を進めることはそれほど容易ではない。前述の CDC 6600 の例を考えると、出来る限り粒子数は少くしなければならない。他方物理的に意味ある結果を得るには粒子数は出来るだけ多くしなければならない。後述の理由から、これまで、32, 256, 500, 864. 個について計算されている。われわれは、コードチェック、所要時間の評価のため、32 個で計算を始めたが、計算を進めていくにつれ、粒子数を増さなくとも、われわれの目的に対して少くとも半定量的情報を求め得る見通しが立ち、むしろ積極的に 32 個のままで計算を行うことにした。ここでは、この見通しが立つに至る予備的結果について研究会で報告した内容に若干の補足を加えて記すことにする。

§ 2. モデルシステム — soft core model

粒子間にはその距離のみに依存する 2 体力のみが働くものと仮定する。勿論粒子は構造をもたぬ質点と做す。このとき 2 体ポテンシャルの形を定めれば、モデルシステムは定まる。そのポテンシャルとして、

$$v(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad (2.1)$$

を採る。エネルギー ϵ はポテンシャルの強さを、長さ σ は力の作用範囲を示すパラメータである。 $n \rightarrow \infty$ では堅い芯をもつ直径 σ の剛体球に移行する。有限の n に対してポテンシャル (2.1) をもつ系を soft core system と呼んでいる。

このポテンシャルの物理的意味の立入った議論は文献 (2) に譲り、ここでは計算する上で重要な役割を演じる相似則が成立することを述べておこう。

系の体積を V とし、粒子密度 ρ を

$$\rho = \frac{N}{V} \sigma^3 \quad (2.2)$$

で定義する。ポテンシャル (2.1) を用いると、分配函数は、理想気体のそれを Z_{id} として

$$Z = Z_{id} f(\rho^*) \quad (2.3)$$

の形をとることが容易に示される。ここに $f(\rho^*)$ は

$$\rho^* = \rho \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{\frac{3}{n}} \quad (2.4)$$

のみの函数である。(2.3) は熱力学的諸量の理想気体からのずれの部分は ρ^* のみの函数で与えられることを意味する。したがって ρ と T の異なる二つの平衡状態も ρ^* が同じであれば、熱力学的量の理想気体からのずれも同じになる。これは相似則 (2.3) の成立しないポテンシャルの場合に比べて、著しく計算時間を短縮できる。

この相似則は力学的量にも拡張される。無次元化した長さ、運動量、温度をそれぞれ

$$r^+ = r/\ell, \quad p^+ = (mkT)^{-\frac{1}{2}} p, \quad T^+ = \frac{kT}{\epsilon} \left(\frac{\ell}{\sigma} \right)^n \quad (2.5)$$

で定義する。ここに $\ell = V^{1/3}$, m は粒子の質量である。この無次元化を行えば、分配函数の被積分函数であるカノニカル分布は

$$\exp \left[- \sum_i \mathbf{p}_i^{+2} - \frac{1}{T^+} \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}^{+n}} \right] \quad (2.5)$$

となり、位置座標に関する積分値は T^+ のみの函数となる。他方運動方程式

$$m \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{p}, \quad \frac{d\mathbf{p}}{dt} = - \frac{\partial v}{\partial \mathbf{r}} \quad (2.6)$$

(簡単のため粒子番号の添字など省略する) は、無次元の時間を

$$t^+ = t \ell^{-1} \left\{ \frac{m}{\epsilon T^+} \left(\frac{\ell}{\sigma} \right)^n \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

で定義し、(2.5) も用いて無次元化した量で書き替えると、

$$\frac{d\mathbf{r}^+}{dt^+} = \mathbf{p}^+, \quad \frac{d\mathbf{p}^+}{dt^+} = \frac{1}{T^+} \mathbf{F}(\mathbf{r}^+) \quad (2.8)$$

となることが示される。以上をまとめると、平衡状態、すなわちカノニカル分布をしている系の各粒子の運動を無次元量 $\mathbf{r}^+$, $\mathbf{p}^+$ で記述すると、これらは t^+ とパラメータ T^+ のみの函数となる。したがって密度 ρ と温度 T の異なる二つの平衡状態も T^+ が同じであれば、 $\mathbf{r}^+(t^+, T^+)$, $\mathbf{p}^+(t^+, T^+)$ は同じ初期値に対して一致する。ところで、 T^+ と ρ^* の間には $T^+ = (N/\rho^*)^{\frac{n}{3}}$ が成立するので、上記のまとめにおいて、 T^+ を ρ^* と言い換えてもよいことがわかる。

