

融点直上の単純液体中の集団運動の分散

東北大・工 田 中 実

表題のトピックスについて、最近の研究の方向についてまとめて報告する。

液体 Ar や液体純金属の中性子非弾性散乱断面積の解析から、融点直上の液体中でも原子(イオン)の集団運動として、あたかも固体結晶中の格子振動の縦波横波の分散に匹敵する ω - Q 分散図が得られ、液体の構造相関の興味ある現象として注目を集めて来た。たとえば液体 Pb についての Egelstaff 等のまとめ等については、基研短期研究会「固体と液体はどう違うか」等で話題を呼んだ。

しかし現段階では、1970年頃までのデータの多くは、time-of-flight の方法で得られた直接の微分散断面積 ($d^2\sigma/d\Omega d(1/\tau)$) の曲線形状から分散関係を推測していたことにより、信頼度が低い、と判断されている。time-of-flight 法の微分散断面積は、原子(イオン)の密度相関の動的構造因子 $S(Q, \omega)$ と次の関係にある。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(1/\tau)} = \bar{b}^2 \left(\frac{k}{k_0}\right) (E_0 + \hbar\omega)^{3/2} S(Q, \omega) \propto \omega^2 S(Q, \omega); E_0 \ll \hbar\omega$$

したがって、極端な場合として、 $S(Q, \omega)$ が自由粒子系のガウス曲線でも、微分散断面積は ω が有限のところにピークが肩を持ち、 Q の変化とともに trivial に移動する。結局正確に $S(Q, \omega)$ を換算しないと、 ω - Q 分散やそのモードによる $S(Q, \omega)$ のモーメントの変化等は、真の結果を得られぬという事情である。

1972年頃すでに、液体 Ar の $Q \lesssim 3 \text{ \AA}^{-1}$ ぐらいまで得られていた ω - Q 分散関係はどうも信用できず、集団運動としてはもっと Q の小さい(長波長)領域にしか存在しないのではないか、と批判されていた。

しかし残念ながら中性子散乱の追試はほとんど報告されず、理論がどんな実験値と比較して議論すべきかは闇であった。

ただ、液体 Ar と液体 Rb について精密な非弾性散乱の実験が得られ、次のような報告があった。

- (1) 液体 Ar では、 $Q \lesssim 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ では連続的粗密波の短波長モードとして、 $S(Q, \omega)$

の曲線のサブピークから分散関係が得られたが、 $1\text{\AA}^{-1} \lesssim Q$ では $S(Q, \omega)$ から集団運動のサブピーク（肩）を識別することは難かしい。いいかえれば集団運動はもう well-defined ではないようである。

(2) 液体 Rb では、 $Q \lesssim 1.0\text{\AA}^{-1}$ 位まではたしかに集団運動の分散関係が得られるが、それ以上大きい Q （短波長側）については well-defined とは実測できない。

以上の実験的報告については、末尾の文献リスト 1, 4 を見られたい。

一方実測値の特徴(1), (2)について、Verlet²⁾等と Rahman⁵⁾とがそれぞれ液体 Ar と液体 Rb（有効2体力近似）のシミュレーションを行い、直接 $S(Q, \omega)$ の形状から ω - Q 分散関係を求め、ほとんど同じ結果を得た。液体 Rb の実験からの $S(Q, \omega)$ と ω - Q 分散図を、図 1 に示す。

