

液体の Pair Interaction Potential 1

Born-Green の積分方程式

関東学院大学工学部 福田 興 作

(3 月 2 6 日 受 理)

I Introduction

平衡状態の simple liquid すなわち pair interaction potential $\phi(r)$ が距離 r のみの関数で、かつ short range のものの pair interaction potential と、radial distribution function の関係は、¹⁾ Kirkwood, ²⁾ Born-Green, ³⁾ Percus-Yevick の積分方程式および convoluted-hypernetted-chain の積分方程式で取り扱われている。さらにこの pair interaction potential は、液体の統計力学的取扱の基礎になるもので、これより液体の種々の量を導くことが出来る。

一方 M.D.Johnson ⁴⁾ 等は、同じ考えを long range force の影響のある Li, Na, K, Rb, Cs, Hg, Al, Pb の 8 種類の液体金属に拡張し、Born-Green, Percus-Yevick 両方程式について、pair interaction potential を比較し、内部エネルギー、圧力、粘性、surface tension を求めている。

その結論の主なものは、long range force の影響で、液体金属では radial distribution function の実験 data より pair interaction potential を求めると、その potential が振動型になること、液体 Ar に対しては Percus-Yevick 方程式の方が、Born-Green のそれに比べて近似がよいこと等である。

Radial distribution function の実験 data は、X-ray diffraction ⁵⁾ と neutron diffraction ⁶⁾ のものとがあり、液体 Ar 液体金属の他に、液体の半金属の Bi ⁷⁾ Sn ⁸⁾ 等についても実験的な radial distribution function の data が得られている。

われわれの目的は、Born-Green, Percus-Yevick 両方程式の数値計算による比較、およびその後得られた新しい radial distribution funct-

ion の実験 data にもとづいて、これ等の式をつかつて pair interaction potential を、液体 Ar, 液体金属および液体半金属についても電子計算機によつて数値計算することにある。さらに pair interaction potential の計算で、initial の input function の影響も考えられるので、このことも検討してみたい。これはその第1報である。

第1報では Born-Green の積分方程式の数値解の性質について検討する。

II Born-Green の積分方程式

液体の pair interaction potential $\phi(R)$ と、radial distribution function $g(R)$ の間に成立する Born-Green²⁾ の積分方程式を書く
と、

$$\log g(R) = -\beta \phi(R) + \frac{\pi \rho \beta}{R} \int_0^{\infty} ds \phi'(s) g(s) \times [K(R+s) - K(R-s)] \quad (1)$$

$$K(y) = \int_0^y dx x \{g(x) - 1\} \{s^2 - (x-R)^2\}$$

となる。ここで ρ は number density, $\beta = 1/kT$, $g(R) = g(-R)$ である。

(1) の右辺の積分に部分積分をして、

$$\begin{aligned} \log g(R) = & -\beta \phi(R) - \frac{\pi \rho \beta}{R} \int_0^{\infty} ds \phi(s) \\ & \times \left[\frac{dg(s)}{ds} \int_{R-s}^{R+s} dx x \{g(x) - 1\} \{s^2 - (x-R)^2\} \right. \\ & \left. + g(s) \int_{R-s}^{R+s} 2s x \{g(x) - 1\} dx \right] \quad (2) \end{aligned}$$

と書きなおし、分子間距離に相当する長さ、および potential の大きさ a_0 , ϵ_0 で reduce して $R/a_0 = r$, $s/a_0 = S$, $x/a_0 = X$ および $\phi/\epsilon_0 = \psi$ で r , S , X , ψ を導入すると、

$$\begin{aligned} \log g(r) = & -p\psi(r) - \frac{q}{r} \int_0^\infty dS \psi(S) \\ & \times \left[\frac{dg(S)}{dS} \int_{r-S}^{r+S} dX X \{g(X)-1\} \{S^2 - (X-r)^2\} \right. \\ & \left. + g(S) \int_{r-S}^{r+S} 2SX \{g(X)-1\} dX \right] \end{aligned} \quad (3)$$

