

単純液体における一粒子運動と相関々数

京大・工 宗 像 豊 哲
五十嵐 顕 人

§ 1. はじめに

熱平衡状態にある，あるいはその近くでの液体（一般に多体系）の動的性質は種々の物理量の時間相関々数を用いて定量的に調べられている。我々は単純液体の一粒子運動に注目し，速度相関々数 $\tilde{\varphi}(\omega)$ と Incoherent Scattering Function $S_s(k, \omega)$ とを first principle から計算する事を試みた。液体アルゴンではそれらは incoherent neutron scattering cross section ¹⁾ により測定され，また計算機実験²⁾からもその詳細が得られている。Memory function formalism (M.F.F.) を用いて $S_s(k, \omega)$ に対する方程式を立てると一般化された拡散係数 $D''(k, \omega)$ があらわれる。従来の近似理論³⁾の多くは $D''(k, \omega)$ に対してある関数形を仮定し，それにあらわれるパラメーターを sum-rule あるいは実験結果より決定するという方法を用いているが，我々は $D''(k, \omega)$ を self-consistent にきめるという方法を提出し $D''(k, \omega)$ を $S_s(k, \omega)$ ， $\Psi_L''(k, \omega)$ および $\Psi_T''(k, \omega)$ を用いて表わした。ここに $\Psi_L''(k, \omega)$ ， $\Psi_T''(k, \omega)$ は longitudinal および transverse current correlation function である。M.F.F. にあらわれる random force に multi-mode expansion を施して上述の self-consistent な関係式を導いたのであるが， $k \leq k_c$ (a cut-off wave number) の領域において我々の理論は定式化されているので，当然 hydrodynamic な領域をも扱っており，適当な極限操作をとることにより輸送係数（拡散係数 D ）と速度相関々数 $\varphi(t)$ を与える事が出来る。 $\Psi_{T,L}''(k, \omega)$ に対しては計算機実験⁴⁾の結果を用いた。 $k_c \simeq 7.5/\sigma$ (σ : an atomic size) で実験（計算機実験²⁾ 及び中性子散乱実験¹⁾）との非常によい一致を得た。最近 $\Psi_{T,L}''(k, \omega)$ に対して同様な試みが Götze and Lücke⁵⁾によってなされている。彼等は2次の random force に対して self-consistent scheme を用い (k_c は導入していない。) $0.5 \text{ \AA}^{-1} < k < 4 \text{ \AA}^{-1}$ での $\Psi_{T,L}''(k, \omega)$ の結果を与えている。しかしモード結合の方法⁶⁾が最も有効に使える小さい波数領域を彼等は扱っていないということを注意しておく。

§ 2. Basic formalism

系の体積を V , 含まれる粒子の数を $N+1$, 系の温度を T とする。各粒子の質量は m とし i 番目の粒子の位置, 運動量をそれぞれ $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{p}_i$ と書く。 $S_s(k, \omega)$ は次のように定義される。

$$S_s(k, \omega) \equiv \Psi_n''(k, \omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle n_{\mathbf{k}}^0 | n_{\mathbf{k}}^0(t) \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \Psi_{n_0}(k, t) \quad (1)$$

$$n_{\mathbf{k}}^0 = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0) \quad (2)$$

$\langle A | B \rangle$ は $A^* B$ のアンサンブル平均である。体系の Liouville 演算子を $\mathcal{L}$ とすると $n_{\mathbf{k}}^0(t) = \exp(i\mathcal{L}t) n_{\mathbf{k}}^0$ と表わせる。以下 $S_s(k, \omega)$ のかわりに $\Psi_{n_0}''(k, \omega)$ と書く。M.F.F. により $\Psi_{n_0}''(k, \omega)$ は次の方程式を満足することがわかる。

$$\Psi_{n_0}''(k, \omega) = k^2 D''(k, \omega) / \{ [\omega + k^2 D(k, \omega)/2]^2 + [k^2 D''(k, \omega)/2]^2 \} \quad (3)$$