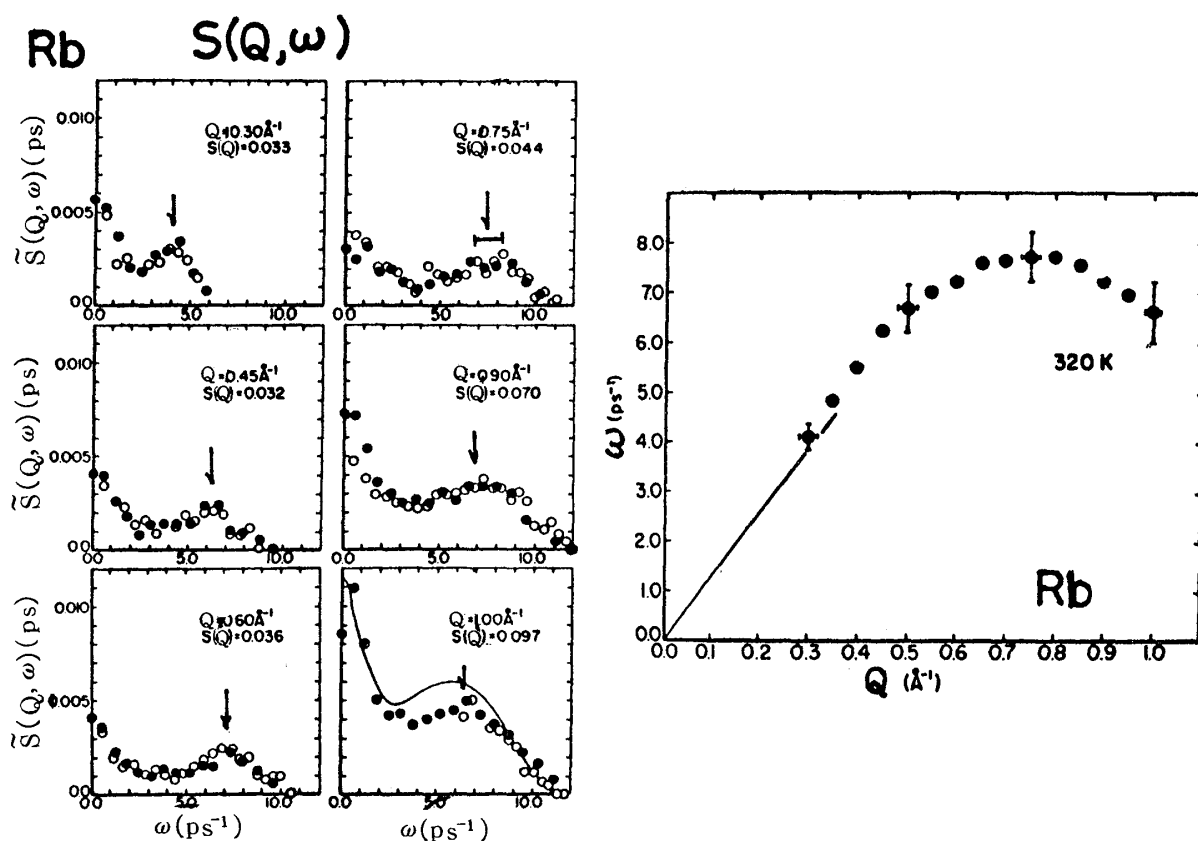


図 1

なお、Ar での $S(Q)$ の第 1 ピークの位置 Q_0 と比較すると、 $\omega-Q$ 分散が見える（直線部分のみ）の上限はわずか $0.15 Q_0$ 、ただし、一方液体 Rb では上限は $0.7 Q_0$ 位にあたる。かつて話題を呼んだ“液体中の short-range order による Bragg 反射の残存”についてはしたがって、はっきりした実験的証拠は得られていない。

以上の実験とシミュレーションの報告について、集団運動の特徴についての速断は許されぬが、融点以上の集団運動は液体粒子の個別的熱運動との結合が強く、短波長側の寿命は非常に短いものと思わざるを得ない。

集団運動の理論としては、Hubbard-Beeby 以来の分散の擬結晶近似（或は amorphous 近似）の段階でなく、積極的に寿命の推測まで、換言すれば $S(Q, \omega)$ のモーメント $\langle \omega^n \rangle(Q)$ のより精密な計算を要求されているものと思わざるを得ない。

また理論と比較するデータとしては、過去の中性子非弾性散乱のデータはさておいて、有効対相互作用の近似でのシミュレーションの方が、現段階では望ましかろう。

次に理論的描像としては、集団運動がどのくらい短波長まで生き残るか、有効対相互作用の定性的特徴との関連性をはっきりさせたい。今までも液体 Ar と液体金属との熱力学的あるいは構造相関等の特徴の定性的差異を、有効対相互作用のソフトネスと関連づける説明が行われている。しかし集団運動の寿命には引力部の特徴も大事かも知れない。

第 3 回液体金属国際会議で、Lovesey は、Lennard-Jones 型ポテンシャル、

$$\phi(r/r_0) = \frac{\epsilon}{n-m} \left[m \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - n \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right], \quad n > m$$

$$r_0 = \sigma \left(\frac{n}{m} \right)^{1/(n-m)}$$

を採り、モデル I ($m=3, n=5$)、モデル II ($m=5, n=8$) の系で $S(Q, \omega)$ のシミュレーションを試み、 $Q \sim Q_0$ あたりの $S(Q, \omega)$ のサイドピーク（肩）は、モデル I では残存したが、モデル II では埋没して見えないことを報告した。

