

섭동론에 의한 간단한 쿨롱 액체의 구조 및 열역학적 성질

申東暎 · 李再源[†] · 李泰圭* · Francis H. Ree**

영남대학교 이과대학 화학과

*한국과학기술원 화학과

**Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, U.S.A

(1991. 1. 11 접수)

Structure and Thermodynamic Properties of Simple Coulomb Liquids Using Perturbation Theory

Dong Young Shin, Jae Weon Lee[†], T. Ree*, and Francis H. Ree**

Department of Chemistry, Yeungnam University, Kyongsan 712-749

*Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

**Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, Livermore, California 94550, U.S.A.

(Received January 11, 1991)

요 약. 단순한 쿨롱액체들의 체심입방정계의 구조와 열역학적 성질들은 일성분 플라즈마에 대한 섭동론으로부터 계산된다. 섭동론(PT)과 Monte Carlo(MC) 데이터의 비교는 좋은 일치율을 보인다. 강체구 섭동론은 일성분 플라즈마 같은 먼 거리의 인력계에 적절하다. PT와 MC 데이터에 대한 동경 분포함수($g(r)$)와 구조인자($S(q)$)의 비교에서 일치를 보인다. 따라서 섭동론은 쿨롱액체의 성질 및 구조를 설명하는데 유용한 방법이다.

ABSTRACT. The structure and thermodynamic properties of body centered cubic structure of simple Coulombic liquids are computed from the perturbation theory for one-component plasma. A comparison of perturbation theory (PT) and Monte Carlo (MC) simulation shows excellent agreement. The hard-sphere perturbation theory is applicable to a long-range attractive system, such as the one-component plasma. A comparison of the radial distribution function ($g(r)$) and the structure factor ($S(q)$) for PT data and MC data shows agreement. Thus the perturbation theory is an applicable method to explain the structure and thermodynamic properties of Coulomb liquids.

서 론

이온계의 성질은 물리학자를 비롯한 화학자들의 흥미를 끌었다. 수용액에서의 강전해질의 성질에 대하여 Debye와 Hückel이 근사적인 이론을 발표하여 이온간의 성질규명에 획기적인 공헌을 하였으나 아주 높은 밀도 및 극한적인 온도에도 적합한 식을 유도하기 위한 많은 시도가 있어 왔다. 그 중의 하나가 불완전 기체에 대한 Ursell-Mayer cluster 이론의 확장이다. 그러나 이러한 방법들은 높은 밀도의 이온계의 성질을 예측하는데 미흡했다.

이온계가 플라즈마이므로 플라즈마모델을 도입하여 높은 밀도의 이온계의 성질을 규명하게 되었다. 그 중 일성분 플라즈마모델이 이론적으로 물질의 열역학적 성질을 규명하는데 이용되었다. 일성분 플라즈마는 동등하게 하전된 이온계에서 한 성분을 background로한 중성상태인 체이다. 일성분 플라즈마의 성질은 Coulomb coupling parameter, $\Gamma = (Ze)^2/akT$ 로서 특징지을 수 있다. 여기서 Z 는 핵하전이고, $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ JK⁻¹, T 는 절대온도이다. a 는 ion sphere 반지름 $a = (3/4\pi$

$\rho)^{1/3}$ 이며 여기서 ρ 는 수 밀도이다. 약한 coupling region($\Gamma < 1$)에서는 potential energy가 kinetic energy보다 더 적으며 강한 Coulomb coupling region($\Gamma > 1$)에서는 potential energy가 kinetic energy보다 더 크다.

양쪽 모두 양 또는 음의 전하를 띤 이성분계에 대해 Barker 등이 연구했고 동등하게 하전된 이온들의 계에서 반대 하전을 균일 background로 한 적은 Γ 값에서 Carley²가 연구했지만 고밀도에서 평형 플라즈마의 성질에 관한 연구는 불가능했다. 그 후 일성분 플라즈마에 대한 최초의 Monte Carlo (MC)연구는 Teller 등³에 의해서 이루어졌으며 이후 Hansen과 그의 동료^{4,5}가 입자상호간 포텐셜의 근사를 개선함으로써 상태방정식의 정확성을 향상시켰다. 그 후 Hansen의 데이터에 의문을 가진 Dewitt^{6,7}는 높은 Γ 값에서 오차를 줄이기 위해 컴퓨터 모의실험을 정확하게 했다.

이론적 접근으로는 적분방정식과 섭동법이 있다. 전자에 속하는 것은 Hypernetted Chain(HNC)방정식⁸, HNC와 Percus-Yevick(PY) hybrid 방정식⁹, 그리고 Reference Hypernetted Chain(RHNC) 방정식¹⁰과 같은 것인데 이 방법은 계산시간이 너무 길다. 후자는 복잡한 계의 상태방정식을 van der Waals의 이론을 도입해서 기준항과 섭동항으로 나누어서 표현한다. van der Waals의 idea는 가까운 거리에서의 강한 반발력과 먼 거리에서의 인력으로 나눈다. 액체의 구조는 가까운 거리에서 질서가 있고 먼 거리에서는 무질서를 가지므로 반발력이 구조 결정에 중요한 역할을 한다. 따라서 반발항을 기준 계로 하고 인력항을 섭동으로 다룰 수 있다.

