

Soft-core モデルの速度相関関数

金沢大・理 樋渡保秋

速度相関関数 (v. a. f.) とは次式によって定義されるものをいう。

$$\psi(t) = \frac{\langle v_i(0) \cdot v_i(t) \rangle}{\langle v_i(0)^2 \rangle} \quad (1)$$

ここで $v_i(0)$, $v_i(t)$ は i 番目の粒子の $t=0$ と $t=t$ における速度をあらわす。従って $\psi(t)$ は多粒子系 (ここでは液体状態を考えている) での一粒子の運動の時間発展 (のカノニカル平均) を表わすものである。又容易に分るように, $\psi(t)$ は拡散係数 D と次のような密接な関係がある。

$$D = \frac{kT}{m} \int_0^\infty \psi(t) dt, \quad (2)$$

但し m は粒子の質量, T は温度, k はボルツマン定数である。

拡散は, 液体状態 (流動相) の最大の特質として流動性をあらわす物理量であるが, (2) から明らかなように, $\psi(t)$ は D の大きさを決めるばかりでなく情報量の多い物理量である。従って, たとえ D が粒子間に働く 2 体相互作用の型にあまり強く依存しない場合でも, その被積分関係であるところの $\psi(t)$ が 2 体相互作用の型に依存することは十分あり得ることであろう。このように, 液相 (流動相) における粒子の運動の様子が, 与えられた 2 体相と作用の型によってどのような影響を受けるかを調べる上で, 速度相関関数は拡散係数よりも優れているといえよう。

我々は soft-core モデル (2 体相互作用 $\phi(r) = \epsilon (\sigma/r)^n$) の $n=12$ の場合について分子力学の方法を用いて計算機実験を行ってきたが, この結果を基にして

1) 粒子の運動の様子が, 状態 (soft-core モデルの場合 $\rho^* = \frac{N\sigma^3}{V} (\epsilon/kT)^{3/n}$ だけによって指定されるという便利さがある) の違いによってどのように変化するか? をしらべる。その為に, $\psi(t)$ 自身よりは次のスペクトル定数

$$G(\omega^*) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt^* e^{i\omega^* t^*} \psi(t^*) \quad (3)$$

を定義した方が都合がよい。尚上式で * をつけたのは、変数を scaling したことをあらわす ($t = l(m/kT)^{1/2} t^*$,

$l = (V/N)^{1/3}$)。図 1 に各

ρ^* についての $G(\omega^*) /$

$G(\omega^* = 0)$ をあらわす。今

のモデルの凝固点は $\rho_t^* =$

1.19 であることに注意す

れば、低い ρ^* から凝固点

に近づくにつれてピーク値

が大きくなっていくのがみ

られるが、このことは、 ρ^*

が増すにつれて 1 つの粒子

がそれを取り囲むいくつか

の粒子の中で振動するという効果 (caging effect) を平均としてより強くもつことのあらわれであると解釈される。 $\rho^* < 0.43$ ではこのような効果はほとんど見られず、従って粒子間の相関が弱く 気体的 である。

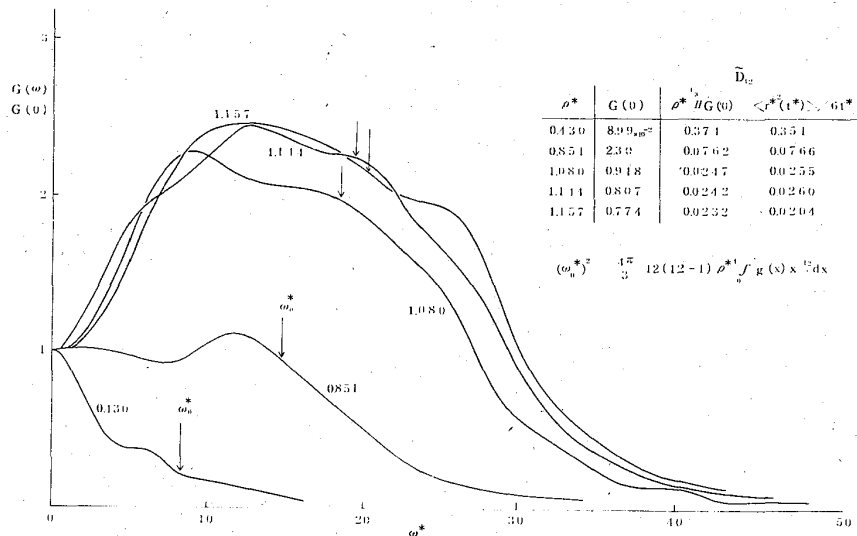
2) 時間相関に関する近似理論はどの程度近似的か? $\psi(t)$ の memory function $K(t)$ を

