

JAERI - M
92-181

過冷却液体の構造・熱物性・動的性質

1992年12月

神林 燿

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division,
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura,
Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1992

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 株原子力資料サービス

過冷却液体の構造・熱物性・動的性質

日本原子力研究所東海研究所情報システムセンター

神林 奨

(1992年10月27日受理)

逆べきポテンシャル $u(r) = \epsilon (\sigma/r)^n$ によって粒子間相互作用が表されるソフト球モデルに対して液体理論の積分方程式と等温分子動力学シミュレーションを適用し、平衡状態にある過冷却液体の構造・熱物性・動的性質を求め、得られた結果がポテンシャルパラメータ n (ソフトネスと呼ぶ) のとり方に対してどのような依存性を示すか考察した。

積分方程式手法の解析的ないし数値的な解は、積分方程式に含まれるブリッジ関数に適切な近似を与えない限り、求めることができない。まず最初に、Rogers と Young (RY) によって提案された熱力学的自己無撞着近似を過冷却状態のソフト球モデルに対して適用し、2体分布関数と熱力学的性質を計算した。RY 近似の積分方程式から得られた状態方程式は、コンピュータシミュレーションの結果とよい一致を示した。ソフト球モデルに Kac ポテンシャルと呼ばれる引力ポテンシャルを付け加えることにより、圧力一定の条件におけるエントロピーの温度依存性を計算し、同様の計算を結晶固体についても行った。過冷却液体および結晶固体のエントロピー温度曲線は極度の過冷却領域において交差し、その交差点の示す温度よりも低温側では過冷却液体が安定に存在しないことが明らかになった。熱力学量の場合とは異なり、RY 近似から得られた過冷却領域の2体分布関数は、コンピュータシミュレーションの結果にみられる第2ピークの分裂を示さず、より正確な近似法の必要性が明らかとなった。

次いで、ブリッジ関数に対する新たな近似として、MHNCS 近似と名付けた方法を提案した。MHNCS 近似のブリッジ関数は、その短距離部分に Percus-Yevick 近似のブリッジ関数を用い、そして中・長距離部分に最低次の基本ダイアグラムを用いたものである。過冷却ソフト球モデルに対して MHNCS 近似を適用した結果、熱力学量と2体分布関数のいずれも、コンピュータシミュレーションの結果と非常によい一致を示した。MHNCS 近似から得られた2体分布関数は、過冷却領域においてその第2ピークが分裂し、このような過冷却液体の構造的特徴が基本ダイアグラムによって導かれることを示した。さらに、MHNCS 近似を2成分ソフト球モデルに対して応用し、溶液の相分離に対する安定性の指標である濃度-濃度構造因子 $S_{cc}(k)$ を計算した。構成粒子の直径比 1.2 を持つソフトネス $n=4$ の2成分ソフト球モデルは、凝固点近傍の温度に

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

本報告書は、博士論文 [神林 奨、過冷却液体の構造・熱物性・動的性質 (金沢大学、1992)] に基づいて執筆したものである。

おいて非常に強い相分離の傾向を示した。この結果は、液体アルカリ合金の性質とよく対応している。 $n \geq 6$ のポテンシャルを持つ溶液については、凝固点近傍を含めて極度の過冷却領域にわたって安定であり、液化不活性ガスの溶液の性質と対応づけられることがわかった。

等温分子動力学シミュレーションを使って、ソフト球モデルの動的性質（自己拡散係数、速度相関関数のスペクトル、動的構造因子、自己密度相関関数）を計算した結果、次の事実が明らかになった：平均粒子間距離と熱速度を使ってスケールした自己拡散係数は、凝固点において n のとり方にほとんど依存せず、しかも、液化不活性ガスや液体アルカリ金属の実験測定の結果も同様にスケール可能であることが示された。速度相関関数のスペクトルによって表される粒子運動の振動的な性質は、 $n = 4 \sim 6$ では顕著であり、 $n = 9 \sim 12$ の結果と対照的である。 $n = 4 \sim 6$ の動的構造因子は、極めて強い音波モードを広範の波数領域において示し、他方、 $n = 9 \sim 12$ では波数の増加とともに音波モードが急激に減衰する。速度相関関数のスペクトルと動的構造因子にみられるソフトネス依存性は、液化不活性ガスと液体アルカリ金属の間の動的性質の異なる振る舞いと対応づけられる。過冷却領域における自己密度相関関数は、安定な液体の特徴である指数関数的な緩和を示さず、 $\exp [-(t/t_0)^\alpha]$ なる引き延ばされた指数関数によってその緩和を表すことができた。指数 α の温度依存性は、ガラス転移点近傍で極小値 $\alpha \sim 0.5$ をとるものであった。

Structure, Thermodynamics, and Dynamical Properties of
Supercooled Liquids

Shaw KAMBAYASHI

Computing and Information Systems Center
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 27, 1992)

The equilibrium properties of supercooled liquids with repulsive soft-sphere potentials, $u(r) = \epsilon (\sigma/r)^n$, have been obtained by solving the integral equation of the theory of liquids and by performing constant-temperature molecular dynamics (MD) simulations.

Analytical or numerical solutions of the integral equation usually must be accompanied by some approximations, without which the equation is impossible to solve. First, a thermodynamically consistent approximation, proposed recently by Rogers and Yound (RY), has been examined for the supercooled soft-sphere fluids. The thermodynamic properties predicted by the RY integral equation agree well with the results of computer simulation. Taking into consideration of the effect of an attractive potential of the Kac form, respective entropy curves under zero pressure condition for supercooled liquid and crystalline solid states have been calculated. It is found that these curves show a clear cross point which indicates the stability limit of the highly supercooled liquids. The pair distribution function (PDF) obtained by the RY equation, however, does not reproduce a correct behavior at both intermediate- and long-range distances. Then, a new approximation for the integral equation, called MHNCS approximation, is proposed. The bridge function

The contents of this report are based on those of the doctoral thesis S. Kambayashi, Structure, thermodynamics, and dynamical properties of supercooled liquids (Kanazawa University, 1992).

of the MHNCS is approximated by an appropriate interpolation of the bridge function of the Percus-Yevick hard-sphere model and the leading term of the elementary diagrams. The solution of the MHNCS integral equation for highly supercooled liquid states agrees well with the results of computer simulations for both thermodynamic and structural properties: The PDF obtained by the MHNCS equation shows a clear splitting of its second peak in compatible with the results of the computer simulations.

The MHNCS integral equation has also been applied for binary soft-sphere mixtures. For the mixture of 4th inverse potential with core-size ratio of a value of 1.2, the concentration-concentration structure factor $S_{cc}(k)$ obtained show a remarkable tendency toward the phase separation near the freezing temperature, which is in a good agreement with the experiments on inter alkali-metallic alloys. For the potential with $n \geq 6$, the mixtures are stable near freezing (even in a highly supercooled regime), which are typical to alloys of rare-gas families.

Dynamical properties of soft-sphere fluids have been investigated by MD simulations. The reduced diffusion constant is found to be insensitive to the choice of the softness of the potential. On the other hand, the spectrum of the velocity autocorrelation function shows a pronounced dependence on the softness of the potential. The dynamic structure factor for $n=4\sim 6$ shows a clear side peak, which is remarkable contrast to the results for $n=9\sim 12$. These significant dynamical properties dependent on the softness parameter (n) are consistent to dynamical behavior observed in liquid alkali metals and liquefied inert gases. The self-part of the density-density autocorrelation function obtained shows a clear nonexponential decay in intermediate time, as the liquid-glass transition is approached. The time dependence of the correlation function can be fitted by a stretched exponential function of the type, $\exp[-(t/t_0)^\alpha]$, where the exponent takes the value of 0.5 in the vicinity of liquid-glass transition.

Keywords: Supercooled Liquid, Glass Transition, Pair Distribution Function, Integral Equation, Molecular Dynamics Method, Computer Simulation

目 次

1. 序 論	1
1.1 液体, 過冷却液体, ガラス状態	1
1.2 モデル物質による液体の研究	2
1.3 液体論の課題	3
1.4 本論文の構成	4
2. 2体分布関数と積分方程式	5
2.1 分布関数の定義	5
2.2 2体分布関数と熱力学量との関係	8
2.3 況関数微分による2体分布関数の表現	9
2.4 ダイアグラムによる2体分布関数の表現	12
2.5 ブリッジ関数に対する近似法	16
2.6 多成分系の積分方程式	26
3. 過冷却液体の構造と熱物性	28
3.1 過冷却液体における積分方程式の意義	28
3.2 モデルポテンシャル	29
3.3 過冷却状態におけるRY近似の解	31
3.4 過冷却状態における理想3相モデルの性質	39
4. ブリッジ関数の新たな近似	46
4.1 ブリッジ関数の中・長距離部分の振る舞い	46
4.2 ソフト球モデルに対する新たな近似	49
5. 過冷却溶液の構造と熱物性	58
5.1 2成分溶液の構造と相分離の関係	58
5.2 モデルポテンシャルと2成分溶液に対するMHNC近似	61
5.3 2成分ソフト球モデルの相分離に対する安定性	63
6. 過冷却液体の動的性質	77
6.1 時間依存相関関数	77
6.2 分子動力学法	80
6.3 凝固点近傍におけるソフト球液体の動的性質	83
6.4 過冷却状態におけるソフト球モデルの自己拡散	98
7. 結論と今後の課題	105
謝 辞	107
参考文献	108
付録A 積分方程式の数値解法	113
付録B RHNC近似のパラメータ決定法	116
付録C 基本グラフの計算法	118
付録D 分子動力学シミュレーションのアルゴリズム	120

Contents

1.	Introduction	1
1.1	Liquids, Supercooled Liquids, and Glassy States	1
1.2	Study of Liquids by Model Materials	2
1.3	Subjects of the Theory of Liquids	3
1.4	Organization of This Paper	4
2.	Pair Distribution Function and Integral Equation	5
2.1	Definition of the Distribution Function	5
2.2	Relation between the Pair Distribution Function and Integral Equation	8
2.3	Expression of the Pair Distribution Function via the Functional Differentiation	9
2.4	Diagrammatic Expression of the Pair Distribution Function	12
2.5	Approximations for the Bridge Function	16
2.6	The Integral Equation for Multi-component Systems	26
3.	Structure and Thermodynamics of Supercooled Liquids	28
3.1	Significance of the Integral Equation for Supercooled Liquids	28
3.2	Model Potential	29
3.3	Solution of the RY Approximation for Supercooled Liquid States	31
3.4	Properties of the Ideal Three-phase Model for Supercooled States	39
4.	A New Approximation for the Bridge Function	46
4.1	Behavior of the Bridge Function at Intermediate- and Long-range-distances	46
4.2	A New Approximation for the Soft-sphere Model	49
5.	Structure and Thermodynamics of Supercooled Binary Mixtures	58
5.1	Relation between Structure and Phase Separation of Binary Mixtures	58
5.2	Model Potential and the MNCS Approximation for Binary Mixtures	61
5.3	Stability of Binary Soft-sphere Model against the Phase Separation	63
6.	Dynamical Properties of Supercooled Liquids	77
6.1	Time-dependent Correlation Functions	77

6.2 Molecular Dynamics Method	80
6.3 Dynamical Properties of Soft-sphere Fluids near the Freezing Point	83
6.4 Self-diffusion of Soft-sphere Model for Supercooled Liquid States	98
7. Conclusions and Further Problems	105
Acknowledgements	107
References	108
Appendix A Numerical Method to Solve the Integral Equation	113
Appendix B Numerical Method to Determine the Parameter for the RHNC Approximation	116
Appendix C Numerical Method to Calculate the Elementary Diagram	118
Appendix D Numerical Algorithm for Molecular Dynamics Simulations ..	120

1. 序 論

1.1 液体、過冷却液体、ガラス状態

多くの物質は、温度・圧力といった熱力学パラメータの変化によって、気相、液相、結晶固相の3つの相の間を移り変わる。この物質の3態（気体、液体、固体）は、(1) 物質の構成粒子（原子、分子、イオンなど）の幾何学的な配置の様子、そして(2) 体系の運動エネルギー K と理想気体を基準としたボテンシャルエネルギー V の大小関係、の2つによって特徴づけることができる [1]：

気体： 粒子間の距離は粒子の直径と比較して十分に (~ 1000 倍程度) 大きく、粒子の配置は無秩序である。また、粒子間相互作用が非常に小さく、 $K/|V| \gg 1$ である。

液体： 粒子間の距離は粒子の直径とほぼ同程度である。粒子の配置は巨視的にみて無秩序であるが、近接粒子の配置には相関がみられる。 $K/|V| \sim 1$ である。

結晶固体： 粒子間の距離は粒子の直径とほぼ同程度である。粒子は、空間的に規則正しく配置し、結晶格子を形成する。 $K/|V| \ll 1$ である。

各相の間の相転移現象は、各相の自由エネルギーの大小関係によって生じるものであり、状態図によって各相の安定に存在する熱力学パラメータの領域が表される。液体の安定に存在する領域は、気体と液体の共存を示す凝縮曲線、および、液体と結晶固体の共存を示す凝固曲線の2つに挟まれた領域である。

さて、同一の熱力学パラメータのもとで、安定な相といくつかの準安定な相が同時に存在することはよく知られており [2]、本論文で取り上げる過冷却液体も、本来結晶固体が安定な領域に存在する準安定な相の1つである。液体を十分ゆっくり冷却すれば、凝固曲線によつて示される凝固温度において結晶化が起こる。しかし、冷却速度をある程度大きくして、凝固温度よりも低温側に液体を冷却すると、液体は結晶化を起こすことなく、準安定な過冷却液体になる。このような急冷をさらに進めていくと、物質の流動性が失われるとともに、平衡状態へ移行する緩和時間が急激に増大し、液体状態の粒子配列を持った固体になる [3]。このような結晶構造を持たない固体はガラス状態と呼ばれ、過冷却液体からガラス状態への相転移をガラス転移と呼ぶ。

過冷却液体とガラス状態は、いずれも凝固温度よりも低温側に存在する準安定な相である。この両者の違いは、各々の相が平衡状態にあるか否かである。すなわち、過冷却液体は準安定な平衡状態であり、ガラス状態は準安定な非平衡状態である。ガラス転移現象の研究の主たる目標は、過冷却液体とガラス状態それぞれの性質の間に見られる差異から、ガラス転移現象の物理的なメカニズムを求めることがある。実験測定によるガラス転移の検証は、熱物性の測定に基づくものが多く、比熱、熱膨張係数、エントロピーなどの温度依存性の変化から、ガラス転移温度が求められている。しかし、これらの熱物性は、原理的に粒子配置の様子から決定されるものであって、過冷却液体とガラス状態の構造の間にみられる違いを明らかにすることがより本質的である。さらに、非平衡状態としてのガラス状態を特徴づけるには、物質を構成する粒子の動力学的な性質（動的性質）を求めることが重要である。

1.2 モデル物質による液体の研究

液体、過冷却液体、そして、ガラス状態は、気体や結晶固体と同様に多数の粒子（原子、分子、イオンなど）から構成されている。物質の構成粒子の間には相互作用（分子間力）が働くており、この粒子間相互作用が外的条件によって決まる熱力学パラメータとともに物質の性質を制御している。したがって、何らかの方法で粒子間相互作用を仮定したモデル物質の性質は、統計力学を使って原理的に求められるはずである。さらに、粒子の波動性を示す de Broglie 波長

$$\Lambda = \hbar(2\pi m k_B T)^{-1/2}, \quad (1.1)$$

が、粒子の直径と比較して十分に短ければ、モデル物質の性質を古典統計力学によって決定できるはずである（ \hbar はプランク定数、 k_B はボルツマン定数である）。事実、このような古典的なモデル物質を使った研究は、物性研究の重要な課題となっている。

現実物質の構成粒子間に働く相互作用は、原理的に電子論に基づいて求めることが可能である [3]。しかしながら、スーパーコンピュータの発達した現在でも、第1原理から定量的に信頼し得るポテンシャルを求めることは、小数の簡単な場合を除いて、一般に容易ではない。そこで半経験的なモデルポテンシャルとして、(1) パラメータを含む関数型を仮定する、(2) 計算を単純化（近似）した第1原理を用いて定める、といった方法が用いられる。詳しく調べられているモデルポテンシャルとして、以下のものをあげることができる [1, 3]：

1. Lennard-Jones ポテンシャル

$$u(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right]. \quad (\epsilon, \sigma, n, m \text{ はパラメータである。}) \quad (1.2)$$

2. 剛体球ポテンシャル

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & (r < \sigma) \\ 0 & (r \geq \sigma) \end{cases}. \quad (\sigma \text{ は剛体球の直径を表す。}) \quad (1.3)$$

3. 逆べきポテンシャル（ソフト球モデル）

$$u(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n. \quad (n, \epsilon, \sigma \text{ はパラメータである。}) \quad (1.4)$$

これらのモデルポテンシャルは、液相において単純液体に分類される物質、すなわち、構成粒子が球形であると見なすことのできる物質、例えば、不活性ガス、アルカリ金属、メタンなどの物性を求める際に適用される。式 (1.3) および (1.4) に示されたモデルポテンシャルは、引力を含まず気体から液体への凝縮現象も与えない現実離れしたものである。しかしながら、これらは、有限の大きさを持つ粒子間の相互作用の最も基本的な特徴である排除体積効果を取り込んでおり [1]、体系を容器に入れて密度を一定にした状態において、液体など密度の大きい状態の時空構造の概略を代表するモデルとして有効であることがわかつた [3]。特に、逆べきポテンシャルによって相互作用が記述されるソフト球モデルは、パラメータのとり方によってポテンシャルの芯の“堅さ”を容易に変更することができ、物質の性質に対するポテンシャルの斥力部分の影響を系統的に把握するために適している。融点付近の熱物性について、液化不活性ガス、液体アルカリ金属、ソフト球モデルの3つを比較した結果によると、液体アルカリ金属と比べて液化不活性ガスの方が“堅い”ポテンシャル（大きな n の値）を持つことが明らかになっている [3]。

1.3 液体論の課題

さて、気体と結晶固体については、理想気体（粒子間相互作用を考えない）や調和固体（結晶格子点上の粒子が調和振動すると考える）といった理論的に取り扱い易いモデルが存在し [3]、この2相におけるモデル物質の性質を正確に求めることができる。しかしながら、(1) 液体では理想気体のように粒子間相互作用の効果を無視することができず、しかも、(2) 液体中の粒子配置には結晶格子のような規則性を持たない、という2つの理由から、理想気体や調和固体に相当する“理想液体”という概念は、いまだ確立されていない。このため、与えられた粒子間相互作用のもとで、液体中の粒子配置の様子を正確に求めることができ、液体理論の中心的な課題の1つとして、現在に至るまで重要な位置を占めている。この事情は、過冷却液体やガラス状態の研究においても同様である。

今世紀中頃の液体論の中心課題は、液体中の不規則な粒子配置を2体分布関数によって表し、統計力学の基本原理から導かれる積分方程式によって2体分布関数を求めようとするものであった。積分方程式には多粒子系を扱うための数学的な困難があるため、積分方程式から厳密に2体分布関数を求めることは不可能であり、何らかの近似が不可欠である。2体分布関数はX線や中性子線の散乱実験から測定可能であり、様々な近似法についてその良否が評価された [3]。しかしながら、実験測定の誤差、データ処理の誤差、現実物質とモデル物質の粒子間相互作用の違い、といった理由により、近似法に対する信頼性の決定的な評価は与えられなかった。

コンピュータ技術の発達とともに、分子動力学（molecular dynamics: MD）法とモンテカルロ（Monte Carlo）法の2つの手法を使ったコンピュータシミュレーションによって、モデル物質中の粒子の運動の様子を厳密に（数値的に）再現することが可能となった。MD法では、与えられた粒子間相互作用を持つ有限個の古典粒子系について、ニュートンの運動方程式を数値的に解き、物質中の粒子配置を求める。他方、モンテカルロ法では、乱数を使って、平衡確率密度にしたがった粒子配置を生成する。いずれの方法でも、コンピュータシミュレーションの結果から厳密な2体分布関数が得られ、しかも、任意の粒子間相互作用を与えることができる。この結果、積分方程式に与えた近似の良否を定量的に評価することが可能となり、コンピュータシミュレーションの結果を再現すべく近似理論の改良がなされた。

コンピュータシミュレーションでは、 $10^{10} \sim 10^{13}$ K/sec程度の冷却速度が実現されるため、実験室ではガラス状態の得にくい低分子物質のガラス状態を作り出すことができ、ガラス転移現象の研究にも大きな役割をはたしている。しかしながら、コンピュータシミュレーションによって再現できる物理的時間は $10^{-12} \sim 10^{-10}$ sec程度の非常に短いものであり、「コンピュータシミュレーションによって得られた“過冷却液体”は、はたして平衡状態にあるのか？」という問題を生じる。したがって、理想的な過冷却液体（平衡状態）とガラス状態（非平衡状態）の性質を比較するには、コンピュータシミュレーションだけでなく、平衡状態を正確に記述している積分方程式を使った解析が不可欠となる。過冷却状態では、温度の低下とともに、粒子の運動エネルギーと比較して、粒子間相互作用から発生するポテンシャルエネルギーが大きくなる。そのため、安定な液体で求められた以上に、積分方程式に与えた近似の信頼性が要求され、よりよい近似法の提案が期待されている。

MD法によるコンピュータシミュレーションは、粒子拡散などの動的性質を求められることが大きな特徴であり、ガラス転移現象の動的メカニズムを探求する上で非常に重要である。Lennard-Jonesポテンシャルや逆べきポテンシャルのように単純な相互作用を持つモデル物質でも、コンピュータシミュレーションによってガラス状態への転移が観測されている。しかし、得られたガラス状態は比較的不安定であり、長時間のシミュレーションの後には結

晶固体に転移する場合がある。これに対して、異なる直径を持つ粒子を混合して得られる2成分系のコンピュータシミュレーションでは、低分子物質に比べて高分子物質や合金の方がガラス状態を作りやすいという実験事実と対応して、ガラス状態を長時間保つことができる。しかしながら、2成分溶液には、相分離という熱力学的な不安定性が存在し、すべての2成分系についてガラス状態が得られるという保証はない。相分離の傾向は、溶液中の各成分の間に働く相互作用によって決定されている。したがって、2成分過冷却液体から2成分ガラス状態へのガラス転移現象を調べるには、過冷却溶液が存在するか否かをあらかじめ把握する必要がある。このため、相分離を起こしやすい2体ポテンシャルの形状を定性的にとらえることが重要である。また、さまざまな物質についてガラス転移点近傍における動的性質の異常性を系統的に議論するためには、2体ポテンシャルの形状にあまり依存しない性質を利用することが望ましく、粒子間相互作用の違いに対する動的性質の依存性を明らかにすることが必要である。

1.4 本論文の構成

本論文では、積分方程式とコンピュータシミュレーションの2つを使って、式(1.4)で与えられるソフト球モデルの過冷却状態における構造・熱物性・動的性質を求め、得られた結果がポテンシャルの芯の柔らかさ(式(1.4)に現れる n)にどのように影響されるかを調べる。この際、液化不活性ガスや液体アルカリ金属などの現実的な物質との比較を行う。

まず、第2章では、2体分布関数と積分方程式の定義をまとめ、従来提案されたさまざまな近似法を使って、安定な液体状態および凝固点近傍におけるソフト球モデルの2体分布関数を求め、コンピュータシミュレーションの結果と比較する。第3章では、剛体球モデルおよびソフト球モデルの過冷却液体について、2体分布関数と熱物性を熱力学的自己無撞着近似的積分方程式から求め、コンピュータシミュレーションによって得られたガラス状態の結果と比較する。さらに、引力ポテンシャルの効果を取り入れることにより、過冷却液体のエントロピーを計算し、その温度依存性を結晶固体の結果と比較する。この結果から、過冷却液体が安定に存在できる温度に下限があることを示す。第4章では、過冷却液体の構造に着目し、MHNCS近似と名付けた新しい近似法を提案する。この近似によって得られた2体分布関数は、極度の過冷却状態において第2ピークの分裂を示し、コンピュータシミュレーションから得られた2体分布関数にみられる特徴を極めてよく再現する。第5章では、MHNCS近似の積分方程式を使って、2成分ソフト球モデルの構造と熱物性を求め、溶液を構成する粒子の直径比と2体ポテンシャルの斥力部分の“堅さ”的差異が相分離に対する安定性に大きな役割を果たすことを示す。第6章では、MD法を用いたコンピュータシミュレーションから、凝固点近傍におけるソフト球モデルの動的性質を求め、液化不活性ガスや液体アルカリ金属の実験結果と比較する。平均粒子間距離と熱速度を用いてスケールした自己拡散に関する物理量に、ポテンシャルパラメータ n に依存しない普遍性が認められた。さらに、ガラス転移点近傍の自己拡散のようすを求め、その緩和時間および緩和の形状の異常性について議論する。そして、第7章で、以上の研究から得られた結論と今後の課題を述べる。また、これらの計算にはスーパーコンピュータを利用した大規模計算が不可欠であり、付録に数値計算の実現方法および計算時間の評価結果をまとめた。

2. 2体分布関数と積分方程式

平衡状態における液体の構造は、分布関数によって記述される。その中でも2体分布関数は、状態方程式などの熱力学量の計算に重要な役割を果たす。この章では、統計力学の基本原理から分布関数を定義し、汎関数微分とダイアグラムを使って2体分布関数を表現する。さらに、2体分布関数の求め方の1つである積分方程式手法についてまとめる。

2.1 分布関数の定義

平衡状態における物質の性質は、エントロピーなどの特別な場合を除いて、その性質に対応する力学量（構成粒子の位置座標と運動量の関数）の平均値として与えられる。説明のための簡単な体系として球状の同種粒子 N 個からなる古典系を考え、 i 番目の粒子の位置座標と運動量をそれぞれ \mathbf{r}_i と \mathbf{p}_i で表す。また、この系の位相空間上の座標を、 $\mathbf{r}^N \equiv \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ と $\mathbf{p}^N \equiv \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$ によって表記する。ある物理量 A に対応する力学量を $a(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ とすれば、 A は $a(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ の集団平均

$$A = \langle a(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rangle = \int \int a(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) f_0^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \quad (2.1)$$

によって求められる。ここで、 $f_0^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ は平衡確率密度であり、

$$\int \int f_0^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1, \quad (2.2)$$

によって規格化されている。平衡確率密度は、集団を特徴づける熱力学的変数のとり方さえ決めれば、体系のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}_i|^2 + V_N(\mathbf{r}^N), \quad (2.3)$$

のみの関数である。ここで、 m は粒子の質量であり、 $V_N(\mathbf{r}^N)$ は体系全体のポテンシャルエネルギーである。

さて、式(2.1)に現れる力学量 a がすべての粒子の位置座標と運動量に依存する場合、この計算は $6N$ 重の多重積分を含み非常に困難なものとなる。しかしながら、 N 粒子中の部分集合の関数として力学量が与えられるのであれば、 $f_0^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ は余分な情報を含むことになる。しかも、式(2.3)によってハミルトニアンが与えられる限り、運動量に対する平均操作を陽に行うことができるため、 $f_0^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ の中の運動量に関する自由度は冗長である。力学量が $a \equiv a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ で与えられた場合、物理量 A を求めるための平均操作は、

$$\begin{aligned} A &= \int \int a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) f_0^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \\ &= \int \cdots \int \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \cdots \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n) a(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_n) f_0^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}'_1 \cdots d\mathbf{r}'_n \\ &= \int \cdots \int \langle \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \cdots \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n) \rangle a(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_n) d\mathbf{r}'_1 \cdots d\mathbf{r}'_n, \end{aligned} \quad (2.4)$$

のように書き換えられる。したがって、式(2.4)に現れる平均量 $\langle \delta(r_1 - r'_1) \cdots \delta(r_n - r'_n) \rangle$ を何らかの方法で知ることができれば、物理量の計算が $6N$ -重の多重積分から $3n$ -重の多重積分に還元できる。このデルタ関数の平均量は粒子の選び方を限定しているので、粒子ラベルの順列の個数を乗じて得られる n -粒子密度 [1, 3, 4]

$$\rho_N^{(n)}(r'_1, \dots, r'_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \langle \delta(r_1 - r'_1) \cdots \delta(r_n - r'_n) \rangle, \quad (2.5)$$

の方が実際の物理量の計算に便利である。 $\rho_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \cdots dr_n$ は、任意の異なる n 個の粒子がそれぞれ位置座標 r_i の微小体積要素 dr_i に見いだされる確率である。また、 n -粒子密度の規格化条件は、

$$\int \rho_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \cdots dr_n = \frac{N!}{(N-n)!}, \quad (2.6)$$

によって与えられる。

次に、 n -粒子密度と深く関係した物理量として n -体分布関数を導入する [1, 3, 4]。 n -体分布関数 $g_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ は

$$g_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \left(\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(r_i) \right)^{-1} \rho_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n), \quad (2.7)$$

によって定義される。この量は無次元であり、 n 個の粒子がどのような相関を持って配置しているかを表現するのに非常に便利である。液体のように一様・等方的な体系では、1つの粒子を見いだす確率は場所に依存せず、

$$\rho_N^{(1)}(r) = \frac{N}{V} = \rho, \quad (2.8)$$

が成立する。ここで、 V は体系が占めている体積であり、 ρ は平均数密度である。したがって、一様な液体の場合、

$$g_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \rho^{-n} \rho_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n), \quad (2.9)$$

である。液体の性質の議論では、 n -体分布関数の中で $n = 2$ の場合、すなわち2体分布関数が次の2つの理由から特に重要である。

- (1) 2体分布関数はX線や中性子線の散乱実験から測定可能である。
- (2) 粒子間相互作用を2体力の重ね合わせで記述した場合、状態方程式などの重要な熱力学量を、2体分布関数と2体ポテンシャルから計算することが可能である。

一様な液体の2体分布関数は粒子間距離 $r_{12} = |r_2 - r_1|$ のみの関数であり、簡単に $g_N(r)$ と書かれる。

カノニカル集団とグランドカノニカル集団における n -粒子密度の表現をまとめると [1, 3, 4]。粒子数 N 、体積 V 、温度 T によって特徴づけられるカノニカル集団の平衡確率密度は、

$$f_0^{(N)}(r^N, p^N) = \frac{h^{-3N}}{N!} \frac{\exp[-\beta \mathcal{H}_N(r^N, p^N)]}{Q_N(V, T)}, \quad (\beta^{-1} \equiv k_B T), \quad (2.10)$$

と定義される。 k_B および \hbar は、それぞれ、ボルツマン定数とプランク定数である。また、 $Q_N(V, T)$ は分配関数であり、

$$Q_N(V, T) = \frac{\hbar^{-3N}}{N!} \int \int \exp[-\beta \mathcal{H}_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} Z_N(V, T), \quad (2.11)$$

によって与えられる。ここで、 $\Lambda = \hbar(2\pi m k_B T)^{-1/2}$ は de Broglie 波長であり、 $Z_N(V, T)$ は

$$Z_N(V, T) = \int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N, \quad (2.12)$$

で定義される配置分配関数である。式 (2.5) に、式 (2.10) を代入することによってカノニカル集団における n -粒子密度が、

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N(V, T)} \int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)] d\mathbf{r}^{(N-n)}, \quad (2.13)$$

と書き表されることがわかる。一方、グランドカノニカル集団は、一定の体積 V 、温度 T 、そして化学ポテンシャル μ によって特徴づけられ、2 体分布関数に対する厳密な積分方程式を導くのに極めて重要である。グランドカノニカル集団における平均操作は、カノニカル集団の平均量 $A(N)$ に対して

$$P(N) = \frac{1}{\Xi(V, T)} \frac{z^N}{N!} Z_N(V, T), \quad (2.14)$$

なる重み付けをした後、粒子数について

$$A = \langle A(N) \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} A(N) P(N), \quad (2.15)$$

なる平均をとるものである。ここで、 $z = \Lambda^{-3} \exp[\beta\mu]$ は逃散能であり、 $\Xi(V, T)$ はグランドカノニカル集団の分配関数

$$\Xi(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_N(V, T), \quad (2.16)$$

である。したがって、グランドカノニカル集団の n -粒子密度は

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \sum_{N=n}^{\infty} \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) P(N) \\ &= \frac{1}{\Xi(V, T)} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^{n+1} \cdots d\mathbf{r}^N, \end{aligned} \quad (2.17)$$

で与えられ、 n -体分布関数は式 (2.7) と同様に

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \left(\prod_{i=1}^n \rho^{(1)}(\mathbf{r}_i) \right)^{-1} \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n), \quad (2.18)$$

で定義される。また、式 (2.6) で与えられた n -粒子密度の規格化条件は、

$$\int \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle, \quad (2.19)$$

となる。なお、熱力学的極限

$$\begin{cases} N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \frac{N}{V} = \rho & (\text{カノニカル集団}) \\ \langle N \rangle \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \frac{\langle N \rangle}{V} = \rho & (\text{グランドカノニカル集団}) \end{cases}, \quad (2.20)$$

では、 $g_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ と $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ とは同じ結果を与えるので、今後混乱のおそれのない限り、 $g_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ を $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ と書くこととする。

2.2 2体分布関数と熱力学量との関係

ここでは、系全体のポテンシャルエネルギーを2体ポテンシャル $u(r)$ の重ね合わせ

$$V_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N u(r_{ij}), \quad (2.21)$$

で記述した場合、3つの重要な熱力学量、すなわち、内部エネルギー U 、状態方程式 $P\beta/\rho$ 、等温圧縮率 χ_T が2体分布関数によってどのように表現されるかをまとめる [1, 3].

内部エネルギー: N 個の粒子からなる体系の内部エネルギーは、ハミルトニアンの集団平均

$$U = \langle \mathcal{H}_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rangle, \quad (2.22)$$

によって定義される。この定義式に式(2.3)および(2.21)を代入すると、

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{p}_i^2| \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \langle u(r_{ij}) \rangle \\ &= \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} \int \int u(r_{12}) \rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (2.23)$$

なる表現を得る。さらに、一様な液体の場合は2体分布関数 $g(r)$ を用いて、

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} \rho^2 \int \int u(r_{12}) g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} V \rho^2 \int u(r) g(r) dr \\ &= \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} N \rho \int u(r) g(r) dr, \end{aligned} \quad (2.24)$$

と書き直される。この式は、エネルギー方程式と呼ばれる。内部エネルギーは示量変数であるので、熱力学的極限でも利用できるように、示強変数として、1粒子あたりの内部エネルギー $u = U/N$ を用いる方が便利である。さらに、実際の計算では、

$$\beta u = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \beta \rho \int u(r) g(r) dr, \quad (2.25)$$

なる無次元の表現を用いることが多い。

状態方程式: 状態方程式は virial 関数の集団平均

$$\frac{P\beta}{\rho} = 1 - \frac{\beta}{3N} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i V_N(\mathbf{r}^N) \right\rangle, \quad (2.26)$$

によって定義される。この定義式は、内部エネルギーの場合と同様に、2粒子密度を使って、

$$\begin{aligned} \frac{P\beta}{\rho} &= 1 - \frac{\beta}{6N} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i \sum_{i \neq j}^N u(r_{ij}) \right\rangle \\ &= 1 - \frac{\beta}{6N} \sum_{i \neq j}^N \langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \nabla_{ij} u(r_{ij}) \rangle \\ &= 1 - \frac{\beta}{6N} \int \int r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (2.27)$$

と書き表される。さらに、一様な液体では2体分布関数を用いて

$$\begin{aligned}\frac{P\beta}{\rho} &= 1 - \frac{\beta\rho^2}{6N} \int \int r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= 1 - \frac{\beta\rho^2 V}{6N} \int r \frac{du(r)}{dr} g(r) dr \\ &= 1 - \frac{1}{6} \beta \rho \int r \frac{du(r)}{dr} g(r) dr ,\end{aligned}\quad (2.28)$$

と書き直される。この式は、virial 方程式と呼ばれる。

等温圧縮率: 等温圧縮率は粒子数のゆらぎによって、

$$\frac{\rho\chi_T}{\beta} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}, \quad (2.29)$$

と定義される。式 (2.19) で与えられる2粒子密度の規格化条件から、

$$\int \int [\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(2)}(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle - \langle N \rangle^2 , \quad (2.30)$$

である。この関係式を式 (2.29) に代入すれば、

$$\frac{\rho\chi_T}{\beta} = 1 + \frac{1}{\langle N \rangle} \int \int [\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(2)}(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 , \quad (2.31)$$

が得られる。また、2体分布関数を使うと、

$$\begin{aligned}\frac{\rho\chi_T}{\beta} &= 1 + \frac{1}{\langle N \rangle} \rho^2 \int \int [g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= 1 + \rho \int [g(r) - 1] dr ,\end{aligned}\quad (2.32)$$

と書き表される。この式は、圧縮率方程式と呼ばれる。

以上、2体分布関数によって、内部エネルギー、状態方程式、等温圧縮率が、簡単に表現できることを示した。ここで、エネルギー方程式 (2.24) および virial 方程式 (2.28) は、粒子間相互作用が2体ポテンシャルの重ね合わせで記述される場合 (式 (2.21)) のみ成り立つことに注意しなければならない。もし、粒子間相互作用に n -体ポテンシャル $u^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ が含まれるならば、この2つの方程式は n -体分布関数を含んだ積分となる。他方、圧縮率方程式 (2.32) は、粒子間相互作用に制限を与えていない厳密な表現である。また、エネルギー方程式、virial 方程式、そして圧縮率方程式は数学的な書き換えの結果であって、2体分布関数をどのように計算するかという問題が残っている。以下、2体分布関数の計算方法の議論に移る。

2.3 汎関数微分による2体分布関数の表現

平衡状態にある一様な液体中のある粒子に外力を作用させると、その粒子の局所密度が変化するとともに、他の粒子の密度分布も変化する。また、ある粒子の局所密度が変化すれば、その粒子に外力が働いたときと同様に、他の粒子の密度分布も変化する。これは、液体を構成している粒子の間に相互作用が働いているからに他ならない。もし、粒子に作用させる外力が極めて小さいものであれば、密度分布の変化を“平衡状態”的な2粒子密度や2体分布関数

によって表すことが可能なはずである。ここでは、汎関数微分手法によって外力や局所的な密度の変化に対する液体の密度分布の応答を表現し、その結果から、2粒子密度と2体分布関数の汎関数微分による表現、直接相関関数、そして、2体分布関数と直接相関関数の関係を表す Ornstein-Zernike 関係式を導き出す [1, 4]。

まず、汎関数微分について簡単にまとめよう。ある関数 $f(x)$ に対して、汎関数 $F[f]$ を

$$F = \int K(x)f(x)dx, \quad (2.33)$$

で与える。この時、 $F[f]$ の汎関数微分は $f(x)$ の取り方に関わらず、

$$\frac{\delta F}{\delta f} = K(x), \quad (2.34)$$

によって定義される。特別な場合として、

$$F = f(x') = \int \delta(x - x')f(x)dx, \quad (2.35)$$

$$\frac{\delta f(x')}{\delta f(x)} = \delta(x - x'), \quad (2.36)$$

によってデルタ関数が与えられる。また、汎関数微分の変数変換は、

$$\frac{\delta F}{\delta f(x)} = \int \frac{\delta F}{\delta g(x')} \frac{\delta g(x')}{\delta f(x)} dx', \quad (2.37)$$

によって定義される。

同種粒子 N 個からなる体系を考え、各粒子には外場 $\phi(r)$ が作用しているとする。つまり、体系全体のポテンシャルエネルギーを、

$$V_N(1, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \phi(i) + \sum_{i=1}^N u(i, j), \quad (2.38)$$

によって与える。ここで、位置座標 r_i を単に i で表示した。このとき、グランドカノニカル集団の分配関数は、

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \cdots \int \prod_{i=1}^N z^*(i) \prod_{i < j}^N e(i, j) d1 \cdots dN, \quad (2.39)$$

である。ここで、 $e(i, j)$ および $z^*(i)$ は、

$$e(i, j) = \exp[-\beta u(i, j)], \quad (2.40)$$

$$z^*(i) = z \exp[-\beta \phi(i)], \quad (2.41)$$

によって与えられる。さて、

$$\frac{\delta}{\delta z^*(1')} \prod_{i=1}^N z^*(i) = \sum_{j=1}^N \delta(j, 1') \prod_{i \neq j}^N z^*(i) = z^*(1')^{-1} \sum_{j=1}^N \delta(j, 1') \prod_{i=1}^N z^*(i), \quad (2.42)$$

が成り立つので、分配関数 Ξ の $z^*(1')$ に関する汎関数微分は、

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1')} &= z^*(1')^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \cdots \int \sum_{j=1}^N \delta(j, 1') \int \prod_{i=1}^N z^*(i) \prod_{i < j}^N e(i, j) d1 \cdots dN \\ &= z^*(1')^{-1} \Xi N \langle \delta(1, 1') \rangle \\ &= z^*(1')^{-1} \Xi \rho^{(1)}(1'), \end{aligned} \quad (2.43)$$

のように、1粒子密度と関係している。このような Ξ に対する汎関数微分を繰り返せば、 n -粒子密度の汎関数微分による表現

$$\rho^{(n)}(1, \dots, n) = \frac{1}{\Xi} z^*(1) \cdots z^*(n) \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1) \cdots \delta z^*(n)}, \quad (2.44)$$

が得られる。

式(2.44)によって、1粒子密度 $\rho^{(1)}(1)$ は、粒子1に外力を作用させたときの分配関数 Ξ の応答に関することがわかった。次に、 $\rho^{(1)}(1)$ が、異なる粒子に与えられた外力に対してどのように応答するかを考えよう。 $\rho^{(1)}(1)$ の $z^*(2)$ に関する汎関数微分は、式(2.36)および(2.44)を使って、

$$\begin{aligned} z^*(2) \frac{\delta \rho^{(1)}(1)}{\delta z^*(2)} &= z^*(2) \frac{\delta}{\delta z^*(2)} \left[\frac{z^*(1)}{\Xi} \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} \right] \\ &= \delta(1, 2) \frac{z^*(2)}{\Xi} \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} - \frac{z^*(1)z^*(2)}{\Xi^2} \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(2)} + \frac{z^*(1)z^*(2)}{\Xi} \frac{\delta^2 \Xi}{\delta z^*(1) \delta z^*(2)} \\ &= \rho^{(1)}(1)\delta(1, 2) + \rho^{(2)}(1, 2) - \rho^{(1)}(1)\rho^{(1)}(2) \\ &= \rho^{(1)}(1)\delta(1, 2) + \rho^{(1)}(1)\rho^{(1)}(2)(g(1, 2) - 1), \end{aligned} \quad (2.45)$$

のように書き換えられる。したがって、1粒子密度 $\rho^{(1)}(1)$ の $z^*(2)$ に対する応答は、外場の存在しないときの2粒子密度（あるいは2体分布関数）に関係づけられる。

さて、液体の性質を議論するには、外場の変化に対する応答よりも、局所密度の変化に対する応答を用いる方が便利である。これは、式(2.37)で与えられる汎関数微分の変数変換を用いて実現される。その際に重要な役割を果たすのが、直接相関関数 $c(1, 2)$ である[1, 3, 4]。 $c(1, 2)$ は、

$$\frac{1}{z^*(1)} \frac{\delta z^*(1)}{\delta \rho^{(1)}(2)} = \frac{1}{\rho^{(1)}(1)} \delta(1, 2) - c(1, 2), \quad (2.46)$$

によって定義される。式(2.46)および(2.46)から

$$\begin{aligned} \delta(1, 2) &= \frac{z^*(2)}{z^*(1)} \delta(1, 2) = \frac{z^*(2)}{z^*(1)} \int \frac{\delta z^*(1)}{\delta \rho^{(1)}(3)} \frac{\delta \rho^{(3)}(3)}{\delta z^*(2)} d3 \\ &= \int \left(\frac{1}{\rho^{(1)}(1)} \delta(1, 3) - c(1, 3) \right) \left(\rho(3) \delta(3, 2) + \rho^{(1)}(3) \rho^{(1)}(2) (g(3, 2) - 1) \right) d3 \\ &= \delta(1, 2) + \rho^{(1)}(2) \left[g(1, 2) - 1 - c(1, 2) - \int c(1, 3) \rho^{(1)}(3) (g(3, 2) - 1) d3 \right], \end{aligned} \quad (2.47)$$

となり、最終的に、2体分布関数 $g(1, 2)$ と直接相関関数 $c(1, 2)$ の関係式

$$g(1, 2) - 1 - c(1, 2) = \int c(1, 3) \rho^{(1)}(3) (g(3, 2) - 1) d3, \quad (2.48)$$

が得られる。これがOrnstein-Zernike関係式と呼ばれる重要な式である。Ornstein-Zernike関係式は、 $g(1, 2)$ について再帰的に解くことができ、 $g(1, 2)$ は、

$$\begin{aligned} g(1, 2) &= 1 + c(1, 2) \\ &\quad + \int c(1, 3) \rho^{(1)}(3) c(3, 2) d3 \\ &\quad + \int \int c(1, 3) \rho^{(1)}(3) c(3, 4) \rho^{(1)}(4) c(4, 2) d3 d4 \\ &\quad + \dots, \end{aligned} \quad (2.49)$$

なる直接相関関数の鎖状の積分で与えられる。式(2.49)の右辺第1項は粒子間相互作用の存在しない場合($V_N(r^N) = 0$)を表し、第2項は粒子対(1,2)間の直接的な相関を示し、そして第3項は粒子1と2以外の粒子によって伝わる間接的な相関を示している。

一様・等方的な体系の Ornstein-Zernike 関係式は、

$$g(r) - 1 - c(r) = \rho \int c(|r - r'|)(g(r') - 1)dr', \quad (2.50)$$

と書き表される。体系の並進対称性を考慮して、式(2.50)の両辺を r について積分すると、

$$\begin{aligned} \int (g(r) - 1)dr - \int c(r)dr &= \rho \int \int (g(r') - 1)c(|r - r'|)dr'dr \\ &= \left[\int (g(r) - 1)dr \right] \left[\rho \int c(r)dr \right], \end{aligned} \quad (2.51)$$

が得られる。この結果を圧縮率方程式(2.32)に代入すると、

$$\frac{\rho\chi_T}{\beta} = \left[1 - \rho \int c(r)dr \right]^{-1}, \quad (2.52)$$

なる $c(r)$ を使った圧縮率方程式が得らる。

2.4 ダイアグラムによる2体分布関数の表現

Ornstein-Zernike 関係式(2.50)は、ある粒子間ポテンシャルに対して、未知の関数 $g(1,2)$ と $c(1,2)$ の関係を与えるものとみなすことができる。したがって、 $g(1,2)$ と $c(1,2)$ を関係づける別の関係式がわかれば、Ornstein-Zernike 関係式とあわせて $g(1,2)$ と $c(1,2)$ に関して閉じた方程式をつくることができる。以下、ダイアグラムを使った考察から、この連立方程式が導き出されることを示そう[1, 3, 5, 6]。

まず、ダイアグラムについて簡単にまとめる。粒子 i の位置座標に関する関数 $\gamma(i)$ と粒子対 (i,j) の位置座標に関する関数 $f(i,j)$ を含む積分

$$I(1,2) = \int \int \gamma(1)\gamma(2)\gamma(3)\gamma(4)f(1,3)f(3,4)f(4,2)d3d4, \quad (2.53)$$

は、ダイアグラムを使って

$$I(1,2) = \textcircled{1} - \textcircled{3} - \textcircled{4} - \textcircled{2}, \quad (2.54)$$

と書き表される。ダイアグラムに現れる点(○および●)は $\gamma(i)$ を示し、○を基点(root point: 積分されない点)と呼び、●を場の点(field point: 積分される点)と呼ぶ。また、点と点を結ぶ線(ボンドと呼ぶ)は $f(i,j)$ に対応する。式(2.54)で与えられるダイアグラムは、積分変数に対してラベルの付け換えを行っても、その値はかわらない。そこで、実際の応用に便利なように、●に対するラベルを取り去ったダイアグラムを

$$\begin{aligned} G &= \frac{1}{n!} \{ n \text{ 個の } \bullet \text{ に対してラベル付けをして得られ,} \\ &\quad \text{かつ, 幾何学的に区別されるダイアグラムの和} \}, \end{aligned} \quad (2.55)$$

と定義する。ここで、 n は G に含まれる ● の数である。式(2.54)の例では、

$$\textcircled{1} - \textcircled{3} - \textcircled{4} - \textcircled{2} = \frac{1}{2!} \left\{ \textcircled{1} - \textcircled{3} - \textcircled{4} - \textcircled{2} + \textcircled{1} - \textcircled{4} - \textcircled{3} - \textcircled{2} \right\}, \quad (2.56)$$

となる。Table 2.1 に、ダイアグラムの分類とダイアグラムに現れる特別な点（基点と場の点）をまとめた。

2体分布関数 $g(1,2)$ と直接相関関数 $c(1,2)$ は、式 (2.45) と (2.46) に示した通り、1粒子密度 $\rho^{(1)}(1)$ と関係づけられている。まず、 $\rho^{(1)}(1)$ に対するダイアグラムの表現を求める。式 (2.39) で与えられるグランドカノニカル集団の分配関数は、ダイアグラムを使って、

$$\begin{aligned} \Xi &= 1 + \{ \text{1つ以上の場の点 } z^*(i) \text{ から構成されており、すべての} \\ &\quad \text{場の点の組が } e(i,j) \text{ ボンドによって結ばれているダイアグラムの和} \} \\ &= 1 + \bullet + \bullet - \bullet + \text{図の構造} + \dots, \end{aligned} \quad (2.57)$$

と書き表される。2体ポテンシャルのボルツマン因子 $e(i,j)$ は $r_{ij} \rightarrow \infty$ において $e(i,j) \rightarrow 1$ なる振る舞いをするので、式 (2.57) に現れる N 番目のダイアグラムは $O(V^N)$ となり、実際の取り扱いには不便である。そこで、Mayer の f -関数

$$f(i,j) = e(i,j) - 1, \quad (2.58)$$

を導入する。Mayer の f -関数は、 $r_{ij} \rightarrow \infty$ において $f(i,j) \rightarrow 0$ となり、しかも、到達距離の短いポテンシャルについては、速やかに減衰する。式 (2.57) は、 $f(i,j)$ を使って

$$\begin{aligned} \Xi &= 1 + \{ \text{1つ以上の場の点 } z^*(i) \text{ から構成されており、それぞれの場の点の組} \\ &\quad \text{が多くとも1つの } f(i,j) \text{ ボンドによって結ばれているダイアグラムの和} \}, \end{aligned} \quad (2.59)$$

と書き換えられる。式 (2.59) には、式 (2.57) に現れない分離ダイアグラムが含まれている。これらの、分離ダイアグラムは、残りの連結ダイアグラムの積から得られるすべてのダイアグラムである。したがって、

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \{ \text{1つ以上の場の点 } z^*(i) \text{ と } f(i,j) \text{ ボンドから} \\ &\quad \text{構成されている連結ダイアグラムの和} \} \\ &= \bullet + \bullet - \bullet + \text{図の構造} + \dots, \end{aligned} \quad (2.60)$$

が得られる。

次に、式 (2.60) から1粒子密度 $\rho^{(1)}(1)$ に対するダイアグラムの表現を求める。 $\rho^{(1)}(1)$ は、式 (2.44) によって三の $z^*(1)$ に関する汎関数微分として与えられる。ダイアグラムにおける汎関数微分の操作は、

$$\frac{\delta G}{\delta \gamma(1)} = \{ G \text{ に含まれる任意の1つの場の点 } \gamma(i) \text{ を, 1でラベルした} \\ \text{値1の基点に置き換えて得られるすべてのダイアグラムの和} \},$$

である。そこで、 $\rho^{(1)}(1)$ のダイアグラムによる表現は、

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(1) &= \frac{1}{\Xi} z^*(1) \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} = z^*(1) \frac{\delta \ln \Xi}{\delta z^*(1)} \\ &= z^*(1) [1 + \{ 1 \text{でラベルされた値1の基点, 1つ以上の場の点 } z^*(i), \\ &\quad \text{そして } f(i,j) \text{ ボンドからなる連結ダイアグラムの和} \}], \end{aligned} \quad (2.61)$$

となる。式 (2.61) で与えられる連結ダイアグラムは、基点あるいは場の点が接続点となっている接続ダイアグラムを含んでいる。このうち、基点1が接続点であるものは、基点1が

連接点でないダイアグラムの積で表現できる。したがって、 Ξ のダイアグラム表現を $\ln \Xi$ によって簡略化したときと同様に、

$$\begin{aligned} \ln \rho^{(1)}(1) &= \ln z^*(1) + \{1 \text{ でラベルされた値 } 1 \text{ の基点, } 1 \text{ つ以上の場の点 } z^*(i), \\ &\quad \text{そして } f(i,j) \text{ ボンドからなる連結ダイアグラムのうち基点が} \\ &\quad \text{連接点でないダイアグラムの和}\}, \end{aligned} \quad (2.62)$$

なる表現が得られる。式 (2.62) には、場の点が連接点となっているダイアグラムが残されている。式 (2.61) のダイアグラムには、基点が連接点となっているものが含まれていたので、式 (2.62) に含まれる既約ダイアグラムの場の点 $z^*(i)$ を $\rho^{(1)}(i)$ で置き換えると、式 (2.62) に含まれていた連接ダイアグラムが生成される。つまり、

$$\begin{aligned} \ln \rho^{(1)}(1) &= \ln z^*(1) + \{1 \text{ でラベルされた値 } 1 \text{ の基点, } 1 \text{ つ以上の場の点 } \rho^{(1)}(i), \\ &\quad \text{そして } f(i,j) \text{ ボンドからなる既約ダイアグラムの和}\} \\ &= \text{図示のダイアグラム} + \dots, \end{aligned} \quad (2.63)$$

なる表現が得られる。外場が作用していない（すなわち $z^* = z$ ）場合、式 (2.63) は逃散能 z の密度展開の表現を与える。

式 (2.63) を使うと、直接相関関数 $c(1,2)$ および 2 体分布関数 $g(1,2)$ のダイアグラム表現を求めることができる。まず、式 (2.63) を直接相関関数の定義式 (2.46) に代入することにより、次の $c(1,2)$ のダイアグラム表現が得られる：

$$\begin{aligned} c(1,2) &= \frac{\delta[\ln \rho^{(1)}(1) - \ln z^*(1)]}{\delta \rho^{(1)}(2)} \\ &= \{1 \text{ と } 2 \text{ でラベルされた値 } 1 \text{ の } 2 \text{ つの基点, 場の点 } \rho^{(1)}(i), \text{ そして} \\ &\quad f(i,j) \text{ ボンドからなる連結点のない既約ダイアグラムの和}\} \\ &= \text{図示のダイアグラム} + \dots, \end{aligned} \quad (2.64)$$

ここで、1 つの基点しか含まない既約ダイアグラムは連結点（連接点と節点を含めて）を持たず、その性質が $\rho^{(1)}(2)$ に関する汎関数微分によって変わらない事実を利用した。さて、式 (2.64) のダイアグラムの中には、基点 1 と 2 を結んでいる $f(1,2)$ ボンドを取り除くと、連結点を持つダイアグラムになるものが含まれている。この連結点は基点 1 から 2 に至るすべてのパスが通らなければならない点、すなわち、Table 2.1 に示した節点である。残りのダイアグラムは、 $f(1,2)$ 単独のものを除いて、節点ダイアグラム、基本ダイアグラム、そして $f(1,2)$ ボンドの積として表現できる。つまり、

$$\begin{aligned} c(1,2) &= f(1,2) + f(1,2)\gamma(1,2) + (f(1,2) + 1)B(1,2) \\ &\quad + (f(1,2) + 1)\{\gamma(1,2) \text{ と } B(1,2) \text{ の積から作られるダイアグラムの和}\}, \end{aligned} \quad (2.65)$$

ここで、 $\gamma(1,2)$ および $B(1,2)$ は、

$$\begin{aligned} \gamma(1,2) &= \{1 \text{ と } 2 \text{ でラベルされた値 } 1 \text{ の } 2 \text{ つの基点, 場の点 } \rho^{(1)}(i), \\ &\quad \text{そして } f(i,j) \text{ ボンドからなる節点ダイアグラムの和}\}, \end{aligned} \quad (2.66)$$

$$\begin{aligned} B(1,2) &= \{1 \text{ と } 2 \text{ でラベルされた値 } 1 \text{ の } 2 \text{ つの基点, 場の点 } \rho^{(1)}(i), \\ &\quad \text{そして } f(i,j) \text{ ボンドからなる基本ダイアグラムの和}\}, \end{aligned} \quad (2.67)$$

によって定義され、特に $B(1,2)$ はブリッジ関数と呼ばれる。 $e(1,2) = f(1,2) + 1$ であることに注意して、式 (2.65) を書き換えると、

$$\gamma(1,2) + c(1,2) + 1 = e(1,2) \exp[\gamma(1,2) + B(1,2)], \quad (2.68)$$

が得られる。式 (2.68) の左辺は、Ornstein-Zernike 関係式 (2.48) を使って、2 体分布関数 $g(1,2)$ と関係づけることができる。Ornstein-Zernike 関係式のダイアグラム表現は、

$$\begin{aligned} g(1,2) - 1 &= \{1 \text{ と } 2 \text{ でラベルされた値 } 1 \text{ の } 2 \text{ つの基点が終端点であり, 場の点 } \rho^{(1)}(i), \\ &\quad \text{そして } c(i,j) \text{ ボンドからなる鎖状の連結ダイアグラムの和}\} \\ &= \text{---} \quad (2.69) \end{aligned}$$

である。 $c(1,2)$ に含まれるダイアグラムが既約ダイアグラムであることから、式 (2.64) を式 (2.69) の第 2 項以降に代入して得られるダイアグラムは、節点ダイアグラムの和である。つまり、

$$g(1,2) - 1 - c(1,2) = \gamma(1,2), \quad (2.70)$$

式 (2.68) と (2.70) から、最終的に

$$g(1,2) = e(1,2) \exp[g(1,2) - 1 - c(1,2) + B(1,2)], \quad (2.71)$$

なる $g(1,2)$ に対する表現が得られる。この式は、クロージャ (closure) 関係式と呼ばれる。

式 (2.71) に含まれている $B(1,2)$ は $f(1,2)$ ボンドで結ばれている基本グラフの和であるが、このボンドを $g(1,2) - 1$ ボンドに置き換えて、

$$\begin{aligned} B(1,2) &= \{1 \text{ と } 2 \text{ でラベルされた値 } 1 \text{ の } 2 \text{ つの基点, 場の点 } \rho^{(1)}(i), \\ &\quad \text{そして } g(i,j) - 1 \text{ ボンドからなる基本ダイアグラムの和}\}, \end{aligned} \quad (2.72)$$

としてよいことが知られている [6]。つまり、式 (2.71) は、 $e(1,2)$ の因子を除いて、 $g(1,2)$ および $c(1,2)$ だけで記述されたものである。したがって、原理的には、一様・等方的な系の Ornstein-Zernike 関係式とクロージャ関係式を連立させた $g(1,2)$ と $c(1,2)$ に関する方程式

$$\begin{cases} g(1,2) - 1 - c(1,2) = \rho \int c(1,3)(g(3,2) - 1)d3 \\ g(1,2) = e(1,2) \exp[g(1,2) - 1 - c(1,2) + B(1,2)] \end{cases}, \quad (2.73)$$

を解くことによって、液体の 2 体分布関数を求めることができる。この連立方程式は、クロージャ関係式を Ornstein-Zernike 関係式に代入すると積分方程式となるので、通常、単に“積分方程式”と呼ばれる。また、 $h(1,2) = g(1,2) - 1$ で定義される 2 体相関関数を用いた

$$\begin{cases} h(1,2) - c(1,2) = \rho \int c(1,3)h(3,2)d3 \\ g(1,2) = e(1,2) \exp[h(1,2) - c(1,2) + B(1,2)] \end{cases}, \quad (2.74)$$

なる積分方程式の表現もよく使われる。これは、 $r_{12} \rightarrow \infty$ において $g(1,2) \rightarrow 1$ となるのにに対して、 $r_{12} \rightarrow \infty$ において $h(1,2) \rightarrow 0$ であり、 $h(1,2)$ の方が取り扱い易いからである。

Table 2.1 Classification of diagrams and special points.