ここで一般化された拡散係数 $D''(k, \omega)$ は

$$D''(k, \omega) = (3m^2)^{-1} \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle f_{\mathbf{k}}^{\alpha} | \exp(iQ\mathcal{L}t) | f_{\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle$$

$$f_{\mathbf{k}}^{\alpha} = P_i^{\alpha} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0} \quad (4)$$

α はデカルト座標, $\mathcal{Q}_M (\equiv 1-Q)$ は $n_{\mathbf{k}}^0$ ((2) 式) への射影演算子を示す。 $D'(k, \omega)$ は Kramers-Krönig の関係により,

$$D'(k, \omega) = P \int d\omega' / \pi D''(k, \omega) / (\omega' - \omega) \quad (5)$$

と $D''(k, \omega)$ によって表わされる。(5) 式で P は主値積分を意味する。 $D''(k, \omega)$ の流体力学的極限として, 拡散係数 D と速度相関々数 $\tilde{\varphi}(\omega)$ は次のように与えられる。

$$D = D''(k=0, \omega=0)/2, \quad \tilde{\varphi}(\omega) = D''(k=0, \omega) \quad (6)$$

$D''(k, \omega)$ がわかると (5), (4) 式により $\Psi_{n_0}''(k, \omega)$ が決定できる。しかし $D''(k, \omega)$ は厳密には計算できない。そこで $D''(k, \omega)$ を two-mode decay integrals で近似する。

elementary excitation として density fluctuation $n_{\mathbf{k}} = V^{-1/2} \sum_{i=0}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$,
 momentum density fluctuation $j_{\mathbf{k}}^{\alpha} V^{-1/2} \sum_{i=0}^N p_i^{\alpha} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$, 注目する粒子の密度
 $n_{\mathbf{k}}^0$, そしてそれらの couple したものを選ぶ。(エネルギー密度のゆらぎは無視した。) $\mathbf{k}$ が十分に小さい ($k < k_H$, $k_H \ll 2\pi/\sigma$ σ : atomic size) 時上に選んだ力学変数は slowly varying である。我々はこの elementary excitation の概念を $k < k_c$ ($k_c \gg k_H$) の波数領域にまで拡張して用いる。⁵⁾ random force $|f_{\mathbf{k}}\rangle$ ($k < k_c$) を 2つの部分 $|f_{\mathbf{k}}^{\mathcal{D}}\rangle$, $|f_{\mathbf{k}}^R\rangle$ にわけ。すなわち,

$$|f_{\mathbf{k}}\rangle = \mathcal{D}_1 |f_{\mathbf{k}}\rangle + \mathcal{D}_2 |f_{\mathbf{k}}\rangle + \dots + |f_{\mathbf{k}}^R\rangle = |f_{\mathbf{k}}^{\mathcal{D}}\rangle + |f_{\mathbf{k}}^R\rangle \quad (7)$$

ここで $\mathcal{D}_i$ ($i=1, 2, \dots$) は i -mode excitation への射影演算子であり, $|f_{\mathbf{k}}^R\rangle$ は $|f_{\mathbf{k}}^{\mathcal{D}}\rangle$ に直交する残余の部分である。直交性から $|f_{\mathbf{k}}^{\mathcal{D}}\rangle$ と $|f_{\mathbf{k}}^R\rangle$ の couple を無視すると, (4), (7) 式より,

$$\begin{aligned}
 3m^2 D''(k, \omega) \simeq & \sum_{\alpha} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle f_{\mathbf{k}}^{\mathcal{D}} | e^{iQ\mathcal{L}t} | f_{\mathbf{k}}^{\mathcal{D}} \rangle \right. \\
 & \left. + \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle f_{\mathbf{k}}^R | e^{iQ\mathcal{L}t} | f_{\mathbf{k}}^R \rangle \right] \quad (8)
 \end{aligned}$$

となる。 $|f_{\mathbf{k}}^{\mathcal{D}}\rangle \simeq \mathcal{D}_1 |f_{\mathbf{k}}\rangle + \mathcal{D}_2 |f_{\mathbf{k}}\rangle \equiv |f_{\mathbf{k}}^{\mathcal{D}12}\rangle$ とし, (8) 式の右辺第 2 項を,