섭동론을 Zwanzig¹¹로부터 시작하여 점차적으로 발전되어 많은 다른 접근방법이 제시되었다. Weis¹²는 거의 모든 밀도에서 유체의 열역학적 성질을 나타내는 Weeks, Chandler, 그리고 Andersen (WCA)의 이론¹³을 고체에 적용했다. 보다 넓은 범위에서의 온도, 밀도와 포텐셜에 대해 이론적인 취급을 확장하면서 일성분 플라즈마에까지 적용시켰고 최근에 면심입방정계(fcc) 구조를 가지는 일성분 플라즈마의 열역학적 성질에 대한 연구가 이루어졌다¹⁴. 본 연구에서는 체심입방정계(body centered cubic; bcc) 구조를 가지는 쿨롱액체의 구조와 열역

학적 성질을 섭동론에 의하여 이론적으로 다루고³⁻⁶ 그것을 비교함으로써 정확성을 알아보려고 한다.

이론적 표현

섭동론¹⁵을 일성분 플라즈마에 적용하기 위하여 쿨롱포텐셜을 밀도에 의존하는 break point λ 에서 짧은 거리의 반발이 작용하는 기준포텐셜 $V_0(r)$ 과 먼거리의 인력이 작용하는 섭동포텐셜 $W(r)$ 로 나눈다.

$$V(r) = V_0(r) + W(r) \quad (1)$$

$$V_0(r) = \begin{cases} e^2/r - F(r) & (r \leq \lambda) \\ 0 & (r \geq \lambda) \end{cases} \quad (2)$$

$$W(r) = \begin{cases} F(r) & (r \leq \lambda) \\ e^2/r & (r \geq \lambda) \end{cases} \quad (3)$$

여기에서 r 는 이온간의 거리이고, λ 는 최밀 충전 체심입방정계의 최근접 거리를 나타내며 밀도 ρ 의 함수로서 표현하면 다음과 같다.

$$\lambda_{cr} = \sqrt{3/(4\rho)^{1/3}} \quad (4)$$

break point λ 에서 포텐셜을 연속적으로 되기 위한 함수 $F(r)$ 은 다음과 같다.

$$F(r) = (e^2/2\lambda)[3 - (r/\lambda)^2] \quad (5)$$

동일한 온도와 밀도에서 잉여 Helmholtz 자유에너지는 전체 Helmholtz 자유에너지에서 이상 기체 상태에서의 Helmholtz 자유에너지를 뺀 값과 같다.

$$A' = A - A^{id} \quad (6)$$

A^{id} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$A^{id} = -0.7153 + 3\ln\Gamma + (2/3)\ln(kT)_{Ry} \quad (7)$$

여기에서 $(kT)_{Ry}$ 는 "이온상태에서" Rydberg unit로의 kT 를 나타낸다. 섭동론은 기준항(A_0)과 섭동항(A_1)의 합인 A' 로써 나타낸다.

$$A' = A_0 + A_1 \quad (8)$$

강체구 액체에 대한 A_0 는 다음과 같다¹⁶.

$$A_0/NkT = (4\eta - 3\eta^2)/(1 - \eta)^2 \quad (9)$$

여기에서 N 은 입자수이고, $\eta = (\pi/6)\rho d^3$ 이며 d 는 강체구 지름이다.

WCA 식¹³을 이용하여 강체구 지름 d 를 구하려면 다음식을 이용한다.

$$\int dr [\exp[-\beta V_0(r)] - \exp[-\beta V_{HS}(r)]] y_{HS}(r/d) = 0 \quad (10)$$

여기에서 $\beta = 1/kT$, V_{HS} 는 강체구포텐셜 함수이고,

$$y_{HS}(r/d) = \exp[\beta V_{HS}(r/d)] g_{HS}(r/d)$$

이며 $g_{HS}(r/d)$ 는 강체구 동경 분포함수이다.

섭동항 A_1 은 다음 식에 의해 주어진다.

$$A_1 = 2\pi\rho \int dr r^2 [W(r)g_{HS}(r/d) - e^2/r] \quad (11)$$

여기에서 $g_{HS}(r/d)$ 는 강체구 동경 분포함수이다.

계산하기에 편리한 형태인 식으로의 변환이 필요한데 Percus-Yevick(PY) 식¹⁷, Henderson과 Grundke(HG) 식¹⁸ 그리고 Verlet와 Weis(VW) 식¹⁹으로 A_1 을 정리하면 다음과 같다¹⁴.

$$\begin{aligned} A_1 = & 2\pi\rho \int dr r^2 [F(r) - e^2/r] g_{HS}(r/d) \\ & - 2\pi\rho e^2 \int dr r g_w(r/d_w) + \pi\rho e^2 A/\mu \\ & - 3\Gamma NkT \eta_w^{2/3} (1 - \eta_w/5 \\ & + \eta_w/10)/(1 + 2\eta_w) \end{aligned} \quad (12)$$

여기에서 하첨자 w 는 PY 데이터와 $d_w^3/\eta_w = d^3/\eta = 6/\pi\rho$ 를 나타낸다. A 와 μ 는 Henderson과 Grundke의 값을 사용하였다¹⁸.