§ 3. 計算の方法

運動方程式を差分化して数値積分するにあたっては、長さ、エネルギーの単位を σ , ϵ にとる。このときポテンシャル (2.1) に対する k 番目の粒子の運動方程式は

$$m \frac{\sigma}{\tau^2} \frac{d^2 \mathbf{r}_k^*}{dt^{*2}} = \frac{n\epsilon}{\sigma} \sum_{\substack{j=1 \\ k \neq j}}^N \frac{\mathbf{r}_{kj}^*}{r_{kj}^{*n+2}} \quad (3.1)$$

となる。^{*)} ここに τ は時間の単位であるが、両辺の係数がともに 1 となるように

$$\frac{m\sigma^2}{n\epsilon} = \tau^2 \quad (3.2)$$

で τ を定義する。よく調べられている不活性原子の Ar を例にとると、 $\sigma = 3.4 \times 10^{-8}$ cm, $m = 6.69 \times 10^{-23}$ gr, $\epsilon/k = 120^\circ\text{K}$ (k は Boltzmann 定数) であるから、 $n = 12$ として、

$$\tau = 3.1 \times 10^{-13} \text{ sec} \quad (3.3)$$

となる。これと比較すべき量として Einstein frequency ω がある。これは、各粒子が結晶構造の配列をとり、1 個を除いて残りの粒子がすべて各格子点に静止しているとき、注目の粒子がその格子点の近傍で行う振動を調和近似したときに得られる振動数であって、密度 ρ の函数となる。結晶構造が面心立方の場合、最近接粒子からの力のみを考慮すると、

^{*)} 無次元量には * をつける。前節の無次元化とは異なることに注意。

$$\omega^2 = \frac{4}{m} \frac{n(n-1)}{\tau^2} 2^{-\frac{n+2}{6}} \rho^{\frac{n+2}{3}} \quad (3.4)$$

で与えられる。これより振動周期は $\rho = 1$ のとき $2\pi/\omega \cong 1.9 \tau$, $\rho = 1.4$ のとき $2\pi/\omega \cong 0.86 \tau$ となる。この密度範囲は soft core system の結晶状態の興味ある密度範囲を充分カバーしているので、 τ と $2\pi/\omega$ は同程度の大きさと考えてよい。運動方程式を差分化したときの時間巾 h は $h \ll 2\pi/\omega$ をみたさねばならぬが、その代りに $h \ll \tau$ をみたしておけばよいことがわかる。

差分式は計算時間を短縮するため出来る限り単純なものでなければならない。Verlet³⁾に従って、位置座標は

$$\mathbf{r}_k^*(t^*+h) = -\mathbf{r}_k^*(t^*-h) + 2\mathbf{r}_k^*(t^*) + h^2 \mathbf{f}_k(t^*) \quad (3.5)$$

で、また速度は

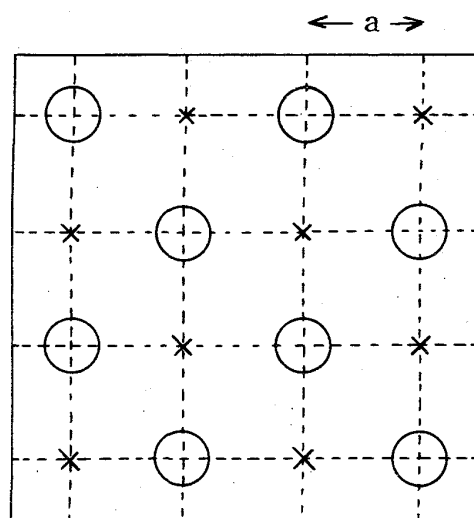
$$\mathbf{v}_k^*(t^*) = \frac{1}{2h} [\mathbf{r}_k^*(t^*+h) - \mathbf{r}_k^*(t^*-h)] \quad (3.6)$$

で求めた。 $\mathbf{f}_k(t^*)$ は k 番目の粒子に働く無次元化された力である。

粒子は体積 V/σ^3 の立方体の箱内で運動するものとし、周期的境界条件を課する。すなわち粒子が壁に衝突すると、その粒子は消えて、相対する壁の対応する衝突位置から、同じ速度をもって現われるとする。

