

液体の Pair Interaction Potential 3

Percus-Yevick 方程式による Pair Interaction Potential

関東学院大・工学部 福田 興 作

(5月12日受理)

1. Introduction

著者等は先に Born - Green の積分方程式^{1), 2)}をつかい, 液体 Ar および Na, K, Hg, In および Pb の液体金属と, Bi および Sn の液体半金属の温度 2 点における radial distribution function の実験 data より, pair interaction potential を求めた。ここでは Percus - Yevick³⁾ 方程式をつかい, 同じ物質にたいする結果を示す。すなわち液体の Na, K, Hg, In, Pb, Bi, Sn および Ar の radial distribution function の実験 data から Percus - Yevick 方程式により pair interaction potential を数値計算した結果を示してみたい。

Born - Green 方程式の場合, くり返し計算の収束に対する検討が不充分であったので, ここでは square deviation に相当する量を取りこれを検討することと収束の判定とした。

計算には前回と同様国際キリスト教大学の IBM - 1130 型電子計算機を用いた。

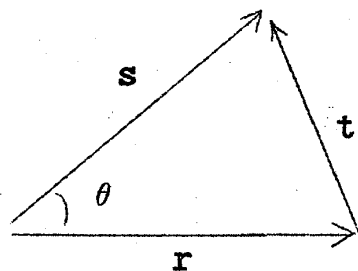
2. Percus - Yevick の積分方程式

液体粒子の位置ベクトルを $\mathbf{r}$ として, pair interaction potential $u(\mathbf{r})$ と radial distribution function $g(\mathbf{r})$ との間には, Percus - Yevick に従って

$$g(\mathbf{r}) e^{\beta u(\mathbf{r})} = 1 - \rho \int (e^{\beta u(\mathbf{s})} - 1) g(\mathbf{s}) \{g(\mathbf{r}-\mathbf{s}) - 1\} d\mathbf{s} \quad (1)$$

の関係が成立する。ここで ρ は number density, $\beta = 1/kT$ である。

Pair interaction potential および radial distribution function を距離のみの関数として, 第1図のベクトルの関係を導入し, この方程式を変形すると



第 1 図

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} \left[1 - \frac{2\pi\rho}{r} \int_0^\infty ds \, s \, g(s) \{ e^{\beta u(s)} - 1 \} \right. \\ \left. \times \int_{t=|r-s|}^{t=|r+s|} \{ g(t) - 1 \} t \, dt \right] \quad (2)$$

積分順序を交換し $g(s) = g(-s)$, $u(s) = u(-s)$ を仮定すると

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} \left[1 - \frac{2\pi\rho}{r} \int_0^\infty dt \, \{ g(t) - 1 \} t \right. \\ \left. \times \{ K(r+t) - K(r-t) \} \right] \quad (3)$$

ここに

$$K(g) = \int_0^g ds \, s \, g(s) \{ e^{\beta u(s)} - 1 \}$$

となる。

r, t, s および u を a_0 および ϵ_0 で reduce して, $r/a_0 = R$, $t/a_0 = S$, $s/a_0 = X$ および $u/\epsilon_0 = \psi$ とそれぞれ置けば(3)式は

$$g(R) = e^{-p\psi(R)} \left[1 - \frac{2Q}{R} \int_0^\infty dS \, \{ g(S) - 1 \} S \right. \\ \times \left[\int_0^{R+S} dX \cdot X \cdot g(X) \{ e^{p\psi(X)} - 1 \} \right. \\ \left. - \int_0^{R-S} dX \cdot X \cdot g(X) \{ e^{p\psi(X)} - 1 \} \right] \Bigg] \quad (4)$$

および

$$\begin{aligned} \psi(R) = & -\frac{1}{p} \ln g(R) + \frac{1}{p} \ln \left[1 - \frac{Q}{R} \int_0^\infty dS \{g(S) - 1\} S \right. \\ & \times \left[\int_0^{R+S} dX \cdot X \cdot g(X) \{e^{p\psi(X)} - 1\} \right. \\ & \left. \left. - \int_0^{R-S} dX \cdot X \cdot g(X) \{e^{p\psi(X)} - 1\} \right] \right] \quad (5) \end{aligned}$$

となる。ここに $p = \beta \epsilon_0$, $Q = \pi \rho a_0^3$ である。これが数値計算のための Percus-Yevick 方程式の変形である。

3. 電子計算機による計算および結果

Born-Green の積分方程式の場合と同じように、計算は R 上に 0 より 3.45 まで 0.05 置きに 70 の点を取り、(4)および(5)式を IBM-1130 型電子計算機でくり返しの方法により数値計算する。数値積分には IBM-subroutine QSF を用いてある。