名称	定義	例
連結ダイアグラム	すべての点の組に対してボンドによって結ばれたパスが存在するもの。	 連結点
分離ダイアグラム	少なくとも1つの点の組に対してボンドによって結ばれたパスがないもの。	
連結点	ダイアグラムからその点を取り除くと、2つ以上のダイアグラムに分離されるもの。	
連接（可約）ダイアグラム	基点を少なくとも1つ含む連結ダイアグラムであり、連接点を含むもの。	 連接点
既約ダイアグラム	基点を少なくとも1つ含む連結ダイアグラムであり、連接点を含まないもの。	
連接点	ダイアグラムからその点を取り除くと、2つ以上のダイアグラムの要素が得られ、そのうち基点を含まない要素が少なくとも1つできるもの。	
合成ダイアグラム	既約ダイアグラムであり、ダイアグラムから基点（あるいは基点の組）を取り除くと、2つ以上の独立なダイアグラムの要素ができるもの。	
単純ダイアグラム	既約ダイアグラムであり、基点（あるいは基点の組）を取り除いても、1つのダイアグラムの要素しかできないもの。	
節点ダイアグラム	少なくとも2つの基点を持つ単純ダイアグラムであり、節点を少なくとも1つ含むもの。	
基本ダイアグラム	少なくとも2つの基点を持つ単純ダイアグラムであり、節点を含まないもの。	
節点	基点1から基点2に通じるすべてのパスが必ず通らなければならない点。	 節点

2.5 ブリッジ関数に対する近似法

式(2.74)で与えられる積分方程式は、粒子間相互作用を2体ポテンシャルの重ね合わせで記述したこと以外全く近似を用いていない厳密な方程式である。しかしながら、式(2.72)で定義されるブリッジ関数 $B(1,2)$ の計算には、空間多重積分で定義される基本ダイアグラムを無限個足し上げなければならず、厳密な積分方程式から2体分布関数を求めるることは非常に困難である。したがって、実際に積分方程式の解を求めるには、 $B(1,2)$ に対して何らかの近似を行うことが不可欠となる。以下、これまでに提案してきたブリッジ関数に対する

近似法についてまとめ、各近似から得られる2体分布関数や熱力学的性質について分子動力学シミュレーションから得られた数値的に“厳密な”結果との比較を行う。

hypernetted-chain 近似と Percus-Yevick 近似

hypernetted-chain (HNC) 近似 [7] と Percus-Yevick (PY) 近似 [8] は、いずれも 1960 年前後に提案されたものであり、広く知られている。HNC 近似と PY 近似のブリッジ関数は、それぞれ、

$$B_{\text{HNC}}(r) = 0, \quad (2.75)$$

$$B_{\text{PY}}(r) = -\gamma(r) + \ln[1 + \gamma(r)], \quad (2.76)$$

によって与えられる。これらのブリッジ関数を積分方程式 (2.74) に代入することによって各近似に基づいた積分方程式が得られ、2体ポテンシャル $u(r)$ さえ与えられれば、付録 A に示した数値解法によって、各近似に対する $g(r)$ が計算できる。

Fig. 2.1 および 2.2 に、HNC 近似と PY 近似から計算したソフト球液体の2体分布関数を分子動力学シミュレーションの結果とともに示した。Fig. 2.1 は、比較的粒子間相互作用が弱い安定な液体であり、いずれの近似も分子動力学シミュレーションの結果からのずれは小さい。一方、Fig. 2.1 は凝固点近傍の密度・温度領域であり、HNC 近似と PY 近似のいずれも分子動力学シミュレーションの結果からのずれが顕著になっている。このずれの傾向をまとめると、HNC 近似では $g(r)$ の第1ピークの位置が原点側 ($r = 0$) にずれており、各ピークの振幅が小さい。他方、PY 近似では第1ピークの位置が遠方側 ($r = \infty$) にずれており、各ピークの振幅が大きい。また、得られた $g(r)$ を式 (2.28) および (2.32) に代入して求めた状態方程式と等温圧縮率を Table 2.2 に示した。これらの熱力学量についても $g(r)$ の場合と同様に、粒子間相互作用が強くなるほど、コンピュータシミュレーションの結果からのずれが大きくなる。

上に述べた HNC あるいは PY 近似とコンピュータシミュレーションの結果との間の差異は、もちろん、ブリッジ関数に与えた近似に起因している。したがって、各近似を改良するためには、 $g(r)$ や熱力学量に与えるブリッジ関数の役割について、定性的そして定量的に評価することが不可欠となる。まず、 $g(r)$ に対して考えよう。 $g(r)$ を

$$g(r) = \exp[-\beta\psi(r)], \quad (2.77)$$

$$\psi(r) = u(r) - \frac{1}{\beta}[\gamma(r) + B(r)], \quad (2.78)$$

のように平均力ポテンシャル $\psi(r)$ を使って記述すると、ブリッジ関数は、多体効果から発生する“ポテンシャル”と見なすことができる。式 2.76 から明らかのように、PY 近似のブリッジ関数は、ポテンシャルの芯の領域において単調増加し、斥力ポテンシャルとして働く（第4章を参照）。一方、HNC 近似では常に $B(r) = 0$ である。Fig. 2.1 および 2.2 から明らかのように、 $g(r)$ の第1ピーク付近において、HNC 近似と PY 近似から得られた $g(r)$ が、コンピュータシミュレーションの $g(r)$ を挟み込んでいる。つまり、厳密な $B(r)$ は、少なくとも、 $g(r)$ の第1ピーク近傍において、PY 近似のものほど“斥力”的度合いが強くないにしろ、“斥力”としての働き ($B(r) < 0$) を持つと考えられる。また、PY 近似の $g(r)$ の遠方の振る舞いが、コンピュータシミュレーションの結果と比較して振動の強いものであることから、厳密な $B(r)$ は、遠距離において PY 近似のブリッジ関数よりも速く減衰する ($B(r) \rightarrow 0$) ものと予想される。

Table 2.2 Comparison of thermodynamic properties of one-component soft-sphere fluid of the 12-th inverse power potential calculated from the HNC and PY approximations with those obtained by the molecular dynamics simulations. (a) weakly coupled fluid ($\Gamma = 0.8$). (b) near the freezing point ($\Gamma = 1.15$).

	(a)			(b)		
	HNC	PY	MD	HNC	PY	MD
$\frac{P\beta}{\rho}$	9.293	7.548	8.418	22.048	16.351	19.58
$\frac{\rho}{\rho_{XT}}$	19.03	34.44	25.8	45.30	153.0	70.54

次に、熱力学量について考えよう。Table 2.2 に示した HNC 近似および PY 近似の結果とコンピュータシミュレーションの結果の違いは、各近似において、式 (2.28) および (2.32) から計算される異なる状態方程式の間の無撞着性が破られたためと言い直してよい [9]。例えば、剛体球に対する PY 近似の解は、virial 方程式を用いると

$$\frac{P\beta}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}, \quad (2.79)$$

なる状態方程式を導き、他方、圧縮率方程式から求めた圧縮率を積分して得られる状態方程式は、

$$\frac{P\beta}{\rho} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad (2.80)$$

である。ここで、 $\eta = \pi\sigma^3\rho/6$ は充填率と呼ばれる。式 (2.79) および (2.80) は、明らかに異なっている。厳密な $g(r)$ では、式 (2.28) および (2.32) から計算される $P\beta/\rho$ と χ_T の間に、

$$\frac{\beta}{\rho\chi_T} = \rho \left(\frac{\partial}{\partial \rho} \frac{P\beta}{\rho} \right)_T + \frac{P\beta}{\rho}, \quad (2.81)$$

なる関係が成り立つ。したがって、HNC 近似や PY 近似を改良して、 $B(r)$ をより厳密なものに近づける際に、式 (2.81) の満足の程度を吟味することが 1 つの指針を与える。

ここで、PY 近似の利点を 1 つ挙げておこう。通常、積分方程式の解法は、数値的なものに限られる。しかしながら、剛体球ポテンシャルに対する PY 近似では、解析的な解が得られることが示されている [10, 11]。例えば、直接相関関数 $c(r)$ に対する解は、

$$c(r) = \begin{cases} -\lambda_1 - 6\eta\lambda_2\frac{r}{\sigma} - \frac{1}{2}\eta\lambda_1\left(\frac{r}{\sigma}\right)^3, & (r < \sigma) \\ 0, & (r > \sigma) \end{cases}, \quad (2.82)$$

で与えられる [10]。ここで、

$$\lambda_1 = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad (2.83)$$

$$\lambda_2 = -\frac{(1 - \frac{1}{2}\eta)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad (2.84)$$

である。式 (2.79) および (2.80) は、この解析的な解から求められたものである。また、式 (2.82) から $B(r)$ を計算することができ、このことが次に述べる熱力学的自己無撞着近似に役立っている。

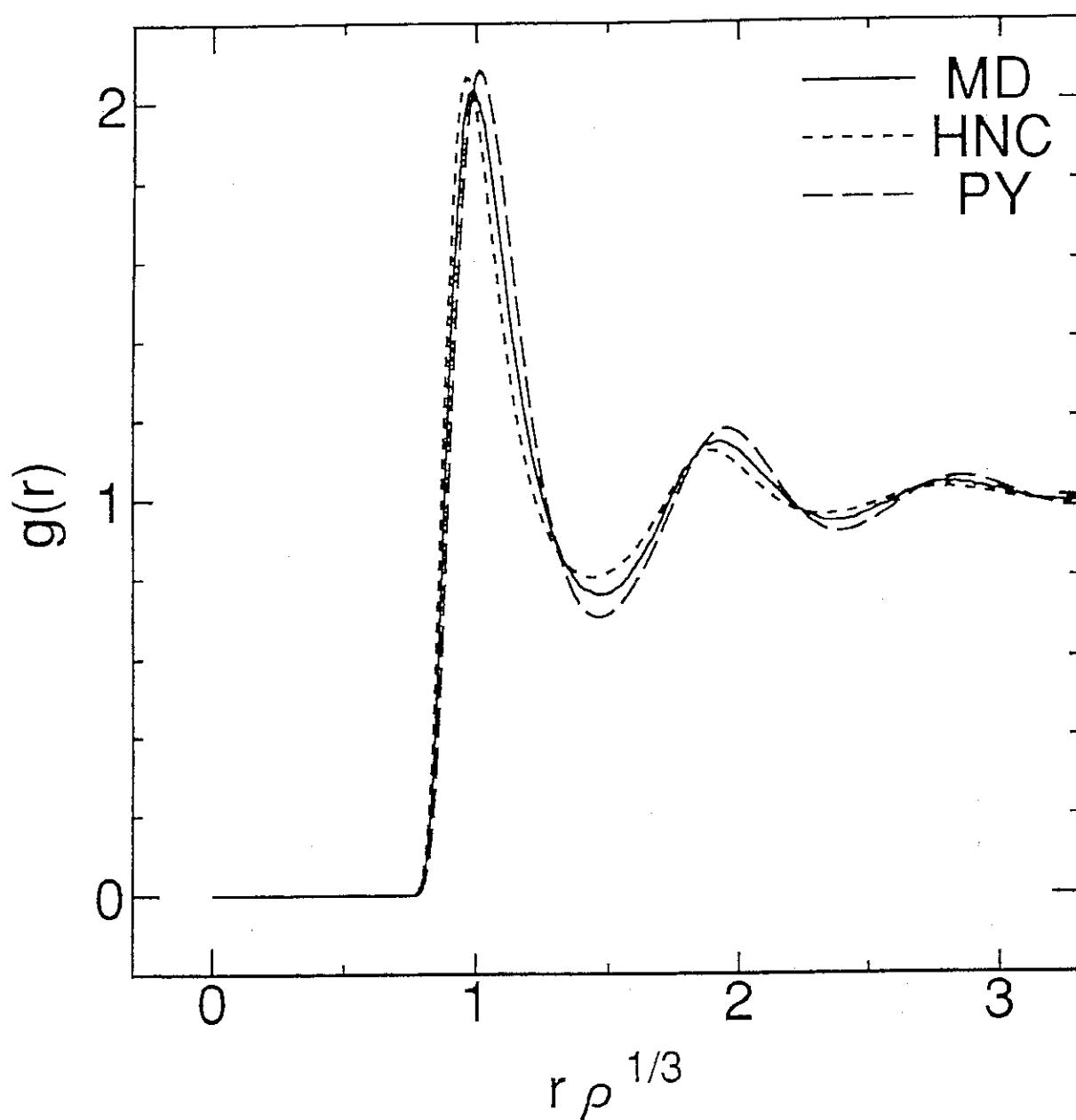


Fig. 2.1 Pair distribution function obtained by the HNC approximation (dotted curve) and the PY approximation (dashed curve) for one-component soft-sphere fluid of the 12-th inverse power potential in stable liquid state ($\Gamma = 0.8$). The result of molecular dynamics simulation is shown by the solid curve.

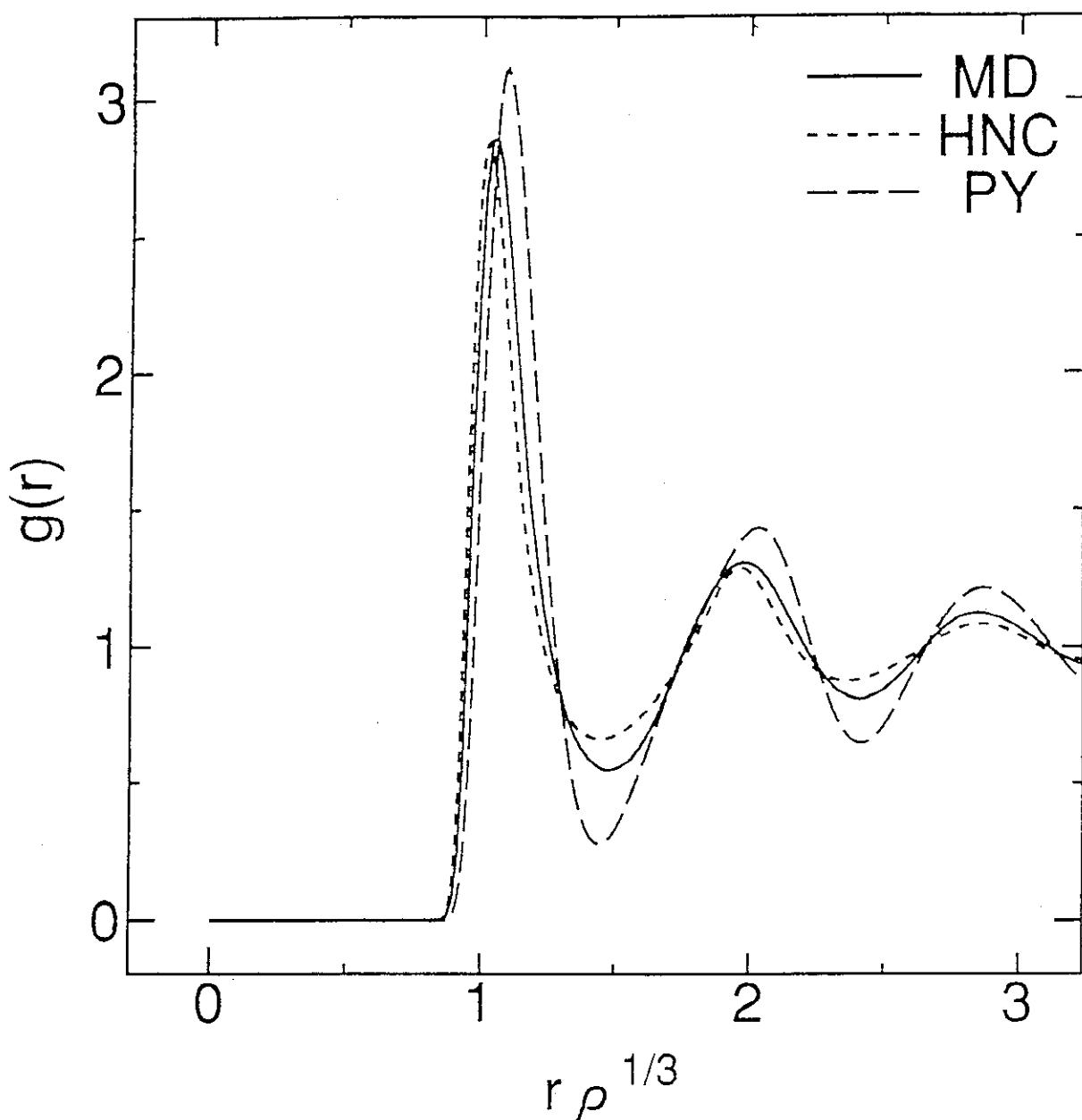


Fig. 2.2 Pair distribution function obtained by the HNC approximation (dotted curve) and the PY approximation (dashed curve) for one-component soft-sphere fluid of the 12-th inverse power potential near the freezing point ($\Gamma = 1.15$). The result of molecular dynamics simulation is shown by the solid curve.

熱力学的自己無撞着近似

熱力学的自己無撞着 (thermodynamically self-consistent) 近似は、 $\mathbf{a} = \{a_1, \dots, a_n\}$ なるパラメータを含むブリッジ関数 $B(r, \mathbf{a})$ に対して、式 (2.81) で与えられる熱力学的自己無撞着性を満足するように、 \mathbf{a} を最適化する方法の総称である。ここでは、modified HNC (MHNC) 近似 [9]、Rogers-Young (RY) 近似 [12]、そして、式 (2.81) とは異なる条件を課す reference HNC (RHNC) 近似 [13]、の 3 つの方法についてまとめる。

MHNC 近似は、Rosenfeld と Ashcroft によって提案されたもので [9]、ブリッジ関数の近似として、剛体球ポテンシャルに対する PY 近似

$$B(r) = B_{\text{PY}}(r, \sigma), \quad (2.85)$$

を用い、充填率 η あるいは剛体球の直径 σ を熱力学的自己無撞着性のパラメータとする。 $B_{\text{PY}}(r, \sigma)$ が選ばれた理由は、(1) 様々なモデル液体（剛体球ポテンシャル、1 成分古典プラズマ、Lennard-Jones ポテンシャル、など）に対して MHNC 近似を適応して得られた $g(r)$ が、コンピュータシミュレーションの結果とデータの統計誤差の範囲内で極めてよく一致すること、(2) 剛体球ポテンシャルおよび 1 成分古典プラズマのシミュレーション結果の解析（多项式近似）から得られた“厳密な”ブリッジ関数と $B_{\text{PY}}(r, \sigma)$ が、ポテンシャルの“芯の領域”($r \lesssim \sigma$)においてよく一致すること、の 2 点をあげている。そこで、Rosenfeld と Ashcroft は、ブリッジ関数が粒子間相互作用によらない“普遍的な”形を持っており、しかも、その形状は 1 つのパラメータ σ で定まる $B_{\text{PY}}(r, \sigma)$ によって再現できると結論づけている。ブリッジ関数の普遍性が、すべての物質について成り立つかどうかは、より広範な液体についてコンピュータシミュレーションと MHNC 近似との比較を行った上で判断しなければならない。

一方、Rogers と Young は、HNC 近似と PY 近似の $g(r)$ がコンピュータシミュレーションから得られた $g(r)$ を挟み込んでいることに着目して、1 つの熱力学的無撞着パラメータ $\alpha (> 0)$ を含む

$$B(r) = B_{\text{RY}}(r, \alpha) = -\gamma(r) + \ln \left[1 + \frac{\exp[f(r, \alpha)\gamma(r)] - 1}{f(r, \alpha)} \right], \quad (2.86)$$

なるブリッジ関数を提案した [12]。ここで、 $f(r, \alpha)$ は、0 から 1 まで滑らかに変化する距離の関数、

$$f(r, \alpha) = 1 - \exp[-\alpha r], \quad (2.87)$$

で与えられる。式 (2.86) に式 (2.87) を代入すると、 $r \rightarrow 0$ において $B_{\text{RY}}(r, \alpha) \rightarrow B_{\text{PY}}(r)$ となり、 $r \rightarrow \infty$ において $B_{\text{RY}}(r, \alpha) \rightarrow B_{\text{HNC}}(r)$ となることがわかる。Rogers と Young は、剛体球モデル、ソフト球モデル、そして、1 成分古典プラズマに対して RY 近似を適用し、Monte Carlo シミュレーションの結果との比較を行い、凝固点近傍まで $g(r)$ を非常によく再現できることを示した [12]。また、ソフト球液体について、パラメータ α が密度・温度によらずほぼ一定の値を取ることも示された。なお、1 成分古典プラズマでは、 $f(r, \alpha)$ を、

$$f(r, \alpha) = (1 - \exp[-\alpha r])^{10}, \quad (2.88)$$

とすることで、パラメータ α が密度・温度によらずほぼ一定になる。さて、Fig. 2.1 のように、HNC 近似と PY 近似の $g(r)$ がコンピュータシミュレーションの結果を挟み込むことは、2 体ポテンシャルが斥力のみの場合（例えば、ソフト球ポテンシャル）には成り立つのが、引力を含むポテンシャルの場合（例えば、Lennard-Jones ポテンシャル）には成り立たない。Zerah と Hansen は、RY 近似を改良して、引力の含まれる 2 体ポテンシャルにも適応でき

る近似法を提案した [14]. 彼らの手法は, HNC 近似と PY 近似とを混ぜ合わせるかわりに, HNC 近似と mean spherical 近似 (MSA) [1] とを

$$\begin{aligned} B(r) &= B_{\text{HMSA}}(r, \alpha) \\ &= -\gamma(r) + \beta u_2(r) + \ln \left[1 + \frac{\exp[f(r, \alpha)(\gamma(r) - \beta u_2(r))] - 1}{f(r, \alpha)} \right], \end{aligned} \quad (2.89)$$

のように混ぜ合わせたブリッジ関数を用いており, HMSA 手法と呼ばれる. ここで, 2 体ポテンシャル $u(r)$ は,

$$u(r) = u_1(r) + u_2(r), \quad (2.90)$$

のように斥力部分 $u_1(r)$ と引力部分 $u_2(r)$ に分離されるものとする. Zerah と Hansen は, Lennard-Jones ポテンシャル (1 成分および 2 成分), exp-6 ポтенシャル, そして溶融塩に HMSA 手法を適用し, 2 体分布関数とそれから計算された熱力学量がコンピュータシミュレーションの結果と極めてよく一致することを示した.

Lado は, 式 (2.81) で与えられる熱力学的自己無撞着性のかわりに, 熱平衡状態において体系の自由エネルギー F が最小になることを利用して, ブリッジ関数 $B(r, \alpha)$ を最適化する方法を提案した [13]. まず, 2 体ポテンシャル $u(r)$ を

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r), \quad (2.91)$$

のように書き表す. ここで, $u_0(r)$ は“基準系”的ポテンシャルである. RHNC 近似のブリッジ関数は,

$$B(r) = B_{\text{RHNC}}(r; u_0) = B_0(r; u_0), \quad (2.92)$$

によって与えられ, $u_0(r)$ を熱力学的無撞着“パラメータ”として取り扱う. ここで, $B_0(r; u_0)$ は基準系のブリッジ関数である. Rosenfeld と Ashcroft の示したブリッジ関数の普遍性を仮定すると, 2 体ポテンシャル $u(r)$ で相互作用する体系の自由エネルギー F を最小にする条件は,

$$\beta \frac{\delta F}{N} = -\frac{1}{2} \rho \int [g(r) - g_0(r; u_0)] \delta B_0(r; u_0) dr = 0, \quad (2.93)$$

で与えられる. ここで, $g_0(r; u_0)$ は基準系の 2 体分布関数である. また, 基準系のポテンシャルを $u_0(r) = u_0(r; \sigma, \epsilon)$ とすれば, 式 (2.93) の条件は,

$$\rho \int [g(r) - g_0(r)] \sigma \frac{\partial B_0(r; \sigma, \epsilon)}{\partial \sigma} dr = 0, \quad (2.94)$$

$$\rho \int [g(r) - g_0(r)] \epsilon \frac{\partial B_0(r; \sigma, \epsilon)}{\partial \epsilon} dr = 0, \quad (2.95)$$

と書き換えられる. RHNC 近似に用いる基準系には, できるだけ正確な $g_0(r; \sigma)$ と $B_0(r; \sigma)$ を簡単に計算できることが要求される. 通常, RHNC 近似の基準系としては, 剛体球ポテンシャル ($u_0(r; \sigma)$) が用いられ, 剛体球の直径 σ の最適化に式 (2.94) を適用する. また, $g_0(r; \sigma)$ および $B_0(r; \sigma)$ の計算には, 経験的な近似式が使われる. 代表的な近似式としては, Verlet と Weiss の表現 [15]

$$g_0(r; \sigma) = \begin{cases} 0, & (r < \sigma) \\ g_{0,\text{PY}}(r; \sigma_0) + \frac{C}{r} \exp[-m(r - \sigma)] \cos[m(r - \sigma)], & (r > \sigma) \end{cases}, \quad (2.96)$$

Table 2.3 Comparison of thermodynamic properties of one-component soft-sphere fluid of the 12-th inverse power potential calculated from the RY, MHNC, and RHNC approximations with those obtained by the molecular dynamics (MD) simulation. (a) weakly coupled fluid ($\Gamma = 0.8$). (b) near the freezing point ($\Gamma = 1.15$).

	(a)				(b)			
	RY	MHNC	RHNC	MD	RY	MHNC	RHNC	MD
$\frac{P\beta}{\rho}$	8.315	7.973	8.410	8.418	19.32	18.62	19.53	19.58
$\frac{\rho}{\beta_{XT}}$	24.94	27.56	24.90	25.8	70.54	76.69	69.52	70.54

や Labík と Malijevský の表現 [16]

$$B_0(r; \sigma) = \begin{cases} b_0 + b_1 r + b_2 r^2 + b_3 r^3 + b_4 r^4, & (0 \leq r \leq \sigma) \\ \left[\frac{(a_1 - a_2 + a_2 x)(x - 1 - a_3)(x - 1 - a_4)}{a_3 a_4} \right]^2, & (0 \leq x \leq a_4), x = \frac{r}{\sigma} - 1, \\ \left[\frac{A_1}{r} \exp[-a_5(x - a_4)] \sin[A_2(x - a_4)] \right]^2, & (x \geq a_4) \end{cases}, \quad (2.97)$$

があげられる。各近似式に含まれるパラメータは、コンピュータシミュレーションの結果や経験的な状態方程式、例えば、Carnahan-Starling の状態方程式 [17]

$$\frac{P\beta}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}, \quad (2.98)$$

を再現するように決定する。

Fig. 2.3 および 2.4 に、MHNC 近似、RY 近似、そして RHNC 近似から計算したソフト球液体の 2 体分布関数を分子動力学シミュレーションの結果とともに示した。それぞれの密度・温度領域は、Fig. 2.1 および 2.1 と対応している。RHNC 近似の計算には、式 (2.96) で与えられる Verlet-Weiss 表現を用いた。また、付録 B に、熱力学的無撞着パラメータの決定方法をまとめた。各近似とも、粒子間相互作用の強くなる凝固点近傍においても、非常によくコンピュータシミュレーションの $g(r)$ を再現している。詳細に結果を比較すると、(1) MHNC 近似の $g(r)$ が他の近似よりも遠距離部分において大きな振幅を持つこと、そして、(2) RHNC 近似の $g(r)$ の第 2 ピークに不連続的な部分が見られること、の 2 点がわかる。(2) の原因是、Verlet-Weiss の表現に 2 つの異なる剛体球の直径 σ_0 および σ が含まれているためである [13]。また、熱力学量に関しては、Table 2.3 に示したように、各近似ともコンピュータシミュレーションの結果とよい一致を与える。その中でも、RHNC 近似と RY 近似の結果が、よりコンピュータシミュレーションのものに近い。 $g(r)$ と熱力学量の結果を総合して判断すると、少なくとも凝固点近傍までの密度・温度領域において、比較的簡単なブリッジ関数を持つ RY 近似が他の近似と比べて優れている。

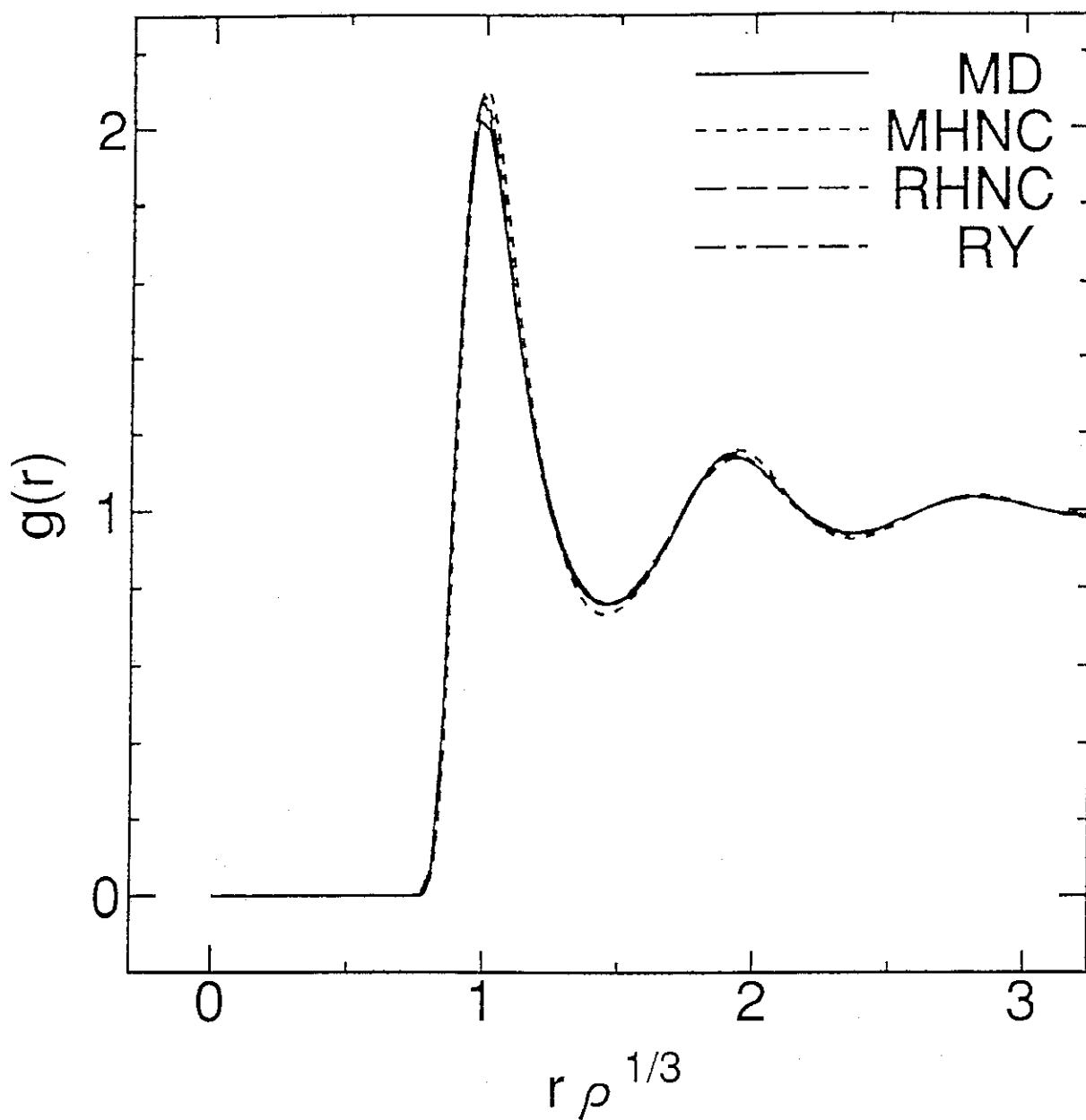


Fig. 2.3 Pair distribution function obtained by the MHNC approximation (dotted curve), the RHNC approximation (dashed curve), and the RY approximation (dash-dotted curve) for one-component soft-sphere fluid of the 12-th inverse power potential in stable liquid state ($\Gamma = 0.8$). The result of molecular dynamics simulation is shown by the solid curve.

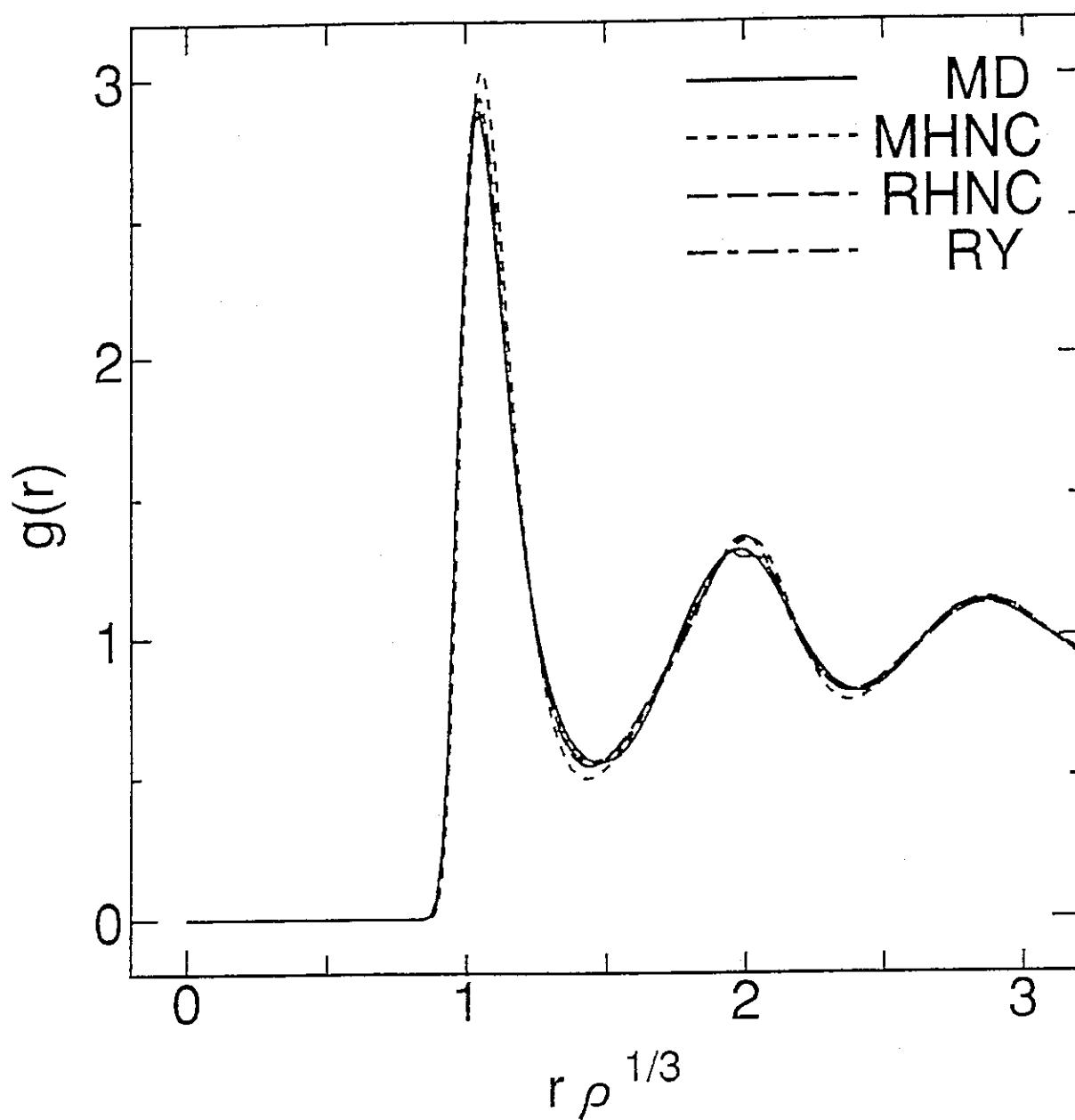


Fig. 2.4 Pair distribution function obtained by the MHNC approximation (dotted curve), the RHNC approximation (dashed curve), and the RY approximation (dash-dotted curve) for one-component soft-sphere fluid of the 12-th inverse power potential near the freezing point ($\Gamma = 1.15$). The result of molecular dynamics simulation is shown by the solid curve.

2.6 多成分系の積分方程式

これまで、液体を構成する粒子が1種類の場合、すなわち、1成分系を考えてきた。 M 種類の粒子からなる M 成分系では、 $\frac{1}{2}M(M-1)$ 個の部分2体分布関数 $g_{ij}(r)$ によって、粒子配置の様子が記述される[1]。第*i*成分の粒子の個数を N_i 、全体の粒子の個数を $N = \sum_i N_i$ 、そして、第*i*成分の数濃度を $x_i = N_i/N$ とする。また、全系のポテンシャルエネルギーが、

$$V_N(r^N) = \frac{1}{2} \left[\sum_{i \neq j}^M \sum_k^N \sum_l^N u_{ij}(r_{kl}) + \sum_i^M \sum_{k \neq l}^N u_{ii}(r_{kl}) \right], \quad (2.99)$$

なる2体ポテンシャルの重ね合わせで記述されるものとする。ここで、 $u_{ij}(r)$ は、第*i*成分と第*j*成分間の相互作用を表す。この体系の内部エネルギーおよび状態方程式は、

$$\beta u = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \beta \rho \sum_i^M \sum_j^M x_i x_j \int u_{ij}(r) g_{ij}(r) dr, \quad (2.100)$$

$$\frac{P\beta}{\rho} = 1 - \frac{1}{6} \beta \rho \sum_i^M \sum_j^M x_i x_j \int r \frac{du_{ij}(r)}{dr} g_{ij}(r) dr, \quad (2.101)$$

のように部分2体分布関数を用いて表現され、圧縮率は、部分直接関数 $c_{ij}(r)$ によって

$$\frac{\rho \chi_T}{\rho} = \left[1 - \rho \sum_i^M \sum_j^M x_i x_j \int c_{ij}(r) dr \right]^{-1}, \quad (2.102)$$

と表現される(式(2.52)参照)。

M -成分系の積分方程式は、Ornstein-Zernike関係式(2.50)とクロージャ関係式(2.71)を拡張した

$$h_{ij}(r) - c_{ij}(r) = \rho \sum_k^M x_k \int c_{ik}(|r - r'|) h_{kj}(r') dr', \quad (2.103)$$

$$g_{ij}(r) = \exp[-\beta u_{ij}(r) + \gamma_{ij}(r) + B_{ij}(r)], \quad (2.104)$$

なる2つの関係を連立させたものである。ここで、 $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$ は部分2体相関関数である。また、 $\gamma_{ij}(1, 2)$ および $B_{ij}(1, 2)$ は、

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}(1, 2) &= h_{ij}(1, 2) - c_{ij}(1, 2) \\ &= \{1(i) \text{ と } 2(j) \text{ でラベルされた値 } 1 \text{ の } 2 \text{ つの基点, 場の点 } x_k \rho, \\ &\quad \text{そして } f_{kk'}\text{-ボンドからなる節点ダイアグラムの和}\}, \end{aligned} \quad (2.105)$$

$$\begin{aligned} B_{ij}(1, 2) &= \{1(i) \text{ と } 2(j) \text{ でラベルされた値 } 1 \text{ の } 2 \text{ つの基点, 場の点 } x_k \rho, \\ &\quad \text{そして } h_{kk'}\text{-ボンドからなる基本ダイアグラムの和}\}, \end{aligned} \quad (2.106)$$

と定義される。ここで、添字*k*および*k'*は、 $\{1, \dots, M\}$ から選び、ボンドの添字は各点の添字に対応させる。

M -成分系の積分方程式におけるブリッジ関数 $B_{ij}(r)$ の近似は、1成分系のものをそのまま拡張すればよい。例えば、HNC近似とPY近似では、それぞれ、

$$B_{ij,HNC}(r) = 0, \quad (2.107)$$

$$B_{ij,PY}(r) = -\gamma_{ij}(r) + \ln[1 + \gamma_{ij}(r)], \quad (2.108)$$

なるブリッジ関数を用いる。1成分剛体球モデルの場合と同様に、2成分剛体球モデルの PY 近似は、解析的に解けることが知られている [18, 19]。2種類の剛体球の直径をそれぞれ σ_1, σ_2 ($\sigma_1 < \sigma_2$) とすれば、剛体球の間の2体ポテンシャルは、

$$u_{ij}(r) = \begin{cases} +\infty, & (r < \sigma_{ij} \equiv \frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}) \\ 0, & (r > \sigma_{ij}) \end{cases}, \quad (2.109)$$

である。この2体ポテンシャルに対する PY 近似の部分直接相関関数 $c_{ij}(r)$ は、Lebowitz によって求められており [18]、

$$c_{ii}(r) = \begin{cases} -a_i - b_i r - dr^3, & (r < \sigma_i) \\ 0, & (r > \sigma_i) \end{cases}, \quad (2.110)$$

$$c_{12}(r) = \begin{cases} -a_1, & (r < \lambda \equiv \frac{\sigma_2-\sigma_1}{2}) \\ -a_1 - r^{-1}(bx^2 + 4\lambda dx^3 + dx^4), & (\lambda \leq r \leq \sigma_{12}, x \equiv r - \lambda) \\ 0, & (r > \sigma_{12}) \end{cases}, \quad (2.111)$$

によって与えられる。ここで、

$$a_i = \frac{\partial[P\beta]}{\partial\rho_i}, \quad (2.112)$$

$$b_i = -6[\eta_i\sigma_i^2g_{ii}^2(\sigma_i) + \eta_j\sigma_{ij}^2g_{ij}^2(\sigma_{ij})], \quad (i \neq j) \quad (2.113)$$

$$b = -6[\eta_1\sigma_1g_{11}(\sigma_1) + \eta_2\sigma_2g_{22}(\sigma_2)]\sigma_{12}g_{12}(\sigma_{12}), \quad (2.114)$$

$$d = \frac{a_1\eta_1 + a_2\eta_2}{2}, \quad (2.115)$$

$$P\beta = \frac{\pi\rho(1 + \xi + \xi^2) - 18\eta_1\eta_2(\sigma_2 - \sigma_1)^2[2\sigma_{12} + \sigma_1\sigma_2(\eta_1\sigma_1^2 + \eta_2\sigma_2)]}{\pi(1 - \xi)^3}, \quad (2.116)$$

$$g_{ii}(\sigma_i) = \frac{2 + \xi + 3\eta_j\sigma_j^2(\sigma_i - \sigma_j)}{2(1 - \xi)^2} = -c_{ii}(\sigma_i), \quad (i \neq j) \quad (2.117)$$

$$g_{12}(\sigma_{12}) = \frac{\sigma_2g_{11}(\sigma_1) + \sigma_1g_{22}(\sigma_2)}{2\sigma_{12}} = -c_{12}(\sigma_{12}), \quad (2.118)$$

$$\eta_i = \frac{1}{6}\pi\rho_i, \quad (2.119)$$

$$\xi = \eta_1\sigma_1^3 + \eta_2\sigma_2^3, \quad (2.120)$$

であり、各成分の数密度を ρ_1, ρ_2 ($\rho = \rho_1 + \rho_2$) によって書き表した。また、2成分剛体球モデルの PY 近似による部分2体分布関数 $g_{ij}(r)$ の解析的な表現も、Leonard らによって得られている [19]。この $g_{ij}(r)$ の結果は、式 (2.96) によって与えられる Verlet-Weis の手法を2成分系へ拡張する際に役立つ [20]。

熱力学的自己無撞着近似の中で、MHNC 近似および RHNC 近似は、 M -成分剛体球ポテンシャルに対する適切なブリッジ関数の結果を用いる。RY 近似では、

$$B_{ij,RY}(r) = \gamma_{ij}(r) + \ln \left[1 + \frac{\exp[f(r, \alpha_{ij})\gamma_{ij}(r)] - 1}{f(r, \alpha_{ij})} \right], \quad (2.121)$$

なるブリッジ関数を用いる [21, 22]。ここで、熱力学的無撞着パラメータ α_{ij} は $\frac{1}{2}M(M-1)$ 個定義される。パラメータを決定する条件が式 (2.81) のみなので、実際の応用には工夫が必要である [22]。最も簡単な方法は、 $\alpha_{ij} = \alpha$ のように1つのパラメータ α だけを使用するものである [21]。

3. 過冷却液体の構造と熱物性

本章では、過冷却状態における剛体球液体およびソフト球液体の構造と熱物性を、熱力学的自己無撞着近似の1つであるRY近似の積分方程式から求める。さらに、Kacボテンシャルを取り入れることにより、圧力一定の条件における熱力学量を求める。過冷却液体の結果と結晶固体の結果とを比較すると、過冷却液体のエントロピー曲線と結晶固体のエントロピー曲線との交差点が存在し、過冷却液体に安定性限界点が存在することが明らかになった。

3.1 過冷却液体における積分方程式の意義

安定な液体をその凝固温度よりも低い温度へ結晶化の起こらない程度に急冷すると、準安定かつ平衡状態の過冷却液体が得られる。さらに急冷を進めて温度を下げると、平衡状態に達する時間が極めて長くなり、非平衡状態としてのガラス状態が得られる。この過冷却液体からガラス状態への相転移は、ガラス転移と呼ばれ、ガラス転移の起こる状態をガラス転移点と呼ぶ。

熱平衡状態にある安定な液体の構造や熱力学的な性質は、その液体を特徴づける2体ボテンシャルさえ与えれば、第2章で説明した積分方程式手法、そして、分子動力学法やモンテカルロ法によるコンピュータシミュレーション手法のいずれを用いても求められ、その結果は統計誤差や近似の精度の範囲内で等価である。しかしながら、準安定な過冷却液体の場合には、積分方程式手法とコンピュータシミュレーションから求められた結果が等価であるという保証はない。これは、過冷却状態において、コンピュータシミュレーションによって再現できる物理的時間が、平衡状態へ移行する緩和時間と比較して著しく短いため[23, 24]、求められた性質が緩和途中（非平衡状態）のものに対応していると考えられるからである。一方、積分方程式は体系の一様・等方性と平衡状態を前提とするので、過冷却状態における積分方程式の解は、一様・等方性を満たしつつ最も安定な状態、すなわち理想的な過冷却液体を表している。したがって、静的構造や熱物性に基づいてガラス転移の特徴を議論するには、積分方程式手法を使った解析が不可欠なのである。

第2章で述べたように、積分方程式を解く際に必要となるのが、ブリッジ関数に対する近似である。過冷却状態では、粒子間相互作用が非常に強くなり、積分方程式の解の信頼性がブリッジ関数に与えた近似の善し悪しに大きく左右される。HNC近似やPY近似は、凝固点近傍の温度において既にコンピュータシミュレーションの結果とのずれが顕著に現れるので、過冷却液体に適用することはできない。我々の知る限りにおいて、熱力学的自己無撞着近似の他に、HNC近似やPY近似よりも優れた近似法はない。ここでは、熱力学的自己無撞着近似の中から、RY近似を選択した。その理由は、

- MHNC近似やRHNC近似の基礎となっているブリッジ関数の“普遍性”が、過冷却状態に対して成立するのかどうか明らかでないこと、

本章は、参考論文 [S. Kambayashi and Y. Hiwatari, *van der Waals theory on the supercooled liquids of inverse-power potentials*, Phys. Rev. A 37, 852 (1988)] に基づいて執筆したものである。

- RHNC 近似で用いる剛体球液体に対する経験的なブリッジ関数の妥当性が、過冷却状態に対して吟味されていないこと、
- 2成分系ソフト球過冷却液体に対して RY 近似の適用された事例があり [21, 22]、ガラス転移温度より高温側で各種熱力学量が MD シミュレーションの結果とよく一致していること、

の 3 点である。もちろん RY 近似が完璧であるという保証はなく、議論を進めていく過程で問題点を明らかにしていく。

3.2 モデルポテンシャル

ソフト球モデルは、逆べきポテンシャル

$$u(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n, \quad (\epsilon > 0, \sigma > 0, n > 3), \quad (3.1)$$

によって 2 体ポテンシャルが与えられるモデル物質である。式 (3.1) に含まれるパラメータ n は、ソフトネスパラメータと呼ばれ、ポテンシャルの芯 (core) の堅さの程度を表している。 $n = \infty$ とした場合、式 (3.1) は、直径 σ の剛体球ポテンシャルを与える。 $n \rightarrow \infty$ の極限も含めて逆べきポテンシャルは、引力部分を全く含まないため、見た目には現実離れした相互作用である。しかしながら、逆べきポテンシャルは、有限の大きさを持つ粒子間の相互作用の最も基本的な特徴である排除体積効果を取り込んでおり、体系を容器にいれて密度を一定にした場合、液体など密度の大きい状態の時空構造の概略を代表するモデルとして有効であることがわかつってきた [25, 26, 27, 28, 29, 30]。また、逆べきポテンシャルに Kac ポテンシャル [31] と呼ばれる引力を付け加えた 2 体ポテンシャル

$$u(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \alpha \gamma^3 \exp(-\gamma r), \quad (\alpha > 0), \quad (3.2)$$

を考え、熱力学的極限 (式 (2.20)) をとった後で $\gamma \rightarrow 0$ とすると、

$$\frac{P\beta}{\rho} = \frac{P_0\beta}{\rho} - 4\pi\alpha\rho\beta, \quad (3.3)$$

なる van der Waals 型の状態方程式となることが示される [33]。ここで、 P_0 は $\alpha = 0$ 、すなわちソフト球モデルの圧力である。つまり、式 (3.2) で与えられるモデル物質（理想 3 相モデルと呼ばれる）では、斥力部分（逆べきポテンシャル）と引力部分（Kac ポテンシャル）の独立な取り扱いが許されるのである。したがって、ソフト球モデルの熱物性と式 (3.3) を用いて、理想 3 相モデルと現実の物質の対応関係を吟味することができる。実際に理想 3 相モデルは、適切な n の値をとることで、現実的な物質の性質をよく再現することが明らかになっている。例えば、 $n \approx 15$ では液化不活性ガス ($\text{Ne}, \text{A}, \text{Kr}, \text{Xe}$) の性質を再現し、 $n \approx 4 \sim 5$ ではアルカリ金属 ($\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) の性質を再現する [33, 34]。

ソフト球モデルの最も重要な利点は、逆べきポテンシャルのスケーリングの性質によって、

$$\Gamma = \rho\sigma^3(\epsilon\beta)^{3/n}, \quad (3.4)$$

なる 1 つの結合定数で状態を記述できる点である。これは、スケーリングの性質を持たないモデル（例えば、Lennard-Jones ポテンシャル）が 2 つの変数（例えば、温度 T と圧力 P ）

を必要とするのと比較して非常に便利である。スケーリングの性質は、次のように導くことができる [3, 34]。 N 個のソフト球が、体積 V を占めている体系を考える。この系のハミルトニアン \mathcal{H} は、

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{m|v_i|^2}{2} + \sum_{i>j}^N \epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n, \quad (3.5)$$

で与えられる。長さの単位 l と時間の単位 τ を

$$l = \rho^{-1/3}, \quad (3.6)$$

$$\tau = l\sqrt{m\beta}, \quad (3.7)$$

のようにとる。ここで、 l の物理的な意味は平均の粒子間距離であり、 τ は熱速度によって l だけ移動する時間である。 l と τ によってスケールされた無次元の“位置座標” r^* 、“時間” t^* 、そして“速度” v^* を

$$r^* = l^{-1}r, \quad (3.8)$$

$$t^* = \tau^{-1}t, \quad (3.9)$$

$$v^* = \tau l^{-1}v, \quad (3.10)$$

と定義する。これらを用いると、式 (3.5) のハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= m\tau^{-2}l^2 \sum_{i=1}^N \frac{|v_i^*|^2}{2} + \epsilon\sigma^n l^{-n} \sum_{i>j}^N r_{ij}^{*-n} \\ &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |v_i^*|^2 + \Gamma^{n/3} \sum_{i>j}^N r_{ij}^{*-n} \right), \end{aligned} \quad (3.11)$$

と書き直される。したがって、温度 T におけるボルツマン因子は、

$$\exp(-\beta\mathcal{H}) = \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |v_i^*|^2 - \Gamma^{n/3} \sum_{i>j}^N r_{ij}^{*-n} \right), \quad (3.12)$$

となり、体系の熱力学的状態は Γ のみで指定できることがわかる。また、エネルギー方程式 (2.24) と virial 方程式 (2.28) も、

$$\frac{\beta U}{N} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \Gamma^{n/3} \int r^{*-n} g(r) dr^*, \quad (3.13)$$

$$\frac{P\beta}{\rho} = 1 + \frac{n}{6} \Gamma^{n/3} \int r^{*-n} g(r) dr^*, \quad (3.14)$$

のように Γ を用いて書き表すことができる。式 (3.13) および式 (3.14) の比較から明らかのように、

$$\frac{P\beta}{\rho} - 1 = \frac{n}{3} \left(\frac{\beta U}{N} - \frac{3}{2} \right), \quad (3.15)$$

なる関係が成り立つ。この結果は内部エネルギーと状態方程式が従属関係にあることを示しており、ソフト球モデルの状態が Γ のみで記述されることと対応している。なお、 $n = \infty$ 、すなわち剛体球ポテンシャルでは、

$$\Gamma_\infty = \rho\sigma^3, \quad (3.16)$$

Table 3.1 The freezing, melting, and glass transition points of hard-sphere and soft-sphere models. The subscripts f, m, and g attached to the state parameter denote the freezing, melting, and glass transition points, respectively. After Hoover *et al.* [27,28], Gordon *et al.* [35], and Hiwatari [36].

