

Shifted and shifted-force potentials

To avoid that the total energy is not conserved by introduction of the cutoff, the potential is shifted

$$v^S(r) = \begin{cases} v(r) - v(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (1)$$

To avoid the discontinuity of the force at the cutoff, the force-shifted potential is sometimes introduced

$$v^{SF}(r) = \begin{cases} v(r) - v(r_c) - \frac{dv(r)}{dr}|_{r_c}(r - r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (2)$$

structural quantities

The density of the particle is given by

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (1)$$

In the homogeneous system $\rho^{(1)} = \rho = N/V$. In the same way we define the pair density function as

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (2)$$

If we define $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ and assume that $\rho^{(2)}$ depends on only \mathbf{R} , then

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\mathbf{R}) &= \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \\ &= \frac{1}{V} \left\langle \int d\mathbf{r}' \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{R} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \\ &= \frac{1}{V} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{R} + \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (3) \end{aligned}$$

The pair distribution function $g_2(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$ or $g(r)$ gives a probability of finding a pair of atoms a distance r apart, relative to the probability expected for a completely random distribution at the same density.

$$\begin{aligned}
 g(r) &= \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r})}{\rho^2} \\
 &= \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (1)
 \end{aligned}$$

The Fourier transformed density $\rho(\mathbf{k})$ is defined as

$$\begin{aligned}
 \rho(\mathbf{k}) &= \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \\
 &= \sum_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (2)
 \end{aligned}$$

If we consider the reciprocal lattice vector of the initial lattice for \mathbf{k} , then for a solid, $\rho(k)$ is of order unity, whereas for a liquid it oscillates, with amplitude $O(N^{-1/2})$ about zero.

The static structure factor $S(\mathbf{k})$ is defined as

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k}) \rangle \quad (1)$$

$$= \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right\rangle$$

$$= 1 +$$

$$\frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle$$

$$= 1 + \frac{1}{N} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

$$= 1 + \rho \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} g(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int dr r^2 g(r) \frac{\sin kr}{kr} \quad (3)$$

$$\rho g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} [S(\mathbf{k}) - 1] d\mathbf{k} \quad (4)$$

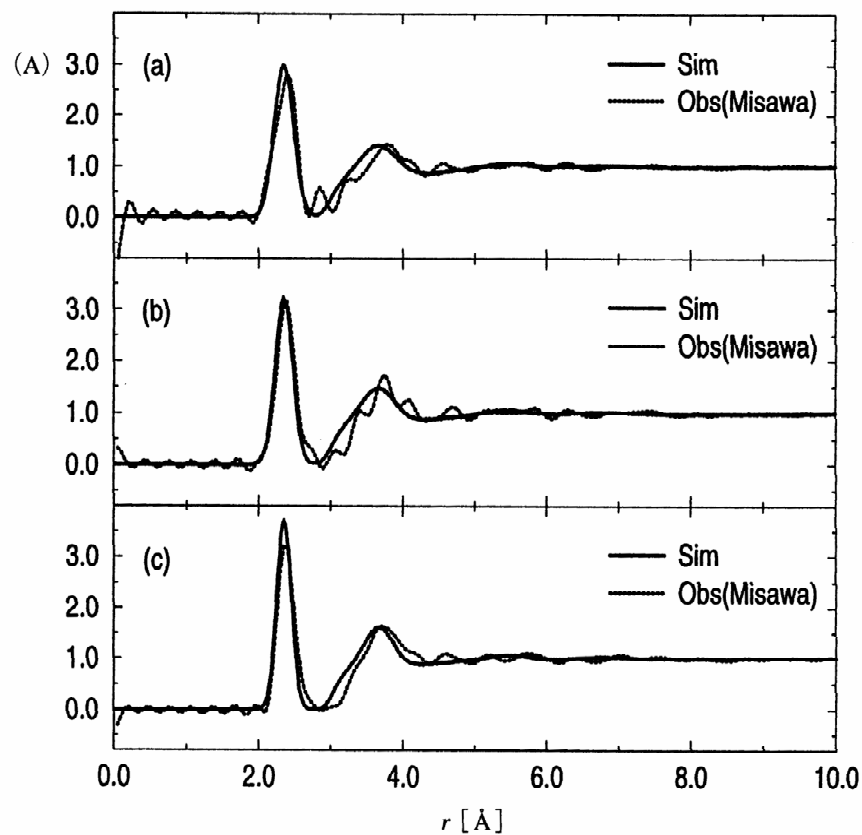
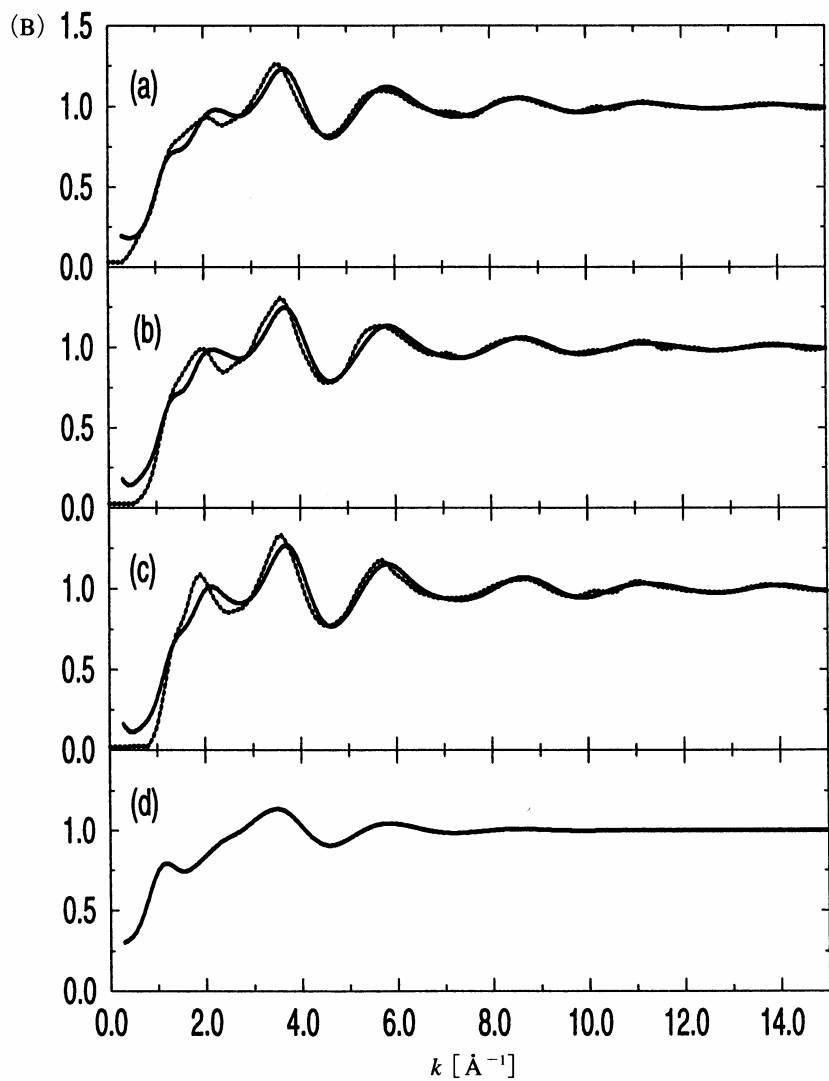