最初に計算の check として液体 Ar で Lennard-Jones potential より (4)式で radial distribution function を求める。発散を防ぐ因子 α を前回と同様に導入し、また $R \geq 3.45$ で $\psi(R) = 0$ と近似すると、 $\alpha = 0.1$ に対する Ar の radial distribution function は第 2 図となる。

結果は Born-Green の積分方程式に従って計算した場合とあまり変わらないが、この場合 radial distribution function の 1st peak の値が多少小さくなる。

つぎにこの逆計算として(5)式より Ar の radial distribution function の実験値より、pair interaction potential を求めると第 3 図となる。

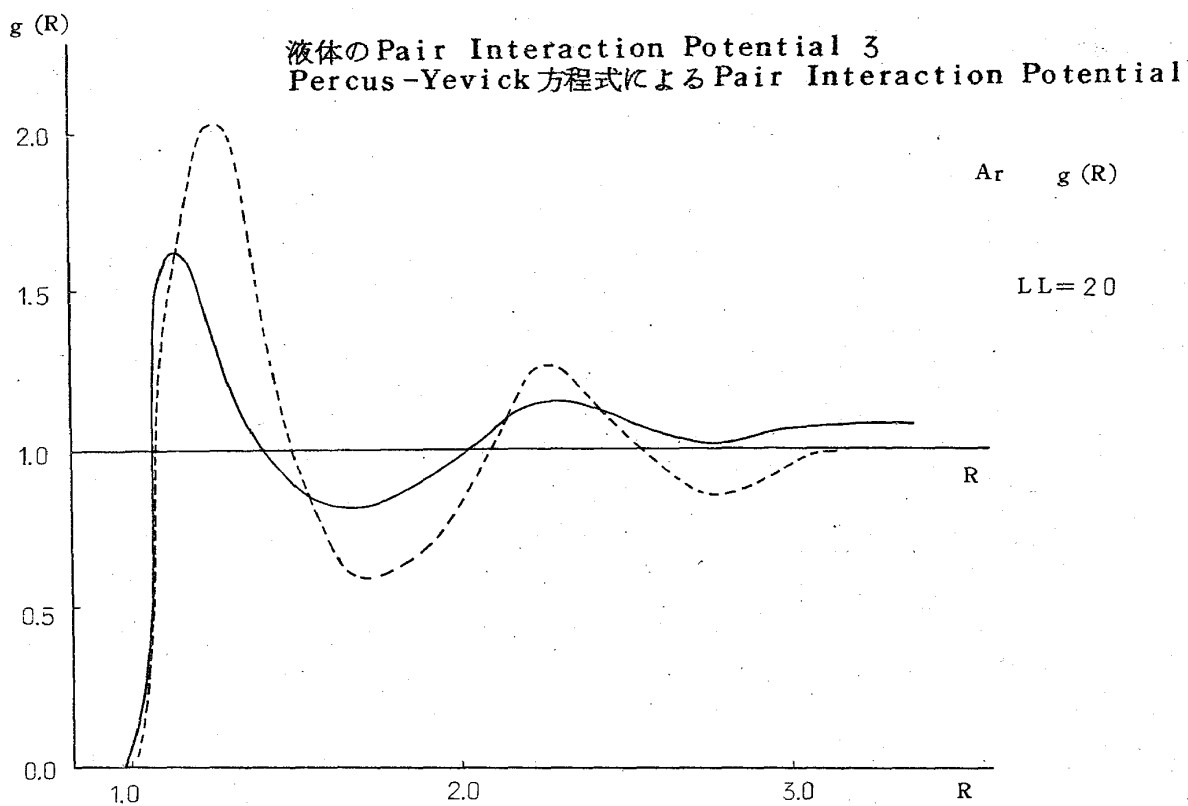
積分方程式を解くためくり返し計算を行うが、その収束条件は Born-Green 積分方程式の場合、Ar を検討することで決めているが、ここではさらに square deviation に相当する量を検討することで決めた。

同じ方法を液体の Na, K, Hg, In, Pb, Bi および Sn の場合に当てはめ、radial interaction potential を求める。物質のそれぞれの温度は

number density を含めて、第1表に示してある。 $R \geq 3.45$ で $g(R)=1$ と近似し発散を防ぐ因子として α を Born - Green の積分方程式の場合と同様に導入し、その値を物質および温度によりいろいろ変え、また同一物質についてもその値をくり返し計算の始めには小さく後で大きくなるようにして $\alpha = 0.1 \sim 0.5$ 程度にし、くり返し計算の回数もある物質については最高40回程度にもなるよう取ると、第4図より第10図に示す結果が得られた。なお ϵ_0 としては液体Arの値 1.649×10^{-14} erg を用いてある。したがって図の pair interaction potential はArの ϵ_0 の値で reduce したものが示してある。