初期条件としては、各粒子は面心立方の格子点に位置しているものとする。箱が立方体であるから、このような格子点の数は $4n^3$ (n は最近接格子点を結ぶ直線上に並ぶ粒子の個数) で与えられるから、全粒子数とは $N = 4n^3$ の関係にある (図1参照)。

$n = 2$ に対応して、われわれは粒子数を 32 個にとった。速度は、出来るだけ平衡状態が速かに実現できるように、温度 T_0 の Maxwell 分布を仮定した。温度の無次元化を $T_0^* = kT_0/\epsilon$ で行うと、この分布は



初期の面心立方の粒子配置

紙面に垂直方向に距離 a だけ前後にへだたる平面上では粒子は×印の格子点に配置される

図 1

$$\exp \left[-\frac{m \mathbf{v}^2}{2 k T_0} \right] = \exp \left[-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{n}{T_0^*}} \mathbf{v}^{*2} \right]$$

と変形される。右辺の $(n/T_0^*)^{1/2} \mathbf{v}^*$ は分散 1 の正規分布であるから、正規乱数を用いて速度の各成分を求めた。

入力パラメータとしては、粒子数 N 、ポテンシャルの巾指数 n 、初期温度 T_0^* 、密度 ρ がある。そのうち $N=32$ 、 $n=12$ とし、また前節の相似則を利用して、 T_0^* は 1.0 に固定したまま、 ρ を変えながら計算を行った。時間巾 h は $1/20$ と $1/30$ とで全エネルギーの保存の程度を調べ、 $1/30$ を採用した。このとき全エネルギーに対する誤差は高密度ほど大きくなるが、 $\rho=0.5$ で 0.17%、 $\rho=1.6$ で 0.23% である。計算時間は FACOM230-60 で、約 350 ステップに 5 分要した。

§ 4. 熱力学的量その他の計算

ポテンシャルエネルギーは前節の初期条件のもとでは $50 \sim 100$ ステップ ($5 \cdot 10^{-13}$ sec

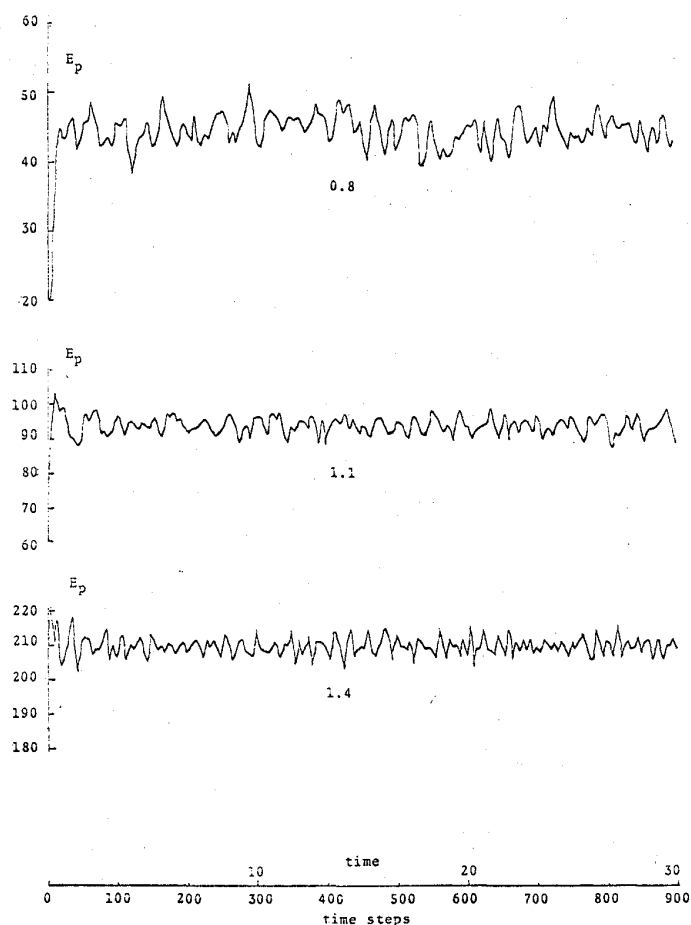


図 2

$\sim 10^{-12}$ sec) 経過後一定値のまわりにゆらぎ始め、平衡状態に入る(図2はポテンシャルエネルギーの時間変化を示す)。計算では、 $3 \cdot 10^{-12}$ sec以降の各時刻での力学量の時間平均をとり、温度はエネルギー等分配則を用いて、

$$T^* = \frac{2}{3N} \left(\frac{n}{2} \left\langle \sum_{k=1}^N \mathbf{v}_k^{*2} \right\rangle \right) = \frac{1}{48} \frac{n}{2} \left\langle \sum_{k=1}^N \mathbf{v}_k^{*2} \right\rangle \quad (4.1)$$

