

JAERI-M
93-242

分子動力学法による溶融塩の粘性率の計算

1993年12月

岡本 芳浩・横川三津夫・小川 徹

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。
入手の間合わせは、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、お申しこしてください。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, 1993

| | |
|-------|------------|
| 編集兼発行 | 日本原子力研究所 |
| 印刷 | 日立高速印刷株式会社 |

分子動力学法による溶融塩の粘性率の計算

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

岡本 芳浩・横川三津夫⁺・小川 徹

(1993年11月25日受理)

分子動力学法により溶融塩の粘性率を計算するためのプログラムを作成した。分子動力学計算ステップを重ねて応力テンソルの非対角成分の相関関数を求め、久保の公式に基づく相関関数の時間積分から粘性率を得た。

本研究では溶融KClを対象としてNVTシミュレーションを実施し、粘性率の計算を行った。ペアポテンシャルはTosi - Fumiによる結晶KClのポテンシャルを修正したものを使用した。計算は216粒子の系を使用して、1047Kから1273Kの温度範囲でそれぞれ10万ステップ(1ステップは 5×10^{-15} sに相当)実施した。得られた粘性率は温度依存性を含めて実験報告値とよく一致した。

さらに、スーパーコンピュータによる高速演算を実現するためにプログラムをベクトル化した。その結果、数十万ステップにも及ぶ大きな統計量による、より精度の高い粘性率計算を可能にした。

Molecular Dynamics Calculation of Shear
Viscosity for Molten Salt

Yoshihiro OKAMOTO, Mitsuho YOKOKAWA⁺ and Toru OGAWA

Department of Chemistry and Fuel Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 25, 1993)

A computer program of molecular dynamics simulation has been made to calculate shear viscosity of molten salt. Correlation function for an off-diagonal component of stress tensor can be obtained as the results of calculation. Shear viscosity is calculated by integration of the correlation function based on the Kubo-type formula.

Shear viscosities for a molten KCl ranging in temperature from 1047K to 1273K were calculated using the program. Calculation of 10^5 steps (1 step corresponds to 5×10^{-15} s) was performed for each temperature in the 216 ions system. The obtained results were in good agreement with the reported experimental values.

The program has been vectorized to achieve a faster computation in supercomputer. It makes possible to calculate the viscosity using a large number of statistics amounting to several million MD steps.

Keywords : Molecular Dynamics Method, Molten Salt, Shear Viscosity
Supercomputer, Kubo-type Formula

⁺ Computer and Information Systems Center

目 次

| | |
|--------------------|----|
| 1. 緒 言 | 1 |
| 2. 分子動力学法 | 2 |
| 2.1 Verletのアルゴリズム | 2 |
| 2.2 周期的境界条件 | 3 |
| 2.3 ペアポテンシャル | 3 |
| 2.4 Woodcockの等温MD法 | 5 |
| 3. MD法で得られる情報 | 6 |
| 3.1 構造に関する情報 | 6 |
| 3.2 自己拡散係数 | 8 |
| 3.3 粘性率 | 9 |
| 4. 溶融KClの計算結果 | 10 |
| 4.1 MD計算 | 10 |
| 4.2 静的構造 | 10 |
| 4.3 自己拡散係数 | 11 |
| 4.4 粘性率 | 12 |
| 4.5 ベクトル化 | 13 |
| 5. 考 察 | 14 |
| 6. 結 論 | 16 |
| 謝 辞 | 16 |
| 参考文献 | 17 |

Contents

| | |
|--------------------------------------------------|----|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Molecular Dynamics Method | 2 |
| 2.1 Vetlet's Algorithm | 2 |
| 2.2 Periodical Boundary Condition | 3 |
| 2.3 Pair Potential | 3 |
| 2.4 Isothermal MD by Woodcock | 5 |
| 3. Information Obtained from MD Simulation | 6 |
| 3.1 Structural Information | 6 |
| 3.2 Self-diffusion Coefficient | 8 |
| 3.3 Shear Viscosity | 9 |
| 4. MD Simulation of Molten KCl | 10 |
| 4.1 Details of MD Calculation | 10 |
| 4.2 Static Structure | 10 |
| 4.3 Self-diffusion Coefficient | 11 |
| 4.4 Shear Viscosity | 12 |
| 4.5 Vectorization | 13 |
| 5. Discussion | 14 |
| 6. Conclusion | 16 |
| Acknowledgements | 16 |
| References | 17 |

1. 緒言

分子動力学法 (Molecular Dynamics法, 以下MD法) はミクロの現象を解明する手段として有効な方法であり、近年計算機とともに急速に発展した「計算科学」の一画を形成している¹⁻³⁾。「計算科学」の目的は多岐に及んでいるが、その一つは実験的に得ることができないあるいは困難なデータを予測することである。グローブボックス作業が必須であったり、試料の量に制限があるなどデータの取得過程で様々な制約が伴う超ウラン元素 (TRU) 関連の分野での利用価値は当然高いものと考えられる。

MD法による成果は様々な分野に及んでいるが、液体研究への寄与は特別大きいものがあった。液体は物質の三態の中でも特に統計力学的な解析手段が限定されるため、ミクロ的観点からの理解はMD法の利用によって初めて大きく進展した。熔融塩はその液体の中でも、塩の多くが吸湿性を有しており正確な実験を阻害すること、高温での測定が余儀なくされることなどから、物性研究は容易ではない。もっとも良く研究されている熔融アルカリハライドにおいてさえ物性データの蓄積が十分でない領域がある。こうした背景から熔融塩を対象としたMD計算は1970年代から活発に行われてきた⁴⁾。

一方、核燃料サイクルの研究においては熔融塩電解や乾式処理など、またTRUの加速器を用いた消滅処理に熔融塩を用いた方法が提案されるなど、原子力分野における熔融塩の応用範囲が広まりつつある⁵⁾。これらの熔融塩の動的性質、特に粘性は利用時において重要な基礎物性の一つである。しかし、例えばTRUの消滅処理では(TRU)Cl₂-NaCl系がターゲット塩として考えられているが、これらの系の粘性を含めた動的性質の把握はまったく不十分である。本研究では熔融塩系の動的性質の予測を目的としたMD計算の第1段階として、粘性率算出のためのMDプログラムを製作し、熔融KClを対象とした計算を実施してプログラムのチェックを行った。さらにプログラムのベクトル化によりスーパーコンピュータ上での高速演算を試みた。

2. 分子動力学法

本研究ではMD計算プログラムに自己拡散係数や粘性率を計算する機能を加えた。プログラムは基本的に熔融塩のMDでは先駆的研究であるWoodcockの方法^{4, 6)}に準じている。本章ではプログラム内容と対応させながらMD法について簡単に説明する。

2. 1 Verletのアルゴリズム⁷⁾

まず、1辺の長さがLの立方体の中にN個の粒子が入った基本セルを考える。任意の時刻tにおける粒子iの質量と位置ベクトルを m_i および $R_i(t)$ とし、その時刻に粒子iに作用する力を $F_i(t)$ とすれば運動方程式は、

$$m_i \ddot{R}(t) = F_i(t) \quad (i=1, 2, 3, \dots, N) \quad (2. 1)$$

である。 $F_i(t)$ は考慮している粒子i以外の(N-1)個の粒子から作用する力の和と考えられる。

$$F_i(t) = - \sum_{j \neq i} \text{grad} \phi_{ij}(r) = - \sum_{j \neq i} \frac{\partial \phi_{ij}(r)}{\partial r} \cdot \frac{R_i - R_j}{r} \quad (2. 2)$$

ここで、 $\phi_{ij}(r)$ はペアポテンシャル、またrは粒子iとjの距離で、 $r = |R_i - R_j|$ で定義する。式(2. 1)の常微分方程式は直接解くことができないので近似式を用いなくてはならない。微小な時間幅 Δt 前後の粒子iの位置をそれぞれ $R_i(t-\Delta t)$ および $R_i(t+\Delta t)$ とすると、テイラー展開により、

$$R_i(t-\Delta t) = R_i(t) - \dot{R}_i(t) \cdot \Delta t + \frac{\ddot{R}_i(t) \cdot (\Delta t)^2}{2!} - \frac{\dddot{R}_i(t) \cdot (\Delta t)^3}{3!} + \dots \quad (2. 3)$$

$$R_i(t+\Delta t) = R_i(t) + \dot{R}_i(t) \cdot \Delta t + \frac{\ddot{R}_i(t) \cdot (\Delta t)^2}{2!} + \frac{\dddot{R}_i(t) \cdot (\Delta t)^3}{3!} + \dots \quad (2. 4)$$

となる。両式の右辺第5項以降を無視して和をとると、 Δt が十分小さければ次式が得られる。

$$R_i(t+\Delta t) = 2R_i(t) - R_i(t-\Delta t) + \frac{(\Delta t)^2 \cdot F_i(t)}{m_i} \quad (2. 5)$$

この式は、時刻 $t - \Delta t$ と t の粒子の位置および時刻 t において粒子 i に作用する力が入力されれば、時刻 $t + \Delta t$ の位置が計算できることを示している。この式に基づき Δt ごとの粒子の位置を次々に計算して行くのがMD計算のメインループであり、(2.5)はVerletのループと呼ばれている。MD計算のアルゴリズムは他にもあるが、計算速度と精度のバランスの良さから、Verletのループは広く用いられておりこれを採用した。 Δt はMD計算のステップ幅であり、本研究では5 fs (5×10^{-15} s)とした。

2. 2 周期的境界条件

MDで取り扱うことのできる粒子数は用いる計算機の性能にもよるが通常数百個であり、現実の粒子数例えば1モルすなわち 6.022045×10^{23} 個に比べるとはるかに少ない。このような限られた粒子数の系から様々な物性値を計算することに意味があるのかという疑問もある。現在のところこれに対する明快な解答はなく、

① 数百程度の粒子数でも様々な物性の実験測定値と良く一致する値が得られている。

② 数を増やした計算を実施しても得られる計算値に大幅な違いは認められない

の2点が言えるのみである。粒子数が少ないことにより影響が大きいと考えられる点としては表面効果が挙げられる。例えば216粒子の系で各粒子を単純立方格子状に配列したとすると、104個の粒子が立方体の表面に位置している。実に半数近くの粒子に表面効果が現れることになる。その上、表面効果は程度の差はあれ第2層さらに第3層にも及ぶことを考えれば、バルクの性質を求めたMDはほとんど不可能になってしまう。このような事態を避けるために考案されたのが周期的境界条件である。

まず、対象としている立方体セルが自分自身とまったく同じセル(鏡像セル, image cell)に取り囲まれている状態を考える。図1に2次元で考えた図を示す。図1では2次元としているので8個の鏡像セルに囲まれているが、実際には26個のセルに取り囲まれている。立方体セルの中の粒子A~Dと、鏡像セル中の粒子A'~D'は位置座標が異なる以外はすべてにおいて等価である。計算機上ではAが動いたら、それと等しくA'も動かす。さて、MD計算を進めて粒子が動いて行くとAの矢印のように立方体セルの外に出て行くことがある。その場合、立方体セルから粒子Aが出て行くのと反対側の鏡像セルから粒子A'を立方体セルに入ってくるものとする。この操作を繰り返すことにより、立方体セルの中の粒子数は一定に保たれるのと同時に表面効果を見掛け上無くすることができる。ただし、これはあくまでも表面効果の除去が可能になるのみであって、MDの取り扱う粒子数の少なさの根本的な解決策にはならないかもしれないことに注意する必要がある。

2. 3 ペアポテンシャル

本研究ではイオン性融体である熔融塩を取り扱うためにクーロンポテンシャルを採用した。それに反発項としてBorn-Mayerポテンシャルを加えたものをペアポテンシャルとした。

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} b \exp \frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho} \quad (2.6)$$