となる。ここに

$$p = \beta \epsilon_0, \quad q = \pi a_0^3 \rho \beta \epsilon_0$$

である。

われわれは以上の式を検討し, radial distribution function の data から, 液体 Ar, 液体金属および液体の半金属の pair interaction potential を数値計算するのが目的で, 数値計算には国際キリスト教大学の IBM-1130 の電子計算機を用い, 数値積分には IBM Subroutine QSF をつかつた。

Ⅲ 積分方程式の検討

(A) Pair interaction potential より radial distribution function を求める。

われわれの主な目的は, 上記の如く radial distribution function より pair interaction potential を求めることであるが, その準備として (1) または (2) を検討するため, 逆の問題すなわち pair interaction potential より radial distribution function を求める計算から出発する。それには, 部分積分をする前の (1) より出発するのが便利である。(1) を $r, S, X, \psi(r)$ で書くと,

$$\begin{aligned} \log g(r) = & -\rho\psi(r) + \frac{q}{r} \int_0^\infty dS \psi'(S) g(S) \\ & \times \int_{r-S}^{r+S} dX X \{g(X)-1\} \{S^2 - (X-r)^2\} \end{aligned} \quad (4)$$

福田興作

$\psi(r)$ としては Lennard-Jones の potential を ϵ_0 で reduce したものの

$$\psi(r) = 4 \left\{ \frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \right\} \quad (5)$$

を用い、これを既知として (4) に代入し、 $g(r)$ を未知としてくり返しの方法でこの関数を求める。

Kirkwood¹⁾ にしたがって発散を防ぐ因子 α を導入して、 $n+1$ 次の $g(r)$ のくり返しの input function を、

$$g^{(n+1, \text{in})}(r) = \alpha g^{(n, \text{out})}(r) + (1-\alpha) g^{(n, \text{in})}(r) \quad (6)$$

で n 次の output および input function の linear combination をとり、zero 次の $g(r)$ の input function としては、液体 Ar の radial distribution function の実験値を用いることにする。この Ar の実験値には、X-ray diffraction によるものと、neutron diffraction によるものがあるが、ここでは Henshaw⁹⁾ の neutron diffraction の 84 °K の data を用いてある。さらに $g(r)$ は r が大きくなると 1 に近づくので、

$$g(r) = 1 \quad r \geq 3.45 \quad (7)$$

と近似する。

α は 0.7, 0.5, 0.3 の場合をそれぞれこころみたが、結果にほとんど変化がなかつたので、 $\alpha = 0.5$ とした。

Born-Green の積分方程式および $g(r)$ の実験値が正しければ、このようにして導かれた $g(r)$ の 1 回目, 2 回目 のそれぞれのくり返し計算の結果は、input function となつた実験値とたいして変りがないと考えられる。しかし実際には近似 (7) のため、(4) の右辺の積分は実際の値より多少ずれると考えられ、このことからくる修正を係数 CoF で

$$g(r) = \text{CoF} \cdot \exp \left[-p\psi(r) + \frac{q}{r} \int_0^\infty dS \psi'(S) g(S) \right]$$

$$\times \int_{r-S}^{r+S} dX X \{g(X)-1\} \{S^2 - (X-r)^2\} \quad (8)$$

として導き，くり返しの各回の $g(r)$ の output function が，curve 上の 1 点で実験値と合うように CoF をきめることにする。

27 回のくり返し計算の後の $g(r)$ および CoF の値を，図 1 および第 1 表に示してある。表の CoF の値より $g(r)$ の曲線は 27 回のくり返し程度で安定になることが分る。ここで $a_0 = 3.10 \text{ \AA}$ ， $\epsilon_0 = 1.649 \times 10^{-14} \text{ erg}$ にとり， $P = 1.424$ ， $q = 2.811$ である。

