

平成27年度博士論文

拡張 scaled particle theory から導出した
剛体球系における直接相関関数の解析表現

福留 拓也

目次

1 序	3
2 方法	8
2.1 液体における統計力学	8
2.1.1 溶媒和自由エネルギーの解析式表現	9
2.1.1.1 Scaled Particle Theory (SPT)	11
2.1.1.2 拡張 Scaled Particle Theory (XSPT)	12
2.1.2 粒子の2体分布関数の方法	16
2.1.2.1 分布関数のグラフ表現とクロージャ	16
2.1.2.2 Ornstein-Zernike 方程式	19
2.2 今回提案する XSPTH 近似での直接相関関数 $c(r)$ の解析式表現	21
3 結果	22
3.1 XSPT による溶媒和自由エネルギー $w(r)$	22
3.2 XSPT による空洞関数 $y(r)$	23
3.3 直接相関関数 $c(r)$	35
3.4 $c(r)$ の3次元数値フーリエ変換 $\hat{c}(k)$ を用いた分布関数の計算	44
3.4.1 全相関関数 $\hat{h}(k)$ の数値計算	44
3.4.2 動径分布関数 $g(r)$ と計算機実験値の比較	46
3.4.3 数値計算手法のチェック (PY 近似による $g(r)$ の計算)	62
3.5 $c(r)$ の3次元数値フーリエ変換の精度を上げた場合の分布関数の計算	70
3.5.1 フーリエ変換の精度の影響	70
3.5.2 ステップ関数を用いたフーリエ変換の精度改善方法	71
3.5.3 全相関関数 $\hat{h}(k)$ の数値計算	72
3.5.4 動径分布関数 $g(r)$ と計算機実験値の比較	74
3.5.5 動径分布関数 $g(r)$ と PY 近似の結果の比較	90
3.5.6 数値計算手法のチェック (PY 近似による $g(r)$ の計算)	102
3.6 計算速度の比較	121
4 考察	122
5 謝辞	128
参考文献	129
6 付録	136
6.1 XSPTH 近似を用いた $g(r)$ の計算手順	136
6.2 2球が重なったダンベル型の立体図形の体積	137
6.3 数値フーリエ変換と FFTW の利用	138
6.3.1 1次元フーリエ変換	138
6.3.2 3次元フーリエ変換	138
6.3.3 連続フーリエ変換と離散フーリエ変換の関係	139

6.3.4	FFTW を用いた 1 次元フーリエ変換	140
6.3.5	直接相関関数の 3 次元フーリエ変換とフレーム長	141
6.3.6	FFTW の使用法	141
6.4	大分配関数によるビリアル係数のグラフ表現	143
6.5	グラフ表現における係数と引用文献ごとのグラフ表現の違い	146
6.6	n 体の分布関数の分配関数による定義	149

1 序

本論文の構成は次の通りである。剛体球系は極めて広い分野でモデルとして用いられているため、まずこの文章が含まれる 1 章の「序」で今回の研究が将来目指すゴールがどこであるかを示す。生物物理分野での蛋白質分子同士の会合や、化学物理分野での溶液の性質の分子レベルの解釈を将来の目的としていることを明示する。以後は剛体球系の中でも液体状態の系を対象を絞る。次に 2 章の「方法」では統計力学における溶液理論のうち今回必要なものに絞って説明する。3 章の「結果」では 3.1 節から 3.3 節において、純粹に理論 (XSPT) から導出した溶媒和自由エネルギー、空洞関数、そして直接相関関数の解析式表現を示す。次に 3.4 節では、広く使われている方法である 3 次元数値フーリエ変換を素直に使った場合の結果を示す。さらに、3.5 節では、 $r = 1$ に値の飛びがある $c(r)$ の 3 次元数値フーリエ変換において、ステップファンクションの 3 次元フーリエ変換を利用することにより、3 次元数値フーリエ変換の精度を上げた場合の結果 (3.4 の結果の精度を上げた再計算に対応する) を示す。4 章の「考察」では、得られた結果の考察を主に 2 つの観点から行う。一つは計算機実験との比較により提案した $c(r)$ の妥当性を検証することであり、もう一つは数値フーリエ変換の精度の結果への影響についての考察である。結果の主要部分は文献 [1] でまとめ発表済み。

凝縮系の剛体球モデルは球形粒子同士の直接相互作用を斥力に限定し、かつ粒子同士が接触した瞬間にしか力が働かない極めて単純なモデル系である。粒子数密度が極めて小さな場合は、よく知られているファン・デル・ワールスの状態方程式の斥力部分がこの剛体球系のモデルの最も粗い近似での取扱いに相当する。

一方、理想気体は粒子同士の直接相互作用がないが、系の境界である壁面との相互作用のみを用い、壁面に衝突することにより生じる系の圧力を見積もる。理想気体はその名の通り気体の理想化されたモデルとして使われるだけでなく、水溶液における希薄極限での溶質分子により引き起こされる浸透圧のモデル化にも使われる。希薄溶液の溶質が引き起こす浸透圧の式であるファン・ト・ホッフの式は理想気体の状態方程式と数学的には同等である。この場合は、溶質粒子を理想気体での粒子に対応づけて扱う。沸点上昇や凝固点降下の説明として使われていることを考えると、溶質粒子の影響を考える際にまず考えるべきことは、系の壁面への衝突を表す圧力への効果であるといえる。理想気体から一歩進めたモデル化としてファン・デル・ワールスの状態方程式を位置付けると、実在気体のモデル化としてのファン・デル・ワールス状態方程式は、理想気体の場合と同様に、水溶液での浸透圧の見積もりにおいて粒子の大きさを考慮した解析式での表現として用いられている。

さらに 1 歩進め、剛体球粒子系が凝縮系と呼ばれるような高い数密度を持った場合、特に液体の場合について、剛体球系の状態方程式の解析表現を追求する試みとして、様々な研究がなされてきた [2–7]。理想化された粒子液体状態の研究の基礎としての剛体球系の研究は、多体相互作用の最も単純なモデルとして様々な分野で利用されてきた [8–12]。実際に存在する凝縮系、例えば液体では斥力以外の引力が働いているが長距離力であるクーロン相互作用が支配的でない場合は (例えば直接相互作用での引力においてレナード・ジョーンズ引力が支配的である場合は)、剛体球液体系の物理量からの摂動によって極めて高い精度で各種物理量が近似できることがわかっている [13]。特に水溶液系においては、溶媒が水単体である場合は極めて少なく、塩と呼ばれる正および負の電荷を持ったイ

オンが溶媒として溶けていることがほとんどである。この場合、クーロン力が極めて長距離力であり系自身を安定化しようとするため、溶質粒子や溶液を入れている容器の壁面からイオンが溶け出すことにより、静電遮へいを行い系全体として安定化を保つ。ルシャトリエの原理の帰結の一つでもある。ミクロに見れば、溶質に電離可能な化学基があればそれが電離し、溶媒中を浮遊することによって溶質全体の遮へいを行おうとする。固体状態であっても塩化ナトリウムの結晶に代表されるように系全体として電氣的に中性になっていることがほとんどであり、その固体を水に溶かした場合、水中に塩としての正イオンと負イオンが分布することになる。遮へいは大まかな見積もりとしてはデバイ・ヒュッケル理論による静電遮へい長の長さによって特徴づけられる。この長さは1ナノメートル程度であることがほとんどであり、この長さよりも大きなスケールで系を考える際は、今回対象とする剛体球系が最も簡単なモデルとして利用できる。凝縮系における基本的なモデルの1つとしての剛体球モデルは、系の定義自身が数学的には簡単であるが、粒子同士の直接相互作用を有限の個数で打ち切れない場合を研究対象とする。つまり凝縮系の場合にどのような性質を持つかが問題になる。1950年代までは近似を用いても剛体球モデルでの状態方程式の解析的な表現は得られていなかった。しかし、1960年代に入ると今回用いている拡張 scaled particle theory の基となった scaled particle theory (SPT) を用いることにより初めて数値実験を定量的に再現する状態方程式の解析的表現が得られた [14, 15]。同じ年に、全く異なる近似から出発した統計力学的手法をもとにする積分方程式論の Percus Yevick 近似が、SPT と全く同じ解析的表現式を与えた [16, 17]。2つの異なる近似から出発した理論が全く同じ状態方程式を与えることから、凝縮系における剛体球方程式の解析的表現はひとつの決着をみたといえる [18]。

さらに、数値シミュレーションにより高次のビリアル係数が計算できるようになり、経験的な解析的表現が状態方程式に与えられた [19]。カーナハン・スターリング方程式と呼ばれるこの状態方程式は、モンテ・カルロシミュレーションの結果を定量的に極めて正しく再現しているため [20–22]、剛体球系をモデルとする分野においては、厳密には経験式であるため正確ではなく近似を用いているにも関わらず「厳密解」と呼ばれている。

今回の研究において今後の応用に想定している対象は、生体内条件での水溶液中の蛋白質分子の会合である [23, 24]。近年、アルツハイマー病や狂牛病など蛋白質の会合が病気の直接的な原因になっていると推定される病気が注目を集めている [5, 25]。化学物理的問題が直接病気の原因とされているわけであり、蛋白質分子の会合を研究する立場から、凝縮系での剛体球モデルが精力的に研究されている [3, 26]。実験との対応については、蛋白質分子の沈降係数から求めた蛋白質分子を球形粒子と見なした際の大きさを用いることにより、蛋白質の濃厚溶液における浸透圧を定量的に再現するモデルとして認識されている [26]。すでに述べたように濃厚溶液においてはファントホッフの式のように粒子間の直接相互作用を無視した表式（式としては理想気体の式と同等）では浸透圧を再現出来ない密度領域である。今回の研究では一様な系に限定して凝縮系での剛体球モデルについて考察した。なぜなら、例えば蛋白質分子であるアクチンの会合においては、3量体形成がフィラメントと呼ばれる螺旋状に会合した形状の形成の引き金になることが実験でわかっている（空間充填率はほとんど水なので0.363）[27]。初期段階において会合が起こるきっかけとなる状態がどのような状態であるかは今もって解っていない。アクチンの場合は単量体が負に帯電しておりまた、フィラメント形成濃度よりも低い濃度においてはどのような2量体ができているのかすら測定が難しいほど、ほぼ全てが単量体として存在する。会合は形成および乖離が時々刻々と繰り返し行われているはずであり、単量体からなる系に

において1つの単量体に注目した際に周りの単量体がどのように分布になっているのかや、2つの単量体に注目した際に平均力としてどれくらいの大きさの力が引力(エントロピー起因の引力)として働いているかが重要となる [28, 29]。

凝縮系の剛体球モデルを統計力学で考察する際に、粒子分布の相関関数を用いる方法がある。平衡状態において均一な系で熱運動する粒子をモデル化すると、空間内の全ての位置で数密度は同じ値になる。しかし、注目する1つの粒子を中心にしたと考えると、自分自身とのぶつかりにより他の粒子が存在できる位置は、大まかにはその粒子から見て第一層、第二層、そして第三層と層状の分布をなす。実際に剛体球モデルによる分子動力学シミュレーションを行った場合、ある粒子を中心とする分布はその粒子からの距離に対して一層、二層、そして三層とピークをもつ。粒子の中心からの距離を変数とする他の粒子の局所密度を動径分布関数と呼ぶ。ただし動径分布関数では局所密度が系全体の数密度によって規格化されており、注目する粒子から十分遠くに離れると(すなわち動径が大きな値になると)、動径分布関数の値は1になる。この動径分布関数から1を引いた関数を全相関関数と呼ぶ。全相関関数は動径が大きな値になると0になる。この全相関関数を考察する際に、3次元フーリエ変換した空間で考えることが今回用いた凝縮系での積分方程式理論の重要な点となる [2]。つまり、3次元フーリエ変換した空間では全相関関数は直接相関関数とよばれる関数の無限等比級数の和として表現される。逆に言えば、直接相関関数はこの関係で定義される。このように本来は統計力学における数密度展開(ダイアグラム展開)の方法によって式で表すと系の数密度の関数として無限項まで続く全相関関数を、3次元フーリエ変換した空間では無限等比級数の和の公式を使ってごく単純に表現することができる。この等式を Ornstein-Zernike 方程式(OZ 方程式)という。OZ 方程式は3次元フーリエ変換した空間での全相関関数を直接相関関数によって表現しただけであり、直接相関関数そのものがどのような式で書けるかについては言及していない。また直接相関関数が未知関数である場合は、新たに直接相関関数を導入しただけであり、OZ 方程式は直接相関関数の定義式に過ぎない。OZ 方程式だけでは統計力学とのつながりが無い。そこで、凝縮系における積分方程式理論ではクロージャと呼ばれる全相関関数と直接相関関数の関係式を用いる。厳密な関係式は bridge function と呼ばれる見積もりが今もって難しい関数が必要となるため、クロージャにはいくつかの近似が提案されており、その代表的なものが、凝縮系の剛体球系において最も成功をおさめ標準理論として位置付けられる Percus-Yevick 近似となる。剛体球系における Percus-Yevick 近似の役割は非常に大きなものであり、解析的な解が得られており、全相関関数つまり動径分布関数、直接相関関数、そして状態方程式が解析的な式として得られている [30, 31]。このうち統計力学での圧縮率方程式を経由して導いた状態方程式は既に述べたように SPT による状態方程式と全く同じ式を与える。

我々の研究室で開発してきた拡張 scaled particle theory (XSPT) [32, 33] は、球形分子にしか応用できなかったオリジナルとしての SPT を、任意の形状の溶質分子の溶媒和に拡張した理論である。今回の研究に関係する部分では、2球からなるダンベル型の排除領域を持つ剛体溶質(各球は原子に対応)の剛体球液体への溶媒和自由エネルギーを解析式で表現することが可能である。また、SPT [15] において Pierottie らが水溶液への球形とみなせる有機分子の水和自由エネルギーの計算に拡張したように [34]、XSPT でも静電場計算の手法と組み合わせることにより、蛋白質分子を含む有機分子の水和自由エネルギー計算が可能である [33]。この場合も溶質溶媒間の斥力相互作用からの寄与部分(疎水水和自由エネルギー部分に相当)については、解析式での表現が可能である。

任意の形状の粒子の剛体球液体への溶媒和自由エネルギーの解析式表現は、同一粒子系の任意の2つの粒子を（接触していなくても）仮想的に一つの溶質とみなすことにより、2体分布関数における空洞関数 $y(r)$ の表現に直結する。また、剛体球系では $y(r)$ は r が剛体球の直径よりも大きな場合は、動径分布関数 $g(r)$ と同一になる。そのため、XSPTに限らず SPT を基にした各種拡張理論により剛体球系における $g(r)$ を解析的に表現する試みが行われてきた [14]。ただし、理論の性格上、2粒子間の距離 r が剛体球の直径の2倍（2粒子間にもう一つ粒子がちょうど入る距離）までしか議論できない。しかし、 $g(r)$ におけるファーストピークの値（コンタクト値）のみにより剛体球系では系の圧力が決まることから、コンタクト値を解析的に表現できれば、状態方程式を解析的に表現することにつながる。熱力学によって状態方程式から化学ポテンシャルを含む様々な熱力学量が導出できることは周知の事実であるため、状態方程式を解析式で表現することを目的にした場合でも、ファーストピーク付近の $g(r)$ の解析式での表現は極めて重要である。

XSPT を含む SPT の手法が得意とする点に、粒子の形状（SPT の場合は球形に限定されるため大きさのみの変化）を変化させることができることがあげられる。SPT や XSPT では幾何学的考察を通して理論を構築しているため、自然な形で粒子の基本幾何学量、平均半径（メジャーM）、表面積、そして体積が、溶媒和自由エネルギーの表現式に登場する。このことが粒子の基本幾何学量を用いる密度汎関数法である Fundamental Measure Theory [35] の登場（汎関数に SPT でのヘルムホルツの自由エネルギーの表現式を採用）に寄与したことは広く知られている。

一方、溶液における積分方程式理論は、コンピュータの性能の向上の恩恵を直接受けることができる数値フーリエ変換を用いていることから、広い分野で使われ始めている。分子動力学計算パッケージである Amber（正確には Amber tools）に平田文男先生らの 3D-RISM 理論 [36]（蛋白質分子の周りの水分子やイオンの分布計算が可能）のアプリケーションプログラムが同梱されるようになった要因は、分子動力学の分野では無限に近い粒子数や統計平均回数を必要とする液体の取り扱いが難しいことから、統計力学手法である 3D-RISM を必要としたと考えられる。例えば、分子動力学での出発構造を作成する際に、これまではランダムに配置させておいていた水分子を 3D-RISM を用いて自然な形で配置することができるようになった [37]。もちろん、分子動力学とは独立して 3D-RISM 理論のみで蛋白質分子の周りの水溶液中の粒子の分布の計算が可能である。このように広く使われるようになってきた一方で、積分方程式理論が抱える困難のひとつにクロージャの存在があげられる。直接相関関数 $c(r)$ をどのように計算するかという問題そのものである。積分方程式理論では $c(r)$ は未知関数であるため、様々な近似（クロージャ）が試みられている。一度 $c(r)$ が求められれば OZ 方程式を用いることにより、純粋に数学的に動径分布関数 $g(r)$ の計算が可能になる。

3D-RISM では近似に Kovalenko-Hirata (KH) 近似を用いる。KH 近似は PY 近似（近距離斥力が強い系で有効）と HNC 近似（遠距離引力が強い系で有効）を動径分布関数 $g(r)$ の値で切り替える複合近似手法である。KH 近を用いた 3D-RISM はこれまで計算できなかった（数値解が収束しなかった）クーロン力が強く働く系でも計算可能である。ただし、解析解はないため数値計算で積分方程式を解く必要がある。ごく最近、積分方程式理論（3D-RISM と KH 近似）では計算した溶質（有機分子）の水和自由エネルギー、特に疎水水和からの寄与が実験値を再現できていない [38] のではないかとの指摘がなされた。その原因として KH 近似での溶質-溶媒の動径分布関数 $g(r)$ の計算値の first peak 付近でのわずかな違いが水和自由エネルギーでは大きな違いになっているとの指摘もある [39]。溶

媒和自由エネルギーへの近距離斥力相互作用からの寄与、および、動径分布関数の first peak 付近の値の再現 (近距離斥力系での標準理論である PY 近似ではこの領域の値の再現がうまくいっていない)、という基礎研究が再度注目を集めつつある。後に述べるように、今回本研究で提案する手法は KH 近似と「複合近似」という点で同じ性格を持っている。本研究では直接相関関数の解析表現が得られる方法を用いており再現に定量的に成功したため、first peak 付近の値を再現するためにはどのような要因が必要かが議論可能である。

2 方法

本研究の「方法」部分の構成

統計力学に基づく溶液理論は「思考実験」を多く用いる。そのため、実際に対象とする系と一見関係のない系での統計力学諸量の考察を行う場合がある。そのため、本研究での「方法」の諸要素がどのような関係になっているかをまず概括する。本研究で最終的に得たい量は、ある粒子からみた他の粒子の分布を表す 2 体の分布関数、特に動径分布関数 $g(r)$ である。直接、動径分布関数 $g(r)$ を得ることは難しいため、 $g(r)$ 自身や関連する他の 2 体の分布関数の統計力学での表式をグラフ (ダイアグラム) で表現する。その結果、3 次元フーリエ変換した空間である k 空間では、 $\hat{g}(k)$ を無限等比級数の和に表した際の単位要素 $\hat{c}(k)$ により再構成する。ここでの $\hat{c}(k)$ が直接相関関数と呼ばれる関数である。一方、実空間での $c(r)$ は、距離 r 離れた 2 粒子に他の粒子を通して間接的に働く平均力ポテンシャルとある関係を持っている。平均力ポテンシャルは注目する 2 つの粒子の溶媒和自由エネルギーの相対値でもあるため、XSPT を用いて溶媒和自由エネルギーを解析式で表現する。その結果、 $c(r)$ を解析式で表現することが可能になり、 $c(r)$ の 3 次元フーリエ変換ひいては $\hat{h}(k)$ の 3 次元逆フーリエ変換を通して $g(r)$ が求まる。

同一粒子 (半径が同じ) からなる密度分布が一様な剛体球系の熱平衡状態における分布関数を、任意に選んだ 2 つの剛体球に注目し、そのペアをひとつの溶質とみなした際の溶媒和自由エネルギーからもとめる。また、液体の統計力学では、希薄極限を用いることでその溶質を外場とみなすことにより、同一粒子系における外場に関わる量の「一様な系での」熱平均値から溶媒和自由エネルギーを直接求めることができる。つまり、熱平衡状態における一様な系の物理量を、外場によって非一様になった系の物理量から導出することに相当する。さらに、外場によって非一様になった系の物理量を、外場に関わる量を架空の物理量とみなした際の「一様な系」での熱平均値 (つまり現実には対応する物理量はない) から求めることができる。数学的には同じ式の再解釈により「非一様な系の物理量」を「一様な系の物理量」に読み替えることが、熱平衡状態ではボルツマン分布の性質から可能になる。

2.1 液体における統計力学

溶媒和自由エネルギーを統計力学で取り扱う場合、外場 (溶質を外場と読み替える) が掛かった溶質に相当する同一粒子系の統計力学を議論すれば良い。そのため、以降、同一粒子についてのみ説明する (荒川泓、水・水溶液系の構造と物性、第 1 章液体の統計力学的理論の発展 [40])。いま、同一種の N 個の粒子から成る系において、各粒子の重心の位置ベクトルを

$\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ 、系のポテンシャルエネルギーを $V_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ とすれば大正準集合に対する (通常大分配関数と呼ぶ) 分配関数 (grand partition function) Ξ は次式で与えられる。

$$\Xi = \sum_{N \geq 0} \frac{z^N}{N!} \int \cdots \int \exp \{-\beta V_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (2.1)$$

$$z = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

m は粒子の質量、 h はプランク定数、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 μ は化学ポテンシャルである。

この Ξ の式の多重積分を配置積分 Q_N と言い、そのとき Ξ は

$$\Xi = \sum_{N \geq 0} \frac{z^N Q_N}{N!} \quad (2.2)$$

と表される。なお Q_N と関連して、次の関数 Z_N のことを正準集合に対する分配関数 (partition function) と言う。

$$Z^N = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \frac{Q_N}{N!}, \quad \Xi = \sum_{N \geq 0} e^{\beta \mu N} Z_N \quad (2.3)$$

$$PV = kT \ln \Xi, \quad F = -k_B T \ln Z_N \quad (2.4)$$

となる。なお、David Chandler の「統計力学概説」の 3.7 章 [41] にあるように、この Ξ と Z_N に関する式 (2.3) と式 (2.4) は、それぞれの統計集団において Gibbs のエントロピーを最大にする分布をラグランジェの未定乗数法で求めることにより導出することができる。Gibbs のエントロピーはシャノンの情報エントロピーと式の形としては全く同一である。

2.1.1 溶媒和自由エネルギーの解析式表現

ここでは系として外場のある N 個の粒子 (溶媒) を考える。

Z_N は分配関数で同一粒子系の場合、次のように表される。

$$Z_N = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}} d\mathbf{R}_1 \cdots d\mathbf{R}_N d\mathbf{P}_1 \cdots d\mathbf{P}_N \quad (2.5)$$

h はプランク定数である。ここで理想気体におけるハミルトニアン \mathcal{H} は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{gas} &= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{P}_i^2 \\ &= \frac{1}{2m} (P_{1x}^2 + P_{1y}^2 + P_{1z}^2 + \cdots + P_{Nx}^2 + P_{Ny}^2 + P_{Nz}^2) \end{aligned} \quad (2.6)$$

であり、液体における \mathcal{H} は、

$$\mathcal{H}^{sol} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{P}_i^2 + V_N(\mathbf{r}_N), \quad V_N(\mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u_{ij} + \phi \quad (2.7)$$

である。 u はポテンシャルエネルギー、 ϕ は外場 (1 個の溶質と全溶媒分子との相互作用に相当する) である。液体の分配関数の運動エネルギーから来る部分は、気体の分配関数の式を用いて表すことができる。

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{N! h^{3N}} \left\{ \int \cdots \int e^{\frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{P}_i^2} d\mathbf{P}_1 \cdots d\mathbf{P}_N \right\} \times \left\{ \int \cdots \int e^{-\frac{\sum u_{ij} + \phi}{k_B T}} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \right\} \quad (2.8) \\ &= Z_T V^{-N} \left\{ \int \cdots \int e^{-\frac{\sum u_{ij} + \phi}{k_B T}} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \right\} = Z_T Q_N V^{-N} \end{aligned}$$

ここで $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}ax^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{a}}$ (ただし $a > 0$) より

$$Z_T = \frac{1}{N!h^{3N}} V^N (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}N} \quad (2.9)$$

$$\ln Z_T = N \left(\ln \left(\frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \right) - \ln N + 1 \right) \quad (2.10)$$

ここで、溶媒の化学ポテンシャルの *ideal* 項 μ^{id} は次のようになる。

$$\mu^{id} = -k_B T \frac{\partial}{\partial N} (\ln Z_T)_{V,T} = k_B T \frac{\partial}{\partial N} \{ N (\ln \rho + \ln \Lambda^3 - 1) \}_{V,T} \quad (2.11)$$

$\frac{N}{V} = \rho$: 数密度、 $\frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \Lambda$: ドブロイの熱波長である。*excess* 項は、 $\mu^{ex} = \mu - \mu^{id}$ となる。この式 (2.11) と同様に溶質の化学ポテンシャルの *ideal* 項 μ_s^{id} を求めることができる。それが溶媒和自由エネルギーの式の出処になっている。 μ^{ex} は F の *excess* 項である F^{ex} によって表すことができる。

$$\mu^{ex} = \left(\frac{\partial F^{ex}}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (2.12)$$

$$F^{ex} = -k_B T \ln \left\{ \frac{Q_N(V, T)}{V^N} \right\} \quad (2.13)$$

ここで外場 ϕ による F^{ex} の変化を考える。この外場を ON にすることにより溶媒和自由エネルギー g_h が次の式で書ける。

$$\begin{aligned} g_h &= F^{ex}(N, V, T)_{ON} - F^{ex}(N, V, T) \\ &= k_B T \ln \left(\frac{Q_N(V, T)}{Q_N(V, T)_{ON}} \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

ON は溶媒分子が 1 個増えたのではなく、外場が ON になった状態 (溶質が 1 個入った状態) を示していることである。

また、

$$\frac{Q_N(V, T)_{ON}}{Q_N(V, T)} = \exp(-\beta g_h) \quad (2.15)$$

ϕ は原点に固定した溶質分子と他の全ての溶媒分子との相互作用によるポテンシャルエネルギーであり、次式になる。

$$\begin{aligned} \frac{Q_N(V, T)_{ON}}{Q_N(V, T)} &= \frac{\int \exp(-\beta\phi) \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N}{\int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N} \\ &= \langle \exp(-\beta\phi) \rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

ここで、 $\langle \rangle$ は、一様な N 粒子 (溶媒分子) の系のカノニカルアンサンブル平均を表わす。最終的に次式を得る。

$$g_h = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta\phi) \rangle \quad (2.17)$$

特に溶質が剛体 (ハードコアのみ) の場合は、 ϕ が ∞ か 0 であるため、 $\langle e^{-\beta\phi} \rangle$ は空洞 (cavity) が存在するかどうかの確率を表す。

2.1.1.1 Scaled Particle Theory (SPT)

溶液化学の分野で低分子の水和自由エネルギーを含む溶媒和自由エネルギーを求める際に広く用いられてきた手法に、SPT がある (参考文献 [42, 43])。剛体球系に対して SPT が与える圧力方程式経由の状態方程式の解析式表現は、全く別の近似から出発する積分方程式理論での Percus-Yevick(PY) 方程式が与える圧縮率方程式経由の状態方程式の解析式表現と同一の解を与える (参考文献 [40])。

SPT においては次のような分布関数 $G(r)$ が重要である。液体における数密度を ρ とするときに、SPT では半径 r の球の内部から全ての粒子中心が排除されているような spherical cavity (球状空孔) を考え、その半径 r の球面のところでの (局所的) 粒子中心密度を $\rho G(r)$ と定義し、それを基礎に理論を構築する。そこで、粒子の剛体球直径を σ とするとき、この分布関数 $G(r)$ と通常の動径分布関数 $g(r)$ との間には、次の関係が常に成り立つ。

$$G(\sigma) = g(\sigma) \quad (2.18)$$

すなわち、 $G(r)$ はこの関係を媒介にして通常の 2 体分布関数としての $g(r)$ につながり、そこから状態方程式を含めた熱力学諸量が導かれる。Reiss らは、剛体球分子からなる液体に対しては式 (2.18) を基に、 $G(r)$ に対する解析的表現を導き、剛体球流体に対する状態方程式を与えた。それは PY 方程式の解析解と同じ式であるが時間順序としては SPT の方が先に導出した。

このような理論的枠組みから、SPT は 水和自由エネルギーへの寄与に関する思考実験による、溶質分子を溶媒の中へ導入する溶解過程の熱力学的解析に適した理論構造を有している [44]。R.A.Pierotti は球状の無極性溶質の希釈溶液に関し、溶解過程を次のように 2 段の過程でとらえた [45]。第 1 段過程は、溶媒中に溶質分子を入れるのにちょうど十分な大きさの cavity (空孔) を作りだす過程であり、そして第 2 段過程は、その cavity の溶質分子を導入する (したがって、周囲の溶媒分子との相互作用が生じる) 過程である。

SPT において、温度と圧力一定のもとで、直径 σ_v , 半径 $r_v (= \frac{\sigma_v}{2})$ の球形分子からなる液体中に、直径 σ_s , 半径 $(r_s = \frac{\sigma_s}{2})$ の球形溶質分子をちょうど入れるのに必要・十分な大きさの cavity を作りだす可逆的仕事 $W \equiv g_C$ には大きく分けて 2 つの表式が知られている。1 つは、圧縮率方程式経由の状態方程式が PY 方程式での圧縮率方程式経由の状態方程式と同じ形の式を与える表式である。cavity の半径の 3 乗に比例する項は $\frac{4}{3}\pi r_s^3 P$ を単に加えた式にある。もう一つは内挿を用い、 P が r_s の多項式の全ての項に表れるものである。ここでは今回用いた前者のみを説明する。

$$g_C = W(r_s) = K_0 + K_1 r_s + \frac{1}{2} K_2 r_s^2 + K_3 r_s^3 \quad (2.19)$$

PY 方程式から得られる $W(r_s)$ に一致する表式：

$$\begin{aligned} K_0 &= -k_B T \ln(1 - \eta), \\ K_1 &= k_B T \frac{\rho}{1 - \eta} 4\pi r_v^2, \\ K_2 &= k_B T \left(\frac{\rho}{1 - \eta} 4\pi r_v + \frac{\rho^2}{(1 - \eta)^2} (4\pi r_v)^2 \right), \\ K_3 &= \frac{4\pi}{3} P \end{aligned} \quad (2.20)$$

ここで $\eta = \frac{\pi}{6}\sigma^3\rho$ は溶媒の packing fraction であり、 $g_C(r_s)$ は、溶媒中に直径 σ_s の空孔を作り出すのに必要な自由エネルギーであり、それがその過程に対する可逆仕事 $W(r_s)$ に等しい。この $g_C(r_s)$ が与えられたことで、その他の関連熱力学量は全てこれから導かれる。

P には系の圧力が入る。そのため、水和自由エネルギーに応用する場合は P が大気圧であり、かつ十分大きな溶質では $K_s r_s^2$ の項が支配的となる。これは、溶質の露出表面積に比例する項である。重要なことは、ここで得られる $G(\sigma)$ を圧力方程式 (ヒリアル方程式) において剛体球ポテンシャルの場合に成り立つ

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + \frac{2\pi\rho}{3}\sigma^3 G(\sigma) \quad (2.21)$$

に入れると、剛体球での状態方程式

$$\frac{pV}{Nk_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (2.22)$$

$$\eta = \frac{1}{6}\pi\sigma^3\rho$$

が得られることである。

この SPT は実験を驚くほど高い精度で説明した。しかし、溶質の形状に球状と言う強い制約があったため蛋白質等の高分子に適用されることはほとんどなかった。

2.1.1.2 拡張 Scaled Particle Theory (XSPT)

ここでは入佐正幸先生のレビューに従って説明する [28]。一つの溶質粒子の空洞を作る為の仕事 (W) は溶質を任意の形状でも取り扱えるように拡張した XSPT [32, 33, 46–50] では次のように表される [51–60]。

$$W = -k_B T \ln(1 - \rho V_c(0)) + k_B T \int_0^1 \rho G(\lambda) \frac{\partial V_c}{\partial \lambda} d\lambda, \quad (2.23)$$

ここで ρ は数密度、 $G(\lambda)$ は空洞の表面での溶質の中心の分布関数、 $V_c(\lambda)$ は溶質分子を λ 倍にスケールしたときの排除体積関数、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 $V_c(0)$ は一つの溶質分子体積である。この式は厳密に正しい式である。XSPT では下記のような近似を行う。

$$\rho G(\lambda) \frac{\partial V_c}{\partial \lambda} d\lambda = b + (c_1 + c_2)\lambda + \frac{3}{k_B T} P V_{core} \lambda^2, \quad (2.24)$$

$$b = \frac{1}{1 - \rho V_c(0)} \rho \left(\frac{\partial V_c}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0}, \quad (2.25)$$

$$c_1 = \frac{1}{1 - \rho V_c(0)} \rho \left(\frac{\partial^2 V_c}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0}, \quad (2.26)$$

$$c_{2,xspt} = \frac{1}{(1 - \rho V_c(0))^2} \rho^2 \left(\left(\frac{\partial V_c}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} \right)^2, \quad (2.27)$$

$$V_{core} = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 V_c}{\partial \lambda^3} \right)_{\lambda=0}, \quad (2.28)$$

具体的には W を次の式で計算する。

$$W = A + B + \frac{1}{2}C + PV_{core} \quad (2.29)$$

$$A = -k_B T \ln(1 - \rho V_c(0)) \quad , \quad B = k_B T \frac{1}{1 - \rho V_c(0)} \rho \left(\frac{\partial V_c}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} ,$$

$$C = k_B T \frac{1}{1 - \rho V_c(0)} \rho \left(\frac{\partial^2 V_c}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0} + k_B T \frac{1}{(1 - \rho V_c(0))^2} \rho^2 \left(\left(\frac{\partial V_c}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} \right)^2$$

ここで V_{core} は溶質のコアの値、 P は系の圧力である [61]。今回の研究では、溶媒和自由エネルギー W の解析式の表現に、fundamental measure theory (FMT) [62, 63] における対応する表式の一部を XSPT での表式に取り入れた方法も考察した。XSPT-F と名づけたこの方法では、XSPT の解析式 W での $C2$ 項（幾何学的には溶質のメジャー M (長さの次元を持つ) の 2 乗に比例する) を FMT による $C2$ 項（幾何学的には溶質の表面積に比例する) に置き換えた。区別するために XSPT での $C2$ 項を用いる方法を XSPT-O と改めて名付けた。また、XSF11 と名づけた方法では XSPT-O と XSPT-F の $C2$ 項を線形和の平均を用いた。

$$\text{XSPTH} : c_{2,\text{XSPT-O}}, \quad (2.30)$$

$$\text{XSF11} : c_{2,\text{XSF11}} = \frac{1}{2}(c_{2,\text{XSPT-O}} + c_{2,\text{XSPT-F}}), \quad (2.31)$$

$$c_{2,\text{XSPT-O}} = \frac{1}{(1 - \rho V_c(0))^2} \rho^2 \left(\left(\frac{\partial V_c}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} \right)^2, \quad (2.32)$$

$$c_{2,\text{XSPT-F}} = \frac{1}{(1 - \rho V_c(0))^2} \rho^2 \left(\frac{3}{2} V_c(0) \right) \left(\frac{\partial^2 V_c}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0}. \quad (2.33)$$

ここで XSPT-F は 2007 年度修士論文での御手洗大樹 [64] による表式である。御手洗は XSPT-O と XSPT-F の比較の研究を行った。また、 $C2$ 項において XSPT-O と XSPT-F の線形和の平均をとる XSF11 の手法は入佐正幸先生による発案である。なお、XSPT-O での溶質粒子の 4 つの幾何学的量はそれぞれ morphometric approach での 0 次元, 1 次元, 2 次元, 3 次元の幾何学量に対応する。morphometric approach は 4 つの基本幾何学を使って溶媒和自由エネルギーを経験式で表す手法である。式 (2.23) の最初の項は溶媒の幾何学量から成り立っている。式 (2.25) で示した項の溶質の 1 次元幾何学量は、排除体積関数の一階微分に含まれている。式 (2.26) の c_1 と、式 (2.27) の $c_{2,\text{XSPT}}$ は溶質の二次元幾何学量である。 c_1 は排除体積関数の二階微分 (溶質の表面積に比例する) からなり、 $c_{2,\text{XSPT}}$ は排除体積関数の一階微分の 2 乗から構成される。式 (2.29) は溶質の体積に比例する 3 次元幾何学量を含む排除体積関数の三階微分から成る溶質の長さを表すメジャー M 。morphometric approach では排除体積関数の一階微分の二乗は使われていない。溶質がなめらかな形状であるとき、一階微分、二階微分、三階微分はそれぞれ溶質のメジャー M 、表面積、体積に厳密に比例する [65]。XSPT-F では $c_{2,\text{XSPT}}$ が $c_{2,\text{XSPT-F}}$ に置き換えられる。数密度が小さい場合は溶媒和自由エネルギーの真の値は XSPT-O と XSPT-F の値にはさまれることがわかっている [66]。

式 (2.29) は溶媒中にある空洞の大きさを仮想的に変える思考実験により、導出された式である。これは、溶質分子を λ によってスケールすることによって溶質分子がちょうど入る空洞の大きさを変化させる。溶質分子が質点および、空洞の大きさがそれよりも小さいときには、統計力学的手法により厳密な式が知られている。溶質分子がマクロな大きさを持つときには、熱力学により厳密な式が知られている。この両者をみたすことが条件で、上記の式は導出できる (図 1)。

XSPT ではスケールされた溶質の排除体積 $V_c(\lambda)$ を、球の半径と球の中心間の距離を次のように設定することによって、重なりあった球の体積として求めている。本来の SPT では溶質分子をシングルサイトとして扱うが、XSPT ではマルチサイトとして扱う。XSPT では、スケールされた溶質の排除体積 $V_c(\lambda)$ を、球の半径と球の中心間の距離を次のように設定することによって、重なり合った球の体積として求めている。

$$R_a = r_a\lambda + r_v, D_{ab} = d_{ab}\lambda \quad (2.34)$$

ここで a と b はそれぞれ粒子を表す添字、 R は粒子の半径、 D は粒子間の距離、 r_a と r_v はそれぞれ溶質分子内の粒子 a と溶媒分子の半径、 d_{ab} は粒子 a と粒子 b の間の距離、そして λ はスケーリングパラメーターである。

2 球からなるダンベル型の排除領域を持つ溶質の体積 $V_c(\lambda)$ は下の式で表す (6.2 参考)。

$$V_c(\lambda) \equiv \frac{4}{3}\pi R_a^3 + \pi D_{ab}R_a^2 - \frac{1}{12}\pi D_{ab}^3 \quad (2.35)$$

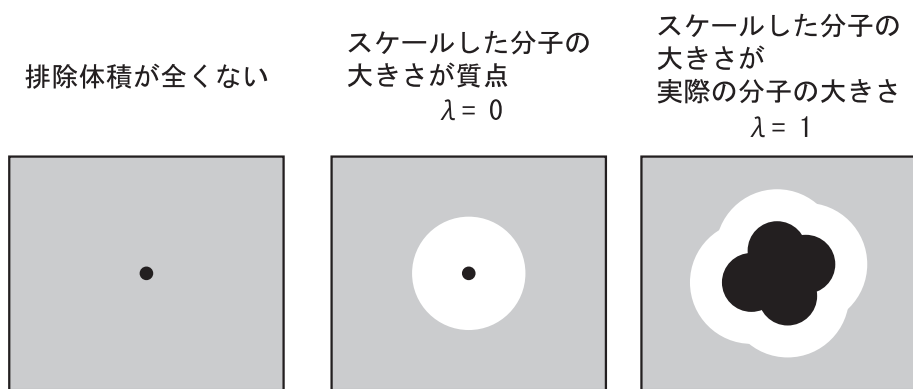
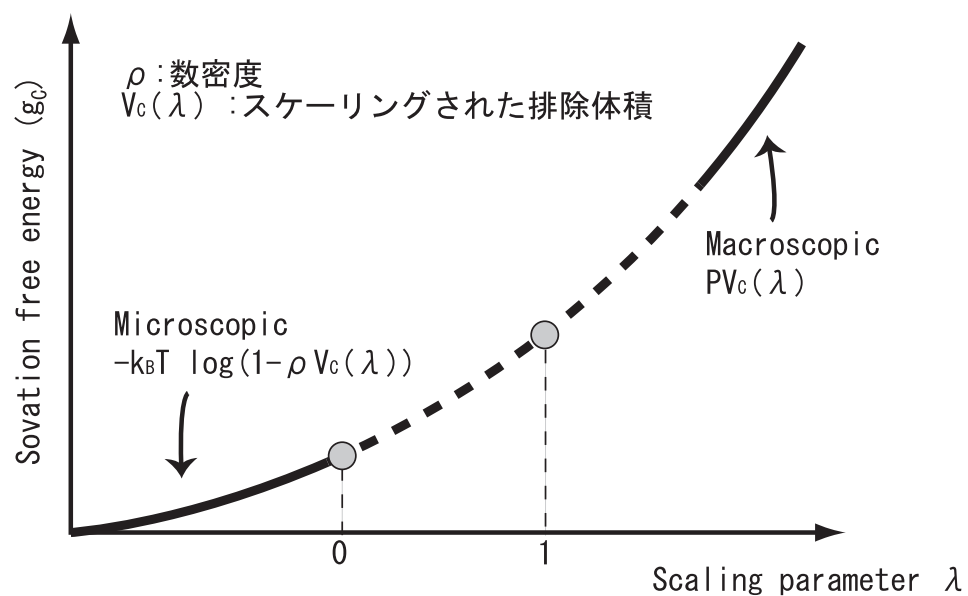


図 1: スケーリングパラメーター λ

2.1.2 粒子の2体分布関数の方法

2.1.2.1 分布関数のグラフ表現とクロージャ

動径分布関数の定義

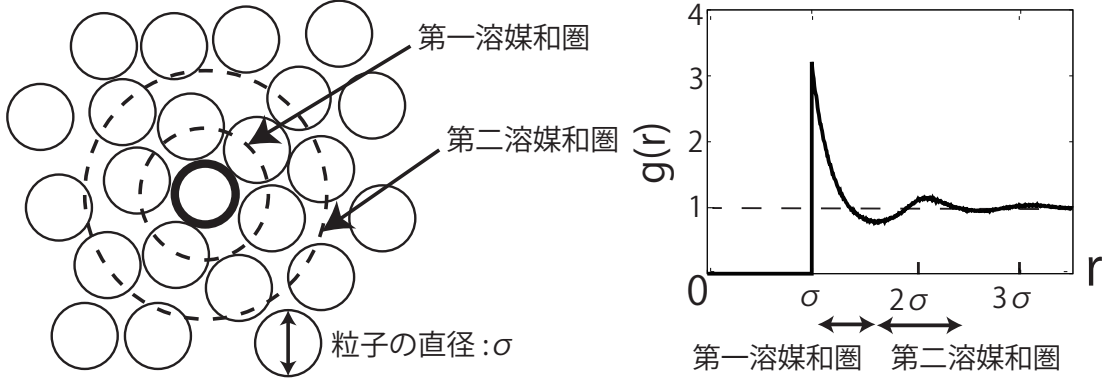


図 2: 剛体球形の動径分布関数の概念図と値の概形

動径分布関数 $g(r)$ はある粒子に対する他の粒子の存在確率である。 $g(r)$ と系全体での平均数密度 ($\rho = N/V$) の積は、動径 r の位置での局所密度となる。また、 $g(r)$ の値が 1 になる場合は、局所密度が系全体での平均数密度に一致している。

空洞関数 $y(r)$ は $g(r)$ と下記の式の関係がある。

$$-k_B T \ln y(r) = -k_B T \ln g(r) - u(r)$$

ここで $-k_B T \ln g(r)$ は液体の 2 粒子間に働く平均力ポテンシャル (エントロピーの効果も含む) であり、 $u(r)$ は直接相互作用である。よって $-k_B T \ln y(r)$ は平均力ポテンシャルから直接相互作用の寄与を抜いたものとして考えることができる。図 (2) のグラフの概形から、 $\sigma < r < 1.5\sigma$ と $2\sigma < r < 2.5\sigma$ 付近で 2 粒子間に引力 (平均力) が働いているとみなす。

2 体分子間ポテンシャル $u(r)$ を与えて動径分布関数 $g(r)$ を得るには、その $g(r)$ に関するグラフ (ダイヤグラム) 表現が有用である。大分配関数の定義 (式 (2.1),(2.3)) において明らかなようにポテンシャル関数の積分を次のように取り扱う。まず、 $\exp\{-\beta u(r_{ij})\}$ を、

$$\exp\{-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\} = \prod_{i < j} \exp\{-\beta u(r_{ij})\} = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \quad (2.36)$$

のように展開する。ここで、 $f(r_{ij}) \equiv f_{ij}$ は

$$f(r_{ij}) = \exp\{-\beta u(r_{ij})\} - 1 \quad (2.37)$$

と定義されメイヤーの f 関数と呼ばれる。

$$\prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j, k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots \quad (2.38)$$

そこで次のようなグラフ表現を定義する (図 3)。ここでのグラフとはグラフ理論で言うところのグラフを指す (参考文献 [2, 55])。以下荒川泓著の「水・水溶液系の構造と物性」、第 1 章からグラフの定義を引用する [40, 67]。

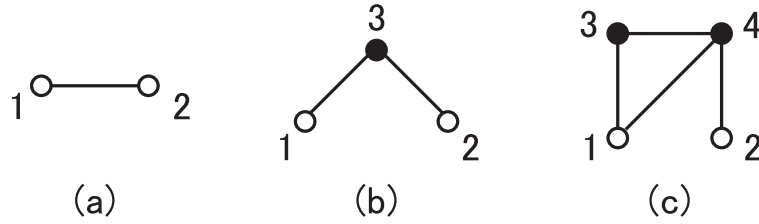


図 3: グラフ表現の定義

○ は積分に際して固定される座標で root point と呼ばれ、● は積分変数で field point と言われる。— は f_{ij} を表す。(a) は f_{12} であり (b) は $\int f_{13}f_{32}d\vec{r}_3$ である。また $c(r)$ は $\int f_{13}f_{14}f_{34}f_{42}d\vec{r}_3d\vec{r}_4$ である。

ρ 展開において表される様々な積分、すなわちグラフをトポロジカルな観点から分類する。まず、2 つの root point を結ぶ道筋が必ず存在する場合、それを節点 (nodal point) と言う (bridge point とも言う)。図 3 のグラフでは、(b) における点 3、(c) における点 4 がそれである。

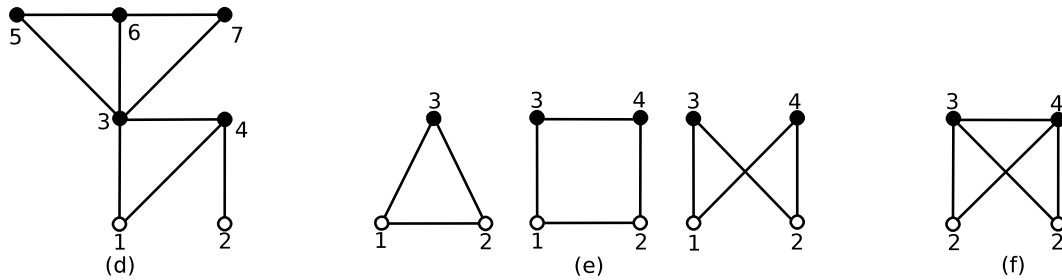


図 4: グラフ表現の例

図 4 の (d) における点 3 は、これを取り除くとグラフは 2 つの部分に分かれ、その一方 (●5, ●6, ●7 を含む部分) には ○ が含まれない。このような点 4 のことを関節点 (articulation point) と言う。この場合図 4 の (d) では、点 4 は節点でもある。

分類の第 1 として、すくなくとも 1 個の節点を有するグラフを chain と言う。グラフ (b), (c) がそれである。次に、○1 から ○2 に至る道筋で互いに独立なものが存在するグラフ (したがって節点を含まない) を bundle と言う。グラフ (e) の 3 つの例がそれである。さらに、以上の chain でも bundle でもないグラフで f_{12} 結合を有しないもの、つまり ○1 から ○2 へ直接つながっていないグラフを bridge function (elementary graph) と言う。そのもっとも簡単なものがグラフ (f) である。トポロジカルな分類で基本となるのは以上の 3 種である。

分布関数のダイアグラムでの表現は「Theory of Simple Liquids」5.1 節のダイアグラムの定義 [2] を用いる。 $h(r) \equiv g(r) - 1$ は、articulation point を含まない全ての結合されたグラフの和になる。それをグラフ表現するようになると次のようになる。

$$h(r_{12}) = \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + O(\rho^3)$$

となる。(ここで黒丸には因子 ρ が入っている。また、グラフには対称数 (S) 逆数の係数が明記されていないが実際の計算ではとなく定義式 ($h(r) \equiv g(r) - 1$) から

$$y(r_{12}) - 1 = [f_{12} \text{結合を含まないすべての結合されたグラフの和}] \quad (2.39)$$

それをグラフ表現するようになると次のようになる。

$$y(r_{12}) - 1 = \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + O(\rho^3)$$

と表せる。

ここで、節点を含まないすべての結合されたグラフの和として、直接相関関数 (direct correlation function) $c(r)$ を定義する。

$$c(r_{12}) = [\text{節点を含まないすべての結合されたグラフの和}] \quad (2.40)$$

$$c(r_{12}) = \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + O(\rho^3)$$

(ここでのグラフも $h(r_{12})$ でのグラフと同じ定義を用いている)

$\ln y = h(r) - c(r) + b(r)$ から $\ln y(r)$ をグラフで表す。

$$\ln y(r_{12}) = \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + O(\rho^3)$$

ここで直接相関関数を近似する。bridge function は f bond の数が多いので、相対的に、より小さくなると仮定することができる。そこで後述する式 (2.49) で

$$b(r) = 0 \quad (2.41)$$

とおいたのが、hypernetted chain(HNC) 近似である。すなわち、

$$c(r_{12}) = h(r_{12}) - \ln\{1 + h(r_{12})\} - \beta u(r_{12}) \quad (2.42)$$

式 (2.42) を HNC 近似と言う。

さらに、式 (2.42) を書き換えて、

$$g(r_{12}) = \exp\{-\beta u(r_{12})\} \exp\{h(r_{12}) - c(r_{12})\} \quad (2.43)$$

とし、この式の第 2 因子の指数関数を展開して 1 次項までをとると次のようになる。

$$\therefore c(r_{12}) = f(r_{12})y(r_{12}) \quad (2.44)$$

この式 $c(r_{12}) = f(r_{12})y(r_{12})$ が Percus-Yevick(PY) 近似である。

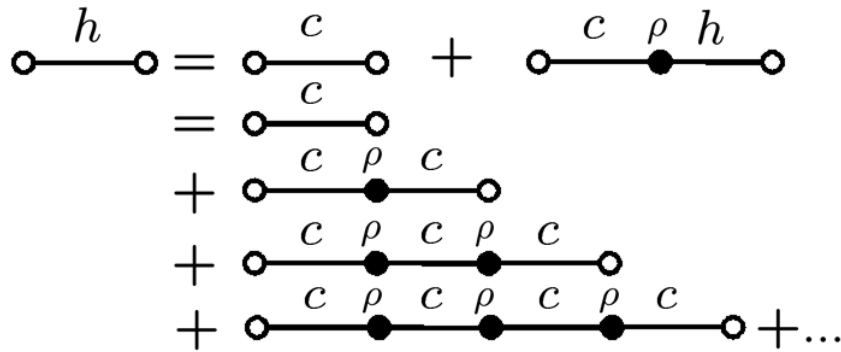
2.1.2.2 Ornstein-Zernike 方程式

動径分布関数に代表される分布関数を理論によって求める場合、ダイヤグラムでの表現を用いて、全てのグラフのうちたたみ込み積を直接使用可能なグラフ (チェーンと呼ばれる) に注目し、ダイヤグラムを分類してゆくことにより、積分方程式を立てて解く手法が考えられる。溶液の統計力学での積分方程式理論では、厳密に正しい二つの式、溶媒和自由エネルギーに関する式 (2.47) と直接相関関数 $c(r)$ の定義式である Ornstein-Zernike 方程式 (OZ 方程式)、を連結させ全相関関数 $h(r)$ と直接相関関数 $c(r)$ の計算を行う。全相関関数 $h(r)$ は動径分布関数から 1 を引いた関数として定義される。 $c(r)$ は直接相関関数である。

OZ 方程式は動径分布関数と直接相関関数をつなぐ式であり、たたみ込み積を用いた次式で表される。

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{32})d\vec{r}_3 \quad (2.45)$$

ダイヤグラムを用いて書き表すと下記のように表現できる



上のダイヤグラムからフーリエ変換した OZ 方程式を数式で表す。

$$\begin{aligned} \hat{h} &= \hat{c} + \rho \hat{c} \hat{h} \\ &= \hat{c} + \rho \hat{c}^2 + \rho^2 \hat{c}^3 + \rho^3 \hat{c}^4 + \dots \\ &= \frac{\hat{c}}{1 - \rho \hat{c}} \end{aligned} \quad (2.46)$$