	$n = 4$	$n = 6$	$n = 9$	$n = 12$		$n = \infty$
Γ_f	5.544	2.178	1.334	1.150	$\bar{\rho}_f$	0.667
Γ_m	5.572	2.206	1.373	1.194	$\bar{\rho}_m$	0.736
Γ_g				1.56	$\bar{\rho}_g$	0.870

であり、状態方程式は温度と無関係に密度のみで決定される。また、 Γ_∞ のかわりに、

$$\eta = \frac{1}{6}\pi\rho\sigma^3 = \frac{1}{6}\pi\sigma^{*3}, \quad (3.17)$$

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\sqrt{2}}\rho\sigma^3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma^{*3}, \quad (3.18)$$

によって定義される η （充填率）や $\bar{\rho}$ （ ρ と最稠密数密度 $\rho_0 = \sqrt{2}\sigma^{-3}$ との比）が、剛体球モデルの状態を指定するパラメータとしてよく使われる。以下では、 $\bar{\rho}$ を用いることにする。

逆べきポテンシャルによって相互作用する体系の凝固点および融点は、 $n = 4, 6, 9, 12, \infty$ について、コンピュータシミュレーションの結果から求められている [27, 28]。また、 $n = 12$ および ∞ については、分子動力学シミュレーションの結果からガラス転移点が求められている [35, 36, 37, 38]。Table 3.1 に、各モデルの凝固点、融点、そして、ガラス転移点における結合定数（剛体球モデルでは $\bar{\rho}$ ）の値をまとめた。以下の議論では、Table 3.1 に基づき、

$$\Gamma > \Gamma_f, \quad \bar{\rho} > \bar{\rho}_f, \quad (3.19)$$

によって定義される Γ あるいは $\bar{\rho}$ の領域を、各モデルの過冷却状態と定義する。

3.3 過冷却状態における RY 近似の解

RY 近似の積分方程式の数値解は、Table 3.2 にまとめたパラメータを使い、付録 A に示した数値解法を適用して求めた。式 (2.86) に現れる RY 近似の熱力学的無撞着パラメータ α は、Fig. 3.1 に示したように、おおむね Γ や $\bar{\rho}$ のとり方によらず一定であるが、 Γ や $\bar{\rho}$ の増加とともに減少することがわかる。また、凝固点における α の値は、Table 3.3 に示したように、Rogers と Young の求めた値 [12] とほぼ等価な結果であった。以下、RY 近似の解である 2 体分布関数 $g(r)$ と状態方程式 $P\beta/\rho$ について考察する。

Fig. 3.2 に、2 体分布関数 $g(r)$ と

$$S(k) = 1 + \rho \int \exp(ik \cdot r)[g(r) - 1]dr, \quad (3.20)$$

によって定義される静的構造因子 $S(k)$ を示す。図中の破線は凝固点について求めた結果であり、実線はかなり過冷却が進んだ状態（次節で詳しく述べる安定性限界点）における結果である。過冷却状態におけるソフト球モデルのコンピュータシミュレーションは、 $n = 12$ の場合について詳しく行われており [36, 39]、Fig. 3.3 に $g(r)$ の結果を示す。コンピュータシ

ミュレーションから得られた $g(r)$ の特徴は、 $\Gamma \gtrsim 1.5$ において $g(r)$ の第2ピークが分裂することである。この特徴は、他のモデル液体についてもガラス転移点近傍で観測されており[40]、ガラス転移の特徴の1つとされている。一方、RY近似の結果(Fig. 3.2)では、過冷却状態($n = 12$ ではガラス転移温度よりも低温)において、コンピュータシミュレーションの結果にみられる $g(r)$ の第2ピークの分裂が現れない。

Fig. 3.4にRY近似から得られたソフト球モデルおよび剛体球モデルの状態方程式 $P\beta/\rho$ のLog-Logプロットを示す。図から明らかのように、ソフト球モデルに対する曲線が、過冷却領域において極めて直線的になっている。この振る舞いは、固体の調和振動モデルから得られる状態方程式と類似している[41]。ソフト球モデルに対する固体の調和振動モデルは、

$$\frac{\beta U}{N} = 3 + b\Gamma^{n/3} + O(T^2), \quad (3.21)$$

で与えられる[42]。ここで、 b は n と結晶格子の種類に依存した定数であり、Madelung定数と呼ばれる。式(3.21)に対応する状態方程式は、

$$\frac{P\beta}{\rho} = 1 + \frac{n}{2} + \frac{n}{3}b\Gamma^{n/3}, \quad (3.22)$$

である。RY近似の状態方程式は、 b をパラメータとして取り扱うと、式(3.22)によって非常によく再現できる。Table 3.4に、RY近似の過冷却液体および面心立方格子の結晶に対する Madelung定数の値をまとめた。表から明らかのように、過冷却液体の b の値は固体の値よりも大きい。Fig. 3.5に、RY近似とコンピュータシミュレーションから得られた過冷却液体の状態方程式を示す。RY近似とコンピュータシミュレーションの結果は、凝固点からガラス転移点近傍まで非常によく一致しているが、ガラス転移温度よりも低い温度領域では、 $g(r)$ の場合と同様に2つの結果のずれが顕著になる。

以上述べてきたように、RY近似から得られた2体分布関数および状態方程式は、ガラス転移温度よりも高温の(Γ の小さな)過冷却状態において、コンピュータシミュレーションから得られた結果と非常によい一致を示す。しかしながら、ガラス転移温度よりも低温(Γ の大きな)側では、両者の結果にずれが現れる。このRY近似とコンピュータシミュレーションの結果の不一致の解釈として、次の2つが考えられる：

- (a) RY近似は過冷却液体の性質を正しく再現しない。
- (b) RY近似は過冷却液体の性質を正しく再現する。ガラス転移温度よりも低温の過冷却領域において、RY近似の結果とコンピュータシミュレーションの結果が異なるのは、コンピュータシミュレーションによって得られたガラス状態が非平衡状態であることの裏付けとなる。

厳密な積分方程式を解かない限り、2つの解釈のどちらが正しいかについて、その答を出すことはできない。ここで、1つ明らかなことは、RY近似から得られた $g(r)$ とコンピュータシミュレーションの結果とが、少なくともその第1ピークにおいてよく一致していることがある。この事実と、逆べきポテンシャルが極めて短距離の相互作用であり $g(r)$ の第1ピークの振る舞いによって状態方程式がほぼ決定されることを考え合わせると、ソフト球モデルおよび剛体球モデルの過冷却領域における状態方程式は RY近似によって比較的正しく再現されていると考えられる。そこで、以下では、RY近似から得られた状態方程式が、理想的な過冷却液体のものであると考え、熱物性と $g(r)$ の第1ピークの振る舞いについて上に述べた(b)の解釈を採用する。なお、過冷却液体の $g(r)$ の第2ピークの以遠の振る舞いに関しては、第4章で詳しく取り扱うことにする。

Table 3.2 The value of parameters used to solve the RY integral equation.

parameter	value	n
grid points	2048	4, 6, 9, 12, ∞
grid size	$0.01\rho^{1/3}$	4, 6, 9, 12
	0.01σ	∞
Γ	4.0 ~ 20.0 ($\Delta\Gamma = 0.5$)	4
	1.4 ~ 5.8 ($\Delta\Gamma = 0.2$)	6
	1.0 ~ 2.7 ($\Delta\Gamma = 0.1$)	9
	0.7 ~ 2.1 ($\Delta\Gamma = 0.1$)	12
$\bar{\rho}$	0.40 ~ 0.98 ($\Delta\bar{\rho} = 0.02$)	∞

Table 3.3 The value of the thermodynamical consistency parameter α of the RY integral equation at the freezing point for soft-sphere and hard-sphere fluids. The values in parentheses are the results by Rogers and Young [12].

n	$\alpha^* = \alpha\rho^{1/3}$
4	1.585 (1.794)
6	1.192 (1.209)
9	0.792 (0.804)
12	0.593 (0.603)
∞	0.279 (0.251)

Table 3.4 The “Madelung constant” for the soft-sphere supercooled liquids predicted by the RY integral equation and that for the soft-sphere FCC crystalline solids [42].

n	RY supercooled liquid	Crystalline solid
4	8.102	7.981
6	3.689	3.613
9	2.298	2.209
12	1.655	1.516

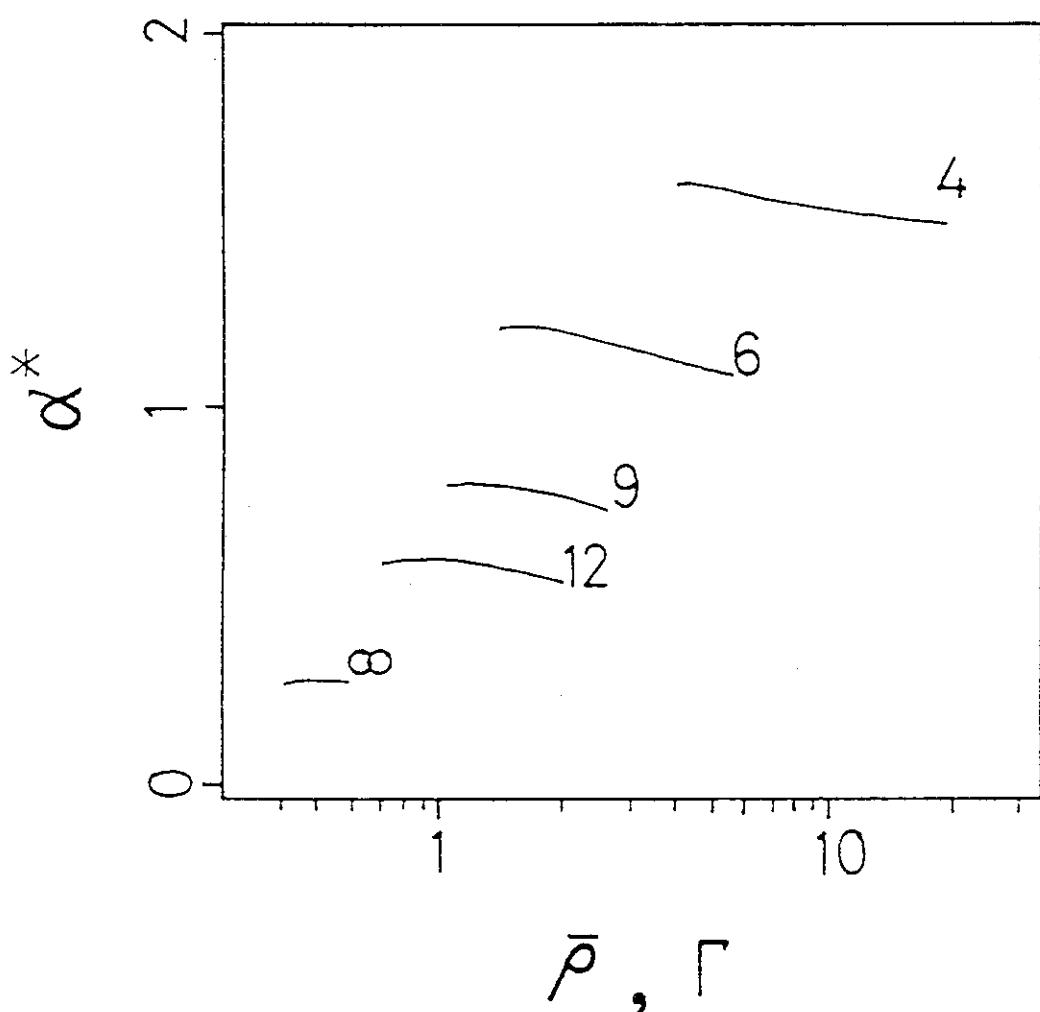


Fig. 3.1 Coupling dependence of the thermodynamical consistency parameter α for soft-sphere and hard-sphere fluids.

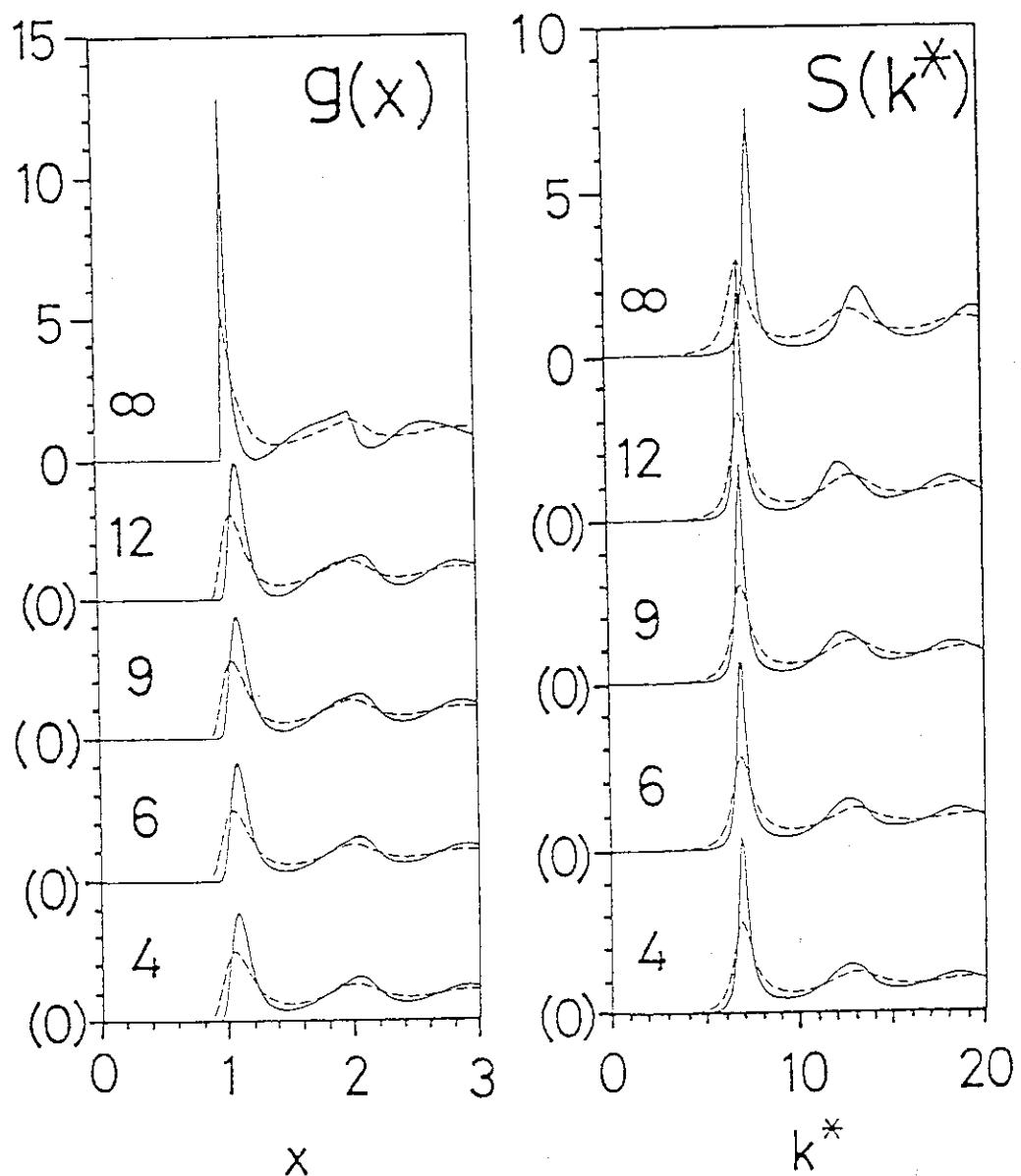


Fig. 3.2 The pair distribution function $g(r)$ and static structure factor $S(k)$ of soft-sphere and hard-sphere fluids at the freezing point (dashed curves) and the stability limit (solid curves). x is defined by $x = r\rho^{1/3}$ for soft-sphere model and $x = r\sigma^{-1}$ for hard-sphere model. k^* is the reduced wavenumber defined by $k^* = k\rho^{-1/3}$ for soft-sphere model and $k^* = k\sigma$ for hard-sphere model. The number attached to the curve denotes the value of the softness parameter.

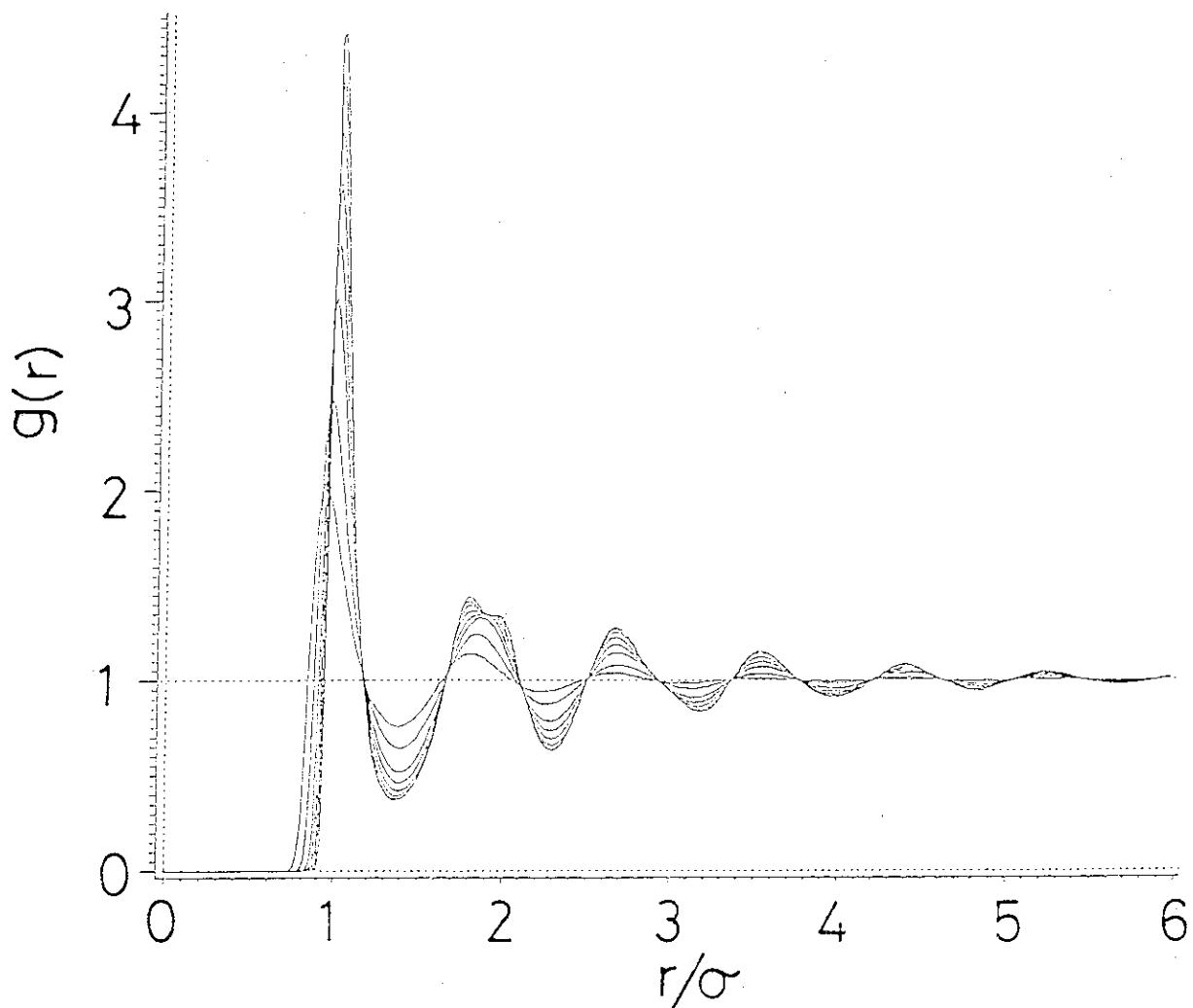


Fig. 3.3 The pair distribution function $g(r)$ of soft-sphere fluid of the 12-th inverse-power potential obtained by the molecular dynamics simulation for $\Gamma = 0.8, 1.0, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6$, and 1.7 [39]. The first peak of $g(r)$ increases for increasing Γ .

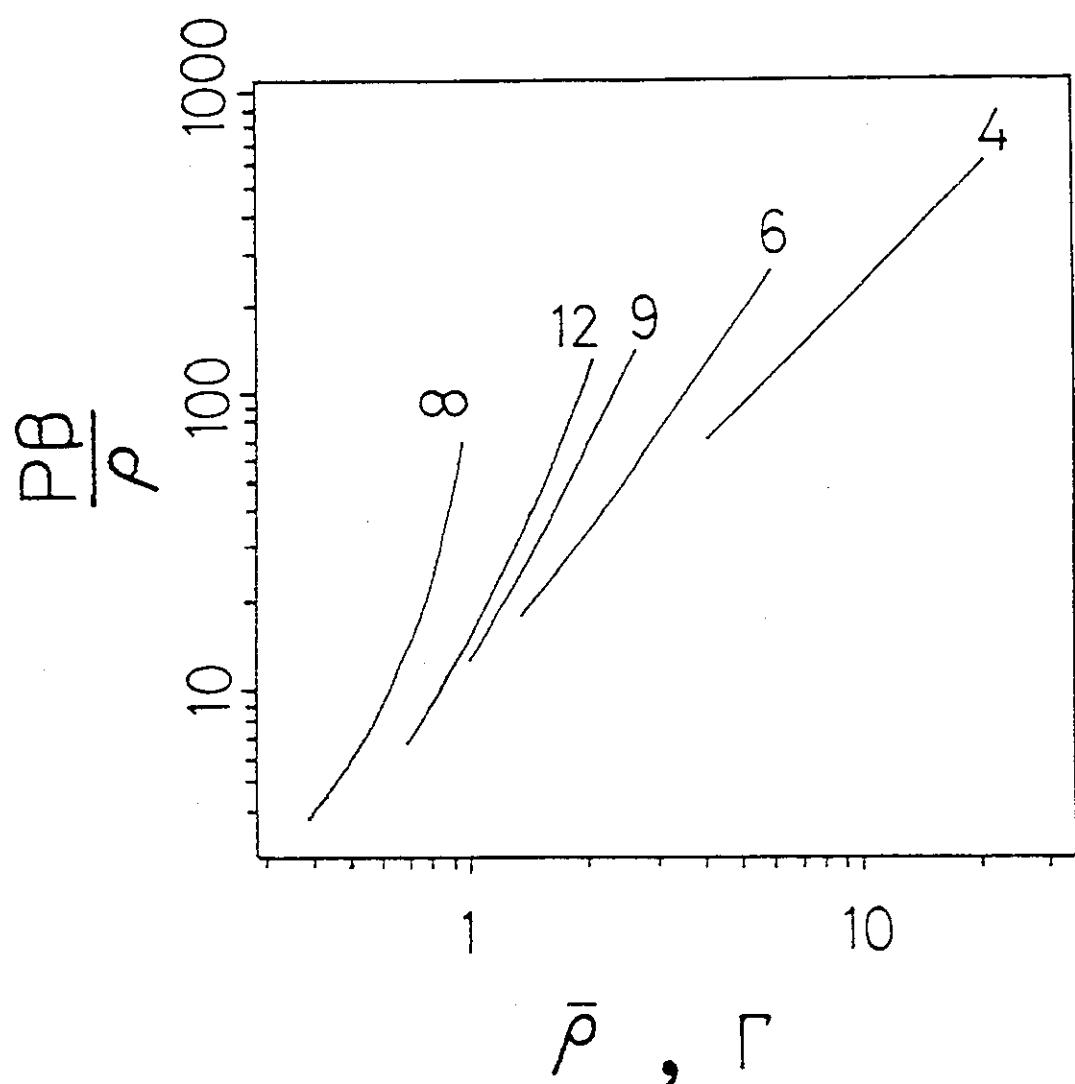


Fig. 3.4 The equation-of-state obtained by the RY integral equation. The number attached to the curve denotes the value of the softness parameter.

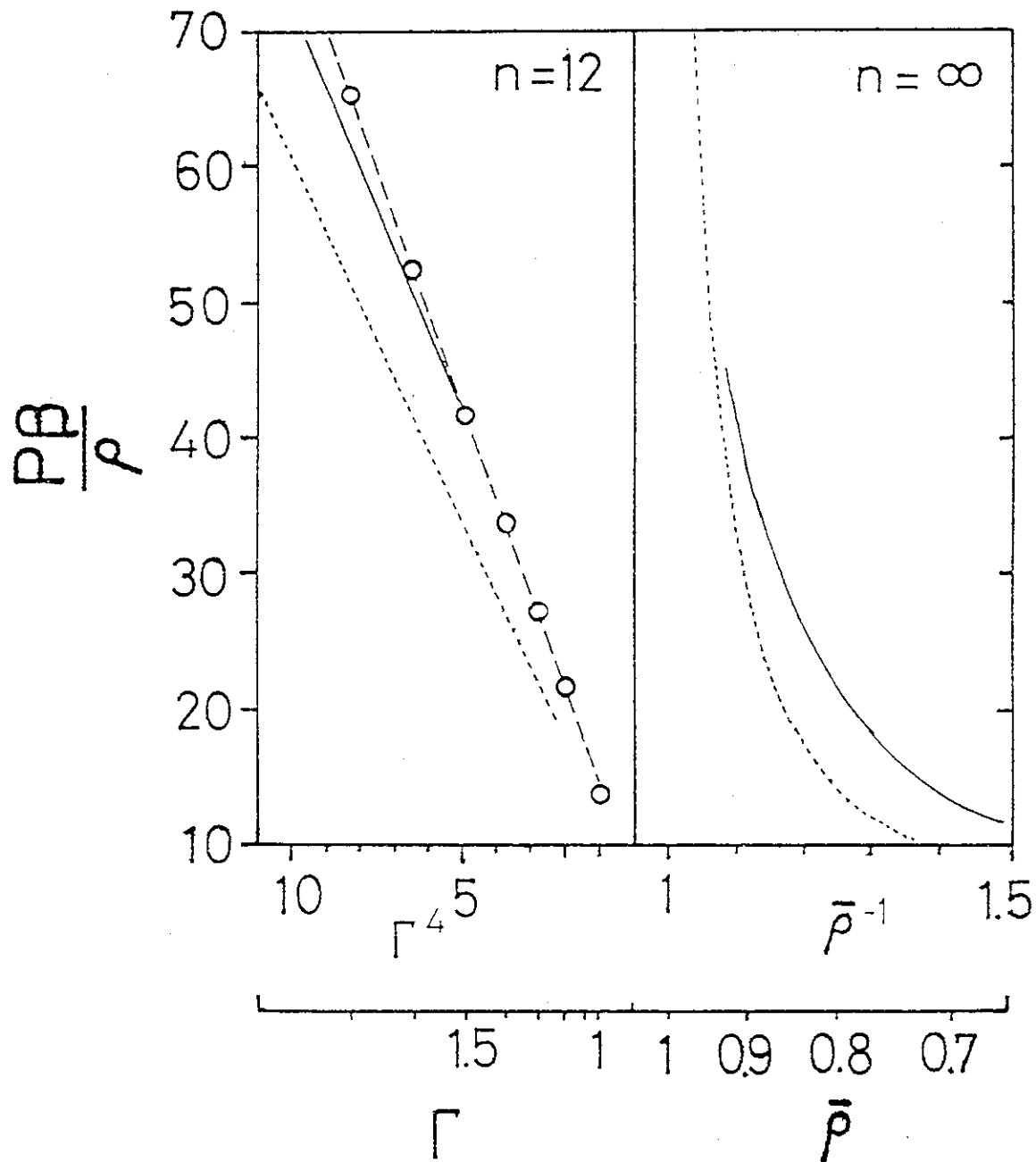


Fig. 3.5 The equation-of-state for $n = 12$ and ∞ . Solid curves are solutions of the RY integral equation, and dotted curves represent those for the face-centered cubic crystalline solid state [42,43]. For the 12-th inverse-power system, the molecular dynamics results are shown by the dashed curve with open circles [39].

3.4 過冷却状態における理想3相モデルの性質

本節では、RY近似から得られた過冷却液体の状態方程式を使って、圧力一定の条件における過冷却理想3相モデル（式(3.2)）の構造と熱物性について議論する。

3.4.1 過冷却液体の安定性限界

理想3相モデルは、逆べきポテンシャルにKacポテンシャル $-a\gamma^3 \exp(-\gamma r)$ を付け加えたモデルであり、その状態方程式は、式(3.3)によって与えられる。以下では、Kacポテンシャルに含まれるパラメータ a を、 $a = \epsilon\sigma^3$ と仮定する。この場合、式(3.3)は、

$$\frac{P\beta}{\rho} = P_0^*(\Gamma) - 4\pi\Gamma T^{*-n/(n-3)}, \quad (3.23)$$

と書き換える。ここで、 $T^* = (\epsilon\beta)^{-1}$ であり、 $P_0^*(\Gamma)$ はソフト球モデルあるいは剛体球モデルの状態方程式である。以後、添字0はソフト球モデルあるいは剛体球モデルの物性を示すものとする。さて、我々が通常接している常圧（1気圧 $\approx 10^5$ Pa）は、原子や分子の視点において十分小さく、 $P = 0$ と考えてよい。例えば、液体セシウムの融点近傍の温度および密度は、それぞれ、約310K、約1830 Kg·m⁻³である[44]。これらの値を使うと、

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{\beta} &\sim \left(\frac{1830 \text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}}{23 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{Kg}} \right) \left(1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times 310 \text{K} \right) \\ &\sim 2 \times 10^8 \text{Pa}, \end{aligned}$$

となり、 $P \approx 0$ と考えてよいことがわかる。そこで、式(3.23)に $P = 0$ の条件を与えると、

$$T^* = \left[\frac{P_0^*(\Gamma)}{4\pi\Gamma} \right]^{-n/(n-3)}, \quad (3.24)$$

なる Γ と T^* の関係が得られる[33, 34]。この関係とRY近似から得られた熱力学量(P_0^* , $\chi_{T,0}$)を用いれば、 $P = 0$ の条件におけるさまざまな熱力学量を温度の関数として求めることができる。このような熱力学量として、還元比容積 $v\sigma^{-3}$ 、ポテンシャルに起因する1粒子あたりの定積比熱 c_V^{ex} 、還元等温圧縮率 χ_T^* 、1粒子あたりの還元エンタルピー h^* 、1粒子あたりのエントロピー s^* を計算した。

$$v^* = \frac{1}{\rho\sigma^3} = \frac{T^{*-3/n}}{\Gamma}, \quad (3.25)$$

$$\frac{c_V^{\text{ex}}}{k_B} = \frac{C_V}{k_B N} - \frac{3}{2} = \frac{3}{n} \left[\frac{n+3}{n} P_0^*(\Gamma) - \frac{3}{n} \frac{\beta}{\rho\chi_{T,0}} - 1 \right], \quad (3.26)$$

$$\chi_T^* = \epsilon\sigma^{-3}\chi_T = \left[\epsilon\sigma^{-3}\chi_{T,0} - 8\pi\rho^2\sigma^6 \right]^{-1}, \quad (3.27)$$

$$h^* = \frac{U + PV}{\epsilon N} = \frac{U}{\epsilon N}, \quad (3.28)$$

$$s^* = \frac{S}{k_B N} = \frac{\beta U - \beta F}{N}, \quad (3.29)$$

ここで、 F はHelmholzの自由エネルギーである。Fig. 3.6に、凝固点におけるこれらの熱力学量を示した。図から明らかのように、圧縮率とエンタルピーのソフトネス(n)依存性が特に顕著である。

ソフト球モデルおよび剛体球モデルの結晶固体についても、状態方程式 $P_0^*(\Gamma)$ さえ与えられれば、過冷却液体の場合と同様に、式(3.25)から(3.29)の熱力学量を計算することができる。ここでは、ソフト球モデルについて、式(3.22)にTable 3.4のMadelung定数を代入して結晶固体に対する状態方程式を求め、一方、剛体球モデルについては、自由体積理論[43]から得られる

$$P_0^*(\bar{p}) = 1 + (\bar{p}^{-1/3} - 1)^{-1}, \quad (3.30)$$

なる状態方程式を用いた。Fig. 3.7 および Fig. 3.8 に、過冷却液体および結晶固体に対する還元比容積 v^* と 1 粒子あたりのエントロピー s^* の温度依存性および n 依存性を示す。図には、 $n = 12$ に対するコンピュータシミュレーションの結果（過冷却液体およびガラス状態）も示した。 v^* については、RY 近似から得られた過冷却液体の結果が極めて直線的に振る舞い、ガラス転移温度より低温側でコンピュータシミュレーションの結果からのずれが明確に現れる。

Fig. 3.8 から明らかなように、すべての n について、過冷却液体（RY 近似の結果）と結晶固体のエントロピー曲線が交差する。このエントロピー曲線の交差点よりも低温側では、過冷却液体（無秩序系）のエントロピーが結晶固体（秩序系）のエントロピーより小さくなり、過冷却液体がもはや安定に存在することができなくなる。この現象は、Kauzmann のパラドックスと呼ばれ[45, 46]、この過冷却液体と結晶固体のエントロピー曲線の交差点は過冷却液体の安定性限界点を与える。Table 3.5 に、各 n に対して得られた安定性限界における結合定数 Γ ($n = \infty$ では \bar{p}) の値をまとめた。 $n = 12$ と ∞ について、安定性限界点の結合定数とガラス転移点の結合定数を比較すると、安定性限界点の値の方がガラス転移点の値よりも、はるかに大きい（低い温度）。実験やコンピュータシミュレーションによって観測されるガラス転移点は液体の冷却速度を変化させることによって異なることが知られており、一般に小さな冷却速度ほどガラス転移温度は低くなる。したがって、冷却速度を小さくすればするほど、ガラス転移温度は、過冷却液体の安定性限界温度に近づくものと考えられる。一方、理想的な過冷却液体は、結晶化を避けながら、“無限に小さな”冷却速度で液体を冷却した場合に実現されるので、安定性限界点は実現可能なガラス転移温度の下限を示すものと見なすことができよう。また、コンピュータシミュレーションによって実現される冷却速度は $10^{12} \sim 10^{10}$ K/sec のオーダーであり[3]、実験室で実現できる冷却速度よりはるかに大きい。したがって、実験室では、コンピュータシミュレーションによって得られたガラス転移点と過冷却液体の安定性限界点に挟まれた温度領域において、ガラス転移が観測されるものと考えられる。

3.4.2 安定性限界点における過冷却液体の構造的特徴

次に、RY 近似から得られた $g(r)$ を使って、安定性限界点における過冷却液体の構造的特徴を調べることにする。既に述べたように、RY 近似は、過冷却液体の状態において少なくとも $g(r)$ の第1ピークの振る舞いを正しく再現していると考えられる。そこで、 $g(r)$ の第1ピークを特徴づける量として、第1ピークの半値幅 W_{HWHM} 、Wendt-Abraham 比 R [47]、そして、第1配位数 N_C を求めた。

Fig. 3.9(a) に RY 近似の $g(r)$ から求めた W_{HWHM}/r_1 を示す。 r_1 は $g(r)$ の第1ピークの位置である。結晶固体の W_{HWHM} は、構成粒子の平均 2 乗変位の程度の大きさを持つ。そして、Lindemann の融解理論[3, 49]によれば、融点近傍における固体の W_{HWHM}/r_1 は、物質にあまりよらない量 ($W_{HWHM}/r_1 \sim 0.1$) と考えられ、融解を特徴づけるパラメータと見なされる。凝固点近傍の RY 近似の結果を見ると、 $W_{HWHM}/r_1 \approx 0.1 \sim 0.15$ であり、ソフト

Table 3.5 The range of the liquid-glass transition of soft-sphere and hard-sphere systems. The glass transition coupling of the 12-th inverse-power system and hard-sphere system are taken from Refs. [35] and [36], respectively.

n	Freezing point	Glass transition	Stability limit
4	$\Gamma = 5.54$		15.01
6	2.18		4.46
9	1.33		2.30
12	1.15	1.56	1.72
∞	$\bar{\rho} = 0.667$	0.806	0.870

ネス n にはほとんど依存していないことがわかる。一方、過冷却液体の安定性限界点においては、剛体球モデル ($n = \infty$) を除いてほぼ一定 ($W_{\text{HWHM}}/r_1 \simeq 0.08$) である。したがって、安定性限界点近傍における過冷却液体の粒子振動の大きさはおおむね物質に依存せず、平均粒子間距離の 8% 程度（ただし剛体球モデルを除く）と考えられる。

Wendt-Abraham 比 R は、 $g(r)$ の第 1 極大値と第 1 極小値との比である [47]。コンピュータシミュレーションによって得られた過冷却液体およびガラス状態の R の温度依存性は、ガラス転移点で異なる傾きを持つことが知られており [36, 47, 48]。このため R はガラス転移を特徴づける経験的なパラメータとして用いられる。また、ガラス転移点における R の値は、冷却速度の大きさによって変化することが知られており、冷却速度が大きいほど R は大きな値をとる。例えば、Lennard-Jones 系のガラス転移点近傍における R は、モンテカルロシミュレーションによると $R = 0.14$ であり [47]。他方、分子動力学シミュレーションでは $R = 0.09$ である [48]（一般に、モンテカルロ法の冷却速度は、分子動力学法のものと比較して大きい）。また、 $n = 12$ のソフト球モデルの分子動力学シミュレーションによると $R = 0.08$ である [36]。Fig. 3.9(b) に RY 近似の $g(r)$ から求めた過冷却液体の R を示す。 $n = 12$ に対するコンピュータシミュレーションの結果と比較すると RY 近似の結果は、かなり小さな値をとることがわかる。 R が冷却速度の大小を反映していることを考慮すると、RY 近似の結果が極めて小さな冷却速度によって得られる“理想的な過冷却液体”に対応しているものと考えられる。

第 1 配位数 N_C は、

$$N_C = 4\pi\rho \int_0^{r_M} g(r)r^2 dr, \quad (3.31)$$

によって定義され、ある 1 つの粒子に対する最近接粒子の平均の個数を表す。ここで、 r_M は $g(r)$ の第 1 極小点の位置である。RY 近似の $g(r)$ から求めた N_C は、Fig. 3.9(c) に示したように、凝固温度より低温側でほとんど変化せず、おおむね $N_C \simeq 12 \sim 13$ である。この値は、コンピュータシミュレーションから得られたガラス状態の結果と同程度のものである。したがって、過冷却領域における粒子の充填の様子は、その状態（過冷却液体あるいはガラス状態）によらず、極めて類似したものであると考えられる。

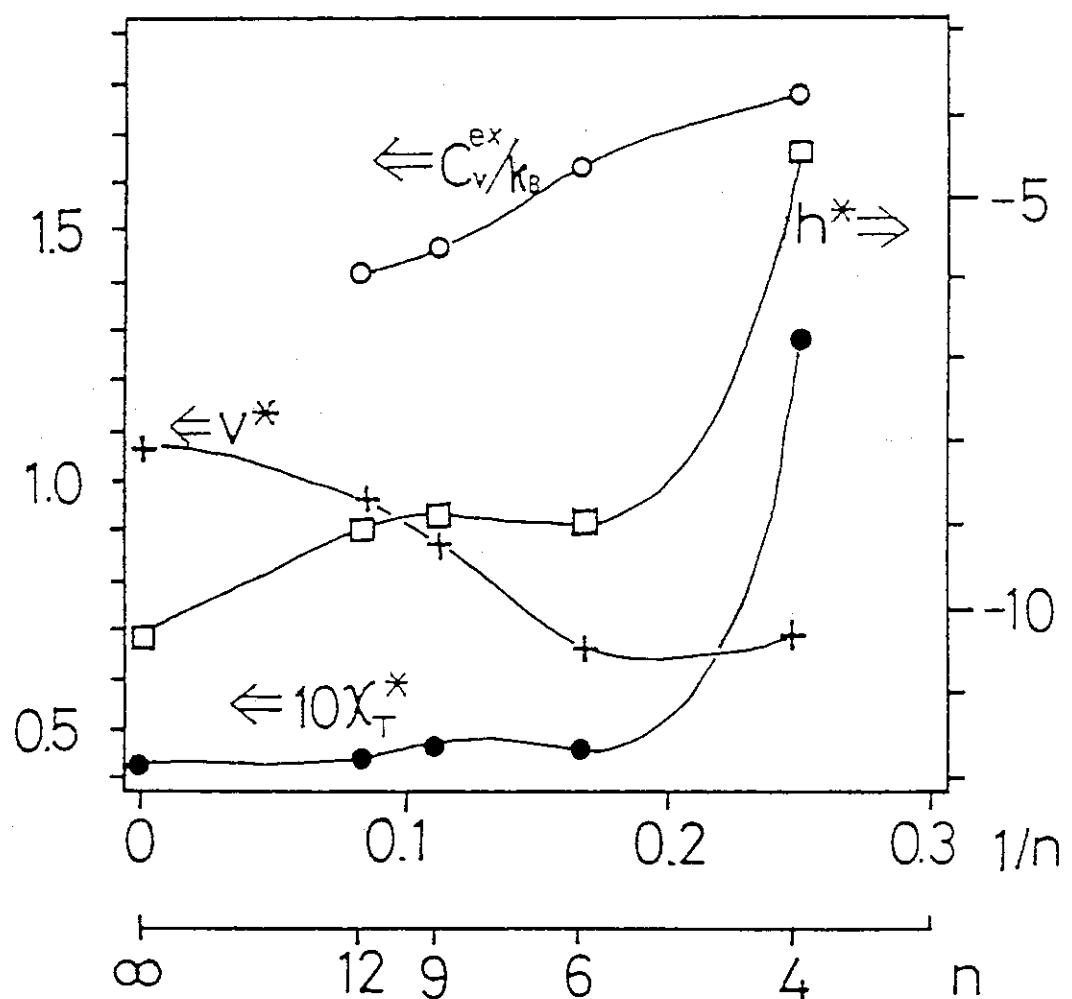


Fig. 3.6 Softness (n) dependence of the reduced specific volume v^* (+), the excess specific heat per particle at constant volume c_V^{ex} (o), the reduced isothermal compressibility χ_T^* (•), and the reduced enthalpy per particle h^* (□). Note that $c_V^{\text{ex}} = 0$ holds exactly for $n = \infty$.

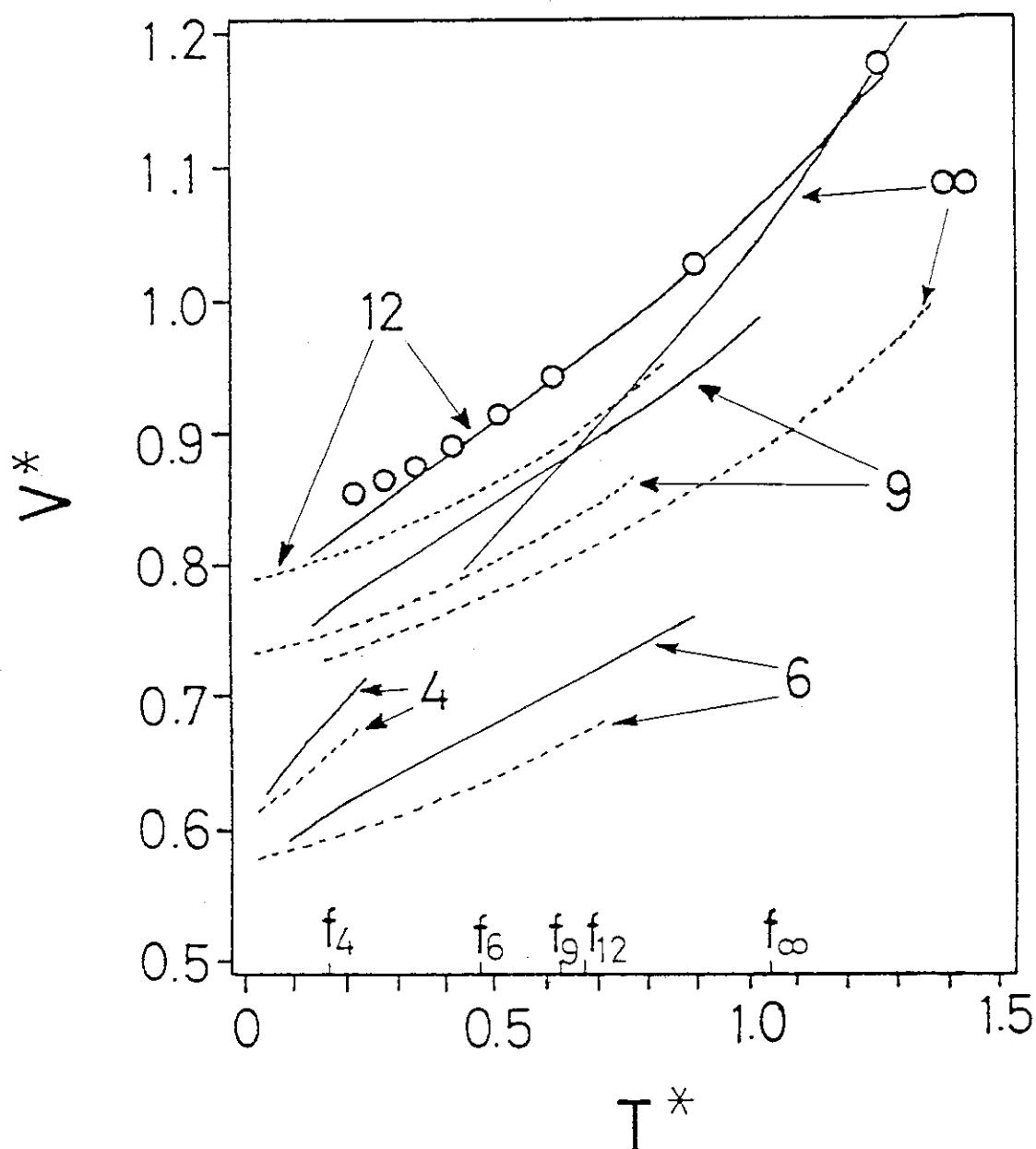


Fig. 3.7 Temperature dependence of the reduced specific volume v^* for various softness parameters. f_n indicates the freezing point for the softness parameter n . The solid curves are the results calculated from solutions of the RY integral equation, dotted curves represent the crystalline solid state. For the 12-th inverse power system, the molecular dynamics results [39] are shown by open circles.

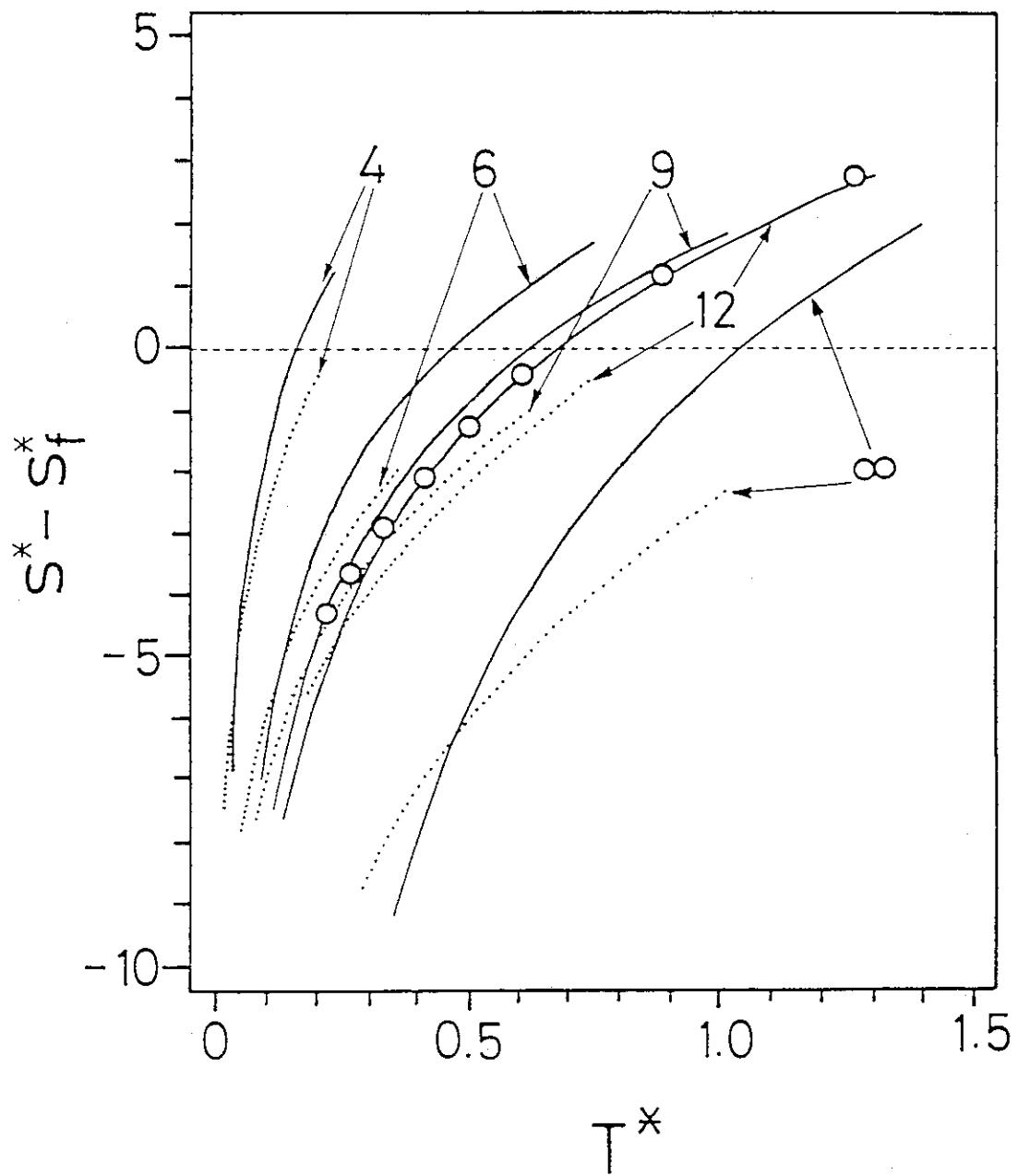


Fig. 3.8 Temperature dependence of entropy per particle (s^*) in excess of that at the freezing point (s_f^*) for various softness parameters. The solid curves are the results calculated from solutions of the RY integral equation, dotted curves represent the crystalline solid state. For the 12-th inverse power system, the molecular dynamics results [39] are shown by open circles.