식(12)는 수치적으로 값을 구한다. 이것은 bisection법과 32-point Gauss-Legendre 적분법의 적용에 의해 정확도($=10^{-6}$)가 도달될 때까지 한다.

입자당 양여 내부에너지(U^*)와 압축인자(PV/NkT)는 A' 의 도함수를 취하여 각각 수치적으로 얻는다.

$$\beta U^* = \beta\delta(\beta A')/\delta\beta \quad (13)$$

$$PV/NkT = 1 + \rho\delta(\beta A')/\delta\rho \quad (14)$$

결과 및 고찰

열역학적 성질. 일성분 플라즈마에 대해 섭동론을 적용한 계산값(PT)과 MC 데이터를 비교하고 Madelung energy $U_M(bcc)$ 의 데이터를 A_1 과 비교

하였다.

$$U_M(bcc) = -0.895929\Gamma \quad (15)$$

$F(r)$ 을 얻기 위하여 다음과 같이 5가지 형태로 나타내었다. 계산결과를 조사해서 비교한 결과 체심입방구조에서는 ischeme=3이 가장 좋았다.

ischeme=0일 때

$$F(r) = (e^2/\lambda)(2-r/\lambda) \quad (16)$$

ischeme=2일 때

$$F(r) = e^2/\lambda \quad (17)$$

ischeme=3일 때

$$F(r) = (e^2/2\lambda)[3 - (r/\lambda)^2] \quad (5)$$

ischeme=4일 때

$$F(r) = (e^2/\lambda)[3 - 3r/\lambda + (r/\lambda)^2] \quad (18)$$

Table 1. Comparison of $(U^* - U_M)/NkT$ between PT and MC (Ref. 2) at ischeme=0, 2, 3, 4, 5

| Ischem | η | $(U^* - U_M)/NkT$ | | | |
|--------------|--------|-------------------|----------|------------|------------|
| | | MC | PT | $-U_M/NkT$ | $-U^*/NkT$ |
| $\Gamma=10$ | | | | | |
| 0 | 0.240 | 0.9633 | 1.1557 | 8.9593 | 6.6890 |
| 2 | 0.411 | 0.9633 | 1.7591 | 8.9593 | 4.6568 |
| 3 | 0.271 | 0.9633 | 1.1394 | 8.8593 | 6.8697 |
| 4 | 0.151 | 0.9633 | 1.7791 | 8.8593 | 6.7640 |
| 5 | 0.000 | 0.9633 | 8.8008 | 8.9593 | 0.1584 |
| $\Gamma=50$ | | | | | |
| 0 | 0.405 | 1.7025 | 2.0808 | 44.7695 | 41.2548 |
| 2 | 0.602 | 1.7025 | 3.6728 | 44.7695 | 37.7915 |
| 3 | 0.438 | 1.7025 | 2.0601 | 44.7695 | 41.0800 |
| 4 | 0.274 | 1.7025 | 3.5704 | 44.7695 | 40.4827 |
| 5 | 0.000 | 1.7025 | 43.8112 | 44.7695 | 0.9575 |
| $\Gamma=100$ | | | | | |
| 0 | 0.468 | 2.1129 | 2.6171 | 89.5929 | 85.2769 |
| 2 | 0.641 | 2.1129 | 2.8639 | 89.5929 | 84.3724 |
| 3 | 0.497 | 2.1129 | 2.5557 | 89.5929 | 85.2128 |
| 4 | 0.328 | 2.1129 | 4.9457 | 89.5929 | 83.7947 |
| 5 | 0.000 | 2.1129 | 87.2967 | 89.5929 | 2.2956 |
| $\Gamma=160$ | | | | | |
| 0 | 0.505 | 2.4586 | 2.9931 | 143.3486 | 138.5465 |
| 2 | 0.656 | 2.4586 | 1.9306 | 143.3486 | 136.7711 |
| 3 | 0.530 | 2.4586 | 2.8402 | 143.3486 | 138.6226 |
| 4 | 0.364 | 2.4586 | 6.1952 | 143.3486 | 136.2110 |
| 5 | 0.000 | 2.4586 | 139.0169 | 143.3486 | 4.3307 |

ischeme=5일 때

$$F(r) = e^2/r \quad (19)$$

Table 1은 내부에너지에 대한 열역학적 데이터 $(U^* - U_M)/NkT$ 를 ischeme=0, 2, 3, 4 그리고 5일 때 Γ 의 변화에 따라 MC 데이터와 비교한 것인데 ischeme=0와 2, 3일 때를 제외하고는 MC 데이터와 비교하면 오차가 크다. 특히 ischeme=5일 때는 너무 오차가 심해서 계산상 적합하지 않다.

Table 2에서는 ischeme=0, 2, 3, 4, 5일 때 Helmholtz 자유에너지에 대한 열역학적 데이터 $(A^* - U_M)/NkT$ 를 섭동론을 도입해서 계산한 본 연구의 계산값과 MC 데이터와의 비교인데 ischeme=0와 2, 3일 때 가장 적은 오차를 보이며 MC 데이터에 근접한다. 따라서 본 연구에서는 ischeme=3을 선택하여 계산했다.

