

氏 名 吉 田 不 空 雄
 よし だ ふ く お
 学位の種類 理 学 博 士
 学位記番号 論 理 博 第 642 号
 学位授与の日付 昭 和 54 年 3 月 23 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
 学位論文題目 Studies on the dynamical property of classical simple liquids
 (古典単純液体の動的性質に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 富 田 和 久 教 授 恒 藤 敏 彦 教 授 巽 友 正

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は古典液体における分子の集団運動を反映する密度相関関数を、記憶関数の方法によって理論的に計算したものである。

一般に、密度相関関数

$$G(k, t) \equiv \langle \rho^+(k, 0) \rho(k, t) \rangle \quad (1)$$

は

$$\frac{d}{dt} G(k, t) + \int_0^t \alpha \tau M(k, t-\tau) G(k, \tau) d\tau = 0 \quad (2)$$

なる方程式を満たすことが示される。ここに $M(k, t)$ を 1 次の記憶関数と呼ぶ。Laplace 変換

$$G(k, z) \equiv \int_0^\infty dt e^{-zt} G(k, t) \quad (3)$$

を用いれば、(2)の関数は

$$G(k, z) = \frac{G(k, t=0)}{z + M(k, z)} = \frac{S(k)}{z + M(k, z)} \quad (4)$$

の形に書かれる。ここで、1 次の記憶関数自体は residual な力の相関関数と解することが出来るから、上述の考え方をもう一度適用すれば

$$M(k, z) = \frac{M(k, t=0)}{z + M_1(k, z)} \quad (5)$$

の如く、2 次の記憶関数 $M_1(k, z)$ によって表現される。この様な考え方を逐次高次の記憶関数に適用すれば、 $G(k, z)$ は連分数の形に表現される。

記憶関数は、一般に高次のもの程、特徴的な時間が短くなると考えられる。すなわち、 z に対する変化は緩かになると考えられるから、拡散運動のようにある程度長い時間に着目すれば、 $M_i(k, z)$ は $M_i(k, 0)$ で近似出来る。しかし、このような長時間近似は、高次の能率の発散することを仮定していることに相当するので、短時間の振舞が重要である集団運動の記述には適さない。

そこで、本論文においては、短時間の振舞についても内部矛盾を含まない理論形式を出来るだけ高次の記憶関数に適用して問題を取り扱った。具体的には2次の記憶関数を扱った。

集団運動が分子間相互作用に由来することは明らかであるから、今2次の記憶関数 $M_1(k, z)$ を2つの部分に分けて考える。

$$M_1(k, z) = M_{1f}(k, z) + M_1'(k, z) \quad (6)$$

ここに、 $M_{1f}(k, z)$ は相互作用のない場合の記憶関数であり、 $M_1'(k, z)$ は相互作用に依存する補正項である。

(6)を(5)に代入して1次の記憶関数にもとれば

$$M(k, z) = \frac{M^{(0)}(k, z)}{1 - \pi(k, z)M^{(0)}(k, z)} \equiv M^{(0)}(k, z) + M''(k, z) \quad (7)$$

の如く書かれる。ここに

$$M^{(0)}(k, z) \equiv \frac{M(k, t=0)}{M_f(k, t=0)} M_f(k, z) = \frac{1}{S(k)} M_f(k, z), \quad (8)$$

$$M_f(k, z) = \frac{M_f(k, t=0)}{z + M_{1f}(k, z)}, \quad (9)$$

$$\pi(k, z) = -\frac{M_1'(k, z)}{M(k, t=0)} \quad (10)$$

$$M''(k, z) = M^{(0)}(k, z)\pi(k, z)M(k, z) \quad (11)$$

である。すなわち、1次の記憶関数 $M(k, z)$ ——すなわち、動的な局所場——は(7)の関係により、密度の揺ぎが平均場を受けて伝播する素過程 $M^{(0)}(k, z)$ と、動的な分極作用を伴う素過程 $M''(k, z)$ とを含んで内部矛盾を含まぬ形式に書かれ、唯一の未知量は分極関数 $\pi(k, z)$ となった。