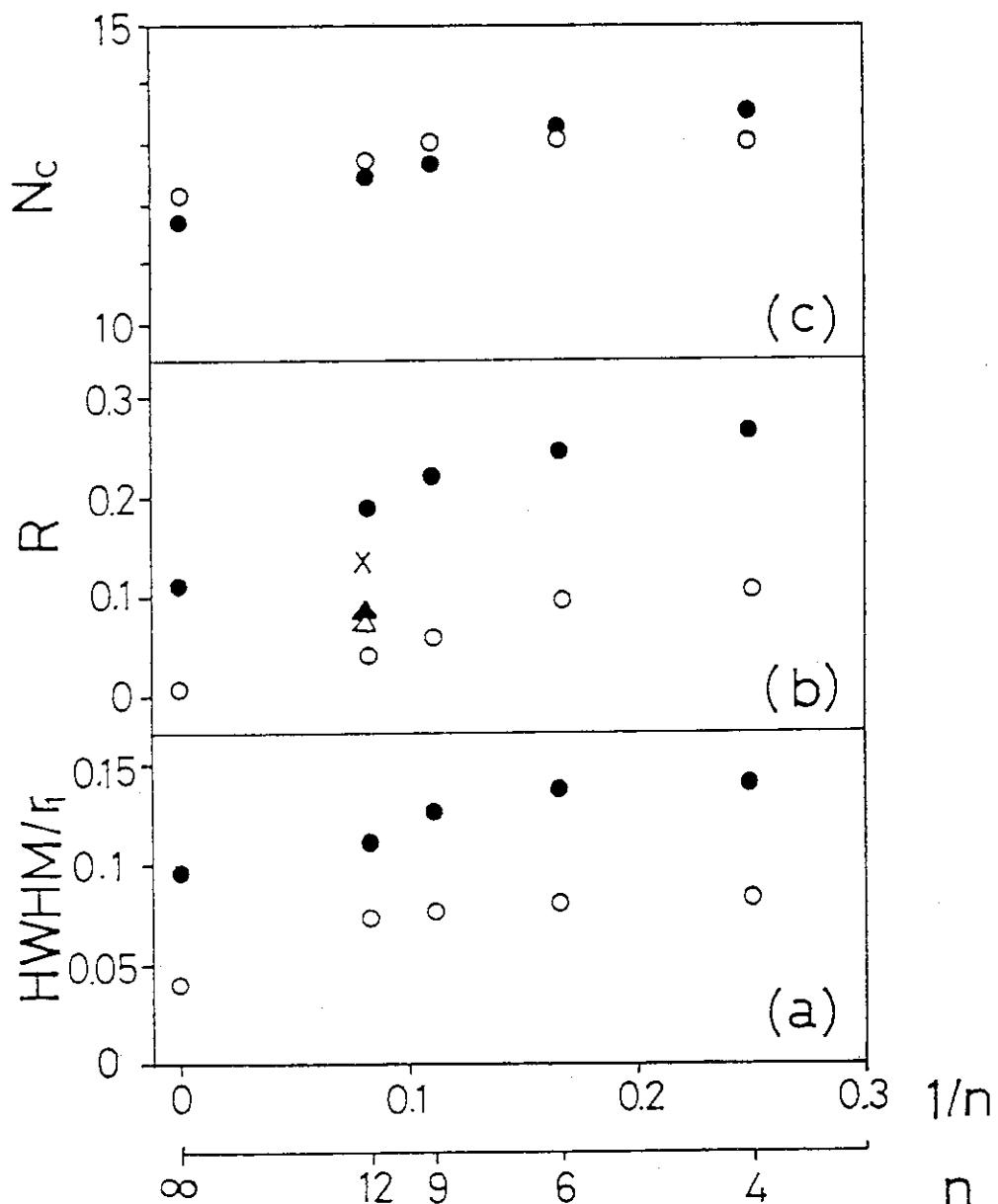


Fig. 3.9 Softness (n) dependence of (a) W_{HWHM}/r_1 of $g(r)$, (b) Wendt-Abraham ratio R , and (c) coordination number N_C at freezing point (●) and stability limit (○). Points marked by x , \blacktriangle , and \triangle are those obtained from Monte Carlo simulation for the Lennard-Jones (LJ) system [47], molecular dynamics simulation for the LJ system [48] and for the inverse-power system with $n = 12$ [36], respectively, at the liquid-glass transition.

4. ブリッジ関数の新たな近似

第3章では、RY近似の積分方程式を用いて過冷却液体の熱物性と構造を議論した。RY近似から得られた熱力学量は凝固点からガラス転移点までコンピュータシミュレーションの結果とよく一致した。しかしながら、RY近似から求めた2体分布関数には、ガラス状態あるいはガラス転移点近傍における過冷却液体の2体分布関数の特徴である第2ピークの分裂が見られない。そこで本章では、過冷却液体の構造をより正確に再現するブリッジ関数の近似法を提案する。

4.1 ブリッジ関数の中・長距離部分の振る舞い

第2章で述べたように、ブリッジ関数の短距離部分は、2体ポテンシャルのとり方によらず普遍的な振る舞いをするものと考えられている。このブリッジ関数の普遍性は、

- 凝固点近傍において、MHNC近似、RHNC近似、RY近似から得られた2体分布関数の第1ピークの形状がほぼ等しく、コンピュータシミュレーションの結果とよく一致すること(Fig. 2.4参照)，
- 過冷却液体についても、RY近似から計算された $g(r)$ の第1ピークが、コンピュータシミュレーションの結果をよく再現していること(第3章参照)，

というこれまでの計算結果から妥当なものであると思われる。したがって、過冷却領域において、RY近似による2体分布関数がその第2ピークの分裂を示さない原因是、ブリッジ関数の中・長距離部分がこれまで提案してきた近似によって正しく再現されていないためと考えられる。ブリッジ関数の中・長距離部分に対する近似の例として、mean-spherical approximation(MSA) [1]とクロスオーバー近似[50, 51, 52]、そして、基本ダイアグラムを計算する方法[53, 54, 55, 56]をとり上げよう。

4.1.1 MSA手法とクロスオーバー近似

MSA手法では、直接相関関数 $c(r)$ について、

$$c(r) = -\beta u(r), \quad (r > \sigma), \quad (4.1)$$

なる仮定をおく[1]。ここで、 σ は2体ポテンシャルの芯の領域の大きさを表す。式(4.1)から、 $r > \sigma$ の領域におけるブリッジ関数の近似形として、

$$B_{\text{MSA}}(r) = 1 - g(r) + \ln[g(r)], \quad (r > \sigma), \quad (4.2)$$

本章は、参考論文[S. Kambayashi and Y. Hiwatari, *A modified hypernetted-chain integral equation for the supercooled liquid of inverse power potentials*, in Proc. of the 7th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, edited by H. Endo, J. Non-Cryst. Solids 117/118, 92 (1990); *Improved integral equation for highly supercooled liquids: Numerical tests for soft-sphere fluids*, Phys. Rev. A 41, 1990 (1990)]に基づいて執筆したものである。

が得られる。式(4.2)で与えられるブリッジ関数は、2体ポテンシャルの選び方によって異なる位相・振幅を持つはずであり、ブリッジ関数の中・長距離部分に物質の特徴（普遍性からのずれ）を反映させる可能性を持っている。Foiles らは、ブリッジ関数の短距離部分に剛体球モデルに対する Verlet-Weis の近似 $B_{VW}(r, \sigma)$ を用い、中・長距離部分に式(4.2)を適用するクロスオーバー近似と呼ばれる手法を提案した[50]。クロスオーバー近似のブリッジ関数は

$$B_{CRS}(r) = [1 - f(r)]B_{VW}(r, \sigma) + f(r)B_{MSA}(r), \quad (4.3)$$

によって与えられる。ここで、 $f(r)$ はブリッジ関数を混ぜ合わせる関数（mixing function）である。Foiles らは、 $f(r)$ として a と W をパラメータとして持つ

$$f(r) = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{r - a}{W} \right) \right], \quad (4.4)$$

なる関数を用い、経験的に、 $a = a_2$ ($g(a_i) = 1, a_i < a_{i+1}, i = 1, 2, \dots$)、そして、 $W = |a_2 - r_1|$ (r_1 は $g(r)$ の第1ピークの位置) ととった。Poll らは、double Yukawa ポテンシャル系に対してクロスオーバー近似を適用し、等温圧縮率 χ_T の振る舞いから臨界温度を計算した[51, 52]。その結果は $T_c^* = k_B T_c / \epsilon = 1.255$ であり、RHNC 近似の結果 ($T_c^* = 1.395$) よりも実験値に近い。

PY 近似、MSA 手法、そして、RY 近似のブリッジ関数の比較から、MSA 手法によって過冷却領域の $g(r)$ が再現できるか否かを考えてみる。PY 近似と MSA 手法のブリッジ関数は、

$$B[f(r)] = -f(r) + \ln[1 + f(r)], \quad (4.5)$$

と書き表すことができる ($f(r) = g(r) - 1 - c(r)$ とすれば式(4.5)は PY 近似のブリッジ関数になり、 $f(r) = g(r) - 1$ とすれば式(4.5)は MSA 手法のブリッジ関数になる)。また、RY 近似のブリッジ関数（式(2.86)）の振る舞いは、基本的に式(4.5)と同様のものである。式(4.5)によって与えられる $B[f(r)]$ は、関数 $f(r)$ のとり方によらず、不等式

$$B[f(r)] \leq 0, \quad (4.6)$$

を満足する。RY 近似のブリッジ関数（式(2.86)）についても、この不等式が満足されることを示すことができる。PY 近似、MSA 手法、そして、RY 近似の主な違いは、関数 $f(r)$ のとり方である。 $c(r)$ の相関距離が2体ポテンシャルの到達距離と同程度であることから、各近似の $f(r)$ には $g(r)$ が主たる寄与をもつものと考えられる。したがって、これら3つの近似によって再現される $g(r)$ の中・長距離部分は、基本的に同じような相関を示すものと予想される。RY 近似の $g(r)$ が過冷却領域においてコンピュータシミュレーションの結果を再現しなかったことを考慮すると、たとえブリッジ関数の中・長距離部分に MSA 手法を適用したとしても正しい $g(r)$ が再現できるとは考えにくく、過冷却液体の構造を正確に再現するためにはブリッジ関数の定義、すなわち、基本ダイアグラムにさかのぼって考える必要がある。

4.1.2 基本ダイアグラムを計算する試み

第2.4節で示したように、ブリッジ関数は、2個の基点と $n - 2$ 個の場の点から構成される基本ダイアグラム $\epsilon_n(1, 2)$ によって、

$$B(1, 2) = \sum_{n=4}^{\infty} \epsilon_n(1, 2), \quad (4.7)$$

と書き表される。 $\epsilon_n(1,2)$ のダイアグラム表現には、 f -ボンドによるものと h -ボンドによるものの2つがある：

$$\begin{aligned} \epsilon_n(1,2) &= \{1 \text{ と } 2 \text{ でラベルされた値 } 1 \text{ の } 2 \text{ つの基点, } n-2 \text{ 個の場の点 } \rho^{(1)}(i), \\ &\quad \text{そして } f(i,j) \text{ ボンドからなる基本ダイアグラムの和}\}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} &= \{1 \text{ と } 2 \text{ でラベルされた値 } 1 \text{ の } 2 \text{ つの基点, } n-2 \text{ 個の場の点 } \rho^{(1)}(i), \\ &\quad \text{そして } h(i,j) \text{ ボンドからなる基本ダイアグラムの和}\}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

この2つのダイアグラムを式(4.7)に代入して得られる $B(1,2)$ は等価なものであるが、式(4.7)の総和を有限個のダイアグラムで打ち切ることを考えると、式(4.8)と(4.9)の持つ意味は大きく異なる。式(4.9)に現れる h -ボンドは f -ボンドによるダイアグラムに展開することができる。このとき、式(4.8)と式(4.9)の $\rho^{(1)}$ に関して同次の項を比較すると、後者のほうがより多くのダイアグラム(f -ボンド表現)を含んでいるはずである[57]。したがって、式(4.8)では事実上計算不可能であったダイアグラムの足し上げも、式(4.9)では比較的低次のダイアグラムのみ考慮すればよいものと予想される。

Usmaniらは、 ${}^4\text{He}$ の2体分布関数の計算において、 $n=5$ までの基本ダイアグラムを計算し、 $B(1,2)$ と $\epsilon_4(1,2)$ の間に、

$$B(1,2) \sim (1+s)\epsilon_4(1,2), \quad (4.10)$$

なるスケーリングの関係が成り立つことを示した[53]。ここで、 s はスケーリング因子であり、Usmaniらの計算では、 $s \approx 2.1 \sim 2.7$ である。IyetomiとIchimaruは、式(4.10)で与えられる基本ダイアグラムのスケーリング仮説を拡張し、

$$B(r) = f(r)\epsilon_4(r), \quad (4.11)$$

なるスケーリングを考え、1成分古典プラズマ系に応用した[54]。ここで、 $f(r)$ は距離依存性をもつスケーリング関数である。IyetomiとIchimaruは、イオン球モデルから求めた $B(r)|_{r=0}$ の値 $B_{IS}(0)$ を使って

$$f(r) = \frac{B_{IS}(0)}{\epsilon_4(0)}, \quad (4.12)$$

$$f(r) = \left[\frac{B_{IS}(0)}{\epsilon_4(0)} - 1 \right] \exp \left[- \left(\frac{r}{\xi} \right)^2 \right] + 1, \quad (4.13)$$

なる2種類のスケーリング関数を用い、両者を比較した結果、式(4.13)のスケーリング関数が優れていると結論づけた。さらに、式(4.13)のスケーリング関数を使って、1成分古典プラズマ系の過冷却領域における $g(r)$ が計算されており、コンピュータシミュレーションの結果と同様に、 $g(r)$ の第2ピークの分裂が観測されている[55]。式(4.11)および(4.13)を用いる近似はimproved HNC(IHNC)近似と呼ぶ。

Balloneらは、クロスオーバー近似の考え方をしたがってIHNC近似を拡張し、

$$B(r) = [1 - f(r)]B_{PY}(r, \sigma) + f(r)\epsilon_4(r), \quad (4.14)$$

なるブリッジ関数を提案した[56]。 $f(r)$ はクロスオーバー近似と同様に経験的に定める関数である。Balloneらは

$$f(r) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{r}{\xi} \right)^2 \right], \quad (4.15)$$

ととり、2成分クーロン系に式(4.14)のブリッジ関数を適用し、コンピュータシミュレーションの結果とよい一致を得ている。

4.2 ソフト球モデルに対する新たな近似

第4.1節でまとめたように、ブリッジ関数の中・長距離部分のは MSA 手法や RY 近似によって再現することができず、少なくとも 1 成分プラズマ系などクーロン系の場合、基本ダイアグラムの最低次の項 $\epsilon_4(r)$ によって特徴づけられるものと考えられる。以下では、IHNC 近似や Ballone らの手法を拡張して、クーロン系よりもポテンシャルの到達距離の短いソフト球モデルへの適用可能な MHNCS 近似を提案し、コンピュータシミュレーションから求めた厳密なブリッジ関数と比較する。

4.2.1 MHNCS 近似

MHNCS(modified HNC integral equation for highly supercooled soft-sphere fluids) 近似は、Ballone らの近似と同様に、ブリッジ関数の短距離部分に剛体球モデルの PY 近似を用い、そして、中・長距離部分に $\epsilon_4(r)$ を用いる：

$$B_{\text{MHNCS}}(r, d) = [1 - f(r, d)]B_{\text{PY}}(r, d) + f(r, d)\epsilon_4(r). \quad (4.16)$$

ここで、 $B_{\text{PY}}(r, d)$ は直径 d の剛体球モデルに対する PY 近似のブリッジ関数であり、 $f(r, d)$ はブリッジ関数の短距離部分と中・長距離部分を滑らかにつなぐ関数である。MHNCS 近似では、クロスオーバー近似にならって、

$$f(r, d) = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{r - d}{W} \right) \right], \quad (4.17)$$

なる $f(r, d)$ を仮定する。

MHNCS 近似に現れるパラメータは、剛体球の直径 d と $f(r, d)$ に含まれる W の 2 つである。この 2 つのうち、 W は経験的に定めるパラメータであるが、おおむね $g(r)$ の第 1 ピークの半値幅のオーダーを持つものと解釈し、2 体ポテンシャルのとり方によらず一定の値を持つものと仮定する（第 3 章を参照）。この仮定のしたがえば、 d のみがフリーパラメータとなる。MHNCS 近似では、virial 方程式と圧縮率方程式の無撞着性を用いてパラメータを決定する熱力学的自己無撞着近似とは異なり、パラメータ d をスクリーニングポテンシャル $H(r) = -\gamma(r) - B(r)$ の性質によって決定する [9, 54]。 $H(r)$ の原点 ($r = 0$) における値は、

$$H(0) = \beta[F^{\text{ex}}(0, N) - F^{\text{ex}}(1, N - 2)], \quad (4.18)$$

のように、体系の自由エネルギー F と関係している [9]。ここで、 $F^{\text{ex}}(n, m)$ は、 n 個の（結合した）粒子対と m 個の粒子からなる体系のポテンシャルに起因する自由エネルギーである。式 (4.18) に含まれるエントロピーの差 $S(0, N) - S(1, N - 2)$ が無視できるほど小さないと仮定すれば、式 (4.18) は内部エネルギーの差 $U(0, N) - U(1, N - 2)$ によって評価することができよう。第 3 章で述べたように、過冷却領域におけるソフト球モデルの 1 粒子あたりの内部エネルギー u は、結晶固体の調和振動モデルと同様の

$$\beta u = 3 + b\Gamma^{n/3}, \quad (4.19)$$

なる “Madelung 定数” b を用いた表現によって非常によく再現される。式 (4.19) は、 $g(r)$ の内部エネルギーに対する主たる寄与がその第 1 ピークにあると考えることによって解釈できる。仮に、

$$g(r) \simeq \xi \delta(r - \alpha), \quad (4.20)$$

としよう。ここで、 α は $g(r)$ の第1ピークの位置であり、 ξ は第1配位数 N_C に関係したスケーリング定数である。過冷却領域において、 ξ と α は、ほぼ一定であると考えられる（第3章を参照）。式(4.20)をエネルギー方程式(2.24)に代入すれば、

$$\begin{aligned}\beta u &\simeq 3 + 2\pi\beta\rho \int u(\tau)\delta(\tau - \alpha)r^2 dr \\ &= 3 + 2\pi\xi(\alpha\rho^{1/3})^{-(n-2)}\Gamma^{n/3},\end{aligned}\quad (4.21)$$

となり、 $b = 2\pi\xi(\alpha\rho^{1/3})^{-(n-2)}$ なる Madelung 定数に対する近似表現が得られる。2つの粒子が結合した粒子対の内部エネルギー u^{coupled} は、第1配位内の粒子密度が一定であることから、式(4.21)に現れる α を $2^{1/3}\alpha$ に置き換えることによって得られる：

$$\beta u^{\text{coupled}} \simeq 6 + 2^{1-(n-2)/3}b\Gamma^{n/3}. \quad (4.22)$$

したがって、式(4.18)の近似表現として、

$$\begin{aligned}H(0) &\simeq 2\beta u - \beta u^{\text{coupled}} \\ &\simeq 2b\Gamma^{n/3}(1 - 2^{-(n-2)/3}) \\ &= 2(\beta u - 3)(1 - 2^{-(n-2)/3}),\end{aligned}\quad (4.23)$$

が得られる。最終的に、MHNCS 近似は、式(4.16), (4.17), そして、(4.23)から構成されており、式(4.23)を満足するように剛体球の直径 d を決定する。

4.2.2 ソフト球モデルに対する MHNCS 近似の解

以下では、 $n = 6$ および 12 の逆べきポテンシャル（式(3.1)）によって2体ポテンシャルが与えられるソフト球モデルについて MHNCS 近似を適用し、得られた構造・熱力学性質とコンピュータシミュレーションの結果との比較を行う。

MHNCS 近似の積分方程式の数値解は、付録 A の反復法と付録 C に示した $\epsilon_4(r)$ の計算を組み合わせることで求めた。剛体球モデルに対する PY 近似の $B_{\text{PY}}(r, d)$ は、Wertheim と Thiele [10] による $c(r)$ の解析的な解、そして Smith と Henderson [11] による $g(r)$ の解析的な解を用いて計算した。式(4.17)に含まれるパラメータ W は、すべての計算において、一定値 $W = 0.2\rho^{1/3}$ ととった。なお、 $h(r)$ の微細な構造に $\epsilon_4(r)$ があまり影響されないことから [57]、HNC 近似から求めた $h(r)$ を h -ボンドとして用い、 $\epsilon_4(r)$ に関する反復計算を省いた。

Table 4.1 および 4.2 に、MHNCS 近似から求めた状態方程式 $P\beta/\rho$ と還元逆圧縮率 $\chi_T^{*-1} = \beta(\rho\chi_T)^{-1}$ を、コンピュータシミュレーション [30, 39], RY 近似、そして RHNC 近似の結果とともにまとめた。表から明らかのように、MHNCS 近似から得られた状態方程式は、極度の過冷却領域にいたるまで、コンピュータシミュレーションの結果とよく一致している。一方、MHNCS 近似の χ_T^{*-1} は、 $n = 6$ と 12 のいずれの場合にも、RY 近似や RHNC 近似の結果と比較して小さな値である。 χ_T^{*-1} に関しても、状態方程式の場合と同様に、コンピュータシミュレーションの結果と比較することが望ましい。しかしながら、コンピュータシミュレーションでは基本セル（粒子を格納する仮想的な箱）の1辺の長さ L が有限であるために、 $r \geq L/2$ については $g(r)$ を計算することができず、圧縮率方程式(2.32)による χ_T^{*-1} の計算は困難である。このような制限のため、コンピュータシミュレーションの $g(r)$ からは、 $n = 12$ の $\Gamma = 0.8$ に対してのみ信頼できる χ_T^{*-1} の値を計算することができ、その結果を Table 4.2 に示した。

Fig. 4.1 および 4.2 から明らかのように、MHNCS 近似による 2 体分布関数は過冷却領域において第 2 ピークの分裂を明確に示す。この第 2 ピークの分裂は、 $n = 6$ について $\Gamma \gtrsim 3.4$ 、そして、 $n = 12$ について $\Gamma \gtrsim 1.4$ の領域に見られ、コンピュータシミュレーションの結果と比較すると、いくぶん小さい Γ から $g(r)$ の第 2 ピークに分裂が現れる。この傾向は、ガラス転移点近傍において平衡状態への緩和時間が非常に大きくなることに起因するものと考えられる [23, 24]。コンピュータシミュレーションによって得られた過冷却液体やガラス状態は、シミュレーションによって実現できる物理的時間内に完全に緩和することができない。その結果、体系に残された動的なゆらぎ（粒子の運動）が、 $g(r)$ の各ピークを不鮮明なものにしているものと考えてよかろう。事実、コンピュータシミュレーションから得られた粒子配置の熱振動によるゆらぎを平滑化することによって、 $g(r)$ の各ピークがより鮮明になり、ガラス転移温度よりも高温側の過冷却領域でも $g(r)$ の第 2 ピークの分裂が現れている [58]。したがって、MHNCS 近似の $g(r)$ は、十分に緩和して平衡状態に到達した過冷却液体の構造に対応しているものと結論づけられる。

過冷却領域における MHNCS 近似のプリッジ関数 $B_{\text{MHNCS}}(r)$ は、その中・長距離部分に振動的な振る舞いを示す (Fig. 4.1 および 4.2 を参照)。 $B_{\text{MHNCS}}(r)$ の振動は、 $g(r)$ の第 2 ピーク付近で顕著であり、 $g(r)$ の第 2 ピークの分裂に本質的な役割を果たしている。定義式 (4.16) から明らかのように、 $B_{\text{MHNCS}}(r)$ の振動的な振る舞いは $\epsilon_4(r)$ によるものである。Fig. 4.3 に、MHNCS 近似、RY 近似、そして、コンピュータシミュレーションから求めたプリッジ関数を示した。MHNCS 近似のプリッジ関数は、RY 近似の結果と異なりコンピュータシミュレーションの結果と極めてよく一致している。RY 近似や MSA 手法では、プリッジ関数は常に負ないしゼロの値しかとらず (式 (4.6) を参照)、 $B_{\text{MHNCS}}(r)$ の中・長距離部分に見られる振動 ($B(r) = 0$ まわりの振動) を導かない。したがって、 $\epsilon_4(r)$ の効果を含まない RY 近似では、 $g(r)$ の第 2 ピークの分裂を再現することができなかったのである。なお、凝固温度よりも高温側の安定な液体では、短距離部分を除いて $\epsilon_4(r) \approx 0$ が成立するので、MHNCS 近似は第 2 ピークの分裂のない $g(r)$ 、すなわち、RY 近似や RHNC 近似のような熱力学的自己無撞着近似と同等の結果を与える。

Fig. 4.4 および 4.5 に、 MHNCS 近似の $g(r)$ から求めた Wendt-Abraham 比 R と第 1 配位数 N_C を示す。 MHNCS 近似から得られた R は、 RY 近似の結果よりも大きな値であり、コンピュータシミュレーションの結果とよく一致している。また、 N_C の結果は、 MHNCS 近似と RY 近似のいずれの場合においても、過冷却領域において $N_C \approx 12 \sim 14$ であり、コンピュータシミュレーションの結果と一致している。 R および N_C の n に対する依存性は明らかであり、小さな n ($n = 6$) の方が、若干大きな R および N_C の値を示す。これは、 Fig. 4.1 と 4.2 に示した $g(r)$ の比較からわかるように、大きな n ($n = 12$) ほど $g(r)$ の各ピークが鋭いことに起因している。

以上述べてきたように、 MHNCS 近似は、極めて広範囲の温度領域に対して、ソフト球モデルの構造および熱力学的性質をよく再現する。 MHNCS 近似から得られた過冷却ソフト球モデルの 2 体分布関数は、コンピュータシミュレーションによって得られたガラス状態の 2 体分布関数と同様に、第 2 ピークの分裂を示す。従来、ガラス状態に見られる 2 体分布関数の第 2 ピークの分裂は、ガラス転移現象を特徴づけるものと考えられてきた。しかし、 MHNCS 近似の結果から明らかのように、この第 2 ピークの分裂は、“液体”の構造を記述する積分方程式に現れる基本ダイアグラム $\epsilon_4(r)$ によって引き起こされたものである。したがって、2 体分布関数の第 2 ピークの分裂は、低温あるいは高密度状態にあり、一様・等方性を持つ物質、すなわち、過冷却液体（平衡状態）とガラス状態（非平衡状態）に共通な性質であると結論づけられる。

Table 4.1 Thermodynamic properties calculated from various integral equations and the Monte Carlo (MC) simulation for 6-th inverse-power potential. The first line of each Γ shows the equation-of-state $P\beta/\rho$ and the second line the reduced inverse compressibility $\chi_T^{*-1} = \beta(\rho\chi_T)^{-1}$. The values in parentheses are the hard-sphere parameter $d\rho^{1/3}$ for the MHNCS integral equation. The MC data were taken from a numerical interpolation of the simulation data in Ref. [30]

Γ	MC	MHNCS	$(d\rho^{1/3})$	RY	RHNC
1.4	18.368	18.772	(0.90402)	18.689	18.600
		42.698		49.523	48.520
1.8	24.144	28.680	(0.93725)	28.577	28.422
		66.265		78.152	76.812
2.6		55.198	(0.97810)	55.147	54.559
		128.56		155.91	154.58
3.0		71.778	(0.99361)	71.789	70.684
		167.80		204.86	210.10
3.4		90.574	(1.0068)	90.668	
		212.37		260.51	
3.6		101.01	(1.0068)	100.95	
		233.03		290.86	

Table 4.2 Thermodynamic properties calculated from various integral equations and the molecular dynamics (MD) simulation [39] for 12-th inverse-power potential. The first line of each Γ shows the equation-of-state $P\beta/\rho$ and the second line the reduced inverse compressibility $\chi_T^{*-1} = \beta(\rho\chi_T)^{-1}$. The values in parentheses are the hard-sphere parameter $d\rho^{1/3}$ for the MHNCS integral equation.

Γ	MD	MHNCS	$(d\rho^{1/3})$	RY	RHNC
0.8	8.414	8.343	(0.90736)	8.315	8.410
		22.5±0.5	22.034	24.940	24.897
1.0	13.770	13.791	(0.94876)	13.604	13.768
		38.441		45.936	45.670
1.2	21.940	22.179	(0.98163)	21.687	21.863
		64.014		80.257	79.305
1.4	34.105	34.561	(1.0087)	33.674	33.146
		102.16		133.70	139.18
1.5	42.499	42.598	(1.0207)	41.538	
		127.05		169.57	
1.6	52.753	52.099	(1.0068)	50.887	
		156.01		212.67	

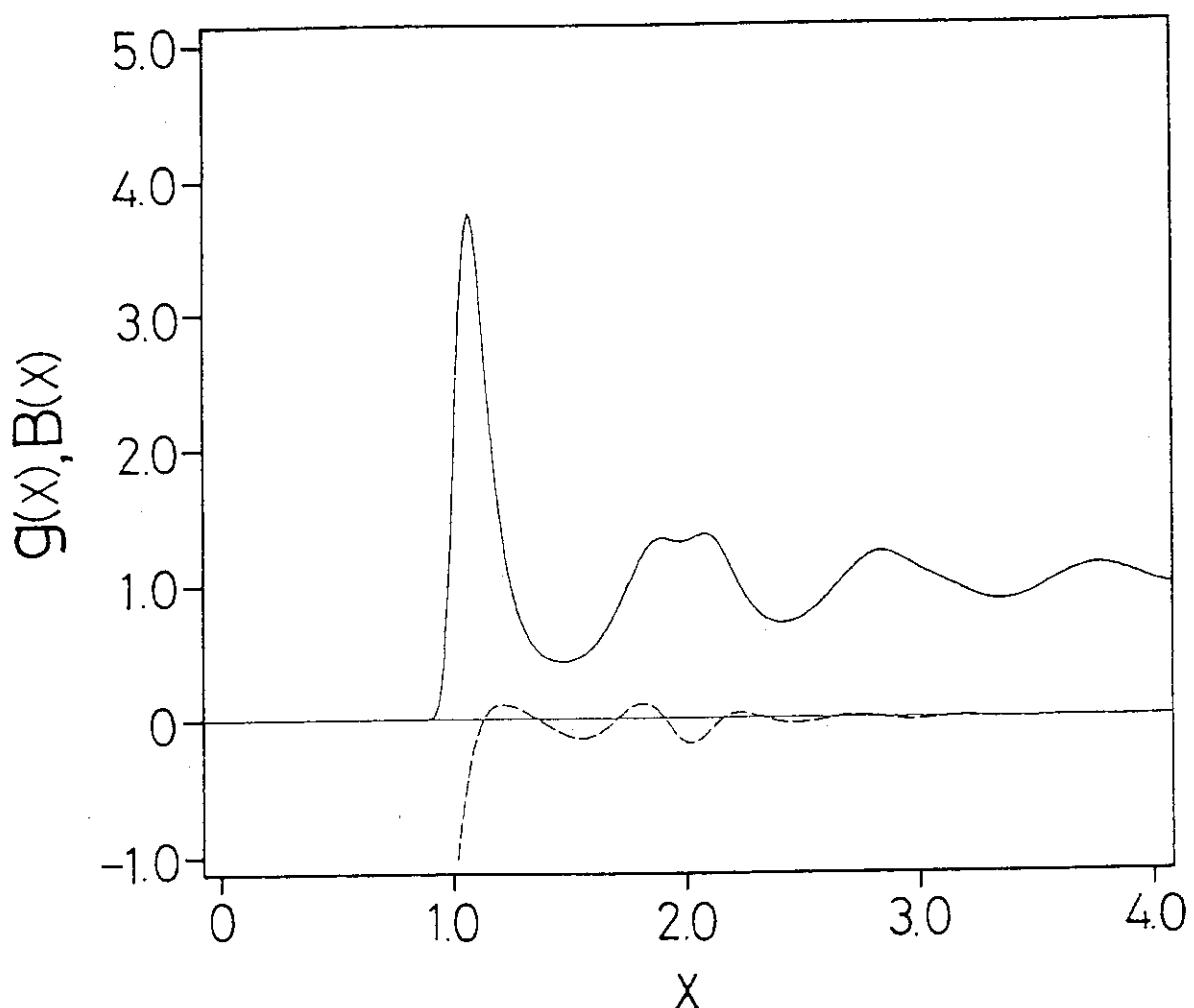


Fig. 4.1 Pair distribution (solid curve) and bridge (dashed curve) functions of the MHNCS integral equation in highly supercooled regime for $n = 6$ and $\Gamma = 3.6$. $x = r\rho^{1/3}$

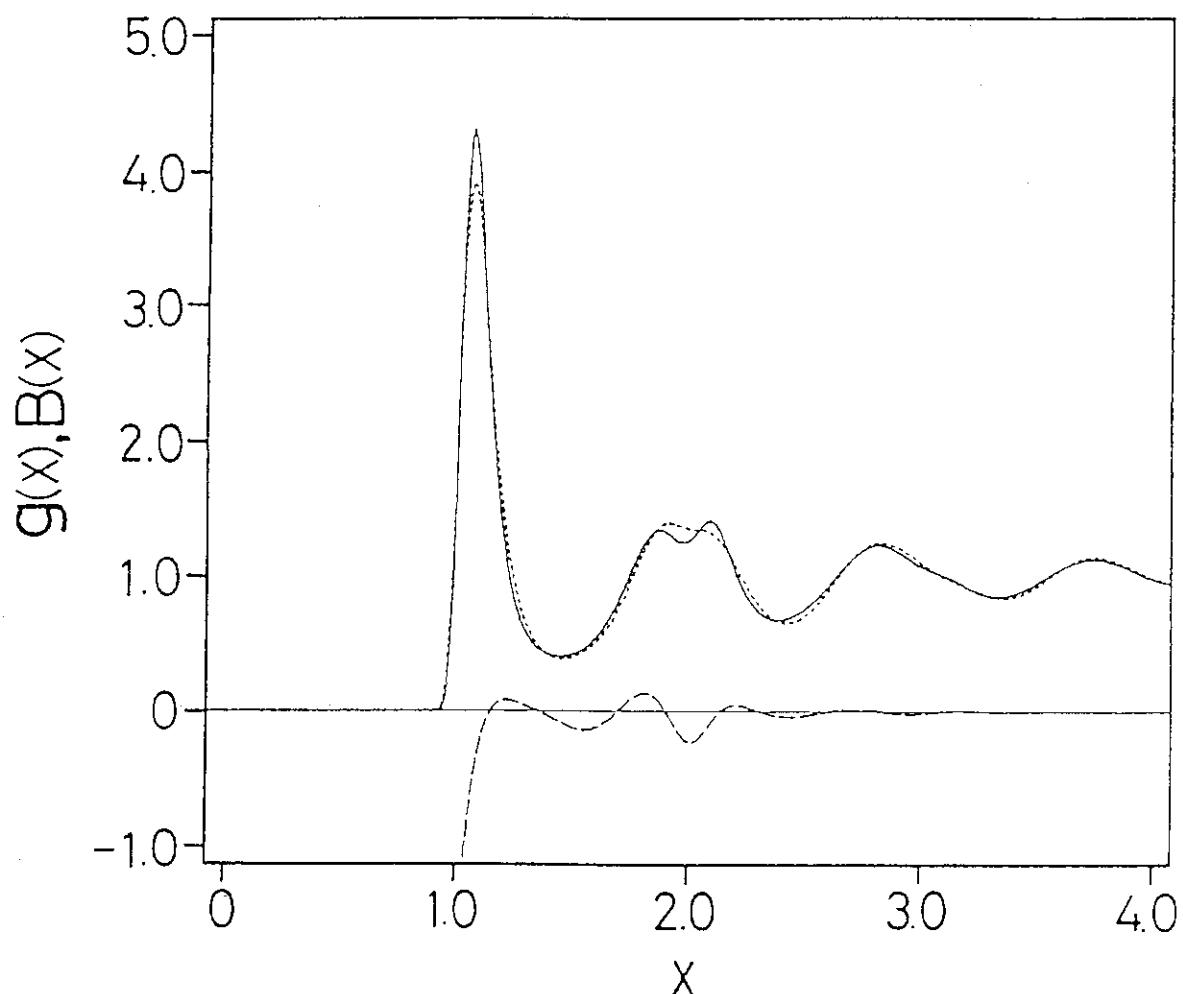


Fig. 4.2 Pair distribution (solid curve) and bridge (dashed curve) functions of the MHNCS integral equation in highly supercooled regime for $n = 12$ and $\Gamma = 1.5$. The molecular dynamics result of the pair distribution function is shown by the dotted curve [39]. $x = r\rho^{1/3}$

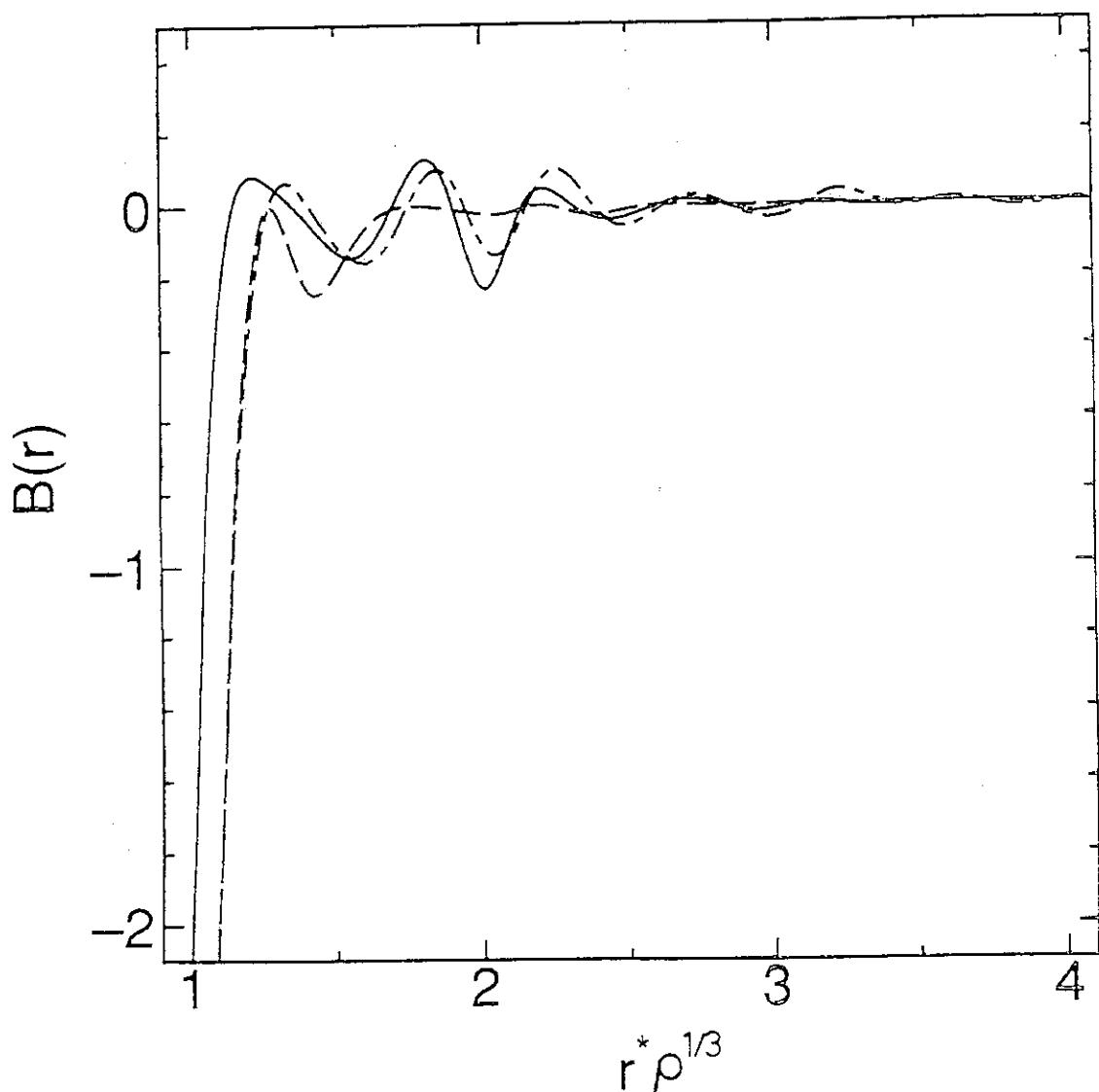


Fig. 4.3 Comparison of the bridge functions obtained from the MHNCS integral equation (solid curve), the RY integral equation (dashed curve), and the molecular dynamics simulation (dot-dashed curve) for 12-th inverse power potential at $\Gamma = 1.5$.

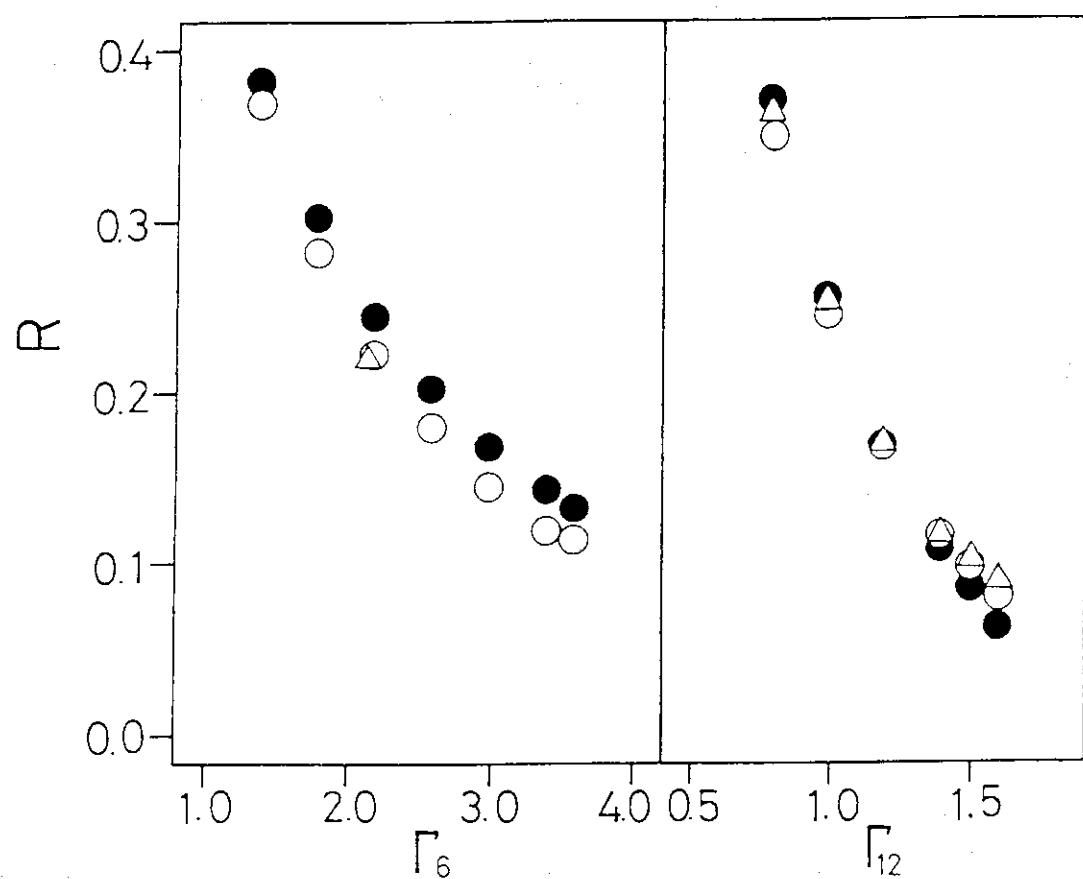


Fig. 4.4 Γ dependence of the Wendt-Abraham ratio R . Points marked by Δ , \bullet , and \circ are those obtained from computer simulation [30,36], the RY equation, and the MHNCS equation, respectively. Γ_n indicates the coupling constant for the softness parameter n .

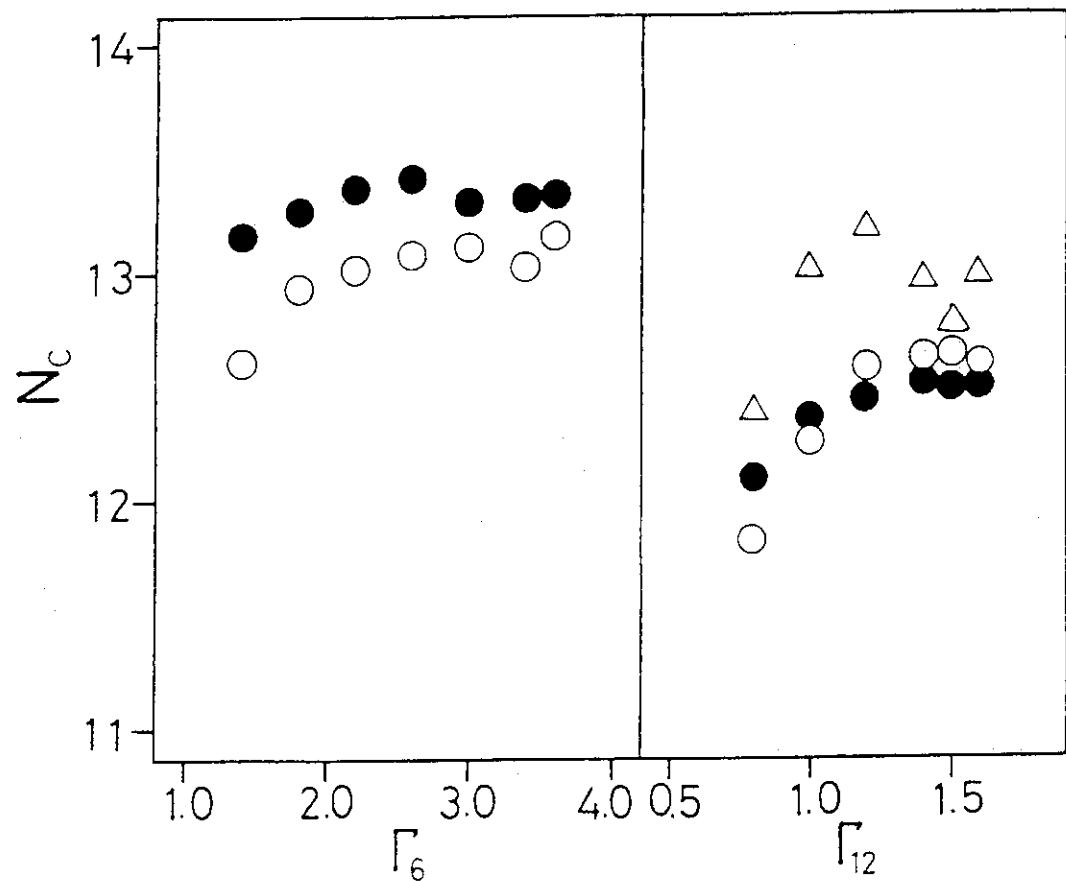


Fig. 4.5 Γ dependence of the coordination number N_c . Points marked by Δ , \bullet , and \circ are those obtained from computer simulation [36], the RY equation, and the MHNCS equation, respectively. Γ_n indicates the coupling constant for the softness parameter n .

5. 過冷却溶液の構造と熱物性

本章では、第4章で提案した MHNCS 近似の積分方程式を2成分ソフト球モデルに拡張し、凝固点近傍および過冷却領域における構造と熱物性を求め、2成分溶液の相分離に対する安定性を議論する。相分離の傾向は、異種粒子の直径比 ($\sigma_2/\sigma_1, \sigma_2 > \sigma_1$) および2体ボテンシャルのソフトネスに大きく左右され、大きな直径比そして柔らかい芯のボテンシャルを持つ溶液ほど、過冷却領域において不安定性が顕著に現れることが明らかになった。また、Kac ボテンシャルを利用して求めた圧力一定の条件における溶液の混合エネルギーは、液体アルカリ合金に対する実験結果と定性的・定量的によく一致した。

5.1 2成分溶液の構造と相分離の関係

第2.6節で示したように、2成分溶液中の構造は、部分2体分布関数 $g_{ij}(r)$ によって記述され、 $g_{ij}(r)$ から状態方程式などの平衡状態における熱力学的性質を求めることができる。溶液の相分離に対する安定性は、各成分の濃度のゆらぎに対して体系の自由エネルギーがどのように応答するかによって決定される。粒子数のゆらぎ、すなわち、圧縮率が圧縮率方程式(2.32)を通じて2体分布関数に関係づけられたように、溶液中の各成分の濃度ゆらぎも、部分2体分布関数を使って書き表すことができる [1, 59]。

まず、2種類の粒子をそれぞれ N_1, N_2 個含み、全粒子数 $N = N_1 + N_2$ の体系を考える。仮に、各成分の粒子数が、それぞれ、 $\Delta N_1, \Delta N_2$ だけ変化したと考えよう。このとき、第1成分の数濃度の変化 Δx_1 は、

$$\begin{aligned}\Delta x_1 &= \frac{N_1 + \Delta N_1}{N + \Delta N_1 + \Delta N_2} - x_1 \\ &= \frac{N_1 + \Delta N_1}{N} \left(1 - \frac{\Delta N_1 + \Delta N_2}{N} \right) - x_1 + \frac{1}{N} O(N^{-1}) \\ &= \frac{1}{N} (x_2 \Delta N_1 - x_1 \Delta N_2) + \frac{1}{N} O(N^{-1})\end{aligned}\quad (5.1)$$

となる。ゆらぎのアンサンブル平均と自由エネルギーの間に成り立つ熱力学的な関係 [59] を使うと、

$$\beta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right)_{T,P,N} = \langle \Delta x_1^2 \rangle^{-1}, \quad (5.2)$$

が得られる。ここで、 G は Gibbs の自由エネルギーである。したがって、相分離の条件は、

$$\beta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right)_{T,P,N} = 0, \quad (5.3)$$

本章は、参考論文 [S. Kambayashi and Y. Hiwatari, *New empirical bridge functions of integral equation: Application to the binary supercooled liquids of the twelfth inverse power potential*, in Proc. of the Yamada Conference on Strongly Coupled Plasma Physics, edited by S. Ichimaru, p. 683 (Elsevier, Amsterdam, 1990); *Theory of supercooled liquids and glasses for binary soft-sphere mixtures via a modified hypernetted-chain integral equation*, Phys. Rev. A 42, 2176 (1990); *Instability and phase separation of a binary mixture: The role of short-range repulsion and core-size ratio*, Phys. Rev. A 46, 1014 (1992)] に基づいて執筆したものである。

である。

式(5.2)の右辺に現れる $\langle \Delta x_1^2 \rangle$ は、部分2体分布関数を使って

$$\begin{aligned}\langle \Delta x_1^2 \rangle &= N^{-2} [x_2^2 \langle \Delta N_1^2 \rangle - 2x_1 x_2 \langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle + x_1^2 \langle \Delta N_2^2 \rangle] \\ &= N^{-2} [x_2^2 x_1 N + x_1^2 x_2 N \\ &\quad + \rho^2 (x_1 x_2)^2 \int \int [g_{11}(r, r') + g_{22}(r, r') - 2g_{12}(r, r')] dr dr'] \\ &= N^{-1} \left[x_1 x_2 + (x_1 x_2)^2 \rho \int [g_{11}(r) + g_{22}(r) - 2g_{12}(r)] dr \right],\end{aligned}\quad (5.4)$$

と書き下すことができ、部分2体分布関数と自由エネルギーを結び付ける表現として、

$$\frac{\beta}{N} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right)_{T, P, N} = \left[x_1 x_2 + (x_1 x_2)^2 \rho \int [g_{11}(r) + g_{22}(r) - 2g_{12}(r)] dr \right]^{-1}, \quad (5.5)$$

が得られる。より一般的に、空間的な広がりを持った濃度のゆらぎから、溶液の相分離に対する安定性を議論するには、

$$S_{CC}(k) = x_2^2 S_{11}(k) - 2x_1 x_2 S_{12}(k) + x_1^2 S_{22}(k), \quad (5.6)$$

によって定義される濃度-濃度構造因子 $S_{CC}(k)$ を用いる。 $S_{ij}(k)$ は部分構造因子と呼ばれ、 $g_{ij}(r)$ と

$$S_{ij}(k) = x_i \delta_{ij} + x_i x_j \rho \int \exp(-ik \cdot r) [g_{ij}(r) - 1] dr, \quad (5.7)$$

なる関係を持っている。ここで、 δ_{ij} はクロネッカーデルタ記号である。式(5.6)と(5.7)から、式(5.5)は $S_{CC}(k)$ を使って、

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{CC}(k) = \left[\frac{\beta}{N} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right)_{T, P, N} \right]^{-1}, \quad (5.8)$$

と書き表され、式(5.3)で与えられた相分離の条件は、

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{CC}(k) \rightarrow \infty, \quad (5.9)$$

となる[59]。したがって、溶液の相分離に対する安定性の理論的な取り扱いでは、与えられた2体ポテンシャルから $S_{CC}(k)$ を正確に計算し、 $S_{CC}(k)$ の熱力学的パラメータ（圧力 P 、温度 T 、密度 ρ 、濃度 x_1 ）やポテンシャルパラメータ (σ_{ij} , ϵ_{ij} 、など) に対する依存性を調べることが最も重要となる。

2成分溶液における相分離の定性的な振る舞いを把握するために、格子模型を取り上げよう[3]。格子模型は、空間を格子状に分割し、粒子を格子上にくまなく配置することによって、溶液を記述する。この格子模型では、

$$G = N(x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0) + Nk_B T(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + Nwx_1 x_2, \quad (5.10)$$

によって溶液の自由エネルギーが与えられる。ここで、 μ_i^0 は純粋な第 i 成分の化学ポテンシャルである。また、 w は interchange energy と呼ばれる量であり、第1成分と第2成分の1組の粒子対を入れ換えたときに生じるエネルギーの増分が $2w$ となるように定義される[59]。式(5.10)の第2項は、各粒子のラベル付けの組み合わせから生じるエントロピー（混合のエ

ントロピー) であり, 常にゼロまたは負の値をとる。したがって, $w \leq 0$ の場合には, 各成分を混ぜ合わせて溶液にすることによって体系の自由エネルギーが減少するので, どのような条件においても溶液は安定である。特に, $w = 0$ の溶液は, 理想溶液 (ideal solution, ideal mixture) と呼ばれる。一方, $w > 0$ の場合, 溶液は相分離の傾向を持ち, ある温度 (相分離の臨界温度) 以下で溶液は 2 相に分離する。格子模型に対する相分離の臨界温度 $T_C(x_1)$ は,

$$T_C(x_1) = \frac{2x_1x_2w}{k_B}. \quad (5.11)$$

である。これは、式(5.10)で与えられる自由エネルギーを式(5.8)に代入して得られる $S_{CC}(0)$ の表現

$$\frac{x_1x_2}{S_{CC}(0)} = 1 - 2x_1x_2\beta w, \quad (5.12)$$

から簡単に求められる。式(5.12)の右辺は、理想溶液に対して値 1 をとり、臨界温度において値 0 をとる。したがって, $x_1x_2/S_{CC}(0)$ は、溶液の安定性を表すパラメータの役割を果たす [60]。

次に、有効 1 成分近似 (“one-fluid” approximation) と呼ばれる理論を使って、 $S_{CC}(0)$ の振る舞いを考察する [1, 61]。まず、

$$u_{ij}(r) = \epsilon_{ij}u(r/\sigma_{ij}), \quad (5.13)$$

のように、1 つの関数 $u(r)$ に対して、エネルギーと長さのスケールの変更によって 2 体ポテンシャル $u_{ij}(r)$ が与えられる体系、すなわち、同型な液体の混合系を考える。有効 1 成分近似は、このような溶液の部分 2 体分布関数 $g_{ij}(r)$ を、ある 1 成分液体 (有効 1 成分液体) の 2 体分布関数 $g_{eff}(r)$ によって近似するものであり、 $g_{ij}(r)$ と $g_{eff}(r)$ の関係づけ方によって分類される。最も簡単な方法は、 $g_{ij}(r)$ がすべて等しいとおくもので、“random mixing” 近似と呼ばれる。この近似では、 $S_{CC}(k)$ の定義から明らかのように、すべての溶液が理想溶液となる。もちろん、2 体ポテンシャルの選び方によって溶液の性質は異なるので、random mixing 近似は現実的でない。2 体ポテンシャル $u_{ij}(r)$ の特徴を取り込んだ方法として、正則溶液 (conformal solution) の理論があげられる。正則溶液では、部分 2 体分布関数と有効 1 成分液体の 2 体分布関数との同型性 [61]

$$g_{ij}(r/\sigma_{ij}) = g_{eff}(r/\sigma_{eff}), \quad (5.14)$$

を仮定する。ここで、 σ_{eff} は、有効 1 成分液体におけるポテンシャルの特徴パラメータである。このとき、相分離の安定性パラメータ $x_1x_2/S_{CC}(0)$ は、

$$\frac{x_1x_2}{S_{CC}(0)} = \left[1 - x_1x_2 \left(1 - \frac{\rho\chi_{T,eff}}{\beta} \right) \frac{\sigma_{11}^3 + \sigma_{22}^3 - 2\sigma_{12}^3}{\sigma_{eff}^3} \right]^{-1}, \quad (5.15)$$