によって求める。圧力はビリアル定理より

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{n}{3NT^*} \left\langle \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}^n} \right\rangle \quad (4.2)$$

から求める。 $\langle \dots \rangle$ は時間平均を示す。

この他に、初期に格子点にいた粒子が時刻 t^* までに移動した直線距離 $R(t^*)$ の2乗の粒子に関する平均

$$\frac{1}{a^2} \left\langle R^2(t^*) \right\rangle_N$$

を求めた。 a は格子常数。系が結晶状態にあれば、各粒子はそれぞれの格子点の周りで振動し、時間とともに増大する筈はない。もし流動状態ならば、それは増大していく筈である。この意味で、 $\left\langle R^2(t^*) \right\rangle_N$ は重要な量であることが明らかとなった。結晶や液体ならば、上記性質は当然予想されるのであるが、現在調べている非晶質状態と過冷却状態との区別にはこの性質が極手になるようである。

§ 5. 結算結果

(1) 状態方程式

表1に $\rho = 0.3 \sim 1.4$ の範囲での、平衡状態における温度、 pV/NkT 、 ρ^* および平均の運動エネルギーの初期値との比をまとめた。 pV/NkT と ρ^* の関係は図3に示す。 $\rho = 0.3 \sim 0.85$ は流動相、 $\rho > 0.85$ では固相とその過熱状態となる。比較のため Hoover et al.⁴⁾ のモンテカルロ法(粒子数32個と500個)による結果を示した。一致は極めてよい。図中の実線は以下のモデルから得られたものである。固体中の各粒子が格子構造をもったままで、初期の運動エネルギー E_{k0} が平衡状態に達した後で、ポテンシャルエネルギー $\langle E_p \rangle$ と運動エネルギー $\langle E_k \rangle$ に等配分されたとする：

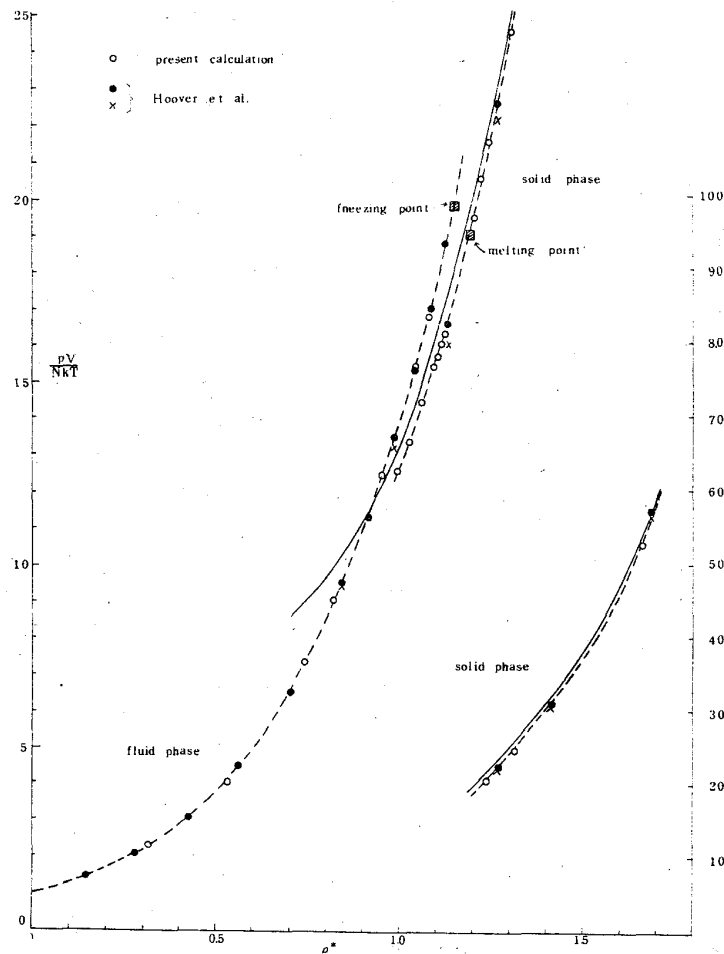


図 3

$$\langle E_k \rangle = \frac{E_{k0}}{2}, \quad \langle E_p \rangle = E_{p0} + \frac{E_{k0}}{2}$$