図 4.2 液体セレンの動径分布関数(A)と静的構造因子(B). セレンのモデルと中性子回折実験(M. Misawa: J. Phys. Condens. Matter 4(1992)9491)との比較: (a)680 °C, (b)470 °C, (c)265 °C, (d)1500 °C. (文献 [4.1] より)

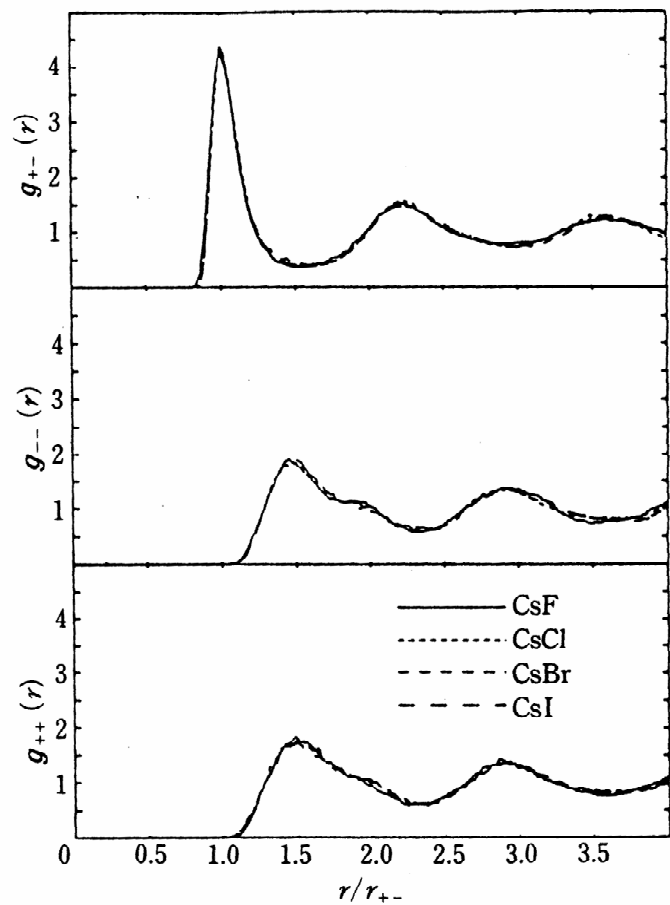


図 2 $g_{+-}(r)$ の第 1 ピークの位置 r_{+-} でスケーリングしたセシウムハライド系に対する換算動径分布関数⁴⁾.