と書き表される。したがって、正則溶液はもはや理想溶液でなくなり、2 体ポテンシャルの特徴パラメータ σ_{ij} と有効 1 成分液体の等温圧縮率 $\chi_{T,eff}$ によって溶液の相分離に対する安定性が決定される。なお、 σ_{ij} が

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad (5.16)$$

のよう加算的に定義されている正則溶液の場合、

$$\sigma_{11}^3 + \sigma_{22}^3 - 2\sigma_{12}^3 \geq 0, \quad (5.17)$$

が常に成り立つので、相分離は

$$\frac{\rho\chi_{T,eff}}{\beta} > 1, \quad (5.18)$$

の場合のみに現れる。

5.2 モデルポテンシャルと2成分溶液に対する MHNCS 近似

2成分ソフト球モデルは、第3章および第4章で取り扱った1成分ソフト球モデルを2成分溶液へ拡張したモデル物質であり、第*i*成分と第*j*成分の間の2体ポテンシャルが

$$u_{ij}(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^n, \quad (n > 3, \sigma_{ii} \equiv \sigma_i, 2\sigma_{ij} = \sigma_i + \sigma_j) \quad (5.19)$$

によって与えられる（ここで、 σ_{ij} に関して式(5.16)で与えられる加算性を仮定した）。1成分ソフト球モデルの場合と同様に、2成分ソフト球モデルもスケーリングの性質が成り立ち、

$$\Gamma = \rho \sigma_1^3 (\epsilon \beta)^{3/n}, \quad (5.20)$$

で定義される結合定数 Γ 、そして、第1成分の数濃度 x_1 の2つの独立な熱力学変数を使ってその熱力学的状態が指定される。 Γ を用いると、エネルギー方程式(2.100)とvirial方程式(2.101)は、それぞれ

$$\beta u = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \Gamma^{n/3} \sum_i^M \sum_j^M \left[x_i x_j \left(\frac{\sigma_{ij}}{\sigma_1} \right)^n \int r^{*-n} g_{ij}(r) dr^* \right], \quad (5.21)$$

$$\frac{P\beta}{\rho} = 1 + \frac{n}{6} \Gamma^{n/3} \sum_i^M \sum_j^M \left[x_i x_j \left(\frac{\sigma_{ij}}{\sigma_1} \right)^n \int r^{*-n} g_{ij}(r) dr^* \right], \quad (5.22)$$

のように書き表され、1成分ソフト球モデルと同様に、内部エネルギーと状態方程式の従属関係

$$\frac{P\beta}{\rho} - 1 = \frac{n}{3} \left(\frac{\beta U}{N} - \frac{3}{2} \right), \quad (5.23)$$

が導かれる。また、5.1節に述べた有効1成分液体を

$$u_{\text{eff}}(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{r} \right)^n, \quad \Gamma_{\text{eff}} = \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\sigma_1} \right)^3 \Gamma, \quad \sigma_{\text{eff}}^3 = \sum_{i,j}^2 x_i x_j \sigma_{ij}^3, \quad (5.24)$$

によって定義すると[1, 62]、1成分ソフト球モデルとの対応をつけやすい。以下では、2成分ソフト球モデルの熱力学的状態のパラメータとして Γ_{eff} および x_1 を用いる。

2成分ソフト球モデルは、引力ポテンシャルを含んでいないため、非常に大きな圧力を示す。より現実的な条件（常圧）における溶液の性質を議論するには、第3章で扱った1成分系の理想3相モデルと同様に、式(5.19)の逆べきポテンシャルにKacポテンシャル

$$v_{ij}(r) = -\alpha_{ij} \gamma^3 \exp(-\gamma r), \quad (\alpha > 0) \quad (5.25)$$

を付け加えたモデル物質、すなわち2成分理想3相モデルを考えればよい。熱力学的極限をとった後に $\gamma \rightarrow 0$ とすると、2成分理想3相モデルは、

$$\frac{P\beta}{\rho} = \frac{P_0 \beta}{\rho} - 4\pi \rho \beta \sum_{i,j}^2 x_i x_j \alpha_{ij}, \quad (5.26)$$

なるvan der Waals型の状態方程式を導く。ここで、 P_0 は、 $\alpha_{ij} = 0$ すなわち2成分ソフト球モデルの圧力である。式(5.26)に、圧力一定の条件を付加すれば、結合定数 Γ_{eff} と温度 T の関係が得られ、等圧の条件における熱物性を温度の関数として求めることができる。

第4章に述べた MHNCS 近似は、2成分ソフト球モデルへ容易に拡張することができる。2成分系における MHNCS 近似のプリッジ関数は、

$$B_{ij,\text{MHNCS}}(r, d_1) = [1 - f(r, d_{ij})] B_{ij,\text{PY}}(r, d_1) + f(r, d_{ij}) \epsilon_{4,ij}(r), \quad (5.27)$$

によって与えられる。ここで、 $B_{ij,\text{PY}}(r, d_1)$ は、直径 d_1 および d_2 の2成分剛体球モデルに対する PY 近似のプリッジ関数であり、

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}, \quad d_{ij} = \frac{d_1 \sigma_{ij}}{\sigma_1}, \quad (5.28)$$

を仮定する。 $\epsilon_{4,ij}(r)$ は、最低次の基本ダイアグラム

$$\epsilon_{4,ij}(r) = \frac{1}{2} \rho^2 \sum_k^2 \sum_l^2 x_k x_l \int \int h_{ik}(r') h_{il}(r'') h_{kl}(|r' - r''|) h_{kj}(|r - r'|) h_{lj}(|r - r''|) dr' dr'', \quad (5.29)$$

である。また、関数 $f(r, d)$ は、1成分系の場合と同様に、

$$f(r, d) = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{r - d}{W} \right) \right], \quad (5.30)$$

なる形を仮定する。

2成分系の MHNCS 近似に現れるパラメータは、剛体球の直径 d_1 と $f(r, d)$ に含まれる W の2つである。このうち W については1成分系の場合と同様に、2体ポテンシャルのとり方によらず一定の値を持つものと仮定し、 d_1 のみをフリーパラメータとする。フリーパラメータ d_1 は、4.2節で述べた方法に準じて、スクリーニングポテンシャルを利用して決定する。2成分系では、3つの部分スクリーニングポテンシャル $H_{ij}(r)$

$$H_{ij}(r) = -\gamma_{ij}(r) - B_{ij}(r), \quad (5.31)$$

が定義され、式(4.18)と同様に、それぞれの原点 ($r = 0$) における値が、体系のポテンシャルに起因する自由エネルギー F^{ex} と関係している：

$$H_{ij}(0) = \beta [F^{\text{ex}}(0; N_1, N_2) - F^{\text{ex}}(1; N_1 - \delta_{1i} - \delta_{1j}, N_2 - \delta_{2i} - \delta_{2j})]. \quad (5.32)$$

式(5.32)の右辺第1項は結合粒子対のない体系の自由エネルギーであり、第2項は第 i 成分の粒子1つと第 j 成分の粒子1つの結合粒子対を1つ含む体系の自由エネルギーである。ここでは、 d_1 の決定手続きを簡単にするために、(1) エントロピーの寄与が無視できるほど小さい、(2) 内部エネルギーに関して有効1成分近似 ($u = u_{\text{eff}}$) が成立する、という2つの仮定をおく。この仮定と式(4.21)および(4.22)から

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}}(0) &\equiv \sum_i^2 \sum_j^2 x_i x_j H_{ij}(r) \simeq \beta \sum_i^2 \sum_j^2 x_i x_j [2u_{ij} - u_{ij}^{\text{coupled}}] \\ &\simeq 2\beta u_{\text{eff}} - \beta u_{\text{eff}}^{\text{coupled}} \\ &\simeq 2(\beta u_{\text{eff}} - 3)(1 - 2^{-(n-2)/3}) \\ &\simeq 2(\beta u - 3)(1 - 2^{-(n-2)/3}), \end{aligned} \quad (5.33)$$

のように、 $H_{\text{eff}}(0)$ と1粒子あたりの内部エネルギー u との関係式が得られ、式(5.33)が剛体球の直径 d_1 の制約条件となる。

5.3 2成分ソフト球モデルの相分離に対する安定性

2成分ソフト球モデルのボテンシャルパラメータは構成粒子の直径比 σ_2/σ_1 とボテンシャルのソフトネス n の2つである。したがって、このモデル溶液の相分離に対する安定性は、結合定数 Γ_{eff} と第1成分の数濃度 x_1 に依存するばかりでなく、 σ_2/σ_1 および n の値に左右される。以下、MHNCS 近似の積分方程式の解から相分離の安定性パラメータ $x_1x_2/S_{CC}(0)$ を計算し、直径比とソフトネスに対する依存性を考察する。

5.3.1 直径比の相分離に対する役割

まず、相分離に対する構成粒子の直径比 σ_2/σ_1 の役割を明らかにするために、 $n = 12$ の2成分ソフト球モデルについて、4つの直径比 $\sigma_2/\sigma_1 = 1.1, 1.2, 1.3, 1.4$ を考え、安定な溶液 ($\Gamma_{\text{eff}} = 0.8$)、凝固点近傍の溶液 ($\Gamma_{\text{eff}} = 1.2$)、そして、ガラス転移点近傍の過冷却溶液 ($\Gamma_{\text{eff}} = 1.5$) のそれぞれに対して MHNCS 近似の解を求めた。

Table 5.1 に、状態方程式 $P\beta/\rho$ と等温圧縮率 χ_T の計算結果を示す。いずれの結果も、一定の Γ_{eff} について、 σ_2/σ_1 と x_1 のとり方にほとんど依存せず、しかも、1成分ソフト球モデルの結果とほぼ等しい。つまり、有効1成分近似は、状態方程式と等温圧縮率についてよく成り立っている。また、状態方程式の結果は、コンピュータシミュレーションの結果 [22, 24] と非常によく一致している。等温圧縮率の結果を $g_{ij}(r)$ の同型の仮定から導かれた相分離の条件式 (5.18) に照らし合わせると、2成分ソフト球モデルは全く相分離を示さないことになる。しかし、モンテカルロシミュレーションの結果 [63] や以下に述べる物理量が示すように、2成分ソフト球モデルは、多かれ少なかれ相分離の傾向を持ち、有効1成分近似による相分離の条件式 (5.18) が正しい予測を与えないことがわかる。

Fig. 5.2, 5.3 および 5.4 に、MHNCS 近似から得られた部分2体分布関数 $g_{ij}(r)$ を示す。過冷却領域 ($\Gamma_{\text{eff}} = 1.5$) における $g_{ij}(r)$ は、第2ピークの分裂をはっきり示し、コンピュータシミュレーションの結果とよく一致している。 $\Gamma_{\text{eff}} = 1.5$ の $g_{ij}(r)$ に着目すると、その形状は σ_2/σ_1 と x_1 のとり方によってかなり異なることがわかる。 $x_1 = 0.1$ では、3つの部分2体分布関数の第1ピークは、 σ_2/σ_1 のとり方によらずほぼ高さを持つ。しかしながら、 x_1 を大きくしていくと徐々に $g_{22}(r)$ の第1ピークが鋭くなり、その傾向は Fig. 5.4 から明らかのように、 $x_1 = 0.9$ の場合、特に顕著である。この $g_{ij}(r)$ の第1ピークの振る舞いは、明らかに $g_{ij}(r)$ の同型の仮定の破れを表しており、直径比が大きいほど、そして、小さな粒子の数濃度 (x_1) が大きくなるほど、相分離の傾向が強まるることを示すものと考えられる。

この $g_{ij}(r)$ の第1ピークの振る舞いは、Fig. 5.1 に示した相分離の安定性パラメータ $x_1x_2/S_{CC}(0)$ の計算結果とよく対応している。得られた $x_1x_2/S_{CC}(0)$ は、すべて下に凸であって、2成分ソフト球モデルが正の interchange energy w を持つことを示している。これは、等温圧縮率の値と $g_{ij}(r)$ の同型の仮定から導かれる $x_1x_2/S_{CC}(0)$ の振る舞い（上に凸）と明らかに異なっている。結合定数の小さい ($\Gamma_{\text{eff}} = 0.8$) 安定な溶液は、 $x_1x_2/S_{CC}(0) \approx 1$ であり、ほぼ理想溶液と見なすことができる。しかしながら、 Γ_{eff} の大きい過冷却領域では、大きな σ_2/σ_1 ほど相分離の傾向が強くなること、つまり $x_1x_2/S_{CC}(0) \rightarrow 0$ に近づくことが明らかである。また、 $x_1x_2/S_{CC}(0)$ の x_1 依存性は、 $x_1 = 0.5$ に関して対照でなく、式 (5.12) に示した格子模型の振る舞い ($x_1 = 0.5$ で極小) と異なっている。この $x_1x_2/S_{CC}(0)$ の非対称な振る舞いは、剛体球モデルに対する理論計算の結果と同様である [64]。

Table 5.1 Thermodynamic properties calculated from the MHNCS equation and molecular dynamics (MD) simulations [22,24] with the 12-th inverse-power potential at $\Gamma_{\text{eff}} = 0.8, 1.2$, and 1.5 . The value in parentheses are the hard-sphere parameters $d_1\rho^{1/3}$ for the MHNCS integral equation. The MD data for $\sigma_2/\sigma_1 = 1.4$ were taken from a numerical interpolation of the simulation data in Ref. [22].

Γ_{eff}	x_1	σ_2/σ_1	MHNCS			MD $P\beta/\rho$
			$P\beta/\rho$	$\beta(\rho\chi_T)^{-1}$	$(d_1\rho^{1/3})$	
0.8	0.1	1.1	8.270	22.458	(0.8298)	8.481
	0.1	1.2	8.278	22.573	(0.7662)	
	0.1	1.3	8.298	22.666	(0.7109)	
	0.1	1.4	8.323	22.746	(0.6627)	
	0.5	1.1	8.231	22.823	(0.8639)	
	0.5	1.2	8.246	23.305	(0.8238)	
	0.5	1.3	8.312	23.759	(0.7845)	
	0.5	1.4	8.409	24.206	(0.7469)	
	0.9	1.1	8.267	22.495	(0.8958)	
	0.9	1.2	8.275	22.709	(0.8866)	
	0.9	1.3	8.310	22.956	(0.8761)	
	0.9	1.4	8.365	23.258	(0.8646)	
1.2	0.1	1.1	22.232	63.885	(0.8935)	22.243
	0.1	1.2	22.288	64.115	(0.8245)	
	0.1	1.3	22.377	64.371	(0.7647)	
	0.1	1.4	22.482	64.666	(0.7127)	
	0.5	1.1	22.175	64.811	(0.9291)	
	0.5	1.2	22.352	65.739	(0.8839)	
	0.5	1.3	22.684	66.794	(0.8402)	
	0.5	1.4	23.109	68.204	(0.7991)	
	0.9	1.1	22.227	63.968	(0.9644)	
	0.9	1.2	22.302	64.472	(0.9536)	
	0.9	1.3	22.474	65.225	(0.9415)	
	0.9	1.4	22.732	66.272	(0.9286)	
1.5	0.1	1.1	42.690	126.734	(0.9298)	44.76
	0.1	1.2	42.824	126.759	(0.8576)	
	0.1	1.3	42.990	127.373	(0.7954)	
	0.1	1.4	43.195	128.307	(0.7414)	
	0.5	1.1	42.608	128.179	(0.9290)	
	0.5	1.2	43.036	129.200	(0.9182)	
	0.5	1.3	43.748	131.173	(0.8723)	
	0.5	1.4	44.650	134.540	(0.8296)	
	0.9	1.1	42.679	127.040	(1.0036)	
	0.9	1.2	42.876	128.300	(0.9921)	
	0.9	1.3	43.302	130.356	(0.9793)	
	0.9	1.4	43.915	132.903	(0.9657)	

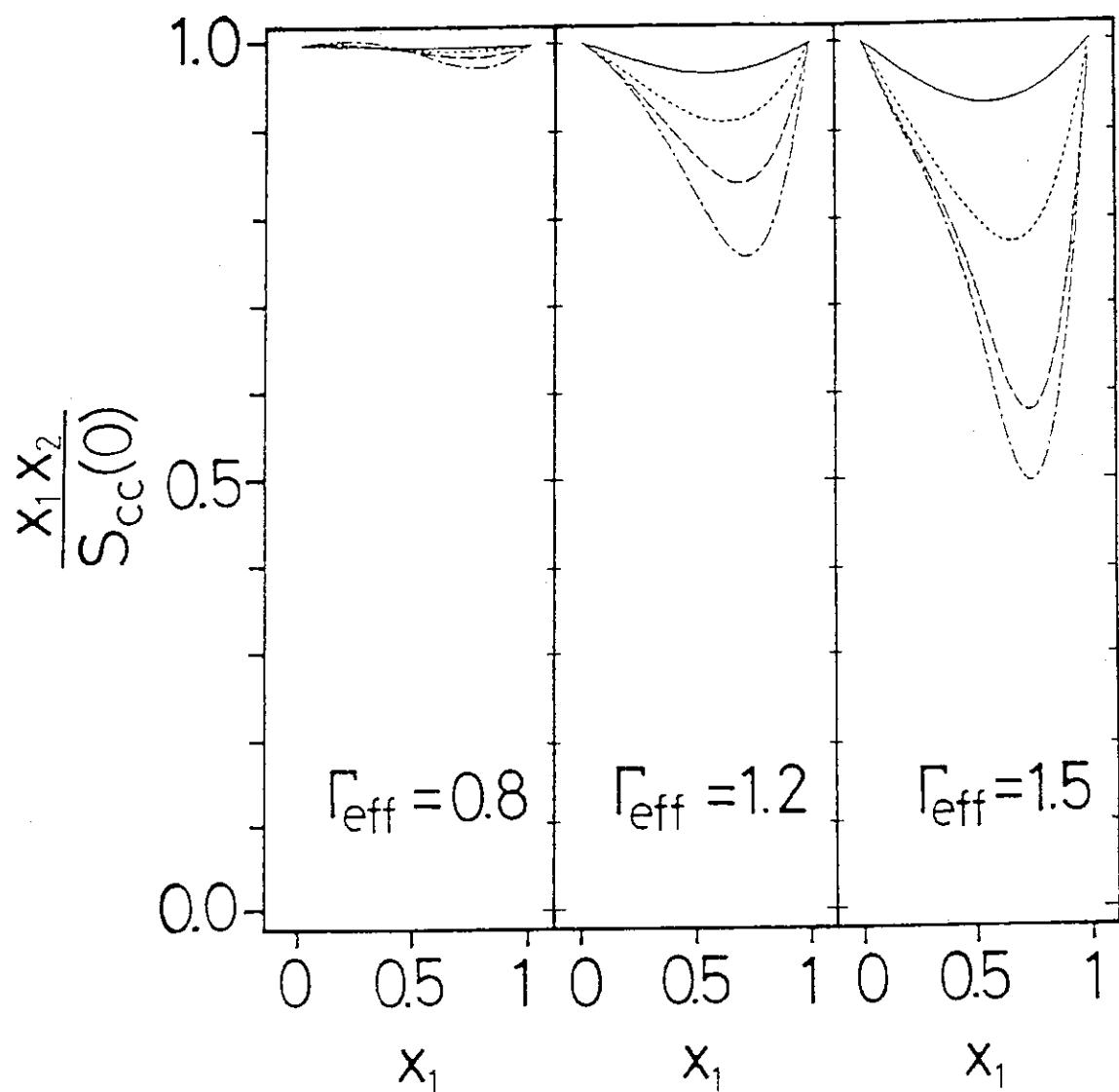


Fig. 5.1 $x_1 x_2 / S_{CC}(0)$ vs the number concentration x_1 for $\sigma_2 / \sigma_1 = 1.1$ (solid curve), 1.2 (dotted curve), 1.3 (dashed curve), 1.4 (dotted-dashed curve). The curves are obtained using a spline interpolation of the data.

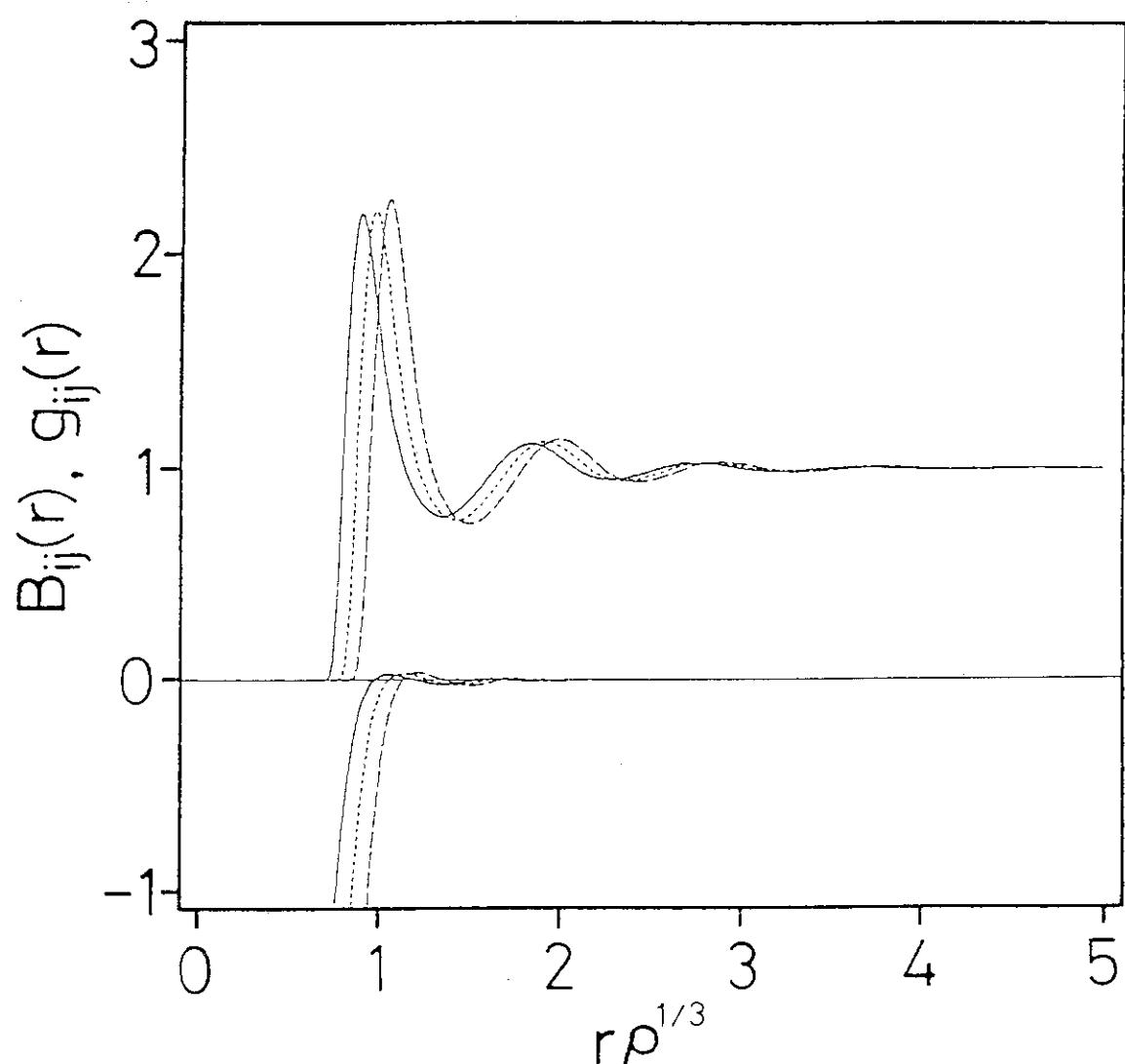


Fig. 5.2 Partial pair distribution functions and the bridge functions calculated with the MHNCS integral equation in a highly supercooled regime (g_{11} and B_{11} , solid curve; g_{12} and B_{12} , dotted curve; g_{22} and B_{22} , dashed curve). $\Gamma_{\text{eff}} = 0.8$ for $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$ and $x_1 = 0.5$.

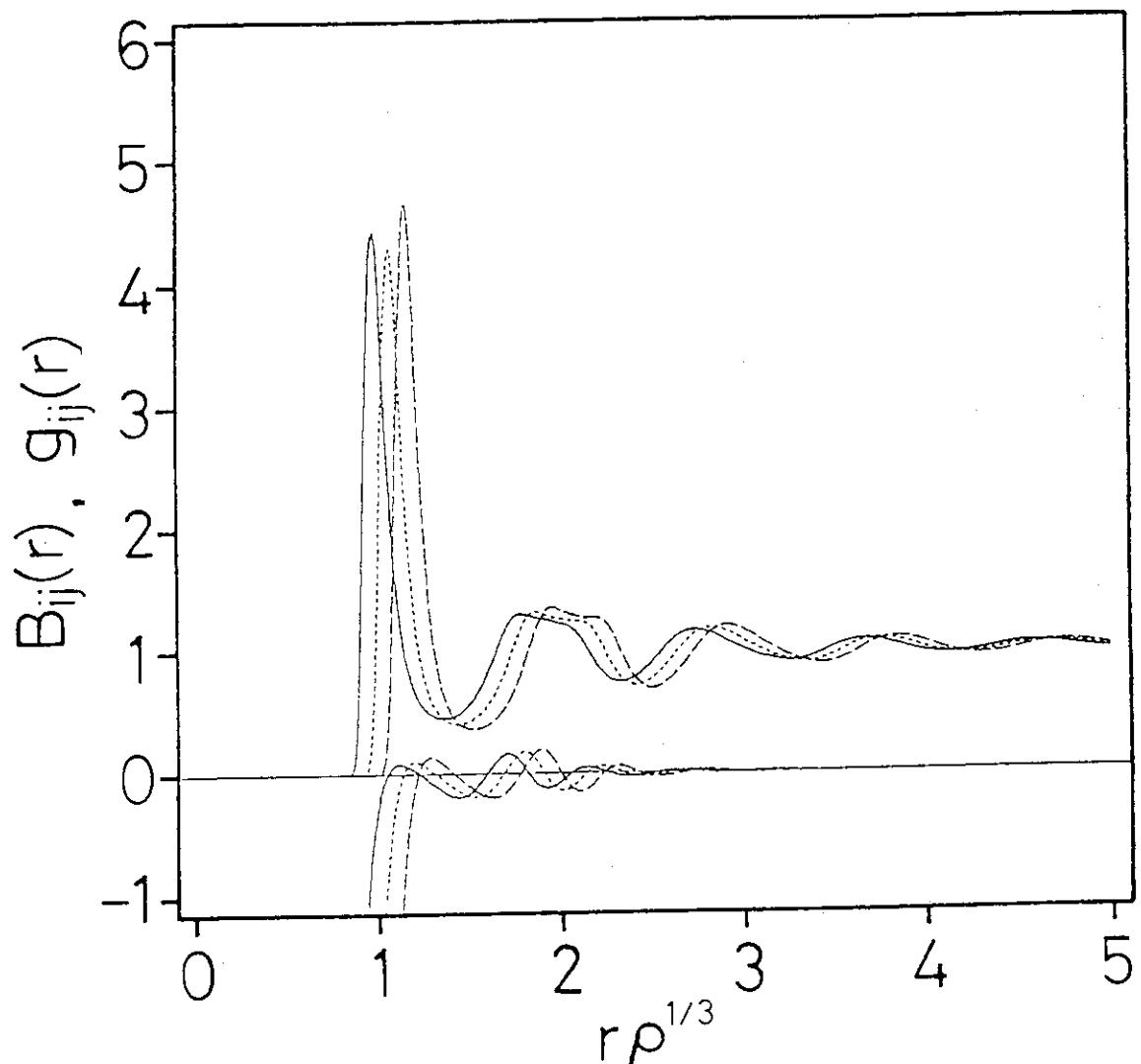


Fig. 5.3 Partial pair distribution functions and the bridge functions calculated with the MHNCS integral equation in a highly supercooled regime (g_{11} and B_{11} , solid curve; g_{12} and B_{12} , dotted curve; g_{22} and B_{22} , dashed curve). $\Gamma_{\text{eff}} = 1.5$ for $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$ and $x_1 = 0.5$.

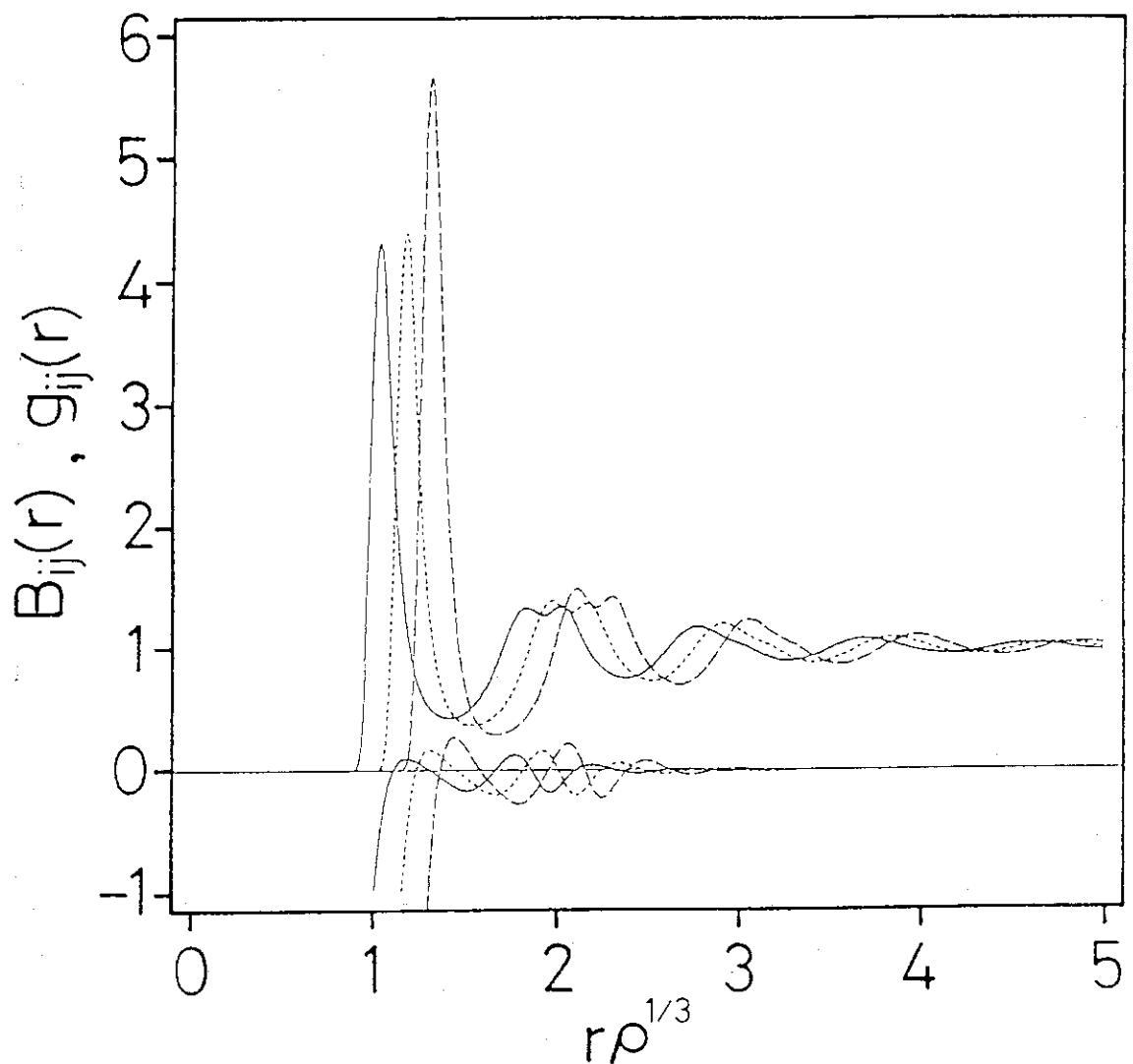


Fig. 5.4 Partial pair distribution functions and the bridge functions calculated with the MHNCS integral equation in a highly supercooled regime (g_{11} and B_{11} , solid curve; g_{12} and B_{12} , dotted curve; g_{22} and B_{22} , dashed curve). $\Gamma_{\text{eff}} = 1.5$ for $\sigma_2/\sigma_1 = 1.3$ and $x_1 = 0.9$

5.3.2 ソフトネスの相分離に対する役割

相分離に対する2体ポテンシャルのソフトネスの定性的な役割は、剛体球溶液と液体アルカリ合金の間にみられる相分離の傾向の違いに見いだすことができる。剛体球溶液は、構成粒子の直径比が大きく違わない限り ($\sigma_2/\sigma_1 < 10$)、極めて安定な溶液を形成する [65, 66, 67]。一方、液体アルカリ合金では、わずかな直径比の違いが相分離の有無を決定している [68]。例えば、ほとんど1に等しい直径比を持つ KCs ($\sigma_2/\sigma_1 \sim 1.15$) は、ほぼ理想溶液のように振る舞い、直径比の比較的大きい NaCs ($\sigma_2/\sigma_1 \sim 1.43$) は、非常に強い相分離の傾向を示す。1成分ソフト球モデルとアルカリ金属とは、 $n \approx 4 \sim 5$ とすることで対応関係が成立するので、剛体球溶液と液体アルカリ合金の相分離に対する安定性の違いは、2体ポテンシャルのソフトネスの違い ($n = \infty$ と $4 \sim 5$) に起因しているものと予想される。以下、 $n = 4, 6, 9, 12$ そして $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2, 1.4$ の2成分ソフト球モデルについて、MHNCS 近似の積分方程式を解き、 n の違いの相分離に対する安定性に与える影響を考察する。

Table 5.2 に、MHNCS 近似から得られた凝固点近傍および過冷却領域における状態方程式 $P\beta/\rho$ 、等温圧縮率 χ_T 、そして有効第1配位数 N_{eff}

$$N_{\text{eff}} = \sum_i^2 \sum_j^2 x_i x_j N_{ij}, \quad (5.34)$$

$$N_{ij} = 4\pi\rho \int_0^{r_{m;ij}} g_{ij}(r) r^2 dr, \quad (5.35)$$

の値をまとめた（表に、 $n = 4, \sigma_2/\sigma_1 = 1.2$ および $n = 6, \sigma_2/\sigma_1 = 1.4$ の過冷却領域の結果がないのは、積分方程式の数値解を得ることができなかつたためである）。ここで、 N_{ij} は部分第1配位数であり、 $r_{m;ij}$ は部分2体分布関数 $g_{ij}(r)$ の第1極小点の位置である。

$g_{ij}(\tau)$ の同型性を仮定すると、部分第1配位数 N_{ij} と有効第1配位数 N_{eff} の間には

$$\frac{N_{ij}}{N_{\text{eff}}} = \frac{\sigma_{ij}^3}{\sigma_{\text{eff}}^3}, \quad (5.36)$$

$$N_{11} \leq N_{12} \leq N_{22}, \quad (5.37)$$

なる関係が成り立つ。Fig. 5.5 に示したように、MHNCS 近似の結果は、式 (5.36) の予想から大きくなっている。 $g_{ij}(r)$ の同型性が成り立っていないことがわかる。この傾向は、柔らかいポテンシャル ($n = 4$ と 6) について顕著である。特に $n = 4$ では、式 (5.37) で与えられる N_{ij} の不等関係が成り立たず、 $N_{11} > N_{12}$ となっている。したがって、柔らかいポテンシャルを持つ溶液は、異種粒子の配位よりも同種粒子の配位を好み、相分離の傾向が強いと考えられる。

Fig. 5.6 に、凝固点近傍における相分離の安定性パラメータ $x_1 x_2 / S_{CC}(0)$ の結果を示す。図から明らかのように、すべての n について $x_1 x_2 / S_{CC}(0)$ は下に凸であり、2成分ソフト球溶液が n のとり方によらず相分離の傾向を持つことを示している。また、小さな n ほど $x_1 x_2 / S_{CC}(0) \rightarrow 0$ に近づき、柔らかいポテンシャルほど相分離を起こしやすいことがわかる。特に $n = 4$ では、 $0.4 \lesssim x_1 \lesssim 0.8$ の数濃度領域において $x_1 x_2 / S_{CC}(0) < 0$ となっている。この数濃度領域では $n = 4, \sigma_2/\sigma_1$ の2成分ソフト球モデルは相分離を起こし、安定な溶液が構成できないと結論づけられる。

ソフトネスによる相分離の傾向の違いを定量的に把握するために、 $x_1 x_2 / S_{CC}(0)$ から interchange energy w を計算する。まず、式 (5.10) で与えられる格子模型の自由エネルギーの表現を、次のように拡張する：

$$G = N(x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0) + Nk_B T(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + Nwp(x_1), \quad (5.38)$$

ここで、関数 $p(x_1)$ は、境界条件 $p(0) = p(1) = 0$ を満足する上に凸の関数である。式 (5.38) から $x_1x_2/S_{CC}(0)$ を求めれば、

$$\frac{x_1x_2}{S_{CC}(0)} = 1 + x_1x_2\beta w \frac{d^2p(x_1)}{dx_1^2}, \quad (5.39)$$

となる。つまり、 $p(x_1)$ は $x_1x_2/S_{CC}(0)$ の数濃度依存性の補正項として働く。 $x_2 = 1 - x_1$ に注意して式 (5.39) の両辺を x_1 について 0 から 1 まで積分することにより、 w は

$$w = \frac{\int_0^1 \left[1 - \frac{x_1x_2}{S_{CC}(0)} \right] dx_1}{2\beta \int_0^1 p(x_1) dx_1}, \quad (5.40)$$

と書かれる。式 (5.40) の分母は、 $p(x_1)$ の関数形がわからなければ計算できないが、ここでは、 $p(x_1)$ の積分値はその詳細な形状にはあまり依存しないものと考え、 $p(x_1) = x_1x_2$ の積分値 ($\frac{1}{6}$) を仮定して、 w の計算を行った。また、Kac ポテンシャルのパラメータを

$$\alpha_{ij} = \epsilon \sigma_{ij}^3, \quad (5.41)$$

とした 2 成分理想 3 相モデルを考え、圧力一定 ($P = 0$) の条件を課して、還元温度 $T^* = k_B T / \epsilon$ の値を決定した。Fig. 5.7 に、計算された w^* のソフトネス依存性を、凝固温度 T_f^* および 1 成分ソフト球モデルの安定性限界温度 T_s^* (第 3 章を参照) とともに示した。図から明らかなように、 $n = 4$ に対する w^* の値は、凝固温度 T_f^* よりもはるかに大きく、 $n = 4$ の溶液が凝固点近傍で相分離を起こしたこととよく対応している。一方、 $n = 6, 9, 12$ の場合は、 w^* の値が T_f^* よりも十分に小さく、凝固点近傍では相分離を起こさないことを表している。特に、 $n = 9$ および 12 については、 w^* は過冷却液体の安定性限界温度 T_s^* と比較して十分小さく、このような溶液の過冷却状態が容易に形成されるものと予想される。また、直径比 $\sigma_2/\sigma_1 = 1.4$ の w^* の値は、 $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$ のものより大きく、5.3.1 項で示した結果、すなわち、直径比を大きくすることにより相分離の傾向が強まることとよく対応している。

次に、2 成分ソフト球モデルの w^* の計算値と現実的な溶液の値とを比較する。液体 KCs 合金および NaK 合金に対する w の $T = 373K$ における実験値は、それぞれ、 $w = 0.145k_B T$ 、 $0.94k_B T$ である [68]。Table 5.3 に示したポテンシャルパラメータ ϵ, σ の値を使うと [33]、KCs ($\sigma_2/\sigma_1 \sim 1.15$) は $w^* = 0.053$ であり、NaK ($\sigma_2/\sigma_1 \sim 1.24$) は $w^* = 0.39$ である。Fig. 5.7 から明らかなように、NaK の結果は、 $n = 4, \sigma_2/\sigma_1 = 1.2$ の 2 成分ソフト球モデルの結果と極めてよく一致する。同様の計算を AKr 溶液 ($\sigma_2/\sigma_1 \sim 1.07$) のモンテカルロシミュレーションの結果 [69] について行うと、 $w^* = 0.17 \pm 0.03$ となる。この値は、 $n = 12, \sigma_2/\sigma_1 = 1.2$ の結果よりも大きく、AKr 溶液では、構成粒子の直径比とともに 2 体ポテンシャルのエネルギー スケールの違いが w に影響を与えるものと考えられる。

最後に、相分離の臨界温度 $T_C(x_1)$ の温度依存性について触れる。式 (5.11) が示すように、格子模型では、 w が温度によらず一定であれば、 $T_C(x_1)$ も温度に依存しない。 $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$ の過冷却溶液に着目すると、 $n = 9$ および 12 の場合、 $T_C(x_1)$ の温度依存性はほとんどない。しかしながら、 $n = 6$ の場合には、Fig. 5.8 から明らかなように、 $x_1 \simeq 0.7$ において $T_C(x_1)$ の数濃度依存性に異常な振る舞いが見られる。この異常性は、長距離にわたる数濃度の揺らぎが、過冷却領域において抑制されたためと考えられる。 $g_{ij}(r)$ の相関が第 1 ピーク以降で完全に消失する ($g_{ij}(r) = 1$) ものと仮定すると、 $x_1x_2/S_{CC}(0)$ は部分第 1 配位数 N_{ij} を使って

$$\frac{x_1x_2}{S_{CC}(0)} = \frac{1}{1 + x_1x_2(N_{11} + N_{22} - 2N_{12})}, \quad (5.42)$$

Table 5.2 Summary of calculations with the MHNCS integral equation. Values of the equation of state $P\beta/\rho$, reduced compressibility $\rho\chi_T/\beta$, and total coordination number N_{eff} are those obtained by averaging over the number concentration x_1 . Each second column denotes a mean deviation over different x_1 's.

n	Γ_{eff}	σ_2/σ_1	$P\beta/\rho$		$\rho\chi_T/\beta \times 10^2$		N_{eff}
4	5.54	1.2	109.45	± 0.05	0.4637	± 0.0002	13.47 ± 0.05
6	2.18	1.2	40.35	± 0.03	1.064	± 0.007	12.92 ± 0.03
6	2.8	1.2	63.48	± 0.06	0.671	± 0.004	12.98 ± 0.05
6	3.6	1.2	101.2	± 0.1	0.417	± 0.002	12.95 ± 0.03
9	1.33	1.2	23.14	± 0.02	1.62	± 0.02	12.62 ± 0.02
9	1.7	1.2	41.73	± 0.06	0.879	± 0.007	12.74 ± 0.04
9	2.1	1.2	71.6	± 0.1	0.504	± 0.004	12.72 ± 0.02
12	1.15	1.2	19.87	± 0.01	1.73	± 0.02	12.46 ± 0.04
12	1.3	1.2	28.01	± 0.03	1.213	± 0.009	12.56 ± 0.03
12	1.5	1.2	42.96	± 0.08	0.779	± 0.006	12.61 ± 0.03
9	1.33	1.4	23.6	± 0.2	1.58	± 0.03	12.53 ± 0.04
12	1.15	1.4	20.4	± 0.2	1.68	± 0.03	12.39 ± 0.05

Table 5.3 Potential parameters for the generalized van der Waals model, n , σ , and ϵ after Ref. [32].

substance	n	σ (Å)	ϵ (10^{-15} erg)
A	15	3.64	15.1
Kr	15	3.89	21.0
Na	4.8	3.74	146
K	4.8	4.62	133
Cs	4.8	5.33	121

と書き表すことができる。Fig. 5.8 に示したように、式 (5.42) から計算した $T_C(x_1)$ は、異常性の起こる $x_1 \approx 0.7$ において、 $S_{CC}(0)$ から得られた結果と一致する。さらに、Fig. 5.9 に示した部分第 1 配位数も、 $x_1 \approx 0.7$ において、 $N_{11} > N_{12}$ から $N_{11} < N_{12}$ へ変化している。したがって、 $x_1 \approx 0.7$ では、部分 2 体分布関数の第 1 ピーク以遠の振る舞いが、数濃度のゆらぎを抑制させるように働いているものと考えられる。第 4 章で述べたように、過冷却領域において、2 体分布関数の第 1 ピーク以遠の振る舞いは、基本ダイアグラム $\epsilon_4(r)$ によって決定されている。つまり、 $T_C(x_1)$ の異常性は、 $\epsilon_4(r)$ の影響（部分 2 体分布関数の第 2 ピークの分裂）によって引き起こされているものと考えられる。

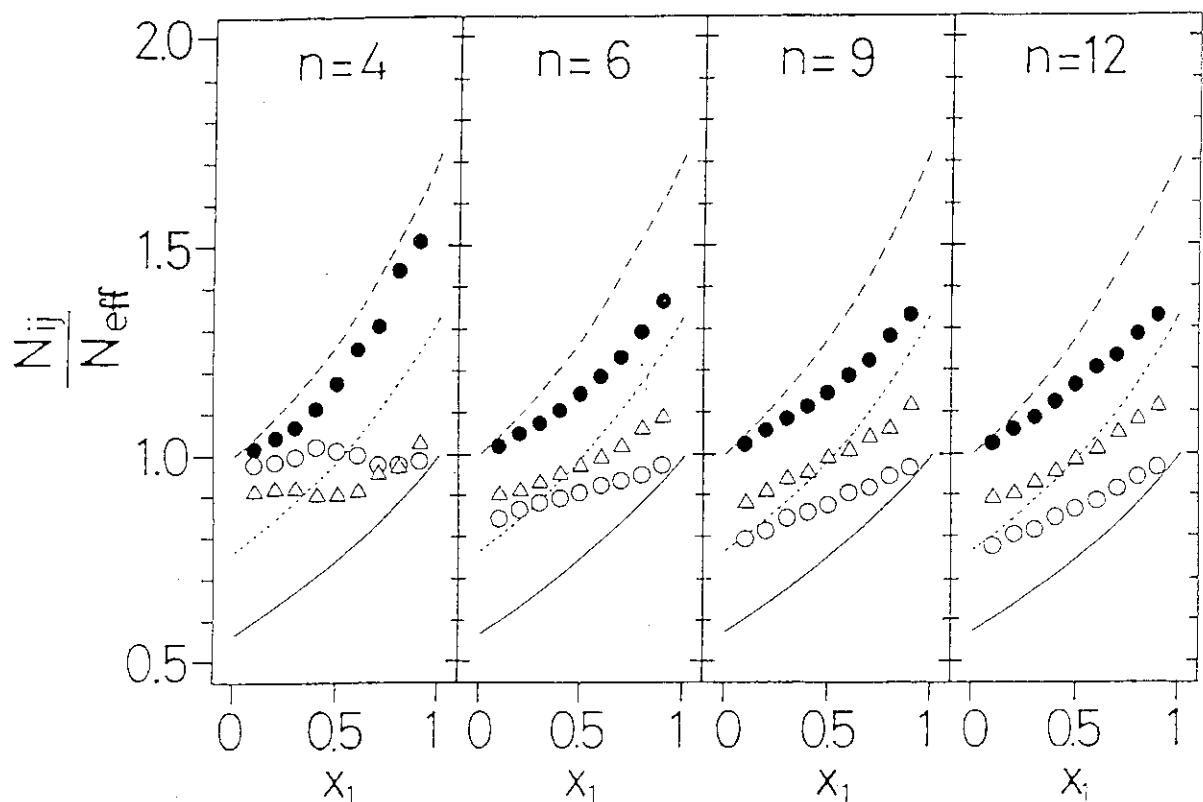


Fig. 5.5 N_{ij}/N_{eff} calculated with the MHNCS approximation near the freezing point for the core-size ratio $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$. Points marked by \circ , Δ , and \bullet are those of N_{11} , N_{12} , and N_{22} , respectively. Respective predictions with the one-fluid approximation, Eq. (5.36) are plotted by solid-, dotted-, and dashed-curves.

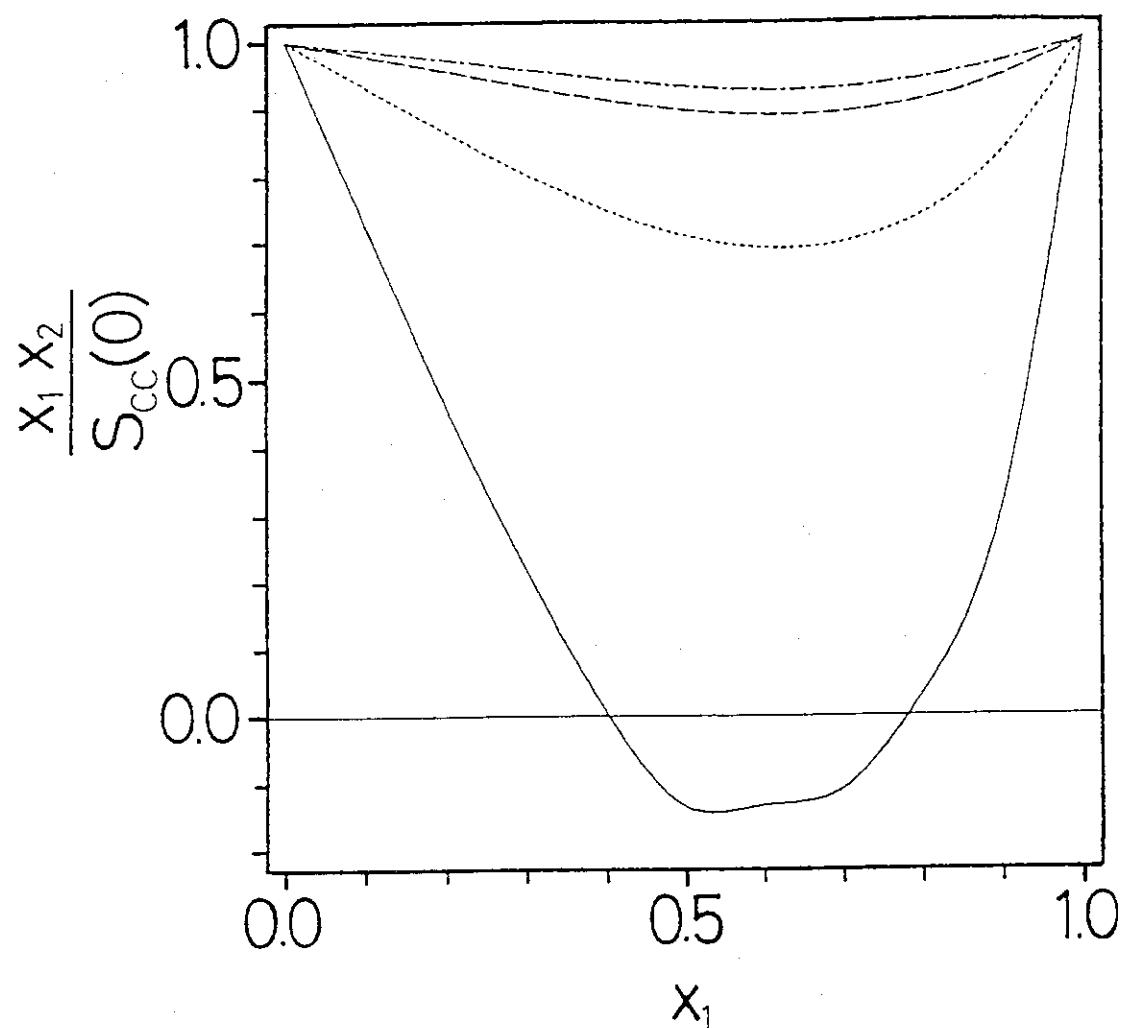


Fig. 5.6 $x_1x_2/S_{CC}(0)$ versus the number concentration x_1 for the soft-sphere mixtures near the freezing point with the core-size ratio $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$; the softness parameters are $n = 4$ (solid curve), 6 (dotted curve), 9 (dashed curve), and 12 (dotted-dashed curve), respectively.

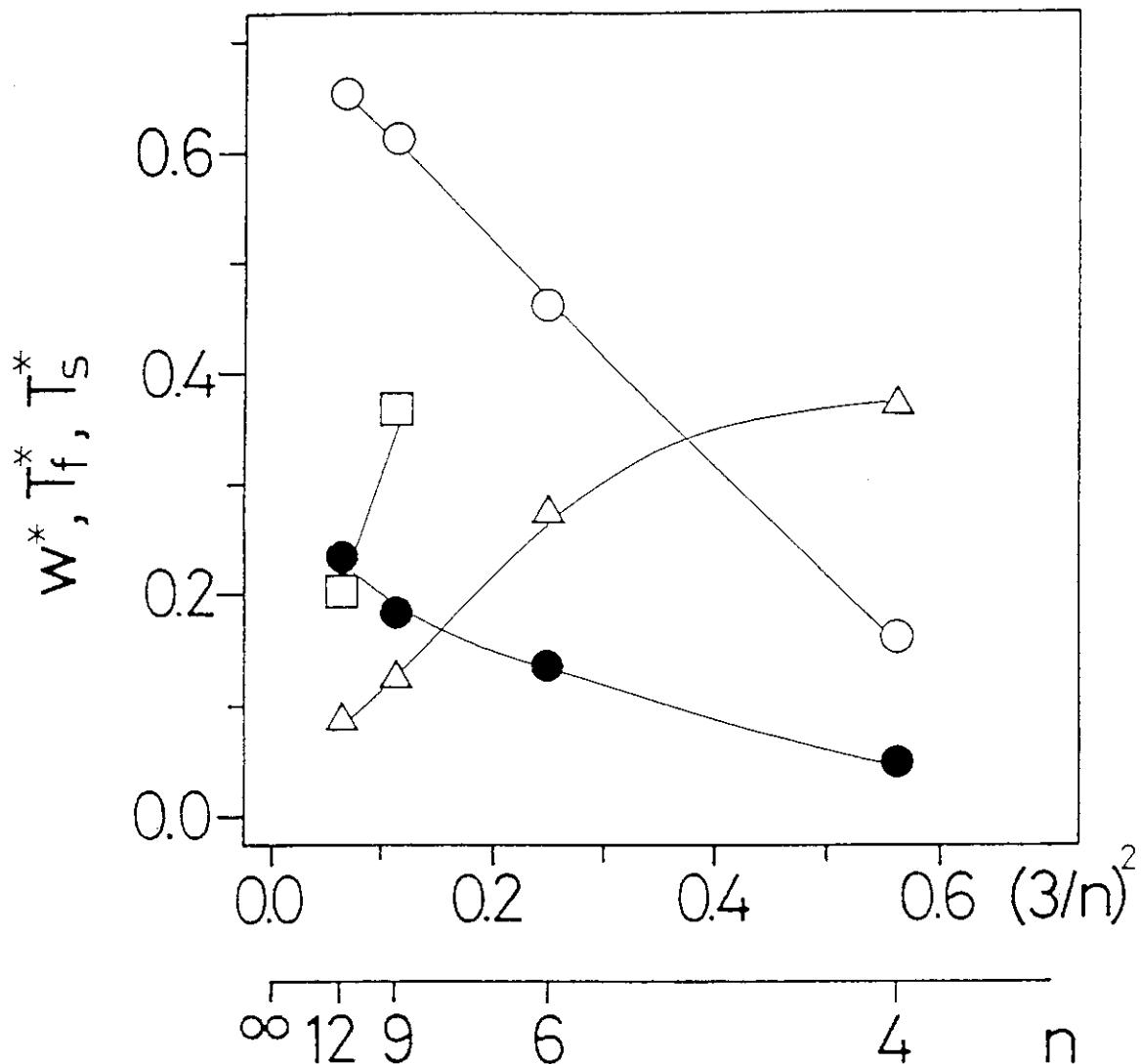


Fig. 5.7 Softness (n) dependence of the reduced interchange energy $w^* = w/\epsilon$ for the soft-sphere mixtures obtained from the MHNCS approximation near the freezing point. Points marked by Δ and \square are for the core-size ratio $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$ and 1.4, respectively. The freezing temperature T_f (\circ) and the temperature of the stability limit point T_s (\bullet) for the one-component soft-sphere fluids are also plotted in the reduced units, i.e., $k_B T_f/\epsilon$ and $k_B T_s/\epsilon$, respectively. Curves attached are only for a visual clarity.

