

## Soft-Core モデルの液相における 速度相関関数について

金沢大・理 樋 渡 保 秋

対ポテンシャルが  $\phi(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \alpha r^3 \exp(-\tau r)$ , ( $\epsilon, \sigma, \alpha > 0, n > 3$ ),  
で与えられる様な古典粒子系の熱力学的性質（特に融解）が、不活性気体、アルカリ金属等の単純物質のそれとかなり良く類似している事はこれまで報告して来た通りである（理想二相モデル）。このモデルによれば、両物質間の質的相違は本質的には  $n$  の値の大小によって区別され得る。つまり不活性気体に対しては  $n \sim 15 \sim 12$ , アルカリ金属に対しては  $n \sim 5 \sim 4$  が、これらの物質の熱力学的性質を再現するのに最も良い値であることが分った。

以下の考察では同じモデルの範囲内で、動的性質の一つであるところの速度相関関数について、モデルと実験とを比較する。尚、この場合上記対ポテンシャルの内 Kac ポテンシャルの項は寄与しないので  $\phi(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n$  (Soft-Core モデル) を考察すれば良い。  $n = 12$  の場合には、我々は計算機実験により速度相関関数  $\psi(t)$  を得ている。従ってこの記憶関数  $K(t)$ , およびスペクトラム ( $\psi(t)$  のフーリエ変換)  $G(\omega)$  を数値的に計算することが出来る。これらの結果は図 1 ~ 2 に示す。当図で横軸は簡約化された時間  $t^* (= \tau_0 t)$  と振動数  $\omega_0^* (= \frac{\omega}{\tau_0})$  である。

$n = 4$  の計算は以下の様にして行った。先ず上の  $n = 12$  の場合についていくつかの近似理論を用いて得られる  $K(t)$  と計算機実験から得られたものと比較した。その結果としてガウス II 記憶関数がここで考察した近似理論の中では最も良いことが判明した。ガウス II 記憶関数というのは  $K(t) = A \exp(-\beta t^2)$  で与えられ、ここで  $A$ ,  $2\beta = \left(\frac{B}{A} - A\right)$  は  $\psi(t)$  を  $t = 0$  の近傍で展開し  $\psi(t) = 1 - \frac{A}{2} t^2 + \frac{B}{24} t^4$  と近似したときの係数から求められるものである。従って  $n = 12$  の場合には、計算機実験の  $\psi(t)$  を用いて  $A, B$  (又は  $\beta$ ) を求めた。さて  $n = 4$  の場合であるが、同様にガ

ウスⅡ 記憶関数が比較的良い近似であるとの仮定をすれば以下の様にして、この場合の A, B を計算することが出来る。これは一般に A, B は対ポテンシャル  $\phi(r)$  および 2体, 3体分布関数  $g(r)$ ,  $g(r_1, r_2, r_3)$  を用いて以下の様に与えられるからである。