- $z_i \sim$ イオン種 i の電荷数
 $A_{ij} \sim$ Pauling 因子
 $b \sim$ 反発パラメーター
 $\sigma_i \sim$ イオン種 i のサイズパラメーター
 $\rho \sim$ ソフトネスパラメーター

ここで、サイズパラメーターはBorn-Mayerポテンシャルがイオン結晶の物性値を再現するように決定したイオン半径である。また、Pauling因子はカチオン間とアニオン間との反発項の大きさを調節するものであり、次式で定義される。

$$A_{ij} = 1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j} \quad (2.7)$$

ここで、 n_i はイオン種 i の最外殻電子数である。ソフトネスパラメーターはポテンシャルの硬さを決定するパラメーターである。アルカリハライド結晶におけるBorn-MayerポテンシャルのパラメーターはTosiとFumi⁹⁾により報告されている。

現在まで行われたほとんどの熔融アルカリハライドのMD計算において、TosiとFumiによって報告された結晶のパラメーターが使用されている。しかし、このポテンシャルが熔融塩に適用できる根拠は無く、また必ずしも実験値と一致する結果を示していない。例えば大野ら⁹⁾はTosiとFumiによるパラメーターを用いた計算機シミュレーションの結果が、実験で得られた最近接のカチオン-アニオン間距離よりも短い距離を示す傾向があることを指摘している。そのため最近ではこのパラメーターに修正を加えて使用するケースも見られる¹⁰⁾。本研究でも最初にTosiとFumiによるパラメーターを用いて熔融KClの2体相関関数や自己拡散係数を計算したが、実験報告値と満足な一致を示さなかった。そこで、Tosi-Fumiパラメーター修正を試みた結果、表1に示すようにサイズパラメーターを若干小さくすると計算値に改善が見られることが分った。1273Kにおける計算の結果得られた自己拡散係数値(単位: $10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$)をそれぞれ比較してみると次のようになる。

| | K ⁺ イオン | Cl ⁻ イオン |
|-------------------------------|--------------------|---------------------|
| TosiとFumiによるパラメーター | 0.922 | 0.885 |
| 本研究で修正したパラメーター | 1.132 | 1.027 |
| Bockrisらによる実験値 ¹¹⁾ | 1.480 | 1.340 |

また、修正したパラメーターでの計算の結果得られた内部エネルギーは606.0kJ/molであり、実験値の610.3kJ/mol¹²⁾にきわめて近い。

式(2.6)中のクーロン項はクーロン力が距離の2乗に比例して減衰することを示している。しかし、ある粒子に作用する相手粒子の数は距離の3乗に比例して増えて行くので、式(2.2)の力の計算を有限の距離内の粒子からの作用だけで考えるのは不正確である。この問題を解決するため、イオン性結晶におけるマーデルング定数の計算法を応用するのが通例となっている。つまり、N粒子からなる基本セルを丸ごと結晶でいう単位胞に置き換えて、MDの各ステップでマーデルング定数の計算プロセスを実施する。計算法としてはEwald法¹³⁾を採用した。マーデルング定数の計算法にはより計算の収束効率の高いEvjen法があるが、熔融塩のような無秩序構造を有しかつ電荷密度の大きい系に利用できない⁶⁾。

2.4 Woodcockの等温MD法

MD法には、大きく分けて平衡と非平衡状態をそれぞれ扱うもの、取り扱うアンサンブルについても粒子数N、基本セルの体積V、温度Tおよび圧力Pに一定条件を課すものなど様々な手法がある³⁾。どの手法を選択するかは目的に併せて選択する。本研究では特定の温度における粘性率を求めることを目的としているので、等温MDを行う必要がある。さらに、粘性率の計算方法として久保の公式(3.3節)を用いているが、この方法では系の体積の変化を取り扱っていない。こうした目的と背景からWoodcockの等温MD法¹⁾を実施することにした。すなわち、系の各粒子の速度を強制的に調節することにより温度を一定に保つNVTシミュレーションである。

計算では質点系を取り扱っているので、系の温度は粒子の並進運動による寄与のみを考える。粒子iの速度を v_i とすると温度Tは、

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle \quad (2.8)$$

ここで k_B はボルツマン定数である。MD計算において目的としている温度を T' するとそれに対応する粒子iの平均速度 $(\overline{v_i^2})'$ は、

$$(\overline{v_i^2})' = 3k_B T' / m_i \quad (2.9)$$

で表される。Woodcockの方法では各ステップごとに次式で定義される値 $f(t)$ を計算し、

$$f(t) = (\overline{v_i^2})' / [\sum v_i^2(t) / N] \quad (2.10)$$

粒子の速度を強制的にスケールリングすることにより、等温MDを実現している。つまり、

$$r_i(t+\Delta t) = r_i(t) + (r_i(t+\Delta t) - r_i(t)) \cdot f(t) \quad (2.11)$$

のような修正を全粒子に対して毎ステップ施す。この方法では温度の揺らぎは数パーセント内に収められる。

3. MD法で得られる情報³⁾

MD計算が実際にシミュレートしようとしている状態をきちんと再現しているのかどうかについては、計算される物性値と実験値との比較が有力な判断材料になる。そのため、MDの計算結果からいかに効率良く物性データを得るかが重要になる。本プログラムでは、以下に挙げる物性を直接計算している。

- ・ 2体相関関数
- ・ 平均自乗変位
- ・ 速度自己相関関数
- ・ 応力相関関数

さらには出力データを用いて、

- ・ 動径分布関数
- ・ 自己拡散係数
- ・ 粘性率

を計算した。本章では、これらの計算方法について簡単に説明する。

3. 1 構造に関する情報

(1) 2体相関関数

構造はMDシミュレーションから比較的簡単に得られる情報である。構造を表現する方法としては2体相関関数 $g_{ij}(r)$ が一般的であり、MDからは次式により直接得ることができる。

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i N_j} \sum_{i=1}^N \frac{n_{ij}(r - \Delta r / 2, r + \Delta r / 2)}{4 \pi r^2 \Delta r} \quad (3.1)$$

ここで、 N_i および N_j は体積 V 中の i と j の粒子数であり、 n_{ij} は粒子 i を中心として距離 $r - \Delta r / 2$ と $r + \Delta r / 2$ の間の厚さ Δr の球殻内に存在する粒子 j の数である。この関数は粒子間の相関の距離に対する変化を見ており、液体や非晶質固体のように長距離秩序の存在しない場合 r が大きくなると $g_{ij} = 1$ に収束する。プログラムでは相関関数 $g_{ij}(r)$ を計算し出力する。以降に示すように配位数と動径分布関数は $g_{ij}(r)$ から計算することができる。

(2) 配位数

2体相関関数のピーク面積は相関対の配位数と対応しているので、ピークが独立しているかつそれが1種類の相関によるものである場合、配位数を直接求めることができる。しかし、相関関数の第1ピークが完全に独立しているケースは稀であり、次式で定義さ

れる積算配位数 (running coordination number) を計算して求める。

$$N_{ij}(r) = 4\pi\rho_j \int_0^r r' g_{ij}(r) dr' \quad (3.2)$$

ここで、 ρ_j は j 種粒子の平均数密度である。これは、ある i 種粒子を中心とした半径 r 内にいくつの j 種粒子が存在するかを距離の関数として表現したものである。この際、どこまでを積分範囲とするかが問題であり、それを明記する必要がある。通常は相関関数 $g_{ij}(r)$ の第 1 ピークが減衰した後の極小をとる。

(3) 動径分布関数

X線や中性子回折実験から直接得られる動径分布関数は、上記の 2 体相関関数をすべての種類の相関対について合わせたものである。そのため、実験データと比較するためには、各相関対の寄与を重みをつけて合わせなくてはならない。X線回折実験から得られるデータと比較する場合、2 体相関関数 $g_{ij}(r)$ を使わず X線強度関数 $S_i(S)$ を次式により得る。

$$S_i(S) = \frac{\sum x_i x_j f_i(S) f_j(S)}{(\sum x_i f_i(S))^2} \int_0^{r_{max}} 4\pi\rho_0 r \{g_{ij}(r) - 1\} \sin(Sr) dr \quad (3.3)$$

ここで、 S は距離の逆数の次元 (\AA^{-1}) を持つ散乱ベクトル、 x_i と $f_i(S)$ はそれぞれ原子種 i の原子分率および原子散乱因子¹⁴⁾である。X線強度関数 $S_i(S)$ は X線回折実験から得られる生データに規格化等の補正を施したコヒーレントな強度 $I(S)$ から次式で求められる。X線回折における散乱角 2θ と散乱ベクトル S は、 $S = 4\pi \sin\theta / \lambda$ ($\lambda \sim$ X線の波長) で関係付けられる。

$$i(S) = \frac{\{I(S) - \sum x_i f_i^2(S)\}}{(\sum x_i f_i(S))^2} \quad (3.4)$$

動径分布関数 $G(r)$ は、 $S_i(S)$ のフーリエ変換により次式で求められる。これは回折実験でも MD 計算でも共通である。

$$G(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho_0} \int_0^{S_{max}} S_i(S) \sin(Sr) dS \quad (3.5)$$

3. 2 自己拡散係数

(1) Einsteinの関係式

自己拡散係数 D は次式に示す Einstein の関係式を用いて MD シミュレーションから比較的簡単に求められる。

$$\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle = 6 D t + \text{const.} \quad (3.6)$$

平均自乗変位 $\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle$ を時間に対してプロットし、傾きが一定になった領域のデータを使い自己拡散係数が求められる。

この方法を使い実際に MD シミュレーションで平均自乗変位を求める際には周期的境界条件の使用を考慮に入れる必要がある。平均自乗変位は、ある粒子が初期位置から時間経過とともにどれだけ離れていくかを知るものであるから、周期的境界条件の適用はその定義にそぐわない。そこで、計算では粒子の実際の座標の他に、周期的境界条件を適用しない平均自乗変位計算専用のダミー座標を別に用意した。本プログラムからは、このダミー座標を使って計算した平均自乗変位を出力し自己拡散係数の計算に使用した。

(2) 速度自己相関関数

熔融塩のような液体の動的性質を知るには、初期の状態がどの程度の時間の間保たれるか、言い換えれば時間の経過とともにどの程度初期状態との相関が失われるかを求めた相関関数が重要な役割を果たす。この定義に基づいて、粒子の速度の時間経過に伴う相関の減衰を調べたものが速度自己相関関数 (velocity autocorrelation function) であり次式のように定義される。

$$\phi(t) = \frac{\langle v(t) \cdot v(0) \rangle}{\langle v^2 \rangle} \quad (3.7)$$

$$\langle v^2 \rangle = 3 k_B T / M \quad (\text{エネルギー等分配則})$$

ここで、 k_B はボルツマン定数および M は原子の質量である。相関関数は $\phi(0) = 1$ であり、時間経過とともにゼロに収束する。本プログラムでは速度自己相関関数が計算され出力される。

速度自己相関関数の久保の公式による時間積分により、自己拡散係数が求められる。

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \phi(t) dt \quad (3.8)$$

3. 3 粘性率

MD法から液体の粘性率を計算する方法として代表的な久保の方法¹⁵⁾を採用した。この方法で粘性率は応力テンソルの非対角成分 J_{xy} の相関関数の時間積分から求められる。MD計算では応力テンソル成分 J_{xy} は次式で定義される。

$$J_{xy} = \sum_{i=1}^N m_i v_{ix} v_{iy} + \sum_{i=1}^N r_{ix} \cdot F_{iy} \quad (3.9)$$

ここで、 v_{ix} と v_{iy} はそれぞれ粒子 i の x 軸および y 軸方向の速度、 r_{ix} は粒子 i の x 軸座標、そして F_{iy} は粒子 i に働く力の y 成分である。応力相関関数 $\phi(t)$ は速度自己相関関数と同様にして次式で計算される。

$$\phi(t) = \frac{\langle J_{xy}(t) \cdot J_{xy}(0) \rangle}{\langle J_{xy}^2 \rangle} \quad (3.10)$$