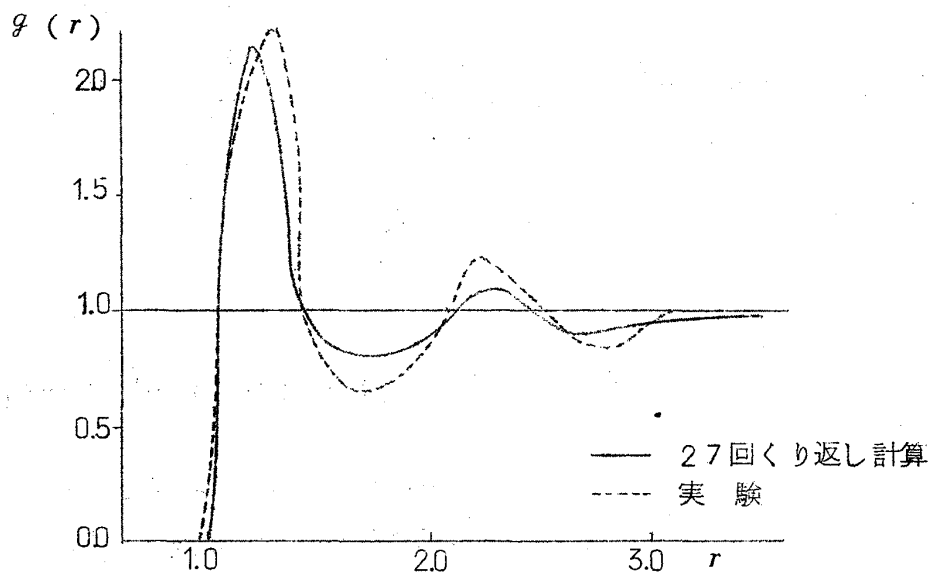


図 1

(B) Radial distribution function より pair interaction potential を求める。

つぎに図 1 に示した (A) で計算した radial distribution function の data をもとにして，はじめに Lagrange の 1 点法で $g'(r)$ を求め，この 2 つの data を (3) に代入して，こんどは $\psi(r)$ を未知関数としてくり返し計算でこれを求める。まず $n+1$ 次の potential の input function として，

LL	CoF	LL	CoF	LL	CoF
1	1.460	10	1.295	19	0.850
2	0.425	11	2.200	20	0.719
3	0.214	12	1.822	21	1.006
4	1.254	13	0.931	22	1.440
5	3.758	14	0.560	23	1.489
6	3.255	15	0.771	24	1.150
7	1.286	16	1.419	25	0.855
8	0.363	17	1.740	26	0.863
9	0.414	18	1.354	27	1.141

LL ; くり返しの回数

第 1 表

$$\psi^{(n+1, in)}(r) = \alpha \psi^{(n, cut)}(r) + (1-\alpha) \psi^{(n, in)}(r) \quad (9)$$

を前回と同じように, potential の n 次の output および input function より linear combination として作る。zero 次の input の potential function $\psi^{(0, in)}(r)$ としては Lennard-Jones の pair interaction potential (5) をつかい,

$$\psi(r) = 0 \quad r \geq 3.45 \quad (10)$$

を仮定する。

この場合 $g(r)$, $g'(r)$ は (4) で計算された radial distribution function およびその Lagrange の 1 1 点法で近似された derivative をつかうので, $\psi(r)$ を求めるこの計算は, 前の逆計算となり, 未知関数 $\psi(r)$ を求める 1 次, 2 次, 3 次 のくり返し計算は, 原理的にはもとにもどるわけで, input の Lennard-Jones の pair interaction potential になるはずである。これを図 2, 図 3, 図 4 で $\alpha = 0.5, 0.3, 0.1$ の場合についてそれぞれ示してある。図でくり返し計算の回数が増えるにしたがつて