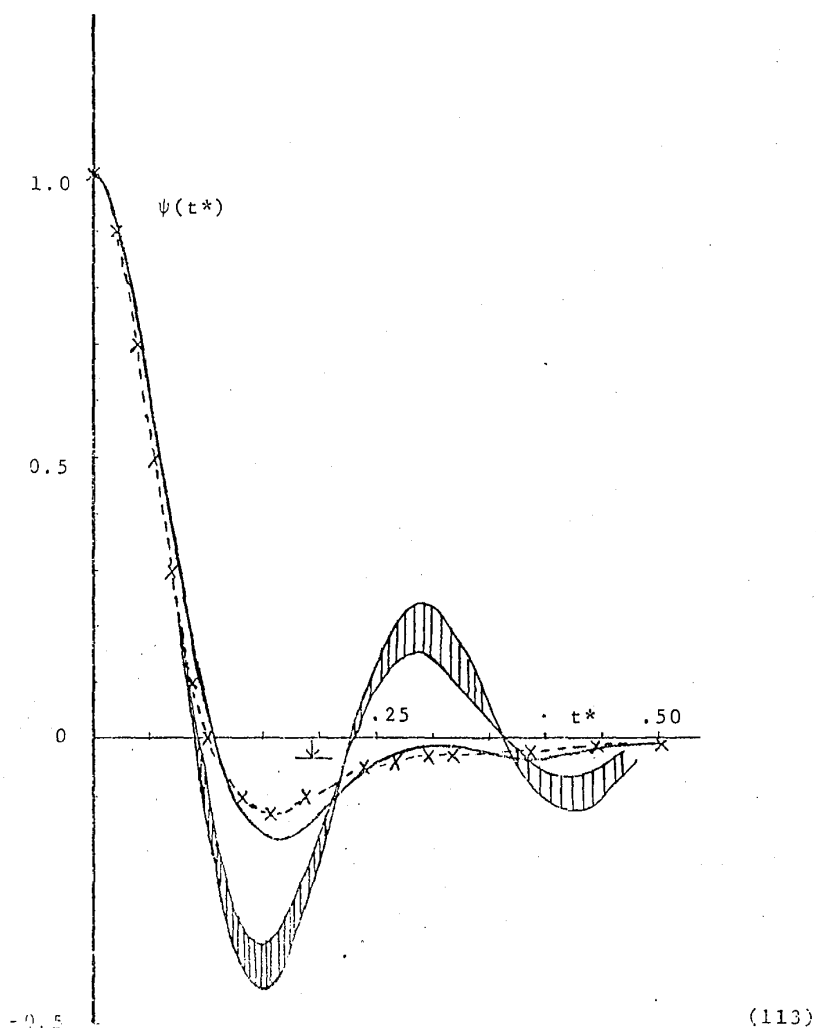



Fig. 1. The normalized velocity autocorrelation functions for three different systems. ---X--- : Lennard-Jones (Ar) at  $\rho' m = 1.418 \text{ gr/cm}^3$ ,  $T = 86.5 \text{ K}$  ( $\rho^* = 1.03$ ,  $\tau_0 = 2.69 \times 10^{-12} \text{ sec.}$ ) ; — : the soft-core system for  $n = 12$  at  $\rho^* = 1.07$  ;  : the soft-core system for  $n = 4$  at  $\rho^* = 5.54$ . (The hatched part is due to the uncertainty of  $\alpha$ ) The arrow represents the magnitude of the first minimum-depth for the hard-core system.