E_{p0} は初期の格子配置に対するポテンシャルエネルギーであって

$$E_{p0} = \frac{N}{a^{12}} \frac{1}{2} \left(\frac{12}{2^6} + \frac{6}{2^{12}} + \frac{24}{6^6} + \dots \right) = 48.52 \rho^4$$

で与えられる。他方われわれの計算では $T^* \cong 0.5$ であるから、 $\rho^* = \rho (1/T^*)^{1/4} = 2^{1/4} \rho$ ，また $E_{k0} \cong 48$ (サンプルの結果による) だから、(4.2) に代入して、

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{n}{3T^*} (48.52 \rho^4 + 24)$$

この右辺を $2^{1/4} \rho$ の関数として描いたのが、図の実線である。固相はこのような描像で

表 1

ρ	ステップ数	T^*	pV/NkT	ρ^*	$\langle E_k \rangle / E_{k0}$
0.3	1295	0.8251	2.2974	0.3148	0.8289
0.5	1025	0.7694	4.0600	0.5339	0.7002
0.6	1035	0.4228	7.3343	0.7441	0.5742
0.7	1080	0.5143	9.0078	0.8266	0.5369
0.8	1105	0.4863	12.3924	0.9579	0.4886
0.85	1065	0.4403	15.370	1.0435	0.4555
0.86	1085	0.5300	12.533	1.0079	0.5325
0.87	1050	0.5164	13.299	1.0263	0.5188
0.9		0.5182	14.213	1.0608	0.5206
0.93	1050	0.5173	15.325	1.0966	0.5197
0.94	1045	0.5187	15.654	1.1077	0.5211
0.95	1075	0.5197	16.007	1.1189	0.5221
0.95	~1000	0.5054	16.259	1.1267	0.5229
0.95	~1000	0.3820	19.540	1.2084	0.5174
1.0	1060	0.4285	20.674	1.2360	0.5214
1.05		0.4971	21.511	1.2505	0.5143
1.1	1000	0.4938	24.643	1.3122	0.5155
1.4	1065	0.5073	52.785	1.6589	0.5096

かなりよく再現されている。

Hoover et al は固相と流動相との共存領域でそれぞれのギブスの自由エネルギーが一致する点として、融点

$$pV/NkT = 18.90$$

$$\rho^* = 1.19$$

凝固点

$$pV/NkT = 19.60$$

$$\rho^* = 1.15$$

を得た。これからすれば、 $\rho^* = 1.19 \sim 1.00$ の範囲の固相の延長部分是不安定な過熱状態を示している。

なお状態方程式を求めるだけならば、約300ステップ計算すれば、かなりの精度で結果が得られることがHoover et al との比較によって明らかとなった。彼らは100万~250万回のサンプリングを行っているが、それをわれわれのステップ数にひき直すと、2000~5000ステップに相当する。分子力学の方法では運動学的量も求め得ること、さらには彼らは粒子数を500個としていることと考えると、