\hat{h} は初項 \hat{c} 公比 $\rho \hat{c}$ の無限等比級数の和となる。

溶媒和自由エネルギーに関する式は次式である。

$$y(r) = \exp(h(r) - c(r) + b(r)) \quad (2.47)$$

ここで $b(r)$ はブリッジファンクションであり、複数のグラフの積になっているグラフ (バンドルと呼ばれる) やたたみ込み積でも表せられないため、直接的な計算の見積りが難しい関数である。また、 $y(r)$ は空洞関数であり次の式で定義される。

$$g(r) = \exp(-\beta u(r))y(r) \quad (2.48)$$

ここで $u(r)$ は 2 体の直接相互作用ポテンシャルであり、剛体球径では $w(r)$ はゼロまたは無限大の値を持つ。後に述べる式 (2.47) を近似し未知関数を $h(r)$ と $c(r)$ のみの関数にする既存の方法である HNC 近似や PY 近似では、式 (2.47) におけるブリッジファンクションの厳密な見積りを避ける。式 (2.47) は物理的な意味として、二体の粒子の溶媒和自由エネルギー差 $w(r)$ と次のような関係を持つ。ここで r は 2 粒子間の距離であり、 $w(r)$ は $w(\infty)$ を基準値とし、 $w(\infty)$ がゼロとなるように定義する。 $w(r)$ は次式で表現される。

$$\beta w(r) = -h(r) + c(r) - b(r) \quad (2.49)$$

均一な剛体流体系での OZ 方程式は 3 次元フーリエ変換した k 空間ではたたみ込み積が単純な積に変化することから次式で表される。

$$\hat{h}(k) = \hat{c}(k) + \rho \hat{c}(k) \hat{h}(k) \quad (2.50)$$

記号 $\hat{\cdot}$ は 3 次元フーリエ変換を表す。ここで均一な系であることから k はスカラーである。

$$\hat{h}(k) = \frac{\hat{c}(k)}{1 - \rho \hat{c}(k)} \quad (2.51)$$

$$\hat{t}(k) = \frac{\hat{c}(k)^2}{1 - \rho \hat{c}(k)}, t(r) = h(r) - c(r) \quad (2.52)$$

$g(r)$ (つまり $h(r) + 1$) は距離 r が剛体球粒子の直径 (σ) の位置で値が 0 から正の値へ不連続に変化する。

今回、 $t(r)$ 式 (2.52) と $c(r)$ を OZ 方程式を解くためのターゲット関数として使った。

HNC 近似では式 (2.47) を次のように近似する。

$$h(r) - c(r) = \ln y(r), \quad (2.53)$$

HNC 近似での $g(r)$ は直接 $h(r) - c(r)$ から得られる。今回の研究で type2 と名づけた方法では $g(r)$ の値は式 (2.53) を使って $y(r)$ を経由することにより式 (2.48) を用いて求める。type1 と名付けた方法では式 (2.53) を利用せずに $h(r) = t(r) + c(r)$ から計算される。

2.2 今回提案する XSPTH 近似での直接相関関数 $c(r)$ の解析式表現

今回の研究で我々が提案する (以後 XSPTH 近似と呼ぶ) 直接相関関数の解析式表現を下に示す

$$c(r) = \begin{cases} \beta w(r) - 1 & (r < \sigma) \\ \beta w(r) + \exp(-\beta w(r)) - 1 & (\sigma < r < r') \\ 0 & (r > r') \end{cases} \quad (2.54)$$

ここで、 σ は剛体球の直径、 r' は $\beta w(r)$ がゼロとなる最も小さい動径距離である。 $r < r'$ の範囲では HNC 近似を採用し、 $r > r'$ の範囲では PY 近似を採用した。 $w(r)$ は溶媒和自由エネルギー差であり XSPT による溶媒和自由エネルギー $W(r)$ の解析的な表現から得られる。ここで二体の剛体球の $W(r)$ は溶媒和自由エネルギーである。2 つの剛体球間の距離 r が $r > \sigma$ の範囲のとき粒子の直径の 2 倍までの範囲 ($r < 2\sigma$) で 2 粒子の排除領域はひとつながりになっている (図 5)。

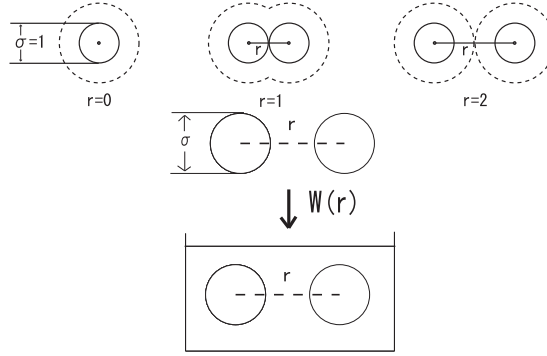


図 5: 一对の剛体球の溶媒和自由エネルギー $W(r)$ の概念図。破線は排除領域を表す

溶媒和自由エネルギー $W(r)$ と空洞関数 $y(r)$ の関係は次式で表される。

$$w(r) = -k_B T \ln y(r) = W(r) - W(\infty), \quad (2.55)$$

$$W(\infty) = 2W(0). \quad (2.56)$$

剛体球系では,

$$y(r) = g(r) \quad (r > \sigma). \quad (2.57)$$

我々によって計算される剛体球液体の直接相関関数は二つの極限の考慮によって構成された。一つは r が十分におおきな値 (我々の手法の場合は $r > r'$) であるとき $c(r)$ はゼロになる。これは PY 近時と同様に $c(r)$ が短距離でゼロに近づく性質を用いている。もう一つは r が小さい時 ($r < r'$)、ブリッジファンクションは無視される。これは HNC 近似と同様である。これら二つの仮定を組み合わせることにより解析的な $\hat{h}(k)$ の式を可能とする。これは式 (2.54) の $w(r)$ は $r < 2\sigma$ の時、XSPT によって計算が可能であるからである。我々の手法により得られた $h(r)$ は結果と考察で詳細を述べる。OZ 方程式を通した $h(r)$ の解析式については $\hat{h}(k)$ の逆フーリエ変換を解析的に行うことが現時点では難しい為、今回の研究では数値的に計算し、今回我々が提案した $c(r)$ の妥当性を探った。

3 結果

3.1 XSPT による溶媒和自由エネルギー $w(r)$

XSPT から得られる解析式での表現を用いた $-\beta w(r)$ を次に示す。

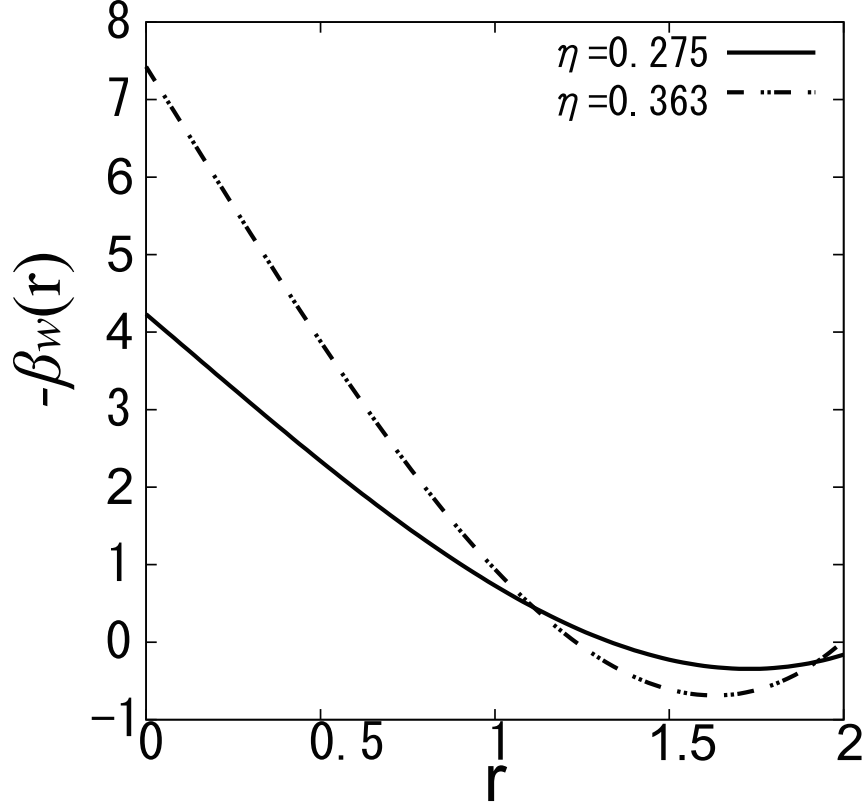


図 6: $\rho = 0.526 (\eta = 0.275)$ と $\rho = 0.693 (\eta = 0.363)$ での $-\beta w(r)$

実線が空間充填率 0.275 での $-\beta w(r)$ 、破線が空間充填率 0.363 での $-\beta w(r)$ である。ここで空間充填率 0.363 は水の空間充填率 (分子半径を 1.375\AA としたとき) に相当する。2つの空間充填率で $-\beta w(r)$ は下に凸の概形を示し、距離 r が 1.6 付近で極小値を持つ。距離 r の値は直径 σ で規格化されている。横軸の r が 1 の場合は粒子の直径 1 個分、2 粒子の中心間距離が直径 σ に相当する。 r が 2 を越えると排除領域が重ならなくなる為、計算できる範囲は $0 < r < 2$ に制限される。

3.2 XSPT による空洞関数 $y(r)$

XSPT-O, XSPT-F による空洞関数 $y(r)$

XSPT-O と XSPT-F による空洞関数は 2007 年度修士論文での御手洗大樹の研究結果 [64] である。XSF11 近似つまり、 $C2$ 項を XSPT-O と XSPT-F の 2 つの方法の平均値を用いる方法は、記号では $(XSPT-O+XSPT-F)/2$ とこの節では記載する。この $C2$ 項に関する XSF11 近似は御手洗の修論の後、入佐正幸先生が考案したものである。後に述べる直接相関関数においての XSF11 近似の利用は、本論文著者の考案である。

$\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

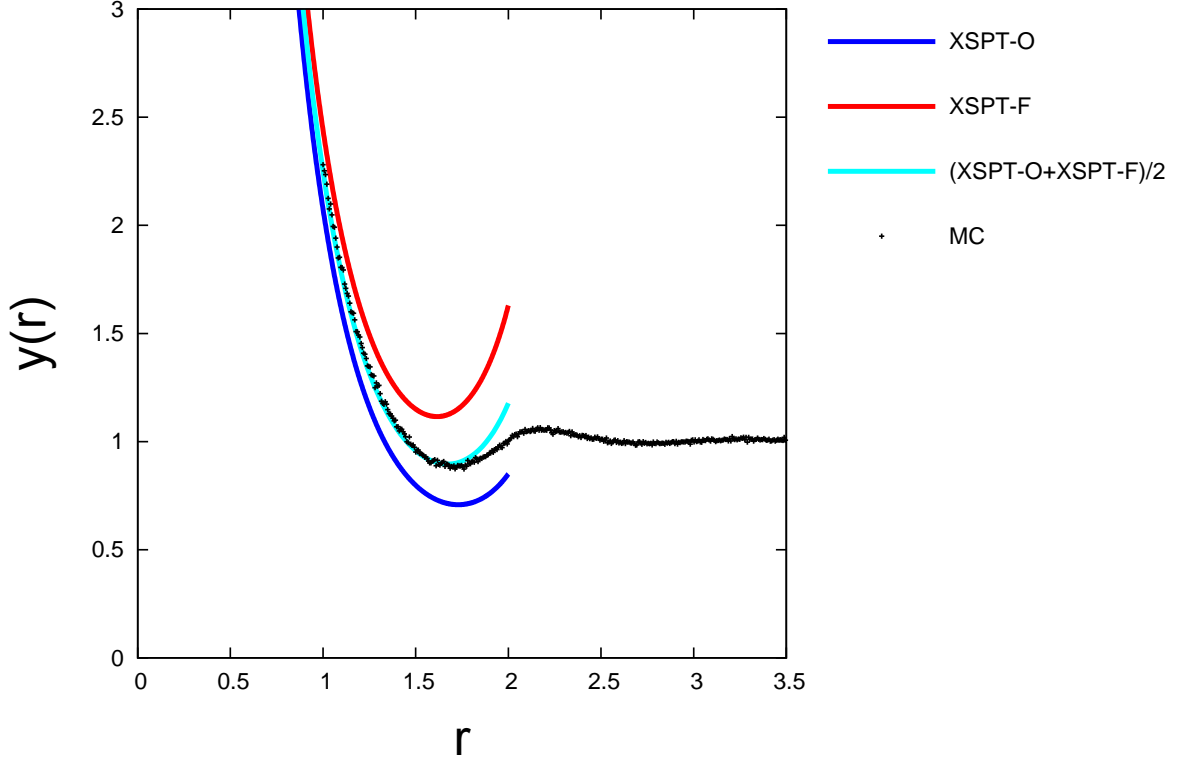


図 7: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPT-O, XSPT-F による $y(r)$

今回提案する直接相関関数 $c(r)$ の元になった XSPT から導出された空洞関数 $y(r)$ の解析式による値を示す。剛体球系では $r > \sigma$ (ここでは $r > 1$) において $y(r) = g(r)$ であるため、参考としてモンテ・カルロシミュレーションでの $g(r)$ の値も + で示した。 $y(r)$ の値が大きくなることは、 $y(r) = e^{-\beta w(r)}$ であるため、2 つの粒子の無限遠距離を基準とした溶媒和自由エネルギーの値である $\beta w(r)$ の値が小さいことを示している。XSPT-O は理論適応範囲が $0 \leq r \leq 2\sigma$ である。XSPT では 2 つの粒子が作る他の粒子に対する排除領域がひとつながりになった状態が $0 \leq r \leq 2\sigma$ (ここでは $0 \leq r \leq 2$) の範囲に限られるからである。また、XSPT-O と XSPT-F の違いは 2.1.1.2 に述べた $C2$ 項の解析式の違いのみである。また、XSPT-O と XSPT-F の値の平均値は驚くほどモンテ・カルロシミュレーションの値と一致した。 $1 < r < 1.5$ までの違いは 3 % 以下、 $1.5 < r < 1.7$ では 2 % 以下の違いであった。

XSPT-O, XSPT-F による空洞関数 $y(r)$ の拡大図
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

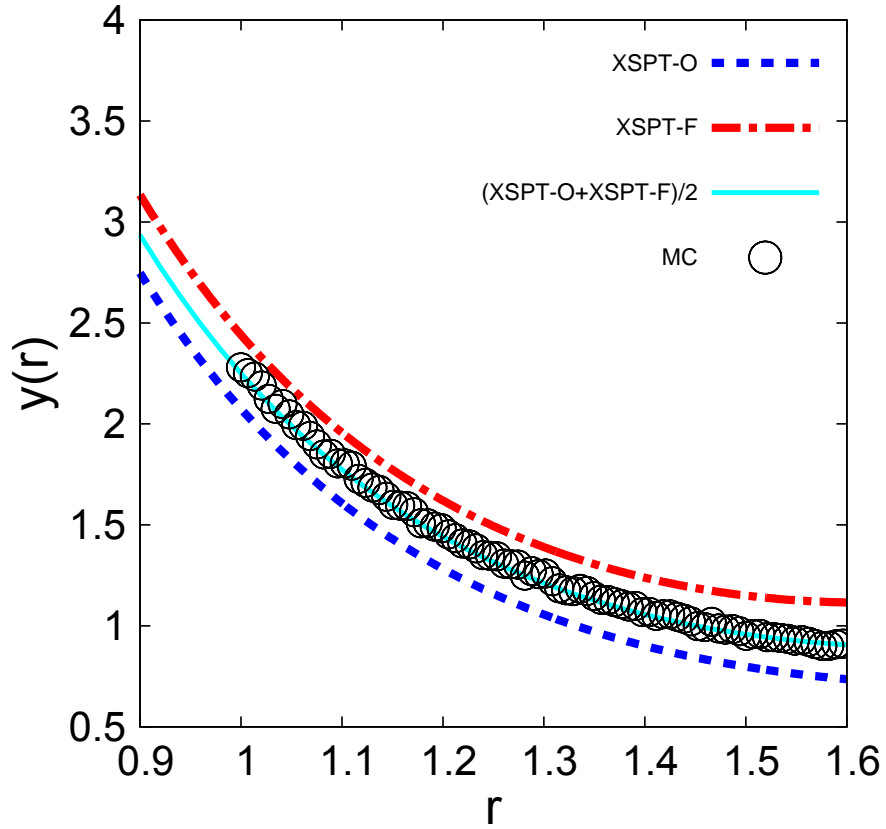


図 8: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPT-O, XSPT-F による $y(r)$

空間充填率 0.275 での空洞関数 $y(r)$ を表す。ここで青色の実線は XSPT-O の $y(r)$ であり、赤色の実線は XSPT-F の $y(r)$ であり、水色の実線は XSPT-O と XSPT-F の平均を基にした場合の $y(r)$ である。+ で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーションの $y(r)$ である。 $y(r)$ は $0 < r < 2$ の範囲にのみ値が存在する。

XSPT-O, XSPT-F による空洞関数 $y(\sigma)$
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

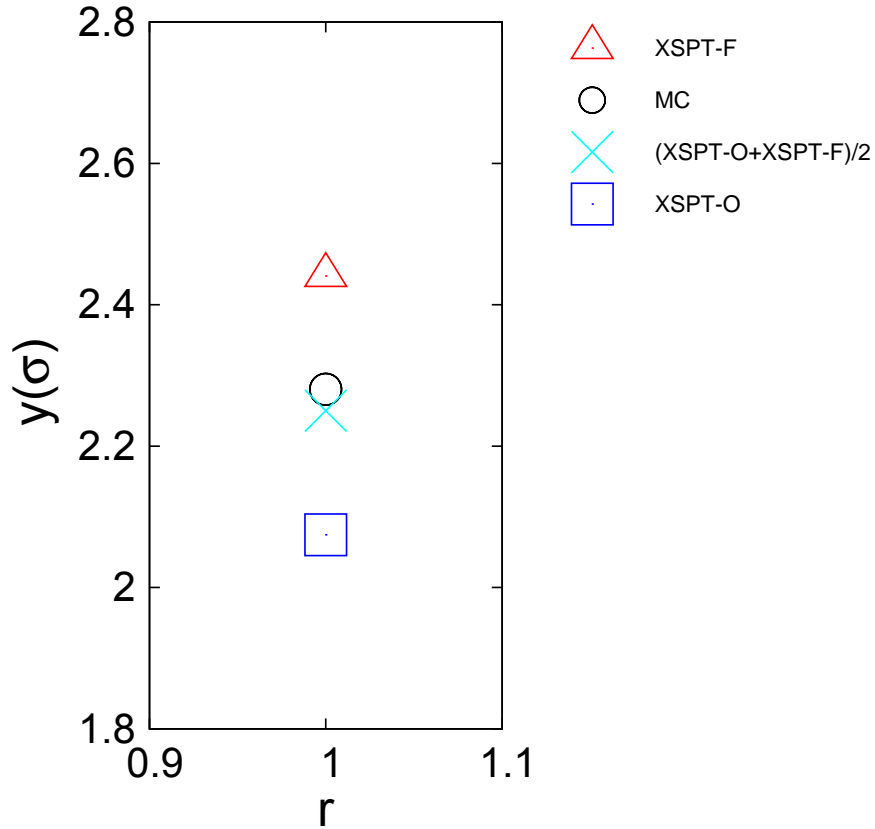


図 9: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPT-O, XSPT-F による $y(\sigma)$

空間充填率 0.275 での空洞関数 $y(\sigma)$ を表す。ここでシンボル白抜き四角は XSPT-O の $y(\sigma)$ であり、シンボル白抜き三角は XSPT-F の $y(\sigma)$ であり、シンボル X は XSPT-O と XSPT-F の平均を基にした場合の $y(\sigma)$ である。白抜き丸で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーションの $y(\sigma)$ である。XSPT-O と XSPT-F の値が上下からモンテ・カルロ・シミュレーションの値をはさみこんでいることがわかる。また、XSPT-O、XSPT-F、 $(\text{XSPT-O} + \text{XSPT-F})/2$ 、MC の値はそれぞれ 2.074594、2.440732、2.250229、そして 2.280454 である。

$\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

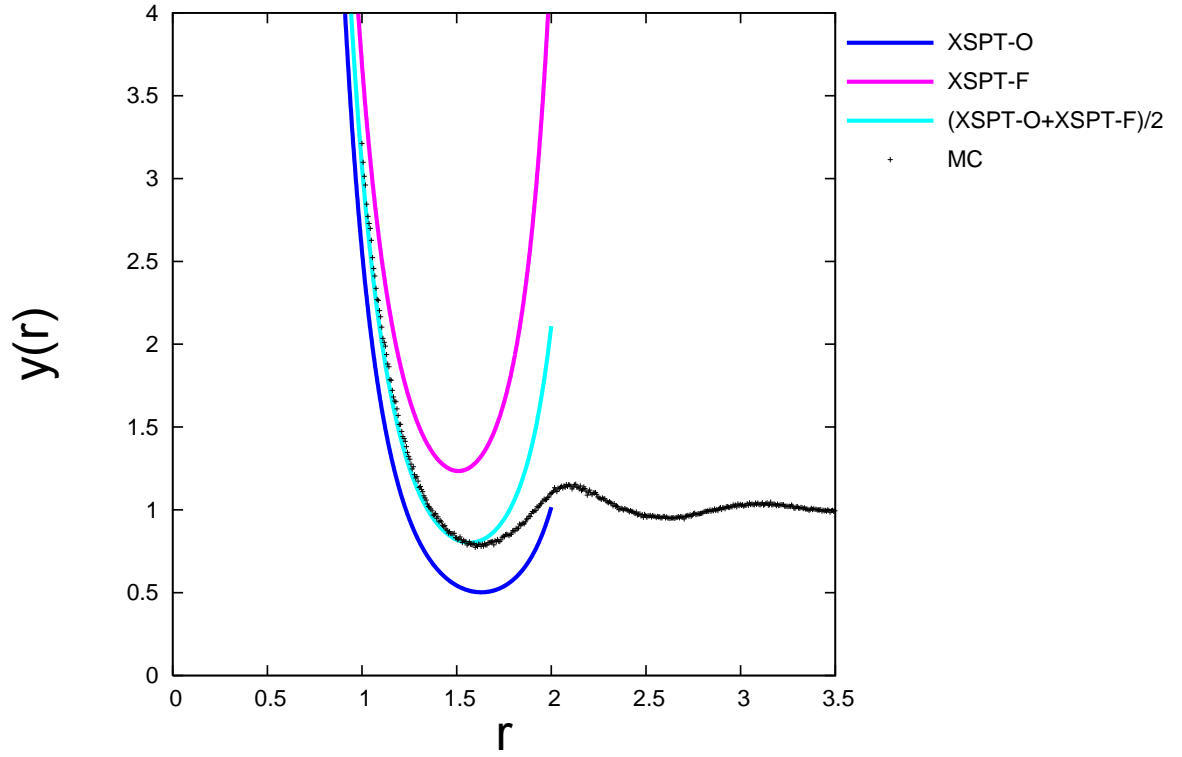


図 10: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPT-O, XSPT-F による $y(r)$

今回提案する直接相関関数 $c(r)$ の元になった XSPT から導出された空洞関数 $y(r)$ の解析式による値を示す。剛体球系では $r > \sigma$ (ここでは $r > 1$) において $y(r) = g(r)$ であるため、参考としてモンテ・カルロシミュレーションでの $g(r)$ の値も + で示した。XSPT は理論適応範囲が $0 \leq r \leq 2\sigma$ である。XSPT では 2 つの粒子が作る他の粒子に対する排除領域がひとつながりになった状態しか扱えないからである。また、XSPT-O と XSPT-F の違いは 2.1.1.2 に述べた C2 項の解析式の違いのみである。また、XSPT-O と XSPT-F の値の平均値は驚くほどモンテ・カルロシミュレーションの値と一致した。 $1 < r < 1.5$ までの違いは 6 % 以下、 $1.5 < r < 1.7$ での違いは 8 % 以下であった。

XSPT-O、XSPT-F による空洞関数 $y(r)$ の拡大図
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

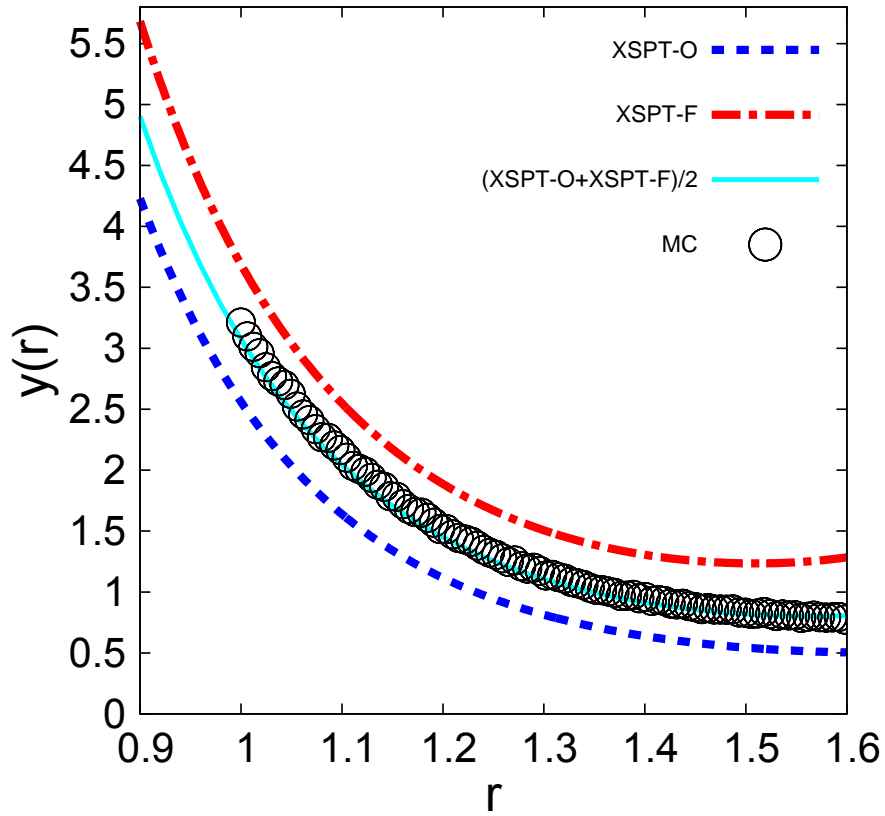


図 11: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPT-O, XSPT-F による $y(r)$

空間充填率 0.363 での空洞関数 $y(r)$ を表す。ここで青色の実線は XSPT-O の $y(r)$ であり、赤色の実線は XSPT-F の $y(r)$ であり、水色の実線は XSPT-O と XSPT-F の平均を基にした場合の $y(r)$ である。+ で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーションの $y(r)$ である。

$y(r)$ は $0 < r < 2$ の範囲にのみ値が存在する。

XSPT-O, XSPT-F による空洞関数 $y(\sigma)$
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

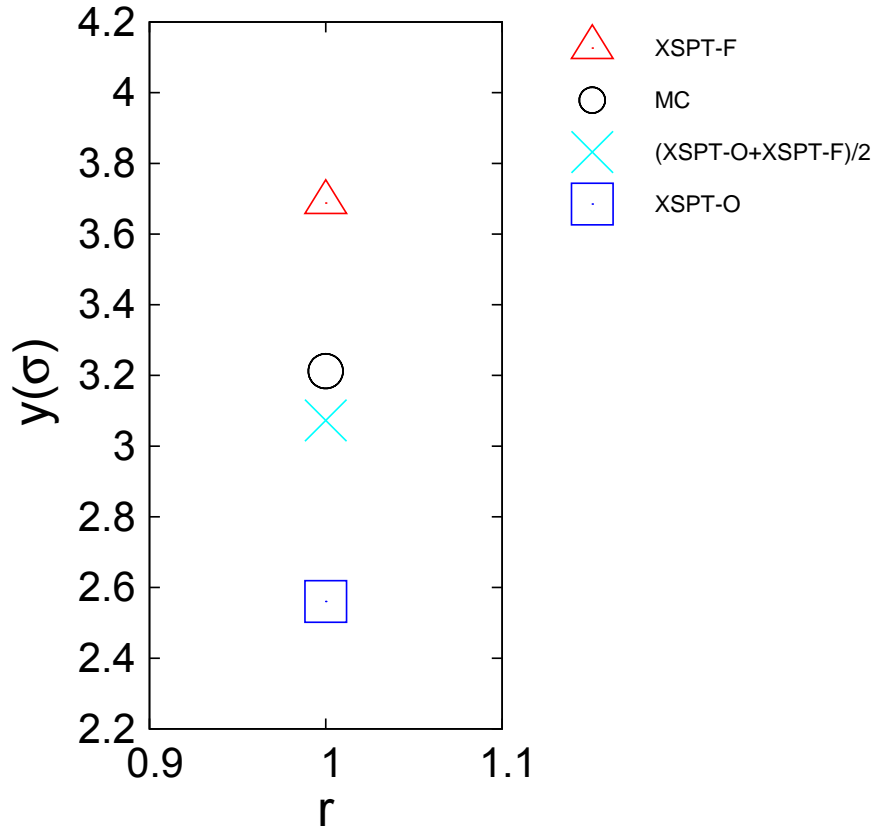


図 12: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPT-O, XSPT-F による $y(\sigma)$

空間充填率 0.363 での空洞関数 $y(\sigma)$ を表す。ここでシンボル白抜き四角は XSPT-O の $y(\sigma)$ であり、シンボル白抜き三角は XSPT-F の $y(\sigma)$ であり、シンボル X は XSPT-O と XSPT-F の平均を基にした場合の $y(\sigma)$ である。白抜き丸で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーションの $y(\sigma)$ である。また、XSPT-O、XSPT-F、 $(\text{XSPT-O} + \text{XSPT-F})/2$ 、MC の値はそれぞれ 2.560326、3.687706、3.072740、そして 3.212222 である。

$\rho = 0.800(\eta = 0.419)$:

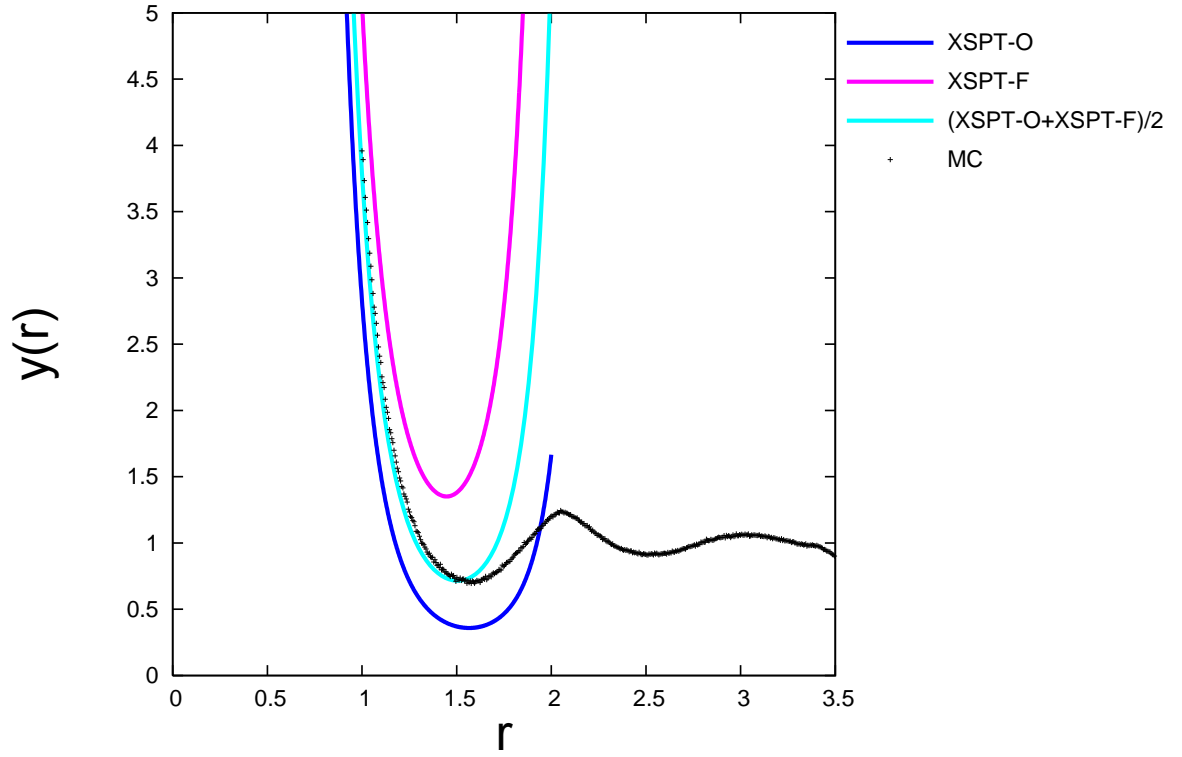


図 13: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPT-O, XSPT-F による $y(r)$

今回提案する直接相関関数 $c(r)$ の元になった XSPT から導出された空洞関数 $y(r)$ の解析式による値を示す。剛体球系では $r > \sigma$ (ここでは $r > 1$) において $y(r) = g(r)$ であるため、参考としてモンテ・カルロシミュレーションでの $g(r)$ の値も + で示した。XSPT-O は理論適応範囲が $0 \leq r \leq 2\sigma$ である。XSPT では 2 つの粒子が作る他の粒子に対する排除領域がひとつながりになった状態しか扱えないからである。また、XSPT-O と XSPT-F の違いは 2.1.1.2 に述べた C2 項の解析式の違いのみである。また、XSPT-O と XSPT-F の値の平均値は驚くほどモンテ・カルロシミュレーションの値と一致した。 $1 < r < 1.5$ までの違いは 9 % 以下、 $1.5 < r < 1.7$ での違いは 24 % 以下であった。

XSPT-O、XSPT-F による空洞関数 $y(r)$ の拡大図
 $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$:

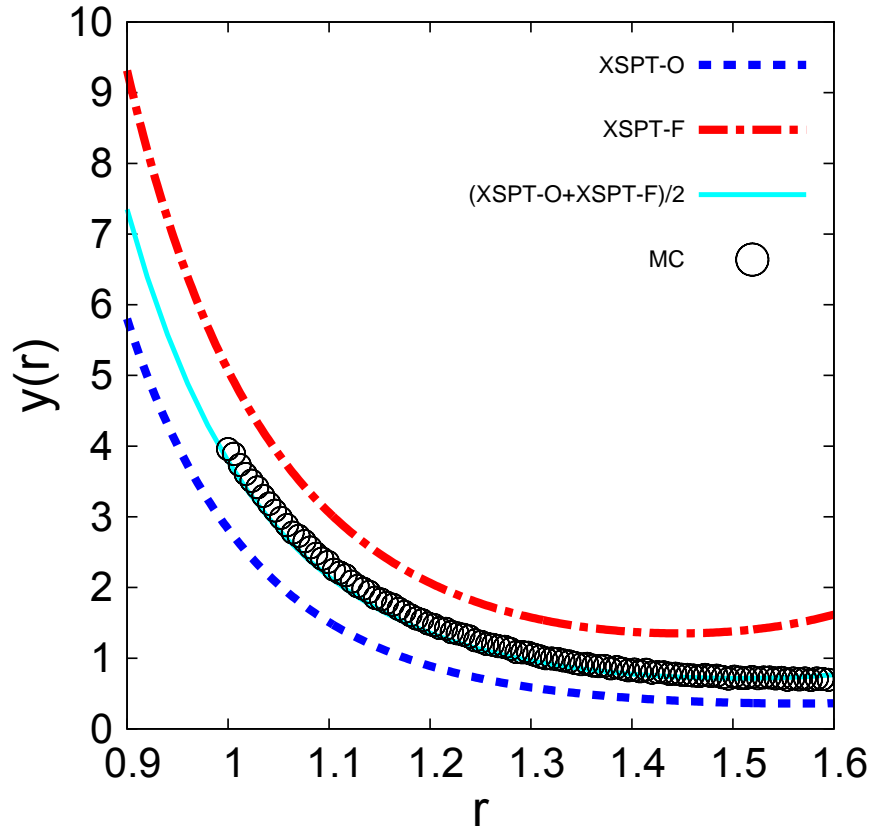


図 14: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPT-O, XSPT-F による $y(r)$

空間充填率 0.419 での空洞関数 $y(r)$ を表す。ここで青色の実線は XSPT-O の $y(r)$ であり、赤色の実線は XSPT-F の $y(r)$ であり、水色の実線は XSPT-O と XSPT-F の平均を基にした場合の $y(r)$ である。+ で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーションの $y(r)$ である。

$y(r)$ は $0 < r < 2$ の範囲にのみ値が存在する。

XSPT-O、XSPT-F による空洞関数 $y(\sigma)$
 $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$:

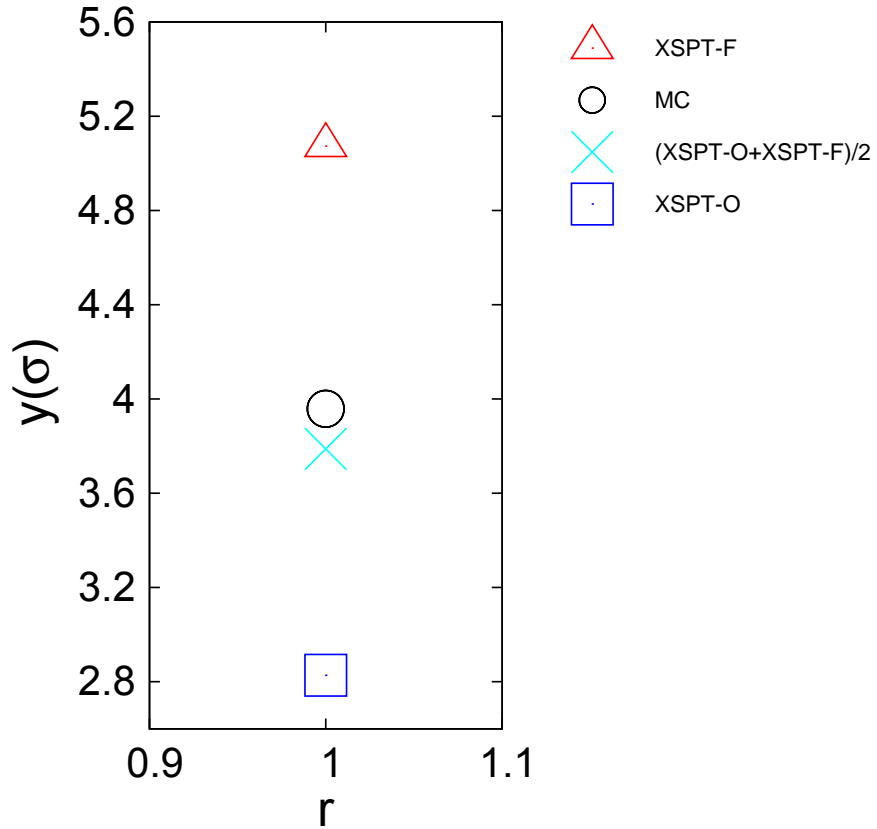


図 15: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPT-O, XSPT-F による $y(\sigma)$

空間充填率 0.419 での空洞関数 $y(\sigma)$ を表す。ここでシンボル白抜き四角は XSPT-O の $y(\sigma)$ であり、シンボル白抜き三角は XSPT-F の $y(\sigma)$ であり、シンボル X は XSPT-O と XSPT-F の平均を基にした場合の $y(\sigma)$ である。白抜き丸で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーションの $y(\sigma)$ である。また、XSPT-O、XSPT-F、 $(\text{XSPT-O} + \text{XSPT-F})/2$ 、MC の値はそれぞれ 2.827797、5.073416、3.787690、そして 3.959038 である。

$\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

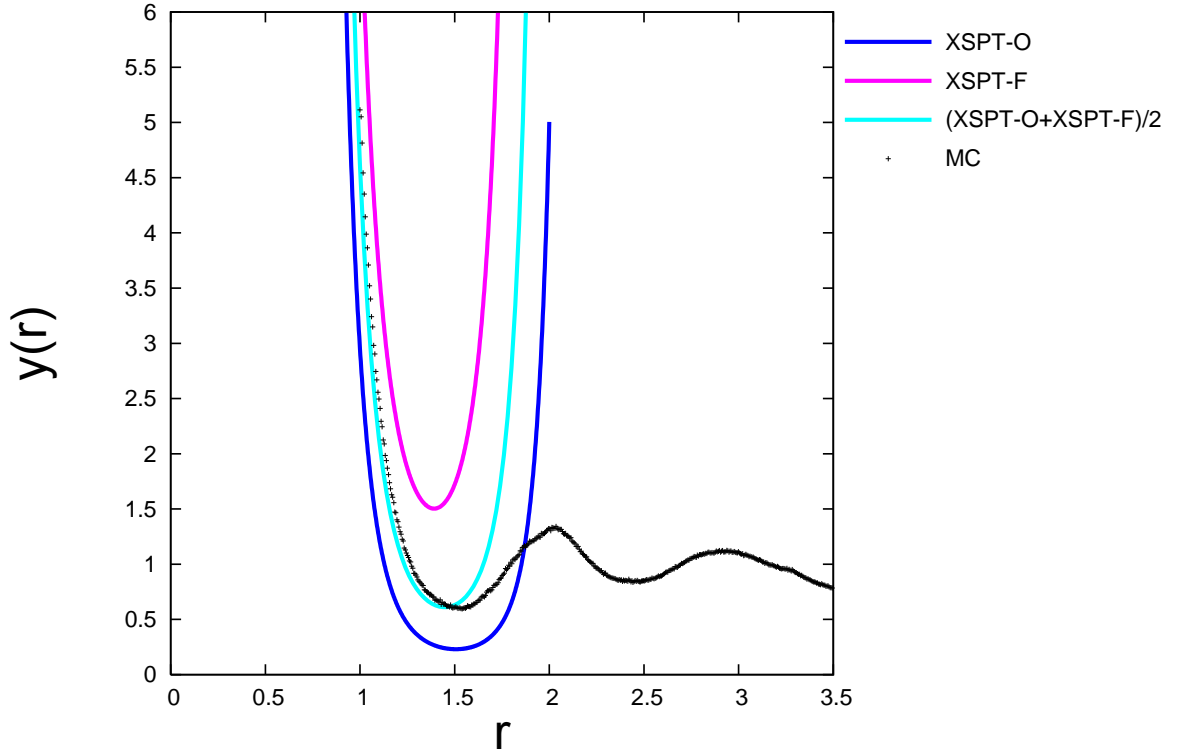


図 16: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPT-O, XSPT-F による $y(r)$

今回提案する直接相関関数 $c(r)$ の元になった XSPT から導出された空洞関数 $y(r)$ の解析式による値を示す。剛体球系では $r > \sigma$ (ここでは $r > 1$) において $y(r) = g(r)$ であるため、参考としてモンテ・カルロシミュレーションでの $g(r)$ の値も + で示した。XSPT-O は理論適応範囲が $0 \leq r \leq 2\sigma$ である。XSPT では 2 つの粒子が作る他の粒子に対する排除領域がひとつながりになった状態しか扱えないからである。また、XSPT-O と XSPT-F の違いは 2.1.1.2 に述べた C2 項の解析式の違いのみである。また、XSPT-O と XSPT-F の値の平均値は驚くほどモンテ・カルロシミュレーションの値と一致した。 $1 < r < 1.5$ までの違いは 16 % 以下、 $1.5 < r < 1.7$ での違いは 67 % 以下であった。

XSPT-O、XSPT-F による空洞関数 $y(r)$ の拡大図
 $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

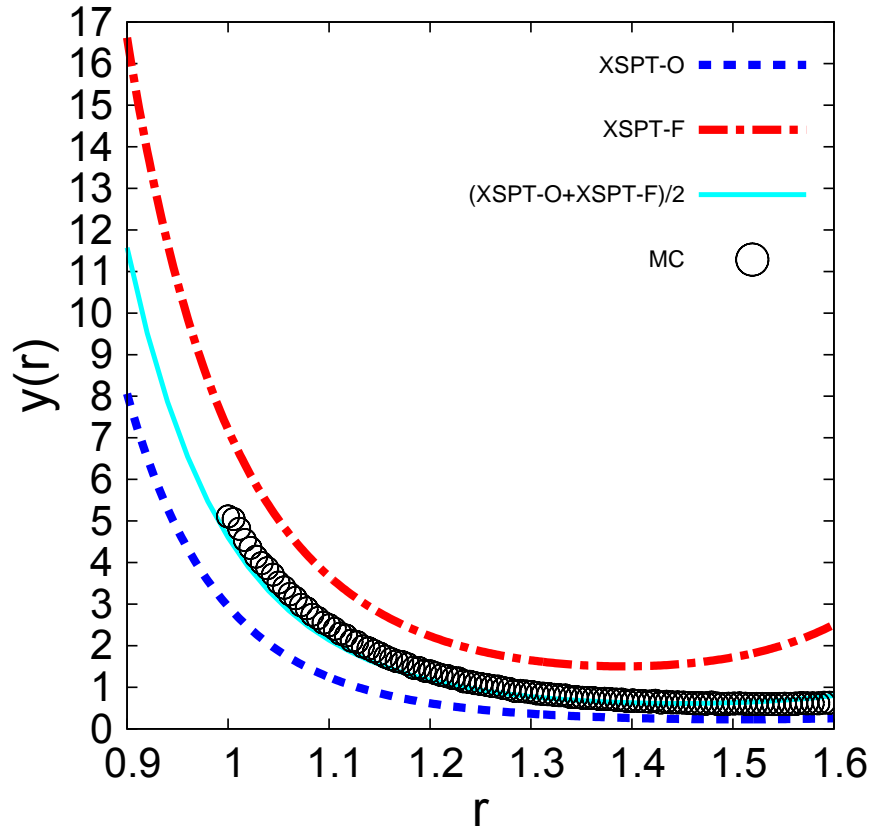


図 17: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPT-O, XSPT-F による $y(r)$

空間充填率 0.471 での空洞関数 $y(r)$ を表す。ここで青色の実線は XSPT-O の $y(r)$ であり、赤色の実線は XSPT-F の $y(r)$ であり、水色の実線は XSPT-O と XSPT-F の平均を基にした場合の $y(r)$ である。+ で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーションの $y(r)$ である。

$y(r)$ は、 $0 < r < 2$ の範囲にのみ値が存在する。

XSPT-O、XSPT-F による空洞関数 $y(\sigma)$
 $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

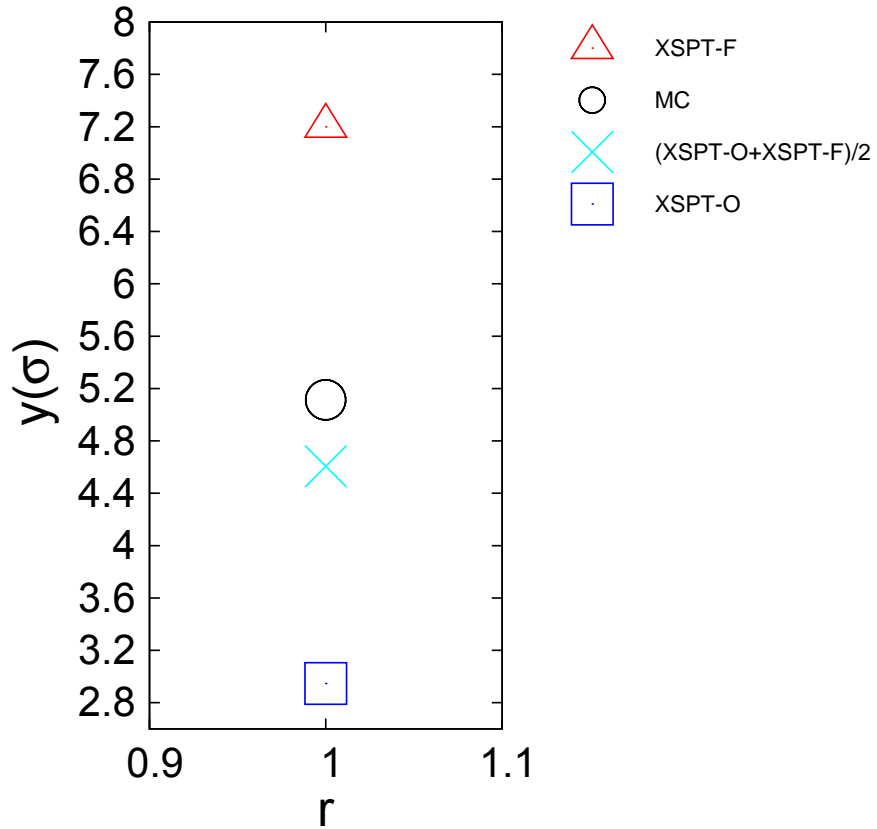


図 18: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPT-O, XSPT-F による $y(\sigma)$

空間充填率 0.471 での空洞関数 $y(\sigma)$ を表す。ここでシンボル白抜き四角は XSPT-O の $y(\sigma)$ であり、シンボル白抜き三角は XSPT-F の $y(\sigma)$ であり、シンボル X は XSPT-O と XSPT-F の平均を基にした場合の $y(\sigma)$ である。白抜き丸で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーションの $y(\sigma)$ である。また、XSPT-O、XSPT-F、 $(\text{XSPT-O} + \text{XSPT-F})/2$ 、MC の値はそれぞれ 2.946137、7.199693、4.605571、そして 5.113715 である。

3.3 直接相関関数 $c(r)$

直接相関関数 $c(r)$

XSPTH 近似から得られる $c(r)$ を示す。XSPTH 近似での $c(r)$ は $\beta w(r)$ から解析的に導出できる。この $c(r)$ が今回の研究で提案する $c(r)$ である。

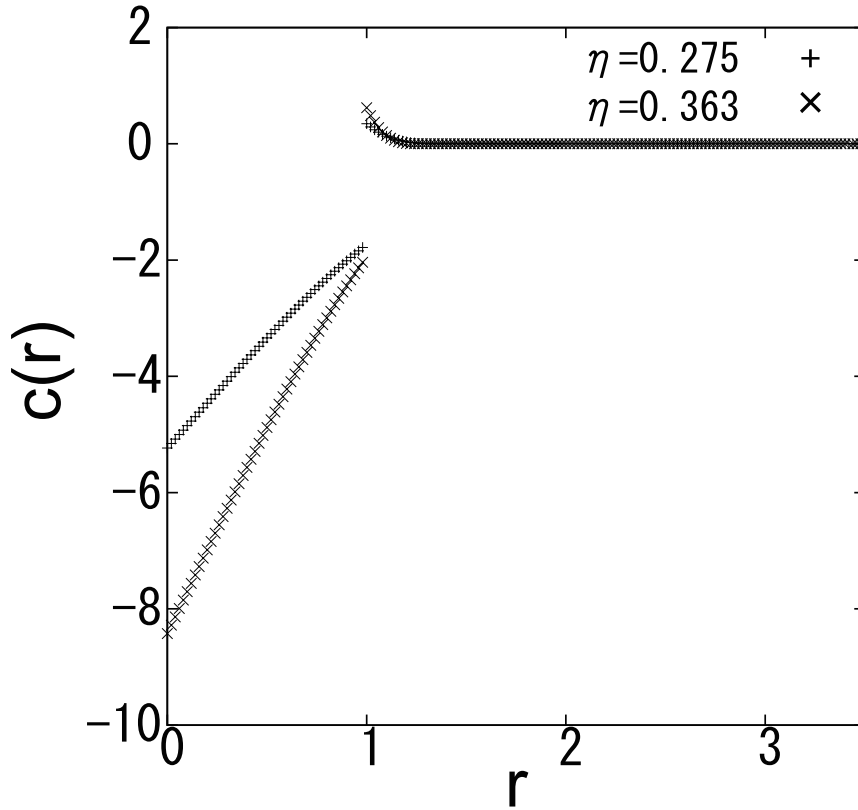


図 19: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ と $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPTH 近似の $c(r)$

シンボル+が空間充填率 0.275 での $c(r)$ であり、シンボル×が空間重点率 0.363 での $c(r)$ である。刻み幅 0.02 で $0 < r < 200$ の範囲で計算した。ここで r' は $\eta = 0.275$ のとき $r' = 1.34$ であり、 $\eta = 0.363$ のとき $r' = 1.24$ となった。 $r > r'$ のとき $c(r) = 0$ とした。

二つの空間充填率双方とも、 $c(r)$ は横軸の距離 r が 1 (粒子の直径 1 個分) の時に、値が不連続になる。ここで値が不連続になる原因は、剛体球モデルでは 2 体のポテンシャル関数 $u(r)$ がこの位置で不連続になるからである。 $r = 1.0$ での $c(r)$ は正の値をとり、距離が大きくなるにつれ 0 に収束する。二つの空間充填率で比較したとき、空間充填率が高い方が正の値でも負の値でも絶対値として大きな値を持つ。数密度を小さくした極限では $c(r) = f(r)$ となる。つまり、 $f(r) = -1 (r < 1)$ 、 $f(r) = 0 (r > 1)$ になる。 $r = 1$ では不連続に増加するが、この増加量は後に値を示す動径分布関数 $g(r)$ の $r = 1$ での値に一致する。これは式 (2.40) から導かれる剛体球系での厳密な関係である。