速度の自己相関関数から自己拡散係数を求めるのと同様にして、応力テンソル成分の相関関数の時間積分から粘性率を求める。

$$\eta = \frac{\langle J_{xy}^2 \rangle}{k_B V T} \int_0^{\infty} \phi(t) dt \quad (3.11)$$

ここで注意しなくてはならないのは、速度自己相関関数を求めた場合のような各粒子ごとに計算した結果を平均するという操作が許されない点である。応力テンソル成分の相関関数は(3.9)式から明らかなように、系全体からただ一つ求められる値の相関関数である。例えば、216粒子の系からは216組の、 x 、 y おび z 成分を独立と考えれば648組の速度自己相関関数が得られるが、応力相関関数は1組しか得られない。つまり、速度の場合と同じ精度の相関関数を得ようとした場合、単純に考えて応力相関関数は構成粒子数である216倍のステップを要することになる。

応力相関関数はある時刻の値を基準にして時間経過とともに応力テンソル成分の減衰を求めるが、その基準になる時刻をいくつもとる方法が関数の精度を上げるための常套手段である。MD計算の数十ステップおきに基準時刻を設定し複数の相関関数を求めて平均する方法である。粘性率を求める際に計算ステップ数を多く必要とするのはこのためである。

4. 熔融 KCl の計算結果

前章で説明した粘性率計算のための MD プログラムを作成した後、試験的に熔融 KCl を対象とした計算を実施した。

4. 1 MD 計算

熔融 KCl の計算は、 K^+ イオン 108 個、 Cl^- イオン 108 個の計 216 粒子の系で、1047~1273 K の 5 種類の温度を対象として実施した。対象とした温度とそれに対応する密度やセル辺長などのパラメーターを表 2 に示す。密度のデータは Janz の対応状態則など^{4, 16)}によった。イオンの初期配置は結晶 KCl と同様とし、所定の融体密度と対応するように格子定数を大きくした。まず 2000 K で 5000 ステップ (1 ステップが 5 fs なので 25 ps) の計算を行い系をアニールした。アニーリングは結果の初期配置依存性を除くために実施するものである。その後所定の温度でさらに 5000 ステップの計算を行い、物性計算のスタート座標とした。2 体相関関数は 3 万ステップの、また平均自乗変位と粘性率では 10 万ステップの計算を行って求めた。温度は 2. 3 節で説明した Woodcock の方法により制御し、所定の値の 1 パーセント以内に保った。

4. 2 静的構造

1047 K の MD 計算の結果得られた 2 体相関関数 $g_{ij}(r)$ を図 2 に示す。第 1 ピーク位置は、

$$\begin{aligned} g_{++}(r) &\sim 4.45 \text{ \AA} \\ g_{+-}(r) &\sim 2.97 \text{ \AA} \\ g_{--}(r) &\sim 4.45 \text{ \AA} \end{aligned}$$

であった。相関関数 $g_{++}(r)$ と $g_{--}(r)$ の形状が良く似ているのが特徴だが、これは K^+ イオンと Cl^- イオンが正負の符号の違いを除けば質量やサイズなどが比較的よく似ている、すなわち「理想熔融塩」に近いと考えられる。また、 $g_{+-}(r)$ を $g_{++}(r)$ および $g_{--}(r)$ の値と比較した場合、ピークと極小が逆になっている。例えば、 $g_{++}(r)$ および $g_{--}(r)$ では 4.45 Å にピークが見られるが、 $g_{+-}(r)$ ではその位置に極小が見られる。この関係から、カチオンの周りにアニオン、カチオンさらにアニオンの存在割合が多い配位圏が順次並んでいる融体構造が示唆される。1047 K の積算配位数 $N_{+-}(r)$ を図 3 に示す。 $g_{+-}(r)$ の第 1 極小位置すなわち 4.45 Å までを第 1 配位圏と定義するならば、 $N_{+-}(r)$ の 4.45 Å における値 5.55 が配位数になる。以上の操作をすべての計算結果に対して行い求めた値を表 3 にまとめた。

相関関数 $g_{+-}(r)$ の第 1 ピークは最近接の K^+-Cl^- 対による寄与で 2.95 ~ 2.97 Å であり、温度による変化はほとんどない。これらの値は X 線回折や中性子回折実験によ

る報告値⁹⁾ 3.05 ~ 3.10 Åより若干短い。配位数は5.1から5.6の間で推移しており、実験報告値⁹⁾の4よりも大きくむしろ結晶の値6に近い。 $g_{+-}(r)$ のピーク位置が温度によりほとんど変化しないのに対して、配位数とピーク高は減少する傾向がある。 $g_{++}(r)$ と $g_{--}(r)$ の第1ピークはそれぞれ同種イオン対 K^+-K^+ と Cl^--Cl^- 対による寄与だが、 $g_{+-}(r)$ と異なりこれらのピーク位置は温度上昇に伴い遠距離側へシフトしている。温度上昇に伴いモル体積は増大するが、その原因として異種イオン対間距離ではなく同種イオン対間距離の増大によるものと考えられる。配位数は結晶の12配位よりかなり小さく7.2 ~ 8.1であり、Levyによる報告値¹⁷⁾と良く一致している。配位数とピーク高は $g_{+-}(r)$ と同様温度上昇に伴い減少している。すべての2体相関関数の値が温度上昇に伴い減少しているが、これは短距離秩序の崩壊によるものであろう。

(3.3)式に基づき1047 Kの2体相関関数 $g_{ij}(r)$ からX線強度関数 $S_i(S)$ を求めた結果を図4に示す。図ではLevyらの報告した強度データ¹⁷⁾から式(3.4)を使って求めた関数と比較してある。Levyらは実験温度と解析に使用した密度データを記していないので、1047 Kにおける値を使用して解析した。MDの結果から計算した関数 $S_i(S)$ は、Levyらの強度データから計算したものと比較的良く一致している。しかし、全体的に散乱ベクトル S の値の大きい方へ位相がずれており、 S が大きくなるに従いその傾向が顕著になっているのが分る。これは、 $g_{+-}(r)$ の第1ピークが実験値より短いためであると考えられる。また、MDの結果では 2.2 \AA^{-1} 付近のピークが小さく、 2.9 \AA^{-1} 付近に明瞭なピークが見られる。一方、実験値では 2.9 \AA^{-1} 付近にはピークはなく、肩状になっているに過ぎない。この相違について明確な理由は分っていない。図4のX線強度関数をフーリエ変換して得られた動径分布関数 $G(r)$ を図5に示す。ピークの強度に違いが認められるが、ピーク位置に関してMD計算結果とほぼ一致する値が得られた。

4.3 自己拡散係数

1047 Kと1273 KのMD計算で得られた K^+ イオンと Cl^- イオンの平均自乗変位をそれぞれ図6に示す。 K^+ イオンと Cl^- イオンのそれぞれの温度での値は、 K^+ イオンが若干大きな値を示している。それぞれ、時間経過に対してほぼ直線を示している。各温度について(3.6)式の最小自乗法により自己拡散係数を求めた値を表4に示す。計算範囲はデータ取得1 ps経過後から5 psまでの範囲とした。得られた値は実験報告値よりも2割程度小さい。

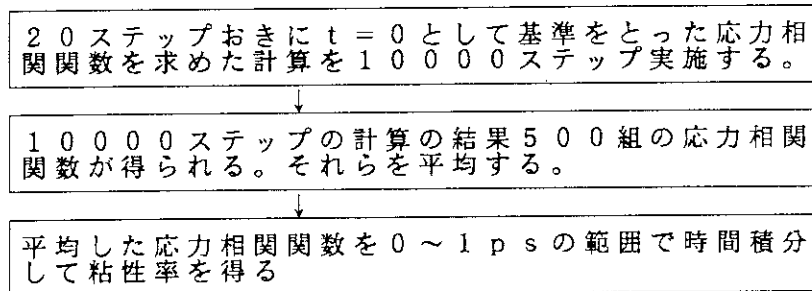
同様に速度自己相関関数を図7に示す。1273 Kについて得られた関数はWoodcockがMD計算で求めたもの⁹⁾とほぼ一致している。(3.8)式に示したようにこの相関関数の時間積分から自己拡散係数が求められるから、図の面積の大小がそのまま拡散係数の大小を表す。いずれの温度においても関数は一度負値をとり負側からゼロに収束しているが、負への落ち込みは1047 Kの方でより顕著である。初期における相関関数の減衰の程度に大きな差が見られないことや、関数がゼロを切る時間が2つの温度間であまり変わらないことから、この系の拡散係数の大小を決める要素は負への落ち込みの程度であると判断できる。剛体球モデルの計算例では系の密度が大きくなればなるほど速

度自己相関関数の負への落ち込みの程度が大きくなることが知られている¹⁵⁾。これは密度の大きな系では拡散係数が小さくなることを意味している。本計算の結果もそれと同様に、密度の大きい1047 Kの方で負への落ち込みは大きくなっている。速度自己相関関数の積分から求めた自己拡散係数を表4に示す。積分範囲は0~1 psとした。わずかに重くイオンサイズの小さいK⁺イオンの値がCl⁻イオンより若干大きく計算されているのが特徴である。Einsteinの関係式による結果と同様、実験報告値より2割程度小さい。

以上の2つの方法で求めた自己拡散係数を図8にプロットして比較した。通常、速度自己相関関数から求めた拡散係数はEinsteinの関係式から求めた場合よりも精度が悪いことが言われているが³⁾、本計算結果ではほぼ同じ値が得られている。

4. 4 粘性率

粘性率の計算方法は3. 3節で説明した通りだが、統計量の取り方など詳細な手法についてはKataokaが実施した方法¹⁸⁾と類似した手法を採用した。全体像は、次の様なプロセスになる。



この操作を10回繰り返し積算平均していった。統計量が10万ステップに達した10回目の積算平均値を最終的な粘性率とした。

1047 Kと1273 Kの応力相関関数を図9に示す。1273 Kでは相関の減衰は早い、1047 Kでは長時間減衰が残っている。粘性率の値はこの関数の時間積分で与えられるので、減衰のより早い1273 Kでは粘性率が1047 Kより小さいことを示している。

表5と図10に10000ステップごとに10回計算を行い求めた粘性率の各値を示す。値は計算を重ねて積算平均したものであるが、統計量が少ないうちは粘性率がかなり分散しているのに対して、ステップ数を重ねるに従い値が一定値に安定していつているのが分る。図から判断して温度依存性を見るためには最低で7, 8万ステップは必要と考えられる。MDシミュレーションによる粘性率計算の精度はどのような手法を用いたかにもよるが、統計量に大きく依存することは明らかである。さらに積算平均を一定値に収束させるためには10万ステップ以上の統計量が必要と思われる。

図11に江島ら¹⁹⁾とDarienkoら²⁰⁾による実験報告値と合せてMD計算の結果得られた粘性率の値を表示した。熔融塩の粘性率の実験報告値はばらつきが大きく、0.3mPas以上の大きな違いも珍しくない。熔融KClの粘性率では図に示した2つの実験報告値が比較的信頼できるが、それでも両者の間には最大で0.05mPas以上の差がある。MD計算の結果は2つの実験値と比べて若干小さいが、粘性率の実験精度を考慮すれば比較的良く一致している。

4. 5 ベクトル化

本研究のプログラム製作と以上の計算はワークステーションSUN4/2を用いて行った。同マシン上での演算時間は1ステップあたり0.7秒であった。粘性率の計算には3.3節で述べたように多くの統計量を必要とし、本研究でも積算値が一定値に収束する結果を得るためには10万ステップ以上の計算が必要であることが分った。このような大量のMDステップを実行するためには、プログラムコードのベクトル化によるスーパーコンピュータ上での高速実行が不可欠である。本研究ではこうした目的から、プログラムのベクトル化を進めた。