$$\frac{d\psi(t)}{dt} + \int_0^\infty K(t-t')\psi(t')dt' = 0 \quad (4)$$

で定義する。 $K(t)$ に対する簡単な近似関数として、

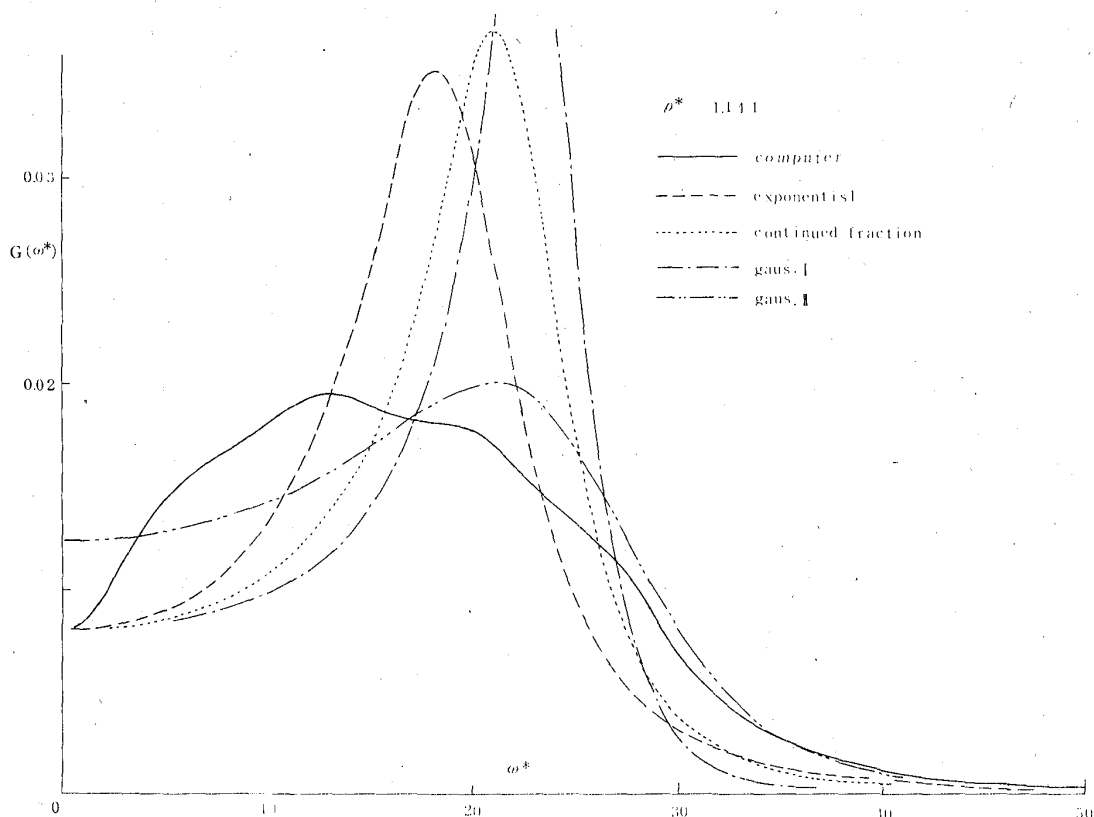
(a) 指数関数 (b) 連分数展開 (3 次) (c) ガウス関数 I

(d) ガラス関数 II をとったときの速度スペクトルと先の計算機実験との比較を行ったのが図 2 である。尚(c)と(d)の違いはパラメーターとして(c)は $K(0)$, $\int_0^\infty K(t)dt$ が正しくなるようにとり、(d)は $K(0)$, $K''(0)$ が正しくなるようにとられている。これから見る限り(d)以外はいずれもピークが非常に鋭く、 $G(\omega^*)$ に対する近似として不満足である。しかし(d)としてそれ程一致がよい訳でなく、 $K(t)$ に対する更に良い近似関数を求めることが今後の課題である。



第 1 図

第 2 図



3) 上のような結果は2体の相互作用の型によってどう影響をうけるか？

これについては、実験から得られたアルゴンとナトリウムの $G(\omega)$ が非常に異っており、後者のピークは、前者のそれよりはるかに鋭い。一方我々の解析によると（理想三相モデル）、両物質（族）間でみられる各種の熱力学的量の質的な違いは、soft core ポテンシャルの n の値の違いによって一応説明され得る（Arでは $n \simeq 15$ 、ナトリウムでは $n \simeq 5$ ）。この理想三相モデルを用いて、 $G(\omega)$ の実験結果とどの程度の一致した結果が得られるかは興味ある問題であるが未だ結論を得ていないのが現状である。引力部分をもった2体相互作用を含めて、斥力部分が柔らかい程 $G(\omega)$ のピークがよく鋭くなる傾向にあるらしいことは、他の人達によって今まで計算された $G(\omega)$ の結果をみる限りではいえそうである。

最後に、この報告は、研究会以後に得られた結果も含めた為、研究会でお話した内容と少し変わってしまったことをお断りしておきます。