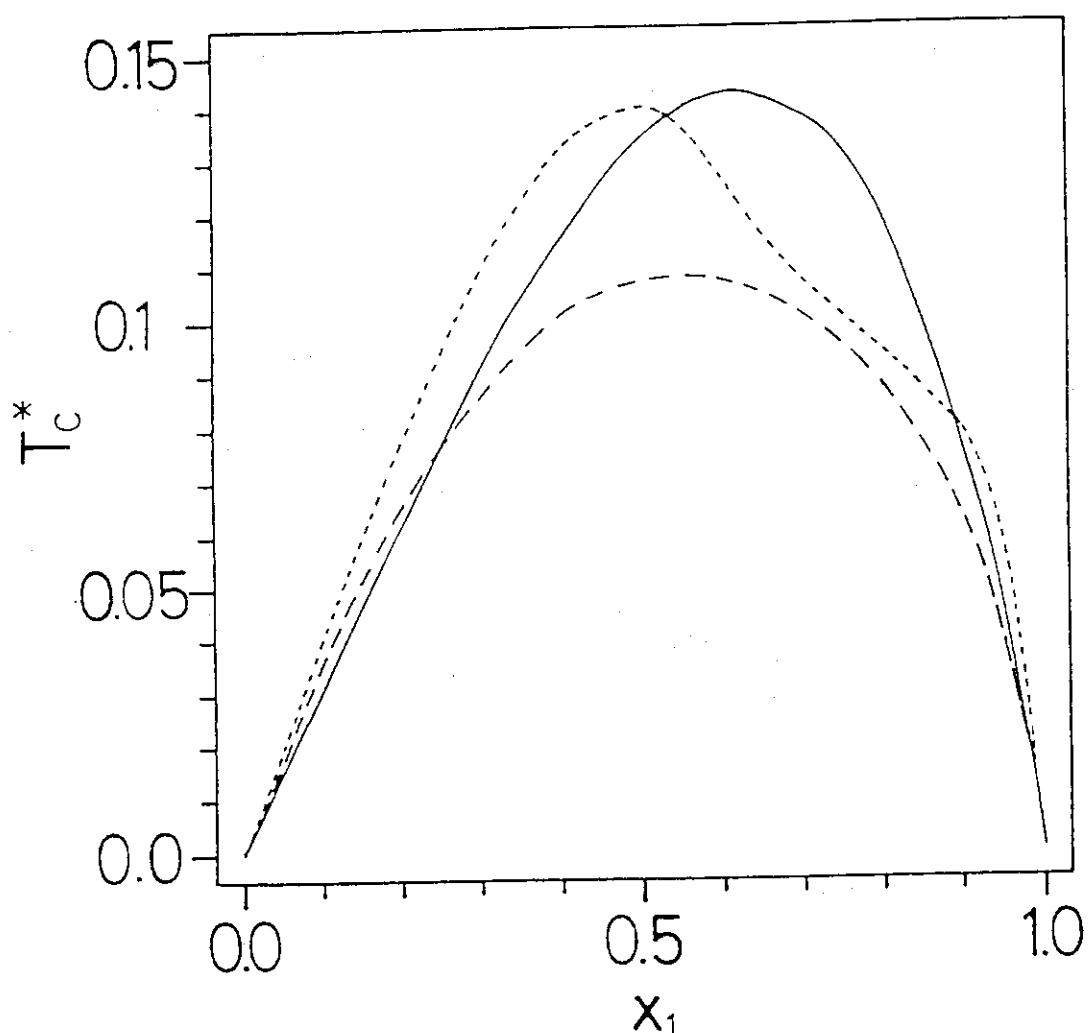


Fig. 5.8 x_1 dependence of the critical temperature of the phase separation for the soft-sphere mixture of the 6-th inverse power potential with the core-size ratio $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$; coupling constants are $\Gamma_{\text{eff}} = 2.18$ (freezing point, solid curve) and 3.6 (highly supercooled regime, dotted curve), respectively. The dashed curves is obtained from Eq. (5.42) for $\Gamma_{\text{eff}} = 3.6$.

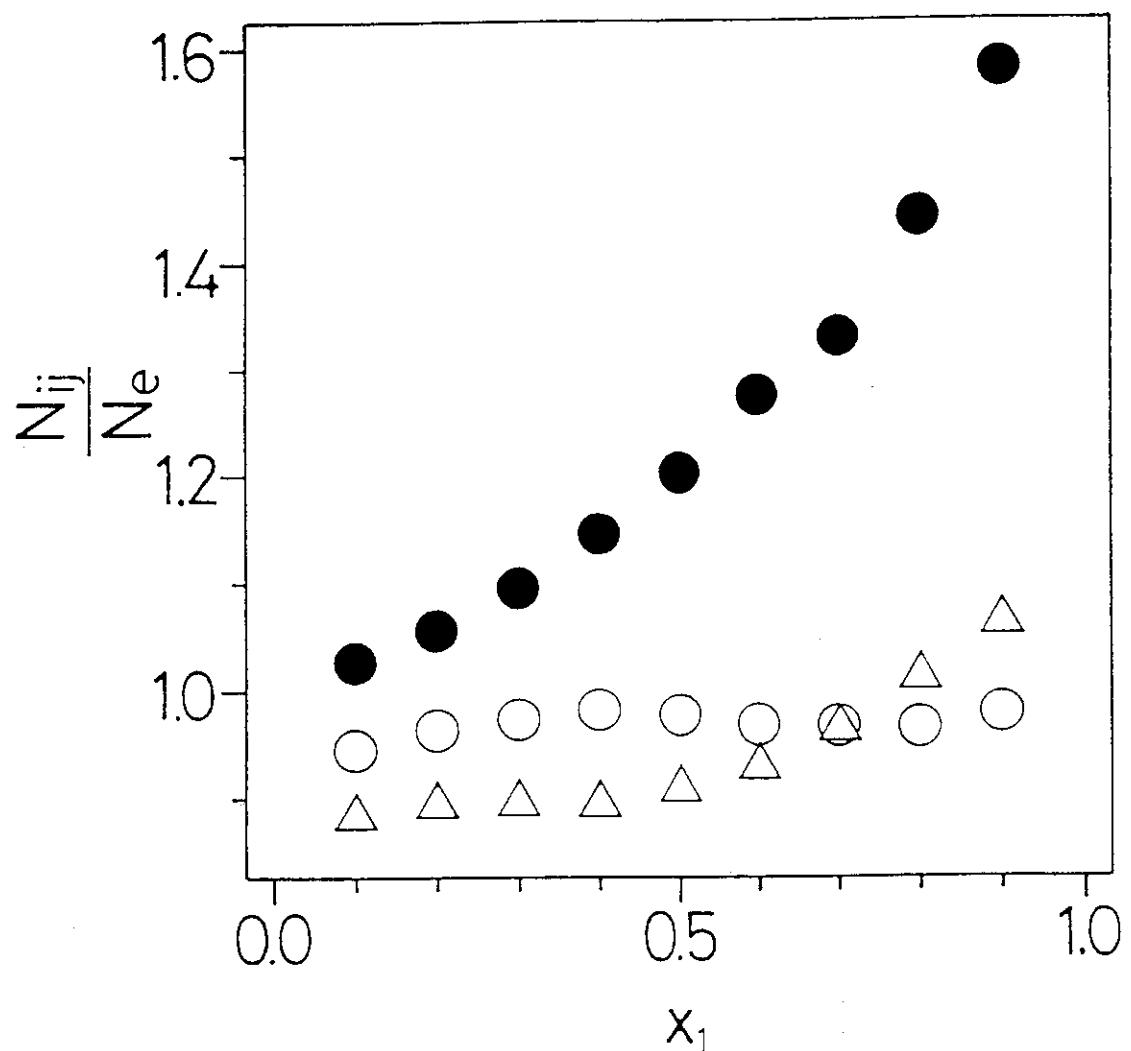


Fig. 5.9 N_{ij}/N_{eff} obtained from the MHNCS solutions for 6-th inverse power potential with $\Gamma_{\text{eff}} = 3.6$ and the core-size ratio $\sigma_2/\sigma_1 = 1.2$. Points marked by \circ , Δ , and \bullet are those of N_{11} , N_{12} , and N_{22} , respectively.

6. 過冷却液体の動的性質

過冷却液体からガラス状態へのガラス転移現象は、温度の低下とともに体系の平衡状態に達するまでの緩和時間が急激に長くなり、物理量の観測時間の方が緩和時間よりも見かけ上短くなるために引き起こされる“動的な”相転移現象である。したがって、ガラス転移現象の本質は、体系の動的性質に含まれているものと考えられる。分子動力学法を使ったコンピュータシミュレーションは、物質の構成粒子の微視的な運動を正確に再現することができるため、過冷却液体やガラス状態の動的性質を研究する手法として極めて有効である。本章では、まず、液体やガラス状態の動的性質を特徴づける時間依存相関関数と分子動力学法についてまとめる。次いで、凝固点近傍におけるソフト球モデル ($n = 4, 6, 9, 12$) の動的性質を分子動力学シミュレーションから求め、その結果を液化不活性ガスや液体アルカリ金属の実験結果と比較する。さらに、過冷却領域におけるソフト球モデル ($n = 12$) の自己拡散の性質を求め、その結果からガラス転移点近傍の動的異常性を考察する。

6.1 時間依存相関関数

物質中の粒子の運動は、個々の粒子の運動 (atomic motion) と粒子の集団的な運動 (collective motion) に分類することができ、それぞれ、時間依存相関関数やスペクトル関数によって記述される [1]。ある力学量 $A(t) \equiv A[r^N(t), p^N(t)]$ に対する時間依存相関関数 $C_{AA}(t; t_0)$ は、時間平均

$$C_{AA}(t; t_0) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t + t_0 + s) A(t_0 + s) ds, \quad (6.1)$$

によって定義され、力学量 $A(t)$ の時刻 t_0 と $t + t_0$ との間の相関、すなわち、時間 t の間にどのように緩和 (あるいは発展) するかを表す。もし、体系が定常状態にあるならば、 $C_{AA}(t; t_0)$ は、 t_0 のとり方に依存せず、 t のみの関数となる：

$$C_{AA}(t) = C_{AA}(t; t_0). \quad (6.2)$$

また、 $C_{AA}(t)$ の時間に関するフーリエ変換

$$C_{AA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) C_{AA}(t) dt, \quad (6.3)$$

は、 $C_{AA}(t)$ に含まれる特徴的なモードの強弱を表しており、粒子線 (中性子など) の非弾性散乱から得られる散乱スペクトルと関係づけられ、実験測定とコンピュータシミュレーションなどの理論計算との比較において重要となる。

本章は、副論文 [S. Kambayashi and Y. Hiwatari, *Dynamical properties of soft-sphere fluids near the freezing point*, Phys. Rev. A に投稿済み] および参考論文 [S. Kambayashi and Y. Hiwatari, *Dynamic slowing-down and nonexponential decay of the density correlation function in soft-sphere supercooled liquids*, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 2788 (1987)] に基づいて執筆したものである。

6.1.1 自己拡散

液体中の個々の粒子の運動は、本質的に自己拡散の様相を持つ。自己拡散の性質は、(1)時刻 t 内に起こった粒子変位の偶数次モーメント、(2) 速度相関関数、(3) 自己密度相関関数、の3つから求めることができる。

粒子変位の偶数次モーメントは、

$$R_{2p}(t) = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^{2p} \rangle, \quad (6.4)$$

によって定義される。ここで、 $\langle \rangle$ は平均操作（粒子平均および時間平均）を表し、 p は正の整数である。 $p = 1$ の場合、式 (6.4) は粒子の平均 2 乗変位を与え、特に重要である。非常に大きな時間間隔 t において、安定な液体中の構成粒子の平均 2 乗変位は

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R_2(t) = 6Dt, \quad (6.5)$$

のように、 t に比例するようになる (Einstein 極限)。ここで、 D は自己拡散係数である。もちろん、結晶固体では、粒子が勝手に拡散することはなく、 $D = 0$ である。粒子拡散を確率過程としてとらえれば、粒子拡散がガウス過程にしたがう場合に Einstein 極限は成立し [70]、このとき高次のモーメント $R_{2p}(t)$ は、

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R_{2p}(t) = \frac{(2p+1)!}{p!} (Dt)^p, \quad (6.6)$$

のように自己拡散係数 D を使って書き表すことができる [39]。粒子拡散がガウス過程からどの程度ずれているかを表す量として、

$$a(t) = \frac{3}{5} \frac{R_4(t)}{R_2(t)^2} - 1, \quad (6.7)$$

なるノンガウシアンパラメータ $a(t)$ を定義する。ガウス過程にしたがう粒子拡散の場合、 $t \rightarrow \infty$ において $a(t) \rightarrow 0$ となる。

速度相関関数のスペクトル関数 $Z(\omega)$ は、粒子の振動的な運動の強弱を表し、

$$Z(\omega) = \frac{m\beta}{6\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle dt. \quad (6.8)$$

によって定義される。 $Z(\omega)$ の低周波数極限は、

$$D = \frac{\pi}{m\beta} Z(0). \quad (6.9)$$

のように拡散係数と比例している。 $Z(\omega)$ の 2 次の周波数モーメントは、

$$\Omega_0^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 Z(\omega) d\omega = \frac{\rho}{3m} \int g(r) \nabla^2 u(r) dr, \quad (6.10)$$

のように 2 体分布関数によって表すことができる。

自己密度相関関数 $F_s(k, t)$ は、粒子拡散の時空的な振る舞いを表し、

$$F_s(k, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \rho_i(\mathbf{k}, t) \rho_i(\mathbf{k}, 0) \rangle, \quad (6.11)$$

によって定義される。ここで、

$$\rho_i(\mathbf{k}, t) = \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)], \quad (6.12)$$

である。 $F_s(k, t)$ のスペクトル関数

$$S_s(k, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) F_s(k, t) dt; \quad (6.13)$$

は、自己動的構造因子と呼ばれ、中性子線の非弾性散乱（非コヒーレント部分）から測定することができる [71]。また、 $S_s(k, \omega)$ は、 $Z(\omega)$ と

$$Z(\omega) = \omega^2 \lim_{k \rightarrow 0} \frac{S_s(k, \omega)}{k^2}, \quad (6.14)$$

なる関係を持っている。式 (6.11) および (6.12) の定義から、 $F_s(k, t)$ は、粒子変位の偶数次モーメント $R_{2p}(t)$ を使って、

$$F_s(k, t) = \exp \left[-\frac{1}{2} k^2 R_2(t) \right] \left[1 + \sum_{p=2}^{\infty} \frac{a_p(t)}{p!} \left(\frac{1}{2} k^2 R_2(t) \right)^p \right], \quad (6.15)$$

と書き表すことができる。ここで、 $a_p(t)$ は、粒子変位のガウシアン過程からのずれを表しており、 $p = 1$ および 2 の場合は、

$$a_2(t) = a(t), \quad (6.16)$$

$$a_3(t) = 3a(t) - \left(\frac{9}{35} \frac{R_6(t)}{R_2(t)^3} - 1 \right), \quad (6.17)$$

である。式 (6.5) および (6.6) が成立する t の領域では、 $a_p(t) = 0$ が成立する（ただし、この逆は必ずしも成り立たない）。このとき、 $F_s(k, t)$ は

$$F_s(k, t) = \exp(-k^2 D t), \quad (6.18)$$

なる指数関数的な減衰を示し、その緩和時間は自己拡散係数に逆比例する。

6.1.2 粒子の協調的な運動

液体の構成粒子の協調的な運動は、密度相関関数とそのフーリエ変換である動的構造因子によって調べることができる。密度相関関数 $F(k, t)$ は、

$$F(k, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}, t) \rho(\mathbf{k}, 0) \rangle, \quad (6.19)$$

によって定義される。ここで、

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\mathbf{k}, t), \quad (6.20)$$

である。 $F(k, t)$ の時刻 $t = 0$ における値は、その定義から明らかのように、2体分布関数 $g(r)$ および静的構造因子 $S(k)$ と関係しており、

$$F(k, t)|_{t=0} = S(k) = 1 + \rho \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) [g(r) - 1] d\mathbf{r}, \quad (6.21)$$

が成立する。 $F(k, t)$ のスペクトル関数 $S(k, \omega)$ [72, 73]

$$\begin{aligned} S(k, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int \exp(i\omega t) F(k, t) dt, \\ &= \frac{1}{2\pi N} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left| \int_0^T \exp[i\omega t] \rho(\mathbf{k}, t) dt \right|^2, \end{aligned} \quad (6.22)$$

は、動的構造因子と呼ばれ、中性子線やレーザー光の非弾性散乱（コヒーレント部分）から測定することができる [71]。 $S(k, \omega)$ と $S(k)$ の関係は、式 (6.1.2) から明らかのように、

$$S(k) = \int_{-\infty}^{\infty} S(k, \omega) d\omega, \quad (6.23)$$

である。 $S(k, \omega)$ は $\omega = 0$ と $\omega = \pm\omega_B \neq 0$ にピークを持ち、そのうち、 $\omega \neq 0$ の 2 つのピークは、液体中を伝わる音波に対応する。 $S(k)$ の第 1 ピーク付近の波数 (k_0 とする) では、音波のモードが消失し、 $\omega = 0$ のピークが著しく鋭くなる。これは、“de Gennes narrowing” と呼ばれ [74]、 $2\pi/k_0$ 程度の波長（平均粒子間距離の程度）の相関が極めて強く、その緩和時間が非常に長いことに起因する。

6.2 分子動力学法

分子動力学 (molecular dynamics: MD) 法は、物質の構成粒子に対して適切なモデルを仮定し、指定した熱力学的状態におけるモデル体系の運動状態を、ニュートンの運動方程式から数値的に求める方法である [73, 75, 76, 77]。MD 法を使ったコンピュータシミュレーション (MD シミュレーション) は、計算対象の粒子数が有限であることを除けば、粒子の空間配置や速度の時間発展を厳密に与えるので、6.1節で述べた時間依存相関関数を計算するのにたいへん有効である。

説明のための簡単な体系として、質量 m で内部自由度を持たない同種粒子 N 個が 1 辺の長さ L の立方体の容器に入っている古典系を考える。この体系を構成する粒子の位置座標 $\mathbf{r}_i(t)$ および速度 $\mathbf{v}_i(t)$ の時間発展は、ニュートンの運動方程式

$$m \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \mathbf{F}_i(t), \quad \mathbf{v}_i(t) = \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}, \quad (6.24)$$

によって定められる。ここで、 $\mathbf{F}_i(t)$ は時刻 t に i 番目の粒子に働く力である。各粒子に外力が働く場合、体系の全エネルギーは保存する。このような体系の位相空間上の軌跡は、統計力学におけるミクロカノニカルアンサンブルに相当する。

このミクロカノニカルアンサンブルの MD 法は、温度 T が平均値（期待値）として与えられること、そして、自由自在に T を制御するのが難しい、といった問題がある。1980 年代に入り、温度をパラメータとして入力すれば、その値へ向かって系が自動的に緩和するような力学系が考案された [78]。温度一定の統計集団（カノニカルアンサンブル）は、温度 T の熱浴と熱平衡にある体系の集団である。それぞれの体系は、熱浴とエネルギーをやりとりすることができ、これによって体系の温度が一定に保たれる。もし熱浴に接している効果を仮想的な力 $\mathbf{F}_i^C(t)$ で表現できたとすると、拡張された運動方程式

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i^C(t), \quad (6.25)$$

を使って、温度一定のシミュレーションが可能になると考えられる。ここで、 $F_i(t)$ は粒子間相互作用（2体ポテンシャル $u(r)$ ）によって生じる力である。以下では、 $F_i^C(t)$ のとり方として、乱数を用いる方法 [79, 80] と束縛法 [81, 82] を取り上げる。

乱数を用いる方法： 亂数を用いる方法では、 F_i^C として減衰力とランダムな力（揺動力）を使ったランジュヴァン型の運動方程式

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = F_i(t) - \zeta m \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \boldsymbol{\eta}_i(t), \quad (6.26)$$

を用いる [79, 80]。ここで、 $\zeta (\geq 0)$ は抵抗係数であり、右辺の第2項と第3項は、それぞれ、減衰力とランダムな力を表す。これらの力と温度とは、揺動散逸定理

$$\langle \boldsymbol{\eta}_{i\alpha}(t_1) \boldsymbol{\eta}_{j\beta}(t_2) \rangle = 2mk_B T \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t_1 - t_2), \quad (6.27)$$

によって関係づけられている。ここで、 α, β は x, y, z 成分のいずれかを表し、 $\delta_{ij}, \delta_{\alpha\beta}$ はクロネッカーデルタであり、そして $\delta(t_1 - t_2)$ はデルタ関数である。また、 $\langle \dots \rangle$ はカノニカル平均を表す。

MD シミュレーションで用いる時間メッシュを h とすれば、式 (6.27) を満足するランダムな力は、

$$\boldsymbol{\eta}_{i\alpha}(t) = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2mk_B T \zeta h}{p}} \boldsymbol{\gamma}_{i\alpha}(t) \theta(p - a_{i\alpha}), \quad (6.28)$$

となる。ただし、 p は時刻 t でランダムな力が働く確率であり、 $\boldsymbol{\gamma}_{i\alpha}$ は分散が 1 のガウス分布乱数であり、 $a_{i\alpha}$ は 0 と 1 の間に分布する一様乱数であり、そして、 $\theta(x)$ はステップ関数である。式 (6.26) および (6.28) から明らかのように、 $\zeta \rightarrow 0$ とすると、通常のニュートンの運動方程式が得られる。

この方法を使ったシミュレーションには、ミクロカノニカルアンサンブルの MD シミュレーションに現れない特別な入力パラメータとして、 p, ζ が必要となる。特に、 ζ の値の選び方には、注意を要する。 ζ が大きすぎると粒子配置が平衡状態に近づきにくくなり、逆に ζ が小さすぎると目標の温度が得られにくくなる。そこで、 p, ζ の値は、試験的なシミュレーションを数回繰り返して、経験的に定める。実際に行われたソフト球モデルの MD シミュレーション [41] では、 $h = 0.01\tau$ としたとき (τ は熱速度で粒子間の平均距離を移動する時間である)、 $p = 0.3$ 、 $\zeta = 0.02/h$ なる値が用いられている。

ニュートンの運動方程式 ($F_i^C = 0$) では、各粒子に働く力が内力だけなので、体系の重心が保存される。ランダムな力を含む運動方程式 (6.26) の場合、重心が保存するか否かは、実際の計算で用いる疑似乱数 $\boldsymbol{\eta}_{i\alpha}, a_{i\alpha}$ の質に依存する。このため、シミュレーションに先立って、疑似乱数の検定を十分行うことが大切である。

束縛法： 温度が時間によらず一定をとるための束縛条件は、

$$C(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N) = \sum_i^N \frac{mv_i^2}{2} - \frac{g}{2} k_B T = 0, \quad (6.29)$$

である。ここで、 g は運動量に関する自由度の数である。束縛法は、ニュートンの運動方程式に、式 (6.29) を満たすような束縛力 F_i^C を付け加える方法である [81, 82]。

束縛条件から束縛力を求める方法の説明のために、簡単な束縛条件

$$C(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t) = 0, \quad (6.30)$$

を考えよう。この束縛条件が時間によらず常に満たされるには

$$\frac{dC}{dt} = \ddot{x} \cdot \frac{\partial C}{\partial \dot{x}} + \dot{x} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0, \quad (6.31)$$

が成り立たなければならない。ガウスの最小作用の原理によると、 $\partial C / \partial \dot{x}$ に平行な方向に束縛力をとると、その束縛力は最小なものになる。温度一定の束縛条件では、 $\partial C / \partial \dot{x}$ の方向は、各粒子の速度の方向に一致する。そこで、束縛法における運動方程式は、

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \mathbf{v}_i(t), \quad (6.32)$$

$$m \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t) - \zeta(t)m\mathbf{v}_i(t), \quad (6.33)$$

と書き表せる。ここで、 $\zeta(t)$ は、未定変数である。

式 (6.33) に含まれる未定変数 $\zeta(t)$ は、式 (6.29) で示した束縛条件を使って次のように求めめる。式 (6.29) の両辺を時間について微分すると、

$$\sum_{i=1}^N m\mathbf{v}_i(t) \cdot \dot{\mathbf{v}}_i(t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \cdot (\mathbf{F}_i(t) - \zeta(t)m\mathbf{v}_i(t)) = 0, \quad (6.34)$$

となる。この式から、

$$\zeta(t) = -\frac{\sum_i \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{F}_i(t)}{gk_B T}, \quad (6.35)$$

が得られる。ここで、自由度 g は、束縛条件を課したので、 $3N$ から 1 を減じた、 $g = 3N - 1$ である。また、 ζ はポテンシャルエネルギー U の時間微分と

$$\frac{dU(t)}{dt} = -\sum_i \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{F}_i(t) = -\zeta(t)gk_B T, \quad (6.36)$$

なる関係を持つ [81]。熱平衡状態では、ポテンシャルエネルギーの平均値が一定となる。したがって、ポテンシャルエネルギーの時間微分の平均値はゼロとなる。つまり、シミュレーションの対象が熱平衡状態に入ったかどうかは [81]、

$$\langle \zeta(t) \rangle_t = 0, \quad (6.37)$$

が達成されたかどうかを調べればよい。なお、式 (6.36) は、シミュレーションの精度の検定に利用できる。

式 (6.32)、(6.33)、そして (6.35) で示される束縛法は、(1) 経験的に決めるパラメータをいっさい含まない、(2) 粒子配置がカノニカル分布にしたがう、(3) 全運動量がゼロの初期条件で重心の保存が保証される、(4) 非平衡状態のシミュレーションへの拡張が容易である、という利点を持つ。

実際に、ニュートンの運動方程式 (6.24) や拡張された運動方程式 (6.25) を解くには、力 \mathbf{F}_i に対するモデル、すなわちモデルポテンシャルを与える必要がある。多くの MD シミュレーションでは、式 (2.21) によって与えられる 2 体相互作用の近似を用いる。この場合、 i 番目の粒子に働く力は

$$\mathbf{F}_i = -\sum_{j \neq i} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (6.38)$$

で与えられる。ここで、 $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ は i 番目の粒子と j 番目の粒子との距離 $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ である。モデルポテンシャル $u(r)$ には、ポテンシャルを特徴づけているパラメータ（エネルギーース

ケール, ポテンシャルの到達距離)が含まれている。通常, MD シミュレーションでは, これらのパラメータが運動方程式に陽に現れないように, モデル物質に特有な時間と長さの単位によって無次元化された運動方程式を用いる。ソフト球モデルを例にとると,

$$l = \rho^{-1/3}, \quad (6.39)$$

$$\tau = l\sqrt{m\beta}, \quad (6.40)$$

なる長さの単位と時間の単位を用いることによって, 束縛法の運動方程式(式(6.32), (6.33), および(6.35))は,

$$\frac{dr_i^*(t)}{dt} = v_i^*(t), \quad (6.41)$$

$$\frac{d^2r_i^*(t)}{dt^{*2}} = F_i^*(t) - \zeta^*(t)v_i^*(t), \quad (6.42)$$

$$\zeta^*(t) = \tau\zeta(t) = -\frac{\sum_i v_i^*(t) \cdot F_i(t)}{3N-1}, \quad (6.43)$$

$$F_i^*(t) = n\Gamma^{n/3} \sum_{i \neq j} \frac{r_{ij}^*(t)}{r_{ij}^*(t)^{n+2}}, \quad (6.44)$$

のように結合定数 Γ を含んだ無次元の形式に変形される。ここで、

$$r^* = l^{-1}r, \quad t^* = \tau^{-1}t, \quad v^* = \tau l^{-1}v, \quad (6.45)$$

である。また、式(6.43)のかわりに $\zeta^*(t) = 0$ とすれば、式(6.41), (6.42), そして、(6.44)は、無次元化されたニュートンの運動方程式を与える。

6.3 凝固点近傍におけるソフト球液体の動的性質

液体アルカリ金属と液化不活性ガスについて、それぞれの凝固点近傍における動的性質を比較すると、次の相違点が明らかとなる：

- (1) 液体アルカリ金属の速度相関関数が、極めて振動的な振る舞いをするのに対して [83, 84, 85]、液化不活性ガスでは、そのような振る舞いは弱い [86, 87]。このため、液体アルカリ金属に対する速度相関関数のスペクトル関数は、はっきりとしたピークを2つ持ち、一方、液化不活性ガスでは1つのピークしか観測されない。
- (2) 液体アルカリ金属の動的構造因子には、極めて広範囲の波数領域において音波のモードが存在するのに対して [88, 88][a]、液化不活性ガスでは、音波の存在する波数領域が非常に狭い [90, 91]。

既に第3章および第5章で述べたように、液体アルカリ金属と液化不活性ガスの熱物性の違いは、2体ポテンシャルの芯の堅さの違いに起因している。それでは、上に述べた動的性質の違いも、2体ポテンシャルの芯の堅さの違いによって説明することができるのであろうか？この疑問点を明らかにするため、 $n = 4, 6, 9, 12$ のソフト球モデルの凝固点近傍における動的性質をMDシミュレーションから計算し、その n 依存性を求め、液体アルカリ金属や液化不活性ガスの実験結果と比較する。

6.3.1 分子動力学シミュレーション

MD シミュレーションの対象は、周期境界条件を与えた粒子数 $N = 500$ のソフト球モデル ($n = 4, 6, 9, 12$) である。結合定数 Γ は、モンテカルロシミュレーションから計算された凝固点の結果 (Table 3.1 参照) を用いた。MD シミュレーションには、第 5 次の差分アルゴリズム [92] (付録 D 参照) と束縛法を用い、ウェーン工科大学・情報処理センターの VP-50EX 上で 70000 ステップにわたってシミュレーションを実行した。運動方程式の数値積分に用いた時間メッシュ h は、すべての n について、 $h = 0.0025\tau$ とした。Table 6.1 に、MD シミュレーションに用いたパラメータと数値積分による誤差をまとめる。

Table 6.2 に、MD シミュレーションから得られた状態方程式 $P\beta/\rho$ 、定積比熱 C_V 、等温圧縮率 χ_T 、熱膨張係数 α_P 、比熱比 $\gamma = C_P/C_V$ (C_P : 定圧比熱)、断熱音速 c_S の結果をまとめる。 χ_T 、 α_P 、 γ 、 c_S の結果は、 $P\beta/\rho$ および C_V の結果とソフト球モデルのスケーリングの性質を使って求めた [33] :

$$\frac{\beta}{\rho\chi_T} = \frac{n}{3} \left[\left(1 + \frac{3}{n}\right) \frac{P\beta}{\rho} - 1 + \frac{n}{2} - \frac{nC_V}{3k_B N} \right], \quad (6.46)$$

$$\alpha_P T = \frac{\rho\chi_T}{\beta} \left(\frac{nC_V}{3k_B N} + 1 - \frac{n}{2} \right). \quad (6.47)$$

$$\gamma = 1 + \frac{k_B N}{C_V} \frac{\beta}{\rho\chi_T} (\alpha_P T)^2, \quad (6.48)$$

$$c_S = \sqrt{\frac{\gamma\beta}{\rho\chi_T}}. \quad (6.49)$$

状態方程式および等温圧縮率については、モンテカルロシミュレーションの計算結果 [27, 28, 30] と非常によい一致が得られた。なお、 $n = 4$ および 6 の状態方程式の値は、2 体ポテンシャルのカットオフ半径以遠 ($r_c \geq 5^{4/3}\sigma$) において、 $g(r) = 1$ とする修正を行って得られたものである [1, 73, 76]。

Table 6.2 に示した熱力学的性質には、次のようなソフトネス (n) 依存性がみられる：

- (a) 定積比熱は、 n が大きくなるにつれて多少小さくなるが、ほぼ一定の値 ($C_V \simeq 3k_B N$) をとる。
- (b) 等温圧縮率は、小さな n ほど小さい。
- (c) 比熱比は、小さな n ほど 1 に近い。
- (d) 断熱音速は、小さな n ほど大きい。

定積比熱の振る舞いは、ソフト球モデルの状態方程式が第 3 章で述べた Madelung 定数を用いた状態方程式によってよく再現できることと対応している。また、液体アルゴン ($n \simeq 15 \sim 20$) と液体セシウム ($n \simeq 4 \sim 5$) に対するコンピュータシミュレーションの結果は、それぞれ、 $C_V = 2.7k_B N$ [90] および $3.6k_B N$ [a] であり、(a) の n 依存性と一致する。(b), (c), および (d) の結果は、柔らかい芯を持つポテンシャルほど音波のモードを保持しやすいことと関係しており、その詳細については 6.3.3 項で述べる。

Table 6.1 Parameters used in the present MD simulations for the soft-sphere fluids. L is the side length of the cubic simulation cell. The number density is kept constant as $\rho\sigma^3 = 0.8$, which leads to $L = 5^{4/3}\sigma$. The last column denotes the numerical errors Δ relative to the total internal energy U of the system during each MD run over 70000 time-steps (see Appendix D). The system size $N = 500$ throughout the present MD simulation. r_c is the potential cut-off length.

n	Γ	$k_B T/\epsilon$	r_c	$\frac{\Delta}{\beta U} (\%)$
4	5.54	0.07576	$L/2$	0.008
6	2.18	0.1347	$L/2$	0.003
9	1.33	0.2176	4σ	0.06
12	1.15	0.2342	3σ	0.04

6.3.2 自己拡散のソフトネス依存性

Fig. 6.1 に、凝固点近傍におけるソフト球モデルの還元平均 2 乗変位 $R_2^*(t) = l^{-2}R_2(t)$ の還元時間 t^* 依存性を示す。図から明らかのように、どの n についても、 $t^* \ll 1$ から Einstein 極限に到達している。しかも、 $t^* \gtrsim 1$ では、異なる n に対する $R_2^*(t)$ がほぼ同一直線上にのっている。このため、 $R_2^*(t)$ の傾きから求めた還元自己拡散係数 $D^* = D\tau l^{-2}$ は n に依らず、ほぼ一定の値をとる (Table 6.3)。この結果は、液体アルゴンや液体アルカリ金属の実験値 (コンピュータシミュレーションを含む) と定量的に一致している。例えば、凝固点近傍における液体アルゴン [90] と液体セシウム [a] の MD シミュレーションの結果は、それぞれ、 $D^* = 0.037$ と 0.029 であり、また、融点近傍における液体アルカリ金属の実験測定の結果 (Table 6.4) も、 $D^* \sim 0.03$ の値であり [44]、ソフト球モデルの D^* の値と非常に近い。したがって、凝固点近傍における液体の還元自己拡散係数は、2 体ポテンシャルの種類に依らず一定の値を持ち、粒子拡散が平均粒子間距離 l と熱速度 $(m\beta)^{-1}$ によって特徴づけられていると結論できる。

還元平均 2 乗変位と同様に、Fig. 6.2 に示したノンガウアンパラメータ $a(t)$ にも、 n のとり方に依存しない普遍的な振る舞いがみられる。 $a(t)$ のピーク値 a_m と還元ピーク位置 t_m^* は、どちらも n に依存せずほぼ一定の値を持つ。Odagaki と Hiwatari らの提案したトラッピング拡散理論と呼ばれるガラス転移の理論 [93, 94] によると、液体中の粒子拡散は確率的なジャンプ運動としてとらえることができ、ある粒子のジャンプ率 ω_s の確率分布として

$$P(\omega_s) = \begin{cases} \frac{\nu+1}{\omega_0^{\nu+1}} \omega_s^\nu, & (0 \leq \omega_s \leq \omega_0) \\ 0 & (\omega_s > \omega_0) \end{cases}, \quad (6.50)$$

なるものを考えれば、 $\nu > 0$ の領域が通常の液体状態であり、ガラス転移点は $\nu = 0$ で特徴づけられる。また、彼らの理論では、 $a(t)$, a_m , t_m^* がガラス転移点近傍の粒子拡散を特徴づける物理量として非常に重要な役割を持ち、ガラス転移点は $\lim_{t \rightarrow \infty} a(t) \neq 0$ となる状態、あるいは、 a_m と t_m^* の積 ($a_m t_m^*$) の発散する状態としてとらえることができる [94]。Table 6.3 から明らかのように、凝固点近傍におけるソフト球モデルの $a_m t_m^*$ の値は、 n に依らずほぼ一定である。この結果から、液体中の粒子拡散の本質が、トラッピング拡散理論 (式 (6.50)) によって適切にとらえられているものと考えられる。

Fig. 6.3 に示した速度相関関数のスペクトル関数 $Z(\omega)$ は、還元平均 2 乗変位やノンガウ

Table 6.2 Thermodynamic properties of soft-sphere fluids near the freezing point. MC represents the results obtained by the Monte Carlo simulation: After (1) Hoover *et al.* [27,28] and (2) Hansen and Schiff [30].

n	$\frac{PB}{\rho}$	$\frac{C_V}{k_B N}$	$\frac{\beta}{\rho_{XT}}$	$\alpha_P T \times 10^2$	γ	$c_S \cdot (\tau/l)$
present work						
4	108.34	3.27	248.3	1.35	1.01	15.98
6	39.796	3.11	110.9	3.81	1.05	11.08
9	22.815	3.02	74.62	7.43	1.14	9.819
12	19.580	2.96	70.54	9.70	1.22	10.28
MC (1)						
4	108.7	—	210	—	—	—
6	39.6	—	110	—	—	—
9	23.3	—	76.4	—	—	—
12	19.7	—	71.6	—	—	—
MC (2)						
4	108.7	—	156	—	—	—
6	39.8	—	110.1	—	—	—
9	22.9	—	70	—	—	—
12	19.7	—	72.7	—	—	—

シアンパラメータと異なり、 n のとり方によって、その振る舞いが大きく変化する。 $n = 4$ および 6 では、はっきりとしたピークが 2 つあり、一方、 $n = 9$ および 12 では、1 つのピークしか見ることができない。この結果は、この節の最初で触れた凝固点近傍における液化不活性ガスと液体アルカリ金属の $Z(\omega)$ の間にみられる違いとよく対応している。また、 $Z(\omega)$ の主ピークの位置は、 n のとり方に依存せず、おおむね Einstein 振動数の半分の値 ($\Omega_0/2$) に位置している。さらに、Table 6.3 に示した液体状態の還元 Einstein 振動数 $\Omega_0^* = \Omega_0\tau$ は、 n にあまり依存せず一定の値である。これは、結晶固体に対する調和振動モデル

$$(\Omega_0\tau)^2 = \frac{n(n-1)}{3} \Gamma^{n/3} \cdot \frac{C_n}{(dl)^{n+2}}, \quad (6.51)$$

から得られた Ω_0^* が大きな n ほど減少することと非常に対照的である (Table 6.5 を参照)。ここで、 C_n は結晶構造と n の値に依存した定数であり、 d は最近接距離である。

Table 6.3 Reduced diffusion constant D^* and Einstein frequency $\tau\Omega_0$ for the soft-sphere fluids near each freezing point. Values of the diffusion constant calculated from the mean-square-displacement are shown in the second column and those from the velocity autocorrelation function are in the third column.

n	$D \cdot (\tau/l^2) \times 10^2$	$\tau\Omega_0$	$a_m t_m/\tau$
4	3.15	3.62	0.126
6	3.27	3.84	0.136
9	3.55	3.90	0.136
12	3.10	3.14	0.135

Table 6.4 Observed diffusion constants D at the melting point for the liquid alkali metals are listed in the second column [44]. The third column represents the reduced diffusion constants (see text).

element	$D(10^{-5}\text{cm}^2/\text{s})$	$D \cdot (\tau/l^2) \times 10^2$
Li	5.99	2.88
Na	4.23	3.34
K	3.72	3.25
Rb	2.70	3.38
Cs	2.16	3.19

Table 6.5 The reduced Einstein frequency $\tau\Omega_0$ for the face-centered-cubic (FCC) and body-centered-cubic (BCC) crystalline solids [42] of the inverse power potential at the freezing point.

n	FCC	BCC
4	16.83	16.87
6	15.54	15.65
9	13.90	14.19
12	13.57	14.15

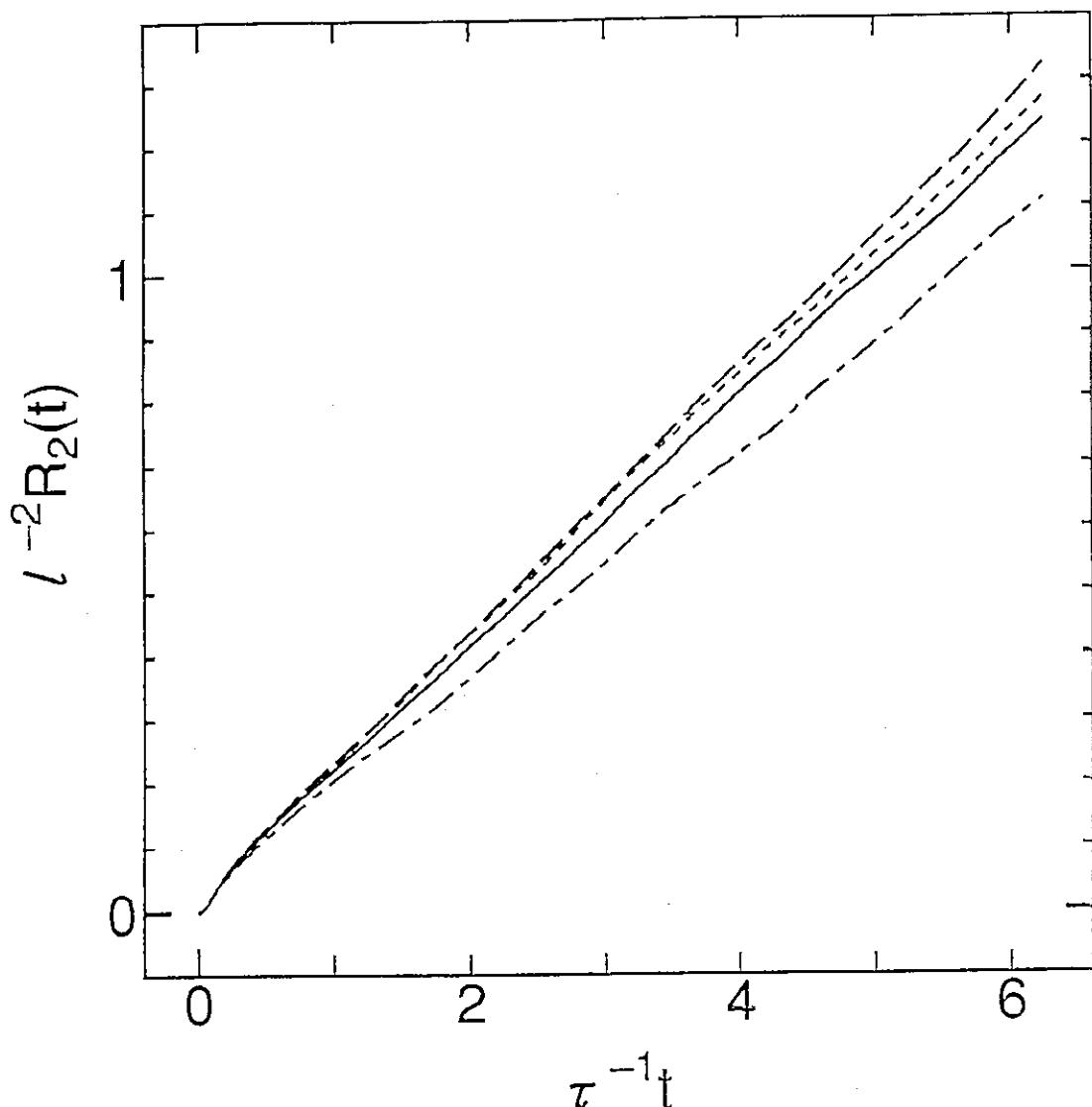


Fig. 6.1 The mean-square-displacement $R_2(t)$ for the soft-sphere fluids at each freezing point. Numbers attached with curves denote the value of the softness parameter n .

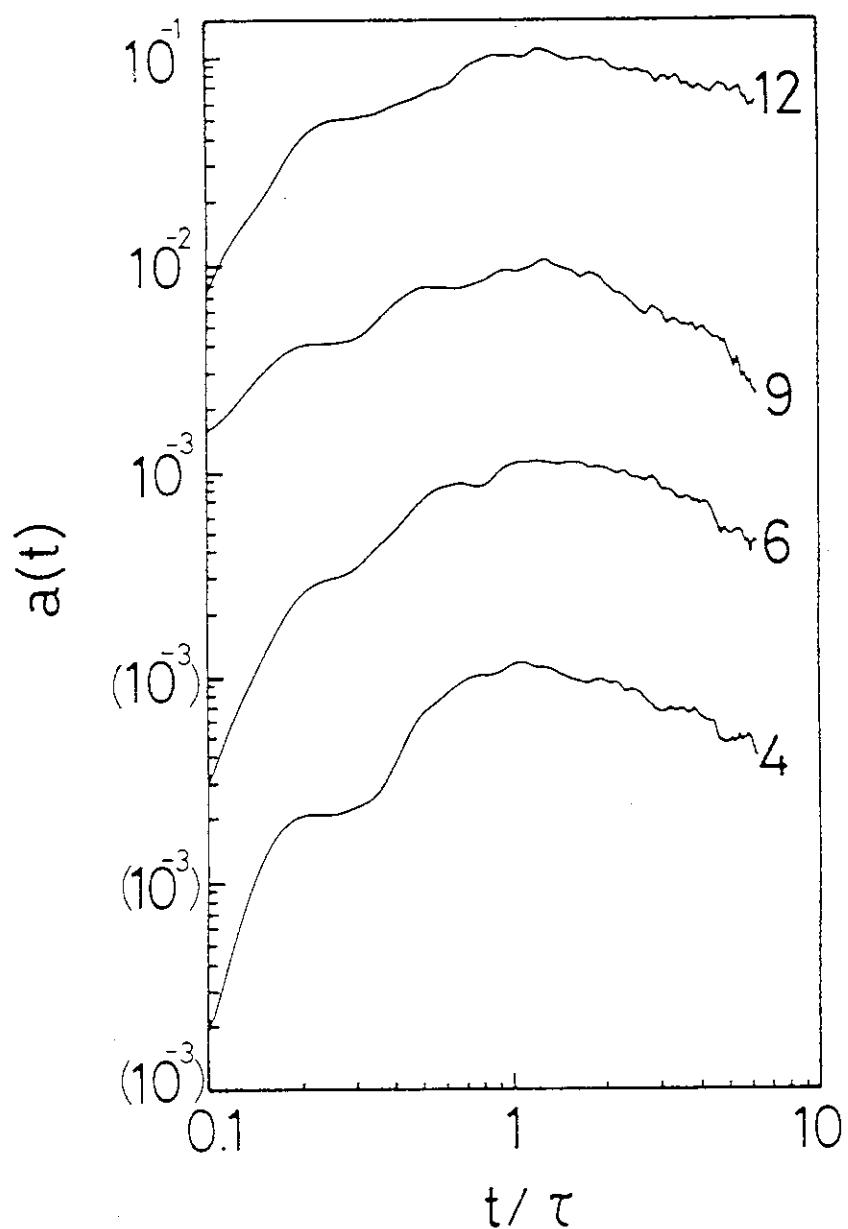


Fig. 6.2 The non-Gaussian parameter $a(t)$ for the soft-sphere fluids at each freezing point. Numbers attached with curves denote the value of the softness parameter n .

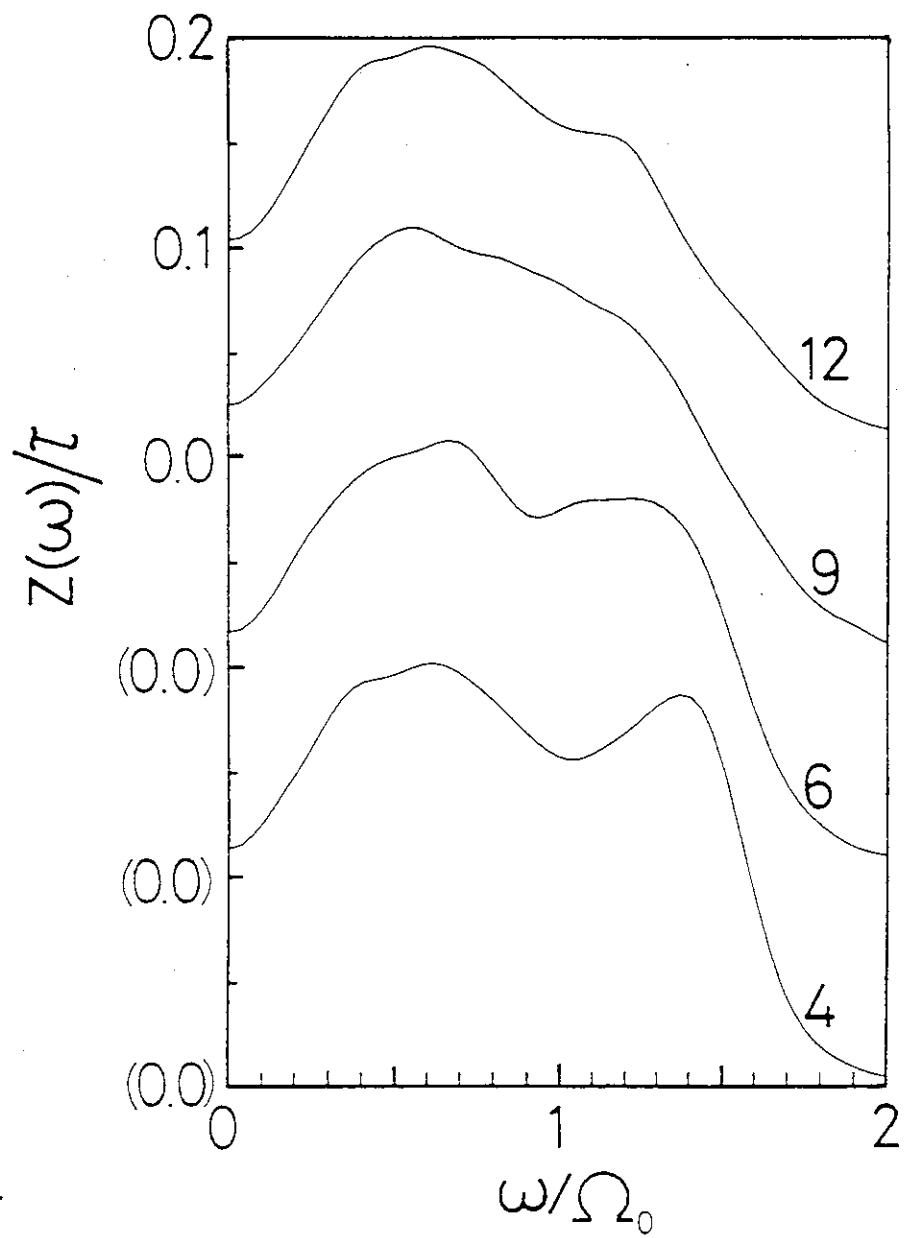


Fig. 6.3 The spectrum function of the velocity autocorrelation function $Z(\omega)$ for the soft-sphere fluids at each freezing point. Numbers attached with curves denote the value of the softness parameter n .