ベクトル化前後およびスカラー実行とベクトル実行による1000ステップの計算に要した演算時間(単位:秒)は次の通りである。

| VP2600 | ベクトル化前 | ベクトル化後 |
|--------|--------|--------|
| スカラー実行 | 55.08 | 87.12 |
| ベクトル実行 | 45.38 | 9.81 |

スカラー実行とベクトル実行の演算時間に差のないベクトル化前のプログラムに対して、ベクトル化による効果が大きく現れているのが分る。また、ベクトル化後では5倍程度高速になっている。これにより数十万ステップにも及ぶ計算を行い巨大な統計量を蓄積することが可能になった。

1273Kのベクトル実行の計算結果を図12に示す。計算では図上の1点の粘性率を求めるための統計量をSUN4/2における1万ステップから2.5万ステップに増やしてある。値は20万ステップ(1.0ns)を経過した付近で一定値に収束している。最終的に30万ステップの統計量を集めて、0.663mPa·sの値を得た。

5. 考察

溶融 KCl の MD あるいはモンテカルロ (MC) 計算を実施した報告と本研究で得られた 2 体相関関数 $g_{+-}(r)$ を比較した結果を表 6 に示す。Baranyai らによる MC の結果²¹⁾を除いて、ペアポテンシャルは Tosi-Fumi 型ポテンシャルを用いた計算結果である。我々の結果は計算手法こそ異なるものの、Woodcock の MC 法による結果²²⁾と非常に近い値であることが分る。一方、Saboungi ら²⁴⁾は MD 計算の結果得られた $g_{+-}(r)$ の第 1 ピークの高さを報告しているが、これについてもほぼ一致している。静的構造において見られた最近接 $K^+ - Cl^-$ 間距離とその配位数の不一致は、過去の MD や MC の計算例から考えて Tosi-Fumi 型ポテンシャルを使用しているためと考えられる。最近接の $K^+ - Cl^-$ 対相関は静的構造を考える上で最も重要な相関である。本研究でも Tosi と Fumi により提案されたポテンシャルのパラメーターを変更して計算を繰り返したが満足するような結果は得られなかった。しかしながら、若干のパラメーター修正により自己拡散係数で改善が見られた上に、粘性率の値では実験値と良い一致が得られた。以上を総合すると、静的構造において実験報告値と一致しない部分も見られたが、MD の計算結果は溶融 KCl の性質を良く再現できると言える。

本研究の計算結果から 1 万ステップ程度の統計量では粘性率の計算には十分ではないことが分った。粘性率の計算が困難な理由は、このように他の例えば自己拡散係数や動径分布関数と比べてかなり多くの統計量を必要とする点である。本計算では動径分布関数の計算に 3 万ステップ分のデータを使用した。これは動径分布関数の計算に対する統計量としては十分である。それに対して粘性率の計算は最低で 7, 8 万ステップの統計量をとる必要があることが分った。さらに、積算平均で求めている値を一定に収束させようとした場合 10 万ステップ以上のデータを蓄積する必要があり、プログラムのベクトル化によるスーパーコンピュータ上での高速実行を試みた。ベクトル化したプログラムは 1000 ステップの計算を演算時間にして 10 秒弱で実行する速度を実現しており、数十万ステップの大量計算を可能にした。今回の計算と異なりポテンシャルが知られていない系を対象とした場合、計算を試行錯誤で進めていくことが考えられるため、スーパーコンピュータ上での高速実行はますます重要になると思われる。

本計算では MD の結果を既知の実験報告値と比較してその妥当性を検討してきたが、研究の目標は実験データが皆無に等しい TRU 塩化物溶融塩の粘性率の予測である。その際 MD 計算で得られた結果の妥当性を Janz が溶融塩の物性に関するデータベースから提案した対応状態則¹⁶⁾を用いて検討する方法が有効である。対応状態則とは還元パラメーターを使い物性値をスケールリングしてしまうもので、多くの溶融塩のモル体積や粘性率のデータがこの対応状態則に合致している。これは、単一塩にしか適用できないという限界はあるが、未知の溶融塩の物性予測をある程度可能にするのと同時に、得られたデータの信頼性評価に利用できるのが特徴である。粘性率については、アルカリハライド、硝酸塩、炭酸塩そしてアルカリ希土類塩化物など 26 種類の溶融塩の信頼できる 150 ポイントのデータを利用して次式が提案されている。

$$\ln \tilde{\eta} = -1.998 + 2.065 / \tilde{T} - 0.0573 \tilde{T}^8$$

ここで、 $\tilde{\eta}$ と \tilde{T} は還元粘性率および還元温度であり、特性温度 T^* における粘性率を η^* と次式で関係付けられる。

$$\tilde{\eta} = (\eta / \eta^*)$$

$$\tilde{T} = (T / T^*)$$

対応状態則ではモル体積の温度依存性から温度 T^* を決定できるので、さらに粘性率 η が1点分っていれば特性粘性率 η^* が計算でき、結果的に粘性率の温度依存性が導かれる。実用上熔融塩は単一塩ではなく混合塩として使用されることが多いが、この場合対応状態則は使えないためMD法との併用が有効と考えられる。まず対応状態則を使い単一塩融体のMD計算結果の妥当性を調べ、その上で未知の混合塩融体の粘性率の予測を行う。MD法に対応状態則を併用することにより、未知混合塩の粘性率の予測が可能になるであろう。

本計算の対象である熔融KClに対して、 $T^* = 1047 \text{ K}$ の $\eta^* = 1.097 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ が特性データとしてJanzらにより推奨されている。計算結果とJanzの対応状態則を図12と図13に比較してみた。図12はスーパーコンピュータ上のベクトル実行で値を収束させた結果だがきわめて良い一致を示している。一方、図13のSUN4/2における計算結果でも1150 Kのデータで若干低い値を示している他はほぼ対応状態則に乗っている。

ところで、本研究のMD計算はWoodcockの方法に従ったもので、基本セル中のサイズと粒子数が一定でありかつ温度を一定に保つ操作を加えたいわゆるNVTシミュレーションである。そのためモル体積は入力情報である。用いたポテンシャルが本当に対応状態則に適応するのかを確認するためにモル体積が出力パラメーターであるNPTシミュレーションを実施する予定である。

6. 結論

久保の方法による粘性率計算が可能な熔融塩のMD計算プログラムを製作した。計算の手法は、Woodcockによる等温MDを踏襲した。プログラムは長距離クーロン力が支配するイオン性融体を取り扱えるように設計されている。出力データとして、2体相関関数、平均自乗変位、速度自己相関関数および粘性率を求めるための応力相関関数の計算機能を加えた。

同プログラムを用いて熔融KClの計算を実施した。アルカリハライド結晶について提案されているTosi-Fumi型ポテンシャルが、静的構造において一部異なる結果を与える他は、実験値と良好な一致を示すことが分った。粘性率の計算では応力テンソルの対角成分の相関関数を求めて時間積分し粘性率を求めた。10万ステップの統計量から実験値およびJanzの対応状態則と良く一致する計算値が得られた。

さらに、スーパーコンピュータ上で数十万ステップの演算を実施するため、プログラムコードのベクトル化を行った。ベクトル実行の結果、1000ステップあたり10秒弱の計算を可能にした。1273Kの温度について計算をしたところ、20万ステップで積算平均値が一定に収束しJanzの対応状態則にきわめて近い値を得た。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、格別のご指導を賜りました燃料研究部立川圓造部長、半田宗男次長ならびに大道敏彦TRU燃料研究室長に感謝致します。計算機の利用に便宜を図って下さいました大洗研究所プルトニウム技術開発室平田勝研究員に感謝致します。また、貴重なコメントを下さいました同位体分離研究室柴田猛順主任研究員に感謝致します。

6. 結論

久保の方法による粘性率計算が可能な熔融塩のMD計算プログラムを製作した。計算の手法は、Woodcockによる等温MDを踏襲した。プログラムは長距離クーロン力が支配するイオン性融体を取り扱えるように設計されている。出力データとして、2体相関関数、平均自乗変位、速度自己相関関数および粘性率を求めるための応力相関関数の計算機能を加えた。

同プログラムを用いて熔融KClの計算を実施した。アルカリハライド結晶について提案されているTosi-Fumi型ポテンシャルが、静的構造において一部異なる結果を与える他は、実験値と良好な一致を示すことが分った。粘性率の計算では応力テンソルの対角成分の相関関数を求めて時間積分し粘性率を求めた。10万ステップの統計量から実験値およびJanzの対応状態則と良く一致する計算値が得られた。

さらに、スーパーコンピュータ上で数十万ステップの演算を実施するため、プログラムコードのベクトル化を行った。ベクトル実行の結果、1000ステップあたり10秒弱の計算を可能にした。1273Kの温度について計算をしたところ、20万ステップで積算平均値が一定に収束しJanzの対応状態則にきわめて近い値を得た。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、格別のご指導を賜りました燃料研究部立川圓造部長、半田宗男次長ならびに大道敏彦TRU燃料研究室長に感謝致します。計算機の利用に便宜を図って下さいました大洗研究所プルトニウム技術開発室平田勝研究員に感謝致します。また、貴重なコメントを下さいました同位体分離研究室柴田猛順主任研究員に感謝致します。

参考文献

- 1) 田中實, 山本良一編, 計算物理学と計算化学, 海文堂, 1988.
- 2) 堂山昌男, 山本良一編, 計算材料科学, 海文堂, 1987.
- 3) 岡田勲, 大沢映二編, 分子シミュレーション入門, 海文堂, 1989.
- 4) L. V. Woodcock, Chem. Phys. Lett., 10(1971)257.
- 5) M. Mizumoto, K. Hasegawa, H. Yokobori, H. Oguri, Y. Okumura, J. Kusano, H. Murata, K. Sakogawa, M. Kawai, T. Nishida, T. Takizuka and H. Takada, Proceedings of GLOBAL '93, p357, International Conference and Technology Exhibition future Nuclear Systems; Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options, Sep. 12-17, 1993, Seattle, USA.
- 6) L. V. Woodcock, Advances in Molten Salt Chemistry vol.33 Ed. J. Braunstein, G. Mamantov and G. P. Simith, pl-74, New York, Plenum Press, 1975.
- 7) L. Verlet, Phys. Rev., 159(1971)98.
- 8) M. P. Tosi and F. G. Fumi, J. Phys. Chem. Solids, 25(1964)45.
- 9) 大野英雄, 古川和男, 日本化学会誌, 1982(1982)934.
- 10) 例えば、Y. Hiwatari, Molecular Dynamics Simulations, p32, Ed. F. Yonezawa, Berlin, Springer-Verlag, 1992.
- 11) J. O' M. Bockris, S. Nanis and N. E. Richards, J. Phys. Chem., 69(1965)1627.
- 12) M. P. Tosi, J. Phys. Chem. Sol., 24(1963)965.
- 13) P. P. Ewald, Ann. Phys., 21(1921)1087.
- 14) International Tables of X-ray Crystallography, vol. IV, Kynoch Press, 1974.
- 15) 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和田三樹, 液体の構造と性質, 岩波書店, 1976
- 16) G. J. Janz, T. Yamamura and M. D. Hansen, Int. J. Thermophysics, 10(1989)159.
- 17) H. A. Levy, P. A. Agron, M. A. Bredig and M. D. Danford,
- 18) Y. Kataoka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62(1989)1421.
- 19) 江島辰彦, 嶋影和宣, 佐藤謙, 奥田治志, 熊田伸弘, 石垣昭夫, 日本化学会誌, 1982(1982)961.
- 20) S. E. Darienko, S. P. Raspopin and Yu. F. Chervinskii, Atom. Ener., 62(1987)122.
- 21) A. Baranyai, I. Ruff and R. L. McGreevy, J. Phys. C: Solid State Phys., 19(1986) 453.
- 22) L. V. Woodcock and K. Singer, Trans. Faraday Soc., 67(1971)12.
- 23) R. Takagi, H. Ohno and K. Furukawa, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 75(1979) 1477.
- 24) M. L. Saboungi and A. Rahman, J. Chem. Phys., 65(1976)2393.