XSPTH 近似から得られる $\hat{c}(k)$

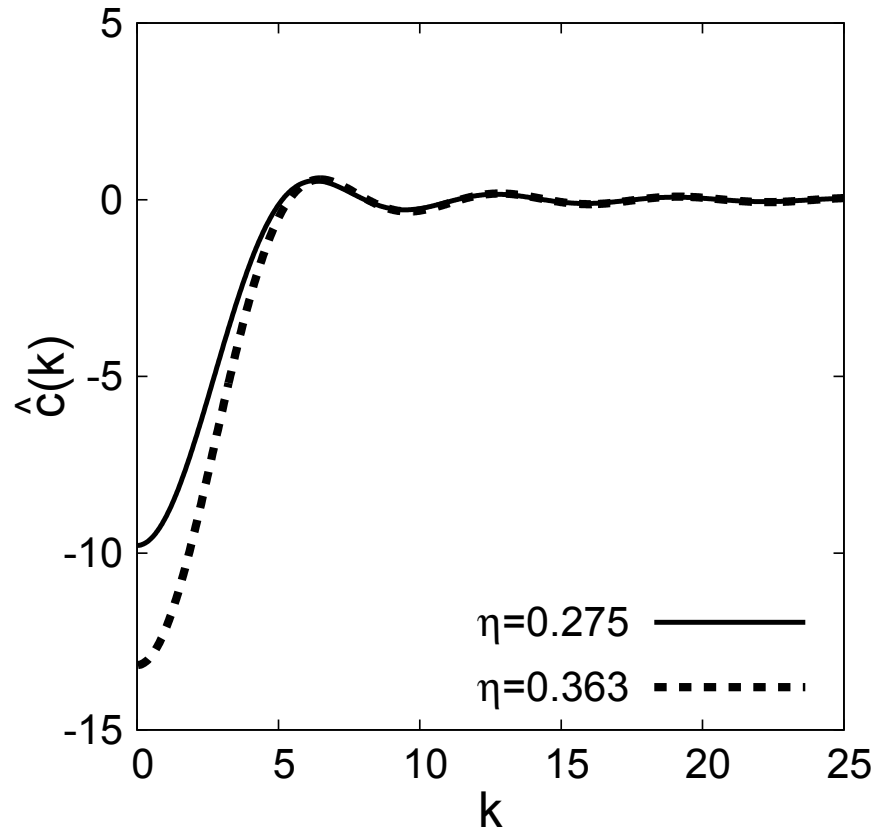


図 20: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ と $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPTH 近似の $\hat{c}(k)$

空間充填率 0.275 での $\hat{c}(k)$ を実線、空間充填率 0.363 での $\hat{c}(k)$ を破線で示している。ここで $\hat{c}(k)$ は図 19 での $c(r)$ を 3 次元数値フーリエ変換した値である。 $k = 0$ で負の値をとりその後増加するが $c(k) = 0$ 付近で収束傾向にある。

フーリエ変換ではライブラリ FFTW を用いて計算した。数値フーリエ変換前の $c(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 とし、数値フーリエ変換後の $\hat{c}(k)$ では範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 として計算した。

直接相関関数 $c(r)$
XSPTH 近似と XSF11 近似から得られる $c(r)$
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$

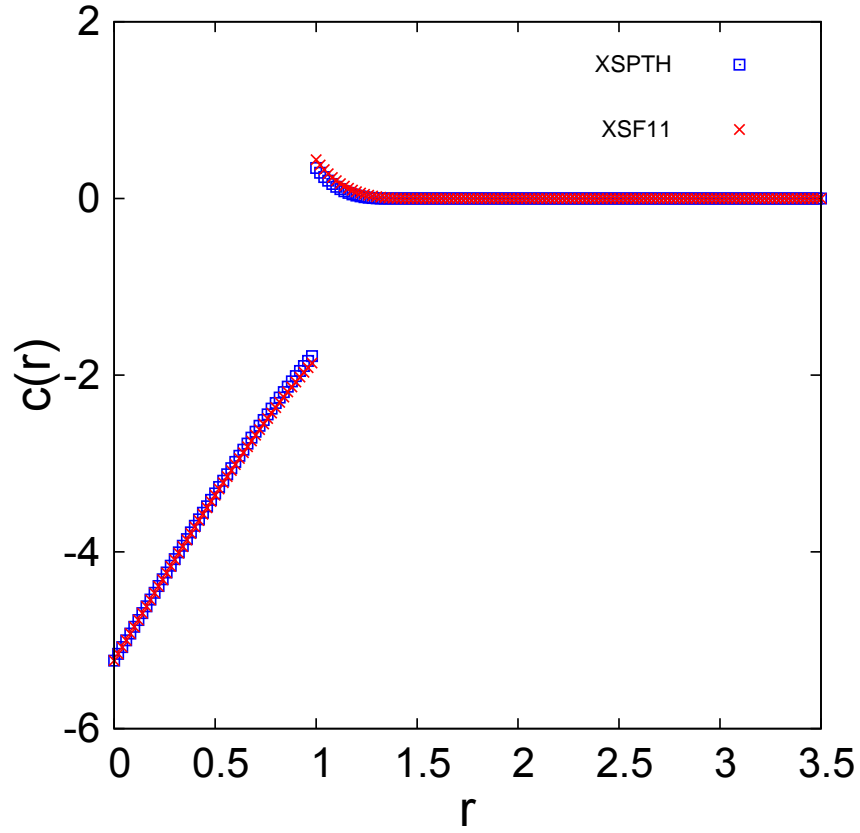


図 21: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $c(r)$

シンボル白抜き四角が空間充填率 $\eta = 0.275$ での XSPT 近似による $c(r)$ であり、シンボル \times が空間充填率 0.275 での XSF11 近似の $c(r)$ である。きざみ幅 0.02 で $0 < r < 200$ の範囲で計算した。ここで r' は XSPTH 近似では $r' = 1.34$ であり、XSF11 近似では $r' = 1.46$ となった。 $r > r'$ のとき $c(r) = 0$ とした。

XSPTH 近似と XSF11 近似から得られる $c(r)$ を示す
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$

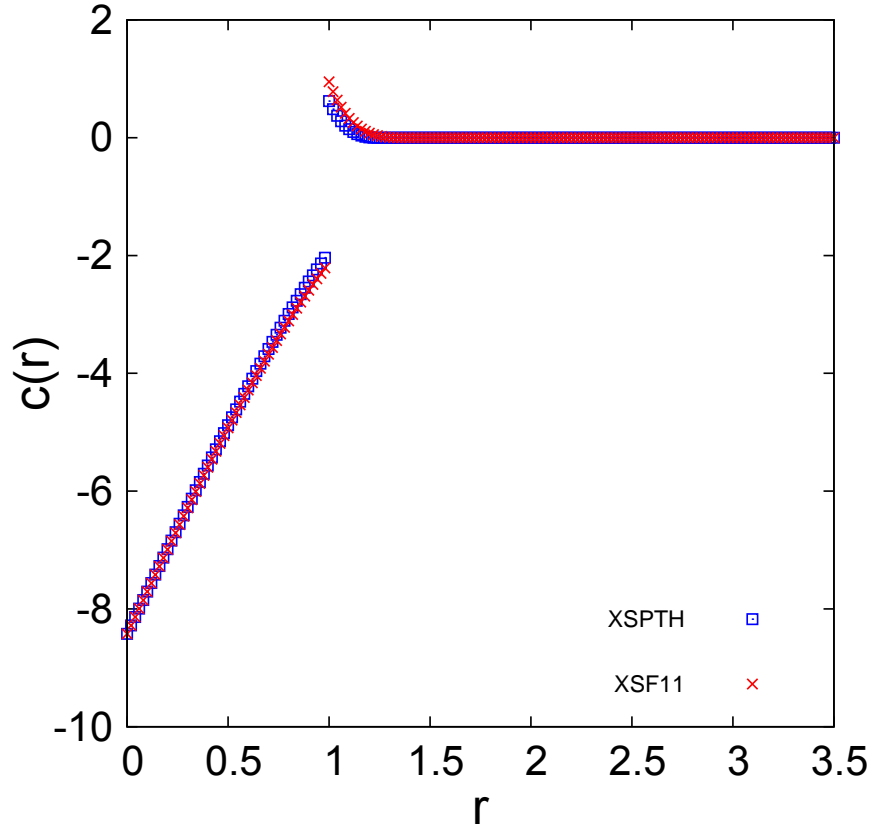


図 22: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $c(r)$

シンボル白抜き四角が空間充填率 $\eta = 0.363$ での XSPT 近似による $c(r)$ であり、シンボル \times が空間充填率 $\eta = 0.363$ での XSF11 近似の $c(r)$ である。刻み幅 0.02 で $0 < r < 200$ の範囲で計算した。ここで r' は XSPTH 近似では $r' = 1.24$ であり、XSF11 近似では $r' = 1.36$ となった。 $r > r'$ のとき $c(r) = 0$ とした。

XSPTH 近似と XSF11 近似から得られる $c(r)$ を示す
 $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$

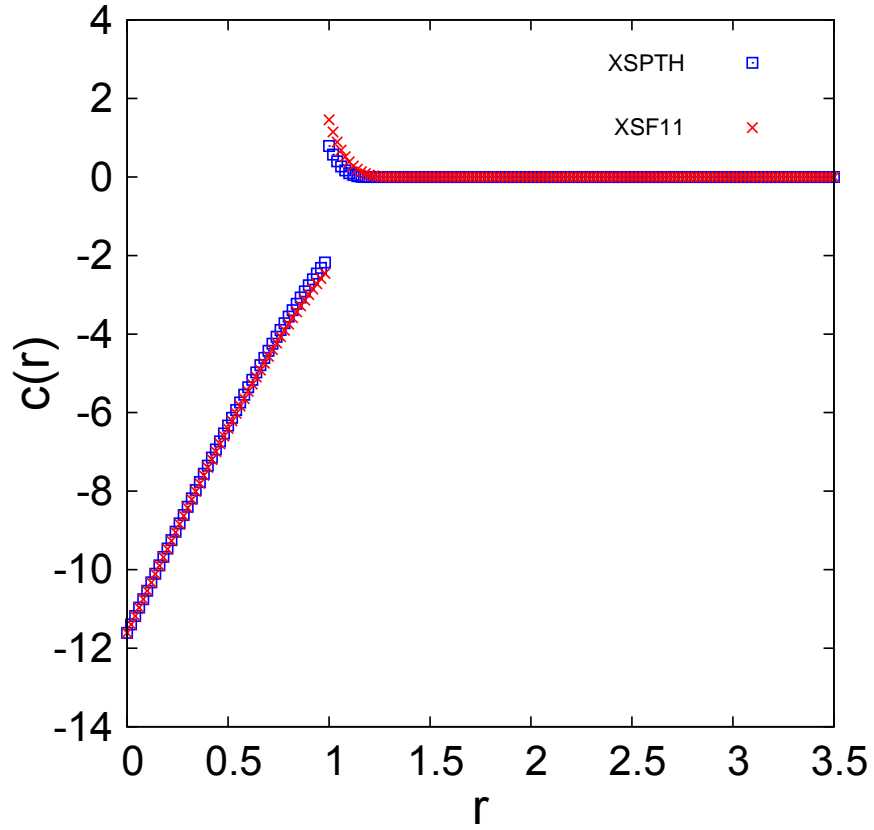


図 23: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $c(r)$

シンボル白抜き四角が空間充填率 $\eta = 0.419$ での XSPT 近似による $c(r)$ であり、シンボル \times が空間充填率 $\eta = 0.419$ での XSF11 近似の $c(r)$ である。刻み幅 0.02 で $0 < r < 200$ の範囲で計算した。ここで r' は XSPTH 近似では $r' = 1.18$ であり、XSF11 近似では $r' = 1.30$ となった。 $r > r'$ のとき $c(r) = 0$ とした。

XSPTH 近似と XSF11 近似から得られる $c(r)$ を示す
 $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$

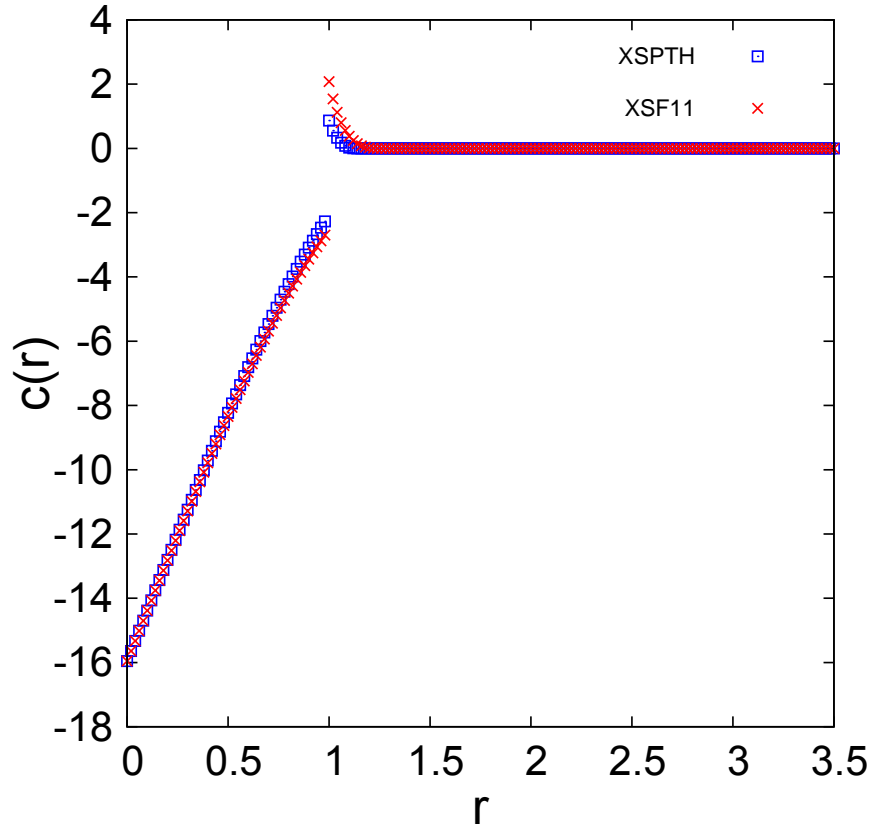


図 24: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $c(r)$

シンボル白抜き四角が空間充填率 $\eta = 0.471$ での XSPT 近似による $c(r)$ であり、シンボル \times が空間充填率 $\eta = 0.471$ での XSF11 近似の $c(r)$ である。刻み幅 0.02 で $0 < r < 200$ の範囲で計算した。ここで r' は XSPTH 近似では $r' = 1.14$ であり、XSF11 近似では $r' = 1.24$ となった。 $r > r'$ のとき $c(r) = 0$ とした。

直接相関関数 $c(r)$ と MC の比較

XSPTH 近似と XSF11 近似から得られる $c(r)$ と MC [68] の比較を示す
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$

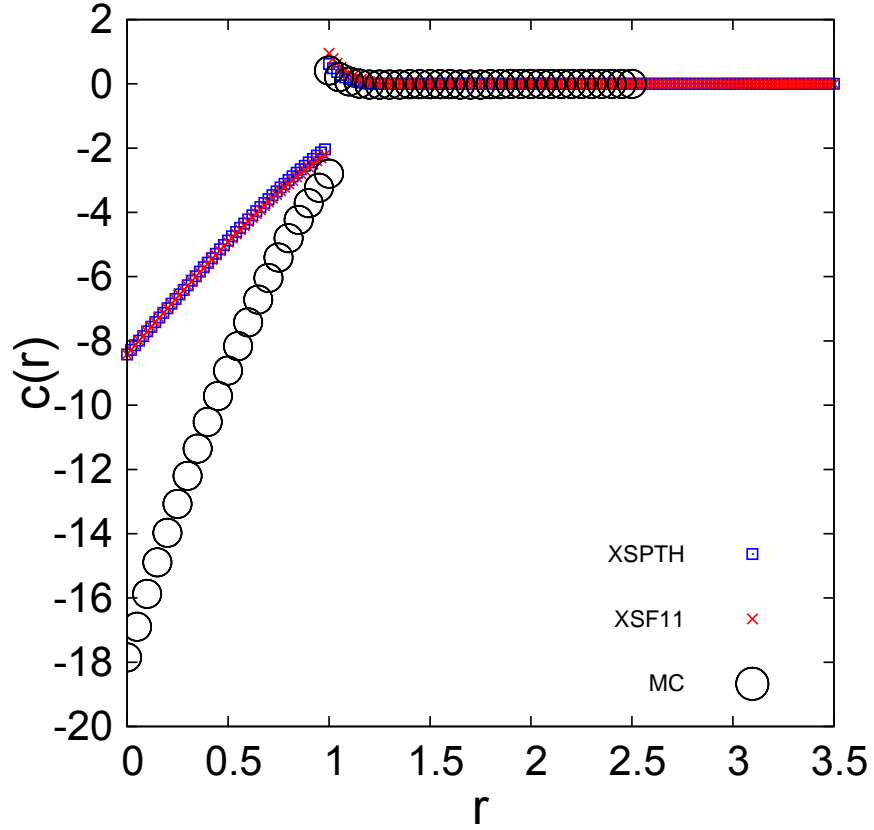


図 25: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $c(r)$

シンボル白抜き四角が空間充填率 0.363 での XSPTH 近似による $c(r)$ であり、シンボル×が空間重点率 0.363 での XSF11 近似の $c(r)$ であり。シンボル白抜き丸が空間充填率 0.367 での計算機実験値である [68]。刻み幅 0.02 で $0 < r < 200$ の範囲で計算した。ここで r' は XSPTH 近似では $r' = 1.24$ であり、XSF11 近似では $r' = 1.36$ となった。 $r' < r$ のとき $c(r) = 0$ とした。

XSPTH 近似と XSF11 近似から得られる $c(r)$ と MC の比較を示す
 $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$

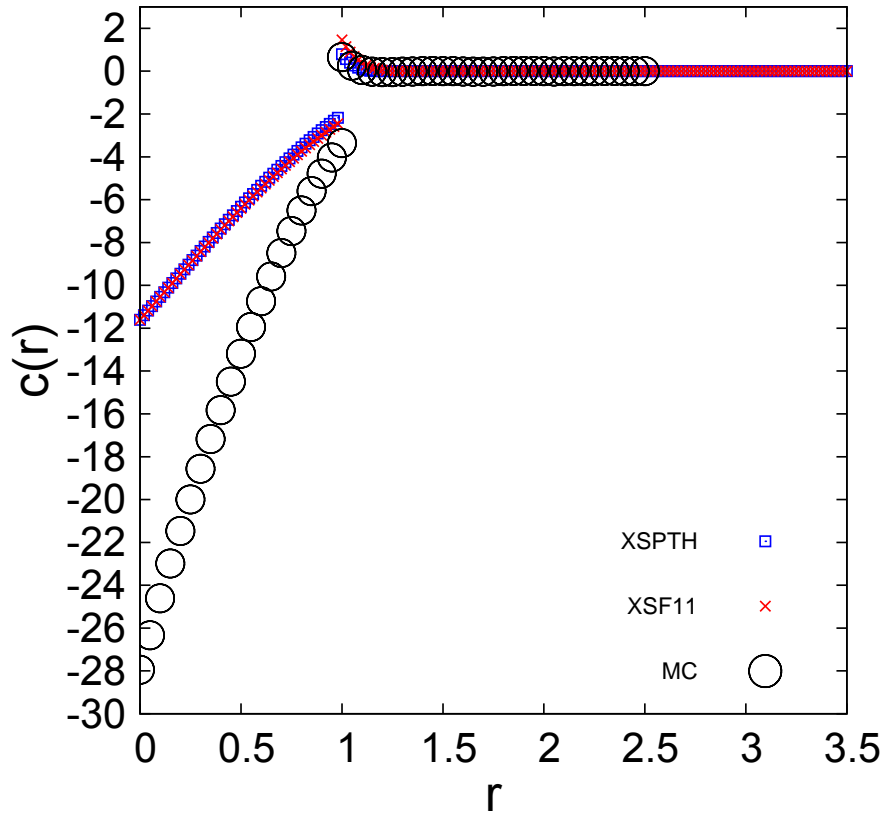


図 26: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $c(r)$

シンボル白抜き四角が空間充填率 0.419 での XSPTH 近似による $c(r)$ であり、シンボル \times が空間重点率 0.419 での XSF11 近似の $c(r)$ であり。シンボル白抜き丸が空間充填率 0.419 での計算機実験値である [68]。刻み幅 0.02 で $0 < r < 200$ の範囲で計算した。ここで r' は XSPTH 近似では $r' = 1.24$ であり、XSF11 近似では $r' = 1.36$ となった。 $r' < r$ のとき $c(r) = 0$ とした。

XSPTH 近似と XSF11 近似から得られる $c(r)$ と MC の比較を示す
 $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$

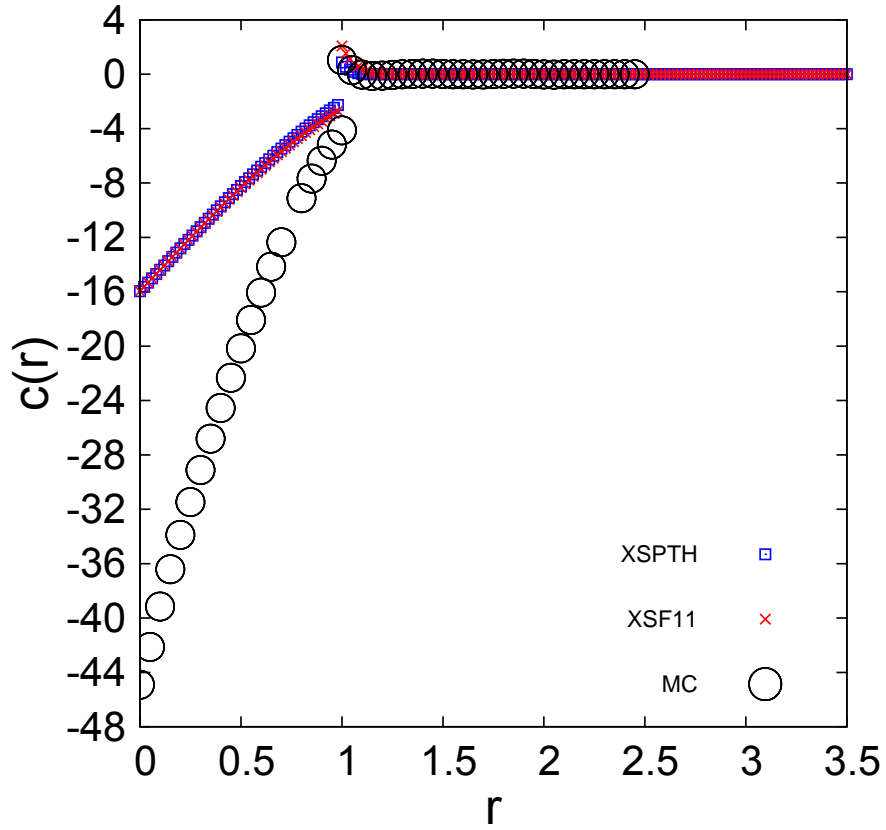


図 27: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $c(r)$

シンボル白抜き四角が空間充填率 0.471 での XSPTH 近似による $c(r)$ であり、シンボル×が空間重点率 0.471 での XSF11 近似の $c(r)$ であり。シンボル白抜き丸が空間充填率 0.471 での計算機実験値である [68]。刻み幅 0.02 で $0 < r < 200$ の範囲で計算した。ここで r' は XSPTH 近似では $r' = 1.24$ であり、XSF11 近似では $r' = 1.36$ となった。 $r' < r$ のとき $c(r) = 0$ とした。

3.4 $c(r)$ の 3 次元数値フーリエ変換 $\hat{c}(k)$ を用いた分布関数の計算

3.4.1 全相関関数 $\hat{h}(k)$ の数値計算

フーリエ変換した $\hat{h}(k)$
 $\rho = 0.526 (\eta = 0.275)$:

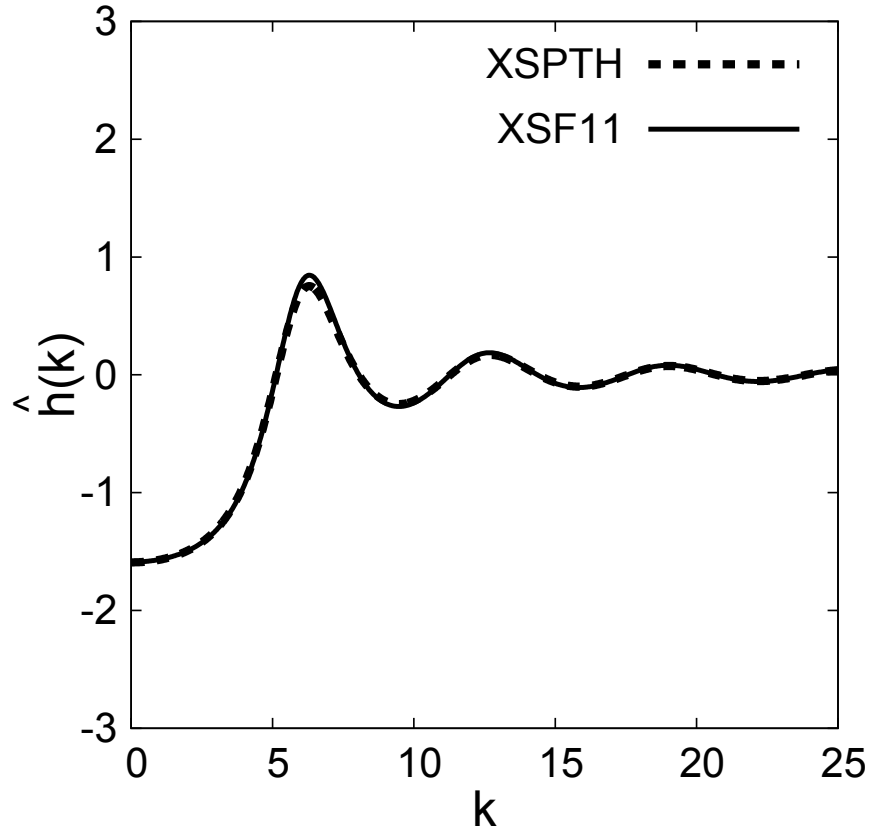


図 28: $\rho = 0.526 (\eta = 0.275)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $\hat{h}(k)$

空間充填率 $\eta = 0.275$ で全相関関数をフーリエ変換した $\hat{h}(k)$ を表す。ここで破線は XSPTH 近似の $\hat{h}(k)$ であり、実線は XSF11 近似の $\hat{h}(k)$ である。 $\hat{h}(k)$ は数値的にフーリエ変換した $\hat{c}(k)$ から Ornstein-Zernike 方程式を用いて計算した。 $\hat{c}(k)$ を初項とし、 $\rho\hat{c}(k)$ を公比とする無限級数の和が $\hat{h}(k)$ になっている。 $\hat{h}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 で計算した。

$\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

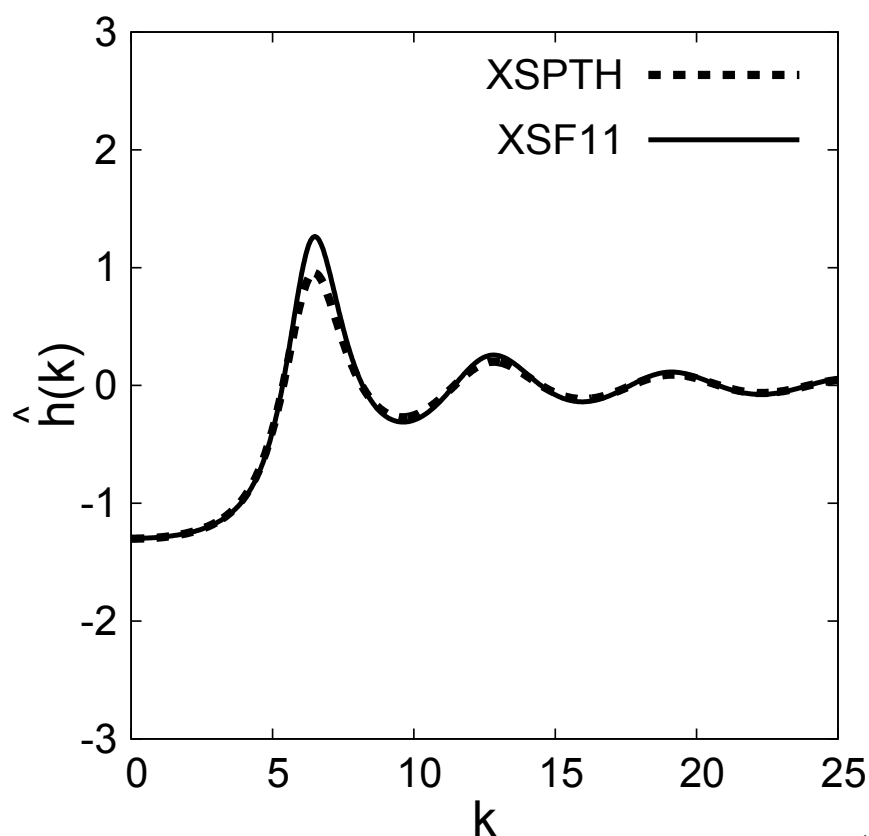


図 29: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $\hat{h}(k)$

空間充填率 $\eta = 0.363$ で全相関関数をフーリエ変換した $\hat{h}(k)$ を表す。ここで破線は XSPTH 近似の $\hat{h}(k)$ であり、実線は XSF11 近似の $\hat{h}(k)$ である。 $\hat{h}(k)$ は数値的にフーリエ変換した $\hat{c}(k)$ から Ornstein-Zernike 方程式を用いて計算した。 $\hat{c}(k)$ を初項とし、 $\rho\hat{c}(k)$ を公比とする無限級数の和が $\hat{h}(k)$ になっている。 $\hat{h}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 で計算した。

3.4.2 動径分布関数 $g(r)$ と計算機実験値の比較

XSPTH 近似、XSF11 近似の動径分布関数

$\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

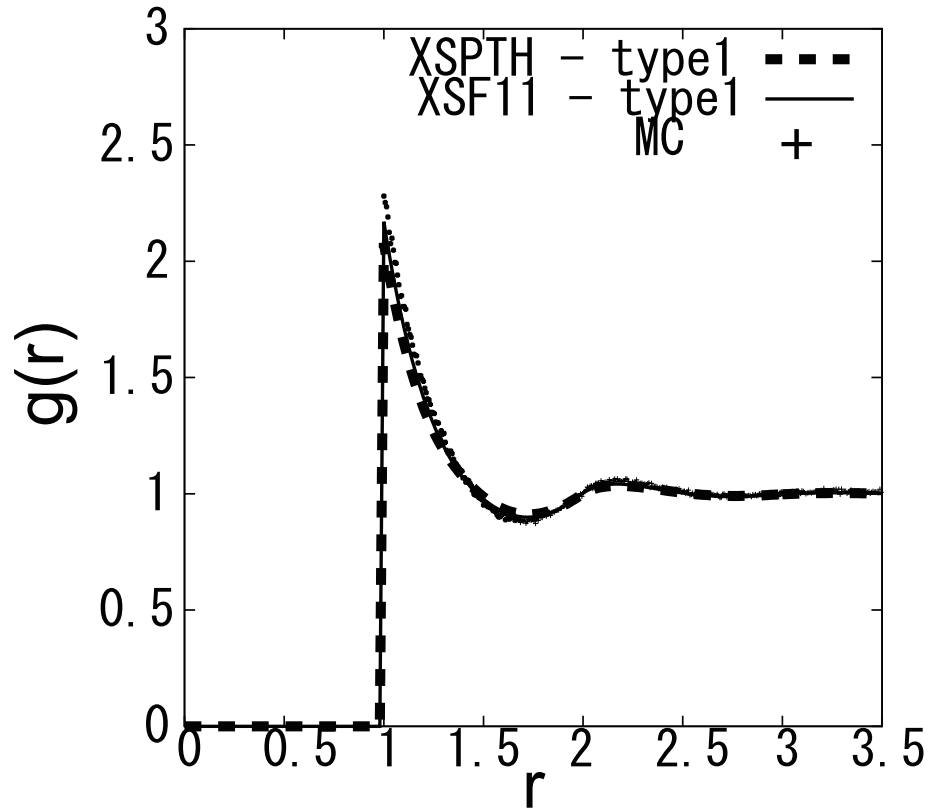


図 30: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$

空間充填率 $\eta = 0.275$ での動径分布関数 $g(r)$ を示す。ここで破線は XSPTH 近似の $g(r)$ の値であり、実線は XSF11 近似の $g(r)$ の値である。+ で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーション (MC) で行った計算機実験結果の $g(r)$ の値である。MC の値は御手洗大樹が計算した (2007 年度修士論文 [64]) データである (粒子数 256, ステップ数 600000 回)。

$g(r)$ は $(g(r) = t(r) + c(r) + 1)$ により計算した。ここで $0 \leq r < 1$ の範囲での $g(r)$ は剛体球系であることからゼロとした。3 次元数値フーリエ変換した値である $\hat{t}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 とし、3 次元逆数値フーリエ変換後の $t(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。フーリエ変換ではライブラリ FFTW を用いて計算した [69]。 $g(r)$ は範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。

また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.34$ であり、XSF11 では $r' = 1.46$ である。

XSPT 近似と XSF11 近似の拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

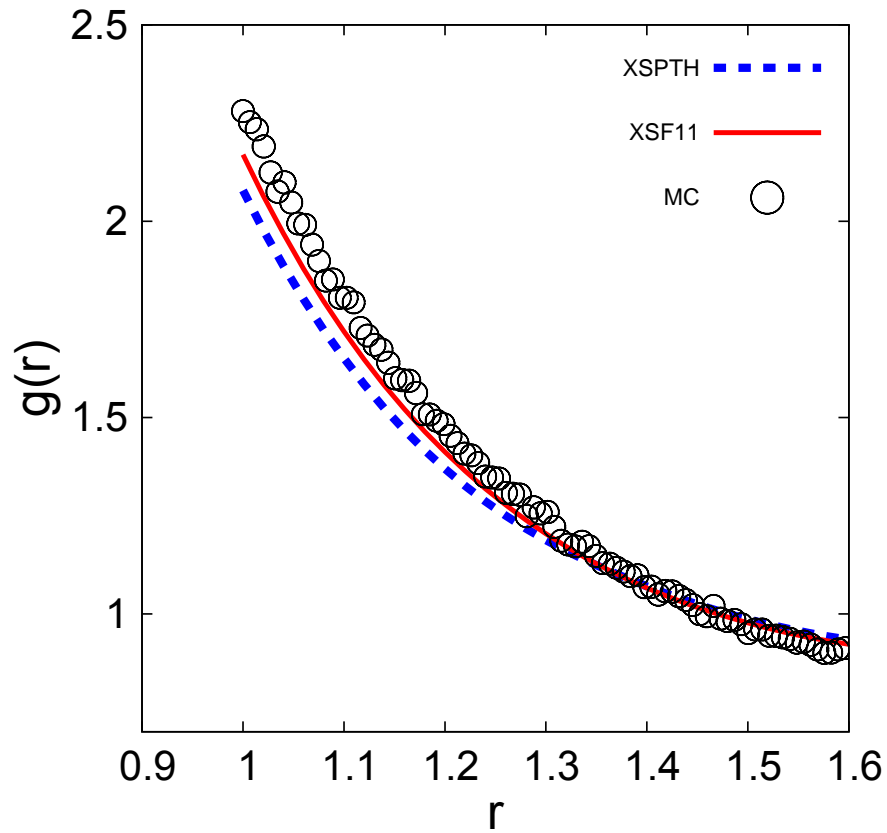


図 31: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ の拡大図

空間充填率 $\eta = 0.275$ での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル で表している。

また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.34$ であり、XSF11 では $r' = 1.46$ である。

XSPT 近似と XSF11 近似のファーストピーク付近での拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

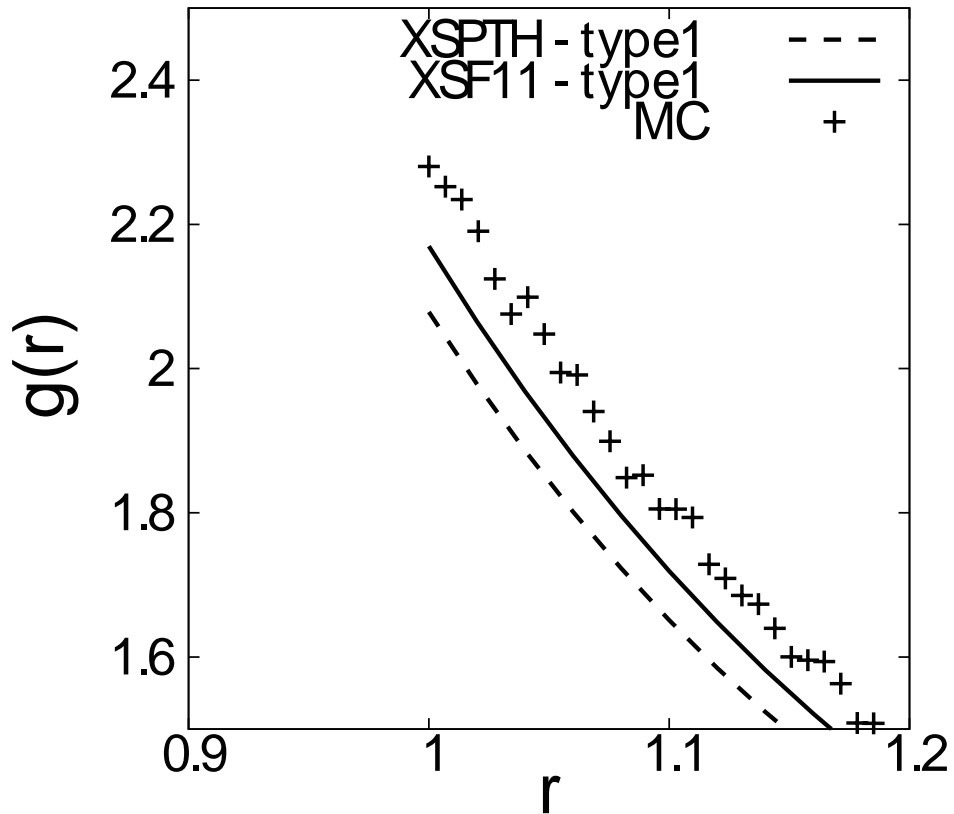


図 32: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のファーストピーク付近での拡大図

空間充填率 $\eta = 0.275$ での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル+で表している。

$\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:
 コントクト値 :

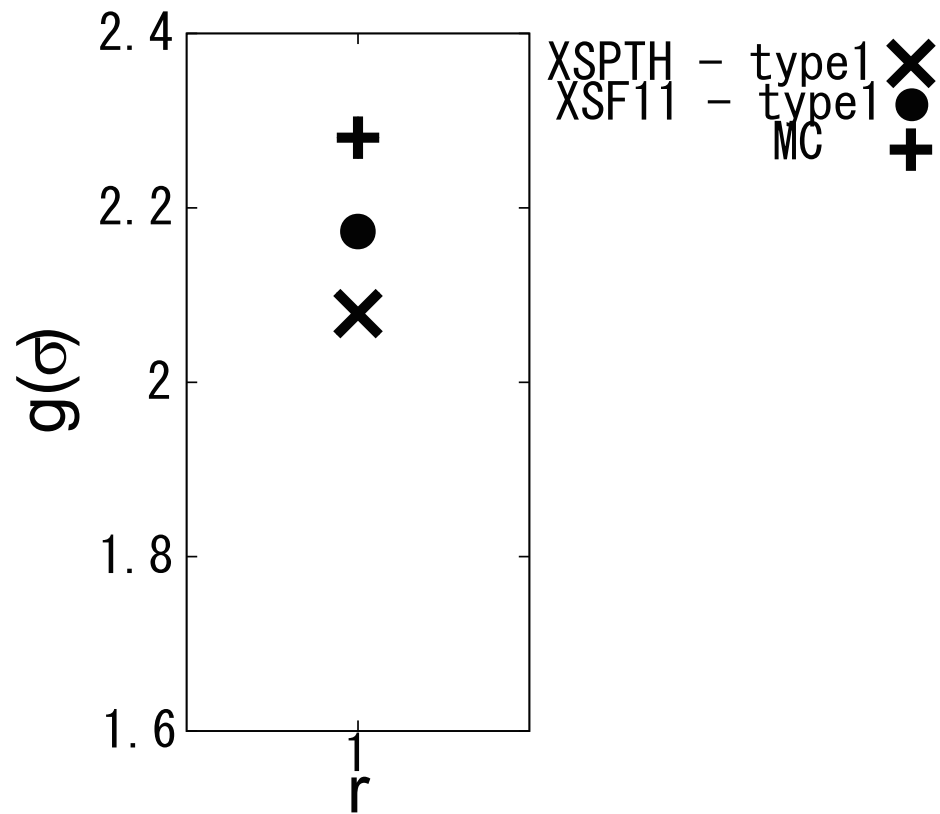


図 33: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似のコントクト値 $g(\sigma)$

空間充填率 $\eta = 0.275$ での $r = 1$ での $g(r)$ の値であるコントクト値 $g(\sigma)$ を示す。ここで σ は 1 に規格化している。シンボル \times は XSPTH 近似、シンボル \bullet は XSF11 近似、シンボル $+$ はモンテ・カルロ シミュレーションの $g(\sigma)$ の値である。

$\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

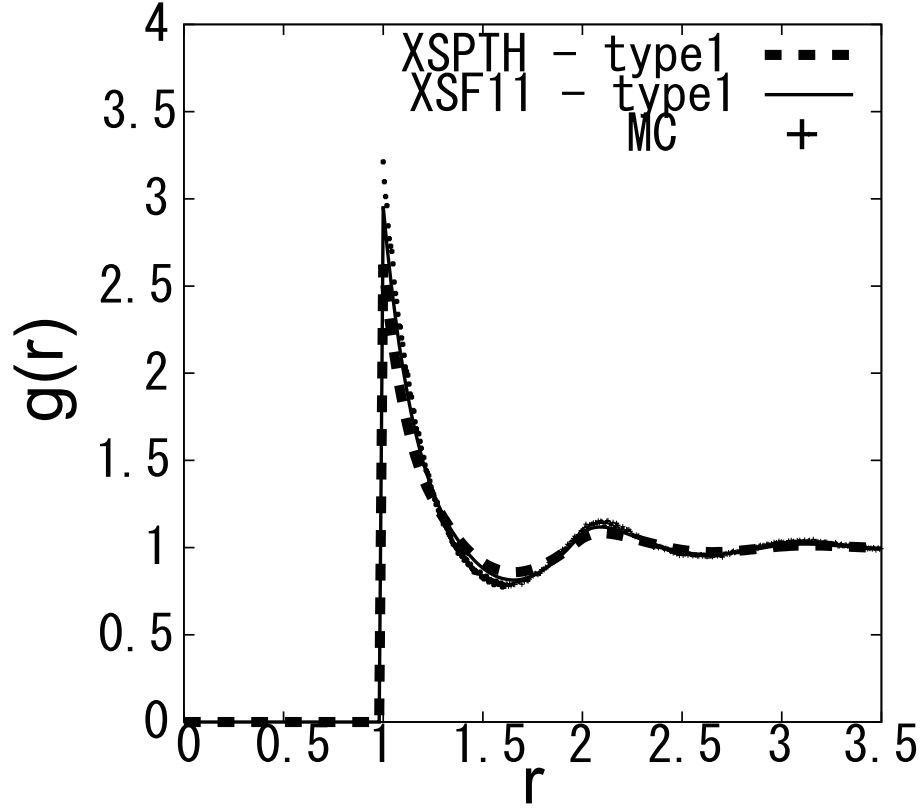


図 34: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPth 近似と XSF11 近似の $g(r)$

空間充填率 $\eta = 0.363$ での動径分布関数 $g(r)$ を示す。ここで破線は XSPth 近似の $g(r)$ の値であり、実線は XSF11 近似の $g(r)$ の値である。+ で表したシンボルはモンテ・カルロシミュレーションで行った計算機実験結果の $g(r)$ の値である。MC の値は御手洗大樹が計算した (2007 年度修士論文 [64]) データである (粒子数 256, ステップ数 600000 回)。

$g(r)$ は $(g(r) = t(r) + c(r) + 1)$ により計算した。ここで $0 \leq r < 1$ の範囲での $g(r)$ は剛体球系であることからゼロとした。3 次元数値フーリエ変換した値である $\hat{t}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 とし、3 次元逆数値フーリエ変換後の $t(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。フーリエ変換ではライブラリ FFTW を用いて計算した。 $g(r)$ は範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。

また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPth では $r' = 1.24$ であり、XSF11 では $r' = 1.36$ である。

XSPT 近似と XSF11 近似の拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

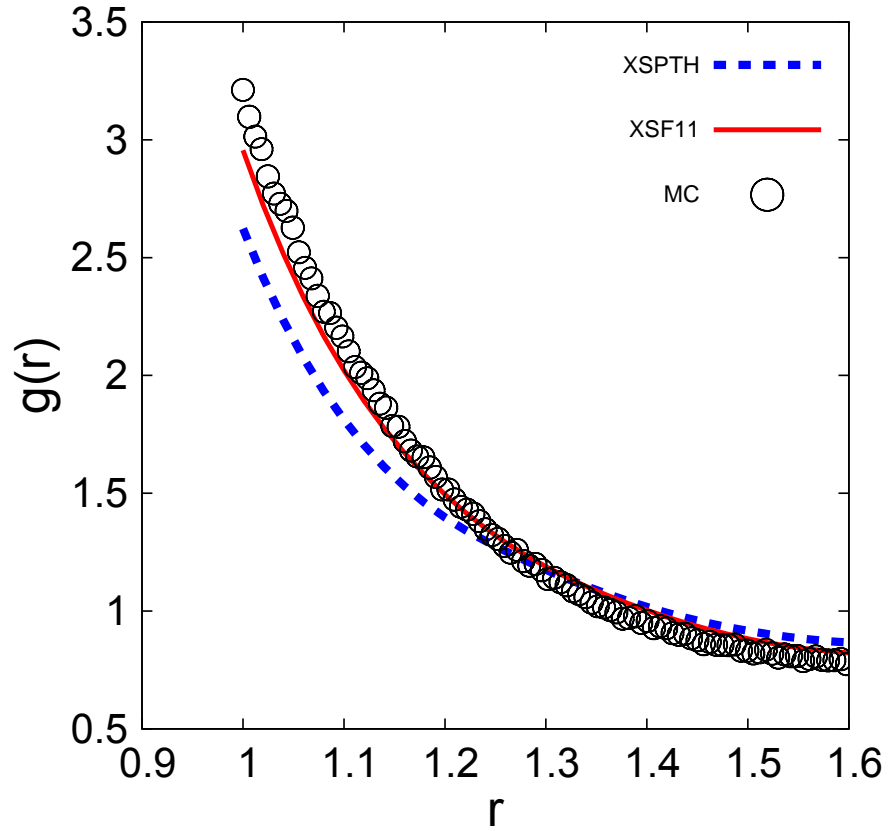


図 35: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ の拡大図

空間充填率 $\eta = 0.363$ での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPH 近似を破線、XSF11 近似を実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル で表している。また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPH では $r' = 1.24$ であり、XSF11 では $r' = 1.36$ である。

XSPT 近似と XSF11 近似のファーストピーク付近での拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

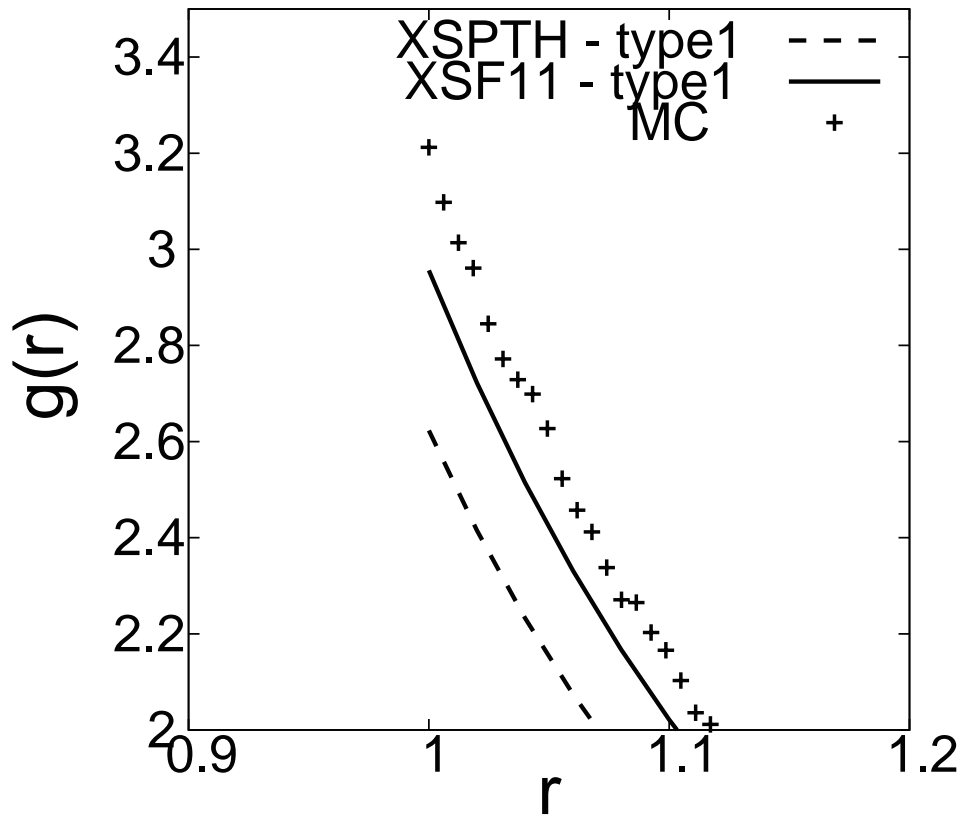


図 36: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のファーストピーク付近での拡大図

空間充填率 $\eta = 0.363$ での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル + で表している。

コンタクト値：

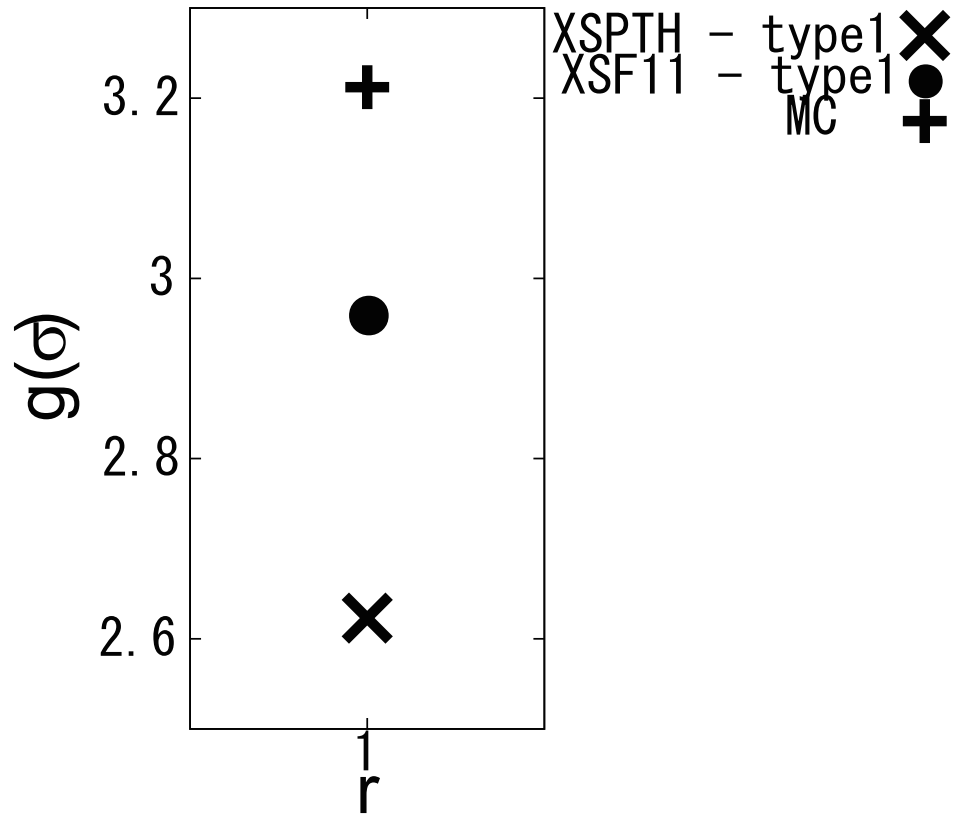


図 37: $\rho = 0.693 (\eta = 0.275)$ での XSPTh 近似と XSF11 近似の $g(r)$

空間充填率 $\eta = 0.363$ での $r = 1$ での $g(r)$ の値であるコンタクト値 $g(\sigma)$ を示す。ここで σ は 1 に規格化している。シンボル × は XSPTh 近似、シンボル ● は XSF11 近似、シンボル ⊕ はモンテ・カルロ シミュレーションの $g(\sigma)$ の値である。

$\rho = 0.800(\eta = 0.419)$:

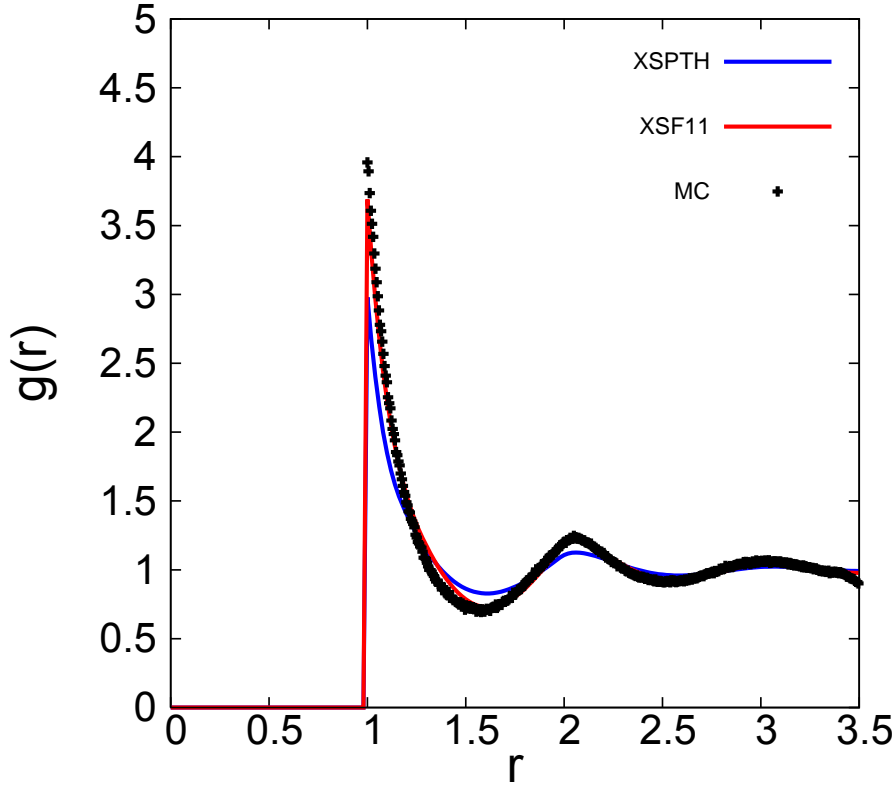


図 38: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$

空間充填率 $\eta = 0.419$ での動径分布関数 $g(r)$ を示す。ここで青の実線は XSPTH 近似の $g(r)$ の値であり、赤の実線は XSF11 近似の $g(r)$ の値である。+ で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーションで行った計算機実験結果の $g(r)$ の値である。MC の値は御手洗大樹が計算した (2007 年度修士論文 [64]) データである (粒子数 256, ステップ数 600000 回)。

$g(r)$ は $(g(r) = t(r) + c(r) + 1)$ により計算した。ここで $0 \leq r < 1$ の範囲での $g(r)$ は剛体球系であることからゼロとした。3 次元数値フーリエ変換した値である $\hat{t}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 とし、3 次元逆数値フーリエ変換後の $t(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。フーリエ変換ではライブラリ FFTW を用いて計算した。 $g(r)$ は範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。

また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.18$ であり、XSF11 では $r' = 1.30$ である。

XSPT 近似と XSF11 近似の拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$:

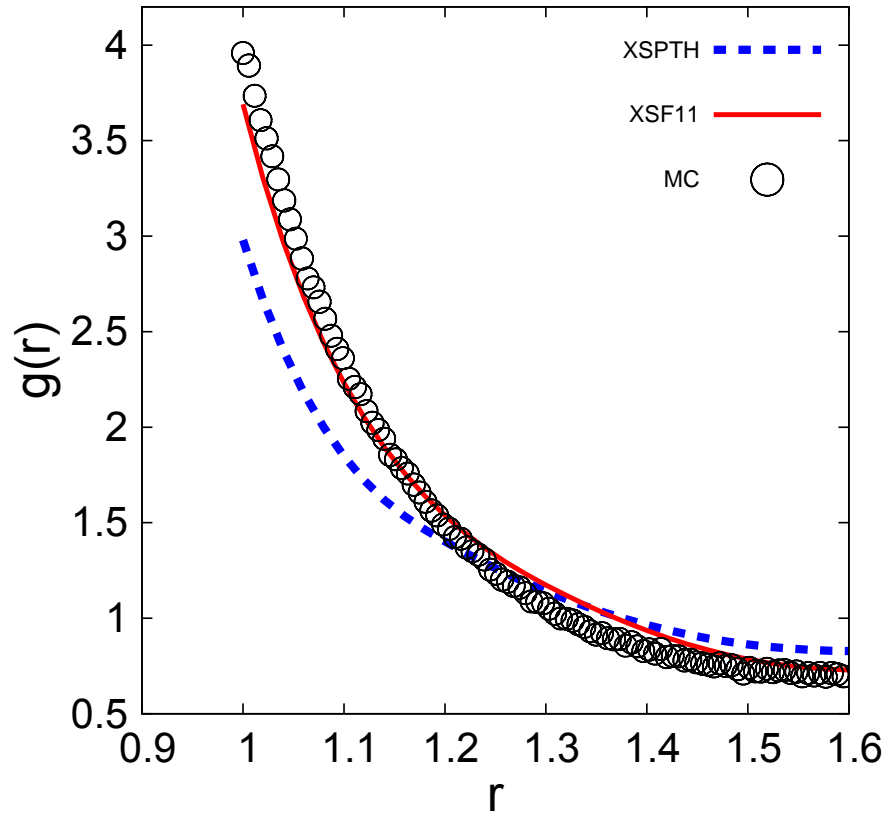


図 39: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ の拡大図

空間充填率 $\eta = 0.419$ での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル で表している。また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.18$ であり、XSF11 では $r' = 1.30$ である。

XSPT 近似と XSF11 近似のファーストピーク付近での拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$:

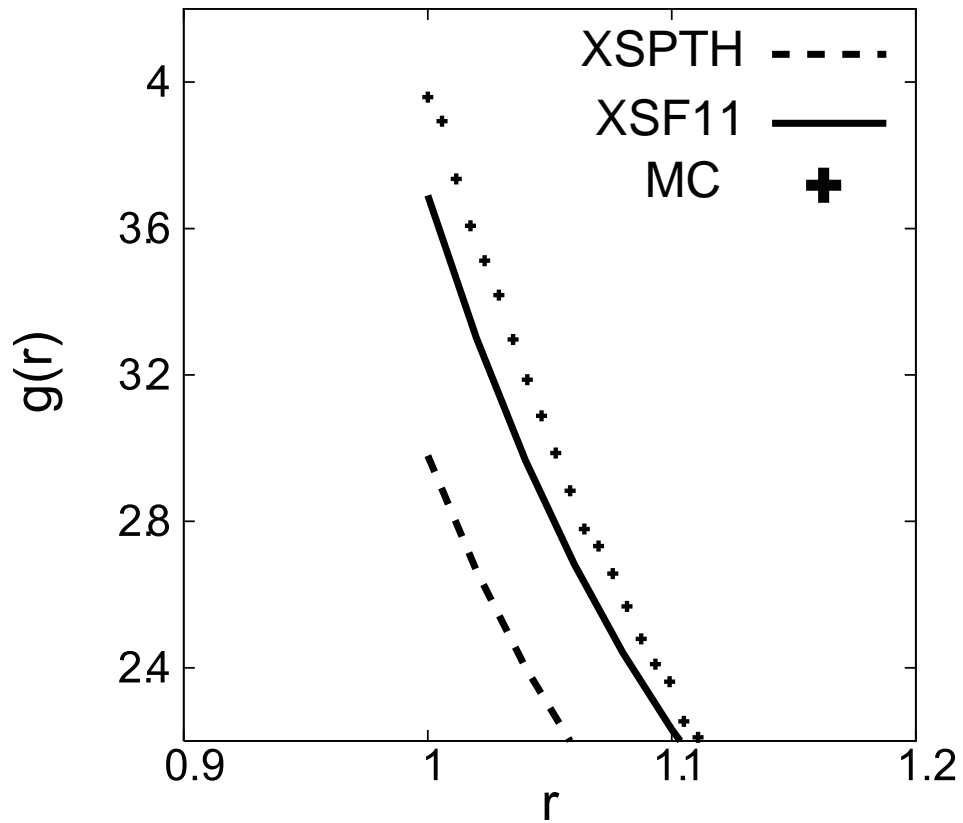


図 40: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のファーストピーク付近での拡大図

空間充填率 $\eta = 0.419$ での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル+で表している。

コンタクト値：

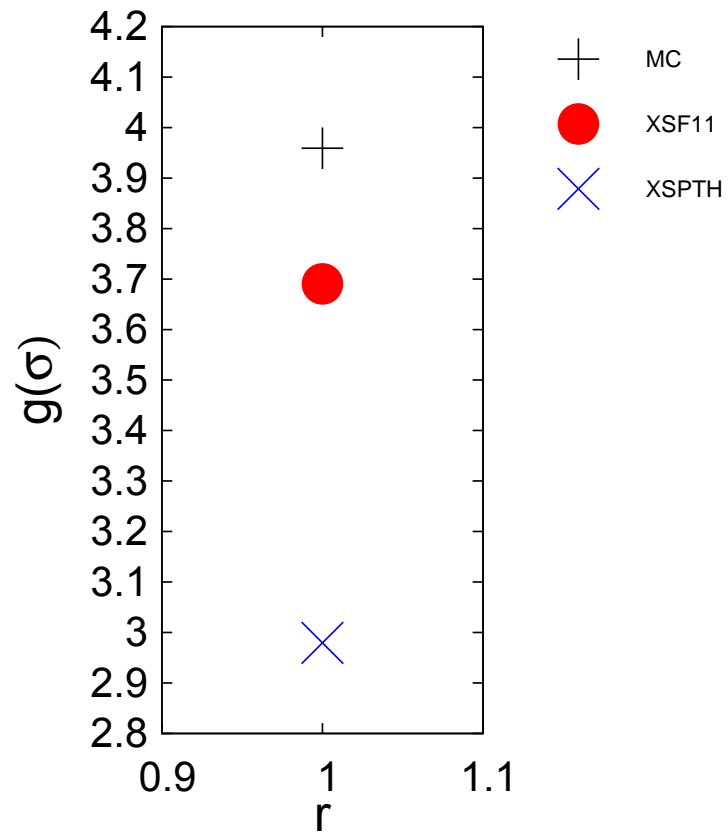


図 41: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似のコンタクト値 $g(\sigma)$

空間充填率 $\eta = 0.419$ での $r = 1$ での $g(r)$ の値であるコンタクト値 $g(\sigma)$ を示す。ここで σ は 1 に規格化している。シンボル \times は XSPTH 近似、シンボル \bullet は XSF11 近似、シンボル $+$ はモンテ・カルロ シミュレーションの $g(\sigma)$ の値である。

$\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

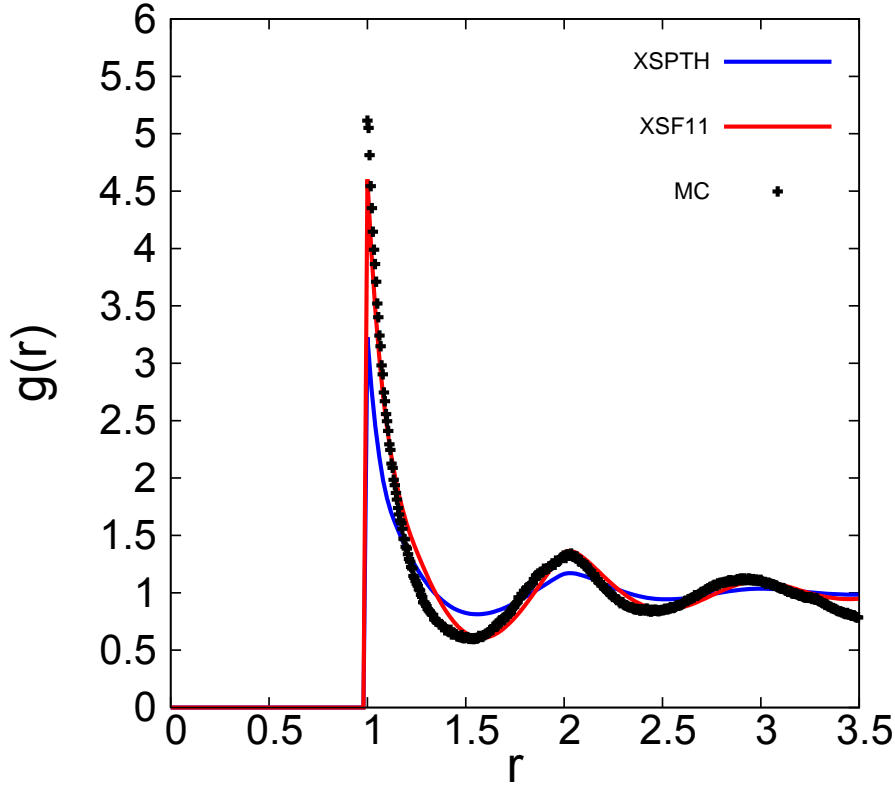


図 42: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$

空間充填率 $\eta = 0.471$ での動径分布関数 $g(r)$ を示す。ここで青の実線は XSPTH 近似の $g(r)$ の値であり、赤の実線は XSF11 近似の $g(r)$ の値である。+ で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーションで行った計算機実験結果の $g(r)$ の値である。MC の値は御手洗大樹が計算した (2007 年度修士論文 [64]) データである (粒子数 256, ステップ数 600000 回)。

$g(r)$ は $(g(r) = t(r) + c(r) + 1)$ により計算した。ここで $0 \leq r < 1$ の範囲での $g(r)$ は剛体球系であることからゼロとした。3 次元数値フーリエ変換した値である $\hat{t}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 とし、3 次元逆数値フーリエ変換後の $t(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。フーリエ変換ではライブラリ FFTW を用いて計算した。 $g(r)$ は範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。

また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.14$ であり、XSF11 では $r' = 1.24$ である。

XSPT 近似と XSF11 近似の拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

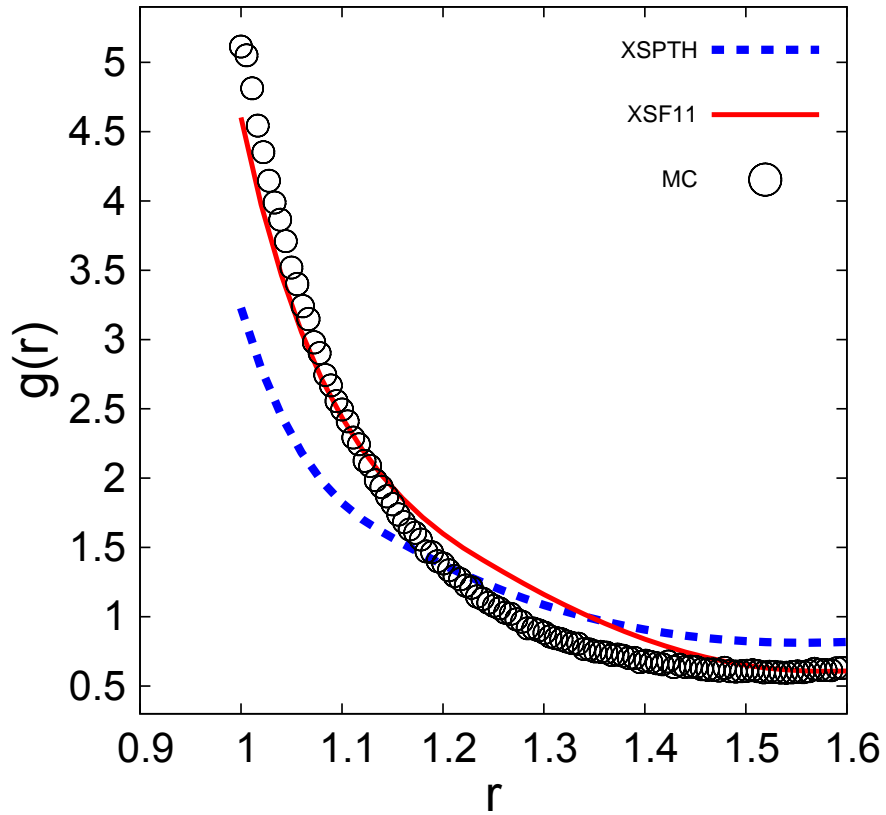


図 43: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ の拡大図

空間充填率 $\eta = 0.471$ での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル で表している。また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.14$ であり、XSF11 では $r' = 1.24$ である。

XSPT 近似と XSF11 近似のファーストピーク付近での拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

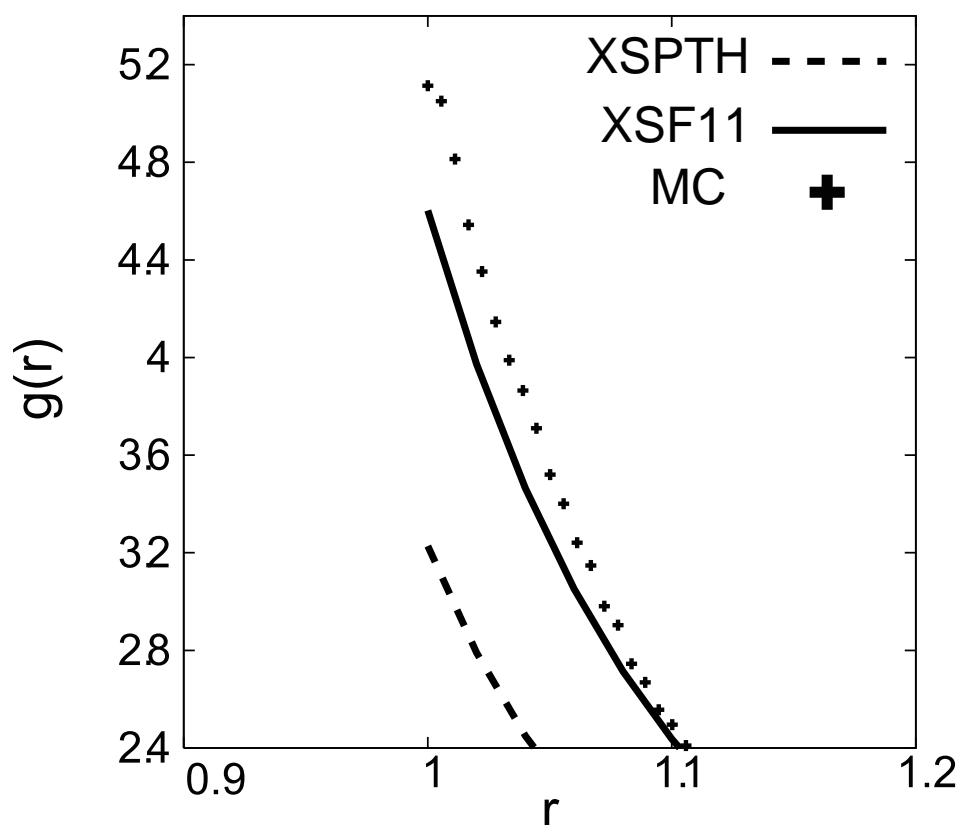


図 44: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のファーストピーク付近での拡大図

空間充填率 $\eta = 0.471$ での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPH 近似を破線、XSF11 近似を実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル+で表している。

コンタクト値：

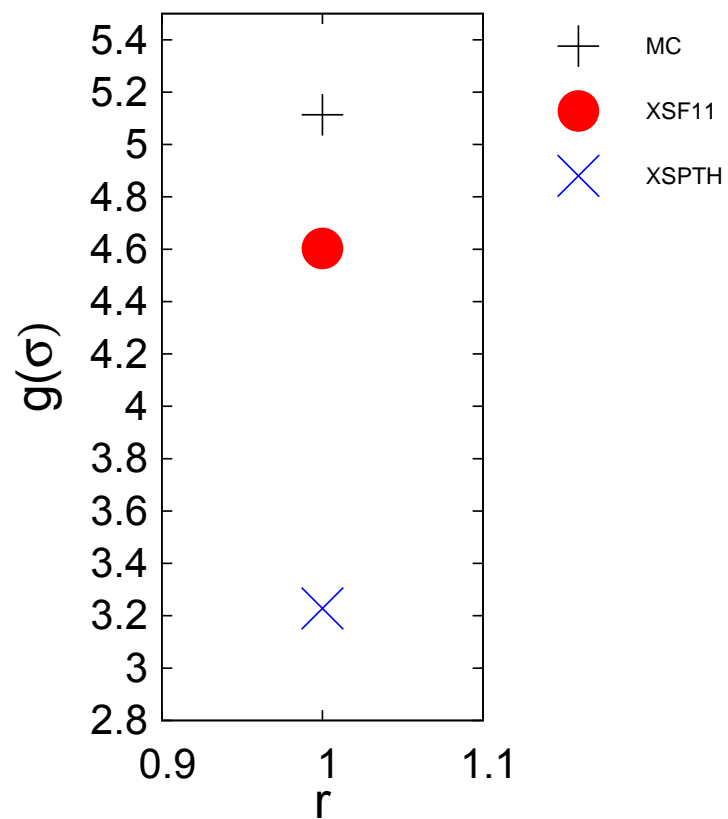


図 45: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似のコンタクト値 $g(\sigma)$

空間充填率 $\eta = 0.471$ での $r = 1$ での $g(r)$ の値であるコンタクト値 $g(\sigma)$ を示す。ここで σ は 1 に規格化している。シンボル \times は XSPTH 近似、シンボル \bullet は XSF11 近似、シンボル $+$ はモンテ・カルロ シミュレーションの $g(\sigma)$ の値である。

3.4.3 数値計算手法のチェック (PY 近似による $g(r)$ の計算)

「数値計算手法のチェック」の方針

今回我々は $c(r)$ の解析式での表現を提案しているが、それでも直接 $c(r)$ の 3 次元フーリエ変換の解析式を得ることは難しい。 $h(r)$ すなわち $g(r)$ を得るための $\hat{t}(k)$ の 3 次元逆フーリエ変換はさらに難しい。そのため、3 次元フーリエ変換および 3 次元逆フーリエ変換では、数値フーリエ変換および数値逆フーリエ変換を用いた。XSPTH 近似および XSF11 近似は、 $c(r)$ の解析式表現が別の理論である XSPT により得られるため既知関数であり、通常の積分方程式理論のように $c(r)$ は未知関数ではない。そのため、目的の分布関数である $g(r)$ を得るための最小限の計算として、必要な 3 次元数値フーリエ変換および 3 次元数値逆フーリエ変換は 1 回ずつしかない。定点反復法のように繰り返し計算によりフーリエ変換が多数回、行われることはないが、数値計算での 3 次元フーリエ変換にどの程度の誤差が入っているかをチェックする。ここでは、 $c(r), \hat{c}(k)$ とともに解析解が得られている PY 近似を使って、あえて数値フーリエ変換を行った場合の結果の変化（誤差の混入）をチェックした。

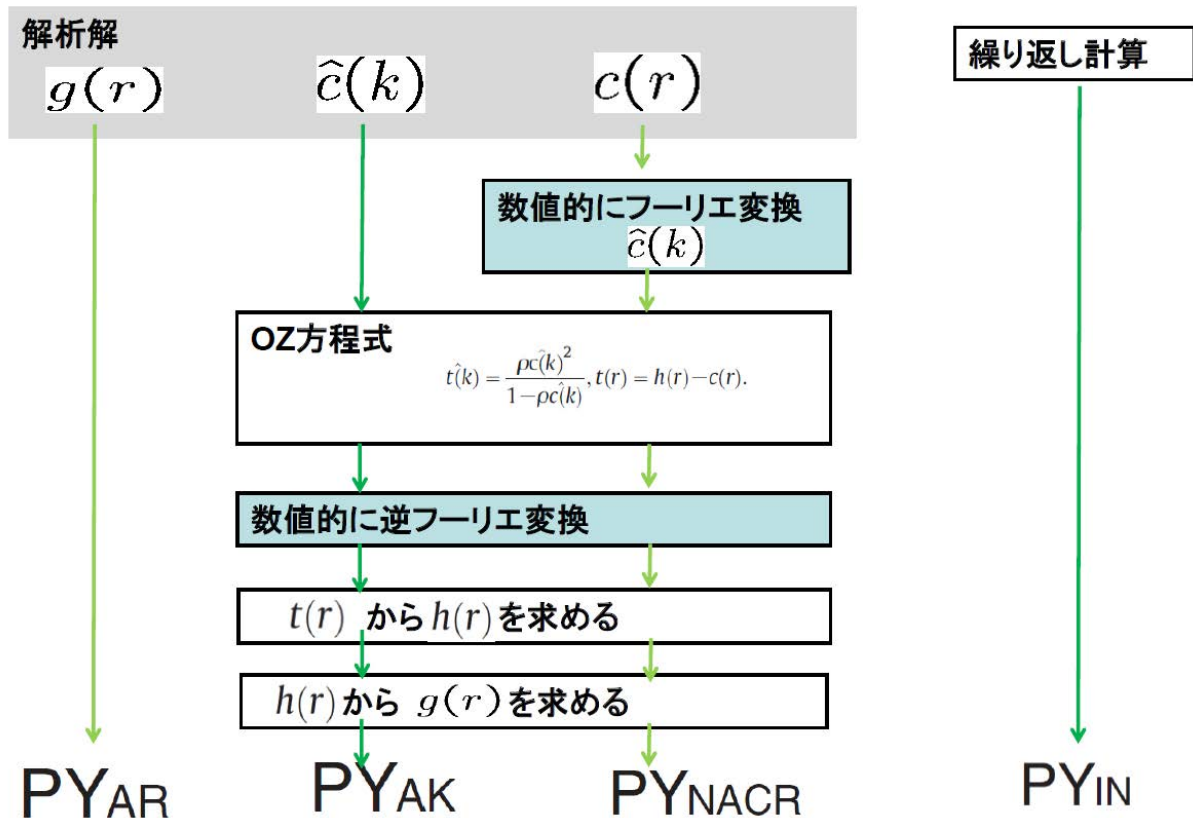
PY 近似について計算した 4 つのケース

PY 近似を用いた Ornstein-Zernike(OZ) 方程式を用いた積分方程式理論は、剛体球系では解析解が得られている。OZ 方程式はフーリエ変換して畳み込み積の形で使われる。今回、フーリエ変換の精度を検証する為、本来は数値フーリエ変換を使わずにすむフーリエ変換においてチェックを行った。また、定点反復法を用いた繰り返し計算についてもチェックを行った。PY 近似を使ったチェックに使用した手順と記号の対応は下の一覧に示した。

表 1: PY 近似を使った計算に使用した手順を表す記号一覧

PY _{AR}	$g(r)$ の解析解。
PY _{AK}	$c(k)$ と $h(k)$ の解析解を使用。 $\hat{h}(k)$ の 3 次元逆フーリエ変換を数値的にを行い $h(r)$ の値を得た。
PY _{NACR}	$c(k)$ を 3 次元数値フーリエ変換を用いて、解析的な $c(r)$ から計算する。 その後、数値逆フーリエ変換を用いて $t(r)$ を求める ($t(r) = h(r) - c(r)$)。
PY _{IN}	定点反復法を用いて数値的に繰り返し計算を行い フーリエ変換、逆フーリエ変換を通して $t(r)$ を得る。

PY 近似でのチェックの計算手順



計算上の誤差をチェックする為、PY 近似での解析解と数値解の比較を行った
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

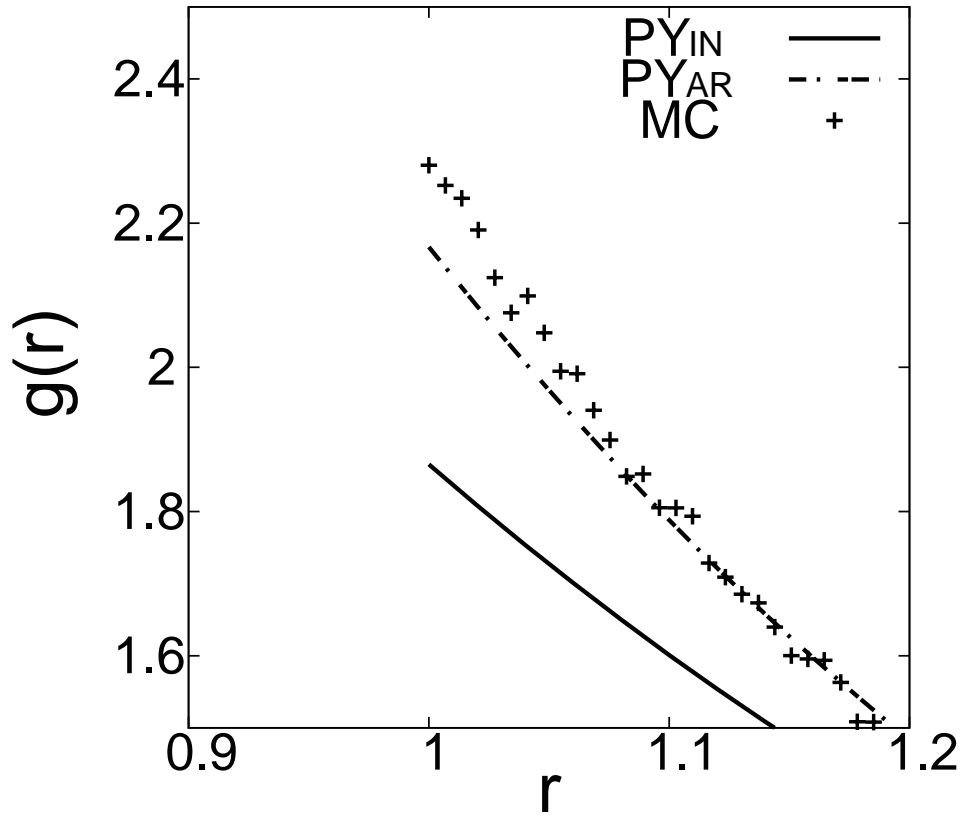


図 46: 空間充填率 $\eta = 0.275$ での PY 近似解析解のファーストピーク付近の $g(r)$

空間充填率 $\eta = 0.275$ でのファーストピーク付近の $g(r)$ の値を示す。 PY_{in} を実線、 PY_{AR} を破線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル + で表す。

$\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

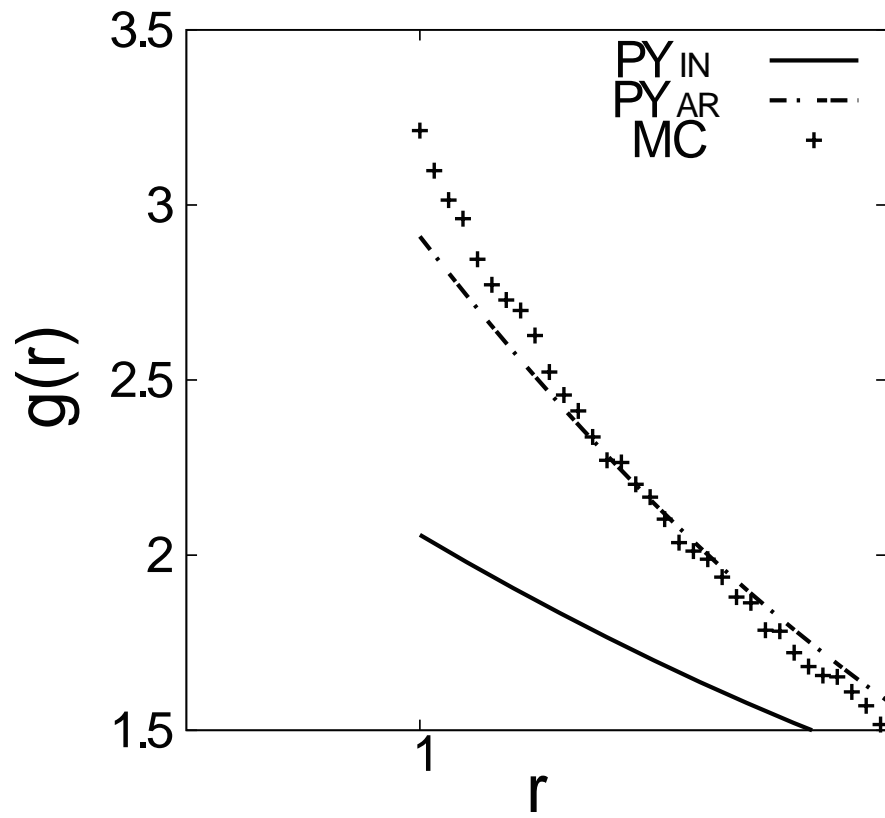


図 47: 空間充填率 $\eta = 0.363$ での PY 近似解析解のファーストピーク付近の $g(r)$

空間充填率 $\eta = 0.363$ でのファーストピーク付近の $g(r)$ の値を示す。 PY_{in} を実線、 PY_{AR} を破線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル + で表す。

PY 近似の $g(r)$ 、数値フーリエ変換を用いた場合の比較
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

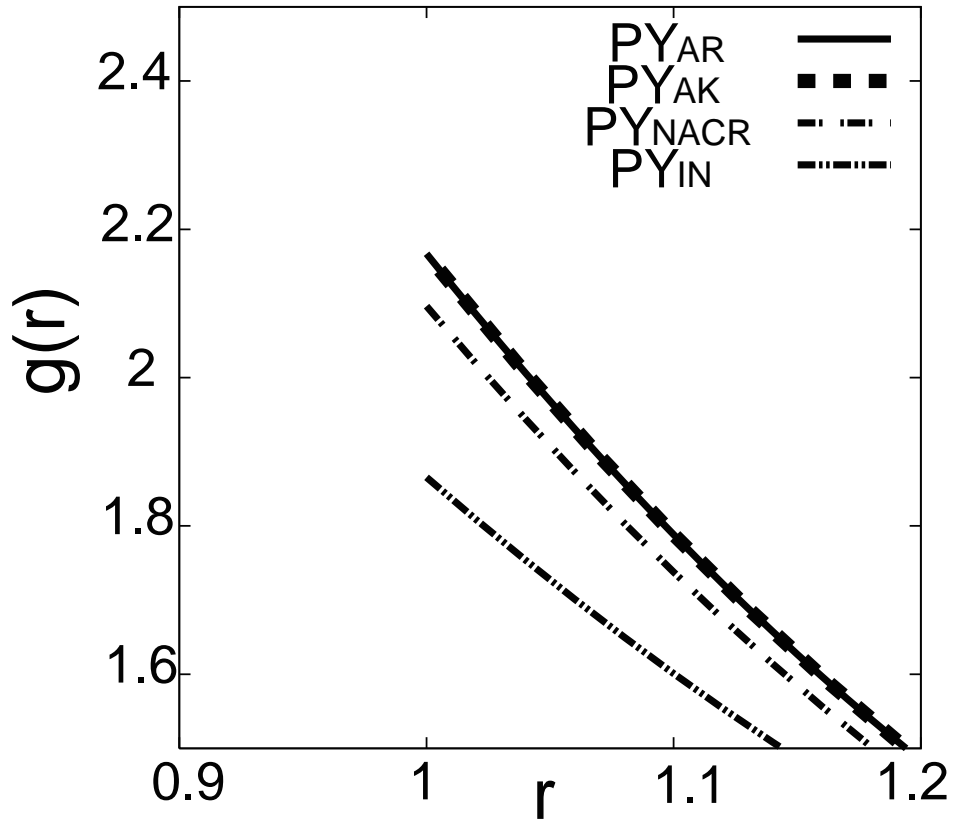


図 48: 空間充填率 $\eta = 0.275$ での PY 近似のファーストピーク付近の $g(r)$

空間充填率 $\eta = 0.275$ でのファーストピーク付近の $g(r)$ 。 PY_{AR} を実線、 PY_{AK} を破線、 PY_{AK} を一点鎖線、 PY_{IN} を二点鎖線で表す。

$\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

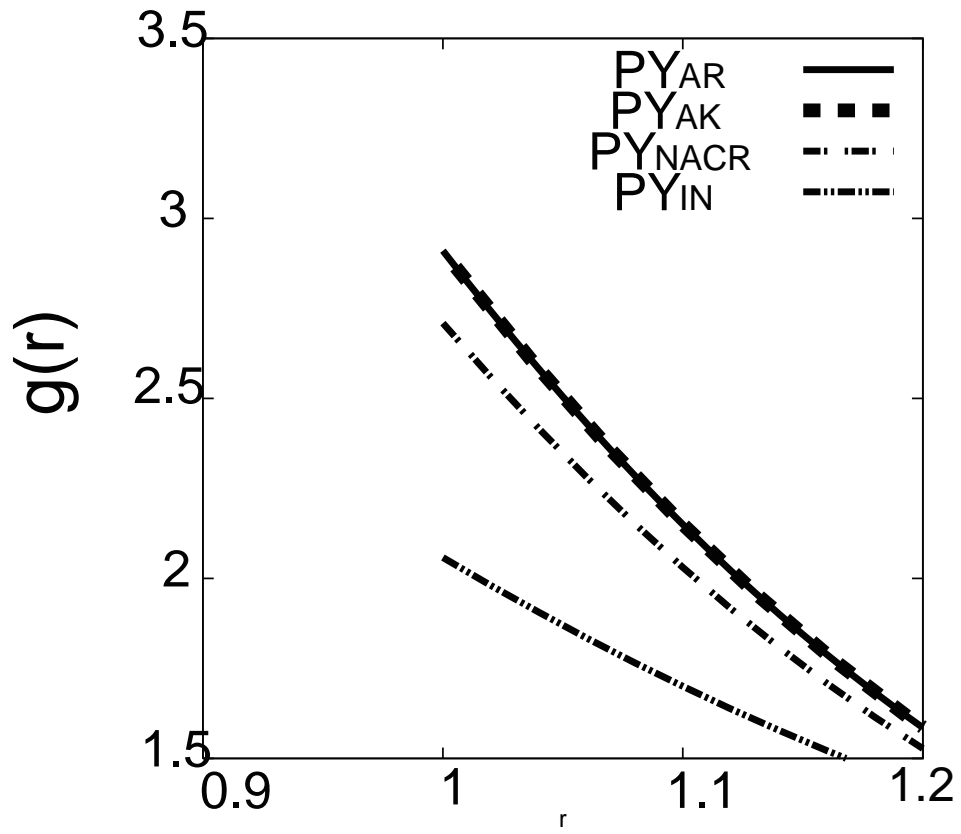


図 49: 空間充填率 $\eta = 0.363$ での PY 近似のファーストピーク付近の $g(r)$

空間充填率 $\eta = 0.363$ でのファーストピーク付近の $g(r)$ 。 PY_{AR} を実線、 PY_{AK} を破線、 PY_{AK} を一点鎖線、 PY_{IN} を二点鎖線で表す。

PY 近似のコンタクト値、数値フーリエ変換を用いた場合の比較
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

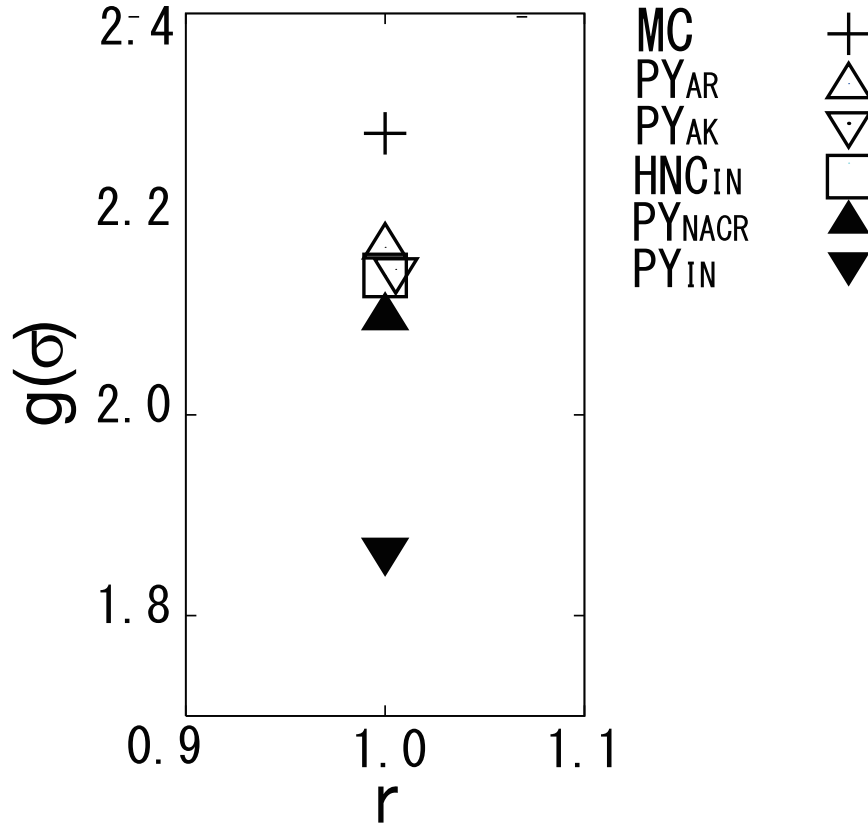


図 50: 空間充填率 $\eta = 0.275$ での PY 近似のコンタクト値

空間充填率 $\eta = 0.275$ でのコンタクト値。モンテ・カルロ シミュレーションを +、 PY_{AR} を \triangle 、 PY_{AK} を ∇ 、 HNC_{IN} を白抜き四角形、 PY_{NACR} を黒塗り上三角形、 PY_{IN} を黒塗り下三角形で表す。

値はそれぞれ 2.280454、2.166951、2.144992、2.138984、2.096473、そして 1.865497 である。 PY_{AK} での数値積分はフーリエ変換ライブラリを用いた $\hat{t}(k)$ の逆フーリエ変換だけであるにも関わらずその部分の誤差のために、解析解である PY_{AK} に比べてコンタクト値が小さくなっている。さらに解析的に計算可能な $c(r)$ のフーリエ変換もフーリエ変換ライブラリを用いて数値計算した PY_{NACR} は PY_{AR} に比べて 0.07 小さくなっている。定点反復法で繰り返し計算を行っている PY_{IN} は PY_{AR} よりも 0.3 小さくなっている。また、参考にした HNC 近似の定点反復法による繰り返し計算の結果はモンテ・カルロ・シミュレーションの結果よりも小さくなった。これらの結果は、 PY_{IN} 同様フーリエ変換の計算機誤差および逆フーリエ変換での誤差が蓄積されたと思われる。

$\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

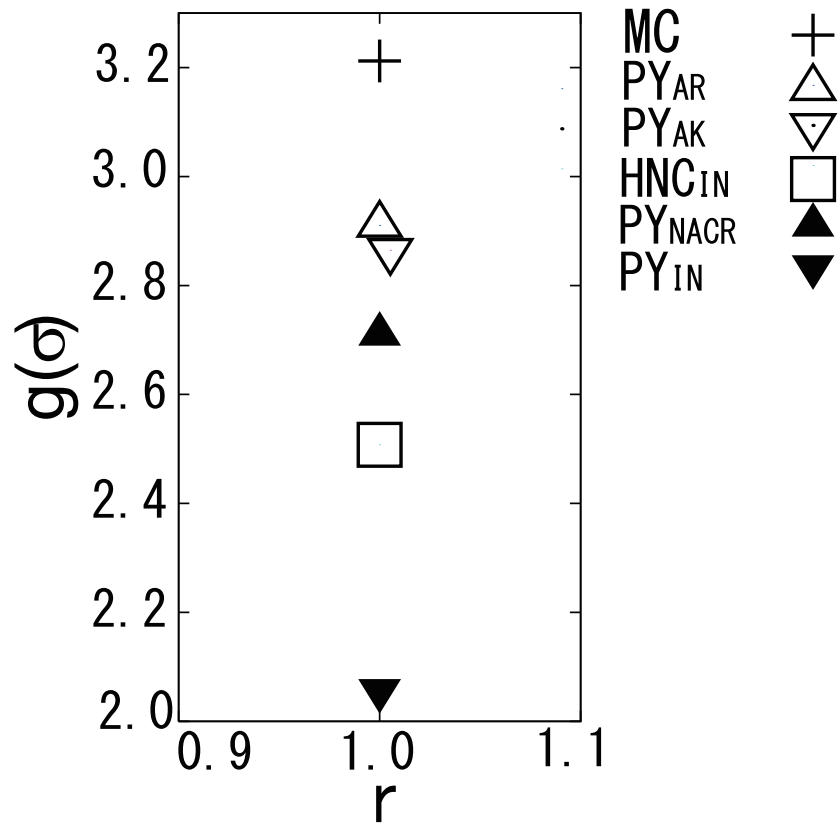


図 51: 空間充填率 $\eta = 0.363$ での PY 近似のコンタクト値

空間充填率 $\eta = 0.363$ でのコンタクト値。モンテ・カルロ シミュレーションを +、 PY_{AR} を \triangle 、 PY_{AK} を ∇ 、 HNC_{IN} を白抜き四角形、 PY_{NACR} を黒塗り上三角形、 PY_{IN} を黒塗り下三角形で表す。

値はそれぞれ 3.212222, 2.910241, 2.864834, 2.507490, 2.709176, そして 2.058100 である。空間充填率が低い $\eta = 0.275$ の場合に比べ、全ての値が大きくなると同様に、PY 近似の値については解析解 PY_{AR} からのズレが大きくなっている。

3.5 $c(r)$ の 3 次元数値フーリエ変換の精度を上げた場合の分布関数の計算

3.5.1 フーリエ変換の精度の影響

今回我々の計算では解析式で表されている直接相関関数を数値的に 3 次元フーリエ変換する。さらに、 $h(r)$ を得るために $\hat{t}(k) = \hat{h}(k) - \hat{c}(k)$ を数値的に逆フーリエ変換する。ここでは直接相関関数が $r = \sigma$ で値に飛びがある不連続な関数であることからなる計算精度の低下に対してひとつの対策を考える。数値フーリエ変換では値に飛びのある関数は誤差が生じやすい。まずこの 3 次元フーリエ変換での誤差がどのように $h(r)$ すなわち $g(r)$ の結果に影響するかについて、PY 近似の $g(r)$ に関し検証を行った。検証では PY 近似について、 $g(r)$ の解析解 (PY_{AR}) と、解析解の $\hat{c}(k)$ を用いるが、 $\hat{t}(k)$ の 3 次元逆フーリエ変換には数値フーリエ変換を用い PY_{AK} 、 $c(r)$ の解析解から 3 次元数値フーリエ変換及び逆フーリエ変換を使って OZ 方程式を通して得られる $g(r)$ (PY_{NACR})、そして定点反復法 [70] により収束するまで繰り返し計算を行って得られる PY_{IN} について比較した。コンタクト値 ($r = \sigma$) 付近で $g(r)$ の値を調べたところ PY_{NACR} は PY_{AR} より小さい値を持ち、ファーストミニマム ($r = 1.5\sigma$ 付近) では PY_{NACR} は PY_{AR} より少し大きな値を持つ傾向があることがわかった。そこで我々はステップ関数の解析的な 3 次元フーリエ変換を利用して $c(r)$ の 3 次元数値フーリエ変換の誤差を小さくすることを試みた。これについても PY 近似で検証を行ったところ、コンタクト値やファーストボトムで見られた PY_{AR} と PY_{NACR} の値の差は小さくなり精度が上がった。XSPTH 近似や、XSF11 近似は PY_{NACR} と同じ計算方法により 3 次元フーリエ変換を行う。ステップ関数の 3 次元フーリエ変換を利用して XSPTH 近似と XSF11 近似による $g(r)$ の計算の精度改善を行ったところ、 $c(r)$ のフーリエ変換にステップ関数を利用した手法では、使用しない手法に比べコンタクト値とファーストミニマム付近でそれぞれモンテ・カルロ・シミュレーションの計算機実験値で得られた値に近づいた。

3.5.2 ステップ関数を用いたフーリエ変換の精度改善方法

ステップ関数のフーリエ変換を直接相関関数の数値計算に使い精度を上げた計算を行った。3次元フーリエ変換を行う前にステップ関数に加え、 $c(r)$ の $r = 1$ での値の不連続なトビを消した。今回の研究で使用したステップ関数は次の式である。

$$\begin{aligned} l(r) &= A & 0 < r < 1 \\ l(r) &= 0 & 1 < r < 200 \end{aligned} \quad (3.1)$$

ここで A は定数

直接相関関数に加えたステップ関数は、直接相関関数のフーリエ変換後に取り除く必要がある。3次元フーリエ変換の式は式 (6.11) であるため、 $l(r)$ の3次元フーリエ変換は次の式とする。

$$\hat{l}(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty l(r) r \sin(kr) dr \quad (3.2)$$

今回は $l(r)$ の r の範囲が決まっている為、定積分の計算を行う。

$$\begin{aligned} \hat{l}(k) &= \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty l(r) r \sin(kr) dr \\ &= \frac{4\pi}{k} \left\{ \int_0^1 l(r) r \sin(kr) dr + \int_1^{200} l(r) r \sin(kr) dr \right\} \\ &= \frac{4\pi}{k} \int_0^1 A r \sin(kr) dr \\ &= \frac{4\pi A}{k} \int_0^1 r \sin(kr) dr \\ &= \frac{4\pi A}{k} \left\{ \left[\frac{-\cos(kr) \cdot r}{k} \right]_0^1 + \int_0^1 \frac{\cos(kr)}{k} dr \right\} \\ &= \frac{4\pi A}{k} \left\{ \left[\frac{-\cos(kr)}{k} \right]_0^1 + \left[\frac{\sin(kr) \cdot r}{k^2} \right]_0^1 \right\} \\ &= \frac{4\pi A}{k} \left\{ \frac{-\cos(k)}{k} + \frac{\sin(k)}{k^2} \right\} \end{aligned} \quad (3.3)$$

ここで $k = 0$ 付近での上の式を考える。 k が 0 に近い場合 $\cos(k) \simeq 1 - \frac{k^2}{2}$, $\sin(k) \simeq k - \frac{1}{6}k^3$ と近似できる。

$$\begin{aligned} \hat{l}(k) &\simeq \frac{4\pi A}{k} \left\{ \frac{-(1 - \frac{k^2}{2})}{k} + \frac{k - \frac{1}{6}k^3}{k^2} \right\} \\ &\simeq \frac{4\pi A}{k} \left(\frac{k}{3} \right) \\ &\simeq \frac{4\pi A}{3} \end{aligned} \quad (3.4)$$

3.5.3 全相関関数 $\hat{h}(k)$ の数値計算

フーリエ変換した $\hat{h}(k)$,
 $\rho = 0.526 (\eta = 0.275)$:

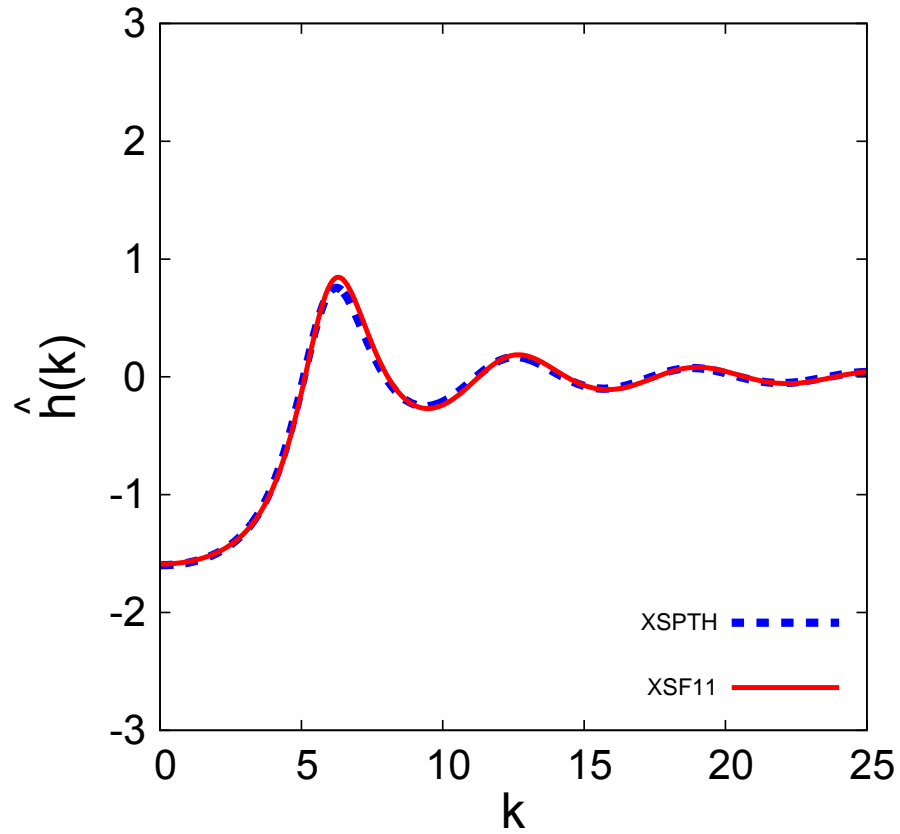


図 52: $\rho = 0.526 (\eta = 0.275)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $\hat{h}(k)$

空間充填率 0.275 での全相関関数をフーリエ変換した $\hat{h}(k)$ を表す。ここで破線は XSPTH 近似の $\hat{h}(k)$ であり、実線は XSF11 近似の $\hat{h}(k)$ である。 $\hat{h}(k)$ は数値的にフーリエ変換した $\hat{c}(k)$ から Ornstein-Zernike 方程式を用いて計算した。 $\hat{h}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 で計算した。ファーストピークは $k = 6.2$ 付近であり、 k が波数であることから、 $\frac{k}{2\pi} \approx 1$ の長さの同期を持つ $h(r)$ が得られることがわかる。わずかではあるが XSF11 は XSPTH に比べて、ファーストピークの位置が k の大きい方にズレている為、 $h(r)$ でのこの成分からの寄与に対応する同期が短くなっていることが推測される。