Table 2. Comparison of $(A^* - U_M)/NkT$ between PT and MC (Ref. 2) at ischeme=0, 2, 3, 4, 5

| Ischem | η | $(A^* - U_M)/NkT$ | | $-U_M/NkT$ | $-A_1/NkT$ |
|--------------|--------|-------------------|----------|------------|------------|
| | | MC | PT | | |
| $\Gamma=10$ | | | | | |
| 0 | 0.240 | 1.8463 | 2.3460 | 8.9593 | 7.9772 |
| 2 | 0.411 | 1.8463 | 2.3349 | 8.9593 | 9.9081 |
| 3 | 0.271 | 1.8463 | 2.2609 | 8.8593 | 8.3202 |
| 4 | 0.151 | 1.8463 | 3.1082 | 8.8593 | 6.5969 |
| 5 | 0.000 | 1.8463 | 8.8065 | 8.9593 | 0.1542 |
| $\Gamma=50$ | | | | | |
| 0 | 0.405 | 3.9795 | 4.8826 | 44.7695 | 43.1040 |
| 2 | 0.602 | 3.9795 | 7.1166 | 44.7695 | 46.0320 |
| 3 | 0.438 | 3.9795 | 4.8099 | 44.7695 | 43.7080 |
| 4 | 0.274 | 3.9795 | 7.2102 | 44.7695 | 39.1860 |
| 5 | 0.000 | 3.9795 | 43.9424 | 44.7695 | 0.8554 |
| $\Gamma=100$ | | | | | |
| 0 | 0.468 | 5.3009 | 6.5083 | 89.5929 | 87.3740 |
| 2 | 0.641 | 5.3009 | 9.4536 | 89.5929 | 90.4810 |
| 3 | 0.497 | 5.3009 | 6.4178 | 89.5929 | 88.0970 |
| 4 | 0.328 | 5.3009 | 10.1930 | 89.5929 | 81.5940 |
| 5 | 0.000 | 5.3009 | 139.9371 | 89.5929 | 1.9101 |
| $\Gamma=160$ | | | | | |
| 0 | 0.505 | 6.3756 | 7.8269 | 143.3486 | 140.6400 |
| 2 | 0.656 | 6.3756 | 10.5836 | 143.3486 | 144.0400 |
| 3 | 0.530 | 6.3756 | 7.6876 | 143.3486 | 141.4600 |
| 4 | 0.364 | 6.3756 | 12.7983 | 143.3486 | 133.1700 |
| 5 | 0.001 | 6.3756 | 139.9371 | 143.3486 | 3.4139 |

Table 3에서 알 수 있듯이 본 연구로부터 산출된 내부에너지에 대한 열역학적 데이터 $(U^* - U_M)/NkT$ 를 MC 데이터와 비교해 보면 오차가 적었으며

Table 3. Comparison of $(U^* - U_M)/NkT$ between PT and MC (Ref. 2)

| Γ | η | $(U^* - U_M)/NkT$ | | $-U_M/NkT$ | $-U_1/NkT$ |
|----------|--------|-------------------|--------|------------|------------|
| | | MC | PT | | |
| 1 | 0.076 | 0.3159 | 0.4056 | 0.8959 | 0.2379 |
| 2 | 0.119 | 0.4739 | 0.5774 | 1.7919 | 0.8119 |
| 10 | 0.271 | 0.9633 | 1.1394 | 8.9593 | 6.8597 |
| 20 | 0.345 | 1.2416 | 1.5003 | 17.9186 | 15.1598 |
| 30 | 0.388 | 1.4489 | 1.7482 | 26.8779 | 23.6985 |
| 40 | 0.416 | 1.5952 | 1.9367 | 35.8372 | 32.3540 |
| 50 | 0.438 | 1.7025 | 2.0876 | 44.7965 | 41.0800 |
| 60 | 0.454 | 1.8197 | 2.2122 | 53.7557 | 49.8532 |
| 70 | 0.468 | 1.9080 | 2.3175 | 62.7250 | 58.6604 |
| 80 | 0.479 | 1.9843 | 2.4079 | 71.6743 | 67.4929 |
| 90 | 0.488 | 2.0646 | 2.4866 | 80.6336 | 76.3450 |
| 100 | 0.497 | 2.1129 | 2.5557 | 89.5929 | 85.2128 |
| 110 | 0.504 | 2.1922 | 2.6168 | 98.5522 | 95.7513 |
| 120 | 0.510 | 2.2275 | 2.6714 | 107.5115 | 102.9841 |
| 130 | 0.516 | 2.2888 | 2.7202 | 116.4708 | 111.8838 |
| 140 | 0.521 | 2.3351 | 2.7643 | 125.4301 | 120.7907 |
| 155 | 0.528 | 2.4290 | 2.8226 | 138.8690 | 134.1626 |