集団運動のスペクトルは応答関数

$$X(k, t) = \frac{1}{i\hbar N} \theta(t) \langle [\rho(k, t), \rho^+(k)]_{P.B.} \rangle \quad (12)$$

のラプラス変換 $X(k, z)$ の極として定義される。そこで、 $\pi(k, z)$ が集団運動にどのような寄与を与えるかを見るために

$$k_B T X(k, z) = zG(k, z) - S(k) = -M(k, z)G(k, z) \quad (13)$$

なる関数を用いて応答関数に書き直せば、若干の計算の結果

$$X(k, z) = \frac{X_f(k, z)}{1 - V(k, z)X_f(k, z)} \quad (14)$$

なる関係がえられる。これは、気体の場合に対して有効ポテンシャル $V(k, z)$ が加わったことを意味するが、 $V(k, z)$ は

$$V(k, z) = V'(k) + V''(k, z) \quad (15)$$

の形に書かれ、2つの量

$$V'(k) = -k_B T \{1 - S(k)^{-1}\} \equiv -k_B T C(k), \quad (16)$$

$$V''(k, z) = -zk_B T S(k)^{-1} \pi(k, z) \quad (17)$$

の和として表記される。ここに、 $V'(k)$ は平均場をうけて行なう熱運動に由来する kinetic な効果であり、

$V''(k, z)$ は相互作用の dynamical な効果である。

今、唯一の未知量である分極関数 $\pi(k, z)$ を与えたとすれば、これと他の既知量とを組み合わせ密度相関 $G(k, z)$ が導かれ、さらに関係式

$$S(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \text{Re } G(k, i\omega + \varepsilon) \quad (18)$$

から、中性子非弾性散乱の与える動的構造因子 $S(k, \omega)$ が導かれる。

申請者は、記憶関数 $M(k, z)$ に対して上記一連の恒等関係を導いた上で、唯一の未知量である分極関数 $\pi(k, t)$ に対する近似として、ガウス型

$$\pi(k, t) = \pi(k, t=0) \exp\{-\alpha(k)t^2\} \quad (19)$$

を仮定した。そして、この仮定の上に立って、液体アルゴン、および液体ルビジウムにおける分子密度の運動の理論的再現を試みた。

まず、アルゴンの場合、

$$\pi(k, t=0) = -[c(k)(kv_T)^2 + \omega_1(k)^2]/\omega_0(k)^2 \quad (20)$$

を求めるには、

$$\omega_1(k)^2 = \frac{n}{m} \int dr g_2(r) [1 - \cos k \cdot r] \left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{r}}{|\vec{k}|} \right)^2 v(r), \quad (21)$$

$$\omega_0(k) = kv_T s(k)^{-1/2}, \quad (22)$$

及び、静的構造因子 $S(k)$ 、二体相関 $g_2(r)$ が必要であるが、 $S(k)$ および $g_2(r)$ としては Yarnell 等の中性子回析のデータを用い、分子間力としては、

$$v(r) = 4\varepsilon\{(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6\}; \varepsilon = 120^\circ\text{K}, \sigma = 3.405 \text{ \AA}, \quad (23)$$

熱速度としては

$$v_T = 1.33 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1} (T = 85.2^\circ\text{K}) \quad (24)$$

を用いた。

さらに、弾性散乱の断面積 $S(k, \omega=0)$ が

$$S(k, 0) = S(k)^2 \left[(2\pi)^{-1/2} (kv_T)^{-1} + \frac{1}{2} \{\pi\alpha(k)\}^{-1/2} \right] \times \\ \times \{c(k) + (kv_T)^{-1/2} \omega_1(k)^2\} \quad (25)$$