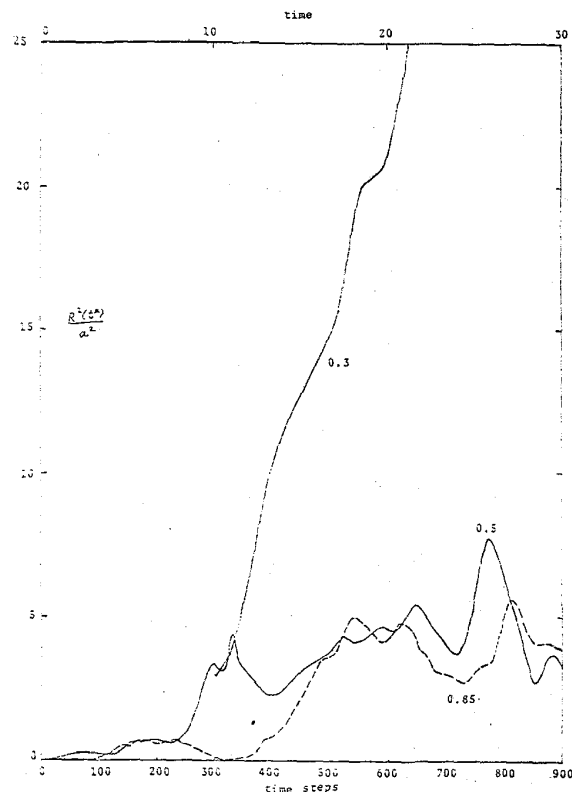


図 4

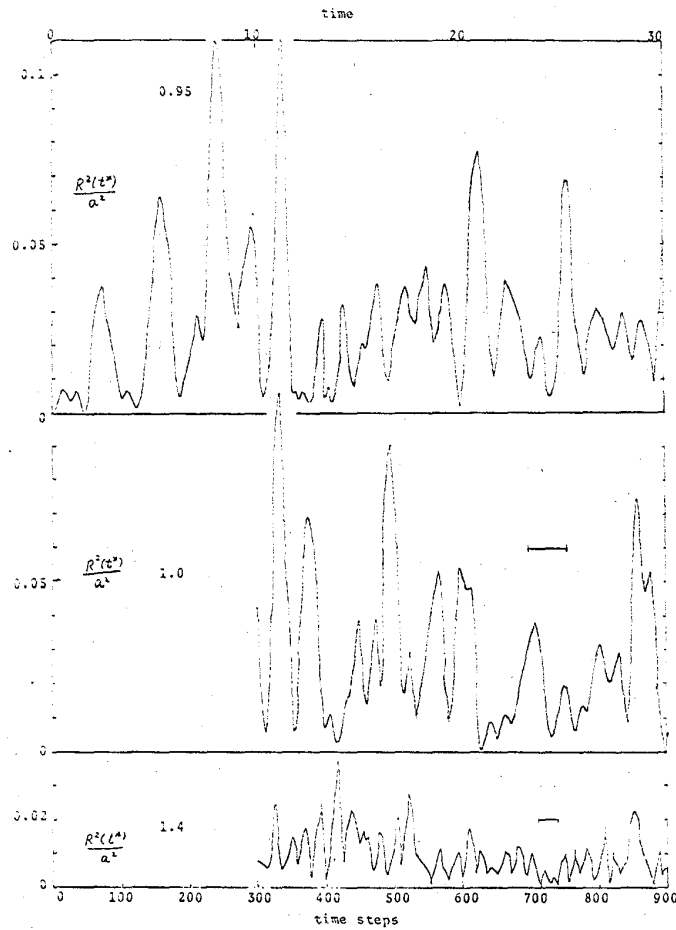


図 5

粒子数 32 個のままで計算を進めても、十分物理的に意味ある結果を、予期したほどの長時間の計算を行わずとも、得られるとの確信を得た。

(2) $\langle R^2(t^*) \rangle_N$ の振舞い、図 4, 5 はある一個の粒子について $R^2(t^*)/a^2$ の時間変化を示したものである。 $\rho = 0.3, 0.5, 0.85$ の流動相では時間とともに増す傾向にあるが、固相の $\rho = 0.95, 1.0, 1.4$ は明らかに振動型の振舞いをする。その振幅は ρ とともに小さくなる。(格子常数 a は ρ の増大とともに縮小する