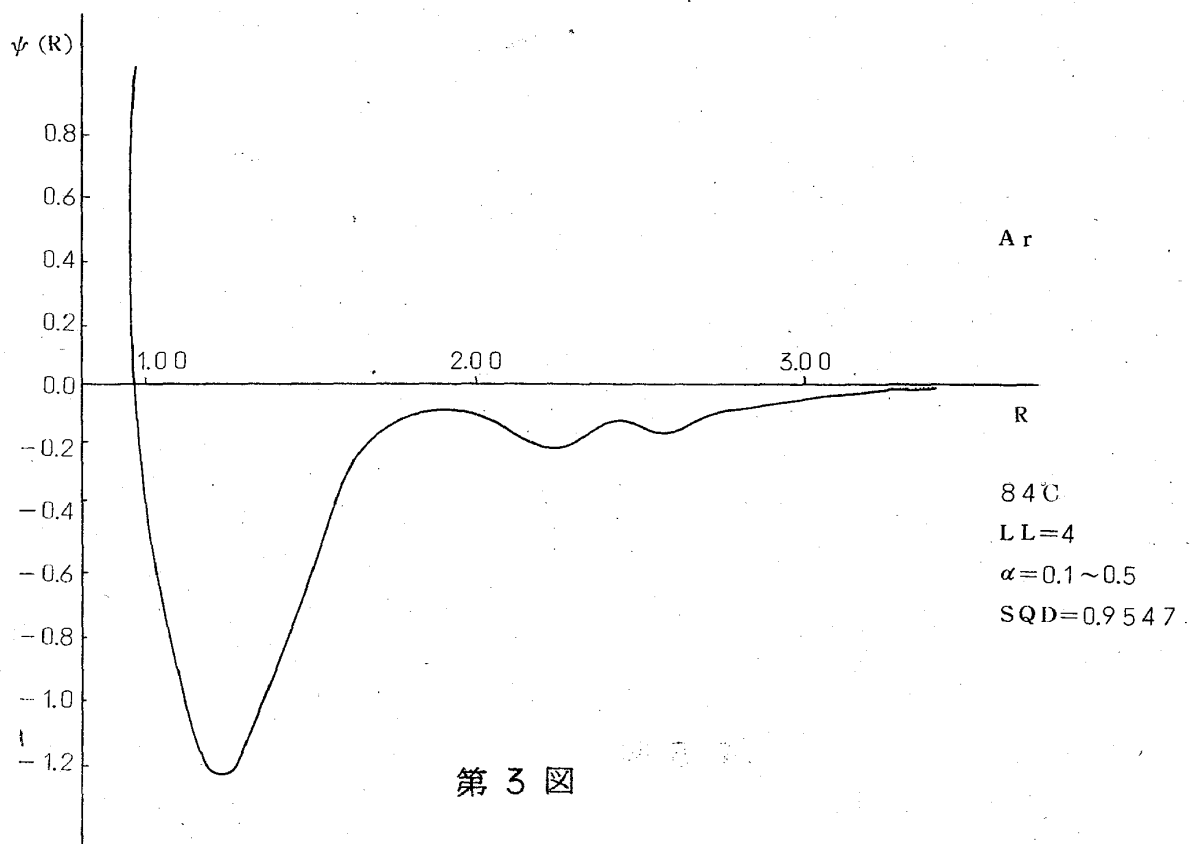
第1表

Substances		Temperature(°C)	$a_0(\text{\AA})$	$\rho(\text{particles}/\text{\AA}^3)$
金 属	Na	100	2.93	0.02431
		400	2.36	0.02235
	K	70	3.60	0.01272
		395	3.51	0.01147
	Hg	23	2.57	0.04066
		150	2.32	0.03970
	In	160	2.40	0.03683
		390	2.40	0.03599
	Pb	350	2.73	0.03075
		550	2.73	0.03002
半 金 属	Bi	300	2.78	0.02890
		500	2.68	0.02798
	Sn	250	2.52	0.03532
		390	2.44	0.03482
	Ar	84(°K)	3.10	0.02110