“bare” な拡散係数 $d_{\mathbf{k}}$ で置き換えると mode coupling equation ⁶⁾ が得られる。不定な $d_{\mathbf{k}}$ を導入するかわりに $D''(k, \omega)$ が first sum-rule を満たすようにして $d_{\mathbf{k}}$ の効果を部分的に取り入れることにする。つまり,

$$3m^2 D''(k, \omega) \simeq \frac{\langle f_{\mathbf{k}} | f_{\mathbf{k}} \rangle}{\langle f_{\mathbf{k}}^{\mathcal{D}12} | f_{\mathbf{k}}^{\mathcal{D}12} \rangle} \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle f_{\mathbf{k}}^{\mathcal{D}12} | e^{i\mathcal{L}t} | f_{\mathbf{k}}^{\mathcal{D}12} \rangle \quad (9)$$

とする。(9) 式で propagator の $Q\mathcal{L}$ を $\mathcal{L}$ と置きかえた。(k が十分小さい時にはゆるされる。) 式 (9) が我々の basic approximation である。まとめると initial mode $|f_{\mathbf{k}}\rangle$ は系の one-mode 及び two-mode excitation に分離され, それらは normal propagator

$e^{i\mathcal{L}t}$ で時間発展すると我々は仮定した。我々の formalism は $k < k_H$ に対してなりたつ hydrodynamics を用いた approach からの extrapolation scheme となっていると考えられる。

さて、(9) 式を具体的に計算する。one-mode excitation よりの寄与は、熱力学的極限 ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ ただし $n = N/V$ は一定に保つ) を取ると消える。したがって (9) 式は two-mode からの寄与だけが残る。two-mode excitation からの寄与から熱力学的極限で消える項を除くと (9) 式から $D''(k, \omega)$ は

$$3m^2 D''(k, \omega) = (n^2 V N(k))^{-1} \sum'_{\substack{\vec{q} \neq \vec{k} \\ \vec{q} \neq \vec{k}}} \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle j_{\vec{q}}^{\alpha} n_{\vec{k}-\vec{q}}^0 | e^{i\mathcal{L}t} | j_{\vec{q}'}^{\alpha} n_{\vec{k}-\vec{q}'}^0 \rangle \quad (10)$$

となる。ただし $\langle f_{\vec{k}}^{\alpha} \mathcal{O}_{12} | f_{\vec{k}}^{\beta} \mathcal{O}_{12} \rangle = m k_B T N(k) \delta_{\alpha\beta}$ (k_B は Boltzmann Constant) Σ' は $|\vec{q}| \leq k_c$, $|\vec{k}-\vec{q}| \leq k_c$ なる領域での和を示す。(10) 式の右辺で factorization 近似,

$$\langle AB | C(t) D(t) \rangle = \langle A | C(t) \rangle \langle B | D(t) \rangle + \langle A | D(t) \rangle \langle B | C(t) \rangle \quad (11)$$

を用いる。(ただし (11) 式は $\langle A | B \rangle = 0$ の場合) (11) 式を用いて (10) 式は、(熱力学的極限をとって)

$$D''(k, \omega) = (3m^2 n^2 (2\pi)^4 N(k))^{-1} \int d^3q \int d\omega' [\Psi_L''(q, \omega') + 2\Psi_T''(q, \omega')] \Psi_{n_0}''(q, \omega') \quad (12)$$

となる。(12) 式は $k=0$ とおけば Ernst. et al.⁷⁾ が、速度相関々数の long time tail を hydrodynamics により調べた結果の式とよく似た形をしている。 $\Psi_{T,L}''(k, \omega)$ に対しても上と同様にして self-consistent な方程式を導出できる。これらの方程式を用いて $\Psi_{n_0}''(k, \omega)$, $\Psi_{T,L}''(k, \omega)$ を計算できる。しかし今日は (12) 式の右辺の $\Psi_{T,L}''(k, \omega)$ は Levesque and Verlet⁴⁾ による計算機実験の結果を用いた。その理由は、 $\Psi_{T,L}''(k, \omega)$ に対する方程式は非常に複雑であり、かつ何らかの近似的取扱いを要する 3 体分布関数を含んでおり、そのために種々の近似がかさなることのない状態で basic approximation (9) 式の妥当性を確かめたいからである。