Table 4. Comparison of $(A^* - U_M)/NkT$ between PT and MC (Ref. 2)

| Γ | η | $(A^* - U_M)/NkT$ | | $-U_M/NkT$ | $-A_1/NkT$ |
|----------|--------|-------------------|--------|------------|------------|
| | | MC | PT | | |
| 1 | 0.076 | 0.4509 | 0.5814 | 0.8959 | 0.6515 |
| 2 | 0.119 | 0.7169 | 0.9204 | 1.7919 | 1.4323 |
| 10 | 0.271 | 1.8463 | 2.2609 | 8.9593 | 8.3202 |
| 20 | 0.345 | 2.6226 | 3.1709 | 17.9186 | 17.1380 |
| 30 | 0.388 | 3.1739 | 3.8286 | 26.8779 | 25.9850 |
| 40 | 0.416 | 3.6122 | 4.3584 | 35.8372 | 34.8430 |
| 50 | 0.438 | 3.9795 | 4.8074 | 44.7965 | 43.7080 |
| 60 | 0.454 | 4.2997 | 5.1994 | 53.7557 | 52.5780 |
| 70 | 0.468 | 4.5860 | 5.5484 | 62.7150 | 61.4520 |
| 80 | 0.479 | 4.8443 | 5.8639 | 71.6743 | 70.3300 |
| 90 | 0.488 | 5.0816 | 6.1522 | 80.6336 | 79.2120 |
| 100 | 0.497 | 5.3009 | 6.4178 | 89.5929 | 88.0970 |
| 110 | 0.504 | 5.5062 | 6.6643 | 98.5822 | 96.9840 |
| 120 | 0.510 | 5.6995 | 6.8944 | 107.5115 | 105.8700 |
| 130 | 0.516 | 5.8818 | 7.1102 | 116.4708 | 114.7700 |
| 140 | 0.521 | 6.0531 | 7.3134 | 125.4301 | 123.6600 |
| 155 | 0.528 | 6.2980 | 7.5977 | 138.8690 | 137.0100 |

Table 5. Comparison of compressibility factor between PT and MC (Ref. 2)

| Γ | η | (PV/NkT) | |
|----------|--------|------------|----------|
| | | MC | PT |
| 1 | 0.076 | 0.8438 | 0.8366 |
| 2 | 0.119 | 0.6062 | 0.5952 |
| 10 | 0.271 | -1.6012 | -1.6067 |
| 20 | 0.345 | -4.4755 | -4.4729 |
| 30 | 0.388 | -7.3818 | -7.3767 |
| 40 | 0.416 | -10.3048 | -10.3000 |
| 50 | 0.438 | -13.2384 | -13.2370 |
| 60 | 0.454 | -16.1797 | -16.1820 |
| 70 | 0.468 | -19.1267 | -19.1330 |
| 80 | 0.479 | -22.0783 | -22.0890 |
| 90 | 0.488 | -25.0336 | -25.0490 |
| 100 | 0.497 | -27.9919 | -28.0130 |
| 110 | 0.504 | -30.9529 | -30.9790 |
| 120 | 0.510 | -33.9160 | -33.9470 |
| 130 | 0.516 | -36.8810 | -36.9180 |
| 140 | 0.521 | -39.8476 | -39.8890 |
| 155 | 0.528 | -44.3003 | -44.3500 |
| 160 | 0.530 | -45.7852 | -45.8370 |

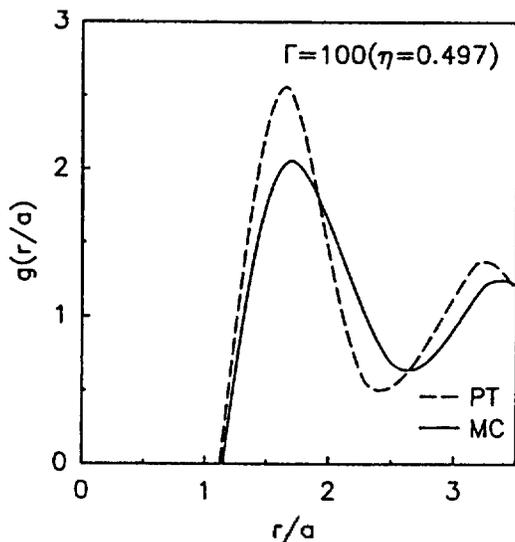


Fig. 1. Comparison of the radial distribution function $g(r/a)$ between the PT(V_0) and MC (Ref. 1) at $\Gamma=100$.

Madelung 에너지 U_M 과 내부에너지의 섭동항 U_1 의 비교에서도 오차가 거의 없었다.

Table 4는 Helmholtz 자유에너지($A^r - U_M$)/ NkT

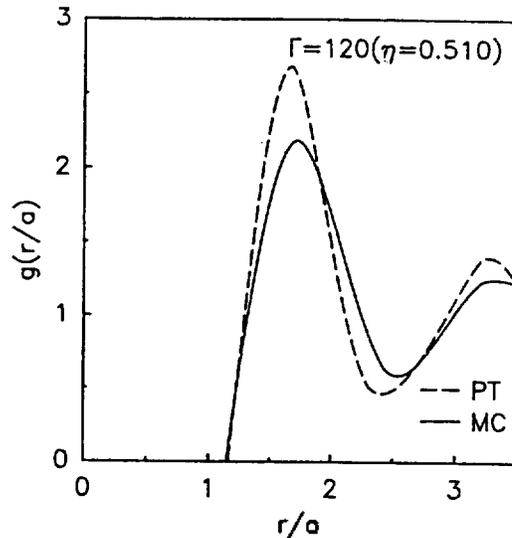


Fig. 2. Comparison of the radial distribution function $g(r/a)$ between the PT(V_0) and MC (Ref. 2) at $\Gamma=120$.