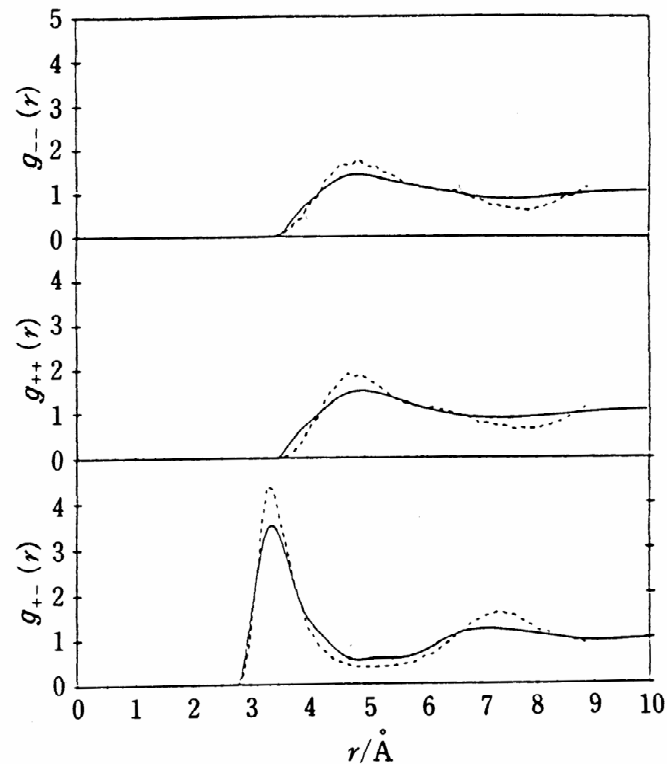


図 3 塩化セシウム融体に対する同位体置換法による中性子散乱測定からの部分動径分布関数(—)と、従来の 2 体ポテンシャルモデルに基づいた計算機シミュレーション結果(----)⁴⁾.

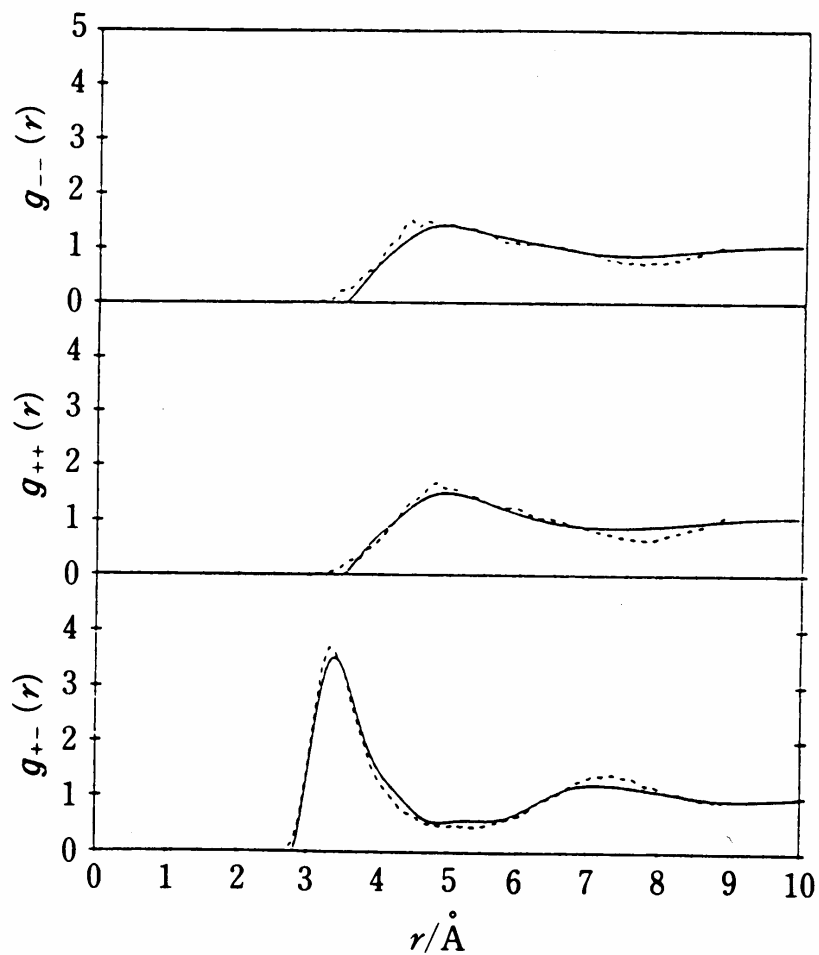


図 4 塩化セシウム融体に対する deformation dipole モデルに基づいた計算機シミュレーションからの部分動径分布関数の計算値(----)と実験値(——)¹⁴⁾.

Time correlation functions and transport coefficients

The mean-square-displacement(MSD) is defined by

$$\langle |\mathbf{r}(t + t_0) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle \equiv \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

The MSD may be independent on the t_0 in the thermal equilibrium condition. For the short t , $\mathbf{r}(t + t_0) - \mathbf{r}(t_0) \simeq \mathbf{v}(t_0)t$

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \simeq \langle \mathbf{v}^2(0) \rangle t^2 = \frac{3k_B T}{m} t^2 \quad (2)$$

In the longer time limit, the MSD becomes

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \simeq 6Dt \quad (3)$$

Here D is the self-diffusion constant.

Fluctuation-Dissipation Theorem

Langevin equation

$$m \frac{dv}{dt} = -\zeta v + F(t)$$

$$\langle F(t) \rangle = 0 \quad \text{Random Force}$$

$$\langle F(t)F(t') \rangle = 2\zeta k_{\text{B}}T \delta(t - t')$$

$$\dots$$
$$\langle v(t)v(t') \rangle = \frac{k_{\text{B}}T}{m} e^{-\zeta|t-t'|/m}$$

$$\dots$$
$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = 2 \frac{k_{\text{B}}T}{\zeta} t = 2Dt$$

$$D = \frac{k_{\text{B}}T}{\zeta}$$

- 戸田・久保 統計熱力学(岩波)
- 久保 大学演習 熱学・統計力学(裳華房)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$$
$$= D$$