6.3.3 動的構造因子のソフトネス依存性

動的構造因子の計算は、周期境界条件と整合性を持った波数ベクトル

$$\mathbf{k} = \begin{cases} ke_x \\ ke_y \\ ke_z \end{cases}, \quad (6.52)$$

$$k = \frac{2\pi}{L}q, \quad (q = 1, 2, \dots, 10, L = 5\sqrt[3]{4l}), \quad (6.53)$$

について行った。ここで、 e_x, e_y, e_z はそれぞれ x -、 y -、 z -方向の単位ベクトルである。また、等しい大きさの波数ベクトルに対する結果を平均し、フィルター幅 ω_r のガウス型フィルター

$$f(\omega, \omega_r) = \frac{2}{\omega_r} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\omega}{\omega_r} \right)^2 \right], \quad (6.54)$$

を使って、得られた $S(k, \omega)$ に含まれるノイズを平滑化した [73]。 ω_r の値は、 $\omega_r \approx 0.8 \sim 5$ 程度であり、平滑化された $S(k, \omega)$ が、厳密な 2 次の周波数モーメント

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 S(k, \omega) d\omega = k^2 (m\beta)^{-1}. \quad (6.55)$$

を正しく再現するように注意して決定した [a]。

Fig. 6.4 および 6.5 に示した $S(k, \omega)$ の結果から、次の特徴を見いだすことができる。

- (a) 小さな波数 ($kl \lesssim 1$) において、大きな n ($n = 9, 12$) ほど $\omega = 0$ のピーク（中心ピーク）が鋭く現れ、逆に、小さな n ($n = 4, 6$) ほど $\omega \neq 0$ のピーク（音波ピーク）がはっきりと現れる。
- (b) 小さな n ($n = 4, 6$) の音波ピークが大きな波数でも ($kl \lesssim 5$) はっきりと現れるのにに対して、大きな n ($n = 9, 12$) の音波ピークは波数の増加とともに急激に減衰する。

これらソフト球モデルの $S(k, \omega)$ は、大きな n に液化不活性ガスをあてはめ、小さな n に液体アルカリ金属をあてはめてみると、それぞれの $S(k, \omega)$ の間にみられる違いとよく対応している。以下、このような違いの現れる原因を考察する。

非常に小さな波数領域 ($kl \ll 1$) では、液体の動的性質の流体力学による取り扱いが許される。流体力学から得られる動的構造因子は、

$$\frac{S(k, \omega)}{S(k)} = S_R(k, \omega) + S_B^+(k, \omega) + S_B^-(k, \omega) + S_A^+(k, \omega) + S_A^-(k, \omega), \quad (6.56)$$

によって与えられる [95]。ここで、 $S_R(k, \omega)$, $S_B^\pm(k, \omega)$, および $S_A^\pm(k, \omega)$ は、それぞれ、流体力学的協調モードの Rayleigh 要素、Brillouin 要素、反 Stokes 要素を表す [95]。各要素は、熱拡散率 D_T 、音波の減衰係数 Λ 、そして断熱音速 c_s を使って、次のように書き表される [95] :

$$S_R(k, \omega) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \frac{2D_T k^2}{\omega^2 + (D_T k^2)^2}, \quad (6.57)$$

$$S_B^\pm(k, \omega) = \frac{1}{2\pi\gamma} \left(\frac{\Lambda k^2}{(\omega \pm c_s k)^2 + (\Lambda k^2)^2} \right), \quad (6.58)$$

$$S_A^\pm(k, \omega) = \frac{k \{ \Lambda + (\gamma - 1) D_T \}}{\gamma c_s} \left(\frac{c_s k \pm \omega}{(\omega \pm c_s k)^2 + (\Lambda k^2)^2} \right) \quad (6.59)$$

Rayleigh 要素と Brillouin 要素は、それぞれ、 $S(k, \omega)$ の中心ピークと音波ピークに対応する。式(6.57)および(6.58)の定義から明らかのように、

$$I_R = \int_{-\infty}^{\infty} S_R(k, \omega) d\omega, \quad (6.60)$$

$$I_B = \int_{-\infty}^{\infty} S_B^+(k, \omega) d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} S_B^-(k, \omega) d\omega, \quad (6.61)$$

によって定義される Rayleigh 要素の積分強度 I_R と Brillouin 要素の積分強度 I_B は、比熱比 γ と

$$\frac{I_R}{2I_B} = \gamma - 1, \quad (6.62)$$

なる関係を持っている [1, 95]。したがって、流体力学の成り立つ波数領域 ($kl \ll 1$) では、 γ が 1 に近いほど、はっきりとした音波ピークが $S(k, \omega)$ に現れる。

MD シミュレーションによって達成できる最小の波数は、高々 $kl \simeq 0.1 \sim 1$ 程度（今回のシミュレーションでは $kl = 0.7916$ ）であり、式(6.56)で与えられる $S(k, \omega)$ が妥当であるという保証はない。Schoen らは、Lennard-Jones ポテンシャルを使って、凝固点近傍における液体アルゴンの密度相関関数 $F(k, t)$ を求め、式(6.56)のフーリエ逆変換から得られる流体力学に基づく $F(k, t)$ との関係を調べた [91]。彼らは、 D_T, Λ, c_s を波数依存のパラメータとして取り扱うことにより、MD シミュレーションの結果が流体力学に基づく $F(k, t)$ によって非常によく再現されることを示した。さらに、得られたパラメータ (D_T, Λ, c_s) を $k \rightarrow 0$ へ外挿すると、実験測定から得られた値とほぼ一致することも示された。また、液体セシウムについても、同様の結果が示されており [a]、式(6.56)で与えられる $S(k, \omega)$ を使って、 $kl \simeq 0.1 \sim 1$ の波数領域における $S(k, \omega)$ の中心ピークと音波ピークの強弱を議論してもよいものと考えられる。Table 6.2 に示したように、 $n = 4$ および 6 のソフト球モデルに対する γ の値は 1 に極めて近く、このため、小さな波数領域において、 $n = 4$ および 6 の $S(k, \omega)$ の音波ピークが顕著に現れたものと考えられる。また、液体アルゴンと液体セシウムの γ の値は、それぞれ 1.86 と 1.102 であり、両者の音波ピークの強弱が γ の大小、つまり 2 体ポテンシャルのソフトネス (n) の大小によって生じているものと解釈できる。

次に、Lovesey の提案した $S(k, \omega)$ に対するモデルを使って、 $S(k, \omega)$ の音波ピークが保持される波数領域について考える [71, 96]。Lovesey の $S(k, \omega)$ に対するモデルは、

$$\frac{S(k, \omega)}{S(k)} = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_l(k) \omega_0^2 [\omega_{1l}^2 - \omega_0^2]}{[\omega \tau_l(k) (\omega^2 - \omega_{1l}^2)]^2 + [\omega^2 - \omega_0^2]^2}, \quad (6.63)$$

$$\omega_0^2 = \frac{k^2}{m\beta S(k)}, \quad (6.64)$$

$$\omega_{1l}^2 = 3\omega_0^2 + \frac{\rho}{m} \int g(r) (1 - \cos kz) \frac{\partial^2 u(r)}{\partial z^2} dr, \quad (6.65)$$

$$\tau_l^{-1}(k) = 2 \left(\frac{\omega_{1l}^2 - \omega_0^2}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (6.66)$$

によって与えられる。これは、 $S(k, \omega)$ の連分数表現 [1, 71, 95]

$$\frac{S(k, \omega)}{S(k)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0+} \frac{1}{\pi} \Re \left[-iz + \omega_0^2 \left[-iz + \tilde{N}(k, z) \right]^{-1} \right]^{-1}, \quad (z = \omega + i\epsilon) \quad (6.67)$$

$$\tilde{N}(k, z) = \int_0^{\infty} \exp(ikt) N(k, t) dt, \quad (6.68)$$

に対して、指數関数的に減少するメモリー関数 $N(k, t)$

$$N(k, t) = (\omega_{1l}^2 - \omega_0^2) \exp[-t\tau_l(k)^{-1}], \quad (6.69)$$

を考え、大きな波数において $S(k, 0)$ の値が理想気体の値

$$S(k, 0) = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi k^2}}, \quad (\text{for ideal gas}) \quad (6.70)$$

をとるよう、緩和時間 $\tau_l(k)$ を設定した結果である。式 (6.63), (6.64), (6.65), および (6.66) から、 $\omega \neq 0$ に $S(k, \omega)$ のピークが現れる条件は、

$$\frac{3\omega_0^2}{\omega_{1l}^2} > 1, \quad (6.71)$$

によって与えらる [71]。ソフト球モデルに対する式 (6.71) の左辺の計算結果を Fig. 6.6 に示す。図から明らかなように、 $n = 4$ および 6 のソフト球モデルは、 $n = 9$ や 12 よりも広範囲の波数領域 ($kl \lesssim 5$) において、式 (6.71) の条件を満足しており、小さな n の $S(k, \omega)$ の音波ピークが、広範な波数において安定に保持されることよく対応している。

最後に、 $S(k, \omega)$ の音波ピークの位置から得られる音速 $c_s(k)$ について考察する。式 (6.63) から明らかなように、 $S(k, \omega)$ の音波ピークは、液体中の協調モードが 2 つの特徴的な周波数、すなわち、 ω_0 と ω_{1l} において共鳴することによって発生している [1, 95]。これら 2 つの周波数のうちで、 ω_0 は、理想気体 ($u(r) = 0$) でも定義することができる：

$$\omega_0 \rightarrow k(m\beta)^{-1/2}, \quad (\text{for ideal gas}) \quad (6.72)$$

一方、 ω_1 は、液体の弾性的な性質によって保持される協調モードであり、理想気体に対して値 0 をとる。そこで、 ω_0 および ω_{1l} の周波数を持つ協調モードの“音速”を、それぞれ、

$$c_0(k) = \sqrt{\frac{\gamma}{S(k)}}, \quad (6.73)$$

$$c_\infty(k) = \frac{\omega_{1l}}{k}. \quad (6.74)$$

と定義する [95]。Fig. 6.7 に、 $c_0(k)$ および $c_\infty(k)$ と式 (6.56) に $S(k, \omega)$ をフィッティングして求めた音波ピークの音速 $c_s(k)$ の関係を示した。図から明らかなように、 $n = 4$ および 6 の音速は、 k の増加とともに、急激に $c_\infty(k)$ へ近づき、 $n = 9$ および 12 の場合と対照的である。また、液体セシウムの実験測定からも、 $n = 4$ や 6 の場合と同様の結果が得られている [97]。 $n = 4$ および 6 のソフト球モデル (Table 6.1 参照) や液体アルカリ金属は非常に小さな圧縮率、すなわち大きな弾性率の値を持つ。このために、 $n = 4$ および 6 のソフト球モデルや液体セシウムの音波に弾性的な側面が強調され、 $c_s(k) \rightarrow c_\infty(k)$ となったものと考えられる。

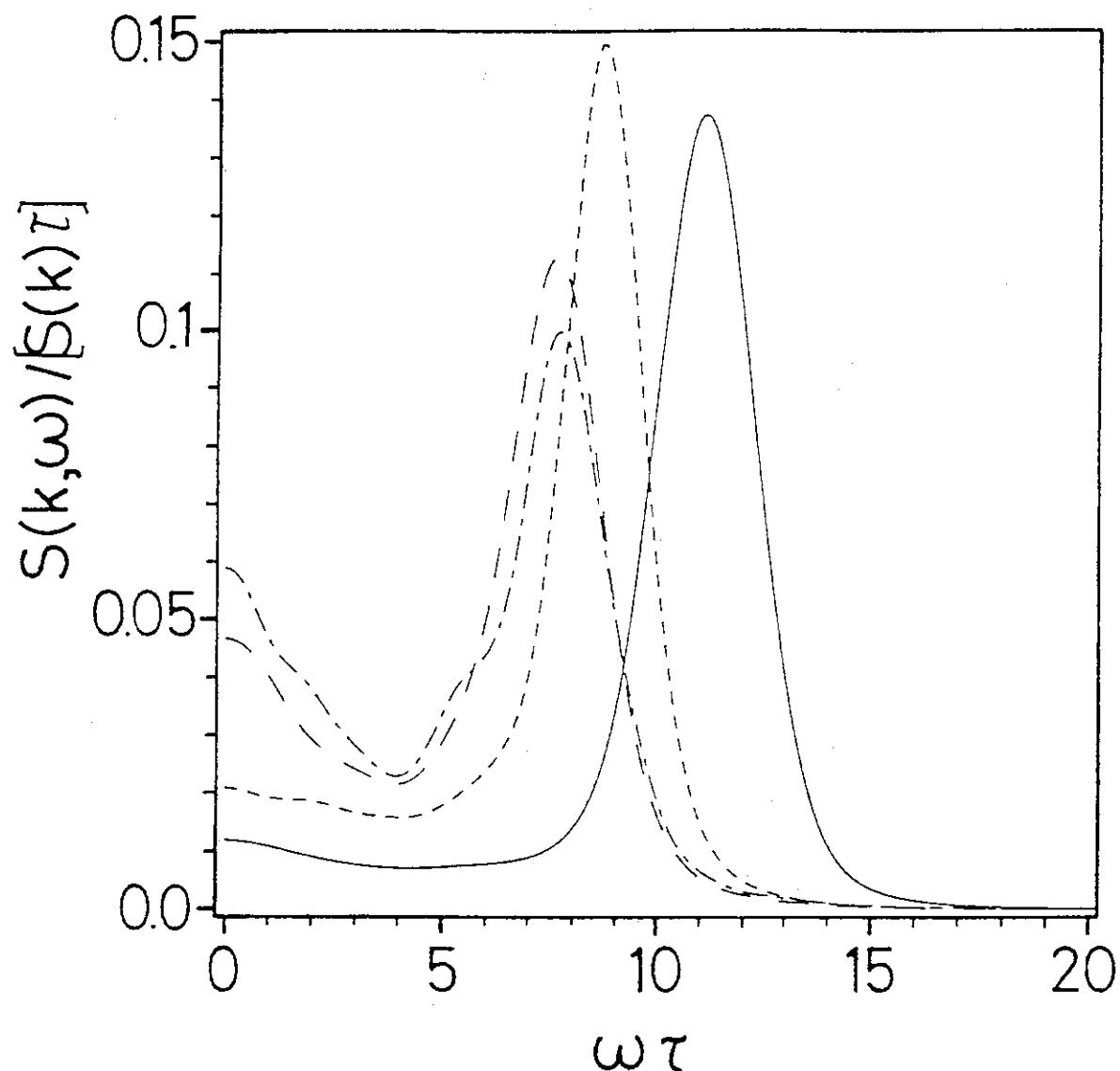


Fig. 6.4 The dynamic structure factor for the soft-sphere fluids at each freezing point. The wavenumber is $kl = 0.7916$. Solid, dotted, dashed, and dash-dotted curves show the results for $n = 4, 6, 9$, and 12 , respectively.

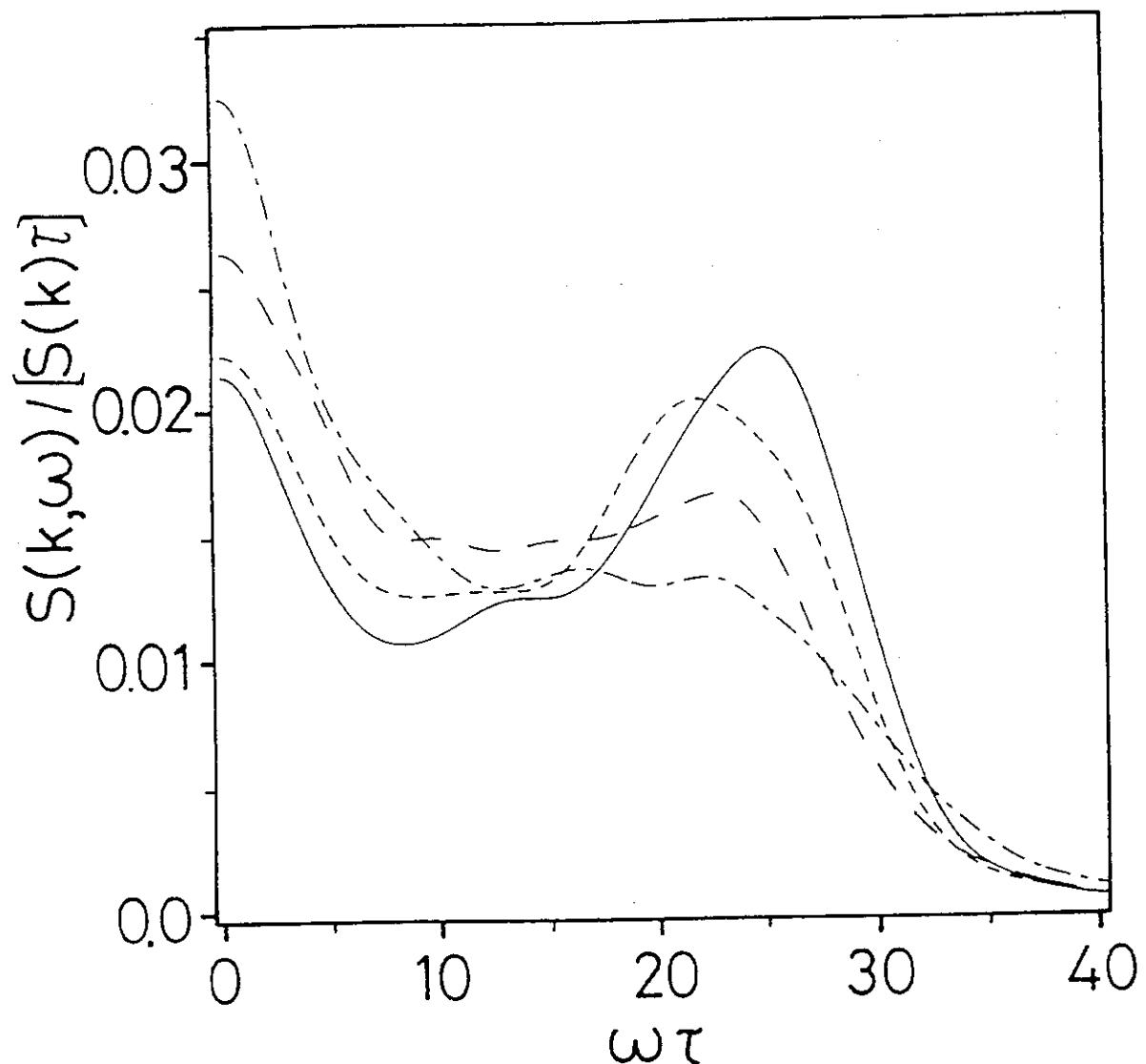


Fig. 6.5 The dynamic structure factor for the soft-sphere fluids at each freezing point. The wavenumber is $kl = 3.958$. Solid, dotted, dashed, and dash-dotted curves show the results for $n = 4, 6, 9$, and 12 , respectively.

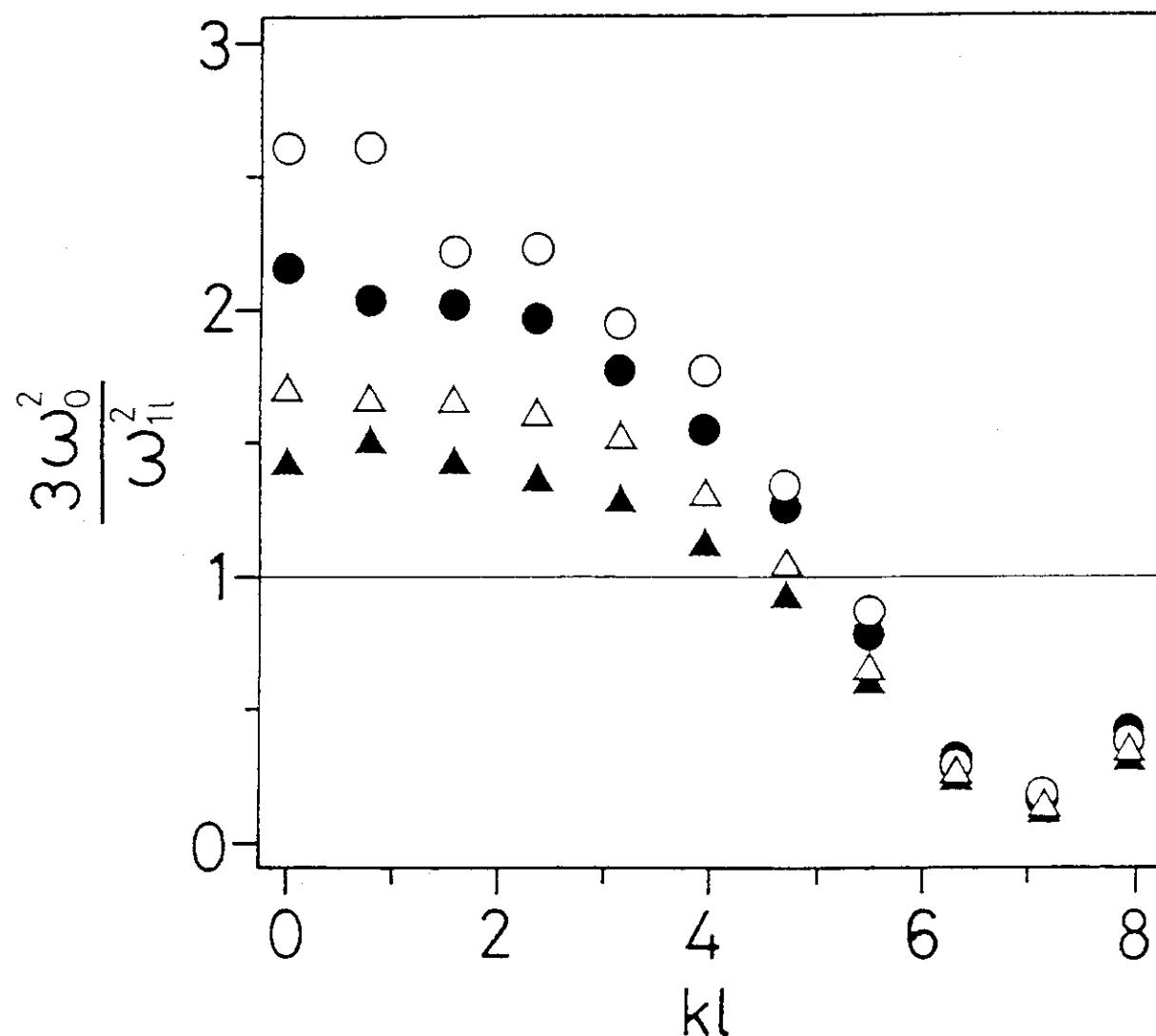


Fig. 6.6 The criterion for propagating sound waves given by Eq.(6.71) as function of the wave number k . \circ denotes $n = 4$, \bullet $n = 6$, \triangle $n = 9$, and \blacktriangle $n = 12$.

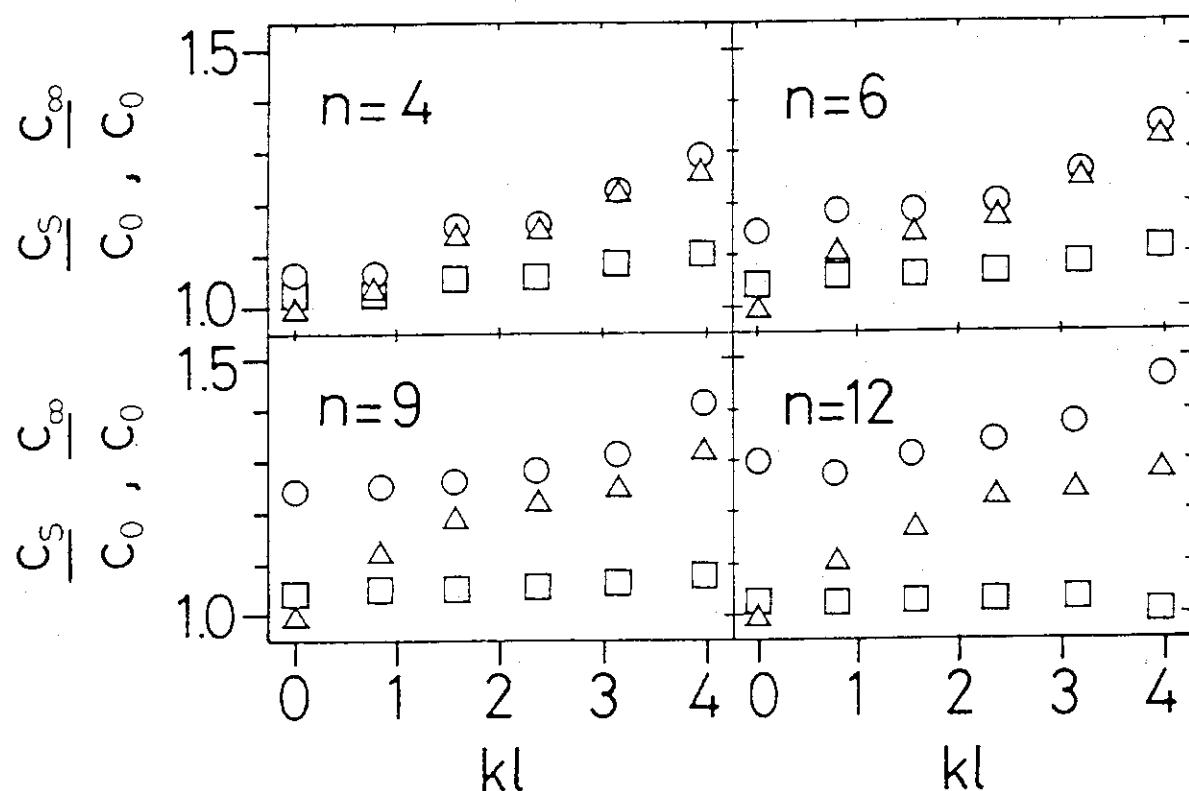


Fig. 6.7 The ratio of sound velocities as functions of the wave number k ; \circ denotes $c_\infty(k)/c_0(k)$, Δ $c_s(k)/c_0(k)$, and \square $c_s(k)/c_0(k)$ obtained using the approximation given by Eq. (6.63).

6.4 過冷却状態におけるソフト球モデルの自己拡散

ガラス転移点近傍の過冷却液体では、さまざまな時間依存相関関数の緩和時間が急激に長くなり、このような緩和時間の臨界的な振る舞いによってガラス転移現象が特徴づけられる。ここでは、 $n = 12$ のソフト球モデルに対する MD シミュレーションから、自己密度相関関数 $F_s(k, t)$ を計算し、その緩和時間の温度および波数依存性から過冷却状態における自己拡散の異常性を考察する。

6.4.1 分子動力学シミュレーション

$n = 12$ のソフト球モデルの凝固点およびガラス転移点の結合定数 Γ の値は、コンピュータシミュレーションから求められており、それぞれ、 $\Gamma_f = 1.15$, $\Gamma_g = 1.56$ である。そこで、この Γ_f と Γ_g をカバーする 13 の Γ について、粒子数 $N = 4000$ の体系の MD シミュレーションを行った [39]。この際、第 6.2 節で述べた乱数による等温 MD 法を使って体系の温度を調節し、運動方程式の数値積分に用いた時間メッシュ h は、すべての Γ について、 $h = 0.0057735\tau$ ととった。

Table 6.6 に、MD シミュレーションから得られた状態方程式 $P\beta/\rho$ と還元自己拡散係数

$$D^* = D\tau l^{-2}\Gamma^{-1/3}, \quad (6.75)$$

の値をまとめた。ここで、 D^* の定義が、第 6.3 節で用いられたもの ($D^* = D\tau l^{-2}$) と異なることに注意する（長さの単位 l および時間の単位 τ は、それぞれ、式 (6.39) および (6.40) によって定義される）。Fig. 6.8 に示したように、温度低下にともなう還元自己拡散係数の減少は、

$$D^* \propto (\Gamma_g - \Gamma)^\nu, \quad (\nu \approx 2) \quad (6.76)$$

によってよく再現することができ、ガラス転移点において $D = 0$ となること、すなわち、粒子拡散が消失することが予想される。

6.4.2 自己密度相関関数の緩和時間

自己密度相関関数 $F_s(k, t)$ は、MD シミュレーションに用いた周期境界条件と整合性のある波数ベクトル

$$k^* = k\sigma = \frac{2\pi\sigma}{L}|\mathbf{n}| = 0.4183|\mathbf{n}|, \quad (|\mathbf{n}| = 1, 6, 10, 20, 40) \quad (6.77)$$

について求めた。ここで、 $L = (N/\rho)^{1/3}$ は、シミュレーションセルの 1 辺の長さであり、波数ベクトルの方向は、 $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ によって与えられる (n_x, n_y, n_z は整数である)。

$k^* = 4.18$ および 8.36 に対する $F_s(k, t)$ の計算結果を、それぞれ、Fig. 6.9 および 6.10 に示す。図から明らかなように、 $\Gamma \leq 1.2$ に対する $F_s(k, t)$ は、指數関数的に減衰しており (Fig. 6.9 および 6.10 中の破線)，ノンガウシアンパラメータ $a(t)$ をゼロとして得られる $F_s(k, t)$ の近似表現 (式 (6.18)) によって非常によく再現される。

一方、 $\Gamma > 1.2$ の過冷却領域では、シミュレーションによって再現された物理的時間 ($\sim 10\tau$) 内に、 $F_s(k, t)$ が減衰しきらず、しかも、その緩和のようすは、

$$F_s(k, t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{t_0} \right)^\alpha \right], \quad (0 < \alpha \leq 1) \quad (6.78)$$

Table 6.6 Isothermal molecular dynamics simulations for the 12-th inverse power potential with N (number of atoms)=4000, $\rho\sigma^3 = 1.18$, and the time increment $h = 5.7735 \times 10^{-3}\tau$. $T^* = k_B T / \epsilon$ is the reduced temperature, $\Gamma = \rho^* T^{*-1/4}$ the coupling constant, $P\beta/\rho$ the equation-of-state, and $D^* = D\tau l^{-2}\Gamma^{-1/3}$ the reduced diffusion constant. Note the different definition of D^* compared with that used in Section 6.3.

No.	T^*	Γ	$P\beta/\rho$	$D^* \times 10^2$
1	4.7333	0.80	8.414	6.18
2	1.9387	1.00	13.770	3.24
3	0.9349	1.20	21.940	1.24
4	0.6788	1.30	27.357	0.59
5	0.5837	1.35	30.477	0.35
6	0.5046	1.40	34.105	0.25
7	0.4385	1.45	37.941	0.15
8	0.3829	1.50	42.499	
9	0.3358	1.55	47.448	
10	0.2958	1.60	52.753	
11	0.2615	1.65	58.739	
12	0.2321	1.70	65.220	
13	0.2067	1.75	72.448	

なる“引き伸ばされた”指數関数的な緩和関数 [98] によって非常によく再現される (Fig. 6.9 および 6.10 の中の点線). Fig. 6.11 に, MD シミュレーションから得られた $F_s(k, t)$ を式 (6.78) にフィッティングすることによって求めた α の値を示す. $\Gamma \leq 1.2$ では, ほぼ $\alpha \approx 1$ であり, $F_s(k, t)$ が指數関数的な緩和を示すことと対応している. $1.2 < \Gamma \leq \Gamma_g$ の過冷却領域では, Γ の増加とともに α が減少し, $\Gamma = \Gamma_g$ において極小値 $\alpha \sim 0.5$ をとる. また, $\Gamma > \Gamma_g$ では, Γ の増加とともに, α の増加が見られる. このような α の振る舞いは, マイクロエマルジョンに対する光散乱の実験測定からも観測されている [99].

式 (6.78) で与えられる緩和関数の緩和時間,

$$\langle T \rangle = \int_0^\infty \exp \left[- \left(\frac{t}{t_0} \right)^\alpha \right] dt = \frac{1}{\alpha} G \left(\frac{1}{\alpha} \right) t_0, \quad (6.79)$$

なる平均の相関時間 $\langle T \rangle$ によって特徴づけよう [99]. ここで, $G(x)$ はガンマ関数である. Fig. 6.12 に, $\langle T \rangle$ と $\Gamma_g - \Gamma$ の関係を示す. 図から明らかのように, $\langle T \rangle$ は, すべての k^* について, Γ が Γ_g に近づくにつれて急激に大きくなり,

$$\langle T \rangle \propto (\Gamma_g - \Gamma)^{-\theta}, \quad (6.80)$$

なる臨界的な振る舞いをすることがわかる. 指数 θ は, 小さな k^* ほど大きく, $2 \lesssim \theta \lesssim 5$ の範囲に分布している.

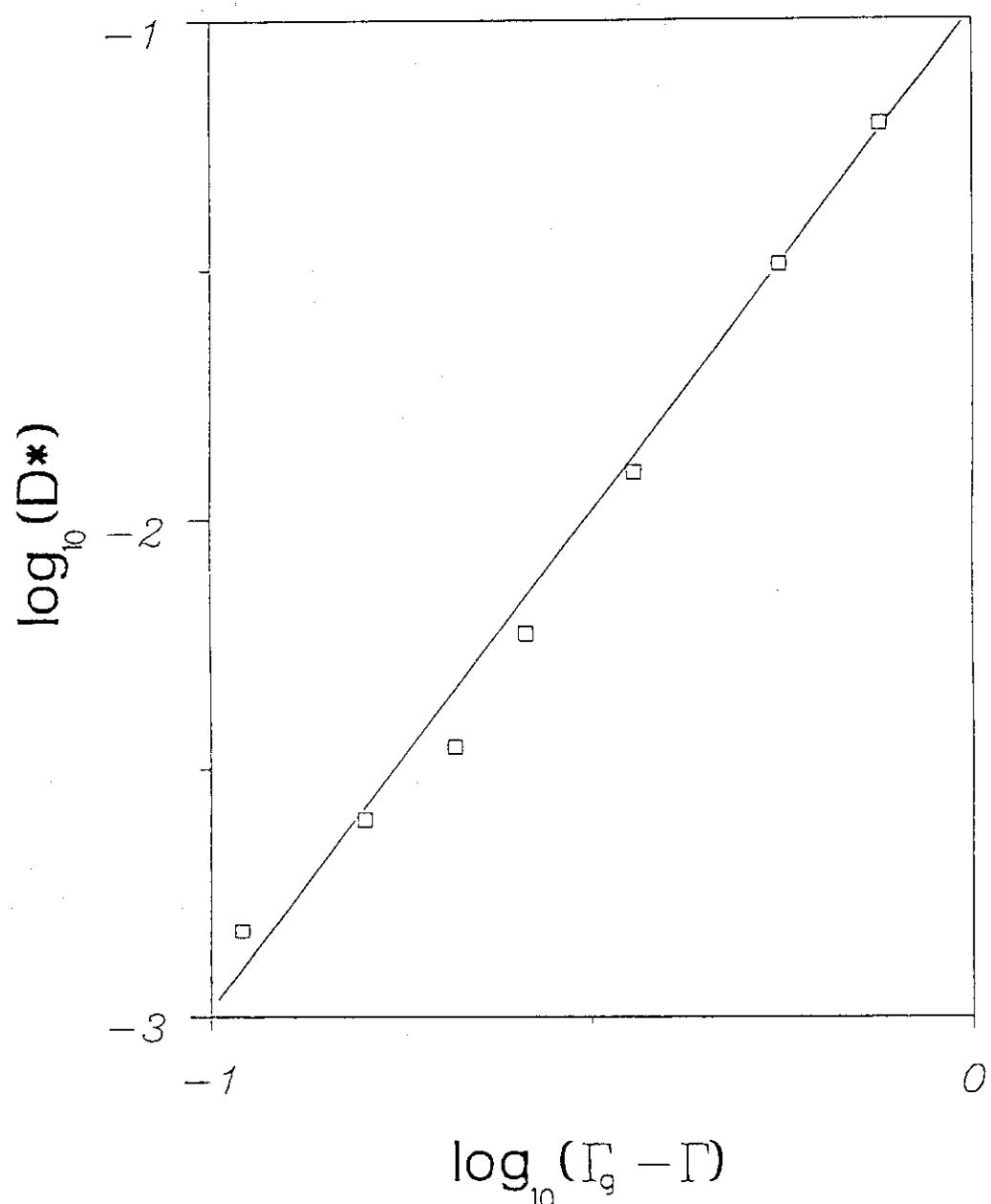


Fig. 6.8 The reduced self diffusion constant D^* vs $\Gamma_g - \Gamma$.

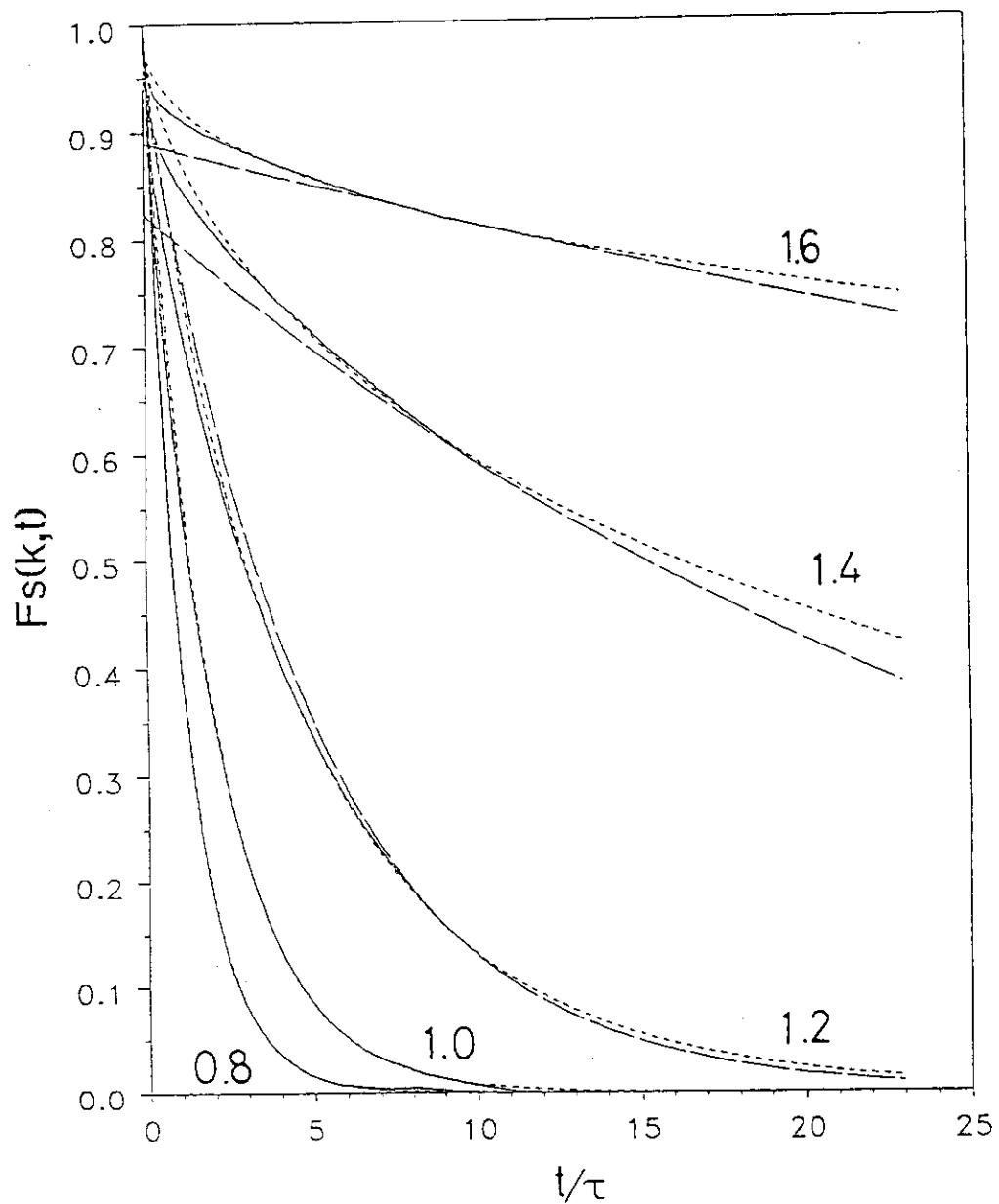


Fig. 6.9 The self part of the density correlation function $F_s(k, t)$ for $k^* = 4.18$. Full curves are the present results, dashed curves represent exponential extrapolations, and dotted curves represent nonexponential decay function. Numbers attached with the curves denote the values of the coupling constant Γ .

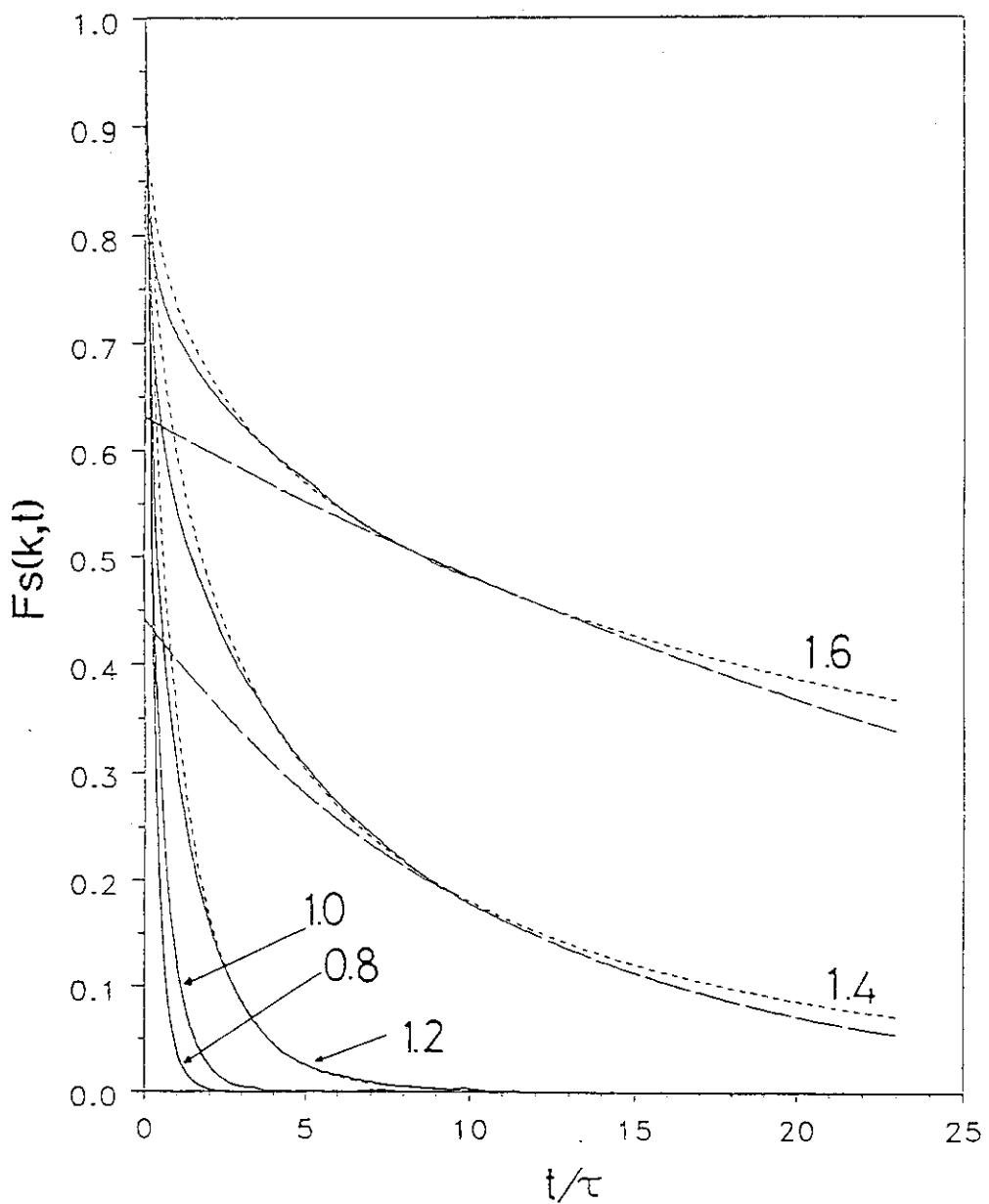


Fig. 6.10 The self part of the density correlation function $F_s(k, t)$ for $k^* = 8.36$. Full curves are the present results, dashed curves represent exponential extrapolations, and dotted curves represent nonexponential decay function. Numbers attached with the curves denote the values of the coupling constant Γ .

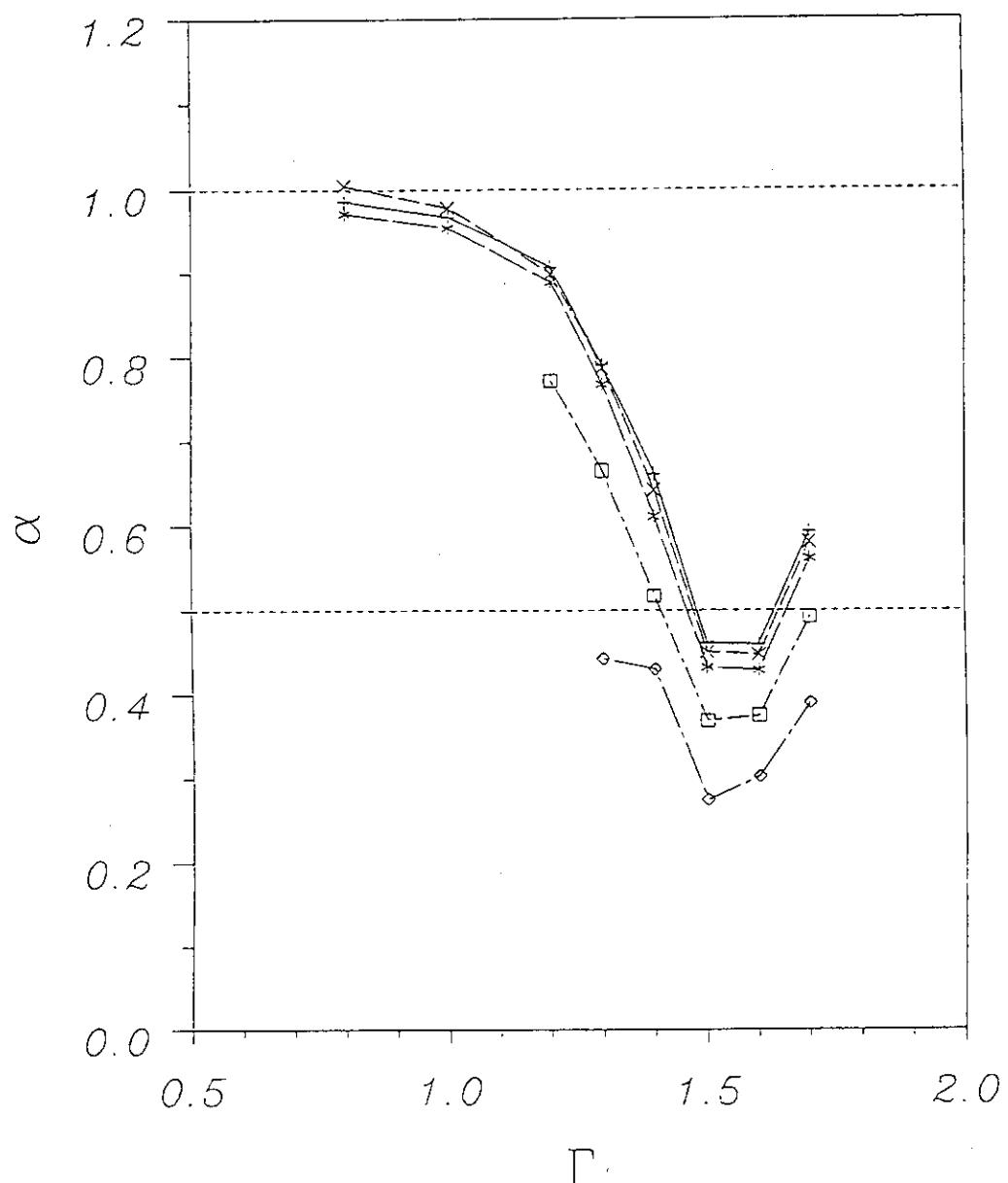


Fig. 6.11 The nonexponential decay parameter α vs the coupling constant Γ for $k^* = 0.418$ (+), 2.51 (x), 4.18 (*), 8.36 (\square), and 16.72 (\diamond).

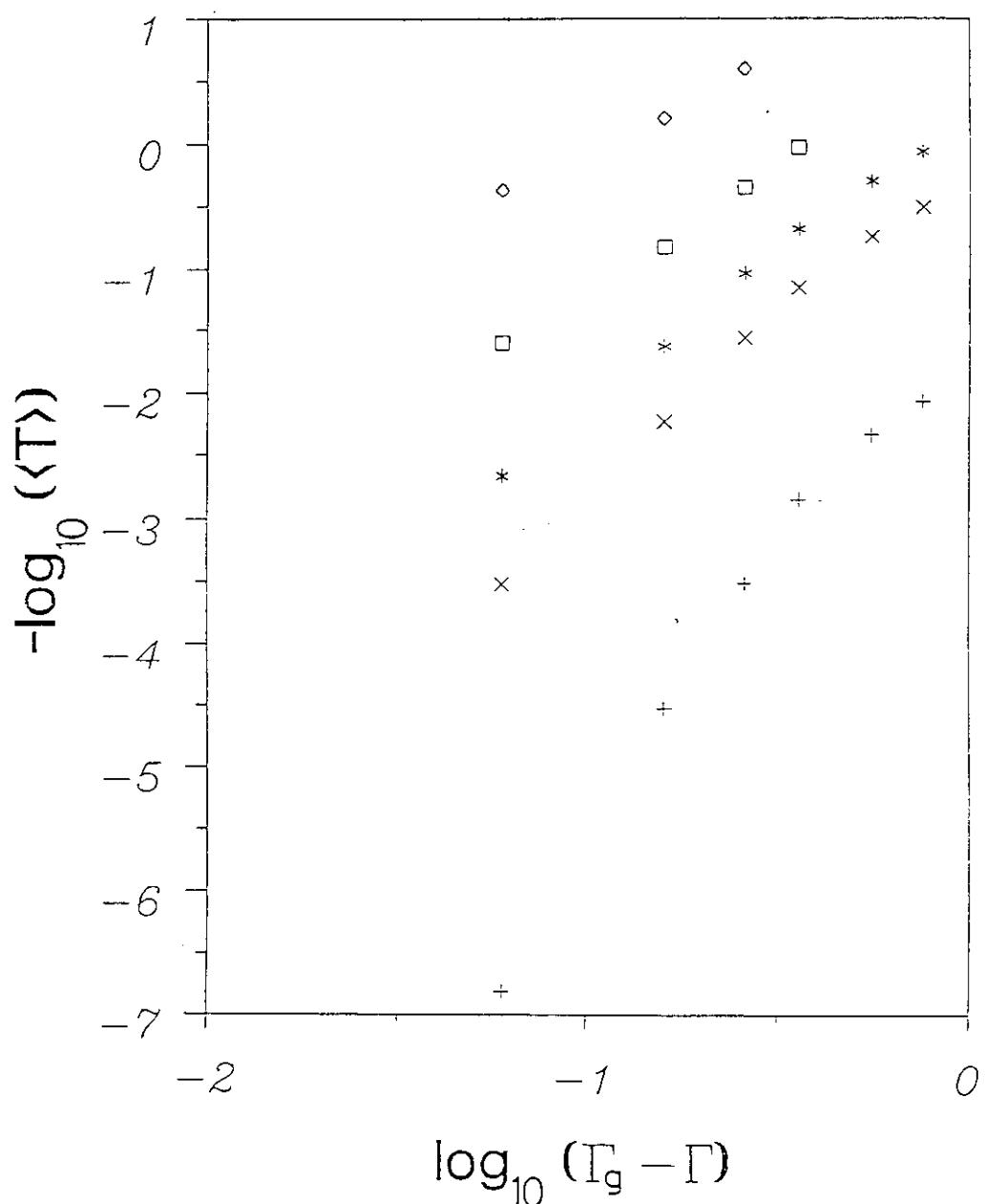


Fig. 6.12 The inverse of the average correlation time $\langle T \rangle$ for the nonexponential decay function vs $\Gamma_g - \Gamma$ in logarithmic scales. $k^* = 0.418 (+)$, $2.51 (\times)$, $4.18 (*)$, $8.36 (\square)$, and $16.72 (\diamond)$.

7. 結論と今後の課題

本論文では、まず第2章で、液体や過冷却液体の構造を表す2体分布関数が古典統計力学を使ってどのように表現されるかをまとめ、積分方程式に対する近似がブリッジ関数に現れることを述べた。さらに、従来提案された積分方程式の近似法についてまとめ、これらの近似を使って凝固点近傍のソフト球モデルの2体分布関数を計算し、コンピュータシミュレーションから得られた結果との比較から各近似の信頼性を評価した。この結果、熱力学的自己無撞着近似の1つであるRY近似から得られた結果が、厳密な2体分布関数に最も近いことを示した。

第3章では、RY近似の積分方程式を使って、過冷却状態のソフト球モデルの2体分布関数と熱力学的性質を求めた。過冷却液体に対するRY近似の結果は、熱力学的性質について、コンピュータシミュレーションから求められたとよい一致を示したこの結果にKacボテンシャルを使って引力ボテンシャルの効果を付加して得られた理想3相モデルのエントロピーは、極度の過冷却領域において結晶固体のエントロピーよりも小さくなり、Kauzmannのパラドックス、すなわち、過冷却液体に安定性限界点（温度）が存在することが明らかになった。しかしながら、RY近似の2体分布関数が過冷却領域における2体分布関数の特徴である第2ピークの分裂を示さないことが明らかになり、新たな近似法の必要性を示した。

第4章では、1成分プラズマ系に対して提案されたIHNC近似を参考にして、ソフト球モデルの過冷却領域における2体分布関数を正確に再現するMHNCS近似と名付けた近似法を提案した。MHNCS近似は、ブリッジ関数の近似として、剛体球モデルに対するPY近似のブリッジ関数を近距離部分に用い、最低次の基本ダイアグラムを中・長距離部分に用いる。MHNCS近似の積分方程式をソフト球モデルに適用した結果、過冷却領域において、得られた2体分布関数が第2ピークの分裂を示し、コンピュータシミュレーションの結果とよく一致した。安定な液体に対する2体分布関数が第2ピークの分裂を示さないことから、最低次の基本ダイアグラムによって表される粒子相関が、過冷却液体では顕著であり、このような相関によって過冷却液体およびガラス状態の構造を特徴づけるられることが明らかになった。MHNCS近似の応用として、溶液の相分離に対する安定性を第5章で議論した。2成分ソフト球モデルの直径比およびソフトネスパラメータを変化させて、MHNCS近似の積分方程式を解いた結果、大きな直径比そして小さなソフトネスパラメータを持つ溶液ほど、相分離の傾向が強く、液体アルカリ合金が相分離を起こしやすいという実験事実とよい対応が得られた。

液体理論における積分方程式は、信頼性のある近似法を適応すれば、一様・等方性を満足する過冷却液体の2体分布関数の計算に最適である。さらに、積分方程式の数値解は、MD法やモンテカルロ法によるコンピュータシミュレーションと比べて短い計算時間で求めることができる。つまり、積分方程式による液体の性質の研究は、理論的な観点およびコンピュータを用いた数値計算の立場の両面から極めて重要である。そこで、過冷却ソフト球モデルの構造を非常によく再現できるMHNCS近似を、他のモデルボテンシャルに対して適用し、MHNCS近似の信頼性を検証する必要がある。また、MHNCS近似のブリッジ関数では、最低次の基本ダイアグラムだけが考慮されており、より高次の基本ダイアグラムの振る舞いを調べることも今後の課題として重要である。

第6章では、分子動力学シミュレーションを使って、ソフト球モデルの動的性質を求め、液化不活性ガスや液体アルカリ金属の実験測定の結果と比較した。その結果、液化不活性ガスに対して大きなソフトネスを、そして液体アルカリ金属のに対して小さなソフトネスを対応させることによって、両者の動的構造因子や速度相関関数の間にみられる定性的な違いが表されることが明らかになり、ソフト球モデルの構造や熱物性に見られた液化不活性ガスと液体アルカリ金属との対応関係と同様の結果が得られた。また、凝固点近傍における自己拡散係数を平均粒子間距離と熱速度によってスケールすると、物質によらない普遍的な値を導くことが明らかになった。ノンガウシアンパラメータの振る舞いについても、自己拡散係数の場合と同様に、ソフトネスに依存しないものであることがわかった。さらに、過冷却液体の自己密度拡散係数の緩和の様子が、引き延ばされた指数関数的減衰によって表され、指数関数的減衰からのずれの温度依存性がガラス転移点で極値をとることが明らかになった。自己拡散係数やノンガウシアンパラメータに2体ポテンシャルの斥力部分の“堅さ”に依存しない普遍的な振る舞いが見られたことから、これらの物理量を用いたガラス転移現象の動的なメカニズムの研究が、今後、現実物質のガラス転移現象の系統的な解明に重要な役割を果たすものと考えられる。

MHNCS 近似の積分方程式による2体分布関数の計算や MD 法を用いたコンピュータシミュレーションは、スーパーコンピュータを使った大規模計算が不可欠であり、本論文で述べてきた結果はスーパーコンピュータの性能向上に支えられたものである。MHNCS 近似を例にとれば、従来型のコンピュータを使うと数時間の計算を必要としたのに対して、スーパーコンピュータでは数分で計算が終了する。このようなコンピュータ技術の発達のさらなる進展は、積分方程式の近似法の改良やコンピュータシミュレーションによるガラス転移点近傍の動的異常性の研究に非常に大きな役割を果たすものと期待される。特に、第5章で述べた相分離現象は、非常に長い波長を持つ濃度のゆらぎによって特徴づけられるため、 $10^5 \sim 10^6$ 個程度の粒子数の体系を取り扱わなければならず、コンピュータシミュレーションによる相分離現象の再現には現在のスーパーコンピュータの性能を凌ぐ高速コンピュータの開発が望まれる。一方で、ブリッジ関数の計算に不可欠な基本ダイアグラムの計算には、ダイアグラムの対称性などを取り扱う必要があり、数値計算のみならず、人工知能の分野で用いられている記号処理が今後重要となるものと考えられる。

謝 辞

本論文の執筆に至るまでに、数多くの研究者の方々から貴重な御意見をいただいた。金沢大学・物理学科の樋渡 保秋 教授には、筆者の大学在学中から現在に至るまで、数々の御指導をいただいた。ウィーン工科大学・理論物理学科の G. Kahl 助教授には、筆者の留学を快く受け入れていただいたとともに、コンピュータシミュレーションについて多くの御教示を頂戴した。また、日本原子力研究所・情報システムセンターの方々には、ひとかたならぬお世話になった。これら多くの方々に心から感謝いたします。

第6章の研究を行うにあたり、Österreichische Forschungsfonds (P7618-TEC) の補助を受けた。また、本論文の基礎となる数値計算には、金沢大学・計算機センターの FACOM M-360, 日本原子力研究所・情報システムセンターの FACOM M-380, VP-100, M-780, VP-2600, そして、ウィーン工科大学・情報処理センター (EDV-Zentrum der Technische Universität Wien) の VP-50EX, CDC-860 を利用させていただいた。

参考文献

- [1] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1987).
- [2] 関集三, 日本結晶学会 **14**, 335 (1972).
- [3] 戸田盛和, 松田博嗣, 橋渡保秋, 和達三樹, 液体の構造と性質 (岩波書店, 1976) .
- [4] J. K. Percus, in *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, edited by H. L. Frisch and J. L. Lebowitz, p. II-33 (W. A. Benjamin, New York, 1964).
- [5] T. Morita and K. Hiroike, Prog. Theor. Phys. **25**, 537 (1961).
- [6] G. Stell, in *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, edited by H. L. Frisch and J. L. Lebowitz, p. II-171 (W. A. Benjamin, New York, 1964).
- [7] J. M. van Leeuwen, J. Groeneveld, and J. de Boer, Physica **25**, 792 (1959); T. Morita and K. Hiroike, Prog. Theor. Phys. **23**, 1003 (1960); E. Meeron, J. Math. Phys. **1**, 192 (1960); M. S. Green, J. Chem. Phys. **33**, 1403 (1960); G. S. Rushbrooke, Physica **26**, 259 (1960); L. Verlet, Nuovo Cim. **18**, 77 (1960).
- [8] J. K. Percus and G. J. Yevick, Phys. Rev. **110**, 1 (1958).
- [9] Y. Rosenfeld and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. A **20**, 1208, (1979).
- [10] M. S. Wertheim, Phys. Rev. Lett. **10**, 321 (1963); E. Thiele, J. Chem. Phys. **39**, 474 (1963).
- [11] W. R. Smith and D. Henderson, Mol. Phys. **19**, 411 (1970).
- [12] F. J. Rogers and D. A. Young, Phys. Rev. A **30**, 999 (1984).
- [13] F. Lado, Phys. Lett. **89**, 196 (1982); F. Lado, S. M. Foiles, and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. A **28**, 2374 (1983).
- [14] G. Zerah and J. P. Hansen, J. Chem. Phys. **84**, 2336 (1986).
- [15] L. Verlet and J. J. Weis, Phys. Rev. **45**, 939 (1972); D. Henderson and E. W. Grundke, J. Chem. Phys. **69**, 601 (1975).
- [16] S. Labík and A. Malijevský, Mol. Phys. **67**, 431 (1989).
- [17] N. F. Carnahan and K. E. Starling, J. Chem. Phys. **51**, 635 (1969).
- [18] J. L. Lebowitz, Phys. Rev. **133**, A 895 (1964).