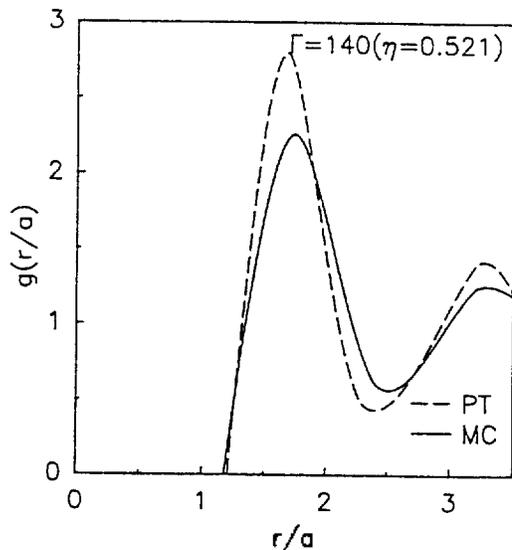


Fig. 3. Comparison of the radial distribution function $g(r/a)$ between the PT(V_0) and MC (Ref. 2) at $\Gamma=140$.

에 대한 열역학적 데이터를 비교한 것인데 MC 데이터와 큰 오차가 없었다.

Table 5는 Γ 에 따른 압축인자(PV/NkT)의 변화를 나타내었다. Γ 가 증가하면 압축인자가 음의 값으로 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 Γ 가 증가할수록

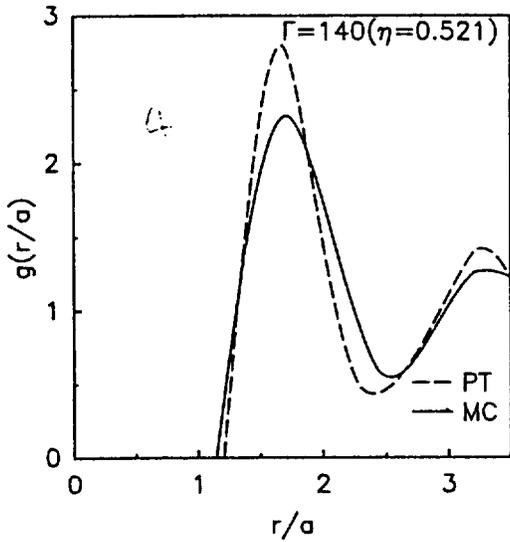


Fig. 4. Comparison of the radial distribution function $g(r/a)$ between the $PT(V_0)$ and MC (Ref. 4) at $\Gamma=140$.

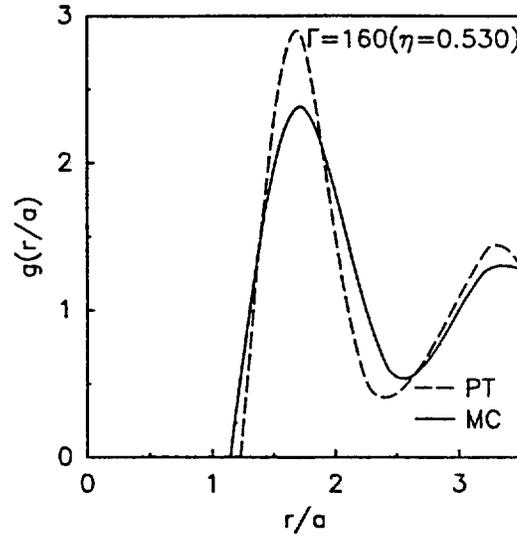


Fig. 6. Comparison of the radial distribution function $g(r/a)$ between the $PT(V_0)$ and MC (Ref. 4) at $\Gamma=160$.

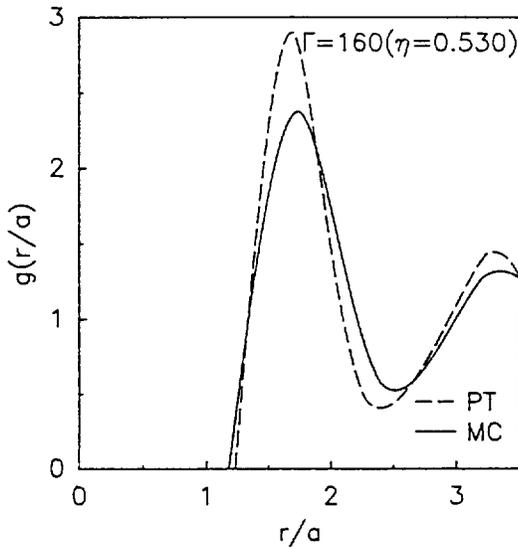


Fig. 5. Comparison of the radial distribution function $g(r/a)$ between the $PT(V_0)$ and MC (Ref. 2) at $\Gamma=160$.