Stokes law

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} = \frac{k_B T}{6\pi a \eta}$$

a : particle radius, η : viscosity of solvent

Dynamic Light Scattering

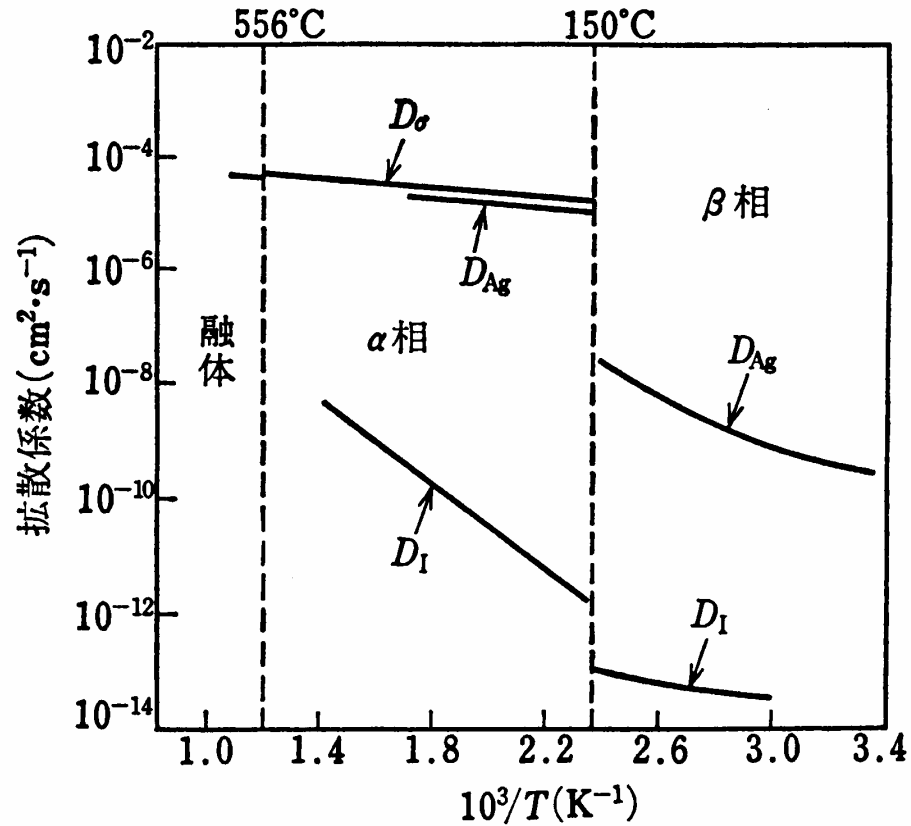
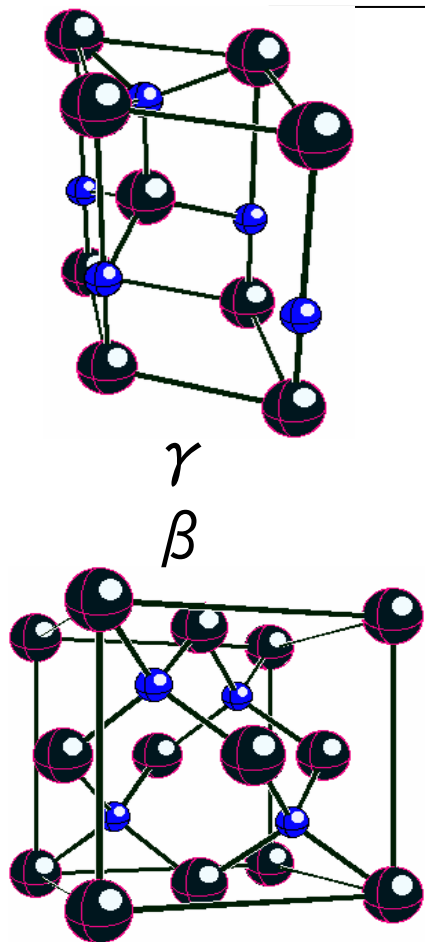