§ 3. 結 果

我々は Lennard-Jones 系を対象とする。分子間ポテンシャル $V(r)$ は

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (13)$$

長さ, エネルギー時間の単位としての, ϵ , τ_0 ($\equiv \sqrt{m\sigma^2/48\epsilon}$) を用いる。液体アルゴンの場合¹⁾ $\sigma = 3.405\text{\AA}$, $\epsilon = 119.8 k_B$, $\tau_0 = 3.112 \times 10^{-13} \text{ sec}$ である。考える状態は密度 $\rho^* = 0.8442$, 温度 $T^* = 0.722$ で三重点の極く近傍である。

(12), (3), (5) 式を, iteration によって解く。iteration process での解の収束は非常によく, 5 回程度の iteration で最終値におちつく。(図 1) k_c^* は拡散係数 D と $\Sigma(k) \equiv \frac{1}{2} k^2 D_{\text{exp}} \Psi''_{n^0}(k, \omega=0)$ が最も計算機実験²⁾と合うように 7.5 と決定した。

(D_{exp} は計算機実験²⁾ で得られた拡散係数。) $\Sigma(k)$ の k_c^* 依存性を図 2 に示した。図 2 より $k_c^* = 7.5$ で $\Sigma(k)$ の実験²⁾ との誤差は 3% 以内であることがわかる。図 3 に具体的な $\Psi''_{n^0}(k, \omega)$ をいくつかの k に対して示し, 中性子散乱実験¹⁾ と比較してある。さらに, 図 4 には $\Psi''_{n^0}(k, \omega)$ の半値巾, 図 5 には速度相関々数 $\tilde{\varphi}(\omega)$ を示しそれぞれ計算機実験の結果^{2), 8)} と比較している。(以上から実験との一致はきわめてよいことがわかる。) このことは, 我々の formalism が hydrodynamic な領域を含む k の大きな領域 ($k^* < k_c^* = 7.5$) において妥当であ

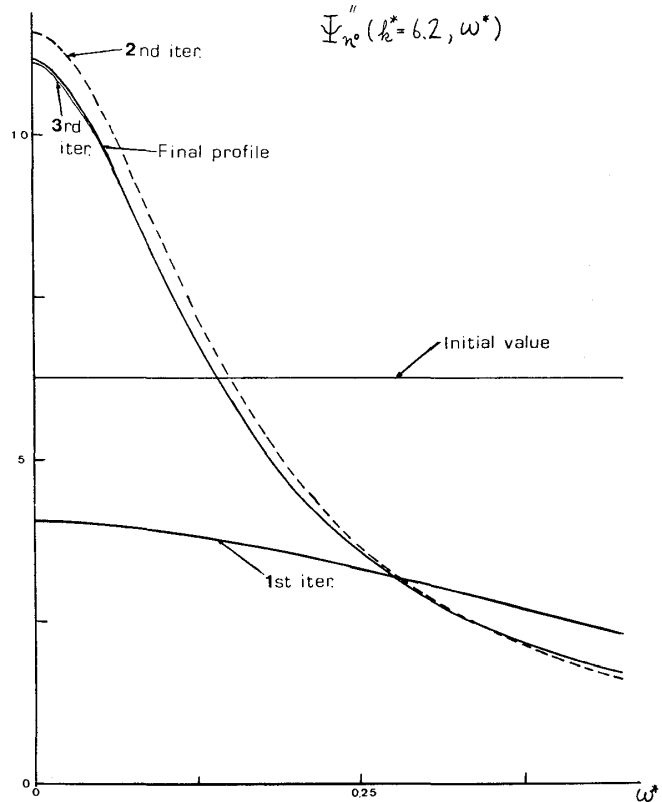


図 1

宗像豊哲・五十嵐顕人

ることを示唆しているように
 思える。なお、 k_c^* の値は、
 図2からもわかるように一義
 的にきめることはむつかしく
 $4.0 < k_c^* < 9.0$ の範囲で、実
 験結果をかなりよく再現する
 ことをつけ加えておく。

