

非平衡状態分子力学

東大教養 内 藤 豊 昭・小 野 周

前回の研究会で報告した剛体球系での非平衡状態分子力学による粘性係数の計算¹⁾に関連して、計算機実験の利点、限界及び今後予定している事等について述べる。計算機実験の利点は、まず自然界に存在しない model 系を実現出来る点にある。当研究会の蓮先生の話の単分散ラテックスのような例外もあるが、実際の分子で厳密な剛体球相互作用を持つものは存在しない。他方、液体の最も重要と思われる性質を抽象化した剛体球系が持つ理論的重要性は非平衡、平衡状態を問はず多言を要しない。このような Model に対して提唱される理論の実験的確認及び理論への刺激として計算機実験のはたす役割はあいまいな近似を排し、「実験条件」が厳密に決められているという点も加えて、大きなものがある。又計算機実験では、系の構成分子の trajectory がすべて記録されているから、実験で直接観測不能のもの——例えば II- 関数、3 体分布関数等——や、分子の微視的な運動が直接「見れる」という利点がある。後者は理論を考える際、その現象に対して最も重要な分子の運動形態をつきとめるのに利用できる。限界としては通常言われている様、系の構成分子数 $N < 10^4$ 、追跡し得る時間間隔 t が $t < 10^{-8}$ 秒に限られ、統計力学での巨視的な分子数、時間に比してはるかに小さい事である。更に分子力学では Newton の運動方程式を厳密に解くと言われているが、計算機の丸めの誤差が当然入ってくる。対象とされる系に対しては、当然 quasi-ergodicity が仮定されるから、分子力学で作られる trajectory の、正確な trajectory からの、一つの丸めの誤差によるズレは時間と共に指数関数的に増大して行く事になる。この誤差が累積して行くから、丸めの誤差の影響は計算時間と共に大きくなって行く。通常の場合は、この誤差は Random で Thermal disturbance として取り扱ってよいから問題なしとされるが、問題によっては無視出来ないものとなり、又それ以外の場合にも目安をつけておくのが望ましい。

我々は小さな温度上昇をとらえる必要性から HITAC 8800/8700 倍精度計算を用いた。

粒子数 $N=108$, 密度 $\rho/\rho_c = 0.356$ (ρ_c : closed packed density)

初期条件として位置は F・C・C 構造，速度はすべての分子が同じ大きさを持ち，その方向を Random にしたものを取り，500 回衝突させた後，すべての分子の速度を逆転させ，もう 500 回衝突させ，初めの位置，速度からどのくらいずれているかを見ると

$$\frac{1}{\sigma} |\Delta \mathbf{r}_i| \leq 0.5 \times 10^{-10} \quad (\sigma \text{ は Hard core の直径})$$

$$\frac{1}{\sqrt{v^2}} |\Delta \mathbf{v}_i| \leq 0.2 \times 10^{-8}$$

であった。これは非常に小さく H 関数は始めの値に戻っている²⁾ が，剛体球系は連続な相互作用を持つ系と違い，小さい誤差が分子の衝突するか否かに関係して，突然大きな誤差が導入されるから，もっと長い時間間隔にわたって上記の結果を外挿することは出来ない。

又この種の誤差はエネルギー，運動量の保存則の破れから見つけることは出来ない。

計算時間に関しては，当然の事ながら注目している現象の緩和時間に対して十分長くなければならない。我々の求めた速度勾配 = 0 の所に外挿された粘性係数 η の値は Alder 達³⁾ が Kubo Formula の積分から求めたものの 1.5 倍程度になるがこれは Alder 達の計算時間が相関関数の t が大きい所の漸近形をつかまえるのに不充分であったものと思える。我々の計算時間は，特徴的な時間間隔を音波が系を通り抜ける時間 $\tau_a = L/v$ ととれば， $\rho/\rho_c = 0.667$ の Alder point で τ_a の 50 ~ 118 倍になっており充分と思われる。

粒子数 N が小さい影響を出きただけ小さくする為，種々の境界条件が課される。この境界条件こそが計算機実験で最も大切なものと思われる。平衡状態を対象とする場合は，既に周期的境界条件が最も優れたものであり，この条件下で小さな system で熱力学的振舞を記述出来るという一致があるが，非平衡状態を対象とする場合には，まだ種々の境界条件の妥当性，その計算結果に対する影響はよく調べられておらず，計算結果が採用した境界条件により異なった振舞を示す可能性があると思う。

粒子数 N が小さい事から，我々の計算では外からかける速度勾配 D が小さくとれない。即ち Couette flow を実現し，それから温度上昇，圧力テンソルの双方から η を求めるのに， D を満すべき条件として，層流であるために

$$R = \frac{\rho L D}{\eta} < R_C \quad (L: \text{箱の一辺の長さ}, R_C: \text{Critical Reynold 数})$$

又， D による Velocity field が natural momentum fluctuation にかくされないために

$$\sqrt{\langle(\Delta p)^2\rangle} \sim \left(\frac{N^{1/2} k_B T M}{L^3}\right)^{1/2} < M \cdot L \cdot D \quad (M \text{ は分子の質量})$$