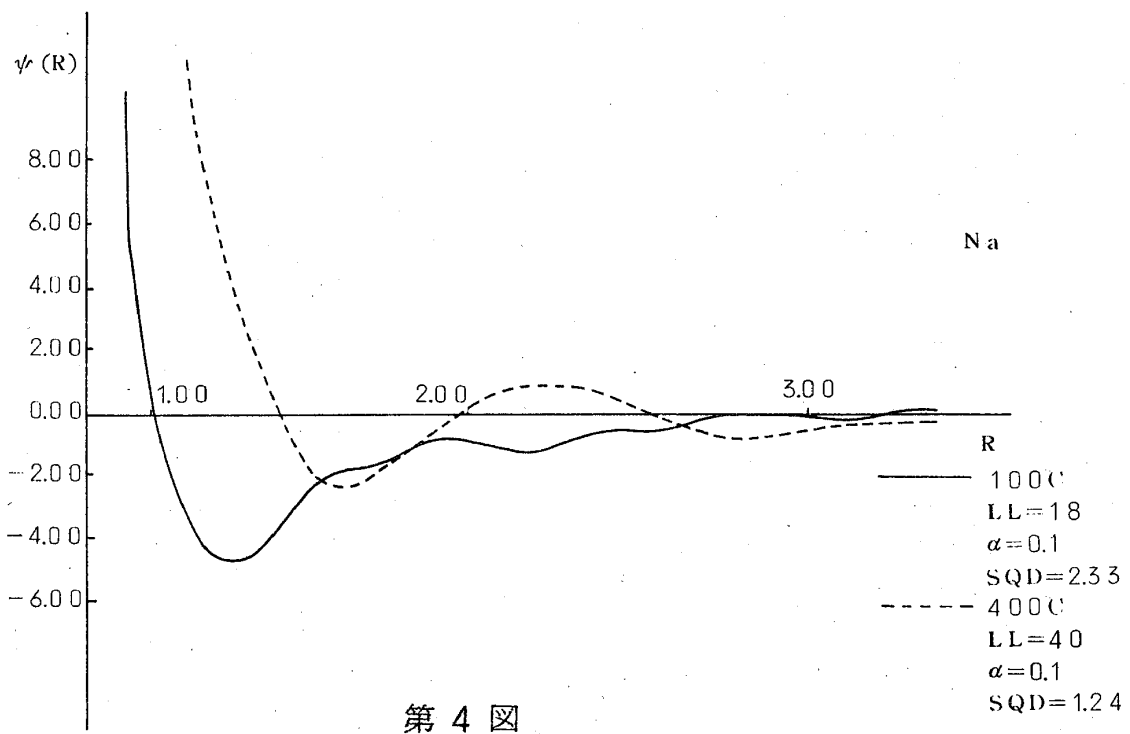


第 2 図

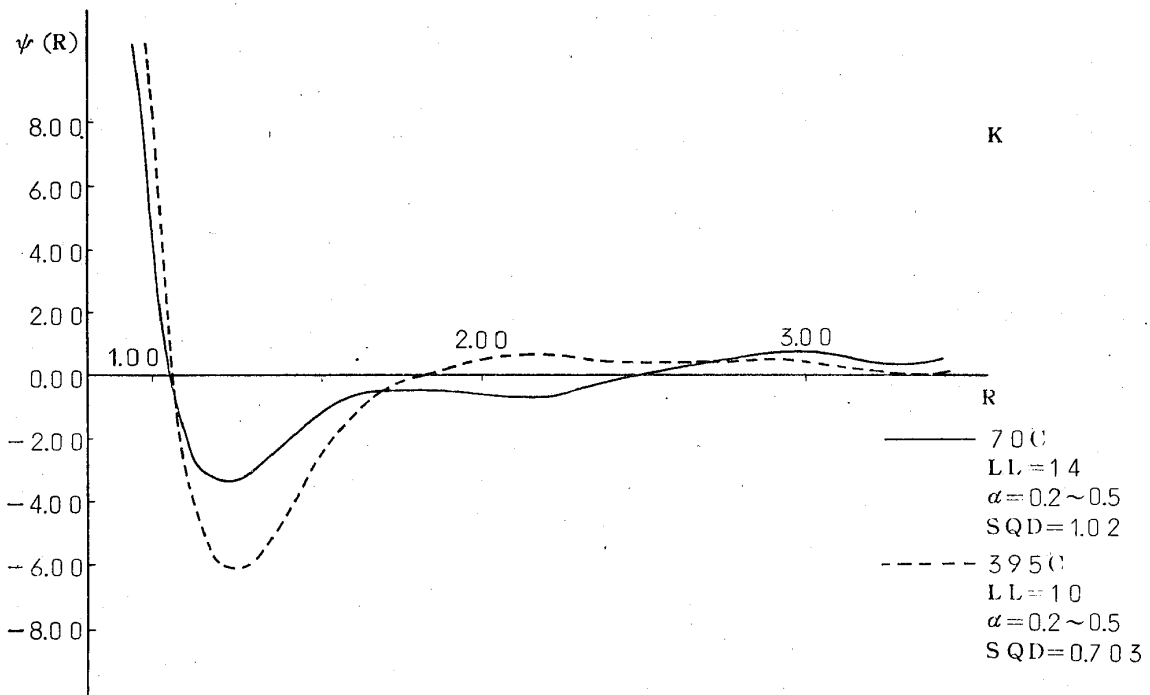
----- Exp.
 ——— LL=20