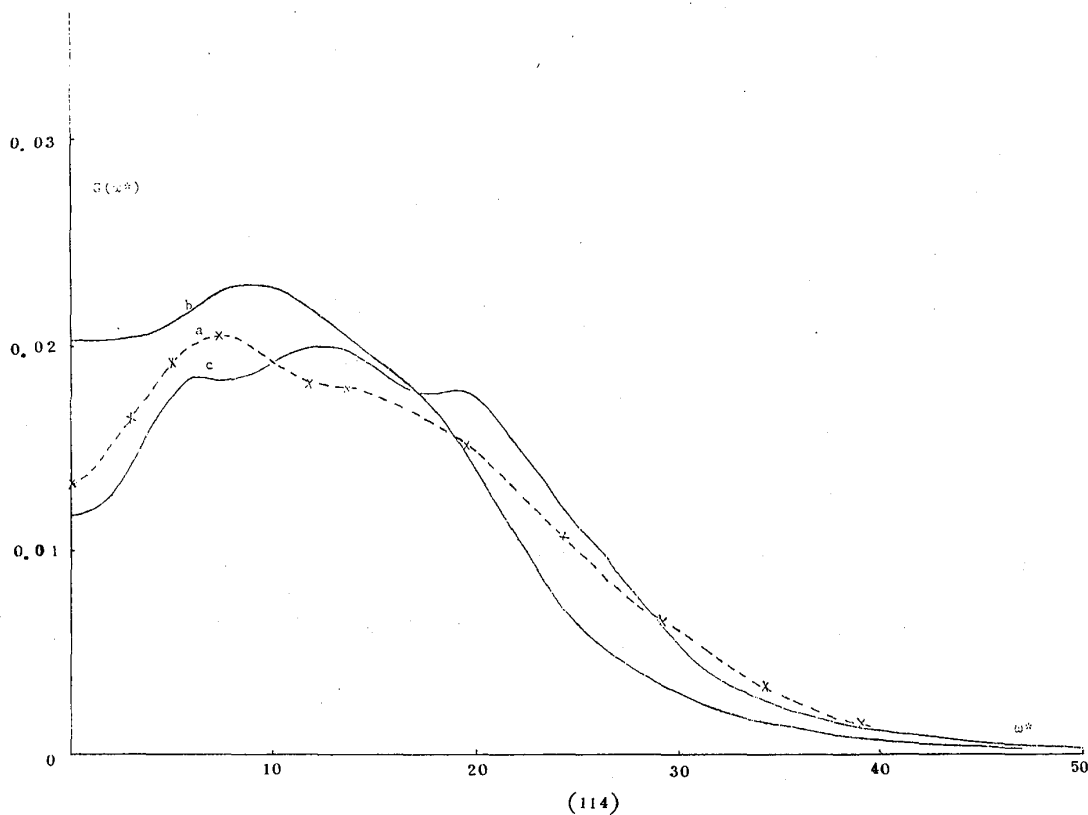


Fig. 2. Comparison of the power spectrum for Ar (Lennard-Jones) with that for the soft-core system with  $n=12$ . Curve a : Ar at  $\rho^*m = 1.374 \text{ gr/cm}^3$ ,  $T = 94.4\text{K}$  ( $\rho^* = 0.98$ ,  $\tau_0 = 2.61 \times 10^{-12} \text{ sec.}$ ) ; b : the soft-core system for  $n=12$  at  $\rho^* = 0.929$  ; c : the soft-core system for  $n=12$  at  $\rho^* = 1.07$ .

$$A = \frac{\rho'}{3m} \int g(r) \nabla^2 \phi(r) dr ,$$

$$B = B_1 + B_2 ,$$

$$B_1 = \frac{8\pi\rho'}{3m^2} \int_0^\infty g(r) \left\{ (\phi''(r))^2 + \frac{2}{r^2} (\phi'(r))^2 \right\} r^2 dr ,$$

$$B_2 = \frac{\rho'^2}{3m^2} \iint g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \left\{ \cos^2 \mu \phi''(r_{12}) \phi''(r_{13}) \right. \\ \left. + \frac{1 + \cos^2 \mu}{r_{12} r_{13}} \phi'(r_{12}) \phi'(r_{13}) + \frac{2(1 - \cos^2 \mu)}{r_{13}} \phi''(r_{12}) \phi'(r_{13}) \right\} dr_2 dr_3 ,$$

但し  $\mu$  は  $r_{12}$  と  $r_{13}$  とのなす角であり、 $\rho'$  は数密度である。  $n=4$  の凝固的近くでの  $g(r)$  は Schiff によってモンテ・カルロ法により求められているので、今それを用いることにすれば上の公式より  $A, B_1$  は簡単に求まる。しかし3体分布関数  $g(r_1, r_2, r_3)$  は未知の量であるので  $B_2$  は次のように近似的に計算することにする。今  $g(r_1, r_2, r_3)$  に対して Superposition 近似を用い、その結果として得られる  $B_2$  の近似値を  $B_2'$  としよう。そして  $B_2 = \alpha B_2'$  とおく。従って  $\alpha$  の値を推量する必要があるが、 $n=12$  に対しては先に述べたように計算機実験により得られた  $\psi(t)$  から  $B$  を直接求めることが出来、これと上の公式から得られる  $B_1$  の値から  $B_2$  の値が分るので、直接  $\alpha$  の値を知ることが出来る。この値は凝固的近くで  $\alpha \approx 0.3$  であった。 $n=4$  についてもほぼ同じ事情が期待されるが、ここでは  $0 \leq \alpha \leq 0.3$  としてこの近似記憶関数 (ガウスII)  $K(t)$  から求めた  $n=4$  の速度相関関数  $\psi(t)$ 、スペクトル