$\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

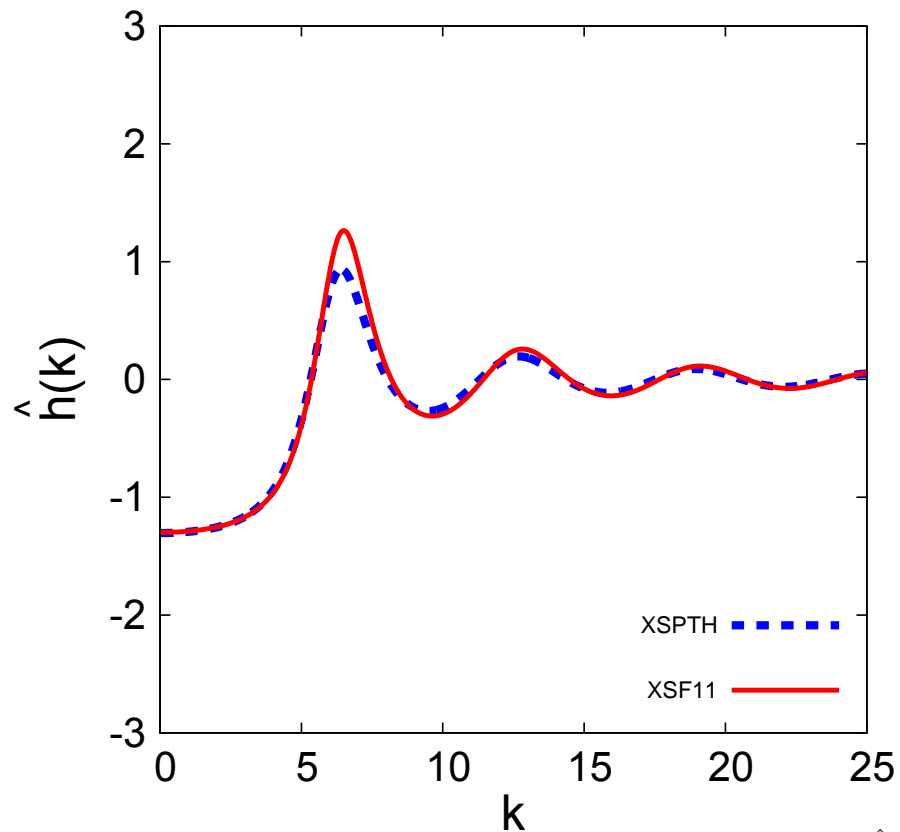


図 53: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $\hat{h}(k)$

空間充填率 0.363 での全相関関数をフーリエ変換した $\hat{h}(k)$ を表す。ここで破線は XSPTH 近似の $\hat{h}(k)$ であり、実線は XSF11 近似の $\hat{h}(k)$ である。 $\hat{h}(k)$ は数値的にフーリエ変換した $\hat{c}(k)$ から Ornstein-Zernike 方程式を用いて計算した。 $\hat{h}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 で計算した。ファーストピークは $k = 6.5$ 付近であり、 k が波数であることから、 $\frac{k}{2\pi} \approx 1$ の長さの同期を持つ $h(r)$ が得られることがわかる。わずかではあるが XSF11 は XSPTH に比べて、ファーストピークの位置が k の大きい方にズレている為、 $h(r)$ でのこの成分からの寄与に対応する同期が短くなっていることが推測される。

3.5.4 動径分布関数 $g(r)$ と計算機実験値の比較

XSPTH 近似、XSF11 近似の動径分布関数

$\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

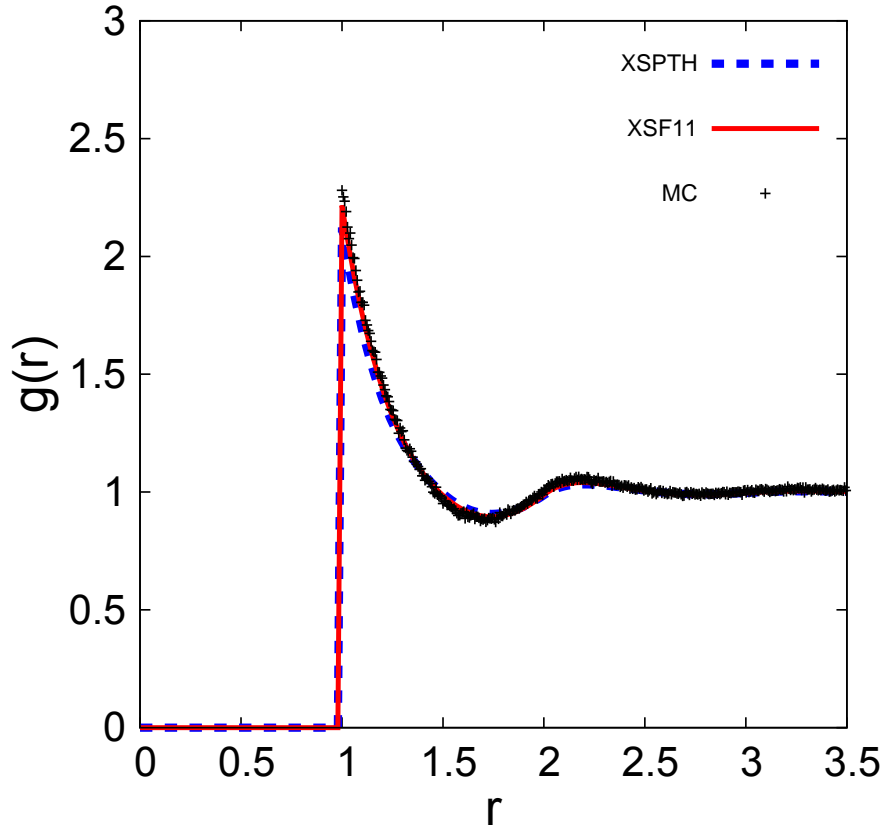


図 54: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$

空間充填率 $\eta = 0.275$ での動径分布関数 $g(r)$ を示す。ここで破線は XSPTH 近似の $g(r)$ の値であり、実線は XSF11 近似の $g(r)$ の値である。+ で表したシンボルはモンテ・カルロシミュレーションで行った計算機実験結果の $g(r)$ の値である。

$g(r)$ は $(g(r) = t(r) + c(r) + 1)$ により計算した。ここで $0 \leq r < 1$ の範囲での $g(r)$ は剛体球系であることからゼロとした。3次元数値フーリエ変換した値である $\hat{t}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 とし、3次元逆数値フーリエ変換後の $t(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。フーリエ変換ではライブラリ FFTW を用いて計算した。 $g(r)$ は範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。

また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.34$ であり、XSF11 では $r' = 1.46$ である。

XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ の拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

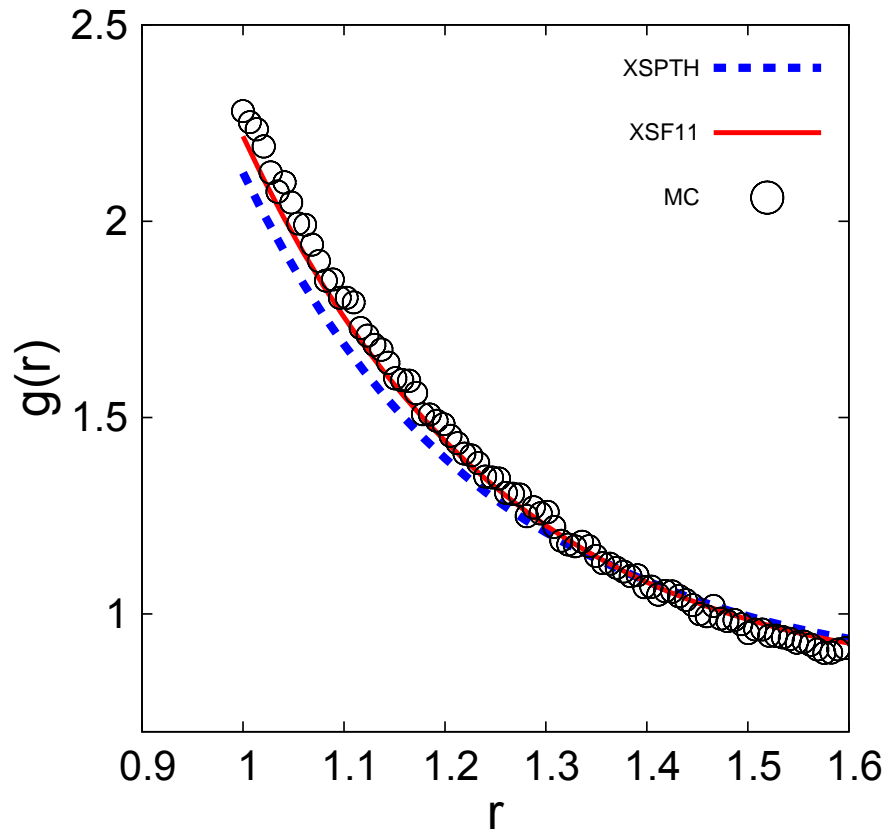


図 55: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ の拡大図

空間充填率 0.275 での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル+で表している。

また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.34$ であり、XSF11 では $r' = 1.46$ である。

XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のコンタクト値付近での拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

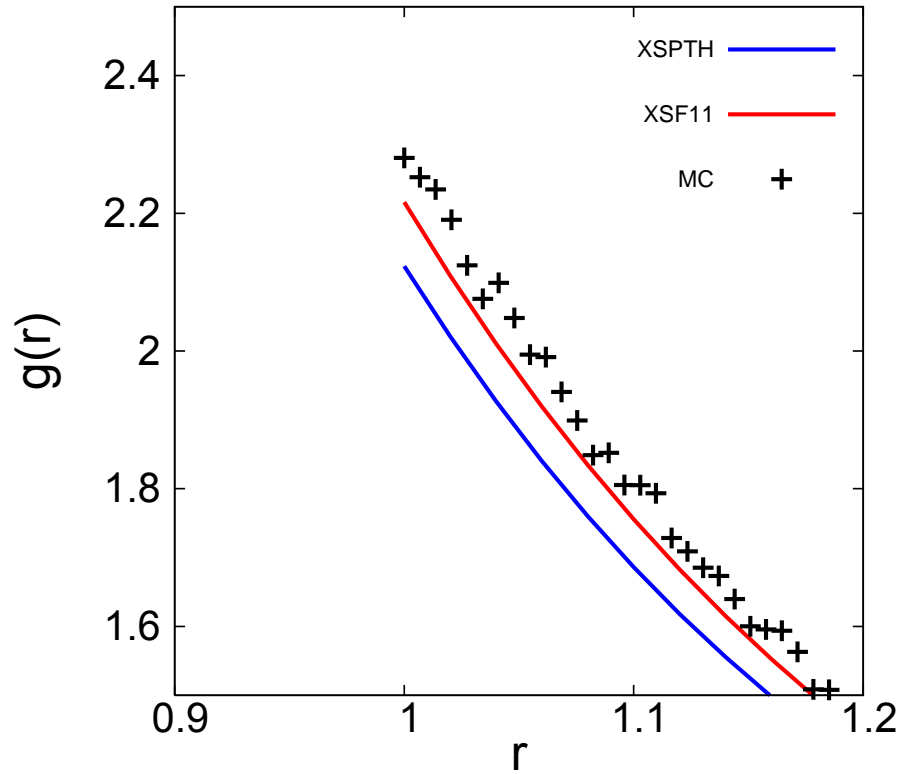


図 56: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のコンタクト値付近での拡大図

空間充填率 0.275 での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を青の実線、XSF11 近似を赤の実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル で表している。

コンタクト値：

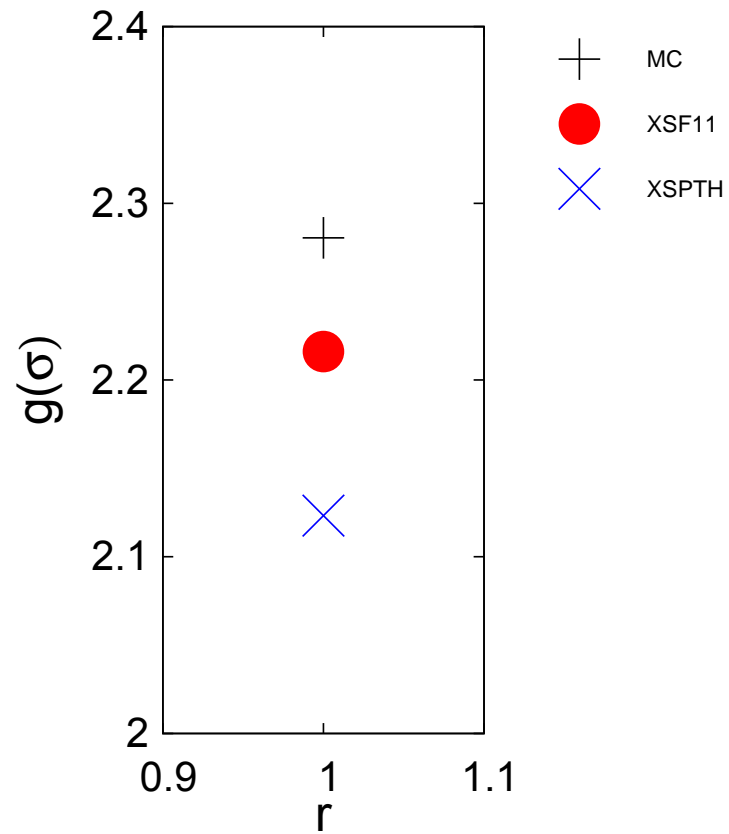


図 57: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似のコンタクト値 $g(\sigma)$

空間充填率 0.275 でのコンタクト値 $g(\sigma)$ を表す。シンボル \times は XSPTH 近似、シンボル \bullet は XSF11 近似、シンボル $+$ はモンテ・カルロ シミュレーションの $g(\sigma)$ である。値はそれぞれ XSPTH では 2.123301、XSF11 では 2.216125、そしてモンテ・カルロ・シミュレーションでは 2.280454 である。

$\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

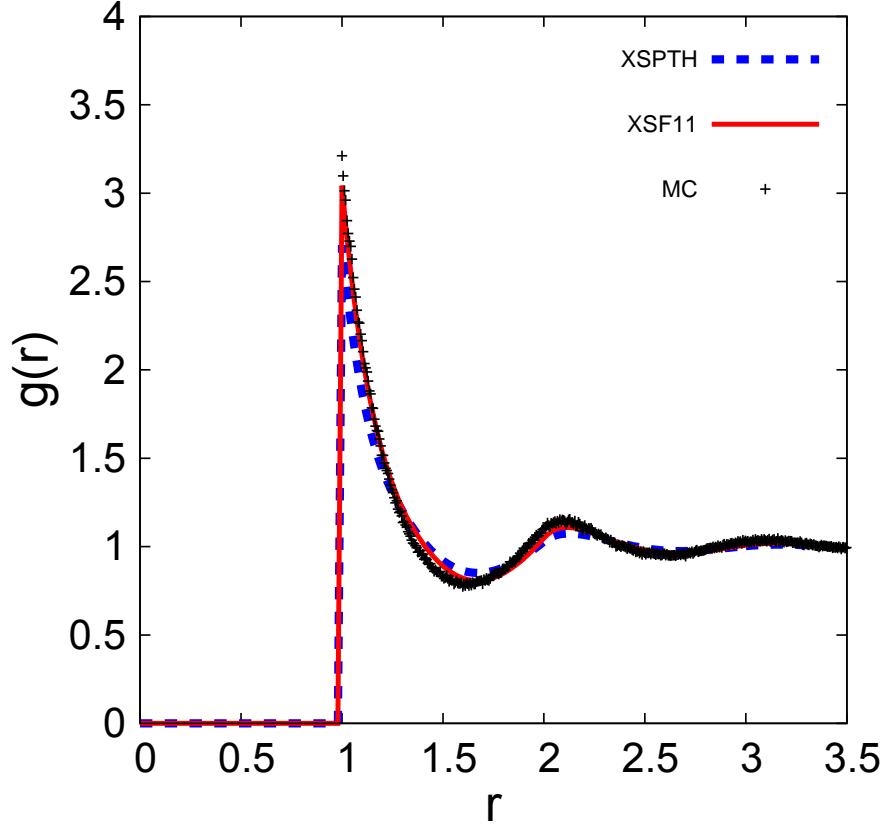


図 58: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$

空間充填率 $\eta = 0.363$ での動径分布関数 $g(r)$ を示す。ここで青の破線は XSPTH 近似の $g(r)$ の値であり、赤の実線は XSF11 近似の $g(r)$ の値である。+ で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーションで行った計算機実験結果の $g(r)$ の値である。

$g(r)$ は $(g(r) = t(r) + c(r) + 1)$ により計算した。ここで $0 \leq r < 1$ の範囲での $g(r)$ は剛体球系であることからゼロとした。3 次元数値フーリエ変換した値である $\hat{t}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 とし、3 次元逆数値フーリエ変換後の $t(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。フーリエ変換ではライブラリ FFTW を用いて計算した。 $g(r)$ は範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。

また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.34$ であり、XSF11 では $r' = 1.46$ である。この空間充填率では、XSPTH はモンテ・カルロ・シミュレーションの結果に対し、コンタクト値 (ファーストピークの高さ) が低く、セカンドピークの位置が r が大きい側に少しズレている。これは $\hat{h}(k)$ のファーストピークの位置から予測されたことに一致している。また、値の振動の幅が小さい。一方、XSF11 近似はモンテ・カルロ・シミュレーションの結果を良く再現している。

XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ の拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

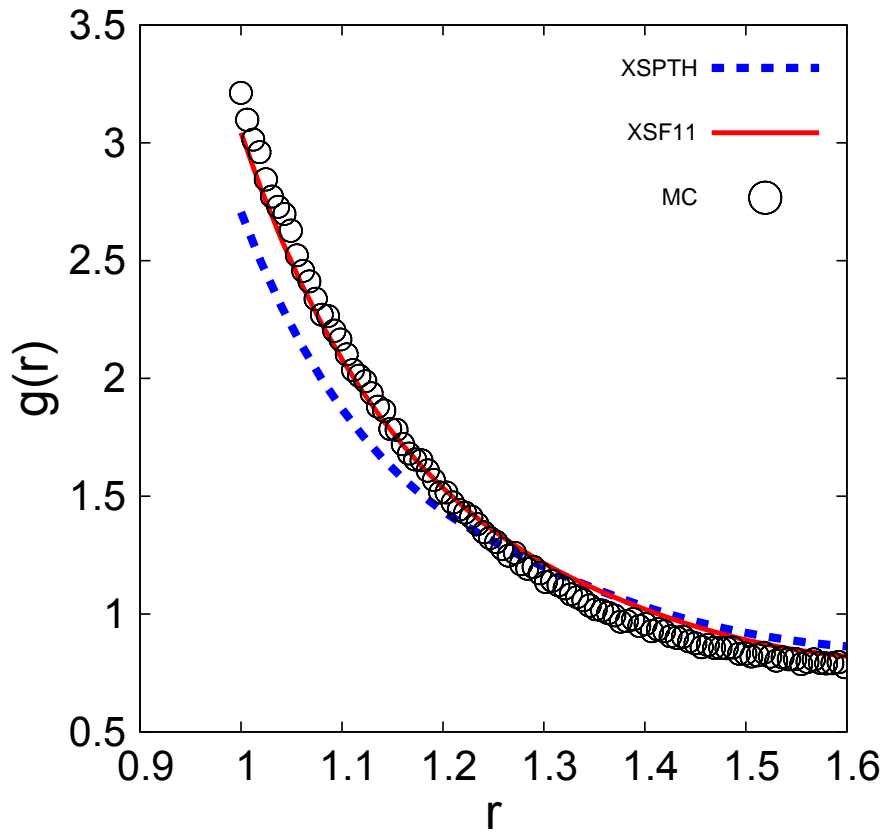


図 59: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ の拡大図

空間充填率 0.363 での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル で表している。また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.24$ であり、XSF11 では $r' = 1.36$ である。

XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のコンタクト値付近での拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

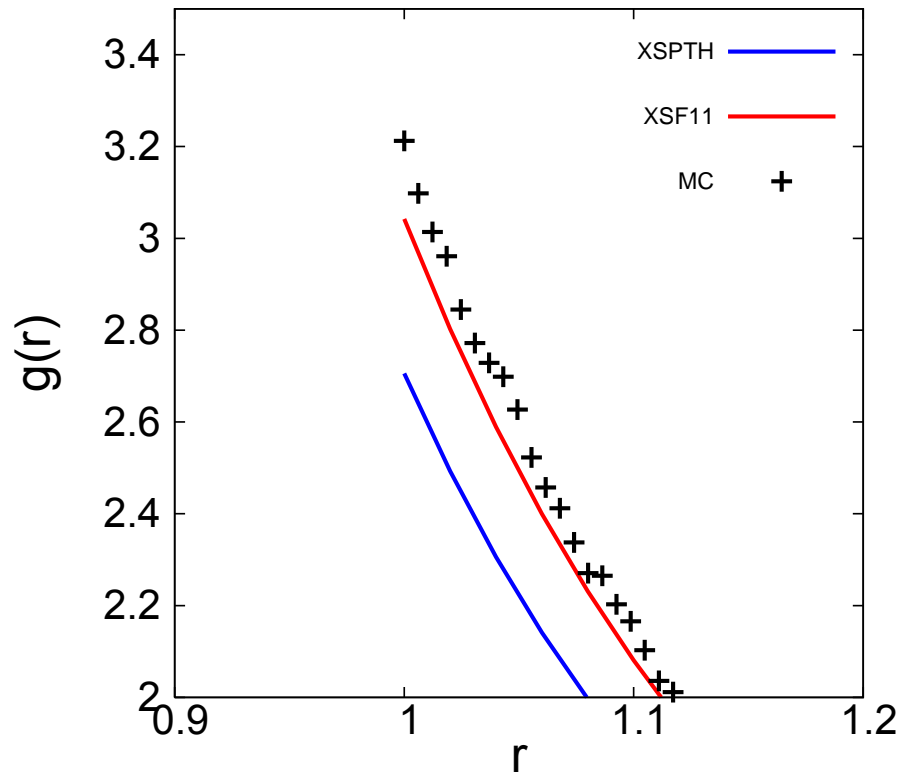


図 60: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のコンタクト値付近での拡大図

空間充填率 0.363 での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を青の実線、XSF11 近似を赤の実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル + で表している。

コンタクト値：

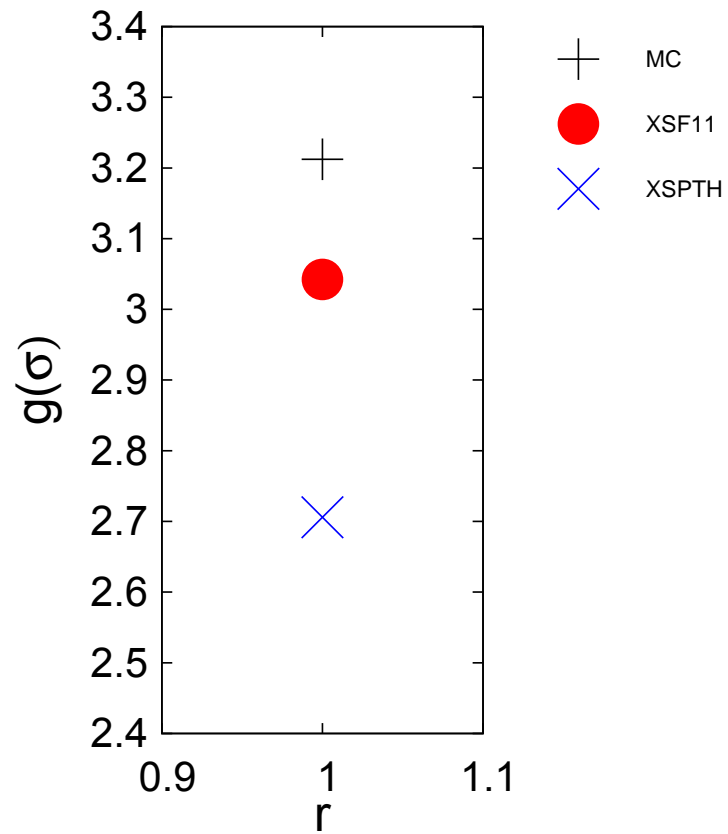


図 61: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$

空間充填率 0.275 でのコンタクト値 $g(\sigma)$ を表す。シンボル \times は XSPTH 近似、シンボル \bullet は XSF11 近似、シンボル $+$ はモンテ・カルロ シミュレーションの $g(\sigma)$ である。値はそれぞれ XSPTH では 2.705845、XSF11 では 3.042404、そしてモンテ・カルロ・シミュレーションでは 3.212222 である。

$\rho = 0.800(\eta = 0.419)$:

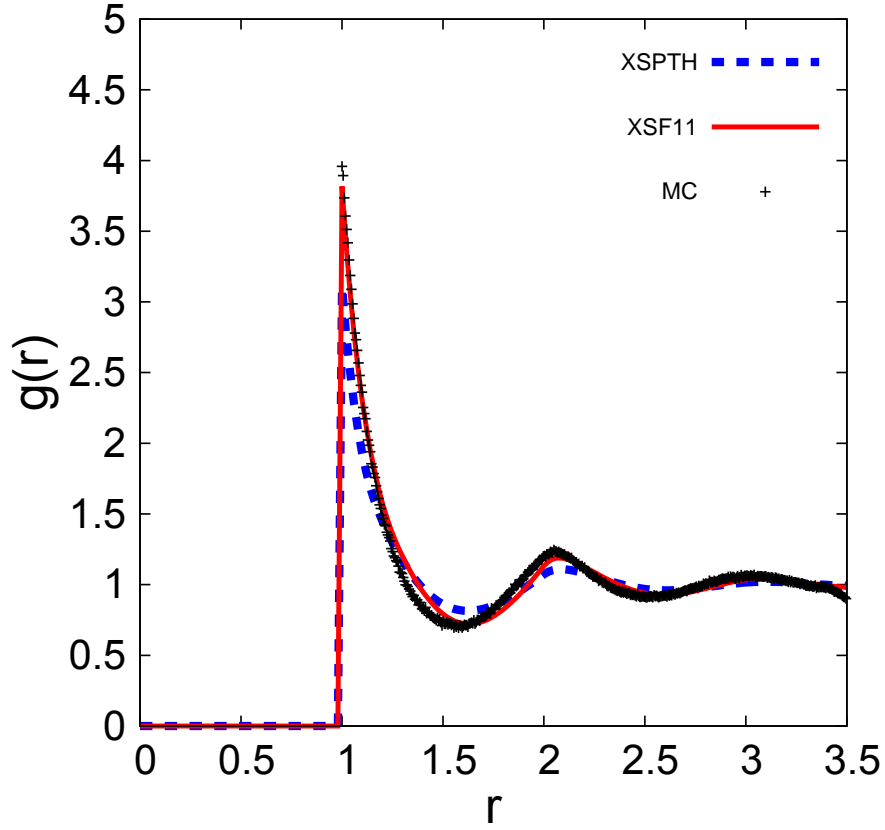


図 62: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$

空間充填率 $\eta = 0.419$ での動径分布関数 $g(r)$ を示す。ここで青の破線は XSPTH 近似の $g(r)$ の値であり、赤の実線は XSF11 近似の $g(r)$ の値である。+ で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーションで行った計算機実験結果の $g(r)$ の値である。

$g(r)$ は $(g(r) = t(r) + c(r) + 1)$ により計算した。ここで $0 \leq r < 1$ の範囲での $g(r)$ は剛体球系であることからゼロとした。3 次元数値フーリエ変換した値である $\hat{t}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 とし、3 次元逆数値フーリエ変換後の $t(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。フーリエ変換ではライブラリ FFTW を用いて計算した。 $g(r)$ は範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。

また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.34$ であり、XSF11 では $r' = 1.46$ である。この空間充填率では、 $\eta = 0.693$ の場合と同様、XSPTH の結果はファーストピークが低く、またセカンドピークの位置が r が大きい方にズレている。一方、XSF11 近似はモンテ・カルロ・シミュレーションの結果を良く再現しているが、 $r = 1.3$ 付近にわずかなズレが見られる。

XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ の拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$:

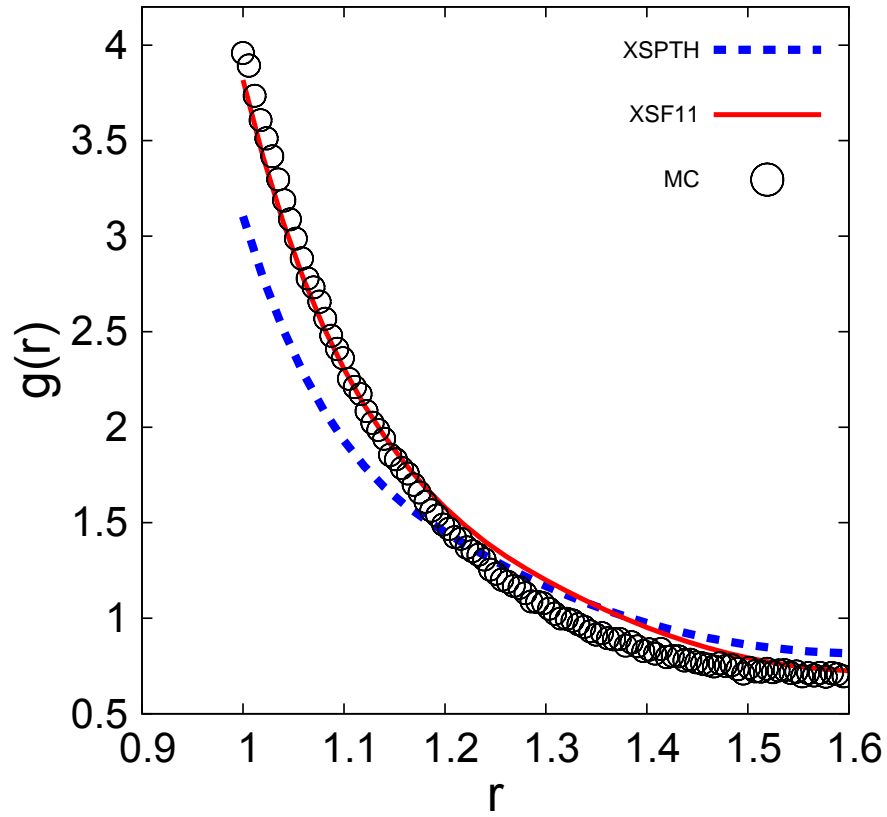


図 63: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ の拡大図

空間充填率 0.419 での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル で表している。また、ここで $c(r)$ の式を範囲で切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.18$ であり、XSF11 では $r' = 1.30$ である。

XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のコンタクト値付近での拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$:

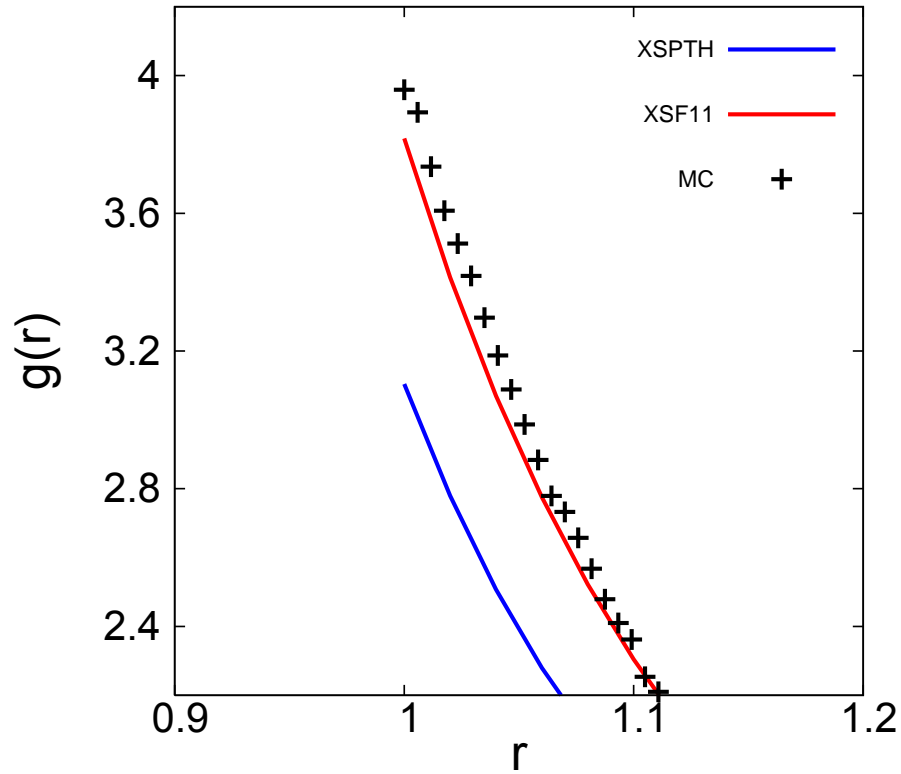


図 64: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のコンタクト値付近での拡大図

空間充填率 0.419 での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を青の実線、XSF11 近似を赤の実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル+で表している。

コンタクト値：

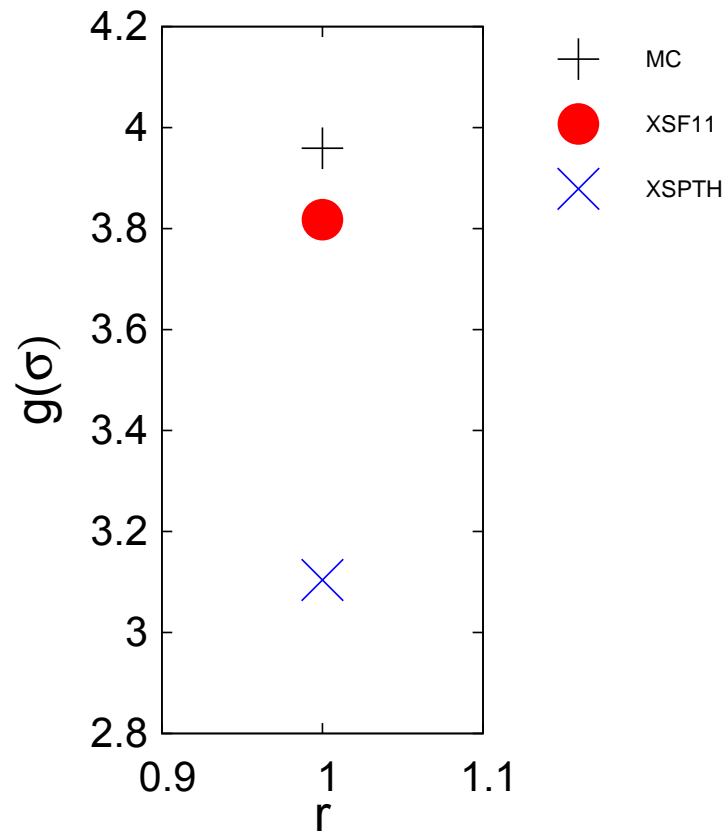


図 65: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似のコンタクト値 $g(\sigma)$

空間充填率 0.419 でのコンタクト値 $g(\sigma)$ を表す。シンボル \times は XSPTH 近似、シンボル \bullet は XSF11 近似、シンボル $+$ はモンテ・カルロ シミュレーションの $g(\sigma)$ である。値はそれぞれ XSPTH では 3.104111、XSF11 では 3.817489、そしてモンテ・カルロ・シミュレーションでは 3.959038 である。

$\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

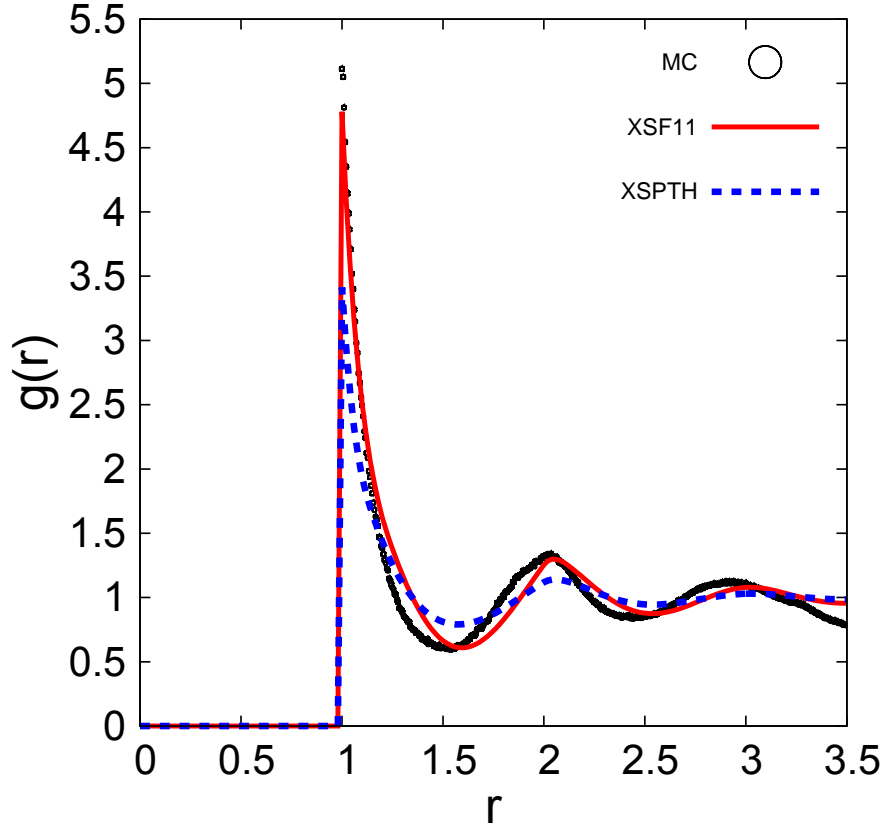


図 66: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$

空間充填率 $\eta = 0.471$ での動径分布関数 $g(r)$ を示す。ここで青の破線は XSPTH 近似の $g(r)$ の値であり、赤の実線は XSF11 近似の $g(r)$ の値である。で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーションで行った計算機実験結果の $g(r)$ の値である。

$g(r)$ は $(g(r) = t(r) + c(r) + 1)$ により計算した。ここで $0 \leq r < 1$ の範囲での $g(r)$ は剛体球系であることからゼロとした。3次元数値フーリエ変換した値である $\hat{t}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 とし、3次元逆数値フーリエ変換後の $t(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。フーリエ変換ではライブラリ FFTW を用いて計算した。 $g(r)$ は範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。

また、ここで $c(r)$ の式の関数形を切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.34$ であり、XSF11 では $r' = 1.46$ である。この空間充填率では、これよりも低い充填率の場合と異なり、XSF11 近似は $1.2 < r < 1.5$ 付近及び、 $1.5 < r < 2$ 付近でモンテ・カルロ・シミュレーションの結果に対してとズレがある。ただし、セカンドピークの最小の極小値の値については、シミュレーションの結果をよく再現している。一方、XSPTH 近似は全体として $g(r)$ の値の振動が小さく、またセカンドピークが r が大きいほうにズレている。

XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ の拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

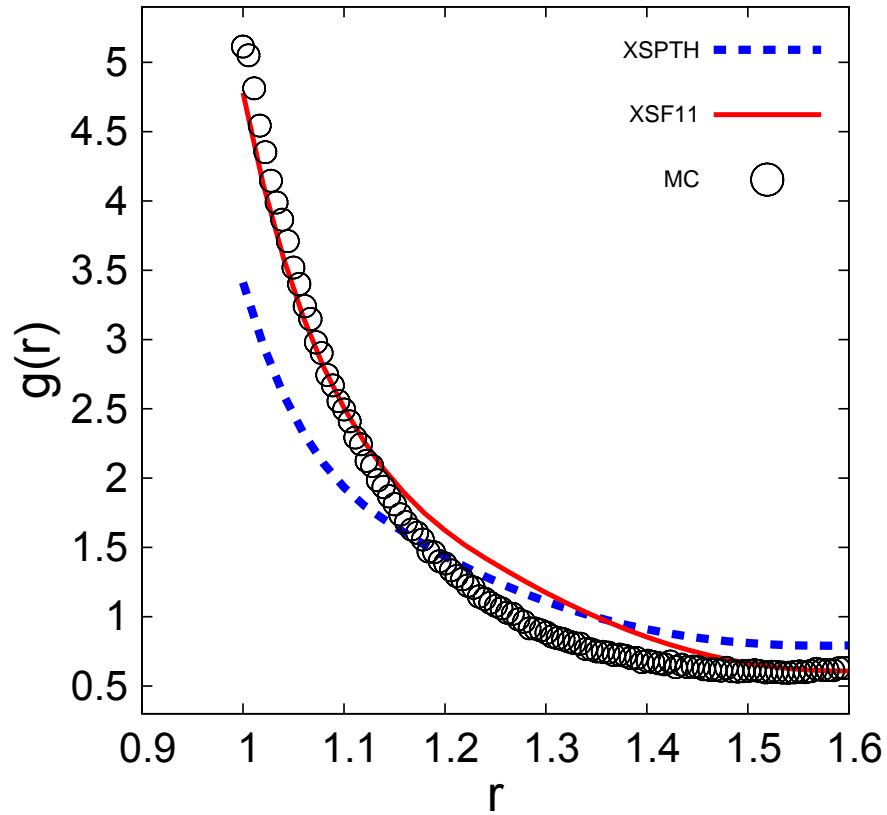


図 67: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ の拡大図

空間充填率 0.471 での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル で表している。また、ここで $c(r)$ の式の関数形で切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.14$ であり、XSF11 では $r' = 1.24$ である。

XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のコンタクト値付近での拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

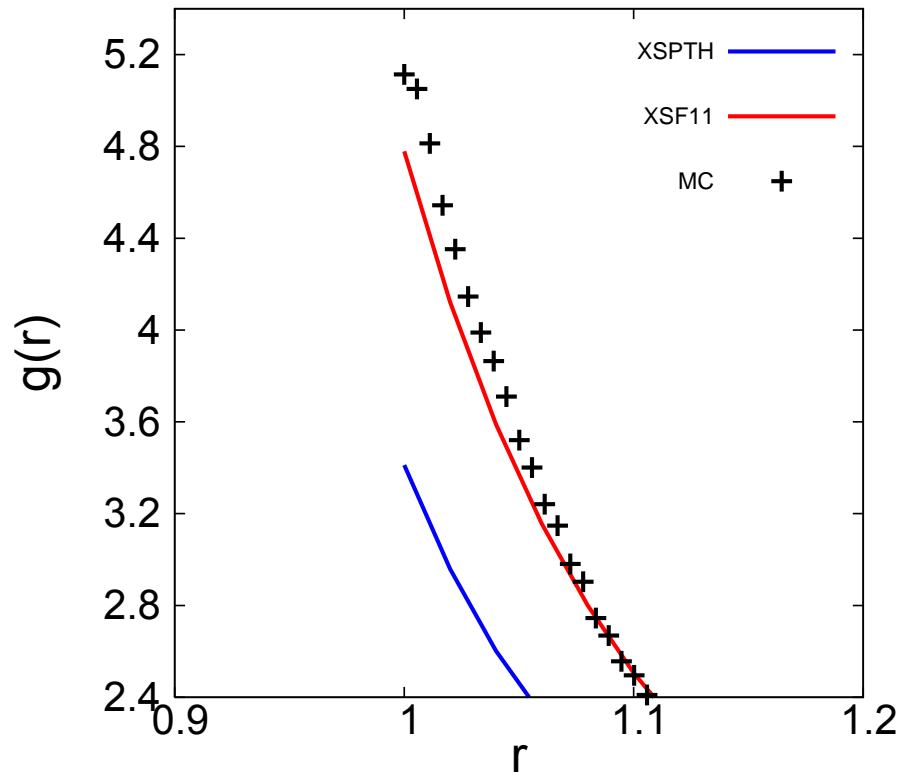


図 68: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のコンタクト値付近での拡大図

空間充填率 0.471 での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を青の実線、XSF11 近似を赤の実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル+で表している。

コンタクト値：

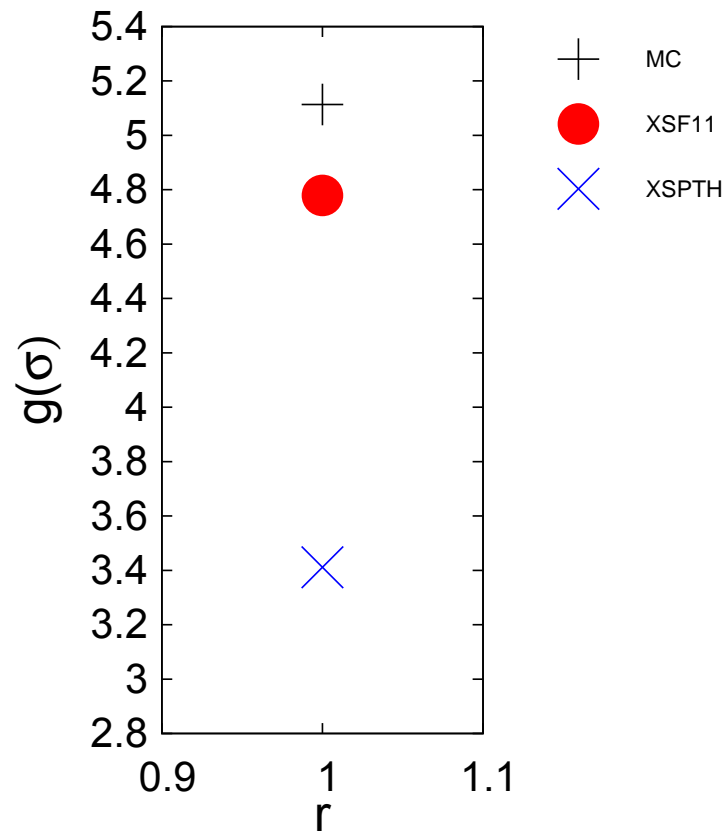


図 69: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似のコンタクト値 $g(\sigma)$

空間充填率 0.471 でのコンタクト値 $g(\sigma)$ を表す。シンボル \times は XSPTH 近似、シンボル \bullet は XSF11 近似、シンボル $+$ はモンテ・カルロ シミュレーションの $g(\sigma)$ である。値はそれぞれ XSPTH では 3.411597、XSF11 では 4.779029、そしてモンテ・カルロ・シミュレーションでは 5.113715 である。

3.5.5 動径分布関数 $g(r)$ と PY 近似の結果の比較

XSPTH 近似と XSF11 近似と PY 近似の比較

$\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

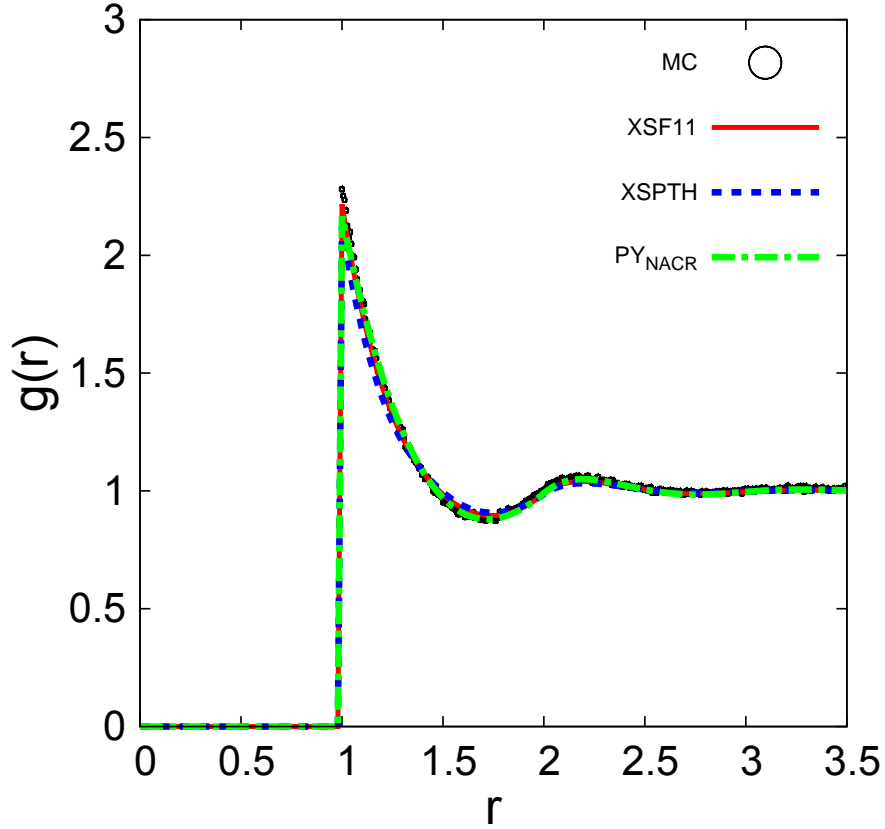


図 70: 空間充填率 $\eta = 0.275$ での XSPTH 近似, XSF11 近似, PY の $g(r)$, (r) のフーリエ変換の精度を上げた場合

空間充填率 $\eta = 0.275$ での動径分布関数 $g(r)$ を示す。ここで破線は XSPTH 近似の $g(r)$ の値であり、実線は XSF11 近似の $g(r)$ の値であり、一点鎖線は PY_{NACR} の $g(r)$ の値である。中抜きで表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーション (MC) で行った計算機実験結果の $g(r)$ の値である。ここで $0 \leq r < 1$ の範囲での $g(r)$ は剛体球系であることからゼロとした。3次元数値フーリエ変換した値である $\hat{t}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 とし、3次元逆数値フーリエ変換後の $t(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。フーリエ変換のライブラリ FFTW を用いて計算した [69]。 $g(r)$ の範囲は範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。

また、ここで $c(r)$ の式を範囲で切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.34$ であり、XSF11 では $r' = 1.46$ である。

XSPT 近似と XSF11 近似のファーストピーク付近での拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

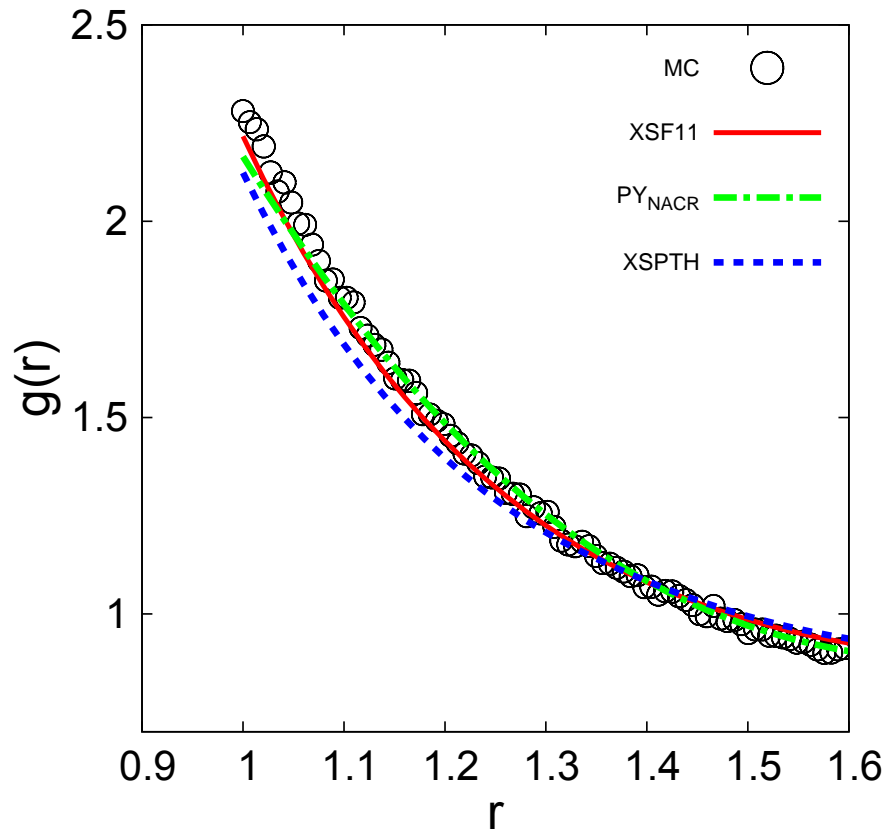


図 71: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のファーストピーク付近での拡大図, (r) のフーリエ変換の精度を上げた場合

空間充填率 $\eta = 0.275$ での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、 PY_{NACR} を一点鎖線、モンテ・カルロ シミュレーションを中抜きの円で表している。

$\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:
 コントクト値 :