 LL ; くり返しの数



第 3 図

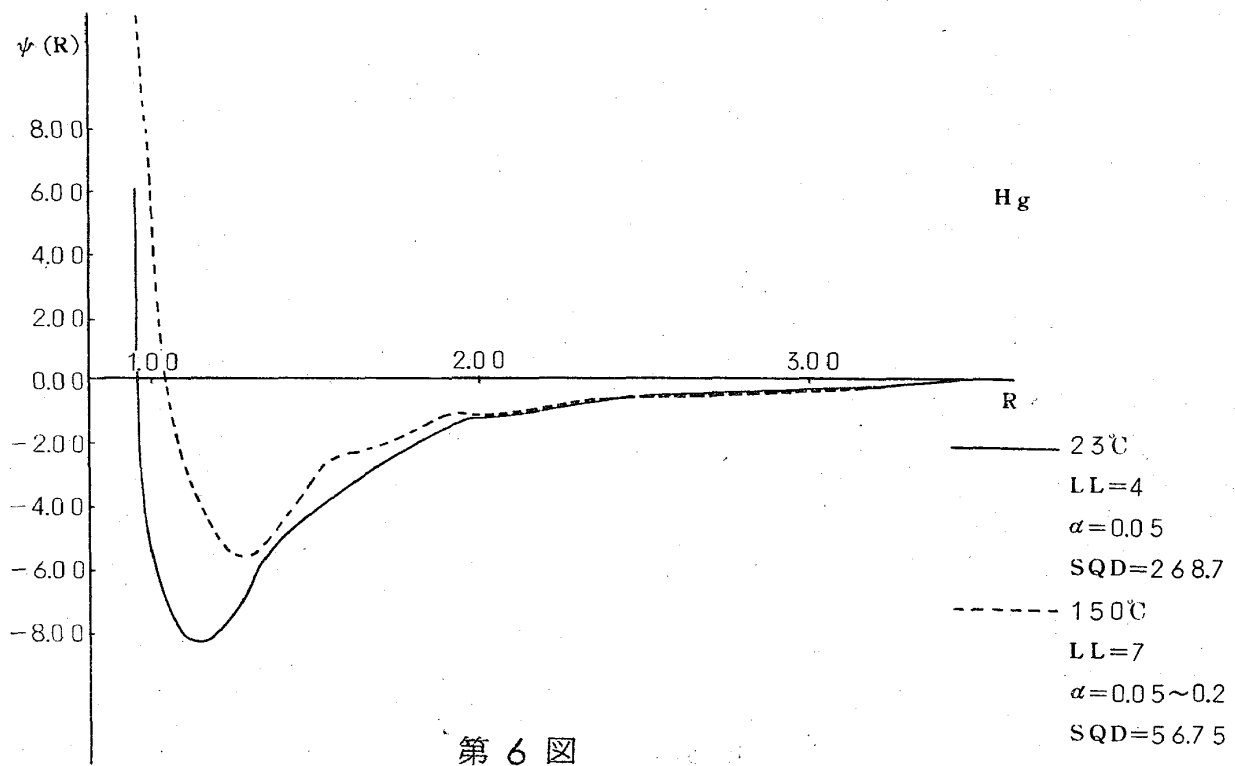


第 4 図

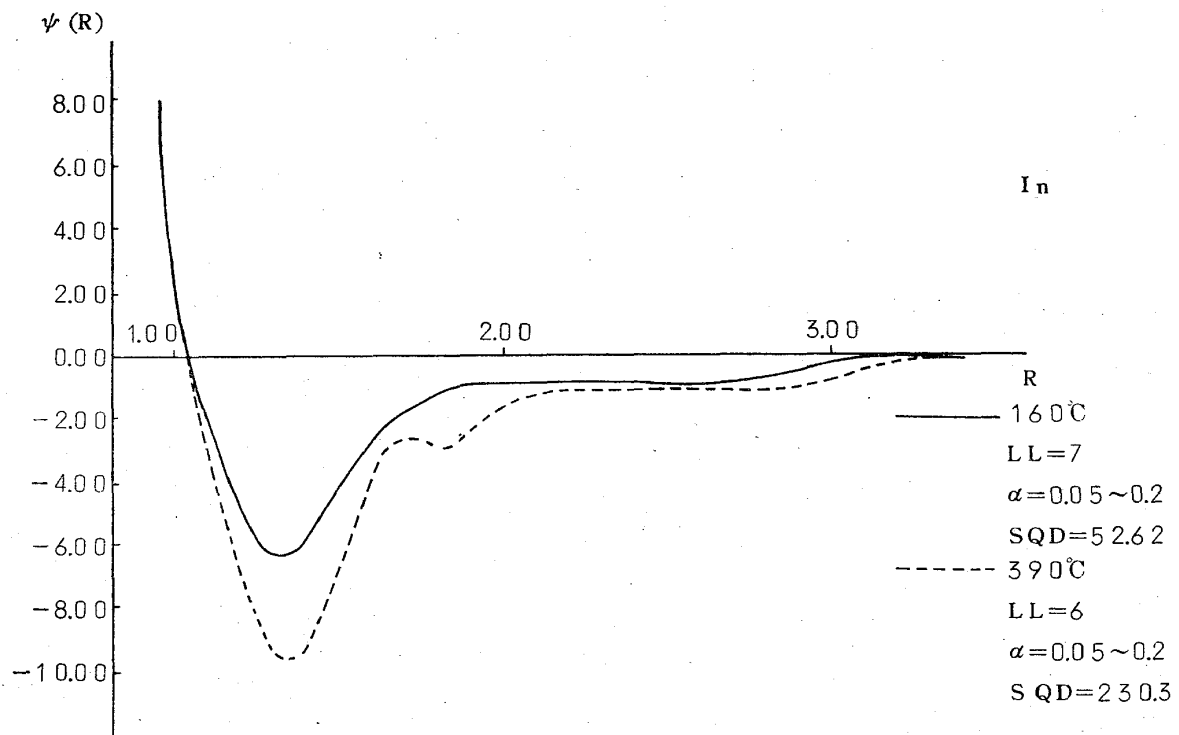


第 5 図