表1 Potential parameters used in the MD simulation of molten KCl

| | K ⁺ | Cl ⁻ |
|------------------------|------------------------------|---------------------|
| z_i | + 1 . 0 | - 1 . 0 |
| $\sigma_i(\text{\AA})$ | 1 . 5 2 (1.554)* | 1 . 6 7 (1.678)* |
| n_i | 8 | 8 |
| $b(\text{e r g})$ | 0 . 1 9 0 $\times 1 0^{-12}$ | |
| $\rho(\text{\AA})$ | 0 . 3 2 4 | |

* Values proposed by Tosi and Fumi⁸⁾

表2 Condition parameters in the MD simulation

| | | | | | |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| T (K) | 1 0 4 7 | 1 1 0 0 | 1 1 5 0 | 1 2 0 0 | 1 2 7 3 |
| density(g/cm ³) | 1.5255 | 1.4945 | 1.4663 | 1.4362 | 1.3806 |
| L (Å) | 20.6178 | 20.7624 | 20.8917 | 21.0402 | 21.3153 |
| Total Steps | 100000 | 100000 | 100000 | 100000 | 100000 |

表3 Structural parameters obtained in the simulation

| T(K) | | 1 0 4 7 | 1 1 0 0 | 1 1 5 0 | 1 2 0 0 | 1 2 7 3 |
|-----------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| g ₊₊ | r _{max} (Å) | 4. 4 5 | 4. 4 8 | 4. 5 1 | 4. 5 1 | 4. 5 9 |
| | g(r _{max}) | 1. 7 8 0 | 1. 7 6 7 | 1. 7 2 7 | 7. 7 1 0 | 1. 6 5 3 |
| | N(r _{min}) | 8. 0 5 | 7. 9 1 | 7. 8 2 | 7. 6 9 | 7. 4 5 |
| g ₊₋ | r _{max} (Å) | 2. 9 7 | 2. 9 7 | 2. 9 7 | 2. 9 6 | 2. 9 5 |
| | g(r _{max}) | 3. 7 9 0 | 3. 7 6 0 | 3. 7 1 2 | 3. 6 7 3 | 3. 6 2 0 |
| | N(r _{min}) | 5. 5 5 | 5. 5 8 | 5. 3 9 | 5. 3 6 | 5. 1 4 |
| g ₋₋ | r _{max} (Å) | 4. 4 5 | 4. 4 3 | 4. 4 9 | 4. 4 9 | 4. 5 3 |
| | g(r _{max}) | 1. 8 2 7 | 1. 8 0 0 | 1. 7 6 7 | 1. 7 1 7 | 1. 6 6 0 |
| | N(r _{min}) | 7. 9 8 | 7. 8 9 | 7. 7 1 | 7. 4 8 | 7. 2 7 |

※ r_{max} and g(r_{max}) denote position and height of the first peak in g_{ij}(r), respectively. N(r_{min}) is the value of N(r) at the first minimum of g_{ij}(r).

表4 Diffusion coefficients of molten KCl by the MD simulation

($\times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$)

| T (K) | | 1 0 4 7 | 1 1 0 0 | 1 1 5 0 | 1 2 0 0 | 1 2 7 3 |
|-----------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| K ⁺ | Einstein | 0.5623 | 0.6705 | 0.7555 | 0.8557 | 1.1320 |
| | Kubo | 0.6084 | 0.6822 | 0.7430 | 0.8700 | 1.1304 |
| Cl ⁻ | Einstein | 0.5481 | 0.6586 | 0.7097 | 0.8145 | 1.0270 |
| | Kubo | 0.5876 | 0.6338 | 0.7250 | 0.8683 | 1.0079 |

表3 Structural parameters obtained in the simulation

| T (K) | | 1 0 4 7 | 1 1 0 0 | 1 1 5 0 | 1 2 0 0 | 1 2 7 3 |
|-----------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| g ₊₊ | r _{m.x} (Å) | 4. 4 5 | 4. 4 8 | 4. 5 1 | 4. 5 1 | 4. 5 9 |
| | g(r _{m.x}) | 1. 7 8 0 | 1. 7 6 7 | 1. 7 2 7 | 7. 7 1 0 | 1. 6 5 3 |
| | N(r _{min}) | 8. 0 5 | 7. 9 1 | 7. 8 2 | 7. 6 9 | 7. 4 5 |
| g ₊₋ | r _{m.x} (Å) | 2. 9 7 | 2. 9 7 | 2. 9 7 | 2. 9 6 | 2. 9 5 |
| | g(r _{m.x}) | 3. 7 9 0 | 3. 7 6 0 | 3. 7 1 2 | 3. 6 7 3 | 3. 6 2 0 |
| | N(r _{min}) | 5. 5 5 | 5. 5 8 | 5. 3 9 | 5. 3 6 | 5. 1 4 |
| g ₋₋ | r _{m.x} (Å) | 4. 4 5 | 4. 4 3 | 4. 4 9 | 4. 4 9 | 4. 5 3 |
| | g(r _{m.x}) | 1. 8 2 7 | 1. 8 0 0 | 1. 7 6 7 | 1. 7 1 7 | 1. 6 6 0 |
| | N(r _{min}) | 7. 9 8 | 7. 8 9 | 7. 7 1 | 7. 4 8 | 7. 2 7 |

※ r_{m.x} and g(r_{m.x}) denote position and height of the first peak in g_{ij}(r), respectively. N(r_{min}) is the value of N(r) at the first minimum of g_{ij}(r).

表4 Diffusion coefficients of molten KCl by the MD simulation

($\times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$)

| T (K) | | 1 0 4 7 | 1 1 0 0 | 1 1 5 0 | 1 2 0 0 | 1 2 7 3 |
|-----------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| K ⁺ | Einstein | 0.5623 | 0.6705 | 0.7555 | 0.8557 | 1.1320 |
| | Kubo | 0.6084 | 0.6822 | 0.7430 | 0.8700 | 1.1304 |
| Cl ⁻ | Einstein | 0.5481 | 0.6586 | 0.7097 | 0.8145 | 1.0270 |
| | Kubo | 0.5876 | 0.6338 | 0.7250 | 0.8683 | 1.0079 |

表5 Shear viscosities of molten KCl by MD simulation

(mPa·s)

| MD steps | 1 0 4 7 K | 1 1 0 0 K | 1 1 5 0 K | 1 2 0 0 K | 1 2 7 3 K |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1 0 0 0 0 | 0 . 9 1 8 | 0 . 7 8 0 | 0 . 9 2 0 | 0 . 5 7 8 | 0 . 7 6 9 |
| 1 0 0 0 0 (2 0 0 0 0) | 1 . 1 7 0 (1.044) | 0 . 8 1 5 (0.798) | 0 . 6 4 7 (0.784) | 0 . 7 0 3 (0.641) | 0 . 4 6 2 (0.616) |
| 1 0 0 0 0 (3 0 0 0 0) | 1 . 0 1 2 (1.033) | 1 . 2 4 2 (0.946) | 0 . 8 4 1 (0.803) | 0 . 6 1 2 (0.631) | 0 . 5 1 8 (0.583) |
| 1 0 0 0 0 (4 0 0 0 0) | 0 . 8 0 7 (0.977) | 1 . 1 5 0 (0.997) | 0 . 9 2 4 (0.833) | 0 . 6 8 5 (0.645) | 0 . 5 6 2 (0.578) |
| 1 0 0 0 0 (5 0 0 0 0) | 1 . 2 8 1 (1.038) | 0 . 9 1 3 (0.980) | 1 . 0 6 7 (0.880) | 0 . 8 4 2 (0.684) | 0 . 6 4 9 (0.592) |
| 1 0 0 0 0 (6 0 0 0 0) | 1 . 4 4 0 (1.105) | 0 . 9 2 6 (0.971) | 0 . 6 0 8 (0.835) | 0 . 6 8 1 (0.684) | 0 . 5 9 1 (0.592) |
| 1 0 0 0 0 (7 0 0 0 0) | 1 . 0 1 2 (1.091) | 0 . 9 0 3 (0.961) | 1 . 0 8 7 (0.871) | 0 . 9 5 1 (0.722) | 0 . 6 0 0 (0.593) |
| 1 0 0 0 0 (8 0 0 0 0) | 1 . 0 4 5 (1.086) | 1 . 0 1 0 (0.967) | 0 . 9 8 8 (0.885) | 0 . 7 7 9 (0.729) | 0 . 6 0 3 (0.594) |
| 1 0 0 0 0 (9 0 0 0 0) | 0 . 9 6 0 (1.072) | 0 . 7 0 6 (0.938) | 0 . 8 2 1 (0.878) | 0 . 9 0 8 (0.749) | 0 . 8 3 6 (0.621) |
| 1 0 0 0 0 (1 0 0 0 0 0) | 1 . 0 9 7 (1.074) | 0 . 8 1 7 (0.926) | 0 . 9 1 0 (0.881) | 0 . 4 2 4 (0.716) | 0 . 7 3 9 (0.633) |
| Average | 1 . 0 7 4 | 0 . 9 2 6 | 0 . 8 8 1 | 0 . 7 1 6 | 0 . 6 3 3 |
| Janz ¹⁶⁾ | 1 . 0 9 7 | 0 . 9 7 5 | 0 . 8 4 7 | 0 . 7 6 0 | 0 . 6 5 7 |

* Values in parenthesis represent accumulations at each step number.

表6 Comparison of features in function $g_{+-}(r)$

| | r_1^* | $g_{+-}(r_1)$ | n_1^* | T / K | Method** |
|--------------------------------|---------|---------------|---------|-------|----------|
| Baranyai et al. ²¹⁾ | 3.0 | | 5.8 | 1073 | MC |
| Woodcock et al. ²²⁾ | 2.97 | | 5.6 | 1045 | MC |
| Takagi et al. ²³⁾ | 2.95 | | 4.7 | 1173 | MD |
| Saboungi et al. ²⁴⁾ | 2.95 | 3.82 | | | MD |
| This Work | 2.97 | 3.79 | 5.55 | 1047 | MD |
| " | 2.97 | 3.12 | 5.39 | 1150 | MD |

* r_1 and n_1 indicate peak position and coordination number of the nearest neighbor correlation in $g_{+-}(r)$.

