

固相一液相転移、ならびに
液相・気相における
相分離に関する研究

昭和56年3月

市村孝雄

目 次

- 第1章 緒 論
 - 1-1 はじめに
 - 1-2 液体の格子モデル、および、自由体積理論
 - 1-3 分布関数理論
 - 1-4 摂動理論
 - 1-5 液体の計算機実験とその動画化

- 第2章 揺動自由体積による高密度液体の解析
 - 2-1 序 論
 - 2-2 揺動自由体積の定義、および、評価法
 - 2-3 ffv の統計的性質
 - 2-4 熱力学的性質に関する結果
 - 2-5 考 察

- 第3章 固相—液相転移の、格子モデルによるシミュレーション
 - 3-1 序 論
 - 3-2 格子モデルのシミュレーション
 - 3-3 1dモデルの性質
 - 3-4 2d、4d、8dモデルの性質
 - 3-5 相転移点の決定
 - 3-6 2成分L-J系への拡張
 - 3-7 考 察

- 第4章 2成分流体相の相分離—井戸型ポテンシャルをもつ2成分剛体球系
 - 4-1 序 論
 - 4-2 自由エネルギーの評価
 - 4-3 共存条件式の数値解法
 - 4-4 相図、および、臨界線
 - 4-5 まとめ

第 1 章 緒 論

1-1 はじめに

化学的に純粋な唯一の分子種からなる一成分系では、通常の温度、圧力のもとで、気体、液体、および、固体の3つの状態、いわゆる、物質の三態を区別しうる。

平衡状態における物質の性質に関する統計力学理論の目指すところは、第1に、この物質の三態のそれぞれにおいて、それぞれの構造を正しく記述すること、第2に、その構造を、構成成分である分子、原子の性質から説明すること、そして、第3に、すべての巨視的な性質を、個々の分子、原子の性質から、定量的に導き出すことである。

そこでは、物質の三態それぞれの構造に関する理解が、基本的に重要な意義を持つ。

構造が正しく理解されたならば、その特徴を取り入れた理想モデルを設定し、そのモデルに対して統計力学の方法を適用することによって、分子、原子間相互作用ポテンシャルの性質と、個々の物質がとる構造の詳細、および、巨視的性質との間の対応関係を、少なくとも近似的に、説明することができる。

実際に、固体状態と気体状態には、それぞれの構造の特徴を取り入れて理想化した、理想結晶格子モデル、理想気体モデルがある。

固体状態では、完全な周期構造を持った理想結晶状態を第0近似とし、分子、原子の格子振動を、これからの摂動として記述することができる。

気体状態では、理想気体からのずれを、ビリアル展開で記述することができる。

しかしながら、液体（ここでは、単純液体を対象とする）には、長距離秩序を失い、短距離秩序を部分的に保持しているという液体構造の特徴を正しく表現するような理想モデルは、見出されていない。

このような事情を反映して、液体の統計力学的理論は、凝縮物質としての、固体との類似性を強調する流れと、流動性という、気体との共通性を強調する流れとが存在する。

前者では、先ず、液体の構造を、単純化したモデルの形で仮定し、その構造が分子間相互作用によってどのように決められるか、という問いには、理論の結果によって答えようとするものである。仮定されるモデルには結晶格子モデルがとられることが多く、格子モデル理論と総称される¹⁾。

後者では、これとは逆に、分子間相互作用ポテンシャルと、相互作用の結果として決まる液体構造を記述する対相関関数との間に成り立つ近似方程式（こ

れは、積分方程式の形で表現される)を見出し、その方程式の解として、液体の対相関関数を求めようとするものである。それは、分布関数理論、あるいは、積分方程式理論と呼ばれる²⁾。

また、これらとは独立に発展させられた理論に、いわゆる摂動理論の流れがある。この理論では、ある基準液体モデルの性質を、計算機実験(シミュレーション)等によって正確に計算し、それを、一般の液体モデルに対して、摂動的に拡張しようとする³⁾。この理論は、計算機実験の方法の発展に依存するところが大きい。

本章では、これらの理論の基本的な考え方を概観し、以下の諸章で適用し、展開される議論のための準備とする。

1-2 液体の格子モデル、および、自由体積理論

液体状態では、固体における振動中心に相当する、定着した振動の中心というものが無い。しかしながら、Alder と Wainwright⁴⁻⁵⁾、および、我々の計算機実験によって示された、液体中の分子の飛跡は、全体として流動状態にありながら、局所的にはゆっくりと変化する環境の中での振動と、稀に起こる跳躍拡散が、液体中の分子の運動モードであること、少なくとも近似的には、そのような描像があてはまることを示唆している。

我々の関心を、時間的平均量である平衡状態量のみ限定するならば、稀にしか起こらない跳躍拡散のモードからの、平衡状態量への寄与は、無視することができて、ある平均的な構造の中で局所的な振動を続ける、液体中の分子運動のモデルを想定することができる。

液体の格子モデル理論は、このような意味での平均構造として、例えば、結晶格子構造を仮定するのである。

このように仮定し、導入された格子モデルについて、次に、状態和を評価し、自由エネルギーを計算するわけであるが、そこで、いくつかの仮定が必要になる。そのことを具体的に述べるために、ここで、Lennard-Jones と Devonshire の自由体積理論⁶⁾を概観しよう。