図 1.13 AgI 結晶中における ^{110}Ag , ^{131}I イオンの拡散係数と、イオン伝導度から得られた値 D_0 の温度依存性^{9~11)}

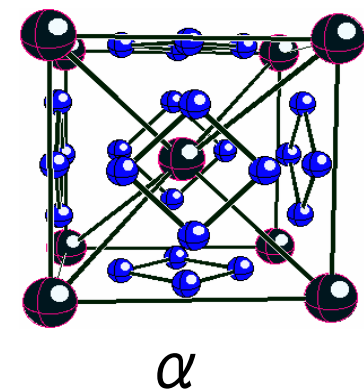
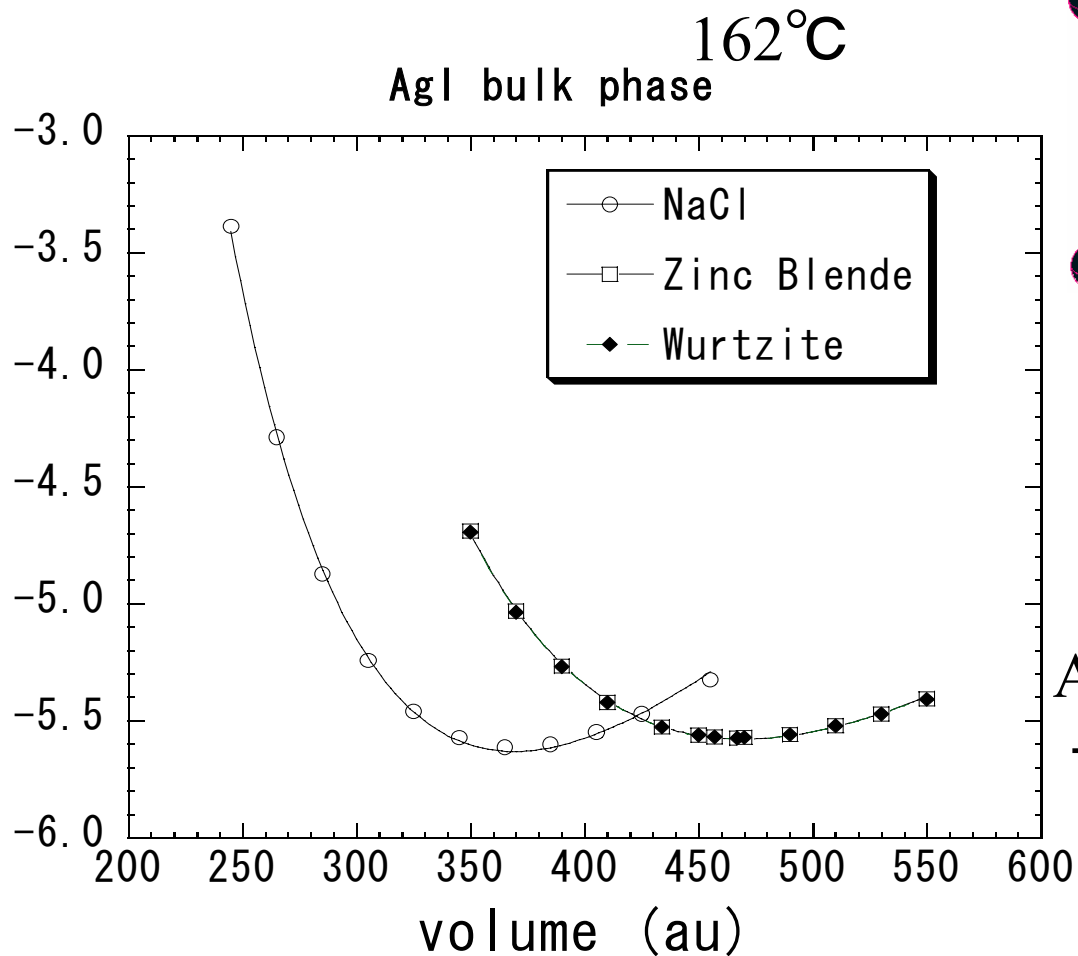
相変態 ($\beta \rightarrow \alpha$) にともなって拡散係数は大きく変化するが、融解によってはあまり変わらない。 α 相中での Ag^+ イオン拡散については、 $D_0 \approx 1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $e_a = 0.048 \text{ eV}$ となる。

Bulk Phase: AgI

mixture : γ (Wurtzite) + β (Zinc-Blende) α (I:bcc, Ag t-site)