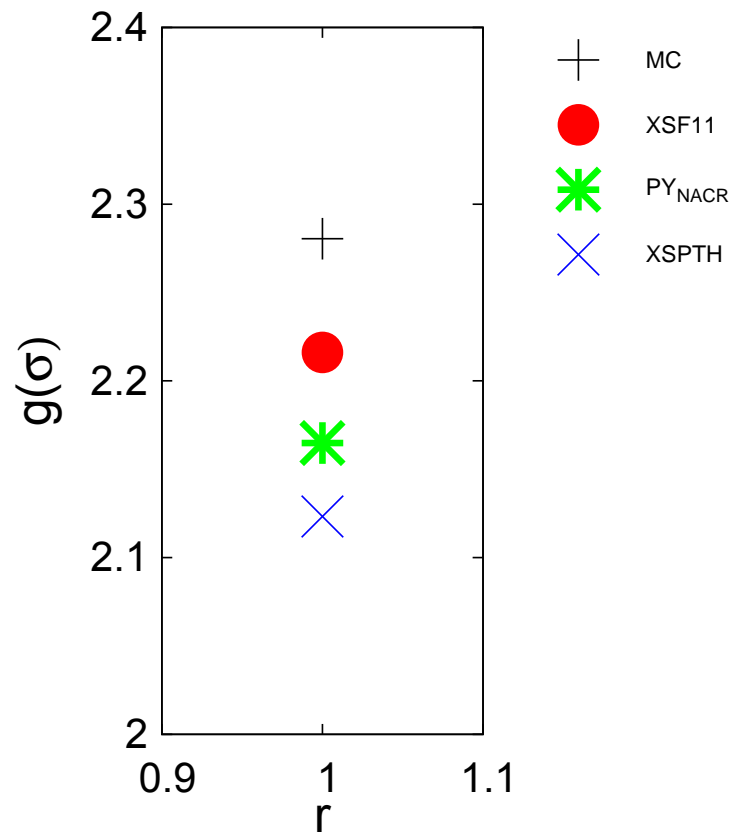


図 72: $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似のコントクト値 $g(\sigma), (r)$ のフーリエ変換の精度を上げた場合

空間充填率 $\eta = 0.275$ での $r = 1$ での $g(r)$ の値であるコントクト値 $g(\sigma)$ を示す。ここで σ は 1 に規格化している。シンボル \times は XSPTH 近似、シンボル \bullet は XSF11 近似、シンボル $*$ は PY_{NACR}、シンボル $+$ はモンテ・カルロ シミュレーションの $g(\sigma)$ の値である。

XSPTH 近似と XSF11 近似と PY 近似の比較

$\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

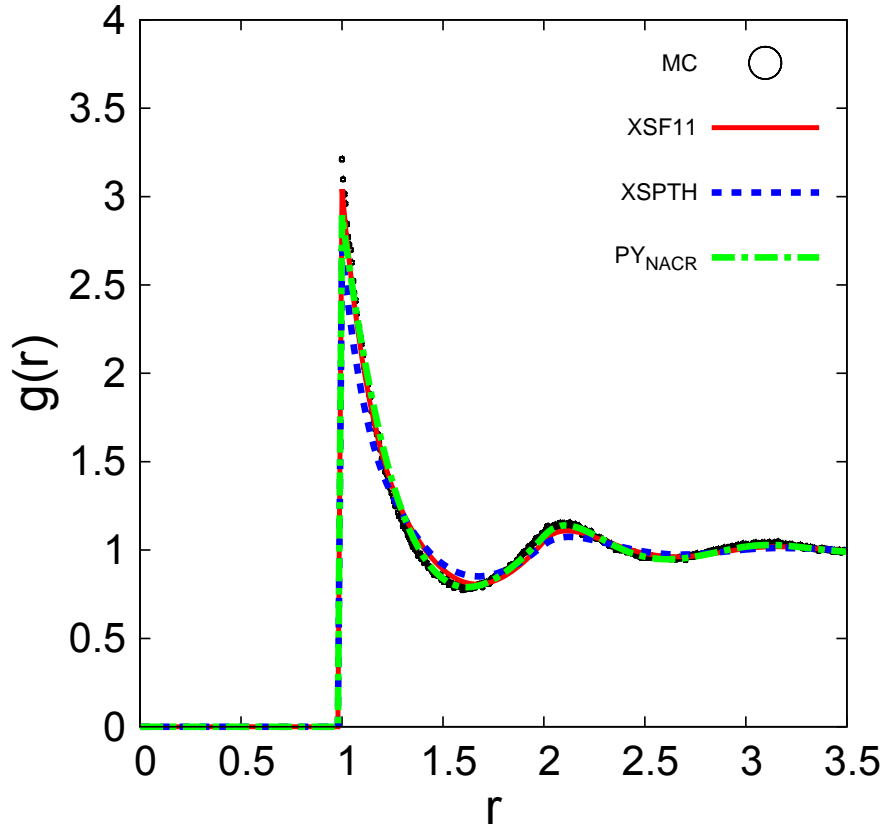


図 73: 空間充填率 $\eta = 0.363$ での XSPTH 近似, XSF11 近似, PY の $g(r)$, (r) のフーリエ変換の精度を上げた場合

空間充填率 $\eta = 0.363$ での動径分布関数 $g(r)$ を示す。ここで破線は XSPTH 近似の $g(r)$ の値であり、実線は XSF11 近似の $g(r)$ の値であり、一点鎖線は PY_{NACR} の $g(r)$ の値である。中抜きで表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーション (MC) で行った計算機実験結果の $g(r)$ の値である。ここで $0 \leq r < 1$ の範囲での $g(r)$ は剛体球系であることからゼロとした。3次元数値フーリエ変換した値である $\hat{t}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 とし、3次元逆数値フーリエ変換後の $t(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。フーリエ変換のライブラリ FFTW を用いて計算した [69]。 $g(r)$ の範囲は範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。

また、ここで $c(r)$ の式を範囲で切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.24$ であり、XSF11 では $r' = 1.36$ である。

XSPT 近似と XSF11 近似のファーストピーク付近での拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

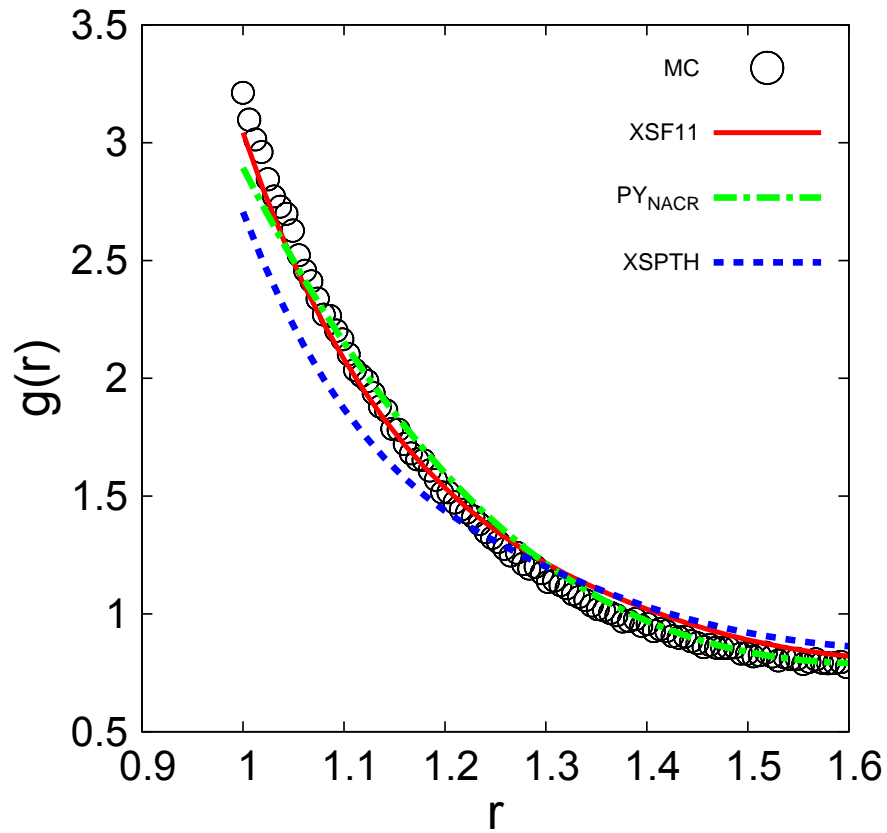


図 74: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のファーストピーク付近での拡大図, (r) のフーリエ変換の精度を上げた場合

空間充填率 $\eta = 0.363$ での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、 PY_{NACR} を一点鎖線、モンテ・カルロ シミュレーションを中抜きの円で表している。

$\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:
 コントクト値 :

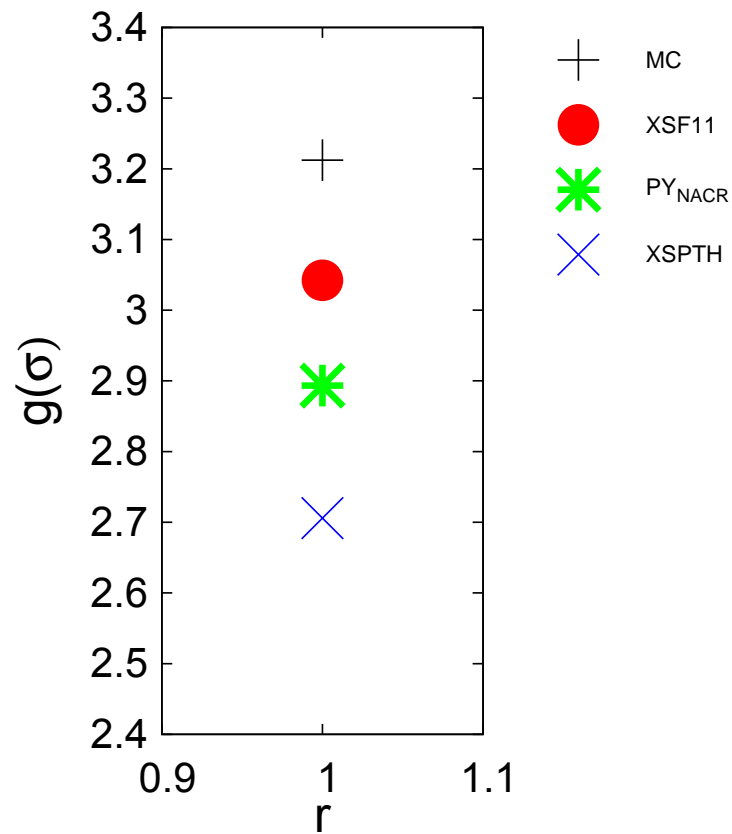


図 75: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似のコントクト値 $g(\sigma), (r)$ のフーリエ変換の精度を上げた場合

空間充填率 $\eta = 0.363$ での $r = 1$ での $g(r)$ の値であるコントクト値 $g(\sigma)$ を示す。ここで σ は 1 に規格化している。シンボル \times は XSPTH 近似、シンボル \bullet は XSF11 近似、シンボル $*$ は PY_{NACR} 、シンボル $+$ はモンテ・カルロ シミュレーションの $g(\sigma)$ の値である。

XSPTH 近似と XSF11 近似と PY 近似の比較

$\rho = 0.800 (\eta = 0.419)$:

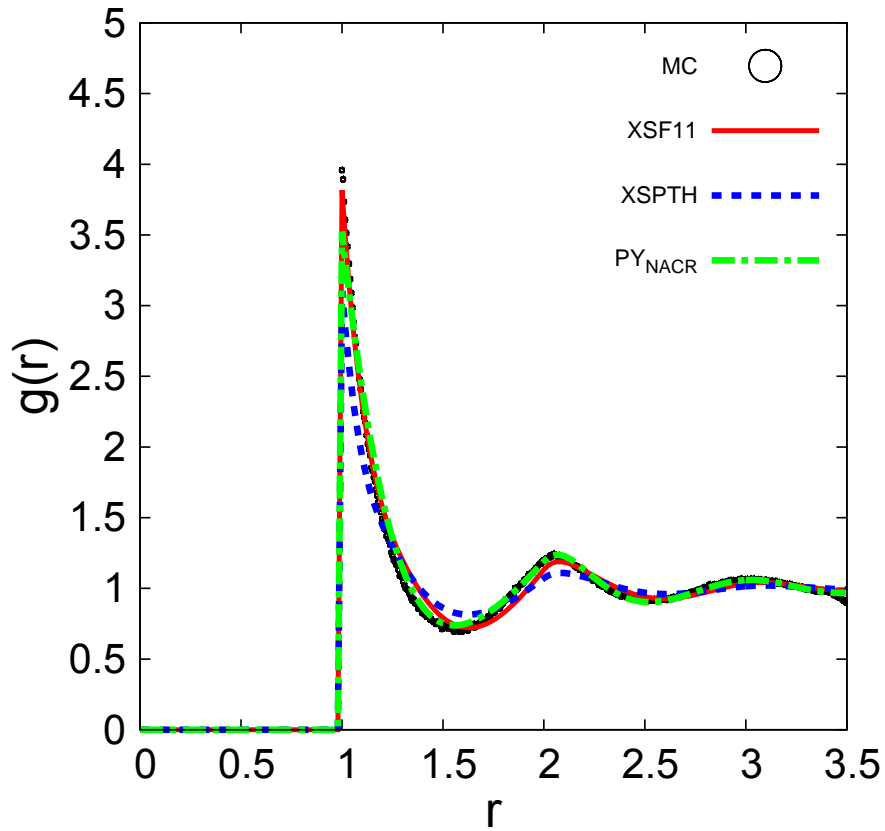


図 76: 空間充填率 $\eta = 0.419$ での XSPTH 近似, XSF11 近似, PY の $g(r)$, (r) のフーリエ変換の精度を上げた場合

空間充填率 $\eta = 0.419$ での動径分布関数 $g(r)$ を示す。ここで破線は XSPTH 近似の $g(r)$ の値であり、実線は XSF11 近似の $g(r)$ の値であり、一点鎖線は PY_{NACR} の $g(r)$ の値である。中抜きで表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーション (MC) で行った計算機実験結果の $g(r)$ の値である。ここで $0 \leq r < 1$ の範囲での $g(r)$ は剛体球系であることからゼロとした。3次元数値フーリエ変換した値である $\hat{t}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 とし、3次元逆数値フーリエ変換後の $t(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。フーリエ変換のライブラリ FFTW を用いて計算した [69]。 $g(r)$ の範囲は範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。

また、ここで $c(r)$ の式を範囲で切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.18$ であり、XSF11 では $r' = 1.30$ である。

XSPT 近似と XSF11 近似のファーストピーク付近での拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$:

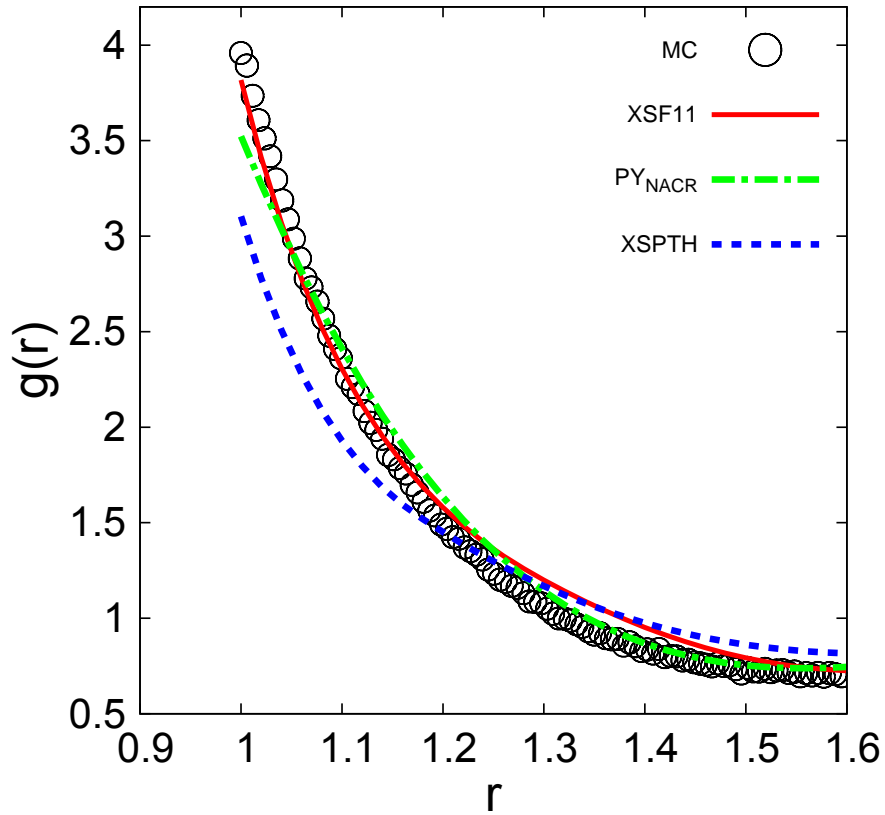


図 77: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のファーストピーク付近での拡大図, $g(r)$ のフーリエ変換の精度を上げた場合

空間充填率 $\eta = 0.419$ での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、 PY_{NACR} を一点鎖線、モンテ・カルロ シミュレーションを中抜きで表している。

$\rho = 0.800(\eta = 0.419)$:
 コンタクト値 :

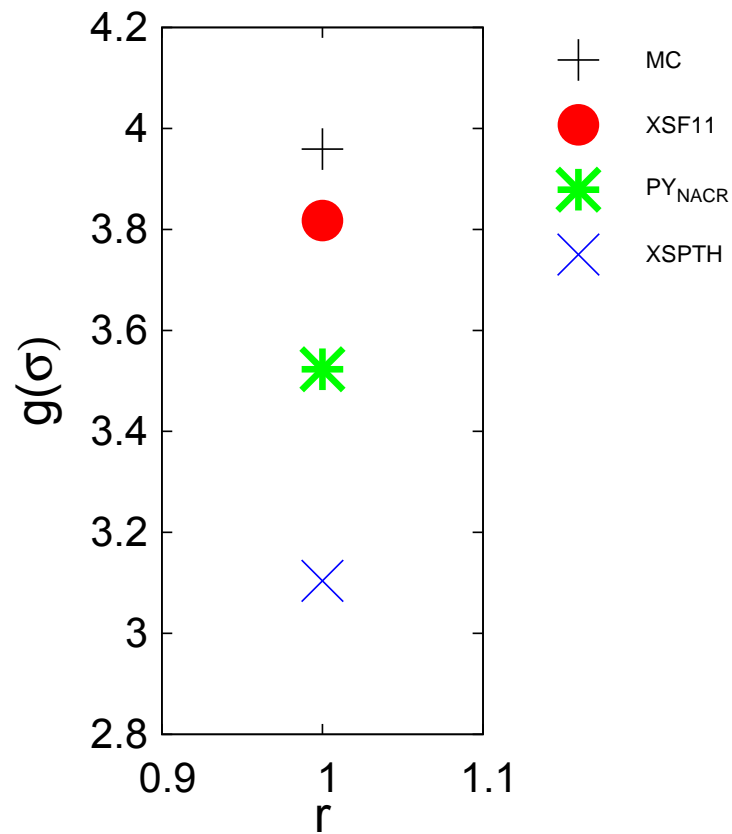


図 78: $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似のコンタクト値 $g(\sigma), (r)$ のフーリエ変換の精度を上げた場合

空間充填率 $\eta = 0.419$ での $r = 1$ での $g(r)$ の値であるコンタクト値 $g(\sigma)$ を示す。ここで σ は 1 に規格化している。シンボル \times は XSPTH 近似、シンボル \bullet は XSF11 近似、シンボル $*$ は PY_{NACR} 、シンボル $+$ はモンテ・カルロ シミュレーションの $g(\sigma)$ の値である。

XSPTH 近似と XSF11 近似と PY 近似の比較

$\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

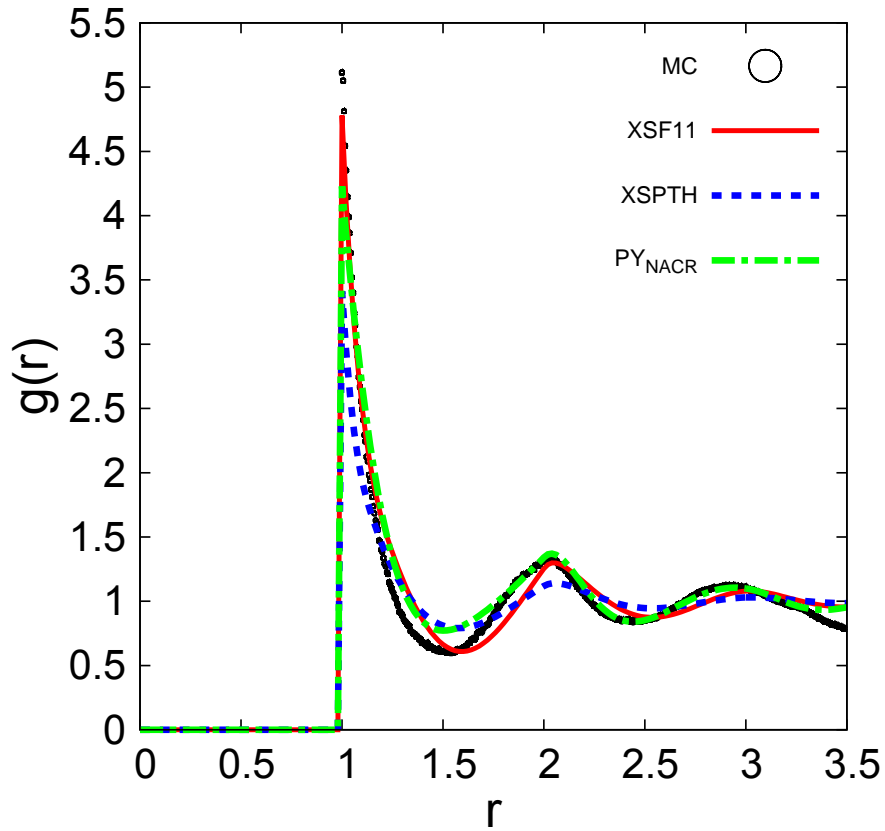


図 79: 空間充填率 $\eta = 0.471$ での XSPTH 近似, XSF11 近似, PY の $g(r)$, (r) のフーリエ変換の精度を上げた場合

空間充填率 $\eta = 0.471$ での動径分布関数 $g(r)$ を示す。ここで破線は XSPTH 近似の $g(r)$ の値であり、実線は XSF11 近似の $g(r)$ の値であり、一点鎖線は PY_{NACR} の $g(r)$ の値である。中抜きの円で表したシンボルはモンテ・カルロ シミュレーション (MC) で行った計算機実験結果の $g(r)$ の値である。ここで $0 \leq r < 1$ の範囲での $g(r)$ は剛体球系であることからゼロとした。3次元数値フーリエ変換した値である $\hat{t}(k)$ は範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 とし、3次元逆数値フーリエ変換後の $t(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。フーリエ変換のライブラリ FFTW を用いて計算した [69]。 $g(r)$ の範囲は範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 として計算した。また、ここで $c(r)$ の式を範囲で切り替える値である r' は XSPTH では $r' = 1.14$ であり、XSF11 では $r' = 1.24$ である。

XSPT 近似と XSF11 近似のファーストピーク付近での拡大図 $g(r)$:
 $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

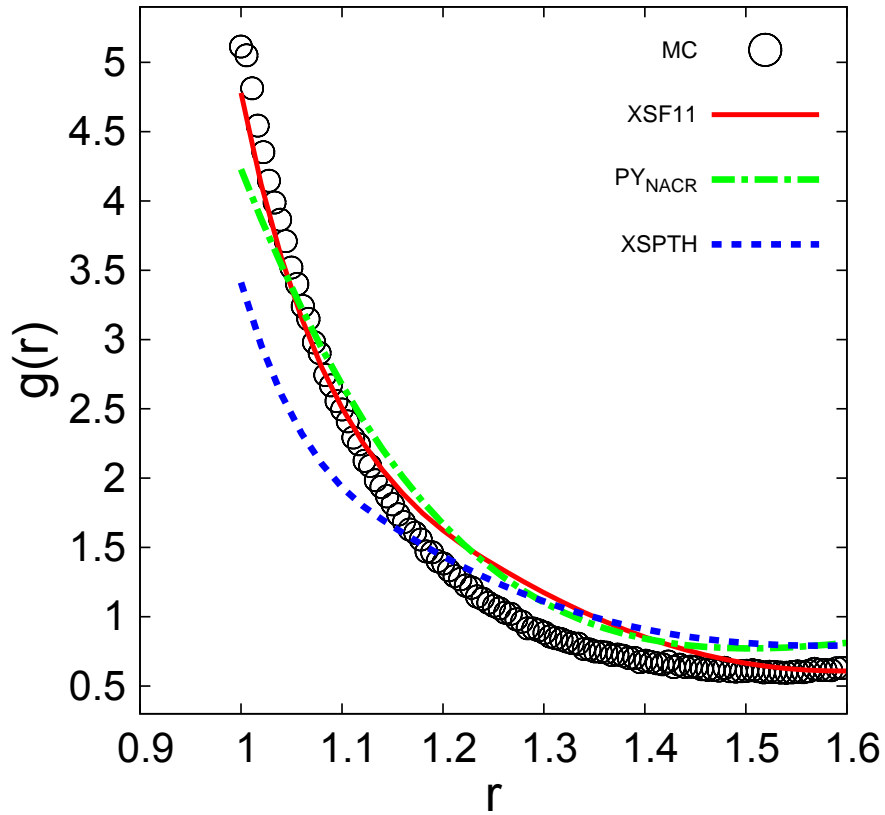


図 80: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似の $g(r)$ のファーストピーク付近での拡大図, $g(r)$ のフーリエ変換の精度を上げた場合

空間充填率 $\eta = 0.471$ での動径分布関数 $g(r)$ のファーストピーク付近の拡大図。XSPTH 近似を破線、XSF11 近似を実線、 PY_{NACR} を一点鎖線、モンテ・カルロ シミュレーションを中抜きで表している。

$\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:
 コントクト値 :

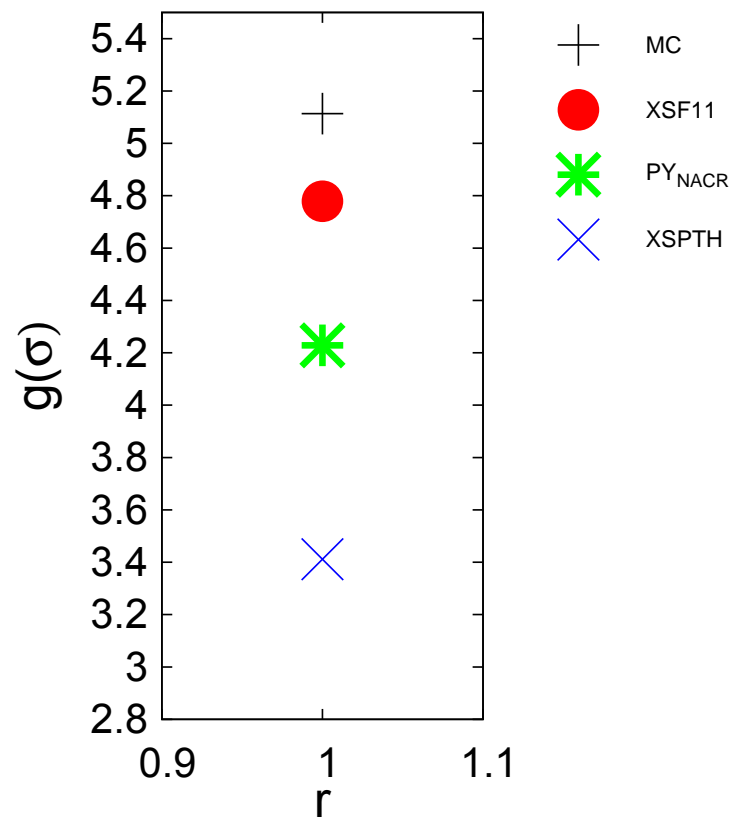


図 81: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSPTH 近似と XSF11 近似のコントクト値 $g(\sigma), (r)$ のフーリエ変換の精度を上げた場合

空間充填率 $\eta = 0.471$ での $r = 1$ での $g(r)$ の値であるコントクト値 $g(\sigma)$ を示す。ここで σ は 1 に規格化している。シンボル \times は XSPTH 近似、シンボル \bullet は XSF11 近似、シンボル $*$ は PY_{NACR} 、シンボル $+$ はモンテ・カルロ シミュレーションの $g(\sigma)$ の値である。

3.5.6 数値計算手法のチェック (PY 近似による $g(r)$ の計算)

PY 近似の $g(r)$ の概形、4 つの手法での比較

$\rho = 0.526 (\eta = 0.275)$:

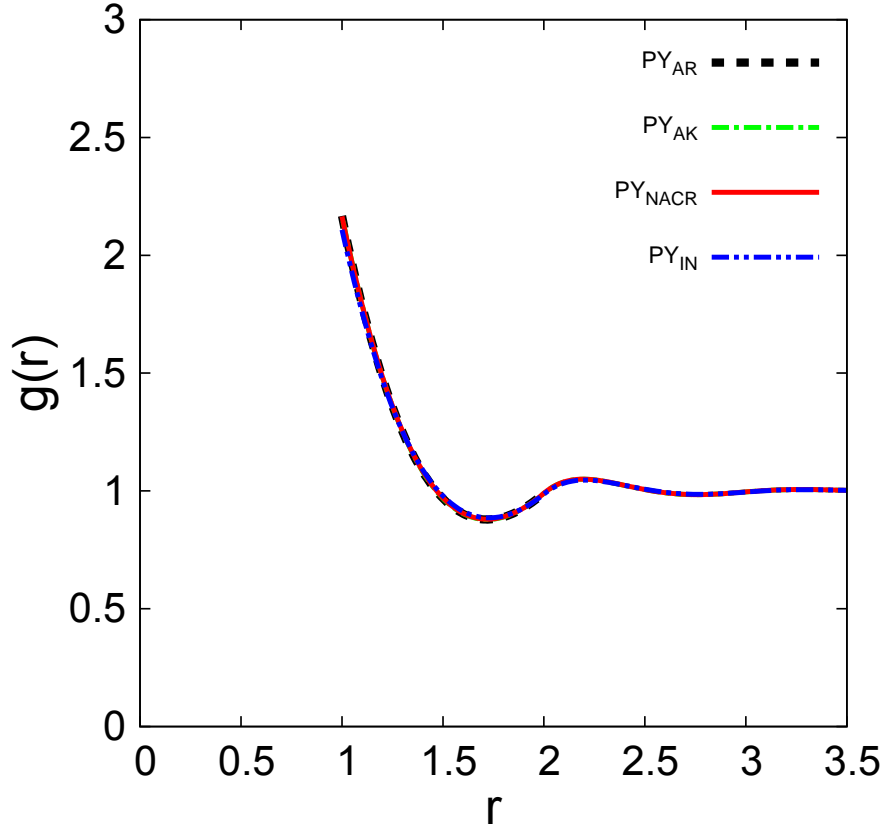


図 82: 空間充填率 0.275 での PY 近似の概形

空間充填率 0.275 での $g(r)$ 。PY 近似の $g(r)$ の解析解 (PY_{AR}) を破線、PY 近似の解析解の $\hat{h}(k)$ を元に計算した $g(r)(PY_{AK})$ を一点鎖線、PY 近似の $c(r)$ の解析解を元に 3 次元数値フーリエ変換で $\hat{c}(k)$ を求めた後 $\hat{t}(k)$ の 3 次元逆数値フーリエ変換により求めた $g(r)(PY_{NACR})$ を実線、PY 近似の 3 次元数値フーリエ変換及び逆フーリエ変換を使って固定反復法を用いた繰り返し計算 (PY_{IN}) を二点鎖線で示した。 PY_{NACR} と PY_{IN} では $c(r)$ の 3 次元数値フーリエ変換を行う際、ステップ関数の 3 次元フーリエ変換を用いて値 $c(r)$ の $r = 1$ での飛びによる計算誤差を小さくする手法を用いた。

4 つの手法での値は計算結果がほとんど同じになった。これは 3 次元数値フーリエ変換を行う PY_{NACR} の手法でも解析解をほぼ再現できたことを示す。

解析解と数値解の比較、PY 近似
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

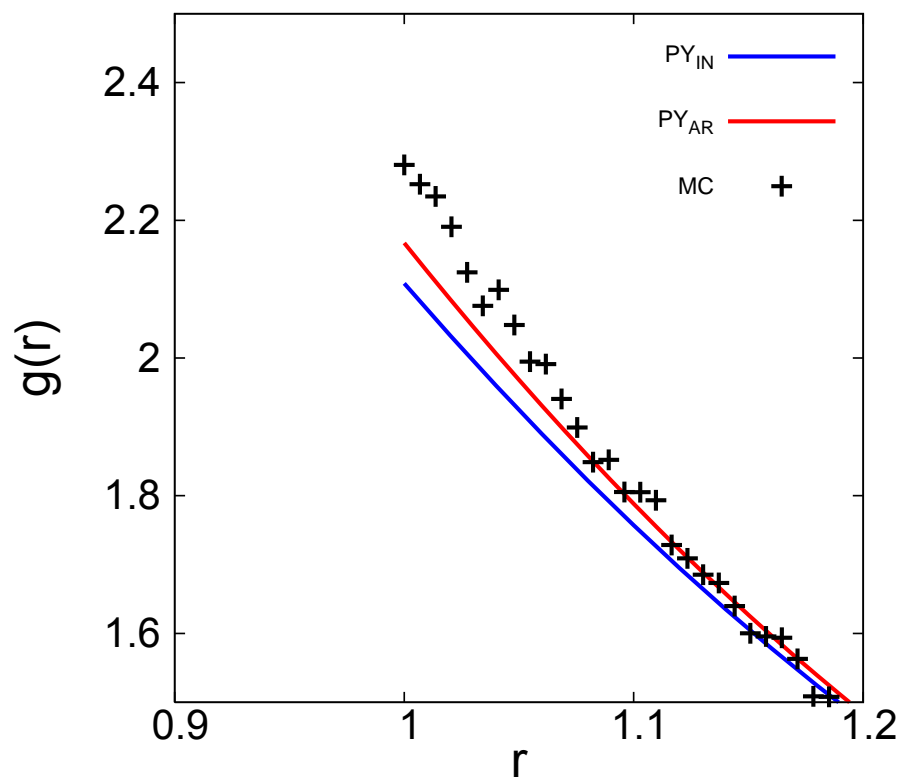


図 83: 空間充填率 0.275 での PY 近似解析解のファーストピーク付近の $g(r)$ 。

空間充填率 0.275 でのファーストピーク付近の $g(r)$ 。 PY_{IN} を青の実線、 PY_{AR} を赤の実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル + で表している。

PY 近似の $g(r)$ 、数値フーリエ変換を用いた場合の比較
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

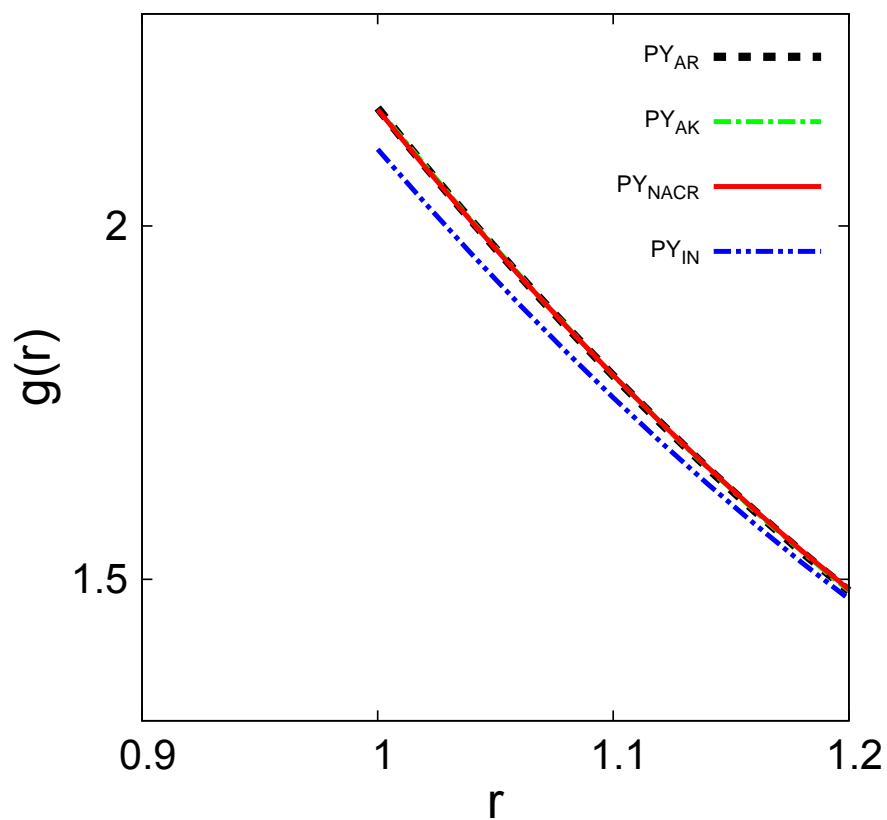


図 84: 空間充填率 0.275 での PY 近似のファーストピーク付近の $g(r)$ 。

空間充填率 0.275 でのファーストピーク付近の $g(r)$ 。 PY_{AR} を破線、 PY_{AK} を一点鎖線 PY_{NACR} を実線、 PY_{IN} を二点鎖線で表す。

PY 近似の $g(r)$ の拡大図、4 つ手法での比較
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

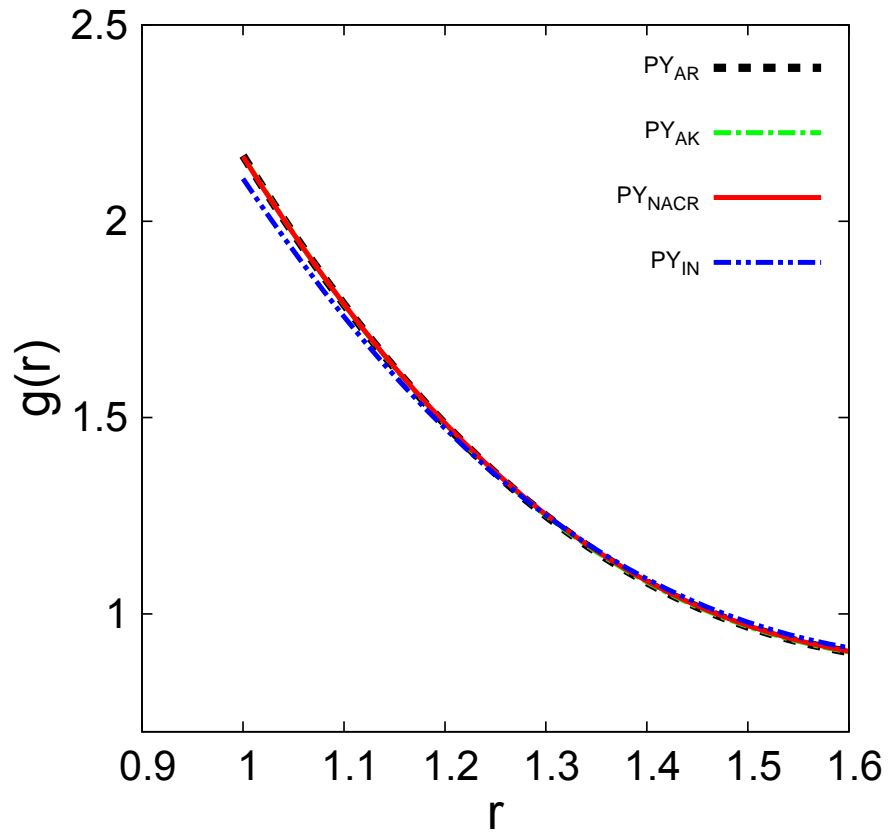


図 85: 空間充填率 0.275 での PY 近似の拡大図

空間充填率 0.275 での $g(r)$ 。PY 近似の $g(r)$ の解析解 (PY_{AR}) を破線、PY 近似の $\hat{h}(k)$ を元に計算した $g(r)(PY_{AK})$ を一点鎖線、PY 近似の $c(r)$ の解析解を元に計算した $g(r)(PY_{NACR})$ を実線、PY 近似の繰り返し計算 (PY_{IN}) を二点鎖線で示した。

PY 近似のコンタクト値、数値フーリエ変換を用いた場合の比較
 $\rho = 0.526(\eta = 0.275)$:

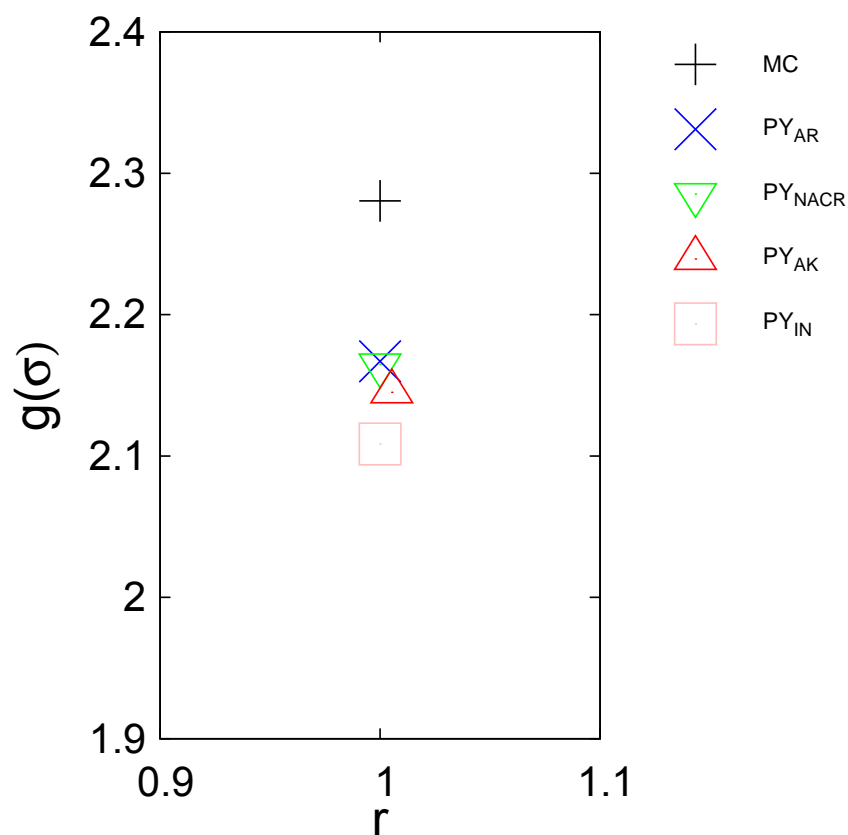


図 86: 空間充填率 0.275 での PY 近似のコンタクト値

空間充填率 0.275 でのコンタクト値。モンテ・カルロ シミュレーションを +、 PY_{AR} を X、 PY_{NACR} を ∇ 、 PY_{AK} を \triangle 、 PY_{IN} を白抜き四角で表す。

PY 近似の $g(r)$ の概形、4 つ手法での比較
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

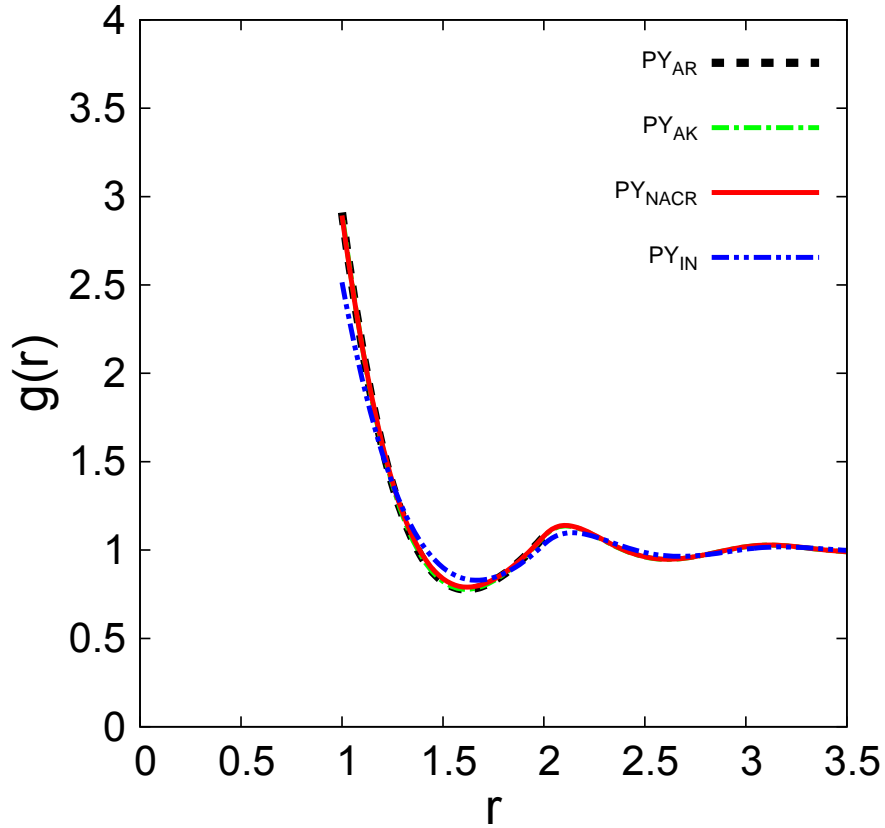


図 87: $\rho = 0.693$ 空間充填率 0.363 での PY 近似の概形

空間充填率 0.363 での $g(r)$ 。PY 近似の $g(r)$ の解析解 (PY_{AR}) を破線、PY 近似の解析解の $\hat{h}(k)$ を元に計算した $g(r)(PY_{AK})$ を一点鎖線、PY 近似の $c(r)$ の解析解を元に 3 次元数値フーリエ変換で $\hat{c}(k)$ を求めた後 $\hat{t}(k)$ の 3 次元逆数値フーリエ変換により求めた $g(r)(PY_{NACR})$ を実線、PY 近似の 3 次元数値フーリエ変換及び逆フーリエ変換を使って固定反復法を用いた繰り返し計算 (PY_{IN}) を二点鎖線で示した。 PY_{NACR} と PY_{IN} では $c(r)$ の 3 次元数値フーリエ変換を行う際、ステップ関数の 3 次元フーリエ変換を用いて値 $c(r)$ の $r = 1$ での飛びによる計算誤差を小さくする手法を用いた。

$PY_{AR}, PY_{AK}, PY_{NACR}$ の 3 つの手法での値は計算結果がほとんど同じになった。これは 3 次元数値フーリエ変換を行う PY_{NACR} の手法でも解析解をほぼ再現できたことを示す。

解析解と数値解の比較、PY 近似
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

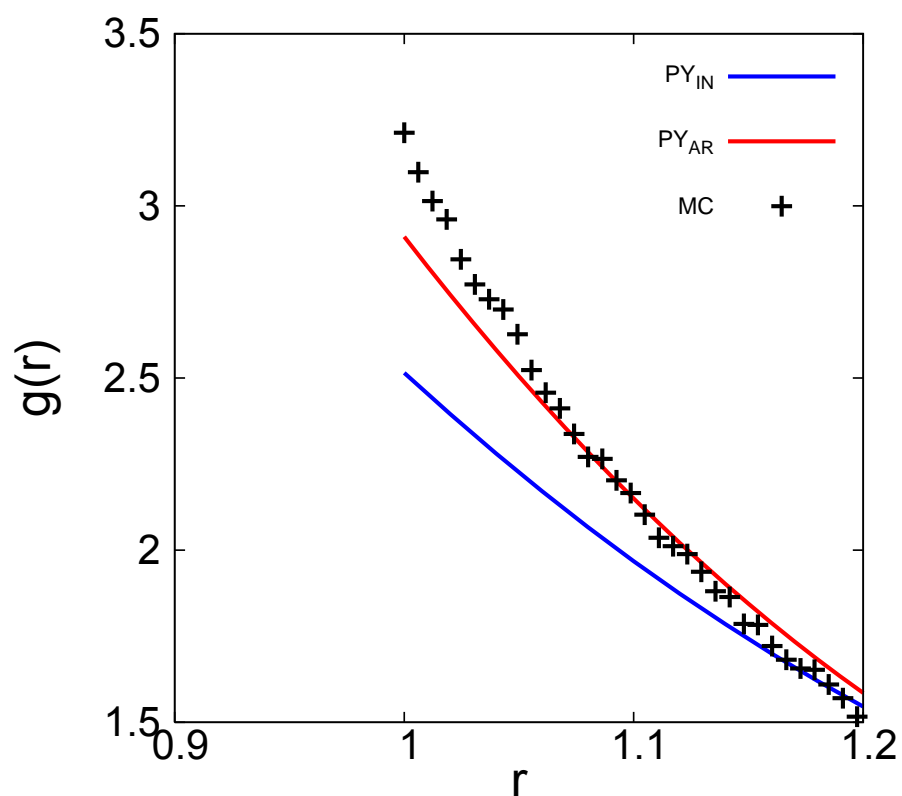


図 88: 空間充填率 0.363 での PY 近似解析解のファーストピーク付近の $g(r)$ 。

空間充填率 0.363 でのファーストピーク付近の $g(r)$ 。 PY_{IN} を青の実線、 PY_{AR} を赤の実線、モンテ・カルロ シミュレーションをシンボル + で表している。

PY 近似の $g(r)$ 、数値フーリエ変換を用いた場合の比較
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

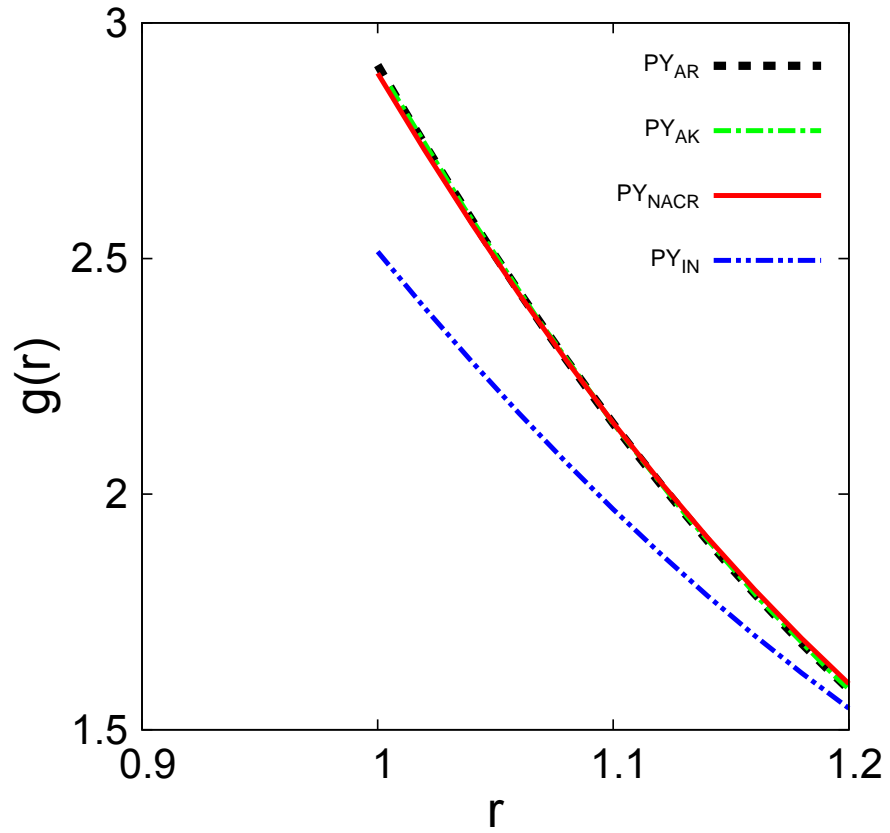


図 89: 空間充填率 0.363 での PY 近似のファーストピーク付近の $g(r)$ 。

空間充填率 0.363 でのファーストピーク付近の $g(r)$ 。 PY_{AR} を破線、 PY_{AK} を一点鎖線、 PY_{NACR} を実線、 PY_{IN} を二点鎖線で表す。

PY 近似の $g(r)$ の拡大図、4 つ手法での比較
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

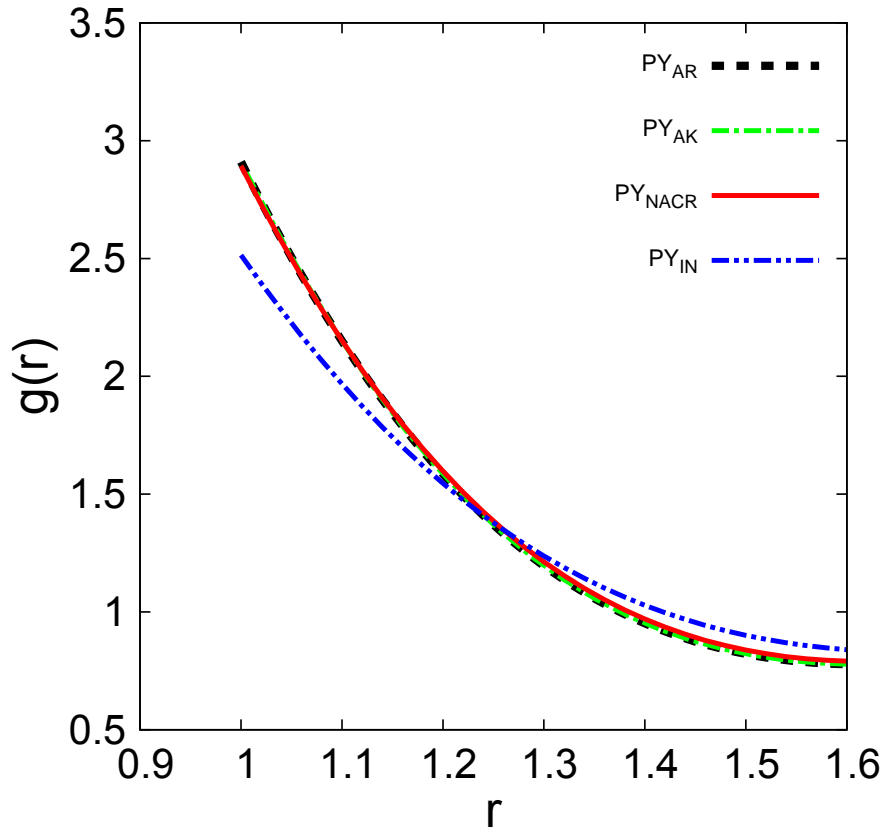


図 90: $\rho = 0.693$ 空間充填率 0.363 での PY 近似の拡大図

空間充填率 0.363 での $g(r)$ 。PY 近似の $g(r)$ の解析解 (PY_{AR}) を破線、PY 近似の $\hat{h}(k)$ を元に計算した $g(r)(PY_{AK})$ を一点鎖線、PY 近似の $c(r)$ の解析解を元に計算した $g(r)(PY_{NACR})$ を実線、PY 近似の繰り返し計算 (PY_{IN}) を二点鎖線で示した。 PY_{NACR} と PY_{IN} を計算する際、値の飛びのある $c(r)$ を数値フーリエ変換を行う際、ステップ関数を加えて値の飛びをなくして計算を行った。加えたステップ関数は数値フーリエ変換後に消す操作を行った。

