

米沢富美子・田中 実

$$\begin{aligned} \rho_2(\xi_{\mathbf{R}}, \xi_{\mathbf{R}}) &= n_1(\xi_{\mathbf{R}})n_1(\xi_{\mathbf{R}}) + n_2(\xi_{\mathbf{R}}, \xi_{\mathbf{R}}) \\ &\equiv \rho_1(\xi_{\mathbf{R}}) \end{aligned} \quad (5)$$

という要請から,

$$n_2(\xi_{\mathbf{R}}, \xi_{\mathbf{R}}) = \rho_1(\xi_{\mathbf{R}}) \{ \rho_1(\xi_{\mathbf{R}}) - 1 \} \quad (6)$$

となることがわかる。同様にして n_3 以上についてもいくつかの条件が得られる。

この様にして, $n_s(\xi_{\mathbf{R}_1}, \dots, \xi_{\mathbf{R}_s})$ あるいは $\lambda_s(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_s)$ のみたすべき条件が得られる。それは又, 近似された s 体相関関数の兼備えているべき必要条件でもある。

(5) 中性単原子液体と液体金属の時空構造の差異は 2粒子間相互作用の特徴のどこを反映するか

東北大・工 田 中 実

古典液体の時空構造, $G(\mathbf{r}, t)$, $g(\mathbf{r})$, $S(\mathbf{Q}, \omega)$, $S(\mathbf{Q})$, 更に速度自己相関関数 $\Psi(t)$, そのスペクトル等の諸量には, 2粒子間相互作用 $\phi(\mathbf{R}_{ij})$ (原子間; イオン間有効相互作用) の特徴が反映している。

まず, 希ガス液体 (Ar, Kr etc.) については古くから Lennard-Jones ポテンシャルを $\phi(\mathbf{R}_{ij})$ にとって, 統計力学的計算, あるいは simulation が試みられ, 上記諸量の実験的情報との比較検討が試みられて来た。

他方, 液体金属内のイオン間相互作用は, 伝導電子系の遮蔽効果を正しくとり入れて始めて理解されるもので, 結果は Lennard-Jones 型よりもっと複雑であろう。このように予想される2粒子間相互作用の特徴の差が, 実験的に得られた上記の時空構造にかかわる諸量に, 液体金属と中性液体との場合の特徴的差異をもち来たしていよう。

まず, Johnson-Hutchinson-March は, 実験値の $g(\mathbf{r})$ から統計力学的近似手法で $\phi(\mathbf{R}_{ij})$ を求めた。アルゴンではまさしく L-J ポテンシャルで

中性単原子液体と液体金属の時空構造の差異は2粒子間相互作用の特徴のどこを反映するかあり、他方、液体ナトリウムでは近距離はL-Jポテンシャルとほぼ同型だが、長距離の引力部分は $\cos(\kappa r)/r^3$ のようにlong range oscillationを示した。これは縮退フェルミ電子による遮蔽効果の特徴として理論的に予想されていた(March)。

次にPaskin等は、JHMが実験を解析して得た $\phi(R_{ij})$ から、Computer Simulationにより $g(r)$, $S(Q)$ を求め、アルゴン・Na双方共に、実験の $g(r)$ $S(Q)$ を正しく再現することを示した。次いで同じ試みで、 $\Psi(t)$, そのスペクトルを求め、液体金属では $\Psi(t)$ のtの長い領域にやはり振動がでて来ること、またスペクトルが、アルゴンの場合とは違うことを示した。この限りでは、Na(一般に液体金属)の $\phi(R_{ij})$ にlong range oscillation(LRO)があることが、これ等の特徴を導いたように見える。

他方、Ashcroft-Lecknerは、液体金属の $g(r)$, $S(Q)$ は、 $\phi(R_{ij}) = \infty (r \leq \sigma)$, $= 0 (r > \sigma)$ のいわゆるhard sphere modelで十分定量的に実験値を再現できることを示し、更にAscarelliは、音速、拡散定数等の量もhard sphere modelで解析し得ることを示した(中性液体も含めて!)。この一見して全く異なった物理像を提案している双方の解析は、それぞれ何を意味しているのだろうか。どちらの $\phi(R_{ij})$ の把握のしかたがより正しいのだろうか。更に、では液体金属と中性液体との差異は何に由来するのであるだろうか。

このことについて、昨年フランスのFriedel門下のDaniel Schiffが極めて明快な教訓的な検討を行った。詳細は文献を見て頂くことにして、彼の意図とその結論を略述しよう。

Schiffは864個の古典粒子系のComputer simulation(Monte Carlo法及びmolecular dynamicsの併用)を行った。 $\phi(R_{ij})$ については、近距離反撥部分にイ) r^{-12} (L-J型), ロ) r^{-7} , ハ) Born-Mayer型(exponential), 長距離引力部分に a) r^{-6} (L-J型), b) $\cos(\kappa r)/r^3$ (LRO)をえらび、いくつかの組合せをえらんで、 $S(Q)$, $g(r)$, $\Psi(t)$ 及びそのスペクトルを厳密に求めた。各場合の比較から次のように結論した。

田中 実

- (1) 液体系の $S(Q)$, $g(r)$ の形状はまず強い斥力 (core!?) に基づく volume exclusion 効果で定まる。
- (2) $S(Q)$ の extrema の 1 からの外れは, イ) に比べ, ロ), ハ) の斥力の方が減衰が速い。即ち, 斥力が soft の時ほど $S(Q)$ の振動が急にフラットになる。Na の実験値に対しては, ハ) Born-Mayer 型が最もよく合う。
- (3) 引力部分は a), b), いずれも $S(Q)$ の形状には第 2 義的な小さな補正しかもち来たさない。
- (4) $\Psi(t)$ にも斥力の softness が本質的で, イ) をとれば Rahman の $\Psi(t)$ の simulation を再現しアルゴン型であり, 他方 ハ) の soft な場合は $\Psi(t)$ のすその方に減衰振動が現われ, Paskin の simulation を再現する。
- (5) $\Psi(t)$ のスペクトル (frequency spectrum) についても従って斥力 イ) と ハ) とでアルゴン型, Na 型とが再現されるようである。
- (6) 引力部分は a), b) いずれも斥力で定まる特徴に対し, 小さい補正しか持ち来たさないようである。

以上が Schiff の主な結論であり, 前半に述べた問題について明確に答の方向を示している。これ等を理解することが, 表題の問題を, たとえば電子論から考察するとき正しい指針となるであろう。最後に, (7) Ashcroft-Lekner の hard sphere model は, (1), (2) の結論に到達する際の解折から見ると, あまりよくあてはまりそうもない。たとえば, 実験の $S(Q)$ を 3 番目のピークあたりまで再現しようとする, たった 1 個の σ (hard sphere radius) の $S(Q)$ 計算値ではほとんどの液体金属で無理である。という事実を注意しておこう。

文 献

D. Schiff Phys. Rev. 186 (1969). 151.