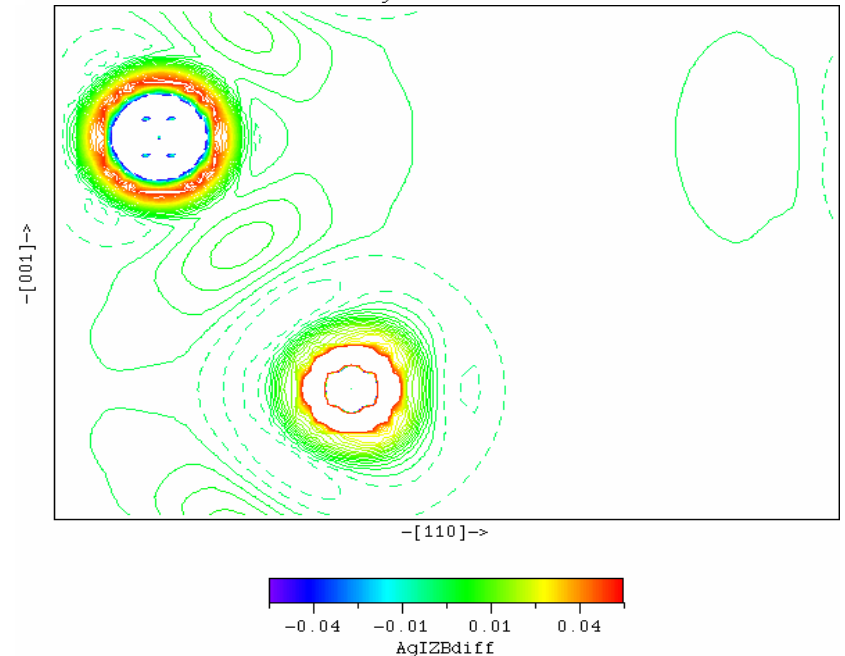
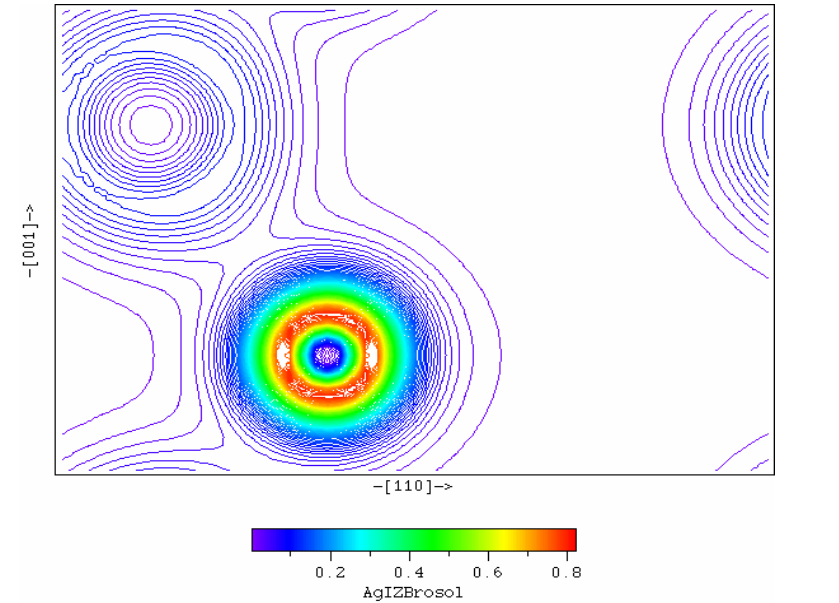
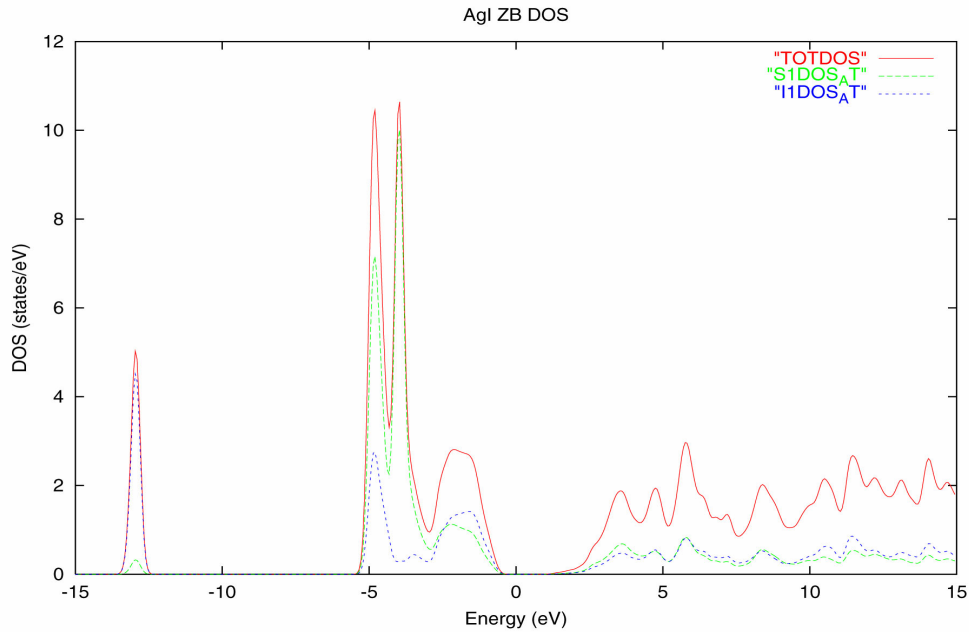


Energy (eV)