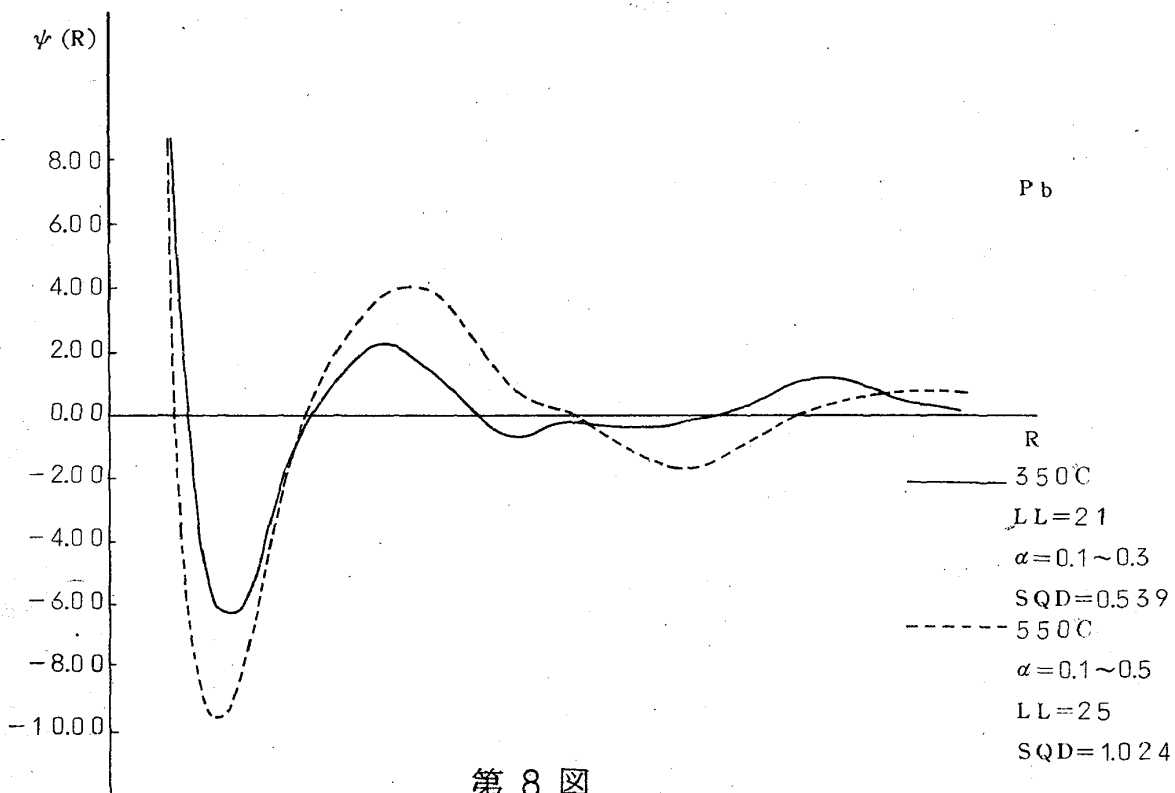
液体の Pair Interaction Potential 3
Percus-Yevick 方程式による Pair Interaction Potential