$\Psi_{T,L}''(k, \omega)$ も self-consistent
 に決定し、それを用いて、
 $\Psi_{n0}''(k, \omega)$ を計算する scheme
 を目下実行中である。

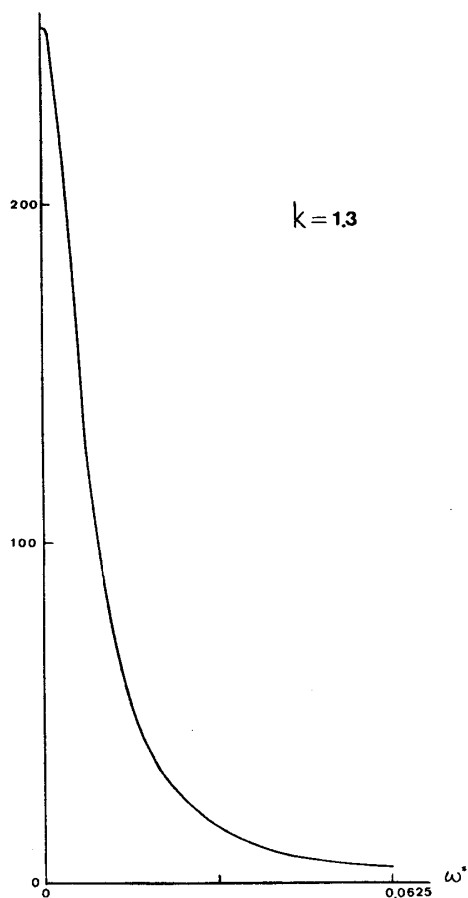


図 3 (a)

