

液体金属の動的相関関数と記憶関数 — 分子動力学シミュレーション —

広大総合科 下條冬樹、星野公三、渡部三雄

§1. はじめに

液体アルカリ金属の静的構造は、修正された HNC(MHNC) 近似などの積分方程式理論により、ほぼ正確に実験結果を再現、予測することが可能になった。一方、動的構造に対しては、決定的な理論がなく、正確な予測をすることが難しいのが現状である。液体アルカリ金属に対して計算機シミュレーションを行い、そのデータから動的相関関数および記憶関数を精度良く求めることは、そこに含まれる系の特徴的な性質を明らかにするだけでなく、動的構造に対する理論の発展を促す上でも重要である。ここでは、液体ナトリウムに対して行った分子動力学 (MD) シミュレーションの結果を紹介し、更に、モード結合理論による解析結果について述べる。

§2. 分子動力学シミュレーション

我々は、擬ポテンシャル理論に基づく有効イオン間ポテンシャルを用いて、温度一定の MD シミュレーションにより、380K の温度で液体ナトリウムの動的構造の計算を行った。¹⁾ 計算は、一辺 $L = 27.66\text{\AA}$ の立方体中の 512 個のナトリウムイオンの系に対して、1 時間ステップ $\Delta t = 2.4\text{fs}$ で、100,000 ステップ (240ps) 実行した。

§3. 計算結果

密度相関関数 $F(k, t)$ は、次のように定義される。

$$F(k, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(k, t) \rho(-k, 0) \rangle \quad (1)$$

ここで $\rho(k, t)$ は、微視的粒子密度のフーリエ成分である。液体ナトリウムの $F(k, t)$ を図 1 に示す。 $k_p = 1.99\text{\AA}^{-1}$ は、静的構造因子 $S(k)$ の第一ピークの波数で、 $F(k, t)$ は、他の波数のものよりもゆっくりと単調に減衰している。 k_p よりも小さな波数側では、 $F(k, t)$ は、振動的な振舞いをしており、その振動周期は波数が小さいほど長い。一方、 k_p よりも大きな波数側では、ほとんど振動せず時間とともに減衰している。減衰の時間は、大きな波数ほど早くなる。

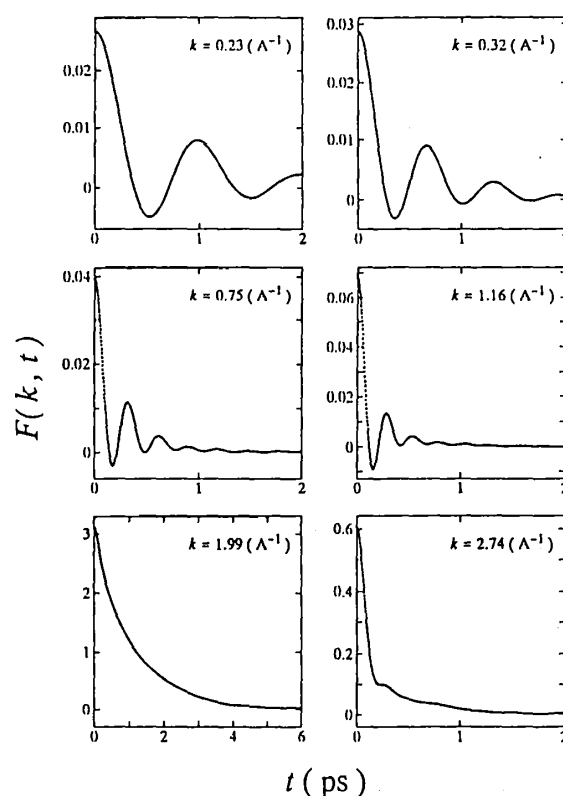


図 1 液体 Na の密度相関関数 $F(k, t)$

$F(k, t)$ の一階と二階の記憶関数 $M(k, t)$ 、 $N(k, t)$ は、次式により定義される。

$$\frac{dF(k, t)}{dt} + \int_0^t dt' M(k, t-t')F(k, t') = 0 \quad (2)$$

$$\frac{dM(k, t)}{dt} + \int_0^t dt' N(k, t-t')M(k, t') = 0 \quad (3)$$

(2)、(3) 式より得られた $N(k, t)$ を図 2 に示す。 $F(k, t)$ とは違い、 $N(k, t)$ の変化の時間スケールは、ほとんど波数に依らない。どの波数においても、 $N(k, t)$ は、短時間で急速に減衰する部分と長時間まで寄与の残るすその部分に分けられる。短時間での減衰は、波数が大きい程早くなり、長時間のすそは、波数が小さい程寄与が大きい。小さな波数では、 $N(k, t)$ は単調に減衰するだけであるが、 $k = 1.16 \text{ \AA}^{-1}$ 付近から小さな振動が見え始め、 k_p では、 $t = 0.15 \text{ ps}$ に明確なこぶが現れている。