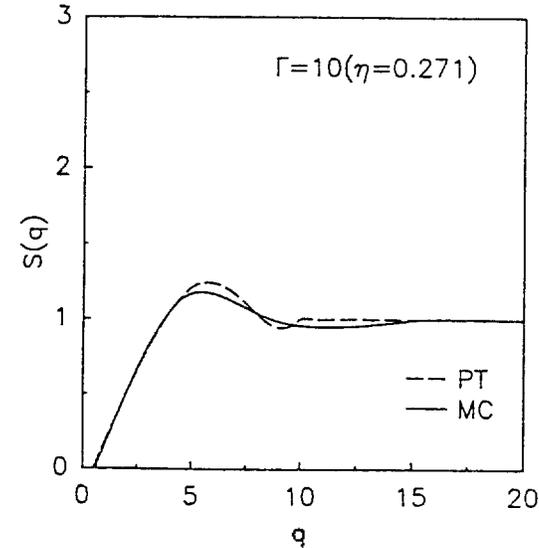


Fig. 7. Comparison of the structure factors between the $PT(V_0)$ and MC (Ref. 2) at $\Gamma=10$.

이상성에서 벗어나 커지며 강한 인력이 작용함을 나타낸다.

동경 분포함수와 구조인자. 근사식 $g_0(r) = \exp[-\beta V_0(r)] y_{HS}(r)$ 을 사용함으로써 동경 분포함수를 계산할 수 있다. Fig. 1부터 6까지는 Γ 값에 변화를

줌으로써 거리에 따른 기준계(V_0)와 MC 사이의 $g(r)$ 을 비교한 것이다. 일성분 플라스마의 $g(r)$ 과 비교해 볼 때 $g_0(r)$ 은 곡선이 더 날카로운데 Γ 값이 작을수록 곡선의 모양은 $V_0(r)$ 의 경우와 근접한다. 여기에서 사용된 두 포텐셜은 서로 다른 것인데 그것들은 각각 Coulombic 포텐셜과 식 (2)에서의

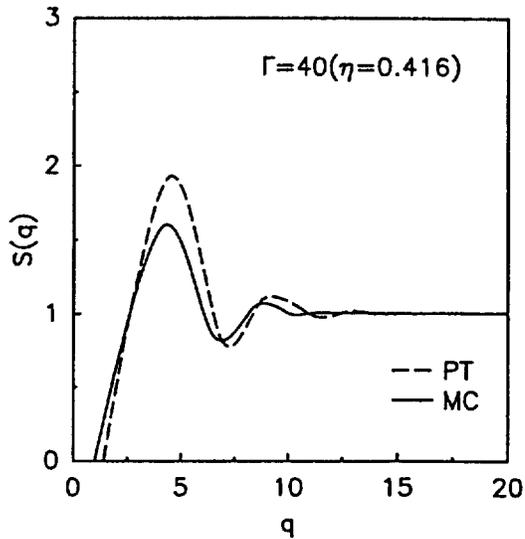


Fig. 8. Comparison of the structure factors between the PT(V_0) and MC (Ref. 3) at $\Gamma=40$.

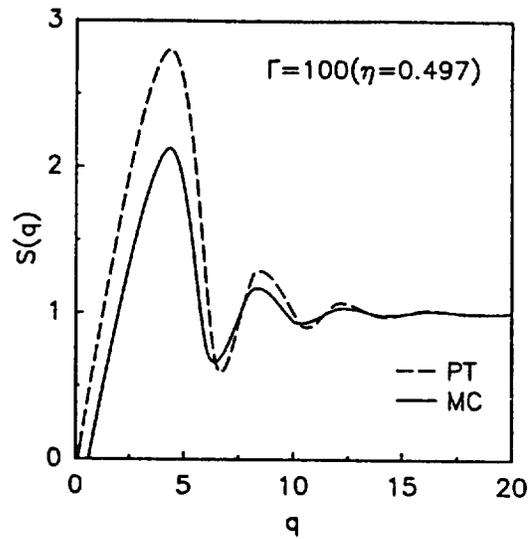


Fig. 10. Comparison of the structure factors between the PT(V_0) and MC (Ref. 2) at $\Gamma=100$.

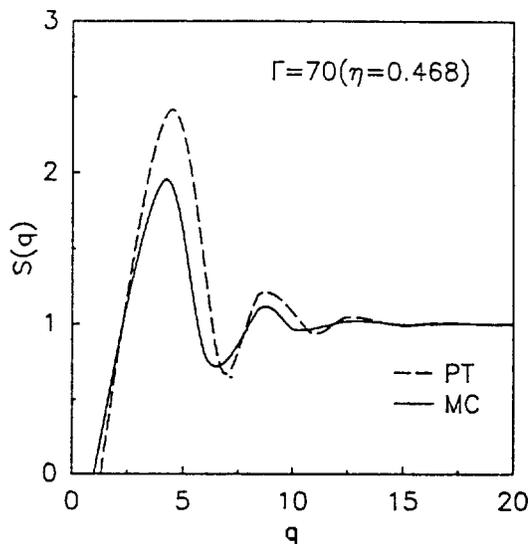


Fig. 9. Comparison of the structure factors between the PT(V_0) and MC (Ref. 3) at $\Gamma=70$.