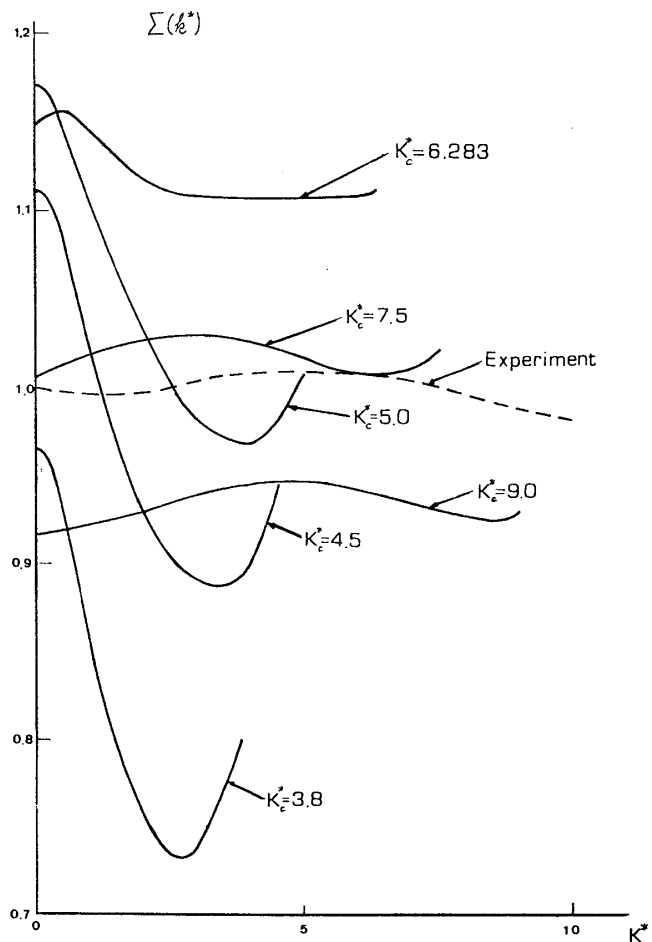


図 2

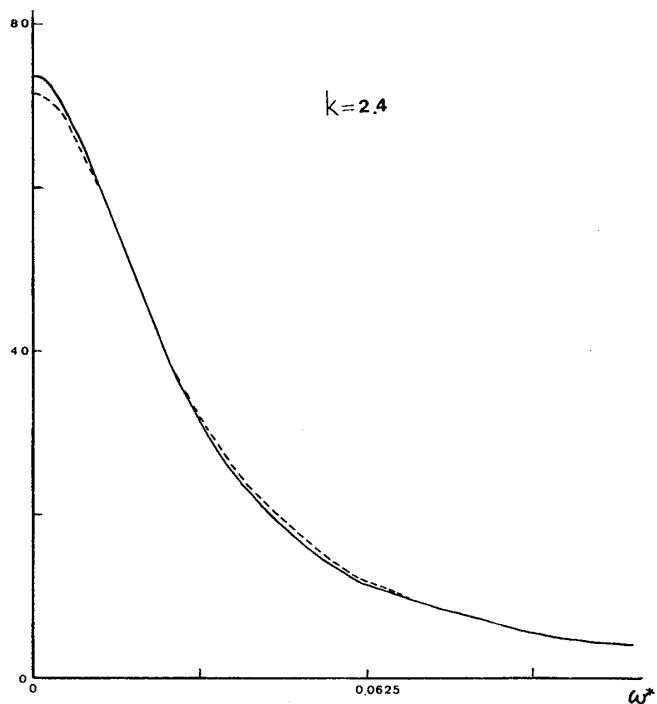


図 3 (b)

———— 計算結果, (Ref. 2) ○ (Ref. 1)

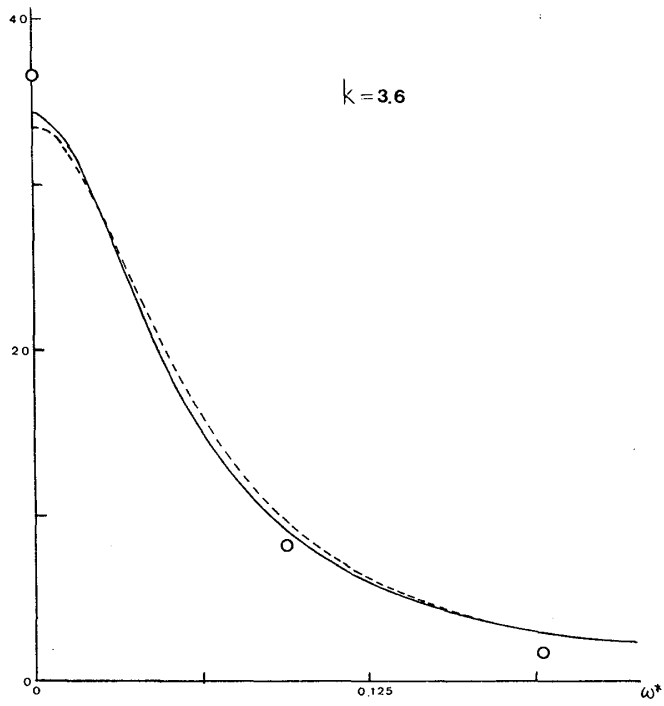


図 3 (c)