** MC ~ Monte Carlo, MD ~ Molecular Dynamics

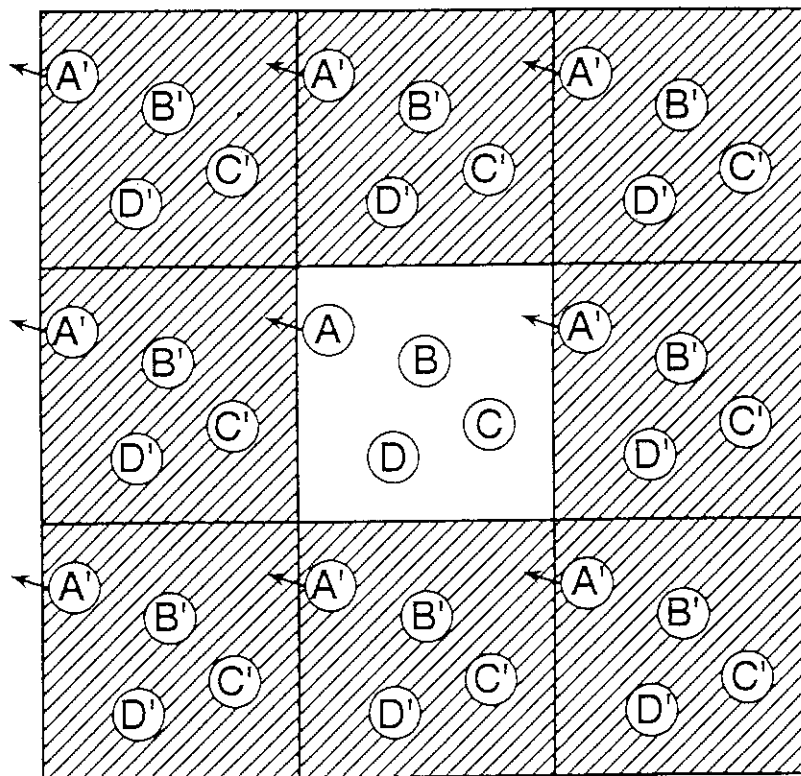
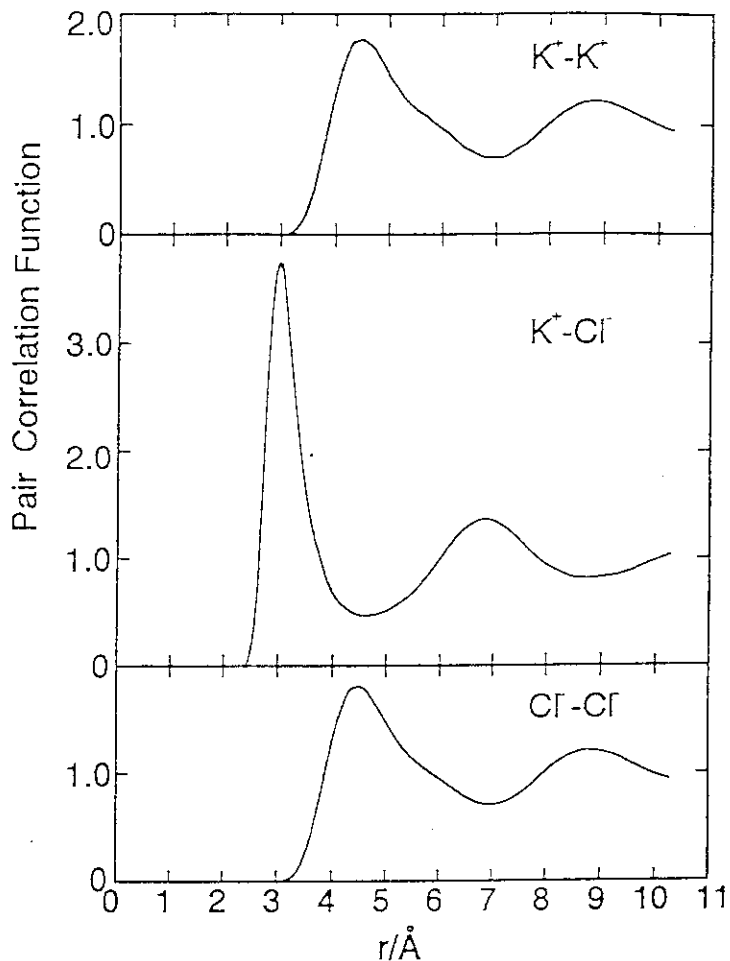
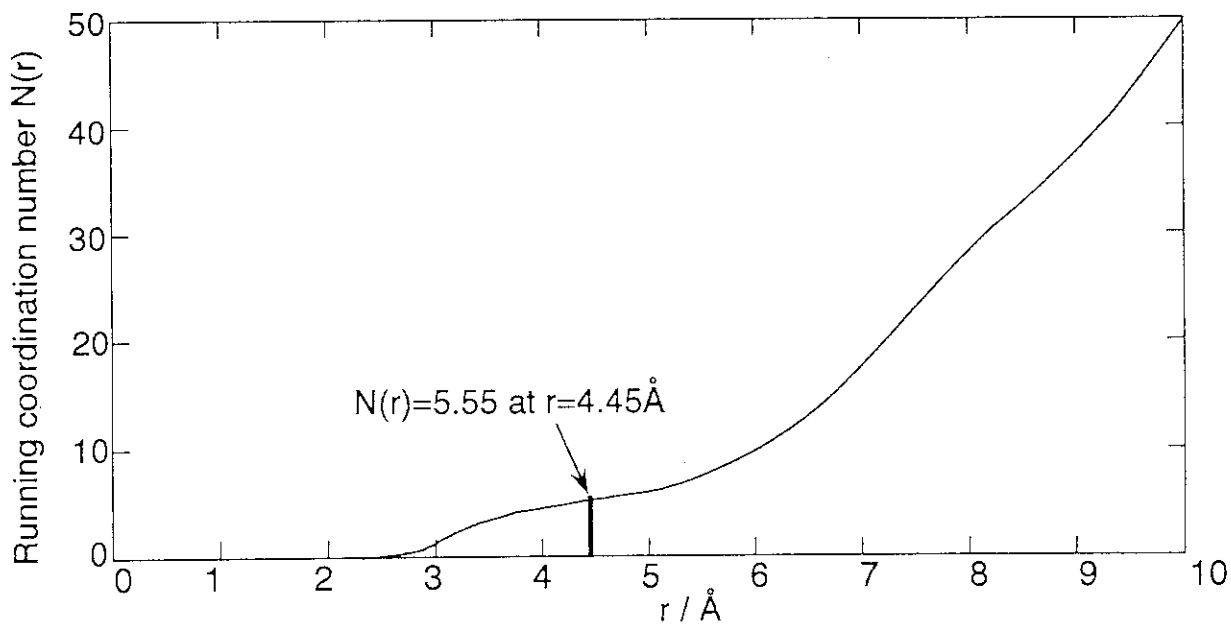


図1 Periodical boundary condition (Shaded parts indicate image cells)



⊠ 2 Pair correlation functions of molten KCl at 1047K by MD simulation



⊠ 3 Running coordination number of Cl⁻ ion around K⁺ ion at 1047K

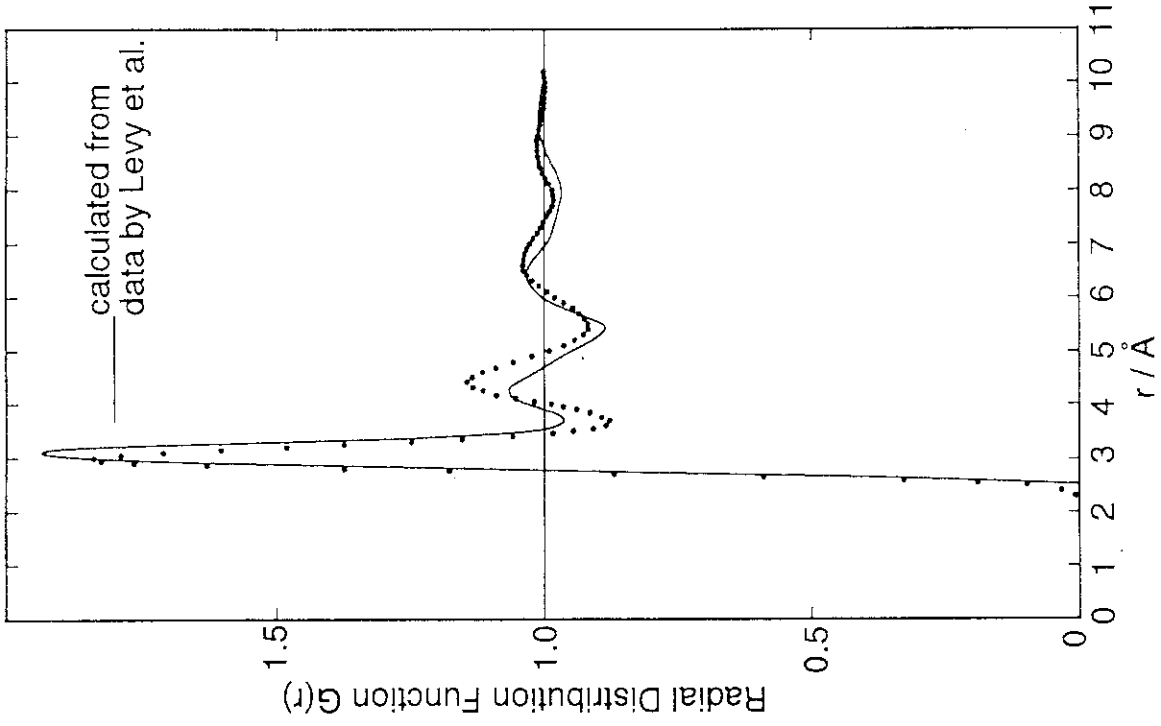


Fig. 5 Radial distribution function of molten KCl by MD simulation (Dotted line)

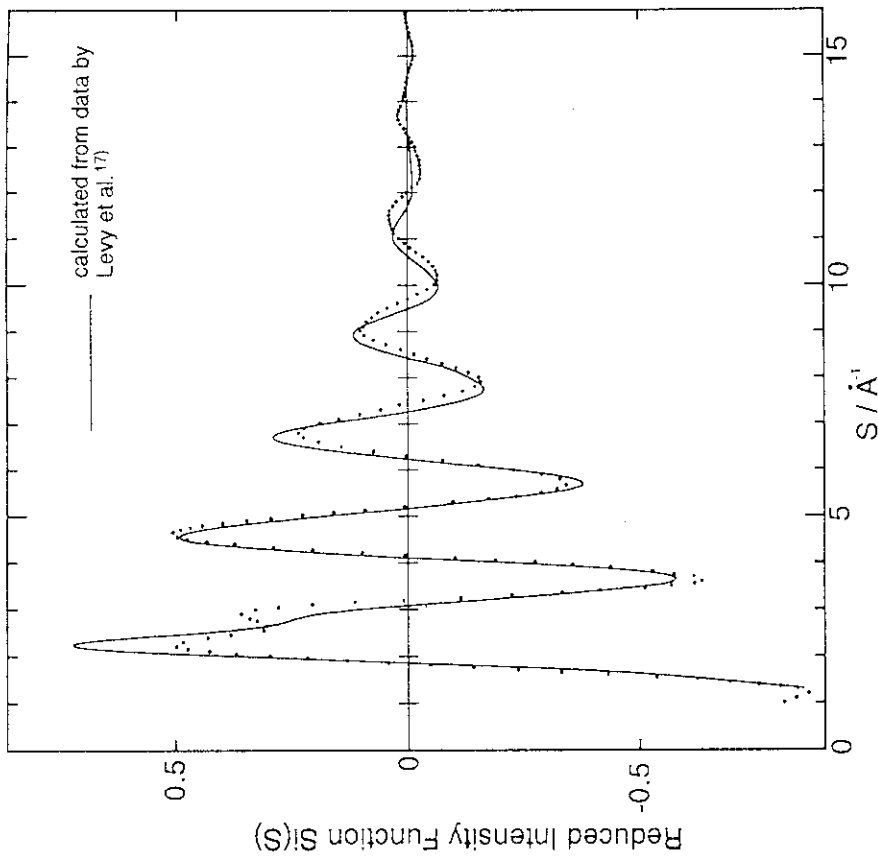


Fig. 4 Reduced intensity function of molten KCl by MD simulation (Dotted line)

