

和達三樹，戸田盛和

に多くの興味ある結果を与えるであろう。

ここで引用した実験結果は，東教大，光研の蓮精教授のグループによるものである。紙面の都合上，参考文献として，解説記事

和達，巨勢，戸田“融解現象とラテックス粒子による  
結晶模型” 科学 42 (1972) 646

を掲げておく。参考文献はその文末を参照されたい。

## 液体・固体における原子の運動

京大工 市村孝雄  
上田 顕

soft core model の計算機実験に関して，その物理的問題については，この研究会で松田，樋渡両氏からそれぞれ話があったので，ここでは計算機実験を行うにあたって経験した問題点などについて述べる。なお，分子運動を映画化したので，研究会ではこれを上映した。

分子力学の方法で必要な諸量を求める際，system size，すなわち粒子数  $N$  をいくつに選ぶかが重要である。物理的には，たとえば  $g(r)$  は大きな  $r$  で， $s(Q)$  は小さな  $Q$  で  $N$ -dependence が強く現われるなど，物理的側面からの制約と，も一つはわれわれの使用できる計算機の時間をどのくらい確得できるかという研究環境の側面である。われわれは後者を考慮し，code check の意味も含めて  $N=32$  の場合の計算を進めてきたが（後に  $N=108$  も計算している），予想よりはうまくいくことが明らかになったので，熱力学的量のみならず運動学的量まで計算を行ってきたが，これらについて計算上の問題を中心として，簡単に報告する。

状態方程式 Livermore, Orsay グループの  $N=500$ ，864 の場合，とくに転移点近傍での大きなゆらぎのため，相当長時間の計算を要しているが， $N=32$  では最も容易に求めることができ，しかも Hoover らの  $N=500$  の場合との一致は極めてよいことが明らかとなった。理由は周期的境界条件が一種の cell 的役割をし，cell 中の粒子が 32 ケ

と少いため、大きなゆらぎを押えたことによる。しかし、この事情も potential が  $r^{-12}$  に比例する short range force であるため、long range force ならば、その度合に応じて system size を大きくしなければならない。 $r^{-8}$  のときには、どうしても  $N = 108$  にとらねばならない。

拡散係数 Einstein の公式  $\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle = 6Dt$  からと、速度相関の積分からと2通りの求め方がある。結果的に、前者の方がよい精度を与えることが明かとなった。上記公式で dynamical memory effect の残っている部分を除いて最小2乗法で求めた結果は Ross & Schofield の  $N = 500$  の結果とくらべても system size の影響が後者の方法より小さい(とくに高密度において)。これについては後述する。得られた結果と映画とから、ある密度を境として、分子運動が気体的領域と液体的領域にかなり明確に分離され、前者では分子間の作用は衝突的であるのに対し、後者では振動的分子運動が著しい。

速度相関 これを精度よく求めるにはサンプル数を Einstein の公式を用いる場合よりはるかに多く必要とする。サンプル数 450 のとき相関の密度依存性を認め得ず、2000 サンプルにして systematic の傾向が得られた。これは Zwanzig & Ailawadi の分析によるサンプルの統計的独立性の度合と関連している。とくに分子の振動的振舞いが著しくなる高密度において精度を上げるためにはこの点に注意しなければならない。相関が振動タイプするとき、積分して拡散係数を求めようとすると、計算時間有限のため積分上限のとり方で誤差が大きく出る。これが Einstein の公式から拡散係数を求めた理由である。Alder らが速度相関から求めたのは、剛体球という特殊事情によっている。剛体球の場合、負の相関は高密度でごくわずかに現われるのに対して、soft core model では、前述の振動的振舞がきわだっており、その傾向は Schiff の計算した Born-Mayer type potential の場合に近い。これは soft core model の一つの特徴といえる。相関の long time behavior  $t^{-d/2}$  ( $d$ : 次元数) は  $N = 32$  では見出せなかった。これは system size が小さいため、hydrodynamic behavior が現れなかったものと思われる。