1Ea02

## 経路積分セントロイド分子動力学による液体水素の輸送係数の計算

(<sup>1</sup>科技団、<sup>2</sup>奈良女大理) 米谷 佳晃 <sup>1,2</sup>、衣川 健一<sup>2</sup>

[緒言] 低温における液体水素の物性は、強い量子性のため、原子核を古典的に扱う通常の分子動力学(古典MD)シミュレーションでは見積もることができない。そのような量子系の動的物性を扱うための方法として経路積分セントロイド分子動力学(CMD)法がある。これは経路積分MD、Monte Carlo法と違い、多分子系の静的性質に限らず、動的構造因子や輸送係数といった動的性質も計算することが可能である。本研究では、CMD 法を液体パラ水素に適用し、輸送係数(拡散係数、熱伝導率、ずり粘性率、体積粘性率)を見積もった[1]。これらのCMD の結果と同様の条件で行った古典 MD の結果を比較し、量子性を考慮することで輸送係数の値がどの程度改善されるかを検討した。

[方法] シミュレーションは周期境界条件が課された 256 個のバルクの水素分子系を対象に行った。水素分子間の相互作用には Silvera-Goldman ポテンシャルの等方性項を適用した。まず ビーズの自由度だけでなく、セントロイドの自由度にも Nose-Hoover chain 熱浴を付加して 17K で系を平衡化後、セントロイドから熱浴を外した。その状態でシミュレーションを続け、 セントロイド変数を用いて表わされた熱流束 J<sup>(c)</sup>、応力テンソルo<sup>(c)</sup>のミクロカノニカルアンサ ンブルでの時間相関関数を得た。これらのセントロイド表記の時間相関関数 C<sub>cent</sub>(t)が近似的に カノニカル相関関数

$$C_{can}(t) = \frac{1}{\beta \hbar} \int_{0}^{\beta \hbar} \left\langle \hat{A}(-i\tau)\hat{A}(t) \right\rangle_{q} d\tau$$
<sup>(1)</sup>

に相当するという仮定

$$C_{can}(t) \approx C_{cent}(t) \tag{2}$$

に基づけば、Green-Kuboの式で表される一般の輸送係数 K はセントロイド相関間数  $C_{cent}(t)$ を用いて次のように記述される。

$$K = F \int_0^\infty C_{can}(t) dt \approx F \int_0^\infty C_{cent}(t) dt$$
(3)

ここで $\hat{A}$ は演算子、 $\langle \cdots \rangle_q$ は量子統計力学平均を示し、Fは個々の輸送係数に応じて与えられる因子である。式(3)を熱伝導率 $\lambda$ 、ずり粘性率 $\eta_s$ 、体積粘性率 $\eta_B$ の場合について具体的に書くと

$$\lambda = \frac{1}{VkT^2} \int_0^\infty \left\langle J_{\alpha}^{(c)}(t) J_{\alpha}^{(c)}(0) \right\rangle dt, \qquad (4)$$

$$\eta_{\rm S} = \frac{1}{VkT} \int_0^\infty \left\langle \sigma_{\alpha\beta}^{(c)}(t) \sigma_{\alpha\beta}^{(c)}(0) \right\rangle dt \,, \tag{5}$$

$$\eta_{\rm B} = \frac{1}{VkT} \int_0^\infty \left\langle \delta \sigma_{\alpha \alpha}^{(c)}(t) \delta \sigma_{\alpha \alpha}^{(c)}(0) \right\rangle dt \tag{6}$$

となる。ここで $\langle \cdots \rangle$ はミクロカノニカルアンサンブル平均、 $\alpha$ ,  $\beta$ はx, y, zの各成分を表し、Vは系の体積、Tは温度であり、 $\delta \sigma_{\alpha \alpha}^{(c)}(t) = \sigma_{\alpha \alpha}^{(c)}(t) - Tr < \sigma^{(c)} > /3$ である。輸送係数は式(4)~(6)を用いて求めた。

[結果・考察] それぞれの相関関数の計算結果から、シミュレーション時間を 2 ns まで取れば x, y, z の各成分間での違いがほぼ無くなり、データが収束することが確認できた(例えば、図 1 の熱流束相関関数)。そのため、輸送係数の評価には 2 ns の時系列データをもとに計算された相関関数を用いた。

応力テンソルの非等方成分の相関関数を図2に示す。図2には比較のため同様の条件で行っ

た古典 MD による結果も載せた。CMD と 古典 MD のいずれの相関関数も比較的短 時間のうちに大きく減衰しているが、古典 の場合に限ってやや長い時間、正の相関が ? S 残っているのがわかる。式(5)によれば、ず E り粘性率を決定するのはこれらの相関関 Z 数の積分値と系の体積である。図2より、 積分値については CMD の方が古典 MD よ りも小さいことは明らかである。さらに系 の体積 V については、量子分散が原因とな り CMD は古典 MD よりも 1.4 倍程大きい 値を与えた。そのため、式(5)を用いて得ら 3 れるずり粘性率は、古典 MD で 6.1 × 10<sup>-5</sup> Nsm<sup>-2</sup> となったのに対して、 ত CMD ではより小さい値 1.95 × 10-5 Nsm-2 となった。表1のように CMD の結果は実 験値に非常によく一致するのに対し、古典 MD の結果は大きくはずれていることが わかった。

一方、熱伝導率に対しては、CMD と古 典 MD の間で相関関数の積分値には大き な差はみられなかったが、体積 V における 差が原因で式(4)から得られた熱伝導率は CMD の方が古典 MD より小さくなり、実 験値に近かった(表1)。







図 1 熱流束の時間相関関数の統計量依存 性。tsは相関関数を計算するのに用いたシミ ュレーション時間。

表1には求めた輸送係数をまとめて示した。いずれの輸送係数に対しても CMD の方が古典 MD よりもより好ましい結果を導いており、 これは量子性の影響が CMD によりうまく考 慮されていることを示している。CMD は量 子液体の輸送係数の計算に有用であると結 論できる。

> 本研究は科学技術振興事業団計算科学技 術活用型特定研究開発事業「量子多分子系ダ イナミクス・シミュレーションの確立と応 用」に基づいて遂行されたものである。

図 2	応力テンソルの非等方成分の時間相関関	数
-----	--------------------	---

_ 衣 I 放体バラ小系の軸区応数							
	温度	拡散係数	熱伝導率	ずり粘性率	体積粘性率		
	[K]	$[10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}]$	$[Wm^{-1}K^{-1}]$	$[10^{-5} \text{Nsm}^{-2}]$	$[10^{-5} \text{Nsm}^{-2}]$		
CMD	16.9	4.70	0.22	1.95	10		
古典 MD	17.1	1.67	0.37	6.1	1.8		
実験	17	6.15	0.12	1.78	データなし		

表1 液体パラ水麦の輸送係数

[1] Y.Yonetani and K.Kinugawa, J. Chem. Phys., 投稿中.