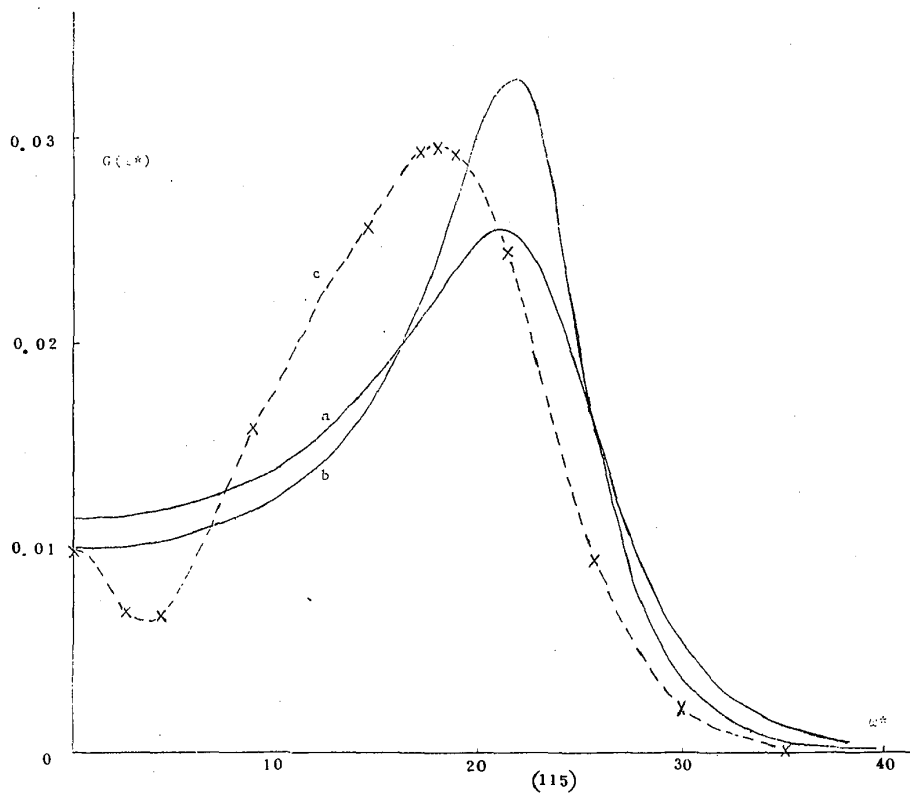


Fig. 3. Comparison of the power spectrum for Na with that for the soft-core system with  $n=4$  at  $\rho^* = 5.54$ . Curve a :  $\alpha = 0.3$  ; b :  $\alpha = 0$  ; c : Na near the freezing point ( $\rho^* = 5.54, \tau_0 = 0.933 \times 10^{-12}$  sec.).

$G(\omega)$  を図 1, 3 に示す。

$0 \leq \alpha \leq 0.3$  としたのは以下の理由による。つまり上記  $B_2$  で  $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  に Superposition 近似を用いて得られた値  $B_2'$  は  $n=12$  で直接確かめられたように真の値 ( $B_2$ ) を過大評価する事になるが、これは  $B_2'$  の積分の値は主として  $r \lesssim r_{12} \approx r_{13} \approx r_{23} \approx \{r_0 : \rho(r_0) \text{ の第 1 peak}\}$  の領域で決まり、しかもこの換域で Superposition 近似は真の値を過大評価する事による。 $n=4$  の 2 体分布関数の第 1 ピークの立ち上がりは  $n=12$  のそれに比してゆるやかである事を考慮すれば  $\alpha \leq 0.3$  が期待される。この理由により我々は  $0 \leq \alpha \leq 0.3$  とした。

図 1~3 から見られる様に Soft-Core モデルの速度相関関数及びそのスペクトルの形状が  $n$  の値の大小 ( $n=12, 4$ ) によって質的に異なり、しかも  $n=12$  のそれは Ar 液体に、 $n=4$  のそれは Na 液体に非常に良く類似したものである事がわかる。このように Soft-core model は熱力学的性質ばかりでなく動的性質に関しても簡単な現実物質 (液体) の実験を説明する事が出来るようである。

(尚、この話の詳しい内容は Prog. Theor. Phys. 53 (1975), 915 に掲載されています。)

## 融解凝固の計算機実験

|         |         |
|---------|---------|
| 理 研     | 荻 田 直 史 |
| 京 大 工   | 上 田 顕   |
| 京 大 理   | 小 川 泰   |
| 金 沢 大 理 | 樋 渡 保 秋 |
| 九 大 理   | 松 田 博 嗣 |

粒子間ポテンシャルとして  $\phi(r) \propto r^{-n}$  ( $n=12$ ) を仮定した 32 粒子系及び 108 粒子系についての計算機実験<sup>1)</sup>を行ったとき、高密度流体の急圧縮、或は急冷、またはこの両者を組合せたプロセスにより、換算密度  $\rho^* = (1 \sim 1.5) \times \rho_f$  ( $\rho_f$  は凝固点の