-2.5 eV
 $\text{Ag(s)} + \text{I(atom)} \rightarrow \text{AgI(s)}$

Bulk AgI: Bonding Character



**Covalent
bonding!!**

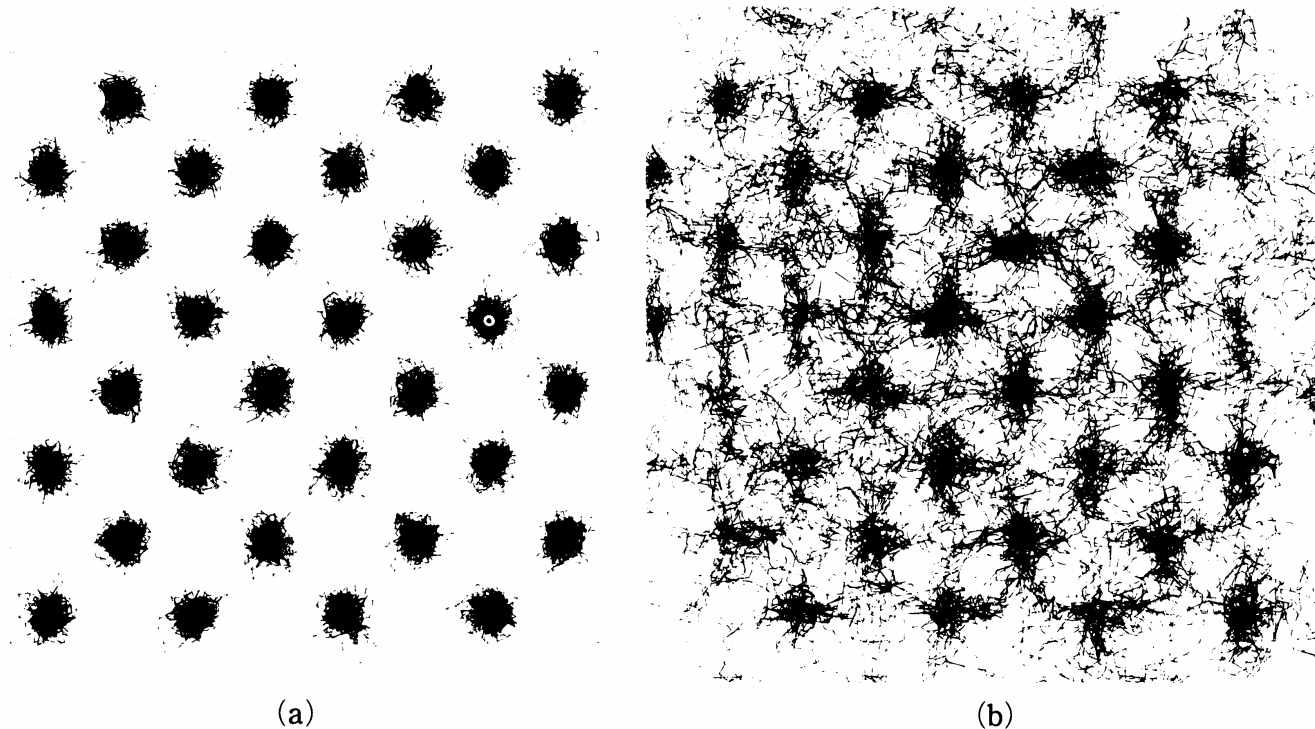


図 10.4 128 個の I^- (a) と 128 個の Ag^+ (b) の $30\Delta t$ ごとの平均位置を直線で結んで得られた軌跡 (文献 10.21 より)

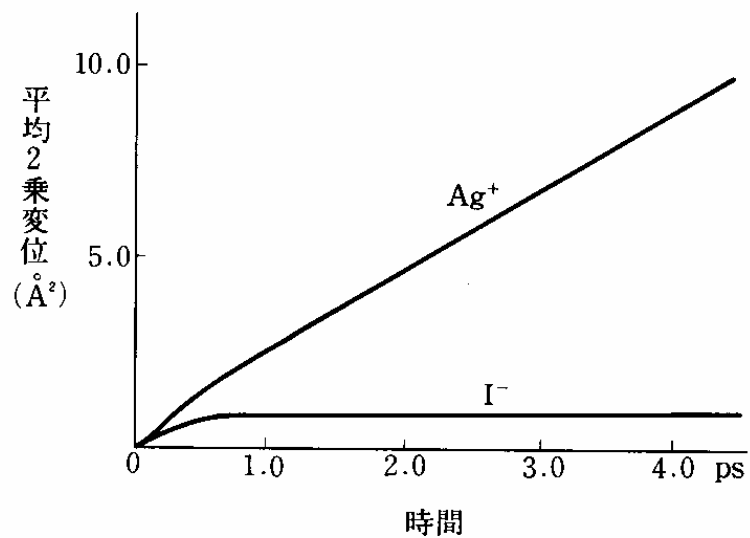


図 10.5 I^- と Ag^+ 平均 2 乗変位. 256 粒子系

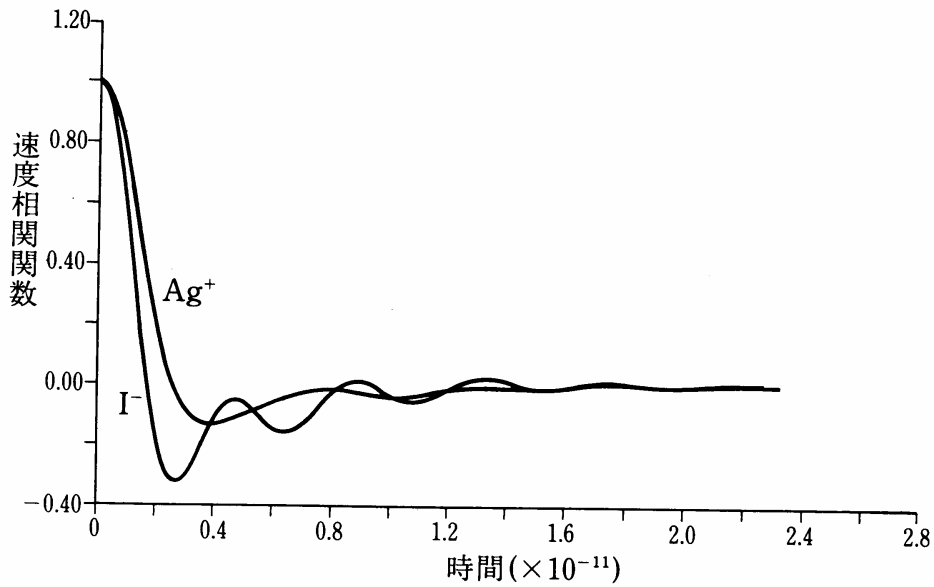


図 7.1 Ag^+ イオン, I^- イオンの速度相関関数 (文献 7.4 より)

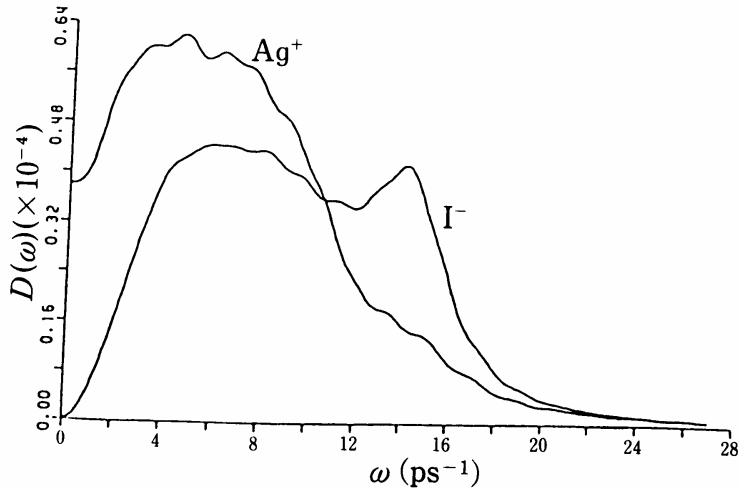


図 7.2 Ag^+ イオン, I^- イオンの速度のスペクトル (文献 7.4 より)