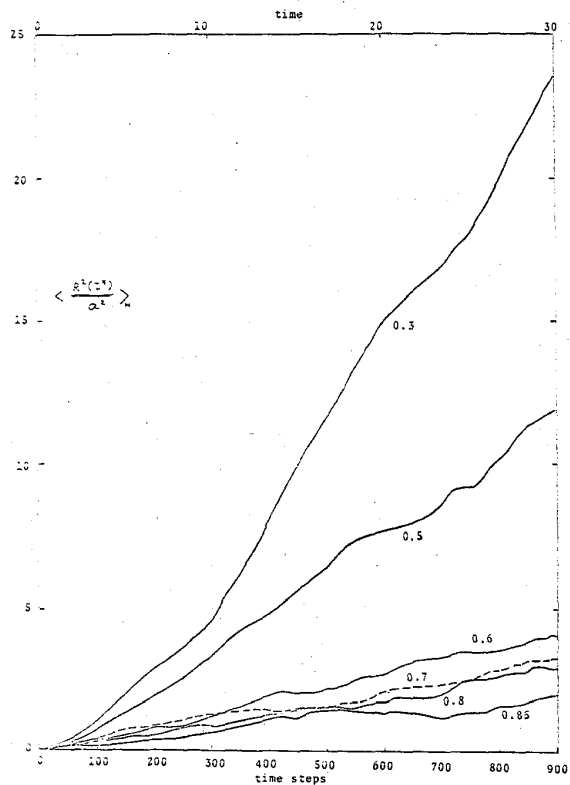


図 6

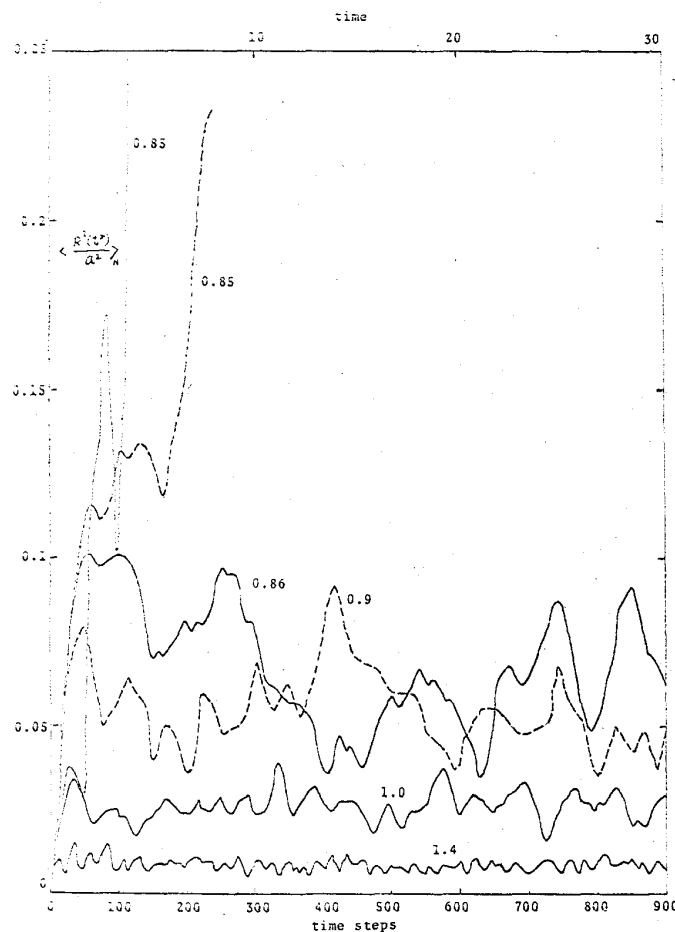


図 7

ので、この図で示したよりも振巾は ρ とともに、より以上に小さくなることに注意)。

図6, 7 は $R^2(t^*)/a^2$ を粒子について平均したものである。流動相(図5)では大ざっぱに直線的に時間とともに伸びていて、明らかに拡散の理論によれば、 $\langle R^2(t^*) \rangle$ は t^* に比例し、その比例常数から拡散係数が求まる。この図はそれを求める可能性を示したもので、目下計算中のサンプル数をふやした結果ではよい直線性が得られつつある。

興味があるのは図6である。比較のため流動相の最も高い密度($\rho = 0.85$)の結果も示している。 $\rho = 0.85$ の二つの曲線は初期速度のサンプリングの相異による。この図は図5より縦軸のスケールを100倍に拡大しているが、 $\rho = 0.85$ と固体の過熱状態である $\rho = 0.86$ とでの密度のわずかの差に対し、 $\langle R^2(t^*) \rangle$ には歴然とした相異がみられる。 $\rho = 1.0, 1.4$ は結晶状態にあり各粒子は振動型の運動を行っているが(図5参照)過熱状態に移行すると、その振動の周期が伸びると同時に不安定性を増し、ついには振動型から拡散型の運動となって流動相に移行していることがわかる。

§ 6. 今後の問題

前節に予備的に得られた主な結果を述べた。これにもとづき、現在進行中の計算および今後の問題にふれておこう。

32個の粒子数で熱力学的量は十分よい精度で求められたので、つぎには運動学的量が問題となる。その一つが流動相での拡散係数である。これを求めるためには、粒子の位置および速度の時間相関が必要であり、したがって熱力学的量の場合よりも、長時間の計算が要求される。現在流動相の密度範囲に対し、2400, 3000 ステップまでの各時刻のデータを磁気テープに記録中である。これを用いて統計処理を行うわけであるが、処理プログラムのコードチェック中に得た結果では、サンプル数を600(図6では1個)にしたため、十分よい精度で拡散係数が得られそうである。ただし、粒子数がもっと大きい場合との相異がどのくらいあるかは検討を要する。