Lovesey は、固体結晶格子振動との類推から、次の“Grüneisen 定数”でケースが分けられないか、と提案した。

$$(\mathcal{I}_m \omega / \mathcal{R}_e \omega) \propto \tau_G \equiv -\frac{1}{6} \left(\frac{\phi'''}{\phi''} \right) = (m+n+3)/6$$

もちろん通常の r の定義, $-\langle \frac{\partial \ln \phi''(\mathcal{R})}{\partial \ln V} \rangle / 2$, を上のモデルについて計算したのだが, Lovesy は $r=2$ が境で, $r>2$ では集団運動はずっと Q の小さい方でのみ残存し, 連続体中の疎密波的で, $r<2$ ならば $Q \lesssim Q_0$ 位まで生き残り特徴ある固体的分散を示すと思われる。この簡単な推論では, $\phi(r)$ は液体固体共通とみなし, Grüneisen 定数の高温固体の実測値と比較してもよからう。上のモデル I, II, と先の Ar, Rb では次表のようになる。

	(m, n)	r_G	$r_{\text{exp}} (\text{solid})$
Ar	(6, 12)	3.5	$\cong 3.5$
Rb	(?)	?	$\cong 1.65$
モデル I	(3, 5)	1.83	
モデル II	(5, 8)	2.66	

一応の目安として, 有効対相互作用のソフトネスとともにおもしろいパラメーターといえよう。

しかしたとえば固体 Pb では $r_{\text{exp}} \cong 2.78$ と大きい, 過去の $\omega-Q$ 分散関係の報告がほとんど全部信頼できぬものかどうか, 多少いぶかしくないでもない。また他方 Hiwatari-Matsuda によれば, 液体アルカリ金属では大体 $n \cong 4 \sim 5$ とみつもれば, $r_G \cong 1.6 \sim 1.8$ 位で, 集団運動はかなり生き残っていそうにも思える。統計力学的な寿命の計算の進展に合わせ, このようなモデルのシミュレーションによる比較検討が, 表題のトピックスについての理解を深める近道と思える。

参 考 文 献

1. K. Sköld, J. M. Row & G. Ostrowski
Coherent-and Incoherent-Scattering Laws of Liquid Argon
Phys. Rev. A6 (1972), 1107-1131
2. D. Levesque & L. Verlet
Computer "Experiments" on Classical Fluids. IV. Transport Properties and Time-Correlation Functions of the Lennard-Jones Liquids near Its Triple Point
Phys. Rev. A7 (1973), 1690-1700

3. D. L. Price, K. S. Singwi & M. P. Tosi
Lattice Dynamics of Alkali Metals in the Self-Consistent Screening Theory
Phys. Rev. **B2** (1970), 2983–2999
4. J. R. D. Copley & J. M. Rowe
Short-Wavelength Collective Excitations in Liquid Rubidium Observed by Coherent Neutron Scattering
Phys. Rev. Letters **32** (1974), 49–52

Density fluctuations in liquid rubidium. I. Neutron-scattering measurements
Phys. Rev. **A9** (1974), 1656–1666
5. A. Rahman
Propagation of Density Fluctuations in Liquid Rubidium : A Molecular-Dynamics Study
Phys. Rev. Letters **32** (1974), 52–54

Density fluctuations in liquid rubidium. II. Molecular-dynamics calculations
Phys. Rev. **A9** (1974), 1667–1671

古典液体の動的性質

吉 田 不空雄
武 野 正 三

§ 1. はじめに

液体には固体に見られる規則正しい原子配列はないが短距離秩序はある。このような静的な特徴が動的現象に如何に反映されるかは非常に興味のある問題である。近年、中性子散乱実験や計算機で動的構造因子 $S(k, \omega)$ や非干渉性散乱因子 $S_s(k, \omega)$ の詳細な情報が得られるようになったので、古典単純液体における原子の集団運動や自己運動の微視的な内容が盛んに研究されてきた。^{1), 2)} 液体アルゴンの実験結果では対称化された $\tilde{S}_s(k, \omega)$ 及び $\tilde{S}(k, \omega)$ には静的構造因子 $S(k)$ の最初のピーク付近の波数領域で