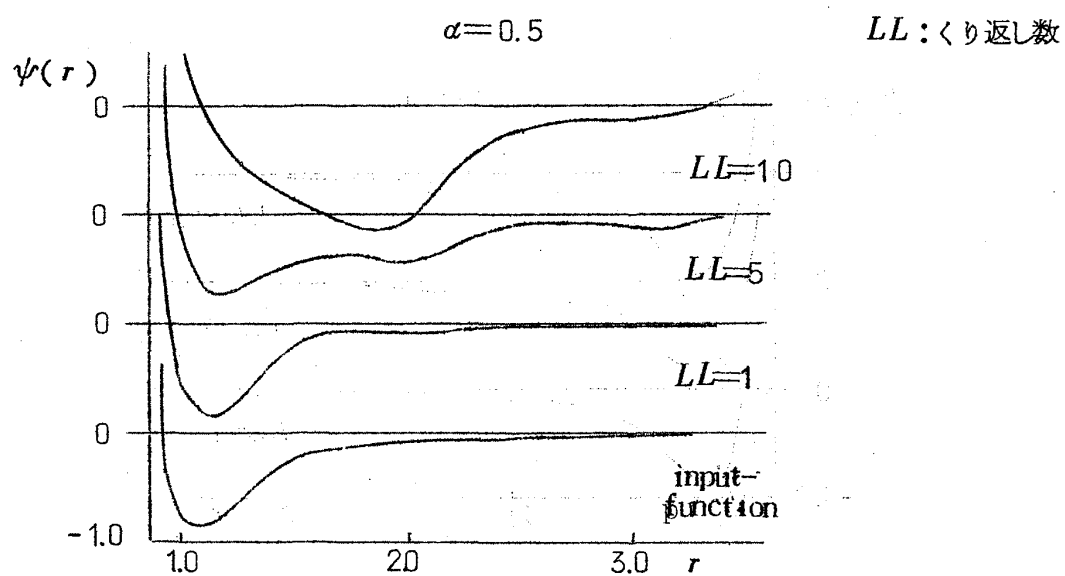


図 2

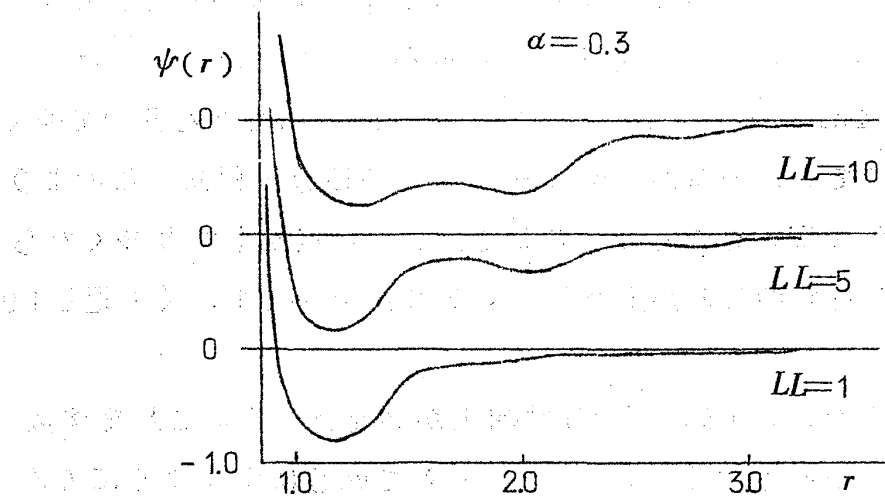


図 3

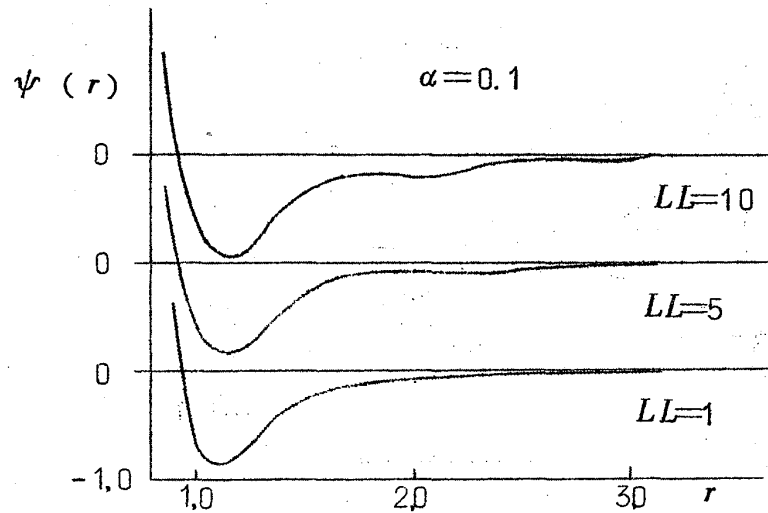


図 4

input potential と異なってくるのは,

1. Born-Green の積分方程式そのものに含まれる近似による。
2. 計算で数値的な近似をしたこと。

などが考えられる。このことが Born-Green の式で potential を計算する場合, n 次の input function にふくまれた誤差が $n+1$ 次の output function に加わり, initial の input function とだんだん変つてゆくと考えられる。したがつてこの差異が Born-Green の積分方程式をこのように近似する精度と考えられる。そこでこの計算ではこの誤差があまり多くならないところでくり返しを打ち切るのが望ましい。それは $\alpha=0.1$, くり返し10回程度である。