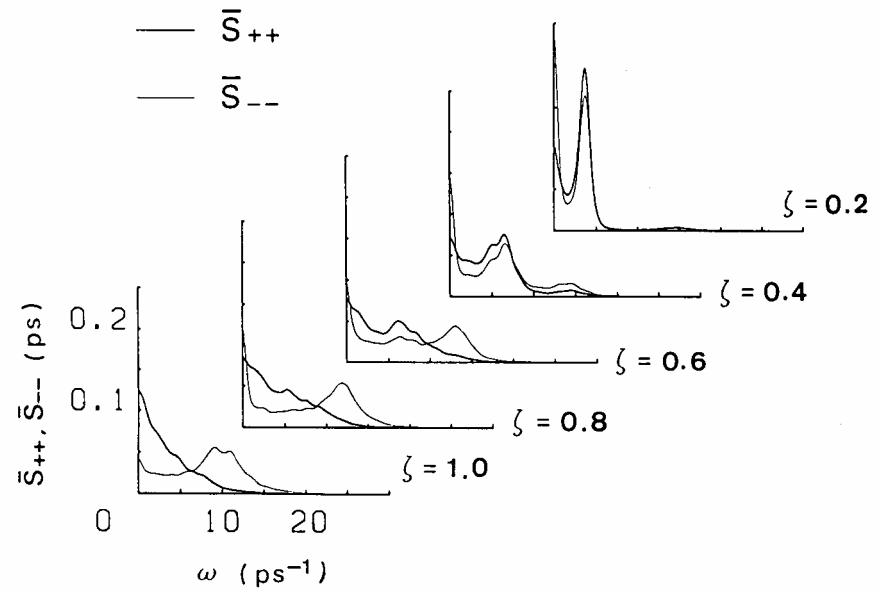


図 7.12 $\alpha\text{-AgI}$ の Ag^+ イオンと I^- イオンの動的構造因子 (文献 10.25 より)
波数ベクトル $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a}(\zeta, 0, 0)$

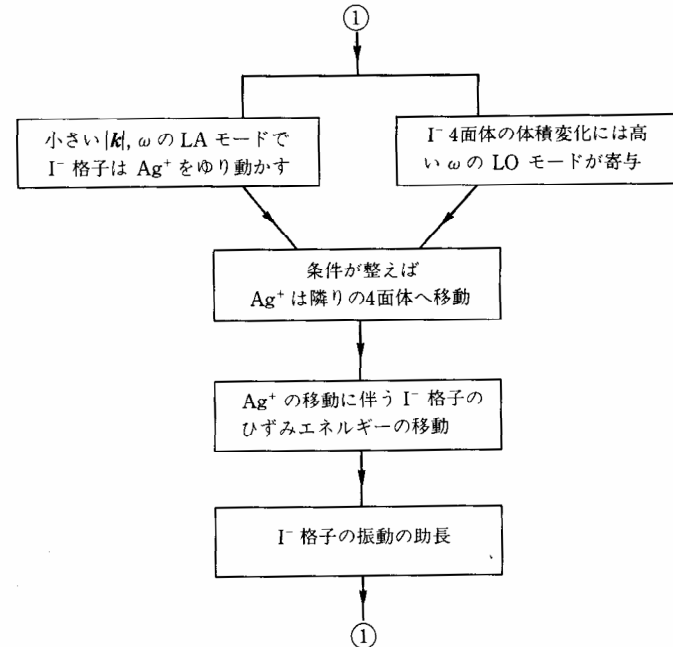


図 10.18 Ag^+ 拡散のダイナミックな機構

Free Energy

$$F = -k_B T \ln Q(N, V, T)$$

$$Q = \frac{1}{\prod N_A! h^{3N_A}} \int d\Gamma e^{-\beta H} = \frac{1}{\prod N_A! \Lambda_A^{3N_A}} \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}$$

この数値積分法は、ポテンシャルエネルギー U_0 の N 粒子系の自由エネルギーがわかっているとき、ポテンシャルエネルギー U_1 の系の自由エネルギーの計算に応用できる。それには、ポテンシャルエネルギーが

$$U_\lambda = \lambda U_1 + (1 - \lambda) U_0, \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \quad (12.9)$$

で与えられる系の配位積分 Q_λ 、自由エネルギー F_λ を式(12.2)に代入し、 F_λ を λ について偏微分すると

$$\frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} = -k_B T \frac{\partial}{\partial \lambda} \log Q_\lambda = \frac{\int (\partial U_\lambda / \partial \lambda) \exp(-\beta U_\lambda) d\mathbf{r}^N}{\int \exp(-\beta U_\lambda) d\mathbf{r}^N} = \left\langle \frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_{NVT} \quad (12.10)$$

を得る。この式を λ について 0 から 1 まで積分すると、求める自由エネルギーは

$$F_1 = F_0 + \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_{NVT} d\lambda \quad (12.11)$$