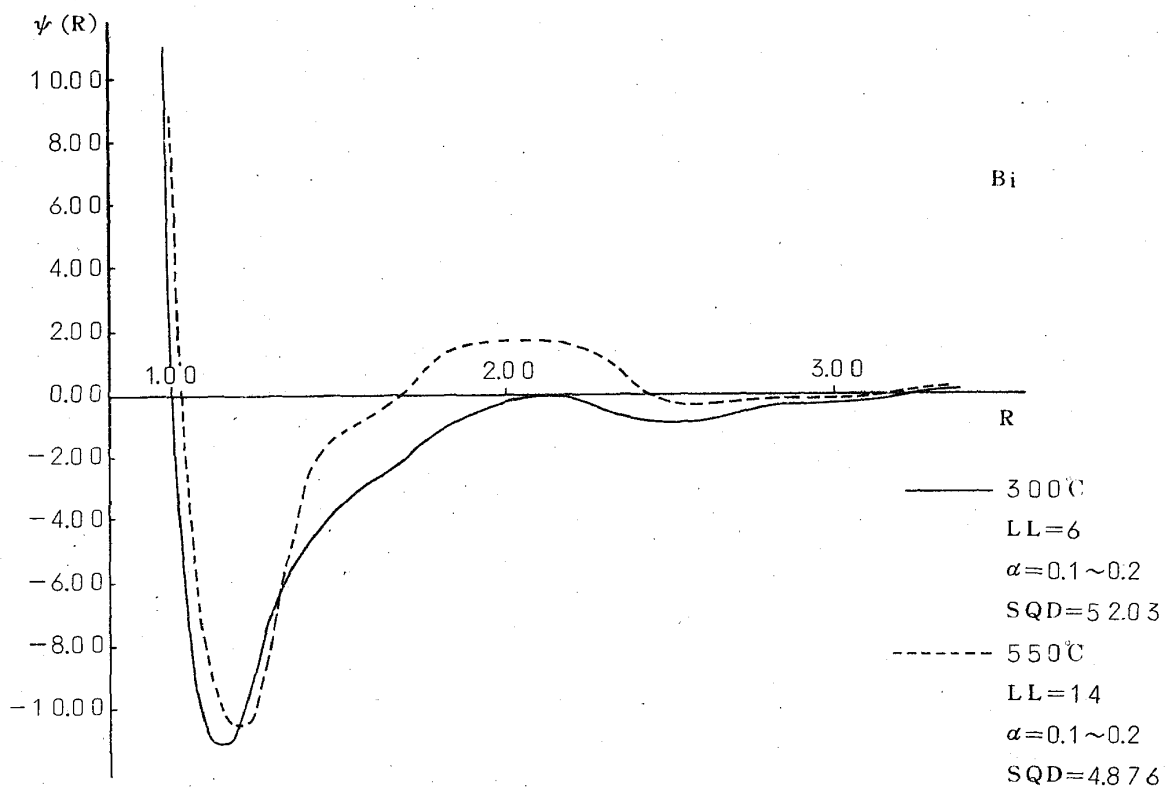
第 6 図



第 7 図

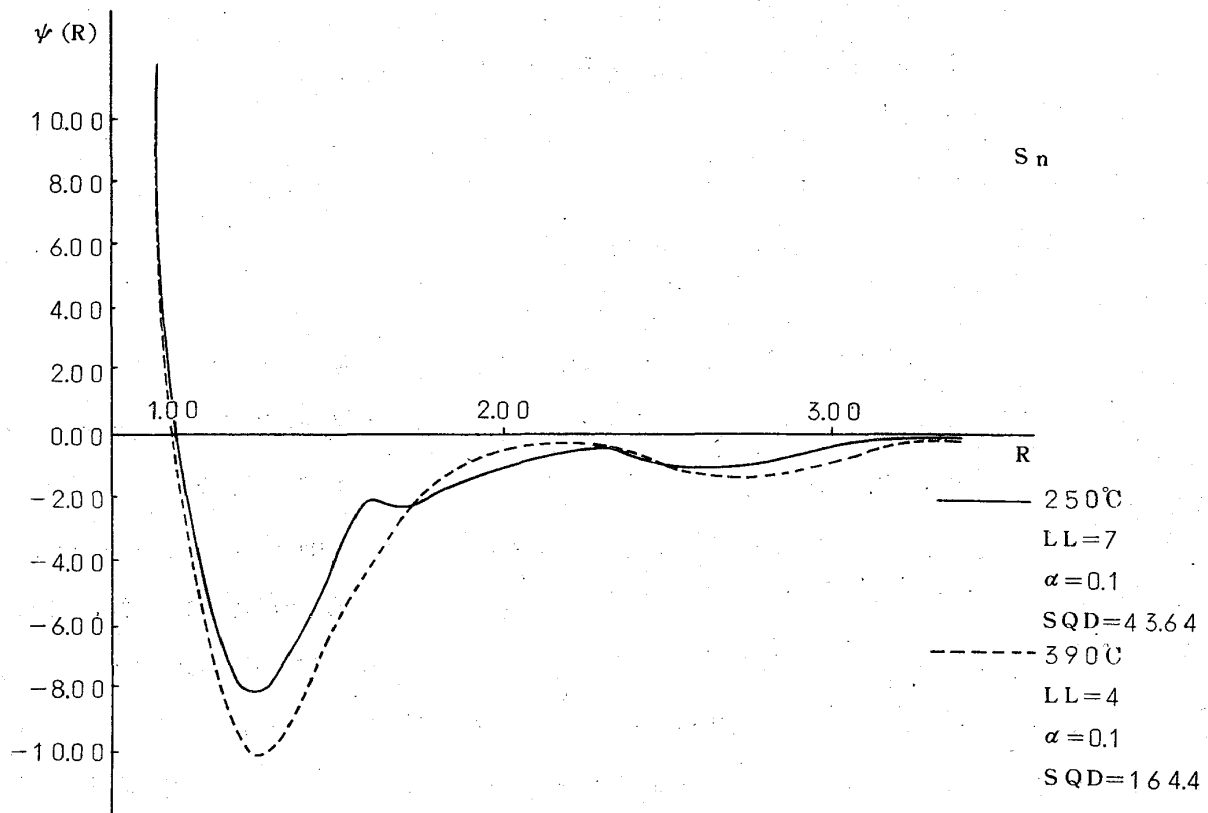


第 8 図



第 9 図

液体の Pair Interaction Potential 3
Percus-Yevick 方程式による Pair Interaction Potential



第 10 図

4. Discussion

電子計算機によるくり返し計算は、くり返しの回数が多くなると結果が必ずしも一定の値に収束せず、再び発散に向う。これは n 次のくり返し計算の結果の誤差が $n+1$ のくり返しに加わり、これがくり返しとともにますます大きくなるからと考えられる。したがって、くり返しをどこで切るかが問題となる。

前回の Born - Green の積分方程式の場合は、液体 Ar を test 物質として $\alpha=0.1$ でくり返し 10 回以上になるとこの誤差が急速に増加することから、すべての物質について 10 回程度のくり返しに止めたがこれは収束の条件としては多少不十分である。

したがってここではすべての物質について、 n 次と $n+1$ 次の output の各点より SQD として
$$SQD = \sum_k \{ \psi^{n+1}(R_k) - \psi^n(R_k) \}^2$$
 を取り、一定

の α の下で $SQD = \text{minimum}$ になるところが収束点であると判定してくり返しを打切った。Percus - Yevick 積分方程式の場合、結果は10回程度で打切った場合とあまり変らないが、Na 400°C およびPbはpair interaction potential に振動型の傾向を更に加えている。すなわちBorn - Green 積分方程式の場合よりは物質全体としてpair interaction potential に振動型の傾向を示している。