さらに (10) の近似のため, (3) の積分は補正が必要となる。これを係数 C_{oF} を導入して, $q \cdot C_{oF}$ とすると, $C_{oF}=0.9$ で図5に示すようになる。これを積分の近似からくる補正としてつかうことにする。

IV 実験 data より pair interaction potential の計算およびむすび

以上の結果 (3) に既知関数として radial distribution function の

$$\text{CoF} = 0.9$$

$$\alpha = 0.1$$

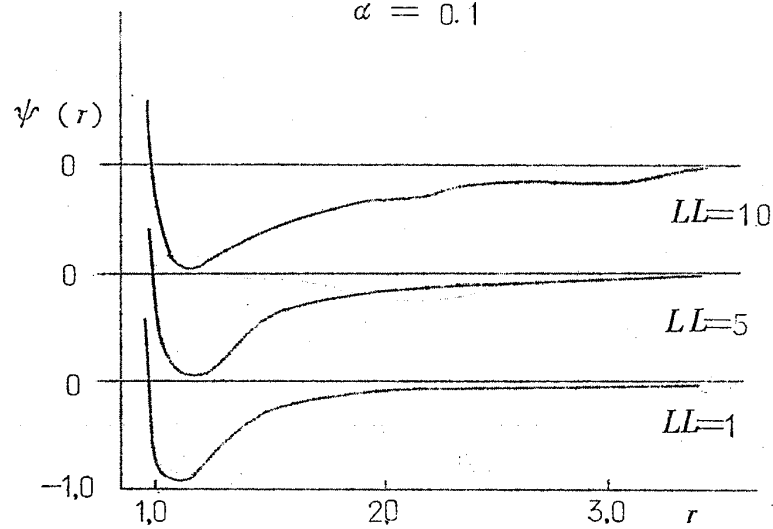


図 5

実験 data をつかい，適当な Zero 次近似の potential function をつかつて，未知関数 $\psi(r)$ を求めることが出来る。このときくり返しは 10 回で打ち切る。

今 pair potential の zero 次の input function として，図 6 で示した square well 型の potential を仮定すると，結果は図 7 となる。これはよく知られた Lennard-Jones 型の potential である。