で与えられることを用いて $\alpha(k)$ を定めた。

かくしてえられた密度相関のスペクトル $S(k, \omega)$ は、Sköld 等が中性子非弾性散乱よりえた結果と満足すべき一致を示した。 $(k = 1.2 \sim 4.0 \text{ \AA}^{-1})$ 流れの相関スペクトルについても同様の結果がえられている。

液体ルビジウムの場合には、 $S(k)$ 、 $\omega_l(k)$ として Copley 等の散乱実験をよく再現するといわれる Rahman の計算結果を採用した。 $\pi(k, t)$ として、単純なガウス型を仮定すると、 $k \lesssim 3 \text{ \AA}^{-1}$ においてよく実験結果を再現する。 $k \gtrsim 3 \text{ \AA}^{-1}$ の場合により再現をうるためには、 $\pi(k, t)$ として2つのガウス型関数の1次結合を仮定すればよいが、この場合、減衰定数 $\alpha(k)$ としては二桁ことなる2種の量がえられる。

参考論文1。内部矛盾を含みぬ記憶関数法の発端を示す論文。具体的には分子の自己相関を扱っている。

参考論文 2。古典液体の集団運動の有効ポテンシャルによる表現を行った。

参考論文 3。記憶関数の高周波極限からの展開による扱い。0 次より 6 次までの能率を正しく与える。

参考論文 4。前論文の第 II 部。横波の集団モードを高周波展開法により扱った。

参考論文 5。前論文の続編。適当な擬ポテンシャルを用いて、液体金属 Na, Rb および Pb について、集団運動に相当する分数関係を定めた。

論文審査の結果の要旨

ヘリウムのような量子液体において現われる分子の集団運動は中性子散乱の方法によりいち早く実験的に確認されたが、古典液体の場合にも集団運動は明確な意味をもつであろうか。中性子非弾性散乱の実験によれば、流れの相関スペクトルには $\omega = \omega(k_M)$ に極大が認められるが、密度の相関スペクトルにはこのような極大は認められない。この結果は、古典液体において集団運動の概念が、量子液体の場合ほど明確でないことを示唆するが、これに対しては、集団運動の記述にたえる理論の裏づけが望まれる。

本論文は、このような集団運動の記述に耐える新たな理論形式を提唱し、具体例に適用したものである。すなわち、密度の相関関数を動的局所場にあたる記憶関数に帰着し、この記憶関数を用いて、内部矛盾のない形で高次の記憶関数を表現することから出発し、低周波数、高周波数の両極限において従来求められていた結果を自然に導くような統一方式を提案した。

また、2 次の記憶関数を相互作用に依存する部分と依存しない部分に分けることにより、集団運動の減衰には、平均場内での熱運動に由来する部分と相互作用の純動力学的な効果に由来する部分のあることを示し、前者は低周波の極限で、後者は高周波の極限で支配的となることを明らかにした。

次に、この方式における唯一の未知量である分極関数 $\pi(k, t)$ に対して、ガウス型の時間依存性を仮定することにより、液体アルゴン、および液体ルビジウムの場合の密度相関スペクトルを理論的に計算し、中性子散乱の実験結果と満足な一致がえられることを示した。これにより、実験結果の信頼性は理論的に裏づけられ、これより引き出される物理的情報に誤りのないことが確定したのである。

最後に、本論文の提唱する内部矛盾を含まない記憶関数法は、乱雑位相近似の拡張にあたるものであるが、ここに挙げられた具体例の場合に限らず、一般に、摂動論の方法が力を失なうと考えられる様な場合にその力を発揮する新しい有力な方法であると言えることが出来る。

参考論文の多くは、本論文の着想にいたる道程を示す仕事であるが、多体問題の理論的取扱いに関する申請者の造詣を語っている。

以上を要するに、申請者の本論文は、多体問題の取扱いに関する非摂動論的な新しい方法とその有効性をはじめて明らかにしたものであり、理学博士の学位論文として価値あるものと認める。