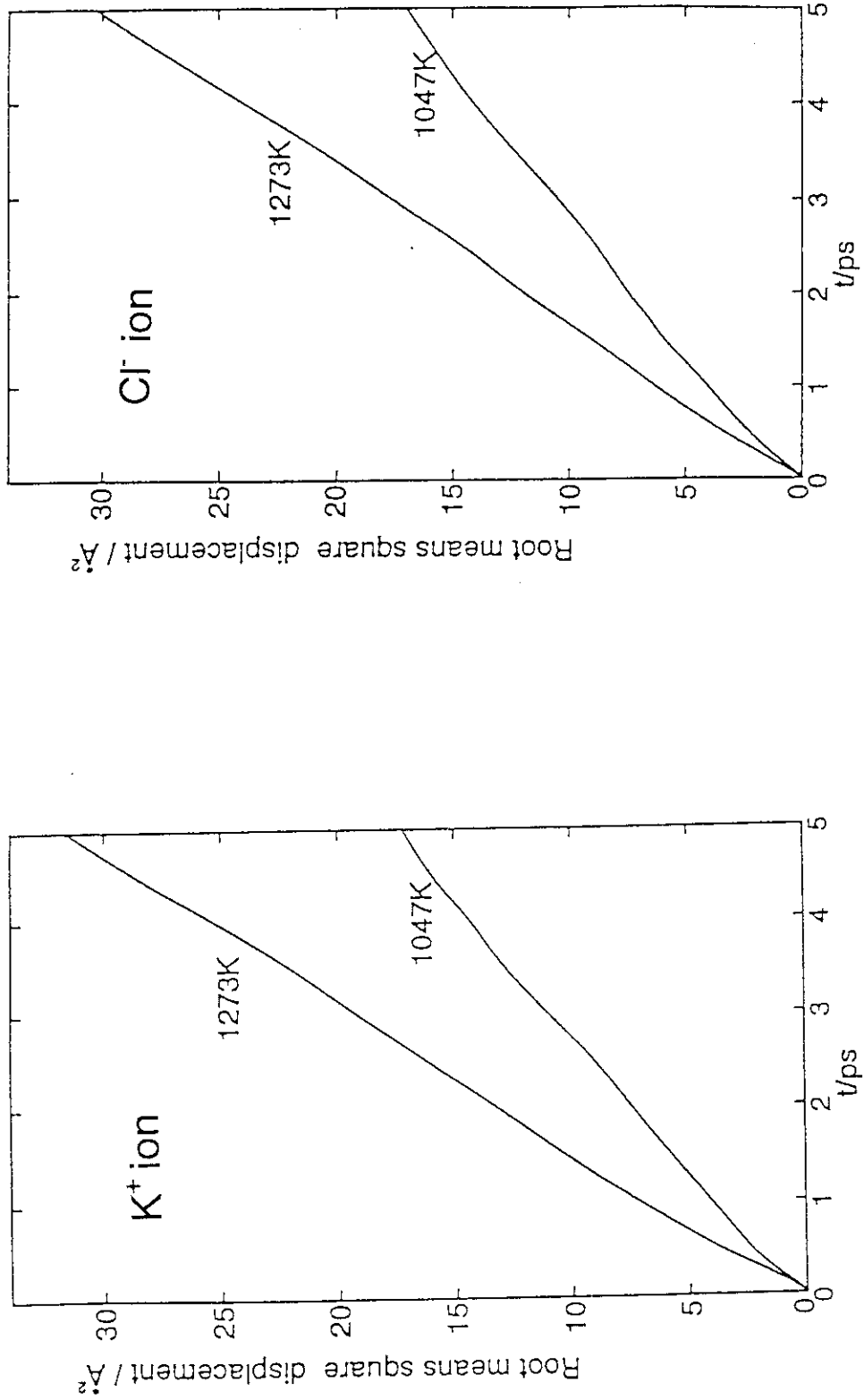


Fig. 6 Root means square displacements of molten KCl by MD simulation

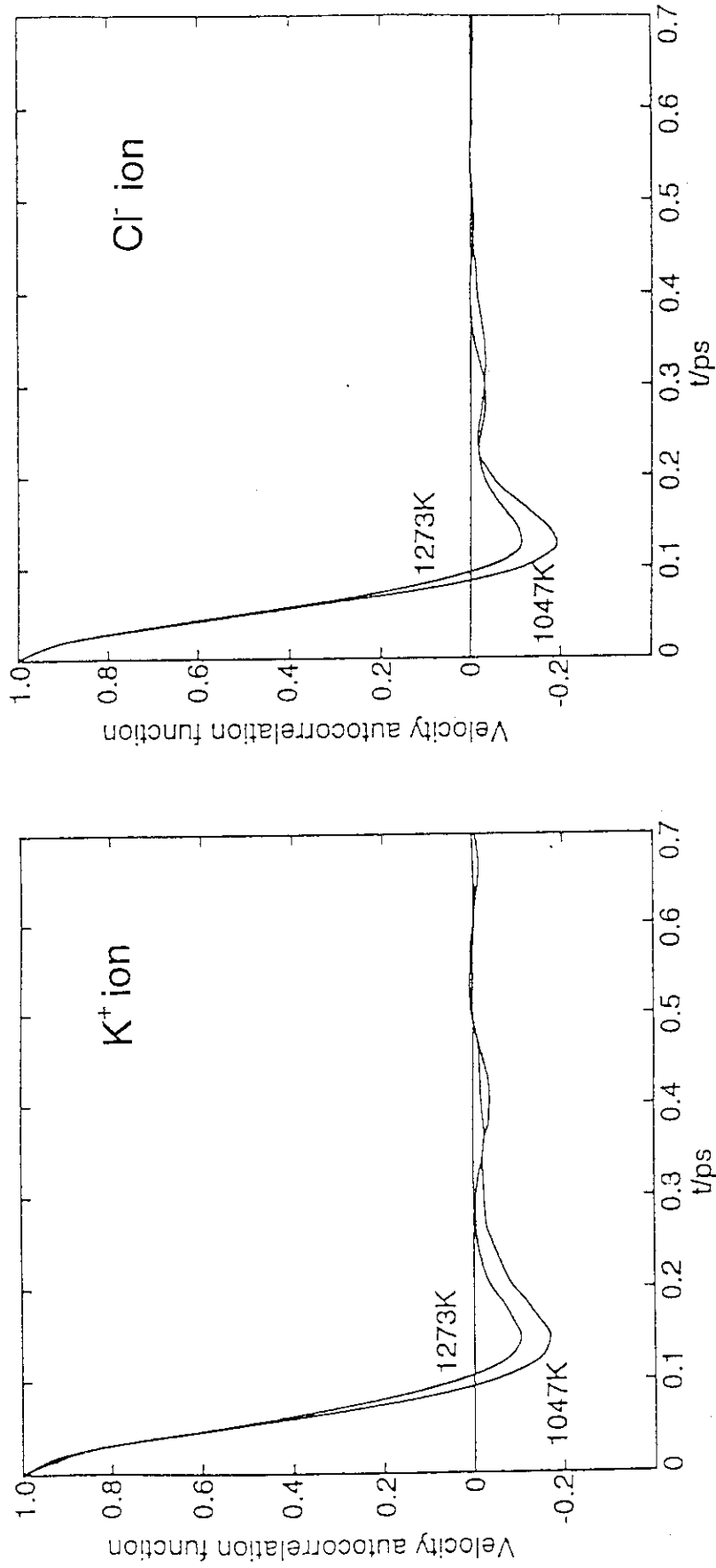


Fig. 7 Velocity autocorrelation functions of molten KCl by MD simulation

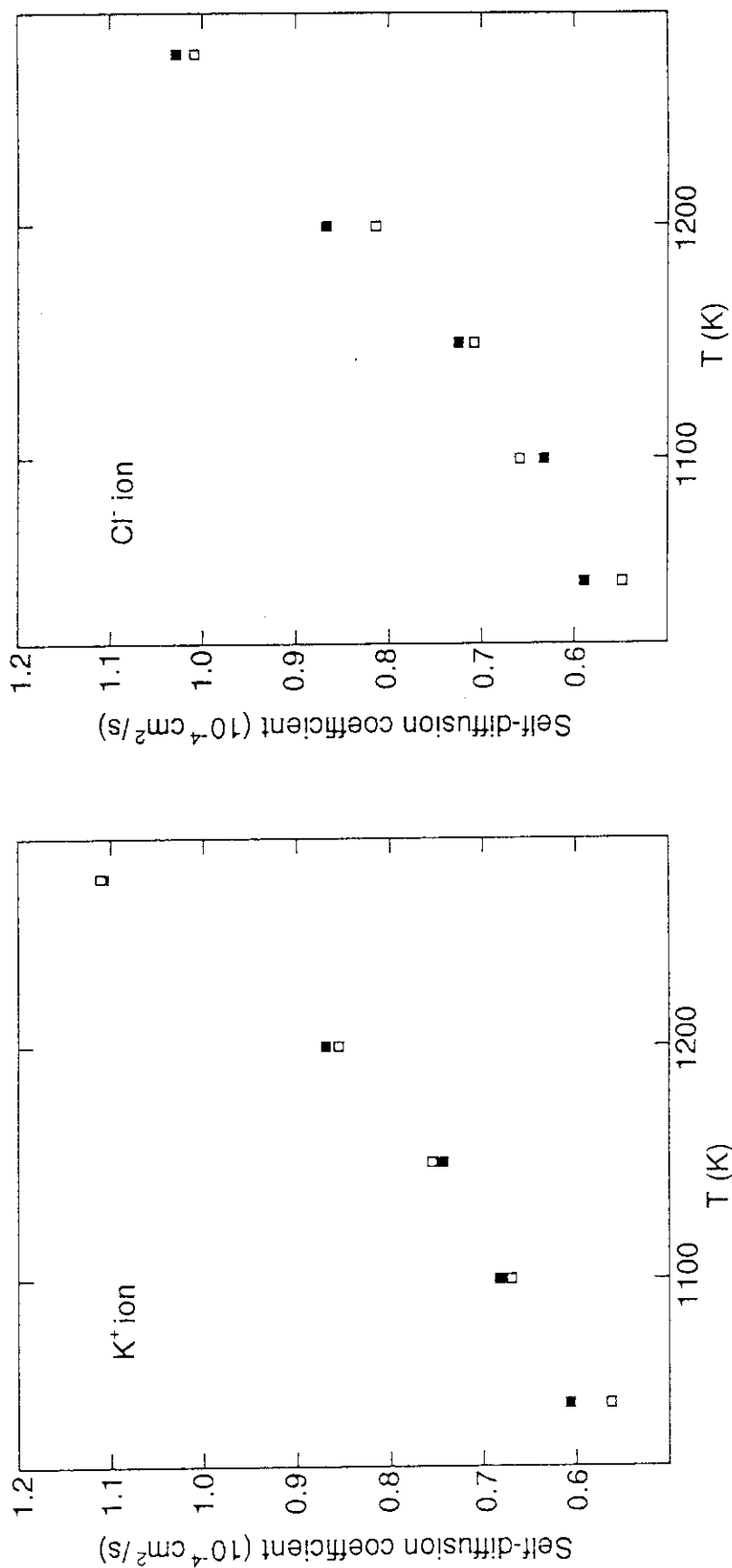
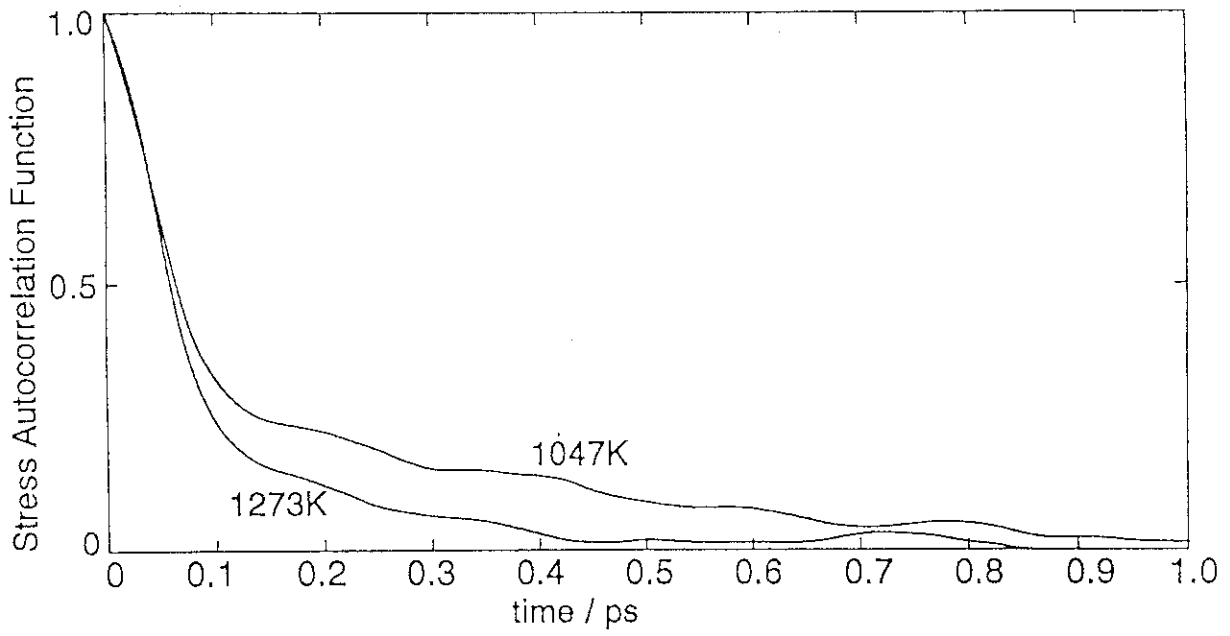
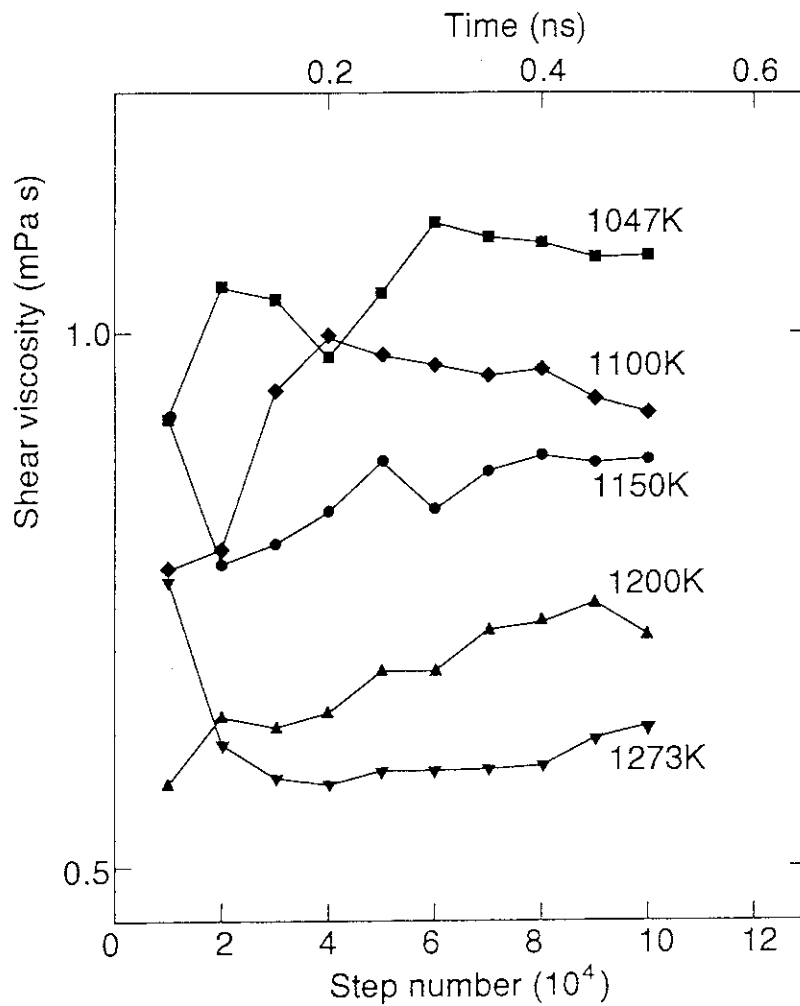