$SQD = \min.$ の判定に対しNa, K, Pb, Bi およびAr が非常にゆっくり minimum に近づき、またこのminimum の値も比較的小さくある意味の安定さを示すのに対し、Hg 23°C, In およびSnは必ずしもこの安定さを示さない。これは trial function として取ったLennard - Jones 型の potential が、積分方程式の initial input function として満足しないか、これ等の物質についてPercus - Yevick の近似そのものが悪いか、superposition の近似が悪いか、または実験 data が悪いかなどであると考えられる。ここでは(5)式の右辺の第1項を trial function としてためしてみたが結果は更に悪く、またBorn - Green 積分方程式の場合もSQD に対して同じような傾向なので、superposition の近似またはわれわれの用いた実験 data の不完全さなどと考えられる。これについては今後更に検討したい。

なお trial function として温度はBorn - Green の場合2点の平均より出発したが、今回はそれぞれの温度についてLennard - Jones型を用いた。

$R \geq 3.45$ で $g(R) = 1$ とした近似は

$$I = \int_0^{\alpha} 4\pi R^2 \{ g(R) - 1 \} dR$$

で定義した積分 I が0の附近で R を打切ることになり、この近似から来る誤差は小さいと考えられる。また数値積分のIBM-subroutine QSFは、Simpson 法とNewtonの $\frac{3}{8}$ 法を結合したものであるが、われわれの場合これらの誤差から来る影響は検討の結果 potential に対して全体で $\frac{1}{100}$ 程度で結果にあまり影響ないと考えられる。

液体の Pair Interaction Potential 3
Percus-Yevick 方程式による Pair Interaction Potential

参考文献

- 1) 福田興作 物性研究 14, 51 ('70)
- 2) 福田興作 物性研究 14, 327 ('70)
- 3) J. K. Percus and G. J. Yevick; Phys. Rev. 110 1 ('58)