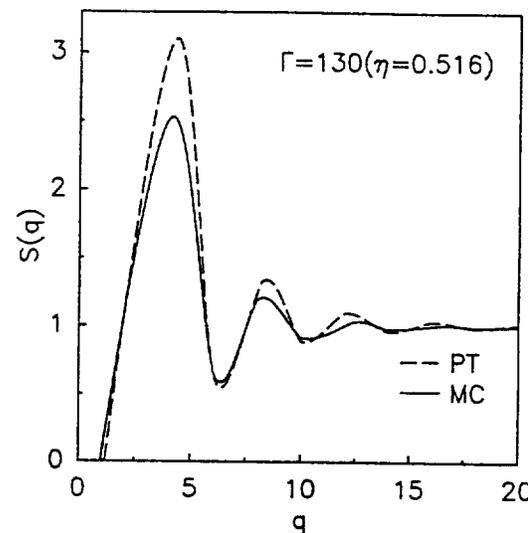


Fig. 11. Comparison of the structure factors between the PT(V_0) and MC (Ref. 3) at $\Gamma=130$.

$V_0(r)$ 이다. $V_0(r)$ 은 Coulomb 포텐셜보다 더 날카로운 곡선을 이루는데 이것은 $g_0(r)$ 이 일성분 플라즈마의 $V(r)$ 보다 더욱 뚜렷한 구조를 나타냄을 지시한다. 이같은 차이는 $g(r)$ 의 Fourier 변환 형태인 구조인자 $S(q)$ 에서 더 명백해진다. 구조인자는 다음식을 써서 구할 수 있다.

$$S(q) = 1 + 3 \int dx x^2 [g(x) - 1] \sin(qx) / qx \quad (20)$$

여기에서 $x=r/a$, $q=Ka$ 이다. (a 는 ion-sphere 반경이고, K 는 파수이다).

Fig. 7부터 1까지는 Γ 값의 변화에 따라 본 연구에서의 구조인자와 MC 데이터를 비교한 것인데

여기에서도 섭동론을 사용한 열역학 데이터는 MC 데이터에 근접한다. 따라서 이러한 사실들은 섭동론의 타당성을 보여주는 자료들이라고 할 수 있겠다.

결 론

체심입방 정계 구조를 지닌 간단한 쿨롱액체를 섭동론을 사용하여 열역학적 성질을 계산한 값을 MC 데이터와 비교해 볼 때 본 연구는 그 계산과정의 간단하고 계산결과가 정확하다는 것을 알 수 있었다.

$g(r)$ 과 $S(q)$ 에서 Γ 값이 증가할수록 MC 데이터와의 오차가 커지고 그래프의 곡선모양도 날카로워진다. 그렇지만 대체로 거의 오차없이 잘 들어 맞고 있다. 적절하게 포텐셜을 잘 나눔으로써 섭동론을 이용하여 얻은 데이터는 정확했으므로 쿨롱액체의 열역학적 성질 및 구조를 파악하는데 우리의 방법도 유용하다고 할 수 있다.

본 연구는 영남대학교 기초과학연구소에 지원된 문교부의 기초과학육성연구비로 수행되었으며 이에 감사드리는 바이다.

인 용 문 헌

1. M. Baus and J. -P. Hansen, *Phys. Rep.*, **59**, 1(1980).
2. D. D. Carley, *Phys. Rev.*, **131**, 1406(1963).
3. S. G. Brush, H. Sahlin, and E. Teller, *J. Chem.*

- Phys.*, **45**, 2102(1966).
4. J. -P. Hansen, *Phys. Rev.*, **A8**, 3096(1973).
5. E. L. Pollok and J. -P. Hansen, *Phys. Rev.*, **A8**, 3110(1973).
6. W. L. Slattery, G. D. Doolen, and H. E. DeWitt, *Phys. Rev.*, **A21**, 2087(1980).
7. W. L. Slattery, G. D. Doolen, and H. E. DeWitt, *Phys. Rev.*, **A26**, 2255(1982).
8. K. -C. NG, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2680(1974).
9. Y. Rosenfeld and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev.*, **A20**, 1208(1979).
10. F. Lado, S. M. Foils, and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev.*, **A28**, 2374(1983).
11. R. W. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1420(1954).
12. J. -J. Weis, *Mol. Phys.*, **28**, 187(1974).
13. J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237(1971).
14. J. W. Lee and F. H. Ree, *Phys. Rev.*, **A38**, 5714(1988).
15. H. S. Kang, C. S. Lee, T. Ree, and F. H. Ree, *J. Chem. Phys.*, **82**, 414(1985).
16. N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, **51**, 635(1969).
17. D. Stroud and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev.*, **A13**, 1660(1976).
18. D. Henderson and E. W. Grundke, *J. Chem. Phys.*, **63**, 601(1975).
19. L. Verlet and J. -J. Weis, *Mol. Phys.*, **24**, 1013(1972).