$F(k, t)$ の自己相関の寄与 $F_s(k, t)$ は、 $F(k, t)$ とは異なり、時間と共に単調に減衰する。これに対し、その二階の記憶関数 $N_s(k, t)$ は、図 3 に示したように、 $N(k, t)$ と非常に良く似た振る舞いをする。ただ、 $k \leq 1.16 \text{ \AA}^{-1}$ では、 $N_s(k, t)$ には大きな波数依存性が認められず、 $N(k, t)$ とは異なり、 $t = 0.3 \text{ ps}$ 付近になだらかなこぶが見られた。

図 4 に、イオンの速度相関関数 $Z(t)$ とその一階の記憶関数 $M_z(t)$ を示す。 $M_z(t)$ は、 $k \leq 1.16 \text{ \AA}^{-1}$ での $N_s(k, t)$ と良く似ている。短時間で急速に減衰し、 $t = 0.3 \text{ ps}$ 付近にこぶを持つ。更に、拡大図より、 0.6 ps 付近にも肩が見られる。

§4. モード結合理論

さて、我々は、シミュレーションより得た記憶関数を更に解析するために、モード結合理論を適用した。²⁾ 二階の記憶関数 $N_s(k, t)$ は、次式のよ

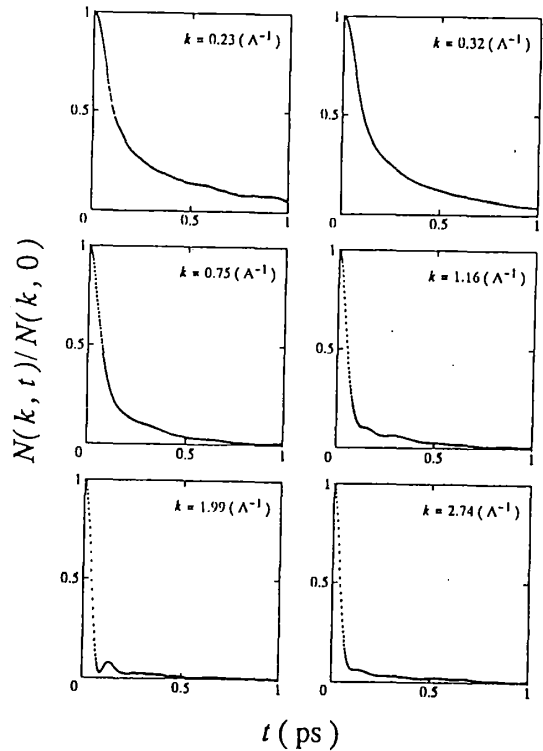


図 2 $F(k, t)$ の二階の記憶関数 $N(k, t)$

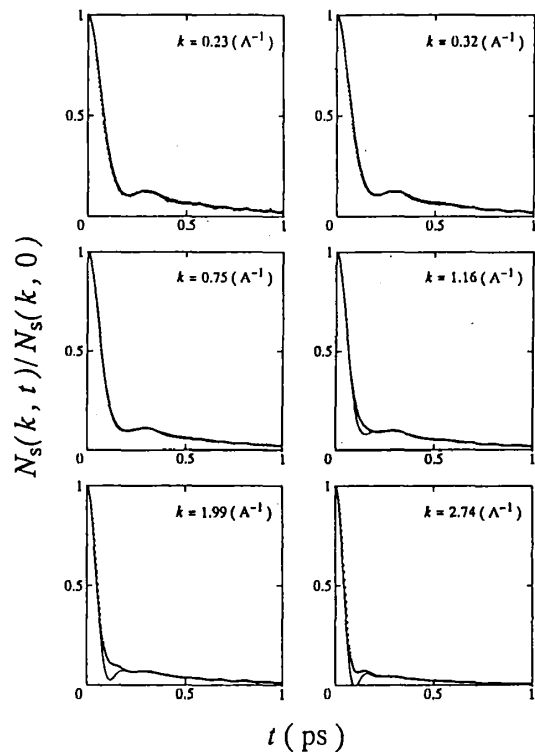


図 3 $F_s(k, t)$ の二階の記憶関数 $N_s(k, t)$

うに書くことができる。³⁻⁵⁾

$$N_s(k, t) \sim N_B + N_{00} + N_{01} + N_{11} + N_{22} \quad (4)$$

ここで、 N_B は、無相関に起こるイオンの2体衝突による寄与であり、短時間で急速に減衰する部分を表す。この項の計算には、Fokker-Planck 衝突関数を用いた。 N_{00} は、密度揺らぎ同士の結合による寄与であり、その他の項は、密度揺らぎと密度流との結合による寄与を表す。 N_B 以外のこれらの項が長時間まで及ぶその部分を与える。

速度相関関数 $Z(t)$ の記憶関数 $M_z(t)$ の計算結果は、図4に示されている(実線)。長時間に渡り、理論はMDの結果を良く再現する。 $M_z(t)$ を、上で述べた各項に分けて調べると、長時間のすそへの寄与は、密度揺らぎの結合 M_{00} が支配的であることがわかる。