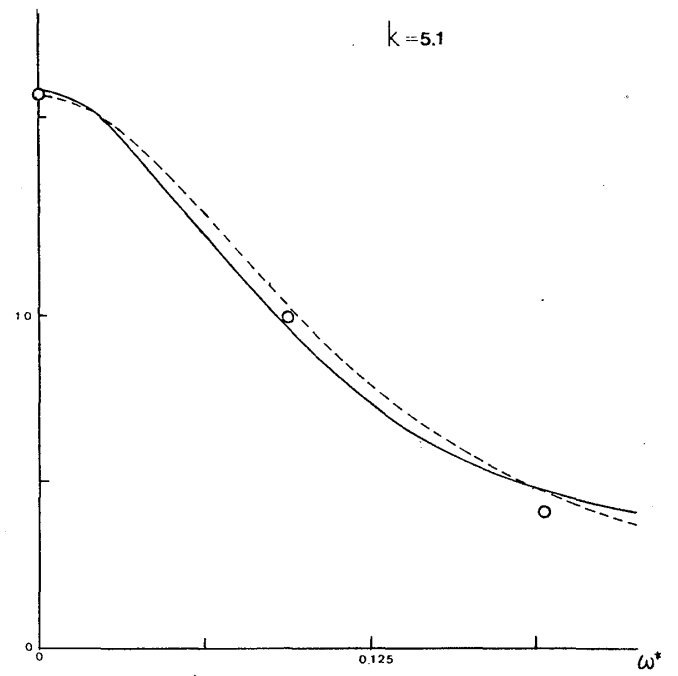


図 3 (d)

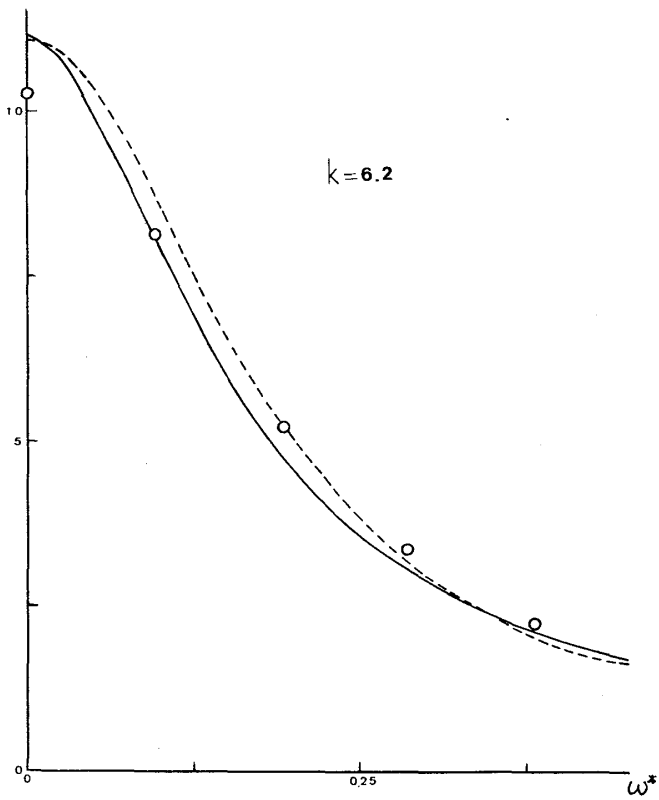


図 3 (e)

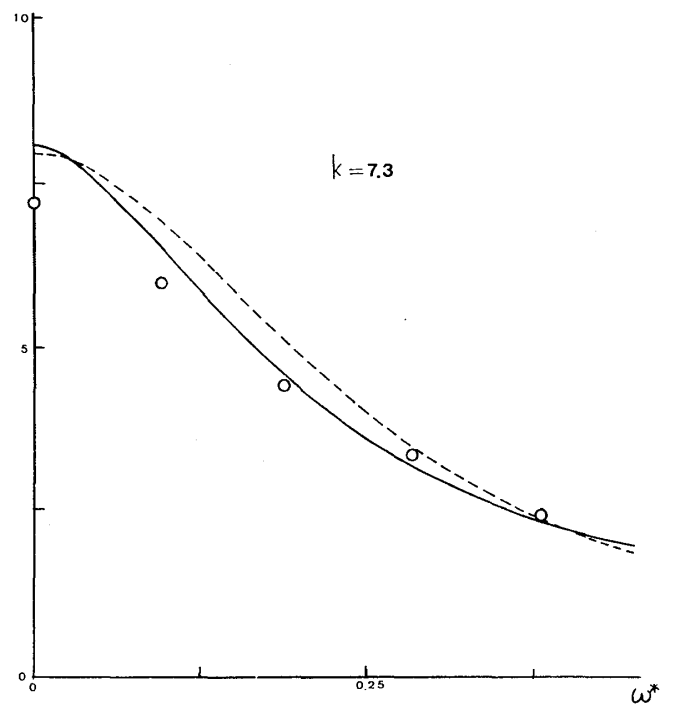


図 3 (f)