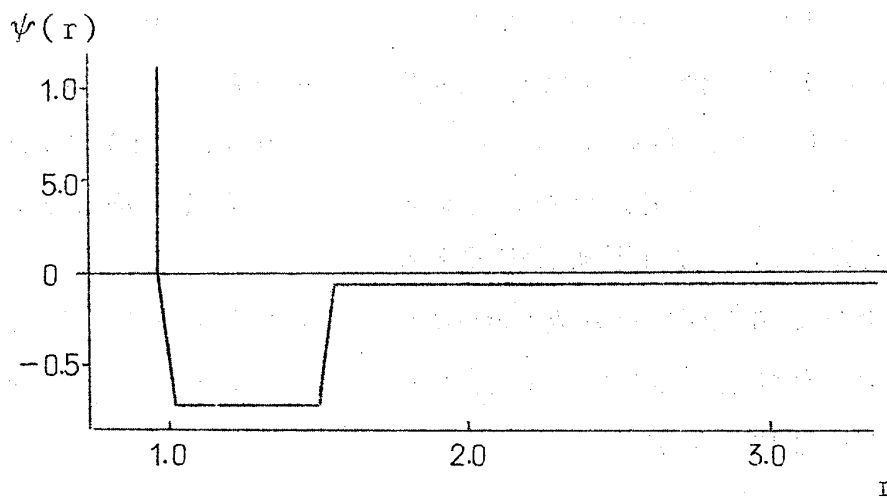


図 6

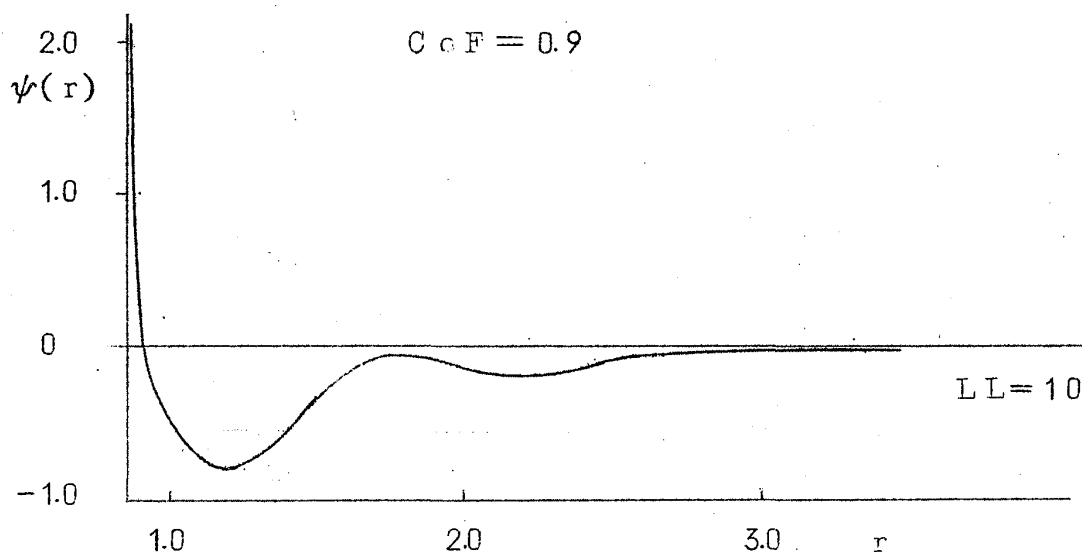


図 7

第Ⅱ報以下で、液体金属、および液体半金属の radial distribution function を与えたときの pair interaction potential を計算した結果を示す予定である。

Ⅲ (A) の Lennard-Jones potential より $\varphi(r)$ を導くとき、くり返し計算で結果が安定と考えられるときの係数 $C o F$ は一定の値に近ずき、いまのときはそれは $C o F = 1.116$ である。

数値積分には前に述べたごとく、Subroutine QSFを用いたので、積分の精度はその精度に左右される。

pair interaction potential より radial distribution function を求めるⅢ (A) の場合も、またその逆の場合も係数 $C o F$ に対する主な寄与は (7) または (10) からくる Born-Green の方程式 (1) または (2) の右辺の積分項によるものと考えたが、その他の部分からくる寄与もこの $C o F$ には含まれ、それについては目下検討中である。

最後に、この研究に御指導をいただいた国際キリスト教大学の原島鮮先生に心から感謝します。それとともに計算に種々便宜を計つていただいた同大学計算センターの方々に感謝します。

参 考 文 献

- 1) J.G.Kirkwood; Theory of Liquids, Gordon and Breach (1968)
- 2) M.Born and H.S.Green; Proc. Roy. Soc. A188, 10 (1946)
- 3) J.K.Percus and G.J.Yevick; Phys. Rev. 110, 1 (1958)
- 4) M.D.Johnson, P.Hutchinson and N.H.March; Proc. Roy. Soc. 282A 283 (1964)
- 5) A.Eisenstein and N.S.Gingrich; Phys. Rev. 58, 307 (1940)
S.Gingrich and C.W.Tompson; J.Chem. Phys. 36, 2398 (1962)
A.Eisenstein and N.S.Gingrich; Phys. Rev. 62, 261 (1942)
P.G.Mikolaj and C.J.Pings; J.Chem. Phys. 46, 1401 (1967)
- 6) D.G.Henshaw, D.G.Harst and N.K.Pope; Phys. Rev. 92, 1129 (1953)
- 7) P.C.Sharrah and G.P.Smith; J.Chem. Phys. 21, 228 (1953)
- 8) C.Gamertsfelder; J.Chem. Phys. 9 450 (1941)
- 9) D.G.Henshaw; Phys. Rev. 105, 976 (1957)