- [19] P. J. Leonard, D. Henderson, and J. A. Barker, Mol. Phys. **21**, 107 (1971).
- [20] E. W. Grundke and D. Henderson, Mol. Phys. **24**, 269 (1972).
- [21] J. P. Hansen and G. Zerah, Phys. Lett. A **108**, 277 (1985).
- [22] B. Bernu, J. P. Hansen, Y. Hiwatari, and G. Pastore, Phys. Rev. A **37**, 4891 (1987).
- [23] J. J. Ullo and S. Yip, Phys. Rev. Lett. **54**, 1509 (1985).
- [24] H. Miyagawa, Y. Hiwatari, B. Bernu, and J. P. Hansen, J. Chem. Phys. **88**, 3879 (1988).
- [25] B. J. Alder and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957).
- [26] B. J. Alder and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys. **31**, 459 (1959).
- [27] W. G. Hoover, M. Ross, K. W. Johnson, D. Henderson, J. A. Barker, and B. C. Brown, J. Chem. Phys. **52**, 4931 (1970).
- [28] W. G. Hoover, S. G. Gray, and K. W. Johnson, J. Chem. Phys. **55**, 1128 (1971).
- [29] J. P. Hansen, Phys. Rev. A **2**, 211 (1970).
- [30] J. P. Hansen and D. Schiff, Mol. Phys. **25**, 1281 (1973)
- [31] M. Kac, Phys. Fluid **2**, 8 (1959); M. Kac, G. E. Uhlenbeck, and P. C. Hemmer, J. Math. Phys. **4**, 216 (1963).
- [32] J. L. Lebowitz and O. Penrose, J. Math. Phys. **7**, 98 (1966).
- [33] Y. Hiwatari and H. Matsuda, Prog. Theor. Phys. **47**, 741 (1972).
- [34] H. Matsuda and Y. Hiwatari, in *Cooperative Phenomena*, edited by H. Haken and M. Wagner (Springer, Berlin, 1973), p. 250.
- [35] J. M. Gordon, J. H. Gibbs, and P. D. Fleming, J. Chem. Phys. **65**, 2771 (1976).
- [36] Y. Hiwatari, J. Phys. C **13**, 5899 (1980).
- [37] J. N. Cape and L. V. Woodcock, J. Chem. Phys. **72**, 976 (1980).
- [38] B. Bernu, Y. Hiwatari, and J. P. Hansen, J. Phys. C **18**, L371 (1985).
- [39] Y. Hiwatari, B. Bernu, and J. P. Hansen, in *Condensed Matter Theories*, edited by P. Vashishta, B. K. Kalia, and R. F. Bishop, Vol. 2, p. 19 (Plenum, 1987).
- [40] A. Rahman, M. J. Mandell and J. P. McTague, J. Chem. Phys. **64**, 1564 (1976).
- [41] Y. Hiwatari, J. Phys. Soc. Jpn. **47**, 733 (1979).
- [42] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1954).

- [43] R. J. Buehler, R. H. Wentrof, J. O. Hirschfelder, and C. F. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **19**, 61 (1951).
- [44] R. Ohse, *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals* (Blackwell Scientific, Oxford, 1987).
- [45] W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
- [46] F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **88**, 7818 (1988).
- [47] H. R. Wendt and F. F. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1244 (1978).
- [48] S. Nosé and F. Yonezawa, *Solid State Commun.* **56**, 1005 (1985).
- [49] F. A. Lindemann, *Z. Physik* **11**, 609 (1910).
- [50] S. M. Foiles, N. W. Ashcroft, and L. Reatto, *J. Chem. Phys.* **80**, 4441 (1984).
- [51] P. D. Poll and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **32**, 1722 (1985).
- [52] P. D. Poll and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **35**, 866 (1987).
- [53] Q. N. Usmani, B. Friedman, and V. R. Pandharipande, *Phys. Rev. B* **25**, 4502 (1982).
- [54] H. Iyetomi and S. Ichimaru, *Phys. Rev. A* **27**, 3241 (1983).
- [55] S. Ichimaru, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1017 (1982).
- [56] P. Ballone, G. Pastore, and M. P. Tosi, *J. Chem. Phys.* **81**, 3174 (1984).
- [57] A. D. Haymet, S. R. Rice, and W. G. Madden, *J. Chem. Phys.* **74**, 3033 (1981).
- [58] M. Kimura and F. Yonezawa, in *Topological Disorder in Condensed Matter*, edited by F. Yonezawa and T. Ninomiya, p. 80 (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [59] A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev. B* **2**, 3004 (1970).
- [60] H. Ruppertsberg and H. Reiter, *J. Phys. F* **12**, 1311 (1982).
- [61] H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 247 (1951).
- [62] T. W. Leland, J. S. Rowlinson, G. A. Sather, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1447 (1968).
- [63] G. I. Kerley, *J. Chem. Phys.* **91**, 1204 (1989).
- [64] J. L. Barrat, M. Baus, and J. P. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1063 (1986); *J. Phys. C* **20**, 1413 (1987).
- [65] J. L. Lebowitz and J. S. Rowlinson, *J. Chem. Phys.* **41**, 133 (1964).
- [66] B. J. Alder, *J. Chem. Phys.* **40**, 2724 (1964).
- [67] T. Biben and J. H. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2215 (1991).
- [68] B. P. Alblas, W. van der Lugt, O. Mensies, and C. van Dijk, *Physica* **106B**, 22 (1981).

- [69] I. R. McDonald, Mol. Phys. **23**, 41 (1972).
- [70] P. Résibois and M. DeLeener, *Classical Kinetic Theory of Fluids*, (Jone Wiley, New York, 1977).
- [71] J. R. D. Copley and S. W. Lovesey, Rep. Prog. Phys. **38**, 461 (1975).
- [72] J. P. Hansen, I. R. McDonald, and E. L. Pollock, Phys. Rev. A **11**, 1025 (1975).
- [73] 上田 顯, コンピュータシミュレーション (朝倉書店, 1990).
- [74] P. G. de Gennes, Physica **25**, 825 (1959).
- [75] 田中 實, 山本 良一 編, 計算物理学と計算化学 (海文堂出版, 1988).
- [76] D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [77] 橋渡 保秋, 固体物理 **17**, 141 (1982); **17**, 197 (1982); **17**, 317 (1982); **17**, 452 (1982); **18**, 144 (1983).
- [78] S. Nosé, Prog. Theor. Phys. Supplement **103**, 1 (1991).
- [79] R. H. Morf and E. P. Stoll, *Numerical Analysis*, 3083 (Birkhäuser, Basel, 1977).
- [80] Y. Hiwatari, E. P. Stoll, and T. Schneider, J. Chem. Phys. **68**, 3401 (1978).
- [81] W. G. Hoover, A. J. C. Ladd, B. Moran, Phys. Rev. Lett. **48**, 1818 (1982); W. G. Hoover, Physica **118A**, 111 (1983); W. G. Hoover, *Molecular Dynamics* (Springer, Berlin, 1986).
- [82] D. J. Evans and G. P. Morriss, Comput. Phys. Rep. **1**, 297 (1984).
- [83] D. Schiff, Phys. Rev. **186**, 151 (1969).
- [84] A. Paskin, Adv. Phys. **16**, 223 (1967).
- [85] W. Schommers, Z. Phys. **257**, 78 (1972).
- [86] A. Rahman, Phys. Rev. **136**, A405 (1964).
- [87] D. Levesque and L. Verlet, Phys. Rev. A **2**, 2514 (1970).
- [88] A. Rahman, Phys. Rev. Lett. **32**, 52 (1974).
- [89] A. Rahman, Phys. Rev. A **9**, 1667 (1974).
- [90] D. Levesque, L. Verlet, and J. Kürkijarvi, Phys. Rev. A **7**, 1690 (1973).
- [91] M. Schoen, R. Vogelsang, and C. Hoheisel, Mol. Phys. **57**, 445 (1986).
- [92] B. Bernu, Physica **122A**, 129 (1983).
- [93] T. Odagaki and Y. Hiwatari, J. Non-Cryst. Solids **117/118**, 887 (1990); Phys. Rev. A **41**, 929 (1990).

- [94] T. Odagaki and Y. Hiwatari, Phys. Rev. A **43**, 1103 (1991).
- [95] J. P. Boon and S. Yip, *Molecular Hydrodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1980).
- [96] S. W. Lovesey, J. Phys. C **4**, 3057 (1971).
- [97] T. Bodensteiner, C. Morkel, P. Müller, W. Gläser, J. Non-Cryst. Solids **117/118**, 116 (1990).
- [98] F. Mezei, W. Knaak, and B. Farago, Phys. Rev. Lett. **58**, 571 (1987).
- [99] S. H. Chen and J. S. Huang, Phys. Rev. Lett. **55**, 1888 (1985).
- [100] K. C. Ng, J. Chem. Phys. **61**, 2680 (1974).
- [101] M. J. Gillan, Mol. Phys. **38**, 1781 (1979).
- [102] G. Zerah, J. Comput. Phys. **61**, 280 (1985).
- [103] J. A. Barker and J. J. Monaghan, J. Chem. Phys. **36**, 2564 (1962).
- [104] J. L. Barrat, J. P. Hansen, and G. Pastore, Mol. Phys. **63**, 747 (1988).
- [105] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967)

付録 A 積分方程式の数値解法

第2章で説明した2体分布関数 $g(r)$ に対する積分方程式は、剛体球に対する PY 近似を除いて、解析的に解くことができない。したがって、積分方程式から $g(r)$ を求めるには、数値解法を用いるのが一般的である。

積分方程式は、入力関数 $c^{\text{in}}(r)$ に対して

$$c^{\text{out}}(r) = \exp[-\beta u(r) + \gamma(r) + B(r)] - \gamma(r) - 1 = Ac^{\text{in}}(r), \quad (\text{A.1})$$

なる出力関数 $c^{\text{out}}(r)$ を導く非線形演算子 A とみなすことができる。ここで、 $\gamma(r)$ は $c^{\text{in}}(r)$ と Ornstein-Zernike 関係式から計算される節点グラフの和

$$\gamma(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \frac{\rho \hat{c}^{\text{in}}(\mathbf{k})^2}{1 - \rho \hat{c}^{\text{in}}(\mathbf{k})} d\mathbf{k}, \quad (\text{A.2})$$

である。最も簡単な積分方程式の解法は、 $c^{\text{out}}(r)$ に再び A を作用させ、

$$c_{n+1}^{\text{out}}(r) = Ac_n^{\text{out}}(r), \quad (i = 0, 1, 2, \dots), \quad (\text{A.3})$$

なる出力関数の系列を生成するものであり、Picard 法と呼ばれる。ここで、 $c_0^{\text{out}}(r) = c^{\text{in}}(r)$ である。出力関数の系列が一様に収束した場合、積分方程式の解は極限値 $c_{\infty}^{\text{out}}(r)$ で与えられる。実用上 Picard 法は収束性が悪く、広範囲の密度・温度条件に適用することはできない。Picard 法より収束性が改善された数値解法として、

- (1) 出力関数のいくつかを混ぜ合わせて新たな入力関数とする手法 [100],
- (2) Newton-Raphson 法と Picard 法を組み合わせた手法 [101],
- (3) Newton-Raphson 法の1種である共役勾配法を用いた手法 [102],

の3つをあげることができる。ここでは MHNC, RY, RHNC, MHNCS 近似の積分方程式を解く際に使用した(1)の分類に属する Ng の手法を説明する。

まず、 n 回目の反復の入出力関数のずれを示す関数 $d_n(r)$ と関数 $u(r)$ と $v(r)$ との内積 (u, v) を、

$$d_n(r) = c_n^{\text{out}}(r) - c_n^{\text{in}}(r) = (A - 1)c_n^{\text{in}}(r), \quad (\text{A.4})$$

$$(u, v) = \int u(r)v(r)dr, \quad (\text{A.5})$$

と定義する。関数 $u(r)$ のノルムは

$$\|u(r)\| = \sqrt{(u, u)}, \quad (\text{A.6})$$

で与えられる。

仮に、 $n+1$ 回目の反復に用いる入力関数を

$$c_{n+1}^{\text{in}}(r) = c_n^{\text{in}}(r) + \sum_{k=1}^{N_k} a_k [c_{n-k}^{\text{in}}(r) - c_n^{\text{in}}(r)], \quad (N_k \geq 1), \quad (\text{A.7})$$

としよう。ここで、 a_k は反復のたびに決められる定数である。もし演算子 A が線形であれば、

$$c_{n+1}^{\text{out}}(r) = Ac_{n+1}^{\text{in}}(r) = c_n^{\text{in}}(r) + \sum_{k=1}^{N_k} a_k [c_{n-k}^{\text{in}}(r) - c_n^{\text{in}}(r)], \quad (\text{A.8})$$

が成立する。したがって、解の収束条件

$$\Delta = \|(A - 1)c_{n+1}^{\text{in}}(r)\| = \left\| d_n(r) - \sum_{k=1}^{N_k} a_k f_k(r) \right\| = 0, \quad (\text{A.9})$$

を満足する定数 a_k は連立方程式

$$\begin{pmatrix} (f_1, f_1) & \dots & (f_1, f_{N_k}) \\ \dots & \dots & \dots \\ (f_{N_k}, f_1) & \dots & (f_{N_k}, f_{N_k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ \dots \\ a_{N_k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (d_n, f_1) \\ \dots \\ (d_n, f_{N_k}) \end{pmatrix}, \quad (\text{A.10})$$

の解として容易に決定することができる。ここで、

$$f_k(r) = d_n(r) - d_{n-k}(r), \quad (\text{A.11})$$

である。

実際には積分方程式に対応する演算子 A は非線形であって、連立方程式 (A.10) の解 a_k と式 (A.7) を用いて得られた入力関数は、必ずしも収束条件 (A.9) を満足していない。Ng の手法では、非線形演算子であっても各反復の近傍において異なる線形演算子で近似できるとみなし、 a_k を式 (A.10) から決定し、さらに $n+1$ 回目の反復に用いる入力関数を

$$c_{n+1}^{\text{in}}(r) = c_n^{\text{out}}(r) + \sum_{k=1}^{N_k} a_k [c_{n-k}^{\text{out}}(r) - c_n^{\text{out}}(r)], \quad (N_k \geq 1), \quad (\text{A.12})$$

となる。ここで、 $c_n^{\text{in}}(r)$ のかわりに $c_n^{\text{out}}(r)$ が用いられていることに注意する。これは、解空間が関数列 $c_n^{\text{in}}(r)$ ののはる部分空間に限定されることを防ぐためである。なお、式 (A.12) を使うには少なくとも 2 つの出力関数が必要となるので、1 回目の反復は式 (A.3) で与えられる Picard 法を使って行い、その後 1 つずつ N_k を指定した値へ増やしていく。

さて、Ng の手法を使って積分方程式の解を求める際に必要となるのが、初期入力関数 $c_1^{\text{in}}(r)$ である。初期入力関数に要求されることは、(1) 反復回数を減らすためにできるだけ積分方程式の解に近いこと、(2) 積分方程式を適用する液体の種類や温度・密度といった熱力学パラメータの変更にも柔軟に対応できること、の 2 点である。これらの要求を満たすものとして、次の入力関数が便利である。

$$c_1^{\text{in}}(r) = \exp[-\beta u(r)] - 1. \quad (\text{A.13})$$

これは、 $c(r)$ の密度展開を第 0 次で打ち切った近似式であり、右辺が Mayer の f -関数となっている。Table A.1 に、ソフト球液体に対して、式 (A.13) を初期入力関数として使い、HNC 近似の積分方程式を解く際に要した反復回数と 1 回の反復に要した計算時間を示した。ここで、

Table A.1 Number of iterations (N_i) and computational time (T) required to solve the HNC integral equation for soft-sphere fluid of the 12-th inverse power potential by using the iterative method proposed by Ng. The criteria of convergence was assumed to be $\Delta \leq 5 \times 10^{-10}$. Computations was carried out on a FACOM M780/20 scalar processor.

N_k	N_i		T (sec/iteration)
	$\Gamma = 0.8$	$\Gamma = 1.5$	
1	289	3481	0.017
3	27	79	0.024
5	22	61	0.035
7	21	57	0.050

数値積分に用いたグリッド点の数とグリッドサイズをそれぞれ 2048 そして $\Delta r = 0.01\rho^{1/3}$ ととり、式 (A.2) に現れるフーリエ変換は高速フーリエ変換 (fast Fourier transform: FFT) 手法を用いて実行した。Table A.1 から明らかのように、Ng の手法は極めて強力であり、 N_k の値をある程度 ($N_k \gtrsim 3$) 大きくとることで通常の液体領域 ($\Gamma = 0.8$) のみならず過冷却領域 ($\Gamma = 1.5$) に対しても十分に適用可能である。

これまで 1 成分系について Ng の手法を説明してきたが、この手法を 2 成分系の積分方程式に拡張することは容易である。まず、直接相関関数 $c_{ij}(r)$ の組を、

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11}(r) & c_{12}(r) \\ c_{21}(r) & c_{22}(r) \end{pmatrix}, \quad (\text{A.14})$$

と表現する。2 成分系の積分方程式は、1 成分系の場合と同様に、

$$\mathbf{C}^{\text{out}} = A\mathbf{C}^{\text{in}}, \quad (\text{A.15})$$

なる関係を与える非線形演算子 A とみなすことができる。ここで、関数の組 $u_{ij}(r)$ と $v_{ij}(r)$ の“内積”を

$$(U, V) = \int \text{trace}[UV]dr = \int \sum_i \sum_j u_{ij}(r)v_{ij}(r)dr, \quad (\text{A.16})$$

なる固有和で定義し、 $u_{ij}(r)$ の“ノルム”を

$$\|U\| = (U, U) = \int \sum_i \sum_j u_{ij}(r)u_{ij}(r)dr, \quad (\text{A.17})$$

と表す。最終的に、 $n+1$ 回目の入力関数の組を

$$\mathbf{C}_{n+1}^{\text{in}} = \mathbf{C}_n^{\text{out}} + \sum_{k=1}^{N_k} a_k [\mathbf{C}_{n-k}^{\text{out}} - \mathbf{C}_n^{\text{out}}], \quad (N_k \geq 1), \quad (\text{A.18})$$

と表現し、定数 a_k の決定を 1 成分系におけるものと同様に行うことによって、最適な入力関数の組を決定することができる。

付録 B RHNC 近似のパラメータ決定法

第2章で説明した熱力学的無撞着近似には、無撞着性を達成するためのパラメータが含まれている。RY や MHNC 近似に現れるパラメータの決定は、Newton-Raphson 法を使って簡単に求めることができる。しかしながら、RHNC 近似の剛体球の充填率パラメータを求めるには注意が必要となる。これは、RY および MHNC 近似の要求する無撞着性と RHNC 近似のものが異なることに起因する。各近似の無撞着パラメータを $a (> 0)$ とすると、各近似の要求する無撞着性は

$$f(a) = \begin{cases} \frac{\beta}{\rho \chi_T^c(a)} - \left(\frac{\beta \partial P^v(a)}{\partial \rho} \right)_T, & (\text{RY, MHNC}) \\ \rho \int dr [g(r) - g_0(r, a)] \delta B_0(r, a), & (\text{RHNC}) \\ = 0, & \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

で与えられる。ここで、 χ_T^c は圧縮率方程式から求めたものであり、 P^v はビリアル方程式から求めたものである。各 $f(a)$ の振る舞いを、Fig. B.1 に示した。RY と MHNC 近似では $f(a)$ の振る舞いが素直（単調増加ないし単調減少）であり、パラメータ探索には、Newton-Raphson 法が適している。一方、RHNC 近似の $f(a)$ は 1 度極大値をとつてから $f(a) = 0$ へ近づくことがわかる。このような振る舞いの $f(a)$ に対して Newton-Raphson 法によるパラメータ探索を行う場合、初期値の取り方によっては $f(a) = 0$ の根が求められないといった不都合が生じる。そこで RHNC 近似については、次のように 2 分法を使ってパラメータを決定する方が安全である：

- (1) $f(a_0) > 0$ を満たす初期値 a_0 を定める。
- (2) $a_{n+1} = a_n + \Delta a$ として ($\Delta a > 0$)、 $f(a_{n+1})$ の計算を繰り返す。
- (3) $f(a_n) < 0$ を満足した時点から、 $a_{n+1} = \frac{1}{2}(a_n + a_{n+1})$ として $f(a_{n+1})$ の計算を繰り返す。
- (4) $f(a_n) = 0$ が許容範囲で満足された時点、あるいは、 $a_{n+1} - a_n$ が十分小さくなつた時点で計算を終了する。

なお、この方法を用いるとき Δa が小さすぎると (2) の繰り返し回数が増えるので、適切な値を取る必要がある。

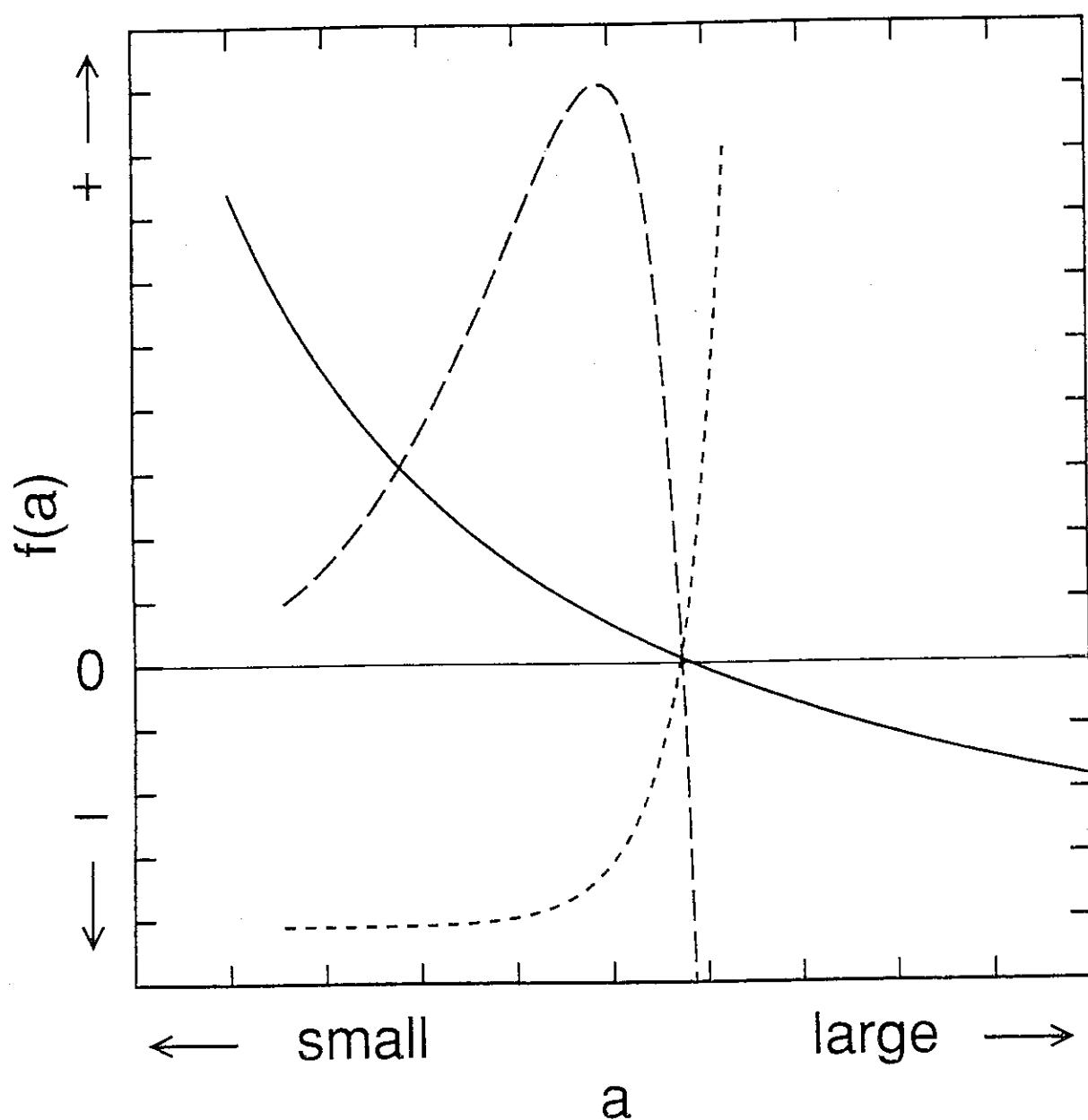


Fig. B.1 Schematic variation of the thermodynamical consistency $f(a)$ for the soft-sphere fluid of the 12-th inverse power potential at $\Gamma = 1.2$ (the RY approximation, solid line; the MHNC approximation, dotted line; the RHNC approximation, dashed line).

付録 C 基本グラフの計算法

第4章で説明した MHNCS 近似の積分方程式の解を求めるには、4点基本グラフ

$$\epsilon_4(r) = \frac{1}{2} \rho^2 \int \int dr' dr'' h(r') h(r'') h(|r' - r''|) h(|r - r'|) h(|r - r''|), \quad (C.1)$$

の数値積分が必要となる。この多重積分を難しくしているのは、2つの場の点をつなぐ h -ボンド ($h(|r' - r''|)$) である。もしこのボンドがなければ、グラフを2つの畳み込み積分に分解でき、フーリエ変換を使って空間積分することが可能である。もちろん、式(C.1)の2つの場の点はボンドで結ばれているので、別の計算手法を使わなければならない。以下説明する方法 [54] は、もともとビリアル係数を求める際に使われたものであり [103]、基本グラフの計算 [54, 57] や3体相関関数の計算 [104] に適用されている。

まず、場の点 $r_1 = (r_1, \theta_1, \varphi_1)$ と $r_2(r_2, \theta_2, \varphi_2)$ を結ぶ h -ボンドをルジャンドル級数

$$h(|r_1 - r_2|) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l(r_1, r_2) P_l(\cos \theta_{12}), \quad (C.2)$$

で表現する。ここで、 θ_{12} は2つのベクトル r_1 と r_2 のなす角であり、展開係数 $A_l(r_1, r_2)$ は

$$A_l(r_1, r_2) = \left(\frac{2l+1}{2} \right) \int_{-1}^1 h(|r_1 - r_2|) P_l(\cos \theta_{12}) d(\cos \theta_{12}), \quad (C.3)$$

で与えられる。式(C.2)を式(C.1)に代入し、ルジャンドル関数の直交性

$$\int_{-1}^1 P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) d(\cos \theta) = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}, \quad (C.4)$$

と加法定理

$$\begin{aligned} P_l(\cos \theta_{12}) &= P_l(\cos \theta_1) P_l(\cos \theta_2) \\ &+ 2 \sum_{m=1}^l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \theta_1) P_l^m(\cos \theta_2) \cos[m(\varphi_1 - \varphi_2)], \end{aligned} \quad (C.5)$$

を用い、さらに、式(C.5)の右辺第2項が $\varphi_1 - \varphi_2$ についての 0 から 2π までの積分によってゼロになることを考慮すると、式(C.1)は

$$\epsilon_4(r) = 8\pi^2 \rho^2 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l+1)!} \int_0^\infty \int_0^\infty A_l(r, r') A_l(r, r'') A_l(r', r'') h(r') h(r'') r'^2 r''^2 dr' dr'', \quad (C.6)$$

なる簡単な r_1 と r_2 の2重積分に変形される。ここで、 $P_l^m(\cos \theta)$ はルジャンドルの陪関数

$$P_l^m(\cos \theta) = (1 - \cos^2 \theta)^{m/2} \frac{d^m}{d(\cos \theta)^m} P_l(\cos \theta), \quad (C.7)$$

である。

Table C.1 Computational time required to calculate the four point elementary diagram on a FACOM VP2600/10 vector processor for (a) the one-component soft-sphere fluid, and (b) the binary soft-sphere fluid. The number of grid points and step size used in numerical integrations were chosen to be 1024 points and $\Delta r = 0.01\rho^{1/3}$ for the radial integrations, and 100 points and $\Delta(\cos\theta) = 0.01$ for the angular integration. We have taken the first 11 terms in the Legendre series expansion.

	CPU (sec)	speedup	
	scalar	vector (VU)	
(a)	2882.14	50.00 (49.56)	45.6
(b)	10302.03	137.81 (131.37)	74.7

実際に式 (C.3) と (C.6) を使って $\epsilon_4(r)$ の計算を行う場合、(1) ルジャンドル関数の準備、(2) ルジャンドル級数の収束判定、の 2 点が重要となる。まず、式 (C.3) の計算に必要なルジャンドル関数は、漸化式

$$P_{l+1}(x) = 2xP_l(x)P_{l-1}(x) - \frac{xP_l(x) - P_{l-1}(x)}{l+1}, \quad (P_0(x) = 1, P_1(x) = x), \quad (\text{C.8})$$

から必要な l まで計算する。一方、ルジャンドル級数の収束判定は、

$$\epsilon_4(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \epsilon_{4;l}(r) \quad (\text{C.9})$$

なる $\epsilon_{4;l}(r)$ を考え、収束の目安

$$\Delta = \frac{\int |\epsilon_{4;l+1}(r)|^2 dr}{\int |\sum_{m=0}^l \epsilon_{4;m}(r)|^2 dr}, \quad (\text{C.10})$$

が許容誤差の範囲内かどうかを調べればよい。実際に $n = 12$ のソフト球液体の過冷却状態 ($\Gamma = 1.5$) について Δ を求めた結果、 $l = 10$ で $\Delta \approx 0.2\%$ という十分な収束が得られた。

式 (C.6) の計算は、 $h(r)$ のグリッド数を N そしてルジャンドル級数の上限を l とすると、 $(l+1)N^2(N-1)/2$ 回の膨大な繰り返し演算である。このような計算には、ベクトル計算機の利用が有効である。Table C.1 に、FACOM VP2600/10 を使った場合、 $\epsilon_4(r)$ の計算に要した時間をまとめた。使用した FORTRAN コンパイラは、FORTRAN77 V10L31 (FACOM, スカラー翻訳) と FORTRAN77/VP V10L30 (FACOM, ベクトル翻訳) である。ベクトル演算を行うことにより、スカラー演算に対し 1 成分系で約 45 倍、2 成分系で約 74 倍の速度向上率を得た。

付録 D 分子動力学シミュレーションのアルゴリズム

ここでは、第6章で述べたMDシミュレーションに用いた運動方程式の数値解法をまとめ。この方法は、Bernuが水素プラズマのシミュレーションに使ったものであり[92]、Verletのアルゴリズム[105]で無視された座標の高階微分の項を取り入れることによって局所誤差を小さくしている。

D.1 ミクロカノニカルアンサンブルの場合

ミクロカノニカルアンサンブルのMD法に対する無次元化された差分式は、

$$\mathbf{r}_i^*(t+h) = \mathbf{r}_i^*(t) + \mathbf{R}_i^*(t), \quad (D.1)$$

$$h\mathbf{v}_i^*(t+h) = \mathbf{R}_i^*(t) + h^2 Z_i^*(t), \quad (D.2)$$

$$\mathbf{R}_i^*(t) = \mathbf{R}_i^*(t-h) + \mathbf{F}_i^*(t)h^2 + \frac{1}{12}\mathbf{F}_i^{*(2)}(t)h^4 + O(h^6), \quad (D.3)$$

$$Z_i^*(t) = \frac{1}{2}\mathbf{F}_i^*(t) + \frac{2}{3!}\mathbf{F}_i^*(t)h + \frac{3}{4!}\mathbf{F}_i^{*(1)}(t)h^2 + \frac{4}{5!}\mathbf{F}_i^{*(2)}(t)h^3 + O(h^4), \quad (D.4)$$

である。この差分式を評価する際に問題となるのは、力の高階微分の取扱いである。Bernuのアルゴリズムでは、 $\mathbf{F}_i^{*(2)}(t)$ と $Z_i^*(t)$ を、次のように表現する。

$$h^2\mathbf{F}_i^{*(2)}(t) = \mathbf{F}_i^*(t+h) - 2\mathbf{F}_i^*(t) + \mathbf{F}_i^*(t-h), \quad (D.5)$$

$$Z_i^*(t) = \frac{97}{360}\mathbf{F}_i^*(t+h) + \frac{19}{60}\mathbf{F}_i^*(t) - \frac{13}{90}\mathbf{F}_i^*(t-h) + \frac{1}{45}\mathbf{F}_i^*(t-2h). \quad (D.6)$$

ここで、式(D.5)、(D.6)に時間 $t+h$ における力が現れることに注意しよう。粒子に働く力は、同時刻における粒子の座標を知らなければ計算することができない。そこで、

$$h^2\mathbf{F}_i^{*(2)}(t) = 2\mathbf{F}_i^*(t) - 5\mathbf{F}_i^*(t-h) + 4\mathbf{F}_i^*(t-2h) - \mathbf{F}_i^*(t-3h), \quad (D.7)$$

なる表現を使って $\mathbf{r}_i^*(t+h)$ の予測を行ったのち、式(D.5)を用いて予測値の修正を行う。この修正を多く行うほど計算精度が高まる。しかし、修正のたびに粒子間力 \mathbf{F}_i^* の計算が必要となり計算時間の増大を招くので、時間メッシュ h を調節して修正回数を1回程度に抑える。

D.2 束縛法のための変更点

等温MD法の運動方程式では、粒子の位置座標 \mathbf{r}_i^* の2階微分に粒子間力 \mathbf{F}_i のほかに粒子速度を含む項 $-\zeta^* \mathbf{v}_i^*$ がつけ加わる。このような運動方程式は、通常、1階の連立微分方程

この付録の内容は、副論文[神林 炎、分子動力学シミュレーションコード ISIS の開発、JAERI-M report 92-080 (日本原子力研究所、1992)]に基づいて執筆したものである。

式に書き直して積分する。しかし、制御係数 ζ^* が陽に与えられる束縛法は、Bernu のアルゴリズムを使って解くことができる。式 (D.2) に式 (D.6) を代入した差分式を、

$$h\mathbf{v}_i^*(t+h) = \mathbf{R}_i^*(t) + h^2[C_0\mathbf{F}'_i(t+h) + \mathbf{F}_i^r], \quad (\text{D.8})$$

と書こう。ここで、

$$\begin{aligned} \mathbf{F}'_i(t) &= \mathbf{F}_i^*(t) - \zeta^*\mathbf{v}_i^*(t), \\ \mathbf{F}_i^r &= C_1\mathbf{F}'_i(t) + C_2\mathbf{F}'_i(t-h) + C_3\mathbf{F}'_i(t-2), \end{aligned}$$

であり、 C_0, C_1, C_2, C_3 は定数である。式 (D.8) から、

$$\mathbf{X}_i = \mathbf{R}_i^*(t) + h^2[C_0\mathbf{F}_i^*(t+h) + \mathbf{F}_i^r] = h(1 + hC_0\zeta^*)\mathbf{v}_i^*(t+h), \quad (\text{D.9})$$

なる \mathbf{X}_i を定義する。 \mathbf{X}_i^2 の和は

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{X}_i^2 = h^2(1 + hC_0\zeta^*)^2 \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^*(t+h)^2 = h^2(1 + hC_0\zeta^*)^2 \cdot (3N-1), \quad (\text{D.10})$$

と計算される。したがって、

$$\mathbf{v}_i^*(t+h) = \sqrt{\frac{\sum \mathbf{X}_i^2}{3N-1}} \mathbf{X}_i, \quad (\text{D.11})$$

が得られる。一方、制御係数 ζ^* は、次のようにして求める。 \mathbf{v}_i^* と \mathbf{F}_i^* の内積の和

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{F}_i^*(t+h) &= h(1 + hC_0\zeta^*) \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^*(t+h) \cdot \mathbf{F}_i^*(t+h) \\ &= h(1 + hC_0\zeta^*) \cdot \zeta^*(3N-1), \end{aligned} \quad (\text{D.12})$$

と式 (D.10) を使えば、

$$\zeta^* = \frac{1}{h(1 + hC_0\zeta^*)} \cdot \frac{\sum \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{F}_i^*(t+h)}{3N-1} = \frac{\sum \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{F}_i^*(t+h)}{\sqrt{(3N-1) \sum \mathbf{X}_i^2}}, \quad (\text{D.13})$$

となり、 ζ^* が得られる。

D.3 数値誤差の評価

運動方程式を積分する際の数値誤差は、各種保存量をモニターすることで評価する。ミクロカノニカルアンサンブルの MD 法では、全エネルギー E が保存される。したがって、シミュレーションによって得られた時系列 $E(t)$ を

$$E(t) \simeq at + \langle E(t) \rangle_t, \quad (\text{D.14})$$

と 1 次近似したとき、傾き a が誤差の目安となる。また、束縛法を用いたシミュレーションの場合は、

$$\Delta = \left| \beta U(0) - \beta U(t) + (3N-1) \int_0^t \zeta^*(s) ds \right|, \quad (\text{D.15})$$

なる Δ を計算し、 $\Delta = 0$ が要求される精度の範囲内で成立するか否かを評価する。ミクロカノニカルアンサンブルの MD 法と束縛法のどちらも全運動量が保存するので、上に述べた数値誤差の目安とともにモニターする必要がある。

ここで、上記の方法で評価した数値誤差を示す。シミュレーションの対象は 1 成分のソフト球モデル ($n = 12$) で、粒子数 $N = 500$ 、結合定数 $\Gamma = 0.8$ (液体)、時間メッシュ $h = 0.0025\tau$ 、なるパラメータを使った。 10^4 ステップのシミュレーションのデータから、ミクロカノニカルアンサンブルのシミュレーションと束縛法を用いたシミュレーションの双方に対して、それぞれ、

$$\frac{|a|}{E} < 0.00001\%, \quad \frac{\Delta}{\beta U} < 0.005\%, \quad (\text{D.16})$$

という極めて良好な結果を得た。

D.4 簿記法

粒子間力の計算は MD シミュレーションで最も計算時間のかかる部分である。2 体ポテンシャルによって相互作用する N 粒子系において、すべての粒子対に対して力を求めるのに必要な計算時間は $N(N - 1)/2$ に比例して増加する。この事情は、ポテンシャルのカットオフ半径 r_c を設定しても変わらない。したがって、大きな N を用いたシミュレーションを行うには、計算時間短縮のための工夫が必要である。ここでは、第 6 章で述べた MD シミュレーションの際に使用した簿記法 (bookkeeping method) をまとめることとする。

簿記法は、Verlet が 864 個の Lennard-Jones 系の MD シミュレーションで導入した方法であり、次のようなものである。

- (1) すべての粒子対の距離 r_{ij} を求める。
- (2) 各粒子について、その粒子から $r_M (> r_c)$ 以内にある粒子の表をつくる。
- (3) n_{update} ステップの間、(2) で得られた表に含まれる粒子対を使って力を計算する。
- (4) (1) に戻る。

この方法を用いると、(1) の段階では $N(N - 1)/2$ 組の粒子対の計算が必要であるが、(3) の段階に含まれる粒子の組み合わせは $N_M(N - 1)/2$ であり単に N に比例したものとなる。ここで、 N_M は半径 r_M の球内に含まれる平均の粒子数である。したがって、MD シミュレーションの 1 ステップあたりに要する平均の計算時間は、

$$\text{cost} \simeq \frac{1}{n_{\text{update}}} B_t N^2 + n_f B_f N_M N \quad (\text{D.17})$$

で見積もることができる。ここで、 B_t は表の作成に対する時定数であり、 B_f は力の計算に対する時定数である。また、 n_f は 1 ステップあたりに行う力の計算の回数である。

簿記法に現れるパラメータ n および r_M は、(2) の段階で作成した表に含まれない粒子が (3) の過程で半径 r_c の球内に入り込まないようにとる。 r_M と n は数密度や温度に依存し、経験的に決めざるをえない。さて、粒子対の格納された表を、固定された n ステップごとでなく、自動的に更新することができれば、最適化するパラメータの数が 1 つになり非常に便利である。表の自動的な更新法の 1 例として、次に示す方法がある。まず、最新の更新時点 s_0 から s ステップ経過後の粒子の 2 乗変位

$$R_{2i}(sh) = |\mathbf{r}_i(s_0 + sh) - \mathbf{r}_i(s_0)|^2, \quad (\text{D.18})$$

を計算する。そして、

$$\alpha(r_M - r_c)^2 \leq \max[R_{2i}(sh)], \quad (\text{D.19})$$

なる条件を満足した時点で、表の更新を行う。通常、 α は、2つの粒子が向き合って、変位の最大値 $\max[R_{2i}(sh)]$ だけ近づく場合を考え、 $\alpha = \frac{1}{4}$ とすればよい。もし保存量に変化が現れるようであれば、 α の値を小さくする。

次に、粒子対の登録方法について簡単に述べる。簿記法を使ったプログラム例を、Fig. D.1 に示す。このプログラムは、ISIS コードに現れるものを、説明のために 1 成分 1 次元系へ書き換えたものである。粒子対を登録した表は、リスト配列 IPAIR とポインター配列 NDX から構成されている。粒子 i に対して、 $r_{ij}^2 < r_M^2$ を満たす粒子 j を順に取り出し、その粒子番号列を配列 IPAIR に格納する。そして、グループ i に登録される粒子数が、配列 NDX に格納される。サブプログラム TABLE および FORCE のいずれも、DO ループ 20 をベクトル処理することができる。なお、配列 IPAIR の大きさが r_M^3 に比例するので、大きな r_c ほど多くの記憶容量が必要である。

D.5 計算時間の評価

MD シミュレーションの実行に要する計算時間を短縮することは、次の 2 つの観点から非常に重要である。

- (1) 粒子数を多くとることができる。したがって、基本セルの 1 辺が長くなり、相関距離の長い現象が観測可能となる。例えば、 $g(r)$ の遠距離での振る舞いや短波長領域の $S(k, \omega)$ を計算することができる。
- (2) 非常に多くのステップ数にわたるシミュレーションが可能となる。これによって、粒子数で平均をとることのできない物理量、例えば $S(k, \omega)$ を精度よく計算することができる。

計算時間短縮の鍵は、計算機の演算形式とプログラムに用いる計算アルゴリズムの 2 つである。以下、面心立方構造に配置したソフト球粒子（ソフトネス $n = 12$ ）の融解現象のシミュレーション（1000 ステップ）に対して行った計算時間の測定結果をまとめる。

Table D.1 に、簿記法を使った場合と使わない場合のそれぞれについて、1000 ステップの MD シミュレーションに要した計算時間をまとめた。粒子数が多くなるほど、簿記法の利用によって計算時間が短縮されることがわかる。1 ステップあたりに要する計算時間の粒子数に対する依存性を Fig. D.2 に示した。計算時間は、簿記法を利用した場合ほぼ粒子数に比例しており、他方簿記法を使わない場合粒子数の 2 乗に比例していることがわかる。

さて、簿記法を使った MD シミュレーションでは、必要な計算時間が粒子数にはほぼ比例することを示した。しかしながら、この粒子数依存性はどこまでも続くものではない。式 (D.4) から明らかのように、粒子対の登録に要する計算コストと力の計算に要する計算コストが、

$$N_t = \frac{n_{\text{update}} n_f B_f N_M}{B_t}, \quad (\text{D.20})$$

なる粒子数で等しくなる。したがって、 N_t を境にして計算時間の粒子数依存性が $\text{cost} \propto N$ から $\text{cost} \propto N^2$ の振る舞いに移行する。Table D.2 に、 N_t の値をまとめた。ここで、時定数 B_t および B_f はカーネルプログラムに対する時間計測から求め、 $n_{\text{update}} = 50$ と $n_f = 2$ なる値を用いた。表から明らかのように、スカラー翻訳とベクトル翻訳のいずれについても、 10^5 のオーダーの粒子数まで $\text{cost} \propto N$ が成立する。

```

(a)                               (b)

C
C UPDATE NEIGHBOUR TABLE          C
C
      SUBROUTINE TABLE(X,IPAIR,NDX,N,MPAIR
+           ,SIDEL,SID2L,RM2,NUP,NCNT)
      REAL X(N)
      INTEGER IPAIR(N/2*MPAIR),NDX(0:N-1)
C
      IF (NUP.EQ.0) THEN             C
          RETURN
      END IF
      NCNT=NCNT+1
C
      NDX(0)=0
      K=0
      DO 10 I=1,N-1
          DO 20 J=I+1,N
              XIJ=X(I)-X(J)
              IF(XIJ.GE.SID2L) THEN
                  XIJ=XIJ-SIDEL
              ELSE IF (XIJ.LT.-SID2L) THEN
                  XIJ=XIJ+SIDEL
              END IF
              RIJ2=XIJ**2
              IF (RIJ2.LT.RM2) THEN
                  K=K+1
                  IPAIR(K)=J
              END IF
20      CONTINUE
          NDX(I)=K
10      CONTINUE
C
      RETURN
END

```

```

C
C CALCULATION OF FORCE AND POTENTIAL-ENERGY
C
      SUBROUTINE FORCE(X,FX,IPAIR,NDX,MPAIR
+           ,EP,N,Z,POW,SIDEL,SID2L,RC2)
      REAL X(N),FX(N)
      INTEGER IPAIR(N/2*MPAIR),NDX(0:N-1)
+           ,POW
      NP1=-(POW+2)
      NP2=-POW
      PZ=POW*Z
C
      EP=0.
      DO 5 I=1,N
          FX(I)=0.
5       CONTINUE
C
      DO 10 I=1,N-1
*VOCL LOOP,NOVREC(FX)
          DO 20 JDX=NDX(I-1)+1,NDX(I)
              J=IPAIR(JDX)
              XIJ=X(I)-X(J)
              IF(XIJ.GE.SID2L) THEN
                  XIJ=XIJ-SIDEL
              ELSE IF (XIJ.LT.-SID2L) THEN
                  XIJ=XIJ+SIDEL
              END IF
              RIJ2=XIJ**2
              IF (RIJ2.LT.RC2) THEN
                  RIJ2=SQRT(RIJ2)
                  DUM=RIJ2**NP1
                  EP=EP + RIJ2**NP2
                  FX(I)=FX(I)+DUM*XIJ
                  FX(J)=FX(J)-DUM*XIJ
              END IF
20      CONTINUE
10      CONTINUE
      EP=EP*Z/N
      DO 100 I=1,N
          FX(I)=FX(I)*PZ
100     CONTINUE
C
      RETURN
END

```

Fig. D.1 Computer programmes to calculate the molecular interaction by using the book-keeping method. These programmes are simplified to one dimensional system. (a) TABLE programme to book particles. (b) FORCE programme to calculate the intermolecular force and potential energy.

Table D.1 Total computational time spent for MD simulation of the soft-sphere fluid over 1000 time-steps on a FACOM VP2600/10 vector processor. (a) using the bookkeeping method. N_{update} denotes the total update count of neighbour table. (b) without the bookkeeping method. The parameters to calculate the intermolecular force were chosen to be $r_C = 3\sigma$ and $r_M = 4\sigma$.

(a)				
N	CPU (sec)	VU (sec)	VU/CPU (%)	N_{update}
500	17.63	15.76	89.4	19
2048	71.59	65.12	91.0	22
4000	142.10	129.79	91.3	22
6912	250.08	229.27	91.7	24
10976	406.46	373.80	92.0	25
13500	506.92	466.97	92.1	25
(b)				
N	CPU (sec)	VU (sec)	VU/CPU (%)	$\text{CPU}_{(b)}/\text{CPU}_{(a)}$
500	26.96	25.56	94.8	1.53
2048	368.74	358.76	97.3	5.15
4000	1360.99	1330.11	97.7	9.58

Table D.2 Parameters for Eq. (D.1) obtained by fitting the measurements on a FACOM VP2600/10 computer and estimated turning number N_t . S and V appeared in the mode field denote scalar-compilation and vector compilation, respectively.

$\tau - F$	B_t (μs)	B_f (μs)	N_t	r_c
V	0.01	0.08	198000	3
S	0.25	1.25	124000	3
V	0.01	0.06	560000	5
S	0.29	1.20	380000	5

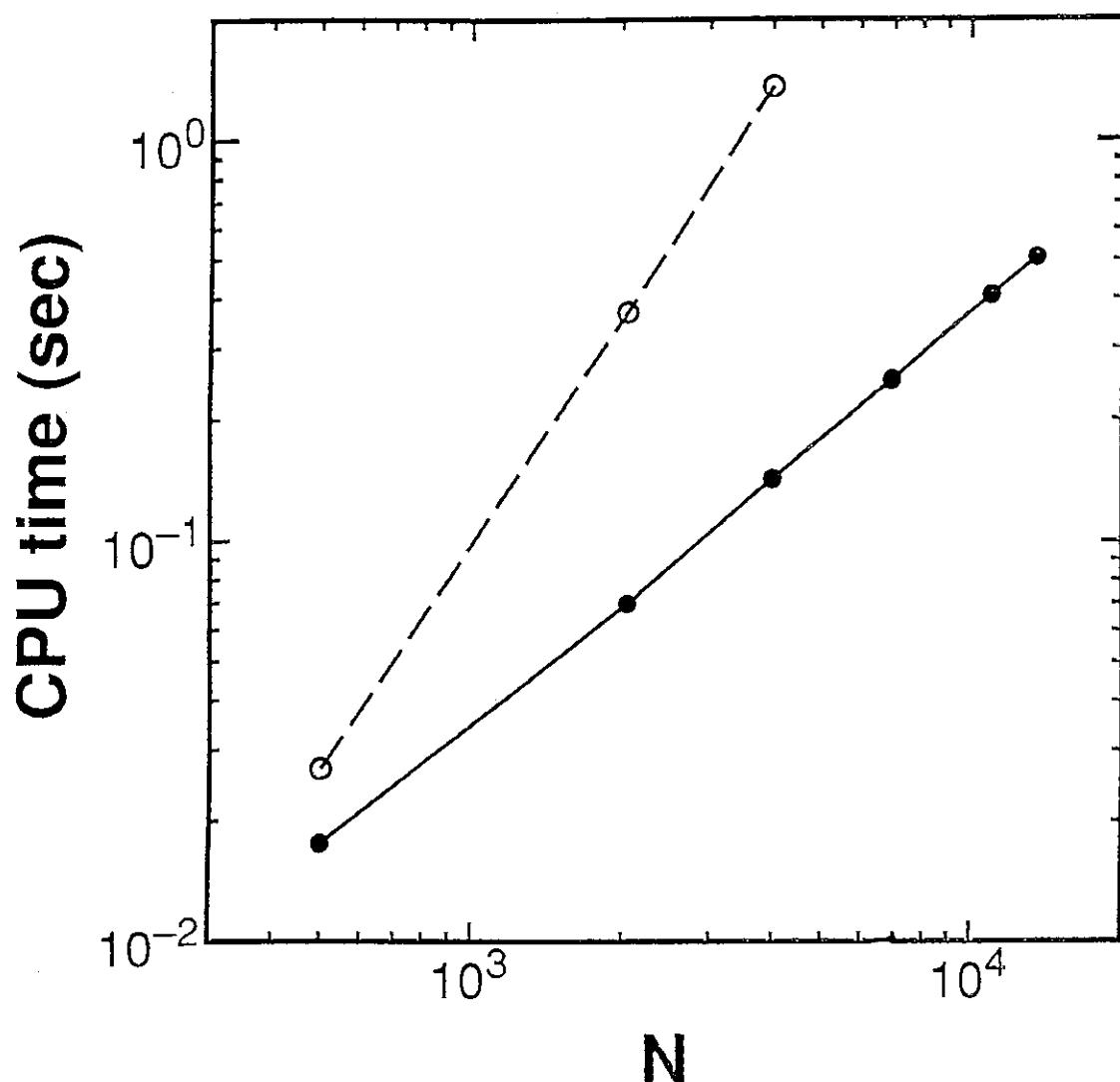


Fig. D.2 Computational time per time-step for the numerical integration of the equations-of motion on a FACOM VP2600/10 vector processor ($r_c = 3\sigma$; \circ scalar compilation; \bullet vector compilation).