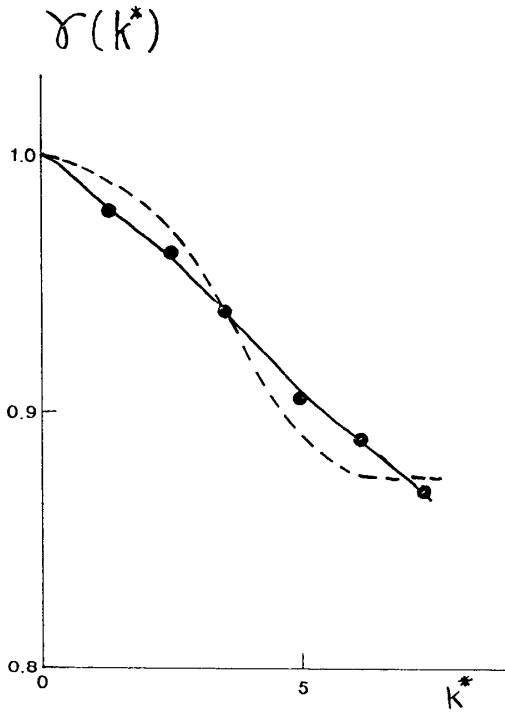


図 4

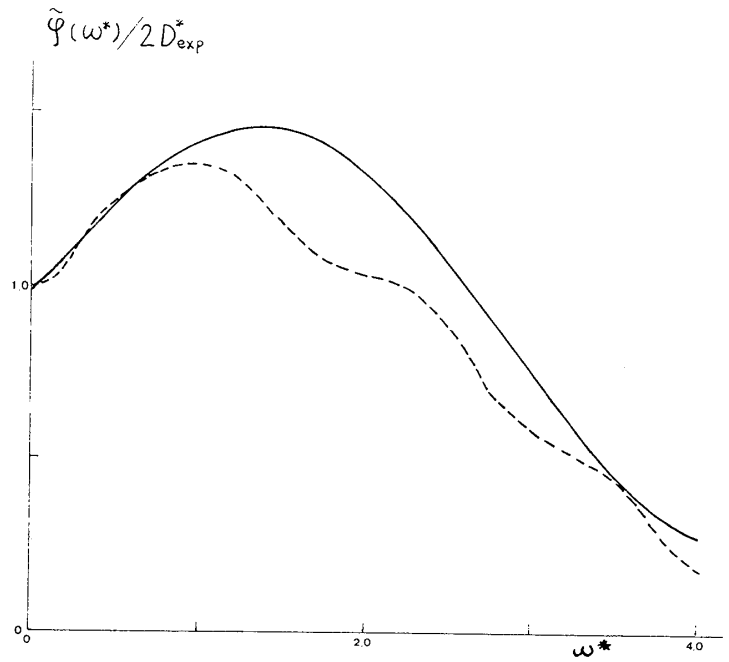


図 5

———— 計算結果, (Ref. 8)

参 考 文 献

- 1) K.Sköld, J.M.Rowe, G.Ostrowski and P.D.Randolph, Phys. Rev. A6(1972), 1107
- 2) D.Lebesque and L.Verlet, Phys. Rev. A2(1970), 2514
- 3) A.Z.Akcasu, N.Corngold and J.J.Duderstatt, Phys. Fluids 13(1970), 2213.
R.Desai and S.Yip, Phys. Rev. 166(1968), 129.
C.H.Chung and S.Yip, Phys. Rev. 182(1969), 323.
- 4) D.Levesque and V.Verlet, Phys. Rev. A7(1973), 1690.
- 5) W.Götze and M.Lücke, Phys. Rev. A11(1975), 2173.
- 6) K.Kawasaki, Ann Phys. (N.Y.) 61(1970), 1.
- 7) M.H.Ernst, E.H.Hauge and J.M.J.Van Leeuwen, Phys. Rev. A5(1971), 2055.
- 8) A.Rahman, Phys. Rev. 136A(1964), 405.