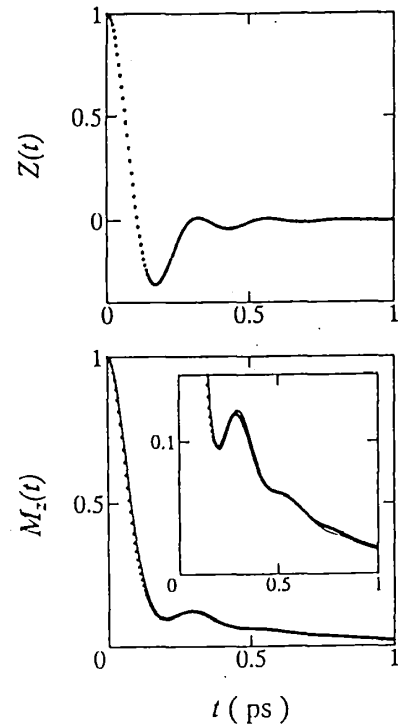


図4 速度相関関数 $Z(t)$ とその記憶関数 $M_z(t)$

二階の記憶関数 $N_s(k, t)$ に対する結果は図3に示した(実線が理論)。 $k \leq 0.75 \text{ \AA}^{-1}$ では、理論とMDの違いはほとんど認められない。より大きな波数では、 $t = 0.1 \text{ ps}$ 付近で違いが生ずるが、 0.15 ps 付近の構造(小さなこぶ)は再現されている。この 0.15 ps のこぶは、2体衝突項の振舞いに起因するが、波数が大きくなり、イオンの相関のない自由運動による寄与が顕著に現れたものである。

§5. おわりに

ここまで、MD シミュレーションより得られた動的相関関数および記憶関数の特徴を簡単に述べ、更に、モード結合理論による解析結果を紹介した。§4で述べたようにモード結合理論は、三重点近傍における液体アルカリ金属の自己相関関数の記憶関数に対しては、比較的良くMDの結果を説明することがわかった。今後は、より広い温度・密度領域まで適用可能かどうか調べていきたい。また、今のところ、 $F(k, t)$ の記憶関数 $N(k, t)$ にこの理論を適用しても十分な結果が得られていない。モード結合理論の定式化には、大胆な近似や仮定が幾つかなされており、その妥当性や改良の検討を今後一層進めていく必要がある。

- 1) F. Shimojo, K. Hoshino and M. Watabe: J. Phys. Soc. Jpn. **63**(1994) in press.
- 2) F. Shimojo, K. Hoshino and M. Watabe: submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- 3) L. Sjögren and A. Sjölander: J. Phys. C:Solid State Phys. **12**(1979)4369.
- 4) L. Sjögren: J. Phys. C:Solid State Phys. **13**(1980)705.
- 5) G. Wahnström and L. Sjögren: J. Phys. C:Solid State Phys. **15**(1982)401.