現実の物質では液体状態から急冷したり、加圧すると、過冷状態を経てガラス状のいわゆる非結晶となるものがある。そのような物質の分子は一般にわれわれの soft core model よりはるかに複雑な構造をもっており、過冷却状態から非晶質への転移点で熱力学的量にかなり急な変化がみられることが知られている。このような事実が soft core model でもみられるか否かは興味あることである。われわれの計算機実験でも急冷と加圧の両面からシミュレートしてみると、同様の現象がみられそうであり、それをつきとめるためのファイルを作製中である。

また、結晶に格子欠陥の一つとして空孔が存在する場合の粒子の振舞いについての予備的検討を行ったが、さらに計算を進めてゆく予定である。図8の×印がその状態図である。

謝辞、この計算は京都大学大型計算機センターの、FACOM 230-60 で行っているが、かなりの長時

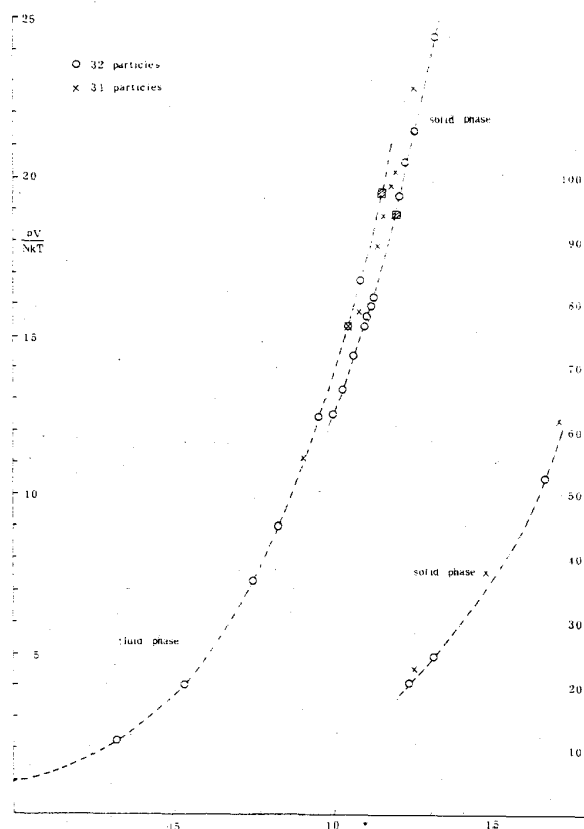


図 8

間計算もあり、要審査ジョブなどで御協力をいただいている。関係各位に厚くお礼申し上げます。

文 献

1) 総合報告として

B.J.Alder and W.G.Hoover, Numerical statistical mechanics,
W.W.Wood, Monte Carlo studies of simple liquid models とともに
Temperley et al 編 “Physics of Simple Liquids”, North-Holland
Pub. 中の一章

2) 松田博嗣：科学，1970年11月号 570頁

Y.Hiwatari and H.Matsuda, Prog. Theor. Phys. (in press)

3) L.Verlet, Phys. Rev. 159 (1967), 98

4) Hoover et al, J.Chem. Phys. 52 (1970), 4931

融解現象の計算機実験 II

京大・工	上	田	頭
京大・工	中	川	やよい
理 研	萩	田	直 史
京大・基研	松	田	博 嗣
京大・理	小	川	泰
金沢大・理	樋	渡	保 秋

液体を冷却していくとやがては結晶化する。しかしこれはある程度ゆっくり冷やした場合であって、液体を急冷すれば、それとは違ったいわゆるガラス物質（無定形固体）が出来る。実際多くの有機物質及び共有結合をもつ物質で、このことが実験的に確かめられている。一方不活性気体、金属等はガラス化しにくいようである。このことはこれらの物質のガラス状態の存在を否定しているのであろうか？ 不活性気体、金属等の原子（又はイオン）は相互作用が球対称的であると考えられるので共有結合で結ばれた系に比べてガラス化しにくいことは容易に想像出来ることかも知れない。しかし現在実験的