$PY_{AR}, PY_{AK}, PY_{NACR}$ について概形はほぼ一致した。

PY 近似のコンタクト値、数値フーリエ変換を用いた場合の比較
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

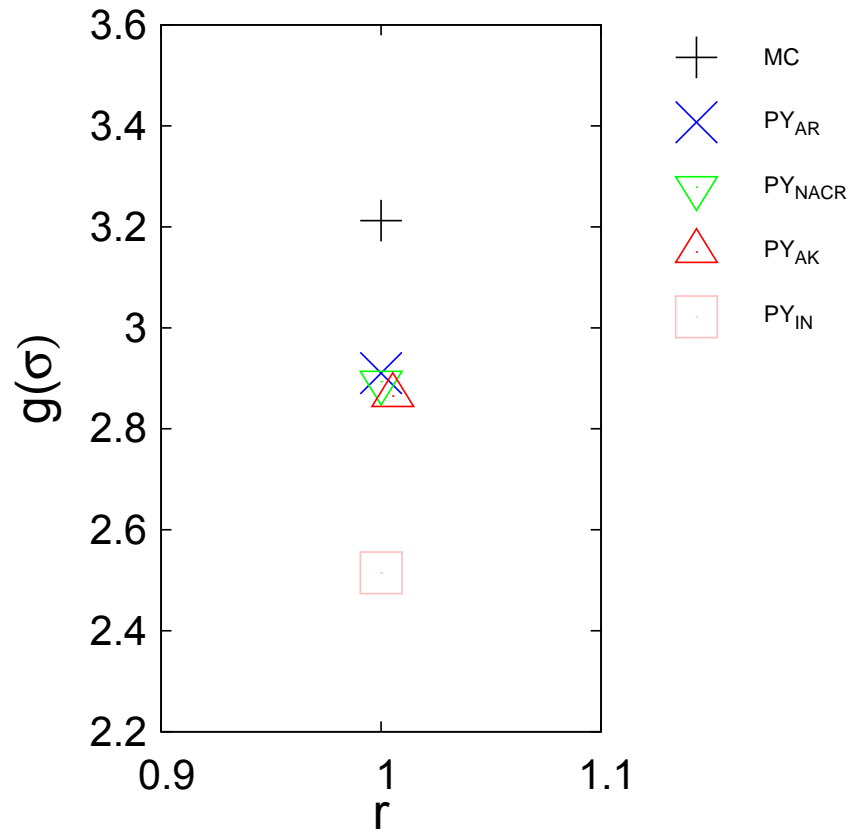


図 91: 空間充填率 0.363 での PY 近似のコンタクト値

空間充填率 0.363 でのコンタクト値。モンテ・カルロ シミュレーションを +、 PY_{AR} を X、 PY_{NACR} を ∇ 、 PY_{AK} を \triangle 、 PY_{IN} を白抜き四角で表す。

PY 近似の $g(r)$ の概形、4 つ手法での比較
 $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$:

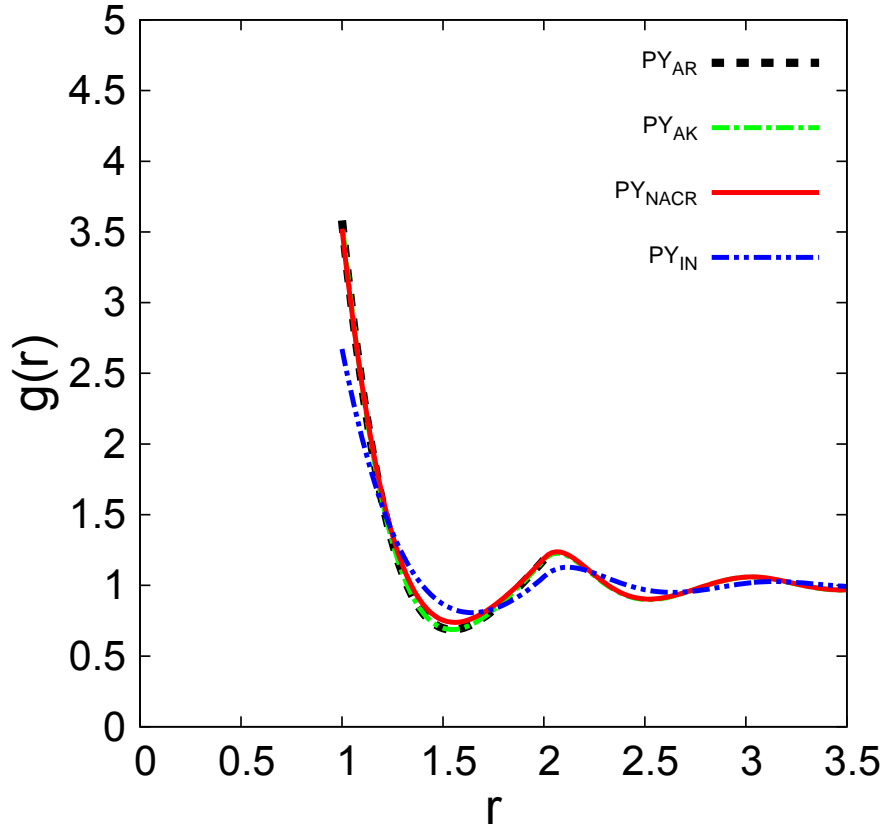


図 92: $\rho = 0.800$ 空間充填率 0.419 での PY 近似の概形

空間充填率 0.419 での $g(r)$ 。PY 近似の $g(r)$ の解析解 (PY_{AR}) を破線、PY 近似の解析解の $\hat{h}(k)$ を元に計算した $g(r)(PY_{AK})$ を一点鎖線、PY 近似の $c(r)$ の解析解を元に 3 次元数値フーリエ変換で $\hat{c}(k)$ を求めた後 $\hat{t}(k)$ の 3 次元逆数値フーリエ変換により求めた $g(r)(PY_{NACR})$ を実線、PY 近似の 3 次元数値フーリエ変換及び逆フーリエ変換を使って固定反復法を用いた繰り返し計算 (PY_{IN}) を二点鎖線で示した。 PY_{NACR} と PY_{IN} では $c(r)$ の 3 次元数値フーリエ変換を行う際、ステップ関数の 3 次元フーリエ変換を用いて値 $c(r)$ の $r = 1$ での飛びによる計算誤差を小さくする手法を用いた。

$PY_{AR}, PY_{AK}, PY_{NACR}$ の 3 つの手法での値は計算結果がほとんど同じになった。これは 3 次元数値フーリエ変換を行う PY_{NACR} の手法でも解析解をほぼ再現できたことを示す。

PY 近似の $g(r)$ の拡大図、4 つ手法での比較
 $\rho = 0.800(\eta = 0.419)$:

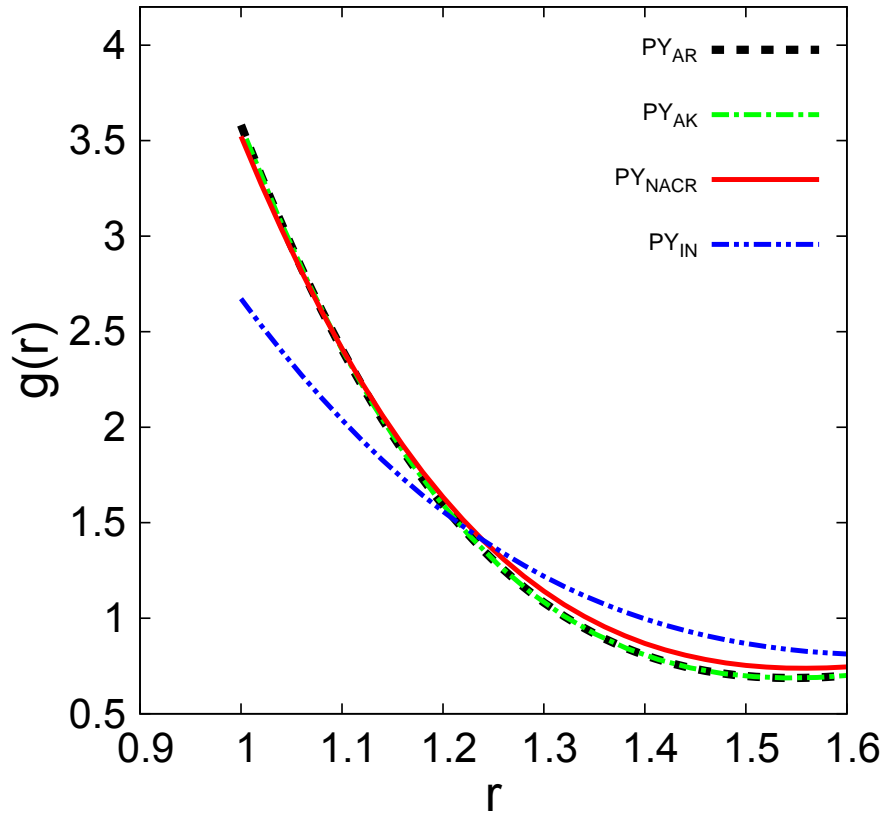


図 93: $\rho = 0.800$ 空間充填率 0.419 での PY 近似の拡大図

空間充填率 0.419 での $g(r)$ 。PY 近似の $g(r)$ の解析解 (PY_{AR}) を破線、PY 近似の解析解の $\hat{h}(k)$ を元に計算した $g(r)(PY_{AK})$ を一点鎖線、PY 近似の $c(r)$ の解析解を元に 3 次元数値フーリエ変換で $\hat{c}(k)$ を求めた後 $\hat{t}(k)$ の 3 次元逆数値フーリエ変換により求めた $g(r)(PY_{NACR})$ を実線、PY 近似の 3 次元数値フーリエ変換及び逆フーリエ変換を使って固定反復法を用いた繰り返し計算 (PY_{IN}) を二点鎖線で示した。 PY_{NACR} と PY_{IN} では $c(r)$ の 3 次元数値フーリエ変換を行う際、ステップ関数の 3 次元フーリエ変換を用いて値 $c(r)$ の $r = 1$ での飛びによる計算誤差を小さくする手法を用いた。

PY 近似の $g(r)$ の概形、4 つ手法での比較
 $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

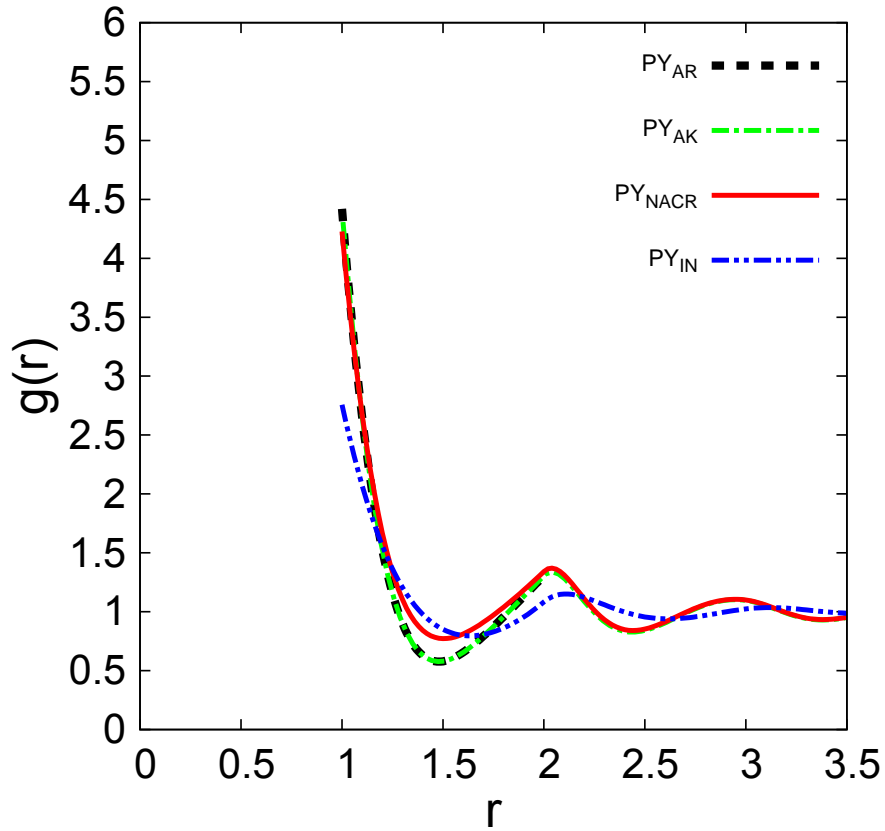


図 94: $\rho = 0.900$ 空間充填率 0.471 での PY 近似の概形

空間充填率 0.471 での $g(r)$ 。PY 近似の $g(r)$ の解析解 (PY_{AR}) を破線、PY 近似の解析解の $\hat{h}(k)$ を元に計算した $g(r)(PY_{AK})$ を一点鎖線、PY 近似の $c(r)$ の解析解を元に 3 次元数値フーリエ変換で $\hat{c}(k)$ を求めた後 $\hat{t}(k)$ の 3 次元逆数値フーリエ変換により求めた $g(r)(PY_{NACR})$ を実線、PY 近似の 3 次元数値フーリエ変換及び逆フーリエ変換を使って固定反復法を用いた繰り返し計算 (PY_{IN}) を二点鎖線で示した。 PY_{NACR} と PY_{IN} では $c(r)$ の 3 次元数値フーリエ変換を行う際、ステップ関数の 3 次元フーリエ変換を用いて値 $c(r)$ の $r = 1$ での飛びによる計算誤差を小さくする手法を用いた。

PY_{AR}, PY_{AK} , について概形はほぼ一致した。OZ 方程式とフーリエ変換の扱いについて、XSPTH 近似と同様の計算手法である PY_{NACR} はファーストミニマム ($r = 1.5$) 付近で PY_{AR} の値よりも高い値を持つ。この数密度では 3 次元数値フーリエ変換が、ステップ関数を用いた手法を使っても計算誤差が生じていることがわかる。

$$\begin{aligned}\hat{t}(k) &= \frac{\hat{c}(k)^2}{1 - \rho \hat{c}(k)} \\ &= \rho \hat{c}(k)^2 + \rho^2 \hat{c}(k)^3 + \rho^3 \hat{c}(k)^4 + \dots\end{aligned}$$

であることからわかるように、 ρ の値が大きくなると $\hat{c}(k)$ の計算結果が $\hat{t}(k)$ に強く影響すると推測される。

PY 近似の $g(r)$ の拡大図、4 つ手法での比較
 $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

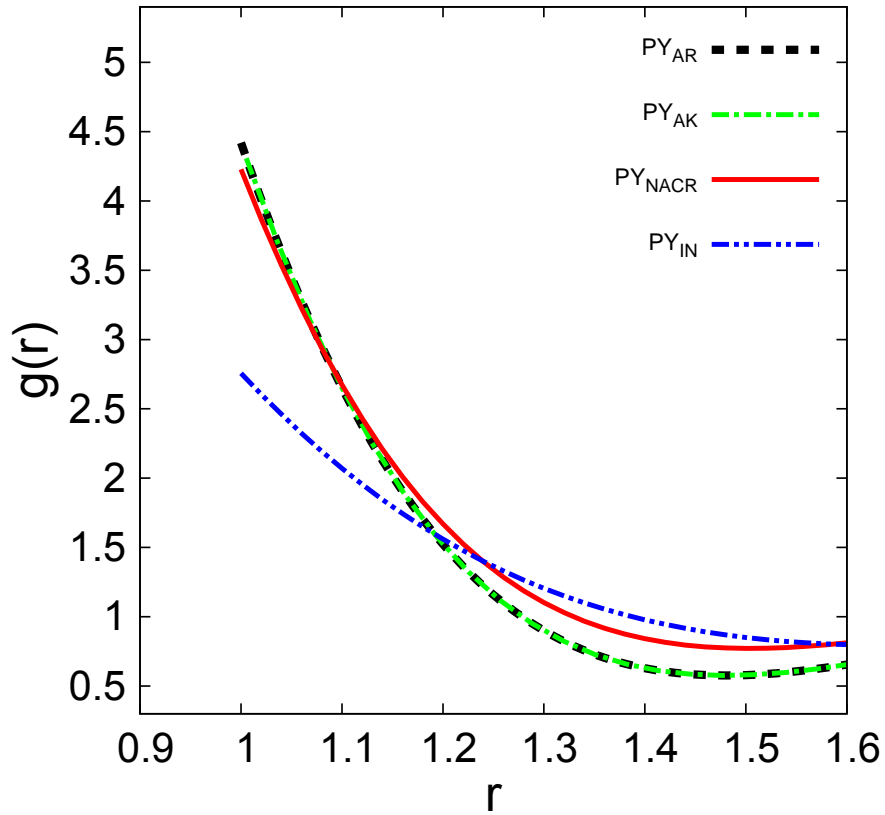


図 95: $\rho = 0.900$ 空間充填率 0.471 での PY 近似の拡大図

空間充填率 0.471 での $g(r)$ 。PY 近似の $g(r)$ の解析解 (PY_{AR}) を破線、PY 近似の解析解の $\hat{h}(k)$ を元に計算した $g(r)(PY_{AK})$ を一点鎖線、PY 近似の $c(r)$ の解析解を元に 3 次元数値フーリエ変換で $\hat{c}(k)$ を求めた後 $\hat{t}(k)$ の 3 次元逆数値フーリエ変換により求めた $g(r)(PY_{NACR})$ を実線、PY 近似の 3 次元数値フーリエ変換及び逆フーリエ変換を使って固定反復法を用いた繰り返し計算 (PY_{IN}) を二点鎖線で示した。 PY_{NACR} と PY_{IN} では $c(r)$ の 3 次元数値フーリエ変換を行う際、ステップ関数の 3 次元フーリエ変換を用いて値 $c(r)$ の $r = 1$ での飛びによる計算誤差を小さくする手法を用いた。

PY_{AR}, PY_{AK} , について概形はほぼ一致した。OZ 方程式とフーリエ変換の扱いについて、XSPTH 近似と同様の計算手法である PY_{NACR} はファーストミニマム ($r = 1.5$) 付近で PY_{AR} の値よりも高い値を持つ。この数密度では 3 次元数値フーリエ変換が、ステップ関数を用いた手法を使っても計算誤差が生じていることがわかる。

直接相関関数のフーリエ変換の r の刻み幅を小さくした場合の PY 近似の $g(r)$ の概形、4 つ手法での比較

$\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

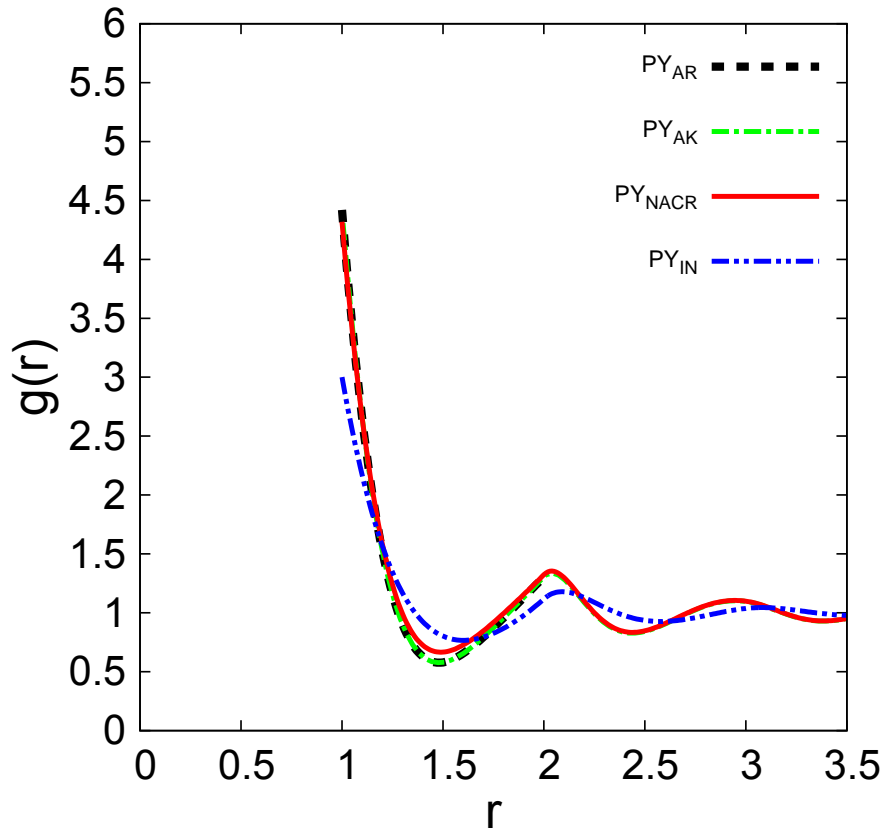


図 96: $\rho = 0.900$ 空間充填率 0.471 での PY 近似の概形

空間充填率 0.471 での $g(r)$ 。PY 近似の $g(r)$ の解析解 (PY_{AR}) を破線、PY 近似の解析解の $\hat{h}(k)$ を元に計算した $g(r)(PY_{AK})$ を一点鎖線、PY 近似の $c(r)$ の解析解を元に 3 次元数値フーリエ変換で $\hat{c}(k)$ を求めた後 $\hat{t}(k)$ の 3 次元逆数値フーリエ変換により求めた $g(r)(PY_{NACR})$ を実線、PY 近似の 3 次元数値フーリエ変換及び逆フーリエ変換を使って固定反復法を用いた繰り返し計算 (PY_{IN}) を二点鎖線で示した。この計算条件のみ直接相関関数のフーリエ変換の r の刻み幅を 0.01 として計算した。 PY_{NACR} と PY_{IN} では $c(r)$ の 3 次元数値フーリエ変換を行う際、ステップ関数の 3 次元フーリエ変換を用いて値 $c(r)$ の $r = 1$ での飛びによる計算誤差を小さくする手法を用いた。

$PY_{AR}, PY_{AK}, PY_{NACR}$ について概形はほぼ一致した。刻み幅 0.01 で計算した PY_{NACR} は刻み幅 0.02 での計算条件と比べて $g(r)$ の概形が PY_{AR} に近づいた。

直接相関関数のフーリエ変換の r の刻み幅を小さくした場合の PY 近似の $g(r)$ の拡大図、4 つ手法での比較

$\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

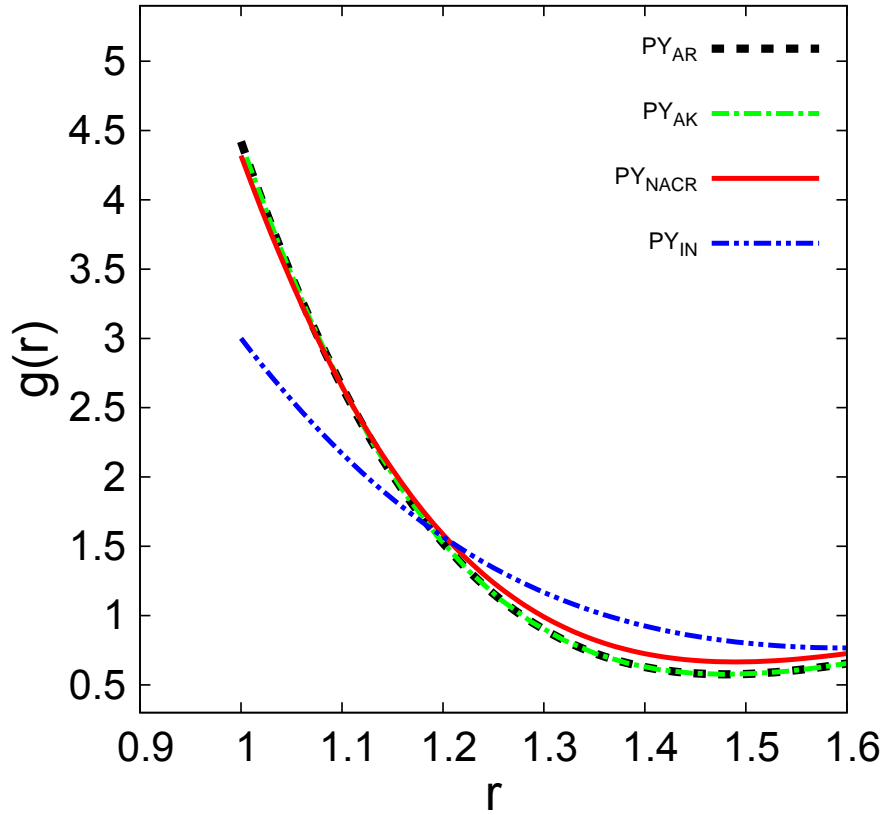


図 97: $\rho = 0.900$ 空間充填率 0.471 での PY 近似の拡大図

空間充填率 0.471 での $g(r)$ 。PY 近似の $g(r)$ の解析解 (PY_{AR}) を破線、PY 近似の解析解の $\hat{h}(k)$ を元に計算した $g(r)(PY_{AK})$ を一点鎖線、PY 近似の $c(r)$ の解析解を元に 3 次元数値フーリエ変換で $\hat{c}(k)$ を求めた後 $\hat{t}(k)$ の 3 次元逆数値フーリエ変換により求めた $g(r)(PY_{NACR})$ を実線、PY 近似の 3 次元数値フーリエ変換及び逆フーリエ変換を使って固定反復法を用いた繰り返し計算 (PY_{IN}) を二点鎖線で示した。 PY_{NACR} と PY_{IN} では $c(r)$ の 3 次元数値フーリエ変換を行う際、ステップ関数の 3 次元フーリエ変換を用いて値 $c(r)$ の $r = 1$ での飛びによる計算誤差を小さくする手法を用いた。

$PY_{AR}, PY_{AK}, PY_{NACR}$ について概形はほぼ一致した。

刻み幅 0.01 で計算した PY_{NACR} は刻み幅 0.02 での計算条件と比べて $g(r)$ の概形が PY_{AR} に近づいた。

PY 近似での固定反復法の数値解の収束条件による違い
 $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$:

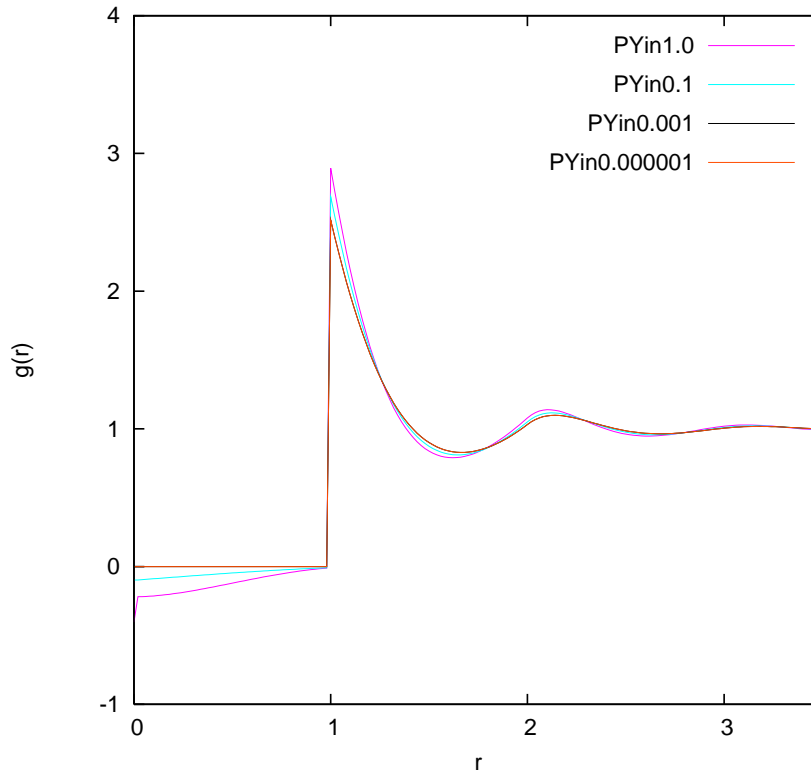


図 98: $\rho = 0.693(\eta = 0.363)$ での PYin の $g(r)$ 、繰り返し制限での比較

横軸は σ を 1 として規格化した動径 r の値を示す。PYin1.0 は入力 of 直接相関関数と出力の直接相関関数の差が絶対値として 1.0 未満まで繰り返し計算を行い、PYin0.1 は差が 0.1 未満まで、PYin0.001 は差が 0.001 未満まで、PYin0.000001 は差が 0.000001 未満まで繰り返し計算を行った。なお 4 つの手法は全て数値フーリエ変換前の $c(r)$ では範囲 $0 < r < 200$ で刻み幅 0.02 とし、数値フーリエ変換後の $\hat{c}(k)$ では範囲 $0 < k < 314$ で刻み幅 0.031416 として計算した。

$r > \sigma$ の範囲では繰り返し計算を行う回数が少ないほど解析解に近いことがわかる。収束条件を厳しくするほどコンタクト値は PY_{nacr} から外れる傾向にある。 $0 < r < \sigma$ の範囲では収束条件を厳しくするほど $g(r) = 0$ に近づく傾向にある。

直接相関関数のフーリエ変換の r の刻み幅を小さくした場合の XSF11 近似の $g(r)$
 $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

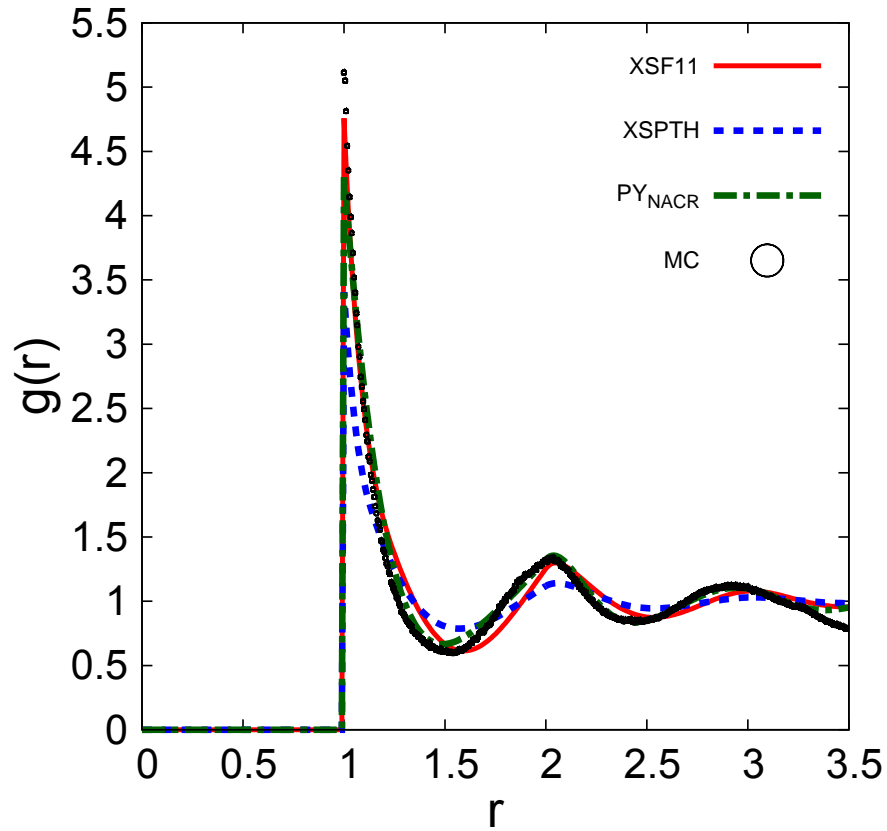


図 99: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSF11 近似の $g(r)$

横軸は σ を 1 として規格化した動径 r の値を示す。赤の実線が XSF11 近似、青の破線が XSPTH 近似、緑の一点鎖線が PY_{NACR} 、そして黒のシンボル が計算機実験値の $g(r)$ である。XSF11 近似、XSPTH 近似、そして PY_{NACR} は数値フーリエ変換前の $c(r)$ で刻み幅 0.01 として計算した。

直接相関関数のフーリエ変換の r の刻み幅を小さくした場合の XSF11 近似の $g(r)$ のコンタクト値

$\rho = 0.900(\eta = 0.471)$:

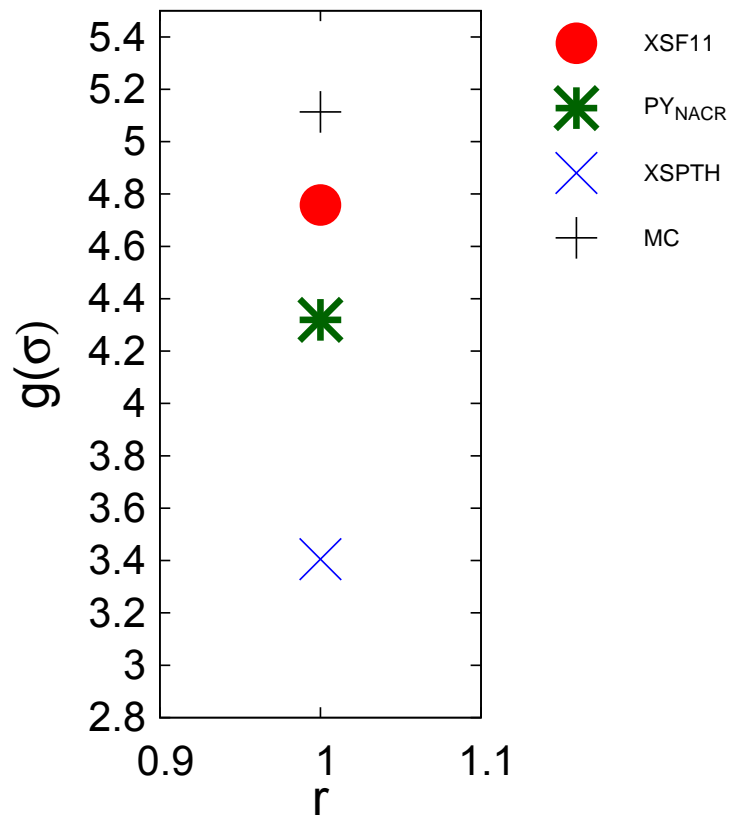


図 100: $\rho = 0.900(\eta = 0.471)$ での XSF11 近似の $g(r)$ のコンタクト値

赤のシンボル が XSF11 近似、緑のシンボル*が PY_{NACR} 、青のシンボ X が XSPTH 近似、そして黒のシンボル + が計算機実験値によるコンタクト値である。XSF11 近似、XSPTH 近似、そして PY_{NACR} は数値フーリエ変換前の $c(r)$ で刻み幅 0.01 として計算した。

3.6 計算速度の比較

	$XSPTH$	$XSFI1$	PY_{IN}
	我々が提案する手法 (繰り返し計算を必要としない)		既存の積分方程式理論 (繰り返し計算)
実時間	0.037s	0.030s	3.340s

表 2: $XSPTH$ 近似と $XSFI1$ 近似と PY_{IN} の計算時間の比較

我々が提案する手法の計算時間は、既存の手法での繰り返し計算の計算時間に対し約 100 分の 1 であった。

空間充填率 $\eta = 0.363$ 、直接相関関数のフーリエ変換の r の刻み幅が 0.02、入力点の総数 10000 として計算した。計算時間の測定には linux の標準的なコマンドである "time" を利用した。

4 考察

まとめ

本研究の手法の優位な点は $c(r)$ の解析的な式を提案していることである。この $c(r)$ は溶媒和自由エネルギーの相対値 $w(r)$ の解析的な式での表現と動径分布関数 $g(r)$ の関係を与えている。一般的に OZ 方程式を数値的に計算するためには、クロージャの使用と OZ 方程式を数値的に解くための繰り返し計算が広く使用されている。しかし、本研究はこの繰り返し計算を使わない方法を探った。

重要な点の1番目は、直接相関関数 $c(r)$ の解析的表現を提案したことである。ここでは剛体球液体での溶媒和の表現を元とした重なり合った2つの球形の cavity の溶媒和自由エネルギーの解析的な式 (XSPT-O) を得る為に XSPT を用いた。溶媒和自由エネルギーの解析的な式の幾何学基本量での意味は明白である。よって本研究は幾何学基本量を用いる FMT [62] の汎関数から、 C_2 項の $C_{2,\text{XSPT-O}}$ と同じ次元 (長さの2乗) の量であるにも関わらず XSPT とは異なる幾何学量を使っている項 $c_{2,\text{XSPT-F}}$ 、を借りることで別の解析表現が得られる (XSPT-F)。これら2つの解析式表現を同じ重みで加えた $C_{2,\text{XSF11}}$ を C_2 項に用いることで新たな解析式 (入佐によって提案された) を用いる。これらの $w(r)$ の解析表現を使って $c(r)$ の解析表現を XSF11 近似として提案した。

重要な点の2番目は、動径分布関数 $g(r)$ の結果を XSPTH または XSF11 近似とモンテ・カルロシミュレーションの結果を比較した結果 $g(r)$ の概形の定量的な一致だけでなく、コンタクト値に関しては、PY 近似で同様の手法計算し用いた場合および PY 近似での解析解の結果よりも、今回の XSF11 近似の方がシミュレーション結果に近い値をとった。

重要な点の3番目は本研究で提案した直接相関関数 ($c(r)$) はと複合近似である点において KH 近似とアプローチが似ていることがあげられる。KH 近似は 3D-RISM 計算 [71–73] において $c(r)$ と溶媒和自由エネルギー差 ($w(r)$) の関係式に使われる。本研究の $c(r)$ の式は $0 < r < r'$ の範囲で HNC 近似型の関係式を使う。ここで $w(r)$ の値は正の値である。そして $r > r'$ の範囲では PY 近似型の関係式を使う。ここで $w(r)$ の値は $r = r'$ から遠くない範囲では負の値になっている。これに対し、KH 近似は $w(r)$ の符号に対して HNC と PY の関係式を切り替える。 $w(r)$ が正および負の場合は、それぞれ、PY 近似および HNC 近似となる。つまり、本研究での XSPTH 近似および XSF11 近似と逆の対応関係になっている。また、KH 近似はクロージャであり、OZ 方程式を数値的に解くために繰り返し計算を行うが、 $c(r)$ の解析式は得ることができない。本研究の結果は、なぜ KH クロージャが斥力相互作用が重要な系 (例えば部分モル体積の計算 [74]) で成功するかに対する疑問解決の方法の一つを与えたと言える。つまり、剛体球系においては、HNC 近似を $r = 1$ 付近の直接相関関数に対して使用することは、さほど問題にはならないことがわかる (それどころか PY 近似では得られない正の値を $r = \sigma$ 付近で得ることができる)。現時点では推測の域であるが、XSF11 近似においては直接相関関数に対する HNC 近似 (ブリッジファンクションの無視) により first peak が全体として高くなる効果を、その効果を打ち消す形で $r > r'$ 、つまり遠方における、直接相関関数への PY 近似の使用が OZ 方程式を通して $g(r)$ に影響していると思われる。同じ複合近似である KH 近似においては、HNC 近似および PY 近似が同様に相補的に作用しているが XSF11 近似とは逆に作用していると思われる。ただし、ここで注目すべきは後に述べるように、PY 近似では $c(r) = -y(r)$, ($r < \sigma$) が本質的なのではなく、純粋に数学として $c(r) = 0$, ($r > \sigma$) の条件のみで解析解が得られてしまうことである。つまり、短距離斥力が支配する系では $c(r)$

が急速にゼロに近づくことを、積極的に $r > \sigma$ の領域において使用していることが重要である。

本研究の手法の優位性のうち XSPTH 近似と XSF11 近似のコンタクト値の再現性に注目すると、摂動法 [75] により直接引力を取り入れる方法への応用に適していることがわかる。本研究の直接相関関数を用いた手法は水和自由エネルギーでの疎水水和の寄与の見積りに応用が期待される [76, 77]。それは蛋白質の会合のメカニズムの理解の鍵となると思われる。

今回試みた XSF11 近似の有用性

XSF11 近似は今回試みた複数の新たな近似法の中で計算機実験値 (MC) での値と最もよく一致した手法である。現時点で本研究が行える最も精度の良い方法でフーリエ変換を用いた場合の $g(r)$ コンタクト値で計算機実験値と比較した場合、計算した 4 つの空間充填率のうち 0.275, 0.363, 0.419 の空間充填率では 4 % 以内の一致が得られ、空間充填率 0.471 の場合は約 7 % のずれがあった。一方、XSPT 近似の場合での計算機実験値とのコンタクト値の比較では、空間充填率 0.275 の場合は約 7 % のずれ、空間充填率 0.363 の場合は約 19 % のずれ、空間充填率 0.419 の場合は約 23 % のずれ、空間充填率 0.471 の場合は約 49 % のずれとなった。XSF11 近似、XSPTH 近似共に計算機実験値に比べコンタクト値が低くなっているが、XSF11 近似は、計算機実験値の動径分布関数 $g(r)$ を、空間充填率 0.275 (数密度 0.526) から 0.419 (数密度 0.8) まで定量的に再現することができた。剛体球モデルの元になった系の圧力や浸透圧を決めるコンタクト値は、常に PY 近似よりも計算機実験の値に近かった。空間充填率 0.471 (数密度 0.9) での結果は、同一条件で数値フーリエ変換を行った PY 近似の結果と、計算機実験とのずれが同程度だった。

XSPTH 近似での $c(r)$ 解析的表現

今回提案した新たな近似法 XSPTH 近似においてこれまで広く使われている既存の近似法や他の考えられる近似法との比較において注目した点は次の通りである。特に動径が剛体球の直径 σ よりも小さな場合 ($r < \sigma$)、それよりも大きい直接相関関数 $c(r)$ がまだゼロに収束していないと推測される範囲 ($\sigma < r < r'$)、そして直接相関関数 $c(r)$ が十分ゼロに収束していると思われる r が大きい範囲 ($r > r'$) である。本研究が提案する XSPTH 近似では、溶媒和自由エネルギーに直接関係する $\ln y(r)$ を XSPT で表現している。ここに密度汎関数理論 [78] の 1 つである FMT [62] での表現も入れ替えて用いることが可能であるため、今回はそれについても XSF11 近似として計算し比較した。これら 2 つの溶媒和自由エネルギーを解析的に表現できる理論、XSPT と FMT、においてはたった 1 つの項 (C2 項) を除いて全く同じ表式を与える。その 1 つの項が違いを見せるのが動径が直径よりも大きく剛体球同士が離れた状態だが排除領域としてはつながっている範囲 ($\sigma < r < r'$) に相当する。後で述べるが、この領域が直接相関関数がゼロ以外の値をとるとして研究対象となっている領域であり、さらに bridge function $b(r)$ がどのような値をとるかが、剛体球液体の理論だけでなく、広く剛体ポテンシャルをもつ粒子の会合状態の安定性を積分方程式理論で議論する際に注目される [79, 80]。一方で、数密度が小さな領域では積分方程式理論といえども実在気体の理論と整合性がなくてはならない。この観点から、御手洗らの修論により、XSPT と FMT をある適当な割合で線形和した関数が数密度が小さな領域での正しい動径分布関数を与えるのではないかということが示唆されている。そのため、今回そのような線形和を用いた近似法である XSF11 近似についても計算し比較した。

競合する他の類似手法との比較

Ying Tang らは PY 近似の改良を目的として、ある仮定の下に剛体球での動径分布関数の解析解を見つけ出した [81]。これは引力項のある MSA モデルをあえて斥力のみの剛体球系に応用し、実質的には $c(r)$ を $r > \sigma$ の一部で正の値にするところにより、本質的には PY 解析解と同じルートで導出を行っている。しかし、ラプラス変換を用いて $h(r)$ を導出している為、逆変換で数値を得ることが難しいという問題がある。一方、XSPTH では $h(r)$ を求めるためにフーリエ変換を利用するため、逆変換を数値で得るのが簡単である。また、Ying Tang らの方法では $c(r)$ の関数形を求める際カーナハン・スターリングの状態方程式 (経験式) から天下りによって決めている。それに比べ XSPTH 近似では XSPT から $c(r)$ を決めている為、物理的根拠が明快である。

これとは別に行われた Stilinger らの ESPT [47,82] では、本研究の XSPTH 近似と $g(r)$ を求める手順がよく似ている。ESPT が SPT を用いて溶媒和を決めることにに対し、XSPTH 近似では XSPT から求める。しかし、XSPTH 近似は $h(r)$ を求める際に OZ 方程式による積分方程式理論を利用することに対して、ESPT では溶媒和自由エネルギーを求める際に OZ 方程式でない独自の積分方程式を利用する。この為 ESPT は $c(r)$ に言及していない。XSPTH 近似は OZ 方程式を用いているので積分方程式を解くことで広く用いられている OZ 方程式の応用や改善策の使用を用いることが可能である。しかし、ESPT は幾何学や剛体ポテンシャルの特徴を独自の積分方程式理論の条件として用いている為、これ以上の発展 (引力項の導入や溶質形状の複雑化) が望めないと思われる。

フーリエ変換の精度

今回本研究の手法では直接相関関数を数値的にフーリエ変換する。直接相関関数は $r = \sigma$ で値に飛びがある不連続な関数である。数値フーリエ変換では値に飛びのある関数は誤差がでやすい。ここで解析解が得られている PY 近似において 4 種類の計算方法を比較を行い、直接相関関数 $c(r)$ の $r = \sigma$ での値のとびをステップ関数を用いて解析的に処理することで、数値フーリエ変換の精度向上を試みた。 PY_{NACR} では空間充填率 0.419 (数密度 0.8) まで、数値フーリエ変換を用いない方法とほぼ同じ値を再現できた。空間充填率 0.471 (数密度 0.9) での結果では、first minimum に大きな計算誤差が現れた。原因は 2 つ考えられる。一つの推測としては、 $t(k)$ は $c(k)$ の無限等比級数 (公比は $\rho \hat{c}(k)$) の和になっているため、数密度が大きな場合は $\hat{c}(k)$ におけるわずかな数値フーリエ変換の誤差が大きく影響する可能性がある。剛体球系の積分方程式理論で繰り返し計算を使った場合、数値フーリエ変換の誤差が積算され、正しい関数とは大きく異なる関数の概形になった。ただし、レナードジョーンズポテンシャルなど、 $u(r)$ が連続関数の場合は、誤差の影響は全く別になる可能性が高い。もう一つの原因はフーリエ変換時の実空間 (r) での刻み幅の影響である。追加計算として、刻み幅を小さくしたところ、PY 近似では数値解が解析解に近づいた。更に $\eta = 0.471$ の場合に再計算を行ったところ、やはり PY 近似での数値解が first minimumu 付近で解析解に近づいた。しかし、重要なコンタクト値はほとんど変化しなかった。つまり、圧力を初めとした物理量にとって重要なコンタクト値付近の値では PY 近似よりも XSF11 の方が秀れていた。

溶媒和自由エネルギーでの PV_{core} 項の取扱い

2 つの剛体球を溶質と考えた際に剛体球同士が接してはいないが排除領域としてはつな

がっているダンベル型の溶質を想定した場合、オリジナルの scaled particle theory ではこのような領域は扱えない。本研究の研究室ではこの配置を扱うために PV_{core} 項と呼ばれる scaled particle theory 内で r の三乗に関係する項を排除領域内の体積すなわち排除体積の 3 回微分を用いることによって計算可能にしてきた。一方、fundamental measure theory では滑らかな凸体として棒状粒子を考察することによりこのような配置での溶媒和自由エネルギーの表式を得ている。ただしこれまでこのようなくびれのある排除領域の形状をもつ粒子についての溶媒和自由エネルギーは議論されてはこなかった。一方本研究が開発した拡張 scaled particle theory での PV 項を再解釈することによってくびれのある排除領域に適用可能にした。溶媒和自由エネルギーに XSPT を用いた場合は PV 項を取り入れた方法がよい結果を与えた。

XSPT-O と XSPT-F の関係

XSF11 近似は XSPT による $\beta w(r)$ と、XSPT の表式を用いて Fundamental Measure Theory(FMT) を表現した XSPT-F による $\beta w(r)$ 、2 つの平均を基に $g(r)$ の計算を行う。XSF11 近似を用いて計算した $g(r)$ は計算機実験値と非常に近い値をとった。液体状態ではなく気体状態に近い空間充填率では、既に東大の木原等が 1960 年代に非球系形式の 3 次のビリアル係数を考察した場合、今回用いた XSPT で導出される球形粒子の 4 次のビリアル係数の表現と、FMT で導出される球形粒子の 4 次のビリアル係数の表現が、それぞれ、厳密な結果を予想した場合の最大値と最小値を与える式であることが既に議論されている [66, 83]。実際にその間に厳密な解があることも数値計算によって木原等は検証している。今回本研究が得た結果から XSPT と FMT における関係が液体状態のような高い空間重点率でも成り立つことが推測できる。

PY 近似と XSF11 近似の直接相関関数

PY 近似の直接相関関数 $c_{PY}(r)$ は近似を用いている為、厳密には正しい関数ではない。しかし PY 近似の全相関関数 $h_{PY}(r)$ は計算機実験値の再現度が高いことから大まかには正しいとみなせる。ここでは PY 近似は空洞関数 $y(r)$ の値を 1 に近いという条件の基 $\ln y$ を y でマクローリン展開する。ここでマクローリン展開は 1 次の項までしか使用しないとどうなるかを考察する。クロージャで使われる厳密な式は次の式である。

$$\ln y(r) = h(r) - c(r) + b(r) \quad (4.1)$$

この式の左辺を 1 次の項でマクローリン展開を行うと次の式で書き表すことができる。

$$y(r) - 1 \simeq h(r) - c(r) + b(r) \quad (4.2)$$

ここで剛体球系で $r < \sigma$ のときは

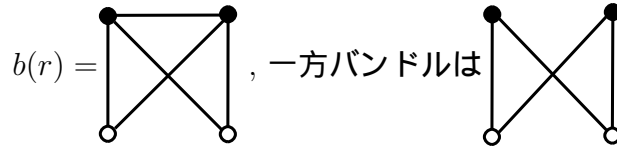
$$y(r) - 1 \simeq -1 - c(r) + b(r) \quad (4.3)$$

となる。PY 近似では歴史的にまた広く行われている PY 近似の定義より、 $b(r)$ を 0 とすると ($b(r) = 0$ としないことにより、 $y(r) = -c(r)$ を用いずに PY 近似の解析解の解釈を行う研究も複数存在する)

$y_{PY}(r) - 1 \simeq -1 - c_{PY}(r)$ より $y_{PY}(r) \simeq -c_{PY}(r)$ となる。

PY 近似をグラフで表すと $y_{PY}(r)$ を $-c_{PY}(r)$ と評価することはグラフ展開で、ブリッジ

ファンクションを抜き、さらに入ってはいけなバンドルを入れることに相当する。例えば ρ の 2 次のグラフでは次のようになる。



なお、グラフ表現の定義は文献「Theory of Simple Liquids」[2] に従った。

ここで Stell は PY 近似は抜けているブリッジファンクションをバンドルで近似しているのではないかと考えた [84]。ここで 2 つの矛盾が生じる。まず一つ目に、すべての領域において $y_{PY} \simeq 1$ ではないのに、空洞関数 $y(r)$ の値を 1 に近いとしてマクローリン展開したことである。本来、 $r < \sigma$ の範囲では y は 1 よりも大きい値を持つため矛盾が生じる。二つめに Stell のブリッジファンクションの考察では本来 $r > \sigma$ の範囲では使えない。つまり $c_{PY}(r) = 0$ しか出てこない。ここで $c(r) = 0$ の導出は $r > \sigma, b(r) = 0$ の条件で下記のように書き表すべきである。

$$y_{PY}(r) - 1 \simeq y_{PY}(r) - 1 - c_{PY}(r) \quad (4.4)$$

$$c_{PY}(r) = 0 \quad (4.5)$$

PY 近似では空洞関数 $y(r)$ が 1 のときは、 $c(r) = 0$ であり、かつ $b(r) = 0$ である。

一方、 $y(r) = 1$ のときに厳密に正しい式として、直接相関関数とブリッジファンクションは下記の関係を持つ。

$$\ln y(r) = h(r) - c(r) + b(r) \quad (4.6)$$

$$\ln y(r) = y(r) - 1 - c(r) + b(r) \quad (4.7)$$

$$c(r) = b(r) \quad (4.8)$$

つまり $y(r) = 1$ のとき $c(r) = b(r)$ になる。

次に XSF11 近似を用いた場合の直接相関関とブリッジファンクションの関係について考える。XSPT-O と XSPT-F から導出された空洞関数 $y_{XSPT-SF11}(r)$ が正しいと仮定すると、直接相関関数は動径が r' となる値を境にして下記のように書き表せる。

$$c_{XSF11}(r) = c(r) - b(r) \quad (r < r') \quad (4.9)$$

$$c_{XSF11}(r) = 0 \quad (r > r') \quad (4.10)$$

ここで、 $y_{XSPT-SF11}(r)$ が正しいと仮定すると、 $r < r'$ の範囲では今回本研究が用いた $c_{XSF11}(r)$ はブリッジ関数 $b(r)$ を引いた値を持つことになる。ここで注意すべき点は $r > r'$ では PY 近似、すなわち $c(r) = 0$ を用いていることである。全領域で C_{XSF11} は HNC 近似、すなわちブリッジ関数 $b(r)$ を引いた値になっているわけではない。一方、PY 近似では厳密解が存在するため、次のことがわかっている [84]。

$y(r) = -c(r)$ の条件は PY 近似の定義においては重要ではない。 $b(r)$ をゼロとしないと再定義することにより、 $h(r) = -1$ ($r > \sigma$)、と $c(r) = 0$ ($r < \sigma$) の 2 つの条件さえあれば、解が存在し PY 解析解の解析解になることがわかっている。近年 "tail" が重要であるとする研究があり、 $c(r)$ の $r > \sigma$ 、つまり遠方の領域、での振る舞いが重要と主張している [85]。

今回、 $C_{SF11}(r)$ は $r < r'$ のみでゼロ以外の値を持つにも関わらず、結果として得られる $h(r)$ または $g(r)$ が良い結果であったことは、このような欠点がある r の 2 つの領域で性質の異なる近似を用いていることが原因と考えられる。

引力がある項への直接相関関数

今後の展望として XSPTH 近似で剛体球に引力項をいれた場合での計算ができるだろう。まず、一つは、Verlet や Chandler らの摂動法による方法 [75] である。これについては同じ研究室の松原が修論で行っている。Chandler らは引力の寄与のとりこみでは、摂動の方が繰り返し計算よりも良い結果であることを主張した。この結果では PY 近似を基準系として摂動を行っているが、PY 近似は HNC 近似を更に粗くした近似である。にもかかわらず剛体球系では PY 近似が計算機実験結果を HNC 近似よりも再現するとして使われている。そこに物理的な意味は乏しい。今回の研究では物理的に意味のある XSPTH 近似を基準系としている。基準系が正確でなければ摂動を行っても良い結果は得られない為、より正確な基準系の存在は摂動論では重要となる。

XSPTH 近似と似た計算方法である KH 近似では自己無撞着に繰り返し計算 (数値計算) を行うことで、直接相互作用ポテンシャル $u(r)$ の一般化が可能である。KH 近似では PY 近似に相当する部分は Mean Spherical Approximation(MSA) [86, 87] になっている [88–91]。これは $u(r)$ をハードコアからレナード・ジョーンズポテンシャルやクーロンポテンシャルに一般化したことに相当する。つまり XSPTH 近似でも同様にクロージャーの PY 近似を MSA にする方法が考えられる。

5 謝辞

本研究を行うに当たり、日々ご指導していただきました九州工業大学 情報工学部 生命情報工学科の入佐 正幸 先生に厚く御礼申し上げます。また、有益な議論をしていただいた研究室の皆様感謝いたします。最後に、長期に渡る学生生活を支えていただいた家族に感謝いたします。

2015 年 06 月 10 日 福留 拓也

参考文献

- [1] Takuya Fukudome, Daiki Mitarai, Masayuki Irida. An analytical expression for the direct correlation function of a hard-sphere liquid derived from the extended scaled particle theory. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 200, pp. 95–103, 2014.
- [2] J. -P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids, 2nd ed.* Academic, New York., 1990.
- [3] Allen P. Minton. Effect of a Concentrated "Inert" Macromolecular Cosolute on the Stability of a Globular Protein with Respect to Denaturation by Heat and by Chaotropes: A Statistical-Thermodynamic Model. *Biophys. J.*, Vol. 78, p. 101, 2000.
- [4] Roland Roth, Masahiro Kinoshita. Depletion potential between large spheres immersed in a multicomponent mixture of small spheres. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 125, p. 084910, 2006.
- [5] Frank A. Ferrone and Maria A. Rotter. Crowding and the polymerization of sickle hemoglobin. *J.Mol.Recognit.*, Vol. 17, pp. 497–504, 2004.
- [6] Kenneth R. Hall. Another Hard Sphere Equation of State. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 57, pp. 2252–2254, 1972.
- [7] Hendrik Hansen-Goos and Roland Roth. A new generalization of the Carnahan-Starling equation of state to additive mixtures of hard spheres. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 124, p. 154506, 2006.
- [8] Hiraku Oshima and Takashi Yoshidome and Ken-ichi Amano and Masahiro Kinoshita. A theoretical analysis on characteristics of protein structures induced by cold denaturation. *J.Chem.Phys*, Vol. 131, p. 205102, 2009.
- [9] Robert A. Pierotti. The Solubility of Gases in Liquids. *J. Phys. Chem.*, Vol. 67, p. 1840, 1963.
- [10] Akihiko MATSUYAMA. Spinodal in a Liquid-Face-Centered Cubic Phase Separation. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 75, p. 084602, 2006.
- [11] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase Transition for a Hard Sphere System. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 27, pp. 1208–1209, 1957.
- [12] P. N. Pusey and W. van Megen. Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature*, Vol. 320, pp. 340–342, 1986.
- [13] David Chandler and Hans C. Andersen. Optimized Cluster Expansions for Classical Fluids. II. Theory of Molecular Liquids. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 57, p. 1930, 1972.