がある。従って $D=0$ の η を決めるため、いくつかの D につき計算し、

$$\eta(D_r) = \eta(0) \{1 - [0.14 + 0.11 y]\} \quad y = \frac{PV}{NkT} - 1 : \text{Compressibility factor}$$

から $\eta(0)$ を求め、かつ $D \approx 0$ の補正項は、Kawasaki-Guntton のように $\sqrt{D}$ に比例する事を確かめた。一方、Ashurst-Hoover⁴⁾ は Lenard-Jones 系に対して我々の境界条件と違った境界条件のもとで、粘性係数の non-Newtonian な振舞いを Ree-Eyring のように

$$\eta(D_r) = \eta(0) \sinh^{-1}(D_r \tau) / D_r \tau$$

の形に求めている。この相違は相互作用の違いに帰されるよりも、境界条件の相違による可能性の方が大きいと思う。

Eyring の流体中での transport についての考えは、他の分子の作る Cell の potential barrier が、速度勾配のかけられた方向に低くなり、Hopping により transport が起こるとしており、一方 Kawasaki-Guntton の考えによれば η の non-Newtonian な振舞は time correlation function の long tail の原因と同様、slowly damping shear mode が原因で、分子の correlated motion によるとされている。従って実際に分子の運動状態を「見て」どちらが dominant かを確かめれば（前者の場合は平均自由行程の分布からも情報が得られる。）結論が出ると思われるので早急に分子の運動を「見る」ことを行いたい。境界条件 size effect の問題は 2 次元 Hard Disk 系に対して考えてみたい。この系は 2 次元の Hydrodynamics の問題、輸送係数の存在の問題、 $\eta(D_r)$ の D_r -dependence 等それ自身非常に興味のある対象のみならず、3 次元系よる境界条件等の影響が強く出るので、非平衡分子力学自身についての情報が得られると思う。

現在進行中の仕事としては、剛体球系では温度が単なる Kinematical factor としてしか入って来ないので、井戸型相互作用を持つ系に対しても同様の計算を行ない、 η に対する引力の効果を調べている。又井戸型相互作用をする系には臨界点が存在するのでその近傍での η の振舞も考える予定である。N=500 の系で間違えて気体-液体の共存領域内で計算してしまったものがあるが、その時の、密度の揺ぎが異常に大きく出ている事

から、nucleation等に関する計算機実験が出来る可能性があると思っている。

その他すぐに行う事として、準安定領域でも我々の方法は適用出来るので、過冷却流体相で η の計算を重点的に行ない、本研究会のテーマである固相-流体相転移に対して何らかの情報を得たいと思っている。

その他、外場をかける代りに、初期条件で剛体球を結晶の芽の形におき、その後の結晶成長を、「結晶の芽」の大きさを変えながら見る事によりFreezing pointの意味がつかめるかも知れない。これを周期的境界条件の下で行なうと体積一定であるが、境界条件を内部の状態に連動させるなどして、 p = 一定の状態で実現できる可能性を追求したい。

参 考 文 献

- 1) T. Naitoh and S. Ono, to appear in Phys. 26, B119 (1970) 物性研究
- 2) J. Orban and A. Bellemans, Phys. Lett. 24A (1967) 620.
- 3) B. J. Alder, D. M. Gass, and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys. 53, 3813 (1970).
- 4) W. T. Ashurst and W. G. Hoover, Phys. Rev. A11, 658 (1975).
- 5) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, 'Molecular theory' of gases and liquids' p.624.
- 6) K. Kawasaki and J. Gunton, Phys. Rev. A8, 2048 (1973).

質 疑 討 論

上田：nucleationと関係あれば、system sizeによりうる。

小川：Alderの計算機実験では、2相分離が時間的に起こる感じ。

上田：Amorphous solidの $g(r)$ の2nd peakが2つになるのでは？

二宮：その研究をしている人は、2nd peakを5角形ができるためとして、2つになるのがsolidの特徴だと言っている。

大川：計算機実験での粒子の動きは。

二宮：ずっと動く時、集団的に動くのか、1つだけ動くのか？

上田：1つだけ動くような印象を受ける。

樋渡： $D \propto e^{-\Delta E/T}$ の形にはなっていないので、jumpするというimageは良くないだろう。

大川：計算機実験では熱は逃げないか？

上田：恒温にしておいても，本質的な変化はない。

松田：誤差の問題は深刻と考えるか？

内藤：調べるものによる。

松田：perturbation が働いていると思えばよいのではないか。

全 体 討 論

本田：1 次相転移であるということは，融解とどのくらい本質的なつながりがあるか？

小川：マルテンサイト変態の場合，徐々に移っていくのは，界面の存在と関係していると聞いたが。

二宮：マルテンサイト変態は 1 次転移だが，2 次転移のように議論する人がいる。

大川：結晶の場合は fitting の問題があり，ひずみができる。

二宮：マルテンサイト変態の観測では，ソフトモードがあるようだが。

吉田：樋渡氏の話の中での g 点は spinodal decomp. と関係するか？

二宮：エネルギー論よりは速度論的なもの。

吉田：g 点は definite か？