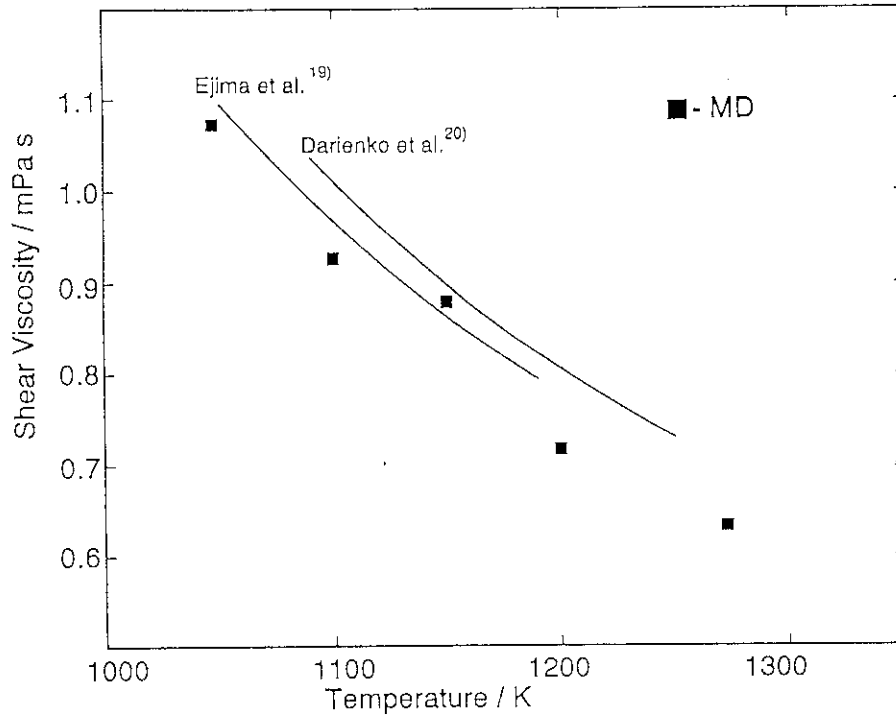
Fig. 8 Self-diffusion coefficients of molten KCl by MD simulation
 (□ ~ by Einstein's formula, ■ ~ by Kubo's formula)



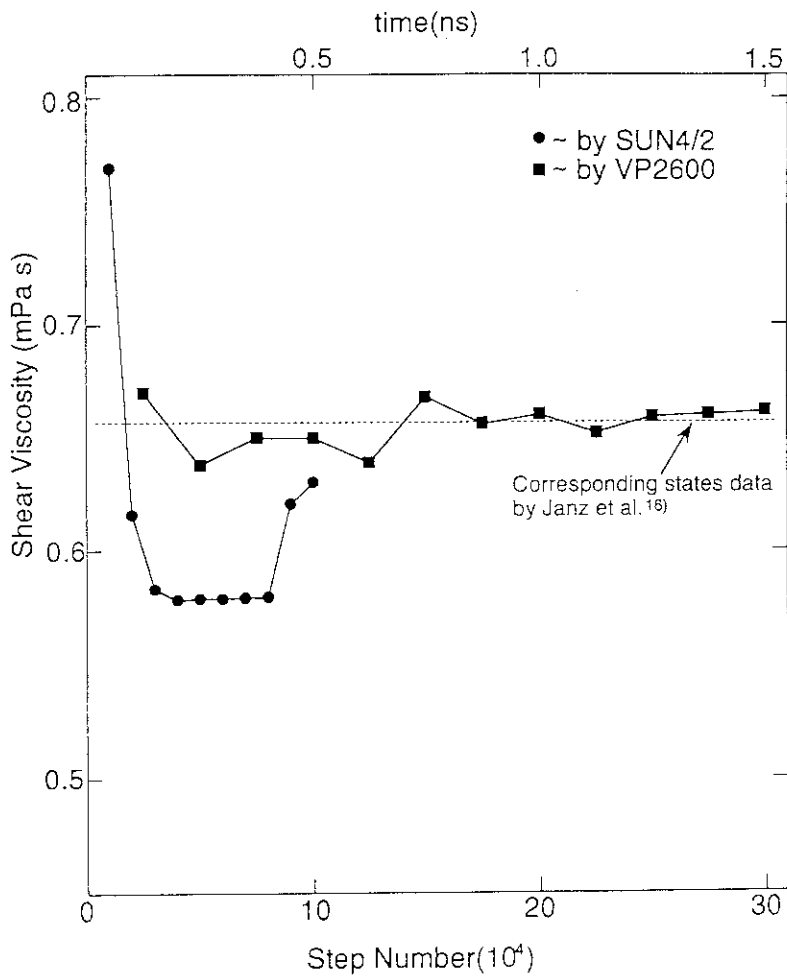
☒ 9 Stress autocorrelation functions of molten KCl by MD simulation



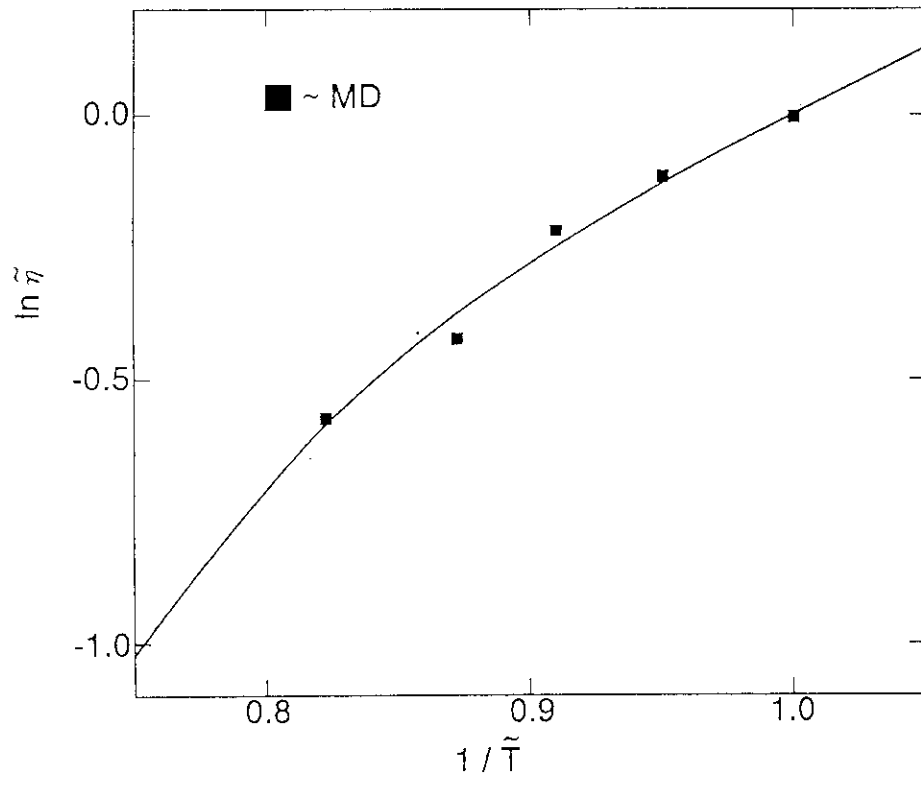
☒ 10 Shear viscosity of molten KCl by MD simulation(SUN4/2)



☒11 Shear viscosity of molten KCl



☒12 Shear viscosity of molten KCl at 1273K by MD simulation(VP2600)



⊠ 13 Molten KCl viscosity-temperature curve; corresponding-states correlation by Janz et al.¹⁶⁾