- [14] H. Reiss and R. V. Casberg. Radial distribution function for hard spheres from scaled particle theory, and an improved equation of state. *J. Chem. Phys.*, Vol. 61, pp. 1107–1114, 1974.
- [15] H. Reiss, H. L. Frisch and, J. L. Lebowitz. Statistical Mechanics of Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.*, Vol. 31, pp. 369–380, 1959.
- [16] Jerome K. Percus and George J. Yevick. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates. *Phys. Rev.*, Vol. 110, p. 1, 1958.
- [17] Gerald J. Throop and Richard J. Bearman. Numerical Solutions of the Percus-Yevick Equation for the Hard-Sphere Potential. *J. Chem. Phys.*, Vol. 42, pp. 2408–2411, 1965.
- [18] J. A. Barker and D. Henderson. What is “liquid”? Understanding the states of matter. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 48, p. 587, 1976.
- [19] Tomas Boublik. Third and Fourth Virial Coefficients and the Equation of State of Hard Prolate Spherocylinders. *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 108, pp. 7424–7429, 2004.
- [20] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press., 1987.
- [21] C.F. Tejero, M. LOPEZ DE Haro. Direct correlation function of the hard-sphere fluid. *Molecular Physics*, Vol. 105, pp. 2999–3004, 2007.
- [22] G. Giunta, Maria C. Abramo, C. Caccamo. Solution and thermodynamic consistency of the GMSA for hard sphere mixtures. *Molecular Physics*, Vol. 56, pp. 319–333, 1985.
- [23] Amber N. Murray, James P. Solomon, Ya-Juan Wang, William E. Balch. Discovery and characterization of a mammalian amyloid disaggregation activity. *Protein Science*, Vol. 19, pp. 836–846, 2010.
- [24] 田中元雅, 猫冲陽子. アミロイド構造による神経変性部位特異性の決定. 生物物理, Vol. 50, pp. 186–187, 2010.
- [25] Allen P. Minton. The Influence of Macromolecular Crowding and Macromolecular Confinement on Biochemical Reactions in Physiological Media. *JBC*, Vol. 276, p. 10577, 2001.
- [26] Yuichi Harano and Masahiro Kinoshita. Translational-Entropy Gain of Solvent upon Protein Folding. *Biophys. J.*, Vol. 89, pp. 2701–2710, 2005.
- [27] MICHIKI KASAI, SHO ASAKURA and FUMIO OOSAWA. THE COOPERATIVE NATURE OF G-F TRANSFORMATION OF ACTIN. *BIOCHIMICA ET BIOPHYSICA ACTA*, Vol. 57, pp. 22–31, 1962.
- [28] 入佐 正幸. 蛋白質の疎水水和-アクチン分子間に働く排除体積効果-. 生物物理, Vol. 43, pp. 228–233, 2003.

- [29] 入佐 正幸. 蛋白質の水和自由エネルギーの計算, 若手による溶液化学の新展開, 第 68-4 巻, p. 416. 物性研究刊行会, 1997.
- [30] M.S.Wertheim. Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for hard spheres. *Phys.Rev.Lett*, Vol. 10, pp. 321–323, 1963.
- [31] M.S.Wertheim. Analytic Solution of the Percus-Yevick Equation. *J.math.Phys*, Vol. 5, pp. 643–651, 1964.
- [32] Masayuki Irida. An elegant algorithm of the analytical calculation for the volume of fused spheres with different radii. *Computer Physics Communication*, Vol. 98, pp. 317–338, 1996.
- [33] Masayuki Irida and Takuya Takahashi and Fumio Hirata. Solvation free energies of non-polar and polar solutes reproduced by a combination of extended scaled particle theory and the Poisson-Boltzmann equation. *Mol. Phys.*, Vol. 85, p. 6, 1995.
- [34] Robert A. Pierotti. A Scaled Particle Theory of Aqueous and Nonaqueous Solutions. *Chemical Reviews*, Vol. 76, pp. 717–726, 1976.
- [35] Y. Rosenfeld. Free-Energy Model for the Inhomogeneous Hard-Sphere Fluid Mixture and Density-Functional Theory of Freezing. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 63, p. 980, 1989.
- [36] Norio Yoshida , Takashi Imai , Saree Phongphanphane , Andriy Kovalenko , Fumio Hirata. Molecular Recognition in Biomolecules Studied by Statistical-Mechanical Integral-Equation Theory of Liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 113, pp. 873–886, 2009.
- [37] Daniel J. Sindhikara, Norio Yoshida, and Fumio Hirata. Placevent: An Algorithm for Prediction of Explicit Solvent Atom Distribution - Application to HIV-1 Protease and F-ATP Synthase. *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 33, pp. 1536–1543, 2012.
- [38] Jean-Francois Truchon, B. Montgomery Pettitt, and Paul Labute. A Cavity Corrected 3D-RISM Functional for Accurate Solvation Free Energies. *J. Chem. Theory Comput*, Vol. 10, pp. 934–941, 2014.
- [39] Tatsuhiko Miyata, Jyoti Thapa. Accuracy of solvation free energy calculated by hypernetted chain and Kovalenko-Hirata approximations for two-component system of Lennard-Jones liquid. *Chemical Physics Letters*, Vol. 604, pp. 122–126, 2014.
- [40] 荒川 泓. 水・水溶液系の構造と物性. 北海道大学図書刊行会, 1989.
- [41] David Chandler, 小倉 淑 , 一柳 正和. 統計力学概説. 株式会社オーム社, 1990.
- [42] E. Helfand, H. Reiss, H. L. Frisch, and J.L.Lebowitz. Scaled Particle Theory of Fluids. *J. Chem. Phys.*, Vol. 33, p. 1379, 1960.

- [43] Roland Roth and Yuichi Harano and Masahiro Kinoshita. Morphometric Approach to the Solvation Free Energy of Complex Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 97, p. 078101, 2006.
- [44] T.Ooi, M.Oobatake, G.Nemethy, and H A. Scheraga. Accessible surface areas as a measure of the thermodynamic parameters of hydration of peptides. *PNAS*, Vol. 84, pp. 3086–3090, 1987.
- [45] Robert A. Pierotti. Aqueous Solutions of Nonpolar Gases. *J. Phys. Chem.*, Vol. 69, p. 281, 1965.
- [46] R. M. Gibbons. The scaled particle theory for particles of arbitrary shape. *Mol. Phys.*, Vol. 17, p. 81, 1969.
- [47] Swaroop Chatterjee, Pablo G. Debenedetti. Scaled particle theory for hard sphere pairs. II. Numerical analysis . *J.Chem.Phys*, Vol. 125, p. 204505, 2006.
- [48] Tomas Boublik. Statistical thermodynamics of convex molecule fluids. *Mol. Phys.*, Vol. 27, pp. 1415–1427, 1974.
- [49] BenAmotz D. Excluded volume anisotropy and two-cavity distribution functions in hard sphere fluids . *J.Chem.Phys*, Vol. 106, pp. 5631–5637, 1997.
- [50] Kunitsugu Soda. Solvent Exclusion Effect Predicted by the Scaled Particle Theory as an Important Factor of the Hydrophobic Effect. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 62, p. 1782, 1993.
- [51] 小野 次郎. 3 粒子系での拡張 scaled particle 理論のモンテ・カルロ・シミュレーションによる検証. 修士論文, 九州工業大学大学院 情報工学研究科 情報科学専攻, 2001.
- [52] 小野 次郎 and 入佐 正幸. モンテ・カルロ・シミュレーションによる剛体球系での拡張 scaled particle theory の検証. 第 24 回 溶液化学シンポジウム 講演要旨集, p. 2P17. 溶液化学研究会, 2001.
- [53] 小野 次郎 and 入佐 正幸. 拡張 SPT による剛体球系での空洞関数 $y(r)$ の計算. 第 23 回 溶液化学シンポジウム 講演要旨集, p. 205. 溶液化学研究会, 電気化学溶液化学委員会, 2000.
- [54] Daiki Mitarai and Masayuki Irida. Comparison of radial distribution functions of hard spheres calculated by using extended scaled particle theory and fundamental measure theory. In *JMLG/EMLG2007&SSCJ30 Abstract*, p. P029. The Japan Association of Solution Chemistry, Japanese Molecular Liquids Group, and European Molecular Liquids Group, the Organizing Committee of JMLG/EMLG2007&SSCJ30, 2007.
- [55] 小野 次郎. Mayer の f 関数による熱力学関数展開の研究のためのグラフ理論による数式自動変形・表示ツールの作成. 卒業論文, 九州工業大学 情報工学部 生物化学システム工学科, 1999.

- [56] 宮本 学. 剛体球液体での空洞関数 $y(r)$ の XSPT による計算. 卒業論文, 九州工業大学 情報工学部 生物化学システム工学科, 2001.
- [57] 山口 陵. 高分子込み合いの排除体積起因平均力ポテンシャルの XSPT による計算. 卒業論文, 九州工業大学 情報工学部 生物化学システム工学科, 2001.
- [58] 松尾 健太. 剛体球液体での接触粒子数と空洞関数の XSPT による計算. 卒業論文, 九州工業大学 情報工学部 生物化学システム工学科, 2003.
- [59] 榎藤 聡 and 入佐 正幸. 分子を仮想的スケールした際の排除体積の変化に対する情報理論 (α シェイプ) の応用. 第 21 回 溶液化学シンポジウム 講演要旨集, p. P02. 溶液化学研究会, 電気化学溶液化学委員会, 1998.
- [60] 榎藤 聡. 拡張 scaled particle 理論での剛体の溶媒和計算への計算幾何学における α -shape の応用. 修士論文, 九州工業大学大学院 情報工学研究科 情報科学専攻, 1999.
- [61] Masayuki Irida. Theoretical Characterization of the Long-range Attraction between G-actin Molecules through the Excluded Volume Effect. *J.Biol.Phys*, Vol. 28, pp. 347–357, 2002.
- [62] Roland Roth. Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures: a review. *JOURNAL OF PHYSICS*, Vol. 22, p. 063102, 2010.
- [63] Victor F. Sokolov and Gennady N. Chuev. Fundamental measure theory of hydrated hydrocarbons. *J.Mol.Model.*, Vol. 13, p. 319, 2007.
- [64] 御手洗 大樹. XSPT と FMT における剛体球系での溶媒和自由エネルギー. 修士論文, 九州工業大学大学院 情報工学研究科 情報科学専攻, 2007.
- [65] S. M. Oversteegen and R. Roth. General methods for free-volume theory. *J. Chem. Phys.*, Vol. 122, p. 214502, 2005.
- [66] Taro Kihara and Akio Koide. Intermolecular Forces and Crystal Structures for D₂, N₂ O₂, F₂, and CO₂. *Adv. Chem. Phys.*, Vol. 33, p. 51, 1975.
- [67] 荒川 泓. 液体および溶液の統計力学. 化学総説 日本化学会編, No. 11. 学会出版センター, 1976.
- [68] R. D. Groot, J. P. van der Eerden, and N. M. Faber. The direct correlation function in hard sphere fluids. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 87, pp. 2263–2270, 1987.
- [69] Matteo Frigo and Steven G. Johnson. The Design and Implementation of FFTW3. *Proceedings of the IEEE 93*, Vol. 2, p. 216, 2005.
- [70] 横田 壽. 数値解析入門 1. 開成出版, 2003.
- [71] Andriy Kovalenko and Fumio Hirata. Self-consistent description of a metal-water interface by the Kohn-Sham density functional theory and the three-dimensional reference interaction site model. *J.Chem.Phys*, Vol. 110, p. 10095, 1999.

- [72] 平田 文男. 液体・溶液の理論 相互作用点モデルに基づく溶媒和の取扱い. 化学総説 日本化学会編, No. 25. 学会出版センター, 1995.
- [73] Fumio Hirata. *Molecular Theory of Solvation*. Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [74] Yuichi Haruno, Takashi Imai, Andriiy Kovalenko, Masahiro Kinoshita, Fumio Hirata. Theoretical study for partial molar volume of amino acids and polypeptides by the three-dimensional reference interaction site model. *J.Chem.Phys*, Vol. 114, p. 9506, 2001.
- [75] David Chandler and John D. Weeks. Equilibrium Structure of Simple Liquids. *Phys.Rev.Lett*, Vol. 25, pp. 149–152, 1970.
- [76] Henry S. Ashbaugh and Michael E. Paulaitis. Entropy of Hydrophobic Hydration: Extension to Hydrophobic Chains. *J. Phys. Chem.*, Vol. 100, pp. 1900–1913, 1996.
- [77] E.Gallicchio and M.M.Kubo and R.M.Levy. Enthalpy-Entropy and Cavity Decomposition of Alkane Hydration Free Energies:Numerical Results and Implications for Theories of Hydrophobic Solvation. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104, pp. 6271–6285, 2000.
- [78] Matthias Schmidt and Hartmut Lowen. Density Functional for a Model Colloid-Polymer Mixture. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, p. 9, 2000.
- [79] Chandler D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *NATURE*, Vol. 437, pp. 640–647, 2005.
- [80] Tomonari Sumi, Hiroshi Imamura, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa. A model-free method for extracting interaction potential between protein molecules using small-angle X-ray scattering. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 200, pp. 42–46, 2014.
- [81] Yiping Tang and Benjamin C.-Y. Lu. Improved expressions for the radial distribution function of hard spheres. *J.Chem.phys*, Vol. 103, p. 17, 1995.
- [82] Frank H. Stillinger. Scaled particle theory for hard sphere pairs. I.Mathematical structure . *J.Chem.Phys*, Vol. 125, p. 204504, 2006.
- [83] 木原 太郎. 分子間力, 第7章, p. 125. 岩波全書. 岩波書店, 1976.
- [84] George Stell. The Percus-Yevick equation for the radial distribution function of a fluid. *Physica*, Vol. 29, pp. 517–534, 1963.
- [85] Kirill Katsov, and John D. Weeks. Determining liquid structure from the tail of the direct correlation function. *Journal of Statistical Physics*, Vol. 100, pp. 107–134, 2000.
- [86] Douglas Henderson and L. Blum. Generalized mean spherical approximation for hard spheres. *Molecular Physics*, Vol. 32, pp. 1627–1635, 1976.

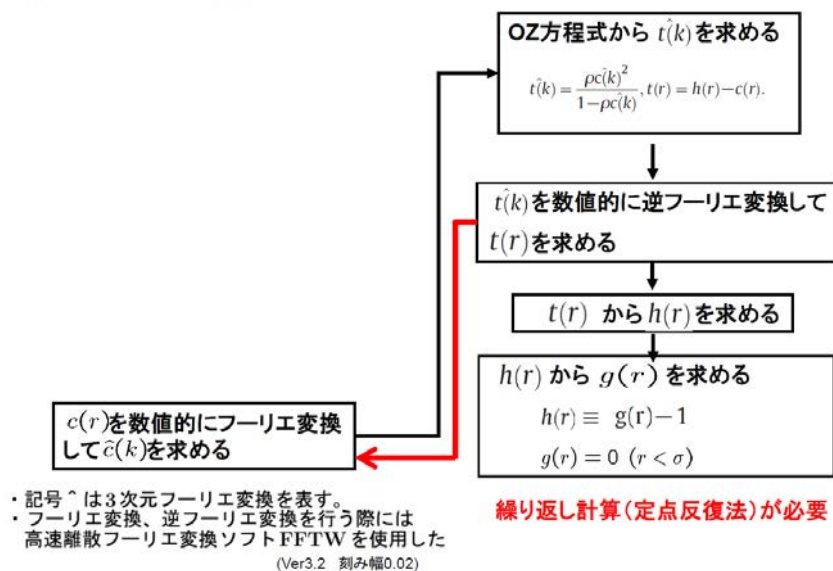
- [87] Eduardo Waisman. The radial distribution function for a fluid of hard spheres at high densities Mean spherical integral equation approach. *Molecular Physics*, Vol. 25, pp. 45–48, 1973.
- [88] Eduardo Waisman and Joel L. Lebowitz. Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres I. Method of Solution. *JCP*, Vol. 56, pp. 3086–3093, 1972.
- [89] Eduardo Waisman and Joel L. Lebowitz. Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres II. Results. *JCP*, Vol. 56, pp. 3093–3099, 1972.
- [90] A. Kovalenko, F. Hirata. First-principles realization of a van der Waals-Maxwell theory for water. *J. Phys. Lett.*, Vol. 349, p. 496, 2001.
- [91] Samuel Genheden and Tyler Luchko and Sergey Gusarov and Andriy Kovalenko. An MM/3DRISM Approach for Ligand Binding Affinities. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 114, pp. 8505–8516, 2010.
- [92] 桜井 雅史. 剛体球混剛系の配位と立体障害. 修士論文, 九州大学大学院 理学研究科, 2000.
- [93] L. E. Reichl and 鈴木 増雄. 現代統計物理 下. 丸善株式会社, 1984.
- [94] W. H. Press and B. P. Flannery and S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling and 丹慶 勝市 and 奥村 晴彦 and 佐藤 俊郎 and 小林 誠. NUMERICAL RECIPES in C [日本語版]. 技術評論社, 1993.
- [95] 林 晴比古. 改訂 新C言語入門 ビギナー編. ソフトバンク株式会社, 1998.
- [96] 林 晴比古. 改訂 新C言語入門 シニア編. ソフトバンク株式会社, 1998.

6 付録

6.1 XSPTH 近似を用いた $g(r)$ の計算手順

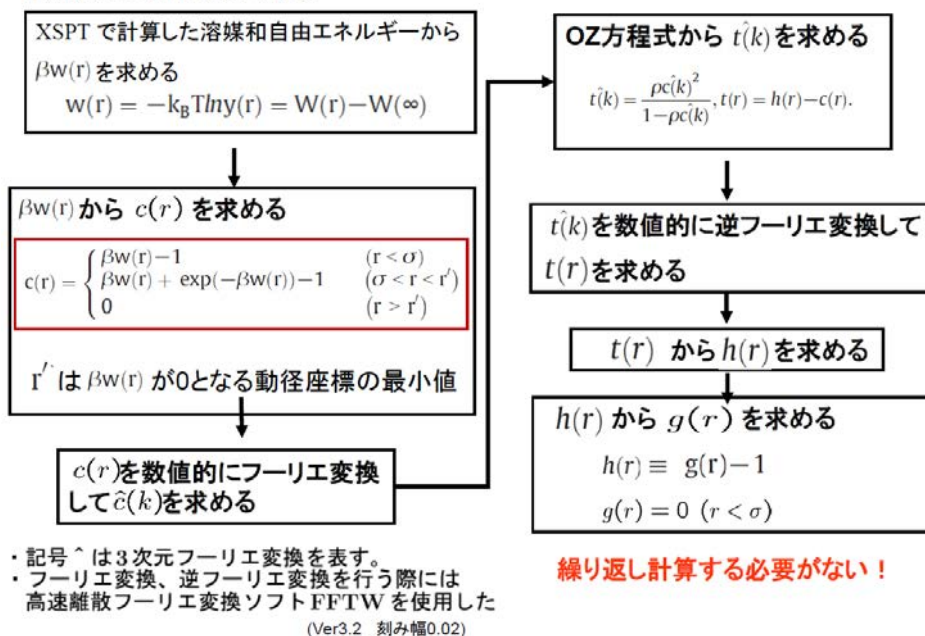
PY 近似を代表とする積分方程式理論では繰り返し計算を必要とする

計算は全て剛体球系で行う



XSPT 近似では繰り返し計算を必要としない

計算は全て剛体球系で行う



6.2 2球が重なったダンベル型の立体図形の体積

$V_C(\lambda)$ の計算方法の参考として、排除領域を含むダンベル型の溶質とは異なるが、大きさが等しい2球 (一つの球の半径 r) が距離 d で重なってできる体積 V の計算方法をあげる。

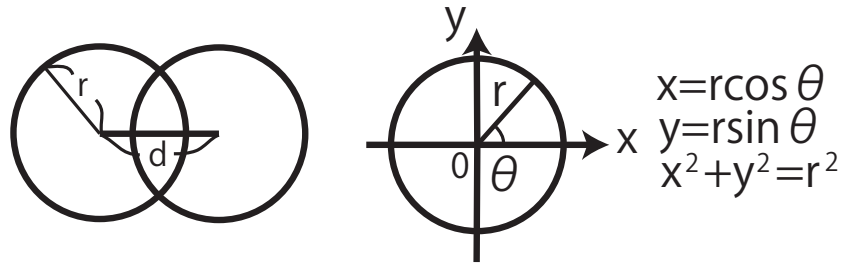


図 101: 大きさが等しい2球の体積

$$\frac{1}{2}V = \int_{-r}^{\frac{d}{2}} \pi y^2 dx \quad (6.1)$$

$$\frac{1}{2}V = \int_{-r}^{\frac{d}{2}} \pi(r^2 - x^2) dx \quad (6.2)$$

$$\frac{1}{2}V = \frac{2}{3}\pi r^3 + \frac{1}{2}\pi dr^2 - \frac{1}{24}\pi d^3 \quad (6.3)$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 + \pi dr^2 - \frac{1}{12}\pi d^3 \quad (6.4)$$

球の体積が面積を積分することで計算できる為、積分範囲を変更することで重なった球の半分を計算する。そうして得られた体積の2倍が求めたい二球が重なってできる体積である

6.3 数値フーリエ変換と FFTW の利用

6.3.1 1次元フーリエ変換

区間 $(-\infty, \infty)$ で積分可能な関数 $x(t)$ の 1 次元フーリエ変換は以下の式で表される。

$$\hat{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(r) \exp(-ikr) dr \quad (6.5)$$

及び逆変換

$$f(r) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{f}(k) \exp(ikr) dk \quad (6.6)$$

6.3.2 3次元フーリエ変換

3次元フーリエ変換は以下になる。

$$\hat{f}(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6.7)$$

式 (6.7) を極座標 (図 102) を用いて書き直す。k 方向に極軸を選ぶと、

$$d\mathbf{r} = r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi \, dr \quad (6.8)$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = kr \cos \theta \quad (6.9)$$

より、

$$\hat{f}(\mathbf{k}) = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} f(\mathbf{r}) \exp(-ikr \cos \theta) r^2 \sin \theta \, d\phi \, d\theta \, dr \quad (6.10)$$

$$\begin{aligned} &= 2\pi \int_0^{\infty} f(\mathbf{r}) r^2 \int_{-1}^1 \exp(-ikr \cos \theta) \, d(\cos \theta) \, dr \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} f(\mathbf{r}) r^2 \, dr \left[-\frac{\exp(-ikr \cos \theta)}{ikr} \right]_{-1}^1 \\ &= \frac{4\pi}{k} \int_0^{\infty} f(r) r \sin(kr) \, dr \end{aligned} \quad (6.11)$$

及び逆変換

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) &= \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{f}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^{\infty} \hat{f}(k) k \sin(kr) \, dk \end{aligned} \quad (6.12)$$

式 (6.10) と (6.12) から判るように、1次元フーリエ変換を計算すれば良い。

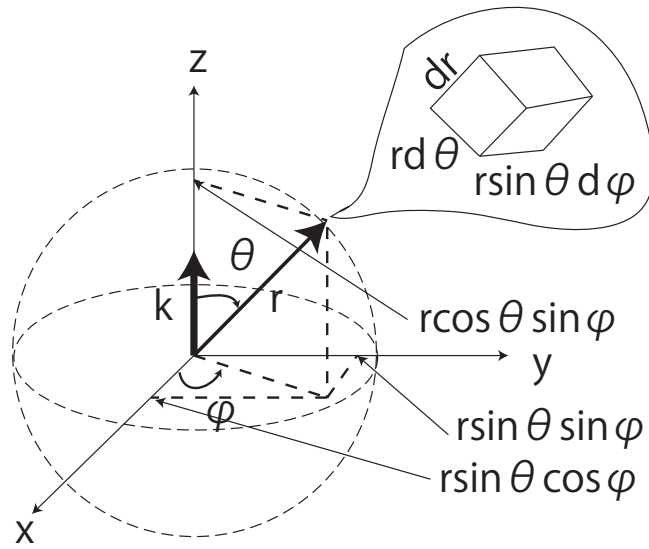


図 102: 極座標

6.3.3 連続フーリエ変換と離散フーリエ変換の関係

連続フーリエ変換 \hat{F}_k は以下のように書ける。

$$\begin{aligned}\hat{F}_k &= \int_0^T f(x) e^{-ikx} dx \\ &\approx \sum_{j=0}^{N-1} \{f(j\Delta x) e^{ik\Delta x j} \Delta x\}\end{aligned}\tag{6.13}$$

また、離散フーリエ変換 \hat{X}_l は以下のように書ける。

$$\hat{X}_l = \sum_{j=0}^{N-1} X_j e^{-2\pi i l j / N}\tag{6.14}$$

i は虚数である。ここで、

$$x = j\Delta x = \frac{T}{N}j\tag{6.15}$$

$$X_j = f(j\Delta x)\tag{6.16}$$

という関係がある。また、

$$\Delta x = \frac{T}{N}\tag{6.17}$$

だから、

$$kx = \frac{T}{N}kj = \Delta k j\tag{6.18}$$

となる。式 (6.13) と式 (6.14) から、

$$\hat{F}_k \approx \hat{X}_l \times \Delta x \quad (6.19)$$

となり、連続フーリエ変換と離散フーリエ変換の関係式が得られる。次に、式 (6.13) と式 (6.14) の指数関数の肩に乗っている部分に注目すると以下ようになる

連続フーリエ変換 : $ikjT/N$

離散フーリエ変換 : $-i2\pi lj/N$

これより、

離散フーリエ変換 \Rightarrow 連続フーリエ変換

$$\frac{2\pi l}{N} \Rightarrow \frac{T}{N} k \quad (6.20)$$

という対応関係が得られる。さらに、

$$k = \frac{2\pi l}{T} = \frac{2\pi l}{N\Delta x} \quad (6.21)$$

が得られる。

6.3.4 FFTW を用いた 1 次元フーリエ変換

FFTW [69] を使用したプログラムでは入力値、出力値共に実部、虚部を指定する必要がある [94–96]。そこで次の 1 次元フーリエ変換を考える。

$$\hat{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(r) \exp(ikr) dr = \int_{-\infty}^{\infty} f(r) \cos(kr) dr + i \int_{-\infty}^{\infty} f(r) \sin(kr) dr \quad (6.22)$$

$$f(r) = Re(\text{実部}) + iIm(\text{虚部}) \quad (6.23)$$

とおくと式 (6.22) は次のようになる。

$$\hat{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} Re \cos(kr) dr + \int_{-\infty}^{\infty} Im \sin(kr) dr + i \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} Re \sin(kr) dr + \int_{-\infty}^{\infty} Im \cos(kr) dr \right\} \quad (6.24)$$

そこで、 $Im = 0$ とすると式 (6.22) は次のようになる。

$$\hat{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} Re \cos(kr) dr + i \int_{-\infty}^{\infty} Re \sin(kr) dr \quad (6.25)$$

6.3.5 直接相関関数の3次元フーリエ変換とフレーム長

今回の研究では直接相関関数 $c(r)$ の3次元フーリエ変換 $\hat{c}(\vec{k})$ を行った。
 $\hat{c}(\vec{k})$ は式 (6.11) より

$$\hat{c}(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty f(r) r \sin(kr) dr \quad (6.26)$$

である。ここで式 (6.25) より $c(r)r$ を1次元フーリエ変換した際の得られる虚数の値 ($Crr(k)$) は

$$\hat{Crr}(k) = \int_{-\infty}^\infty Re \sin(kr) dr \quad (6.27)$$

である。よって $\hat{c}(\vec{k})$ を $c(r)r$ の1次元フーリエ変換によって得られる虚数の値によって次の式のように扱うことができた。

$$\hat{c}(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k} \hat{Crr}(k) \quad (6.28)$$

また、今回の計算ではFFTWを用いて1次元フーリエ変換を行う際にフレーム長を変更した。1次元フーリエ変換の入力 ($c(r)r$) はデータの総数 $N = 10000$ 、刻み幅 $\Delta x = 0.02$ 、フレーム長 200 として計算した。フーリエ変換後は式 (6.21) より次式のように刻み幅を変更する。

$$\Delta k = \frac{2\pi}{N\Delta x} = \frac{2\pi}{10000 * 0.02} = \frac{\pi}{100} \simeq 0.0314 \quad (6.29)$$

よって1次元フーリエ変換後はデータの総数 $N = 10000$ 、フーリエ変換後の刻み幅 $\Delta k \simeq 0.0314$ 、フレーム長 314 とした。

また1次元逆フーリエ変換を行う際は刻み幅を次式のように扱った。

$$\Delta x = \frac{2\pi}{N\Delta k} = \frac{2\pi}{10000 * \pi/100} = 0.02 \quad (6.30)$$

よって逆フーリエ変換後はデータの総数 $N = 10000$ 、フーリエ変換前の刻み幅 $\Delta x = 0.02$ 、フレーム長 200 とした。

6.3.6 FFTW の使用法

今回の計算ではFFTWの入力には実部のみを入力し、出力の虚部のみ利用すればよい。

ここでC言語でのFFTWを用いた1次元フーリエ変換の使い方を示す。

まず include 文に `<fftw3.h>` を入れる。

```
/* #include<fftw3.h> */
```

FFTW では入力と出力の変数に `fftw_complex` を使う。

```
/*
```

```
fftw_complex *in1,*out1;
```

```
in1 = (fftw_complex*) fftw_malloc(sizeof(fftw_complex) * N);
```

```
out1 = (fftw_complex*) fftw_malloc(sizeof(fftw_complex) * N);
```

```
*/
```

"fftw_plan_dft_1d" を呼び出すことで、1次元フーリエ変換を行う。

```
/*  
fftw_plan pp1;  
  
pp1 = fftw_plan_dft_1d(N, in1, out1, FFTW_FORWARD, FFTW_ESTIMATE);  
fftw_execute(pp1);  
*/
```

N は入力の実数である。1次元フーリエ変換の実部の入力は $\text{in1}[0][0]$ に代入し、虚部の入力は $\text{in1}[0][1]$ に代入する。今回の計算では実部に直接相関関数の値と距離の積を代入し、虚部は 0 を代入する。

```
/*  
for(i=0,i<N,i++){  
in1[i][0]=cr[i]*delta*i;  
in1[i][1]=0.0;  
}  
*/
```

ここで変数 $\text{cr}[i]$ は直接相関関数の値が格納しており、 delta は刻み幅である。こうして FFTW で 1次元フーリエ変換を実行して、1次元フーリエ変換後の実部は $\text{out1}[i][0]$ 、虚部は $\text{out1}[i][1]$ に格納した。

1次元逆フーリエ変換では "fftw_plan_dft_1d" を呼び出す。

```
/*  
fftw_plan pp2;  
  
pp2 = fftw_plan_dft_1d(N, in2, out2, FFTW_BACKWARD, FFTW_ESTIMATE);  
fftw_execute(pp2);  
*/
```

N が入力の実数、 in2 が 1次元逆フーリエ変換の入力、 out2 が 1次元逆フーリエ変換の出力である。

直接相関関数 $c(r)$ を $c(i * \text{delta})$ で表現すると 3次元フーリエ変換した直接相関関数 $\hat{c}(k)$ は $\hat{c}(\frac{2\pi}{N * \text{delta}} i)$ で表現できる。 $\hat{t}(k)$ を $\hat{c}(\frac{2\pi}{N * \text{delta}} i)$ で表現すると、3次元逆フーリエ変換した $t(r)$ は $t(i * \text{delta})$ で表現できる

6.4 大分配関数によるビリアル係数のグラフ表現

L.E.Reichel(鈴木増雄監訳)の現代統計物理下第 11 節に従って、ビリアル係数のグラフ表現を導出する。

1 成分系での大分配関数 Ξ (大文字の xi) は、次の式で表される。

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} Z_N, \quad Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta\mathcal{H}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$$

今、簡単にするために、ハミルトニアン \mathcal{H} が以下の式で表されると仮定する (ポテンシャルエネルギーが 2 体の関数)。

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{r}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} u_{ij}, \quad u_{ij} = u_{ij}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} [e^{\beta\mu} \frac{1}{h^3} \int \exp(-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}) d\mathbf{p}]^N \int \exp(-\beta \sum_{i<j} u_{ij}) d\mathbf{r}^N$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \exp(-\beta \sum_{i<j} u_{ij}) d\mathbf{r}^N, \quad z = e^{\beta\mu} \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h^3}$$

ここで、Mayor の f 関数を用いる。 $f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) d\mathbf{r}^N = 1 + z \int 1 d\mathbf{r}_1 + \frac{z^2}{2!} \int (1 + f_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$+ \frac{z^3}{3!} \int (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \dots$$

$$\Xi = 1 + z \int 1 d\mathbf{r}_1 + \frac{z^2}{2!} \int (1 + f_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$+ \frac{z^3}{3!} \int (1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \dots$$

$$= 1 + z \int (\bullet) d\mathbf{r}_1 + \frac{z^2}{2!} \int ((\bullet \bullet) + (\bullet \text{---} \bullet)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$+ \frac{z^3}{3!} \int (\bullet \bullet \bullet + 3 \times \bullet \text{---} \bullet + 3 \times \text{---} \bullet \text{---} \bullet + \triangle) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \dots$$

この Ξ のダイアグラムでの表現式を式 (1) とする。

クラスター関数 U_l を次の式で定義する。

$$\Xi = \exp\left(\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l!} \int U_l d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l\right)$$

この式の指数関数を展開すると、

$$\Xi = 1 + \left(\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l!} \int U_l d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l\right) + \frac{1}{2!} \left(\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l!} \int U_l d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\sum_{l=1}^{\infty} \int U_l d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l\right)^3 + \dots$$

$$\Xi = 1 + z \int U_1 d\mathbf{r}_1 + \frac{z^2}{2!} \int U_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{z^2}{2!} \left(\int U_1 d\mathbf{r}_1\right)^2 + \frac{z^3}{3!} \int U_3 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 +$$

$$\frac{z^3}{3!} \left(\int U_1 d\mathbf{r}_1\right)^3 + \frac{z^3}{2!} \left(\int U_1 d\mathbf{r}_1\right) \left(\int U_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\right) + \frac{z^3}{2!} \left(\int U_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\right) \left(\int U_1 d\mathbf{r}_1\right) + \dots$$

式 (1) の Ξ を積分変数の数によって項分けして比較することにより、 Ξ が次のダイアグラムでの表現になっていれば、それぞれのクラスター関数をダイアグラムで表現できることがわかる。

$$\Xi = 1 + z \int (\bullet) d\mathbf{r}_1 + \frac{z^2}{2!} \int (\bullet \text{---} \bullet) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{z^2}{2!} \left(\int (\bullet) d\mathbf{r}_1 \right)^2 + \frac{z^3}{3!} \int 3 \times \begin{array}{c} \diagup \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \triangle \end{array} \\ d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \frac{z^3}{3!} \left(\int (\bullet) d\mathbf{r}_1 \right)^3 + 2 \frac{z^3}{2!} \left(\int (\bullet) d\mathbf{r}_1 \right) \left(\int (\bullet \text{---} \bullet) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right) + \dots$$

それぞれのクラスター関数は、

$$U_1 = \bullet$$

$$U_2 = \bullet \text{---} \bullet$$

$$U_3 = 3 \times \begin{array}{c} \diagup \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \triangle \end{array}$$

$$U_4 = 12 \times \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + 4 \times \begin{array}{c} \diagup \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \diagup \end{array} + 12 \times \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + 3 \times \begin{array}{c} \square \end{array} + 6 \times \begin{array}{c} \square \diagup \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \square \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \square \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \square \diagdown \quad \diagup \end{array}$$

クラスター関数を積分すると、常に体積に比例する。そこで、クラスター積分 $b_l(V, T)$ を次のように定義する。

$$b_l = \frac{1}{V l!} \int U_l d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l$$

グランドポテンシャル Ω は、

$$\Omega = -PV = -V k_B T \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l = -k_B T \ln \Xi$$

ここで、

$$-PV = F - G$$

であるため、圧力 P は、

$$P = k_B T \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l, \quad \frac{\langle N \rangle}{V} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l$$

これら 2 式とビリアル係数 B_l で表された状態方程式を比較することを考える。

$$\frac{PV}{\langle N \rangle k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} B_l \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \right)^{l-1} \quad \text{熱力学的極限を考えると、} V \rightarrow \infty, \quad \langle N \rangle \rightarrow \infty, \quad \frac{\langle N \rangle}{V} = \text{const.},$$

$b_l \rightarrow \bar{b}_l$ の時、

$$\left(\sum_{l=1}^{\infty} \bar{b}_l z^l \right) \left(\sum_{n=1}^{\infty} n \bar{b}_n z^n \right)^{-1} = \sum_{l'=1}^{\infty} B_{l'} \left(\sum_{n'=1}^{\infty} n' \bar{b}_{n'} z^{n'} \right)^{l'-1}$$

が得られる。両辺を展開して z の各べきの係数を等しいとおくと、

$$B_1 = \bar{b}_1 = 1$$

$$B_2 = -\bar{b}_2$$

$$B_3 = 4\bar{b}_2^2 - 2\bar{b}_3$$

$$B_4 = -20\bar{b}_2^3 + 18\bar{b}_2\bar{b}_3 - 3\bar{b}_4$$

式を整理することにより、

$$B_n = -\frac{1}{n(n-2)!} \int V_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n$$

のような単純な式で表される。ここで、 V_n はスター関数と呼ばれる。

$$V_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \bullet \text{---} \bullet$$

$$V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \begin{array}{c} \triangle \end{array}$$

$$V_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = 3 \times \begin{array}{c} \square \end{array} + 6 \times \begin{array}{c} \square \diagup \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \square \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \square \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \square \diagdown \quad \diagup \end{array}$$

$$V_n(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_n) = \sum (\text{全ての異なる } n \text{ 粒子のスターグラフ})$$

によって定義される。 n 粒子のスターグラフとはどの点あるいはそれらを結んでいる点を取り除いても、残りのグラフがまだつながっているような強く結ばれたグラフである。

6.5 グラフ表現における係数と引用文献ごとのグラフ表現の違い

グラフ（ダイアグラム）から数式に戻す際の係数の計算方法

グラフ（ダイアグラム）から数式に戻す際の係数はトポロジーの数から積分変数の数の階乗を割ることで計算できる。

$$\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \circ_1 \quad \circ_2 \end{array} = \frac{1}{2!} \left\{ \begin{array}{c} 3 \quad 4 \\ | \quad | \\ \circ_1 \quad \circ_2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \quad 4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circ_1 \quad \circ_2 \end{array} \right\}$$

右辺波括弧内の第一項を式で表すと $\int \rho(r_3)\rho(r_4)f(r_{13})f(r_{34})f(r_{42})d\vec{r}_3d\vec{r}_4$ であり、
右辺波括弧内の第二項を式で表すと $\int \rho(r_3)\rho(r_4)f(r_{14})f(r_{43})f(r_{32})d\vec{r}_3d\vec{r}_4$ である。

$$\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad | \\ \circ_1 \quad \circ_2 \end{array} = \frac{1}{2!} \left\{ \begin{array}{c} 3 \quad 4 \\ | \quad \diagup \\ \circ_1 \quad \circ_2 \end{array} + \begin{array}{c} 4 \quad 3 \\ | \quad \diagup \\ \circ_1 \quad \circ_2 \end{array} \right\}$$

右辺波括弧内の第一項を数式で表すと $\int \rho(r_3)\rho(r_4)f(r_{13})f(r_{14})f(r_{34})f(r_{42})d\vec{r}_3d\vec{r}_4$ であり、
右辺波括弧内の第二項を数式で表すと $\int \rho(r_3)\rho(r_4)f(r_{14})f(r_{13})f(r_{43})f(r_{32})d\vec{r}_3d\vec{r}_4$ である。

$$\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad | \\ \circ_1 \quad \circ_2 \end{array} = \frac{1}{2!} \left\{ \begin{array}{c} 3 \quad 4 \\ \diagdown \quad | \\ \circ_1 \quad \circ_2 \end{array} + \begin{array}{c} 4 \quad 3 \\ \diagdown \quad | \\ \circ_1 \quad \circ_2 \end{array} \right\}$$

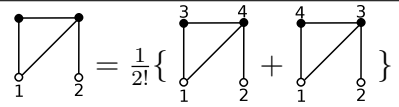
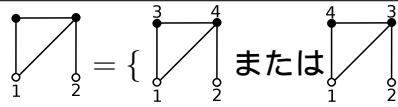
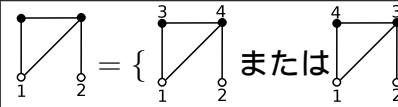

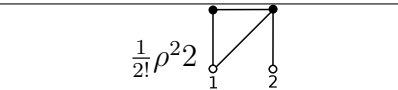
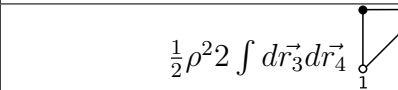
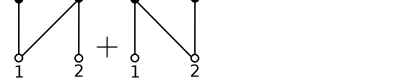
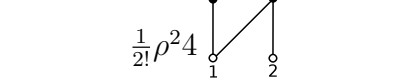
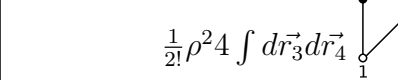
右辺波括弧内の第一項を数式で表すと $\int \rho(r_3)\rho(r_4)f(r_{13})f(r_{34})f(r_{32})f(r_{42})d\vec{r}_3d\vec{r}_4$ であり、
右辺波括弧内の第二項を数式で表すと $\int \rho(r_3)\rho(r_4)f(r_{14})f(r_{43})f(r_{42})f(r_{32})d\vec{r}_3d\vec{r}_4$ である。

$$\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad | \\ \circ_1 \quad \circ_2 \end{array} \quad \text{と} \quad \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad | \\ \circ_1 \quad \circ_2 \end{array}$$

のグラフで表した式を数式で表すと、それぞれ別のトポロジーを持つことがわかる

引用文献ごとのグラフの定義の違い

「David Chendler の Theory of Simple Liquids」 [2] と「荒川泓、水・水溶液系の構造と物性、第 1 章液体の統計力学的理論の発展」 [40] と、「L.E.Reichel の現代統計物理 (下), 鈴木増雄監訳」 [93] ではグラフを用いたグラフの定義が異なる。具体的には積分の係数、field point での数密度 ρ の扱い、積分記号の扱いが異なる。それぞれの本での定義の違いを表に表す。

Theory of Simple Liquids	水・水溶液系の構造と物性	現代統計物理 (下)
field point が ρ を含む	field point が ρ を含まない	field point が ρ を含まない
グラフが係数を含む	グラフが係数を含まない	グラフが係数を含まない
グラフが積分記号を含む	グラフが積分記号を含む	グラフが積分記号を含まない
		
		
		

「Theory of Simple Liquids」

$$\text{graph} = \frac{1}{2!} \left\{ \text{graph}_1 + \text{graph}_2 \right\}$$

右辺波括弧内の第一項を数式で表すと $\int \rho(r_3)\rho(r_4)f(r_{13})f(r_{14})f(r_{34})f(r_{42})d\vec{r}_3d\vec{r}_4$ であり、
右辺波括弧内の第二項を数式で表すと $\int \rho(r_3)\rho(r_4)f(r_{14})f(r_{13})f(r_{43})f(r_{32})d\vec{r}_3d\vec{r}_4$ である。

「水・水溶液系の構造と物性」

$$\text{graph} = \left\{ \text{graph}_1 \text{ または } \text{graph}_2 \text{ または } \text{graph}_3 \text{ または } \text{graph}_4 \right\}$$

右辺を数式で表すと $\int f(r_{13})f(r_{14})f(r_{34})f(r_{42})d\vec{r}_3d\vec{r}_4$

または $\int f(r_{14})f(r_{13})f(r_{43})f(r_{32})d\vec{r}_3d\vec{r}_4$

または $\int f(r_{13})f(r_{34})f(r_{32})f(r_{42})d\vec{r}_3d\vec{r}_4$

または $\int f(r_{14})f(r_{43})f(r_{42})f(r_{32})d\vec{r}_3d\vec{r}_4$ ある。

「現代統計物理 (下)」

$$\text{graph} = \left\{ \text{graph}_1 + \text{graph}_2 \right\}$$

右辺を数式で表すと $f(r_{13})f(r_{14})f(r_{34})f(r_{42})$

または $f(r_{14})f(r_{13})f(r_{43})f(r_{32})$
または $f(r_{13})f(r_{34})f(r_{32})f(r_{42})$
または $f(r_{14})f(r_{43})f(r_{42})f(r_{32})$ ある。

6.6 n 体の分布関数の分配関数による定義

カノニカル系で、n-particle density と n-particle distribution function を定義する。(グランドカノニカル系でも同様に定義は可能。熱力学極限で両者は同じ値になる)。簡単にするため 1 成分の N 粒子系で説明する。

n-particle density

n-particle density, $\rho_N^{(n)}(\vec{r}^n)$ は次の式で定義される。n 個の位置ベクトルの関数になっている。

$$\begin{aligned}\vec{r}^n &= (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \\ \rho_N^{(n)}(\vec{r}^n) &\equiv \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \int \exp[-\beta \mathcal{H}_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N)] d\vec{r}^{(N-n)} d\vec{p}^N}{Z_N} \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \exp[-\beta V_N(\vec{r}^N)] d\vec{r}^{(N-n)}}{Q_N} \\ Q_N &= \int \exp[-\beta V_N(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N\end{aligned}$$

ここで、 Q_N は配置積分。 \mathcal{H}_N, V_N はそれぞれ、系のハミルトニアンとポテンシャルエネルギー関数

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

この系の分配関数 Z_N は次の式で表される

$$\begin{aligned}Z_N &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \int \exp[-\beta \mathcal{H}_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N)] d\vec{r}^N d\vec{p}^N \\ &= \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} Q_N \\ \Lambda &= \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}\end{aligned}$$

n-particle density の物理的意味

1-particle density は指定した位置 \vec{r}_1 の局所密度 (局所数密度である)。1-particle density をある領域で「積分」すると、その領域に見つかる粒子の個数の平均値 (熱平均) になる。

2-particle density は指定した 2 つの位置 \vec{r}_1, \vec{r}_2 を中心とする 2 つの微小領域を考える。それぞれの微小領域で粒子が見つかる数の「積」をとった値の平均値 (熱平均値) に相当する。2 つの位置の相関を考えており、見つかる個数の平均を取ってからその「積」を取るのではなく、2 つの位置それぞれで見つかる個数の「積」をとってから平均する。単位は数密度の 2 乗になる。なお、この 2-particle density を 2 つの位置を変数として系全体で 2 重積分すると、 $N(N-1)$ となる (N^2 にならないのは、片方の微小領域に現れた粒子はもう一つの微小領域には同時に存在しえないから。ただし、同一粒子は 2 回数えないことにしているため、指定する 2 つの位置が全く同じ場所でも同一粒子は 2 回数えない)。

n-particle distribution function

n-particle distribution function, $g_N^{(n)}(\vec{r}^n)$ は、次の式で定義される。

$$g_N^{(n)}(\vec{r}^n) \equiv \frac{\rho_N^{(n)}(\vec{r}^n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\vec{r}_i)}$$

n-particle distribution function は物理単位としては単位がない。 n 個の位置での微小領域でみつかる粒子の数に相関が全くなければ、値が 1 になる。

ここで、系が一様であった場合は、

$$g_N^{(n)}(\vec{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\vec{r}^n)}{\rho^n}, \quad \rho_N^{(1)}(\vec{r}_i) = \rho$$

2-particle distribution function と radial distribution function

動径分布関数 (radial distribution function), $g(r)$, は一様な系の場合のみ定義可能であり、次の式で定義される。

$$g(r) \equiv g_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\text{ただし、} r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$$

$g(r)$ は r の 1 変数関数だが、単位は物理単位がない。他分野（物理の X 線実験分野等）では、この量に $4\pi r^2$ をかけたものを「動径分布関数」と呼ぶ場合もある（この場合は単位が長さの 2 乗になる）。