Lennard-Jones と Devonshire (LJ-D) は、液体を構成する個々の分子は、周囲の分子が作る平均的な分子場にとらえられ、動きうる空間を制限されていると考え、これを細胞 (セル) と呼んだ。そして、次の仮定を導入した。

- (1) 細胞はすべて同等であり、それぞれ 1 個の分子のみを含む。
- (2) 各細胞の中心は規則格子を作る。
- (3) 分子の、細胞内での運動は、互いに独立である。

こうして、温度 T で、体積 V の中に N 個の分子を含む液体の、配位分配関数 $Q(N, V, T)$ を、

$$Q(N, V, T) = \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) \times v_f^N \quad (1-1)$$

と、近似する。 U_0 は、すべての分子が細胞の中心に位置する時の、全ポテンシャルエネルギー、 k はボルツマン定数であり、 v_f は、次式で定義される自由体積である。即ち、

$$v_f = \int_{\text{cell}} \exp \left\{ -\frac{\Psi(\mathbf{r}) - \Psi(\mathbf{0})}{kT} \right\} d\mathbf{r} \quad (1-2)$$

ここで、 $\Psi(\mathbf{r})$ は、全分子が細胞中心にある時に、ひとつの細胞の中に作られる平均分子場のポテンシャル、 \mathbf{r} は、その中心からの変位である。積分は、その細胞の内部で行う。

相互作用ポテンシャルを与え、この自由体積を評価すれば、分配関数は、密度 $\rho = N\sigma^3/v$ (σ は、分子直径)と、温度 T の関数として計算される。

この理論は、多くの仮定を含みながらも、物理的に明解な模型(モデル)によって分配関数を計算する、見通しの良い方法を提供している。

しかし、後に、**Kirkwood**によって批判されたように、この理論は、次の4つの点で不十分なものである⁷⁾。

- (1) 自由体積の積で分配関数を近似することによって、 N 体問題を1体問題としたために、局所的な密度ゆらぎが無視されている。
- (2) 分子の細胞内運動を独立したため、分子運動の相関が無視されている。
- (3) ポテンシャルエネルギーを格子点で計算するために、そのゆらぎが無視されている。
- (4) 平均分子場をいわゆるぬりつぶし(**smearing**)の近似で計算するために、実験的に知られている液体の配位数が8~10であることを無視している。

このようなLJ-Dの自由体積理論を改良する理論としては、分子を含まない細胞、空孔を導入して、おもに、上記(1)、(4)の点を改善しようとする空孔理論がある⁸⁻⁹⁾。

本研究では、これらの理論に共通する規則格子による長距離秩序を排し、計算機シミュレーションによって生成された分子配位のデータを用いることによって、自由体積理論の有効性が、どこまで示されるかを調べた。

これについては、第2章で述べる。

1-3 分布関数理論

分布関数による液体の理論では、統計力学の理論に基づいて h 体分布(相関)関数を定義し、この関数と、分子間相互作用ポテンシャル $\phi(r)$ との間の関係式を導く。そのような理論には、Yvon-Born-Green (YBG)理論¹⁰⁾、Hypernetted Chain (HNC)理論¹¹⁾、及び、Percus-Yevick (PY)理論がある¹²⁾。

本研究では、第4章において、2成分系に拡張されたPY理論の2体分布関数を用いるので、ここでは、PY理論について概観しよう。

まず、一様な液体について、2体の位置の相関関数、即ち、動径分布関数 $g(r)$ を、次式によって定義する。即ち、

$$g(r) = v^2 \int \dots \int \exp \{-\beta\Phi_N\} dr_3 \dots dr_N / \int \dots \int \exp \{-\beta\Phi_N\} dr_1 \dots dr_N \quad (1-3)$$

ここで、 $\beta = 1/kT$ 、 $\mathbf{r} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ である。

次に、

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (1-4)$$

とおき、直接相関関数 $c(r)$ を、

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + n \int c(r_{13})h(r_{23})dr_3 \quad (1-5)$$

によって定義する。ここで、 $n = N/V$ である。

PY近似は、ここで、

$$c(r) = g(r)\{1 - e^{-\beta\phi(r)}\} \quad (1-6)$$

とする近似であり、これを、式(1-5)に代入して、

$$g(r_{12})e^{-\beta\phi(r_{12})} = 1 + n \int g(r_{13}) \times \{1 - e^{-\beta\phi(r_{13})}\} \{g(r_{23}) - 1\} dr_3 \quad (1-7)$$

を得る。これが、PY方程式である。上式中、 $\phi(r)$ は、相互作用ポテンシャルで

ある。

2成分系に拡張された PY 方程式¹³⁾は、i 及び j を、成分 A, または、B を表す添字として、

$$g^{ij}(r_{12}) e^{-\beta\phi^{ij}(r_{12})} = 1 + n \sum_{l=A,B} x_l \int g^{il}(r_{13}) \times \{1 - e^{-\beta\phi^{lj}(r_{13})}\} \{g^{il}(r_{23}) - 1\} d\mathbf{r}_3 \quad (1-8)$$

と表わされる。

相互作用ポテンシャルが与えられれば、動径分布関数が計算される。

系の内部エネルギー、および、状態方程式は、次の公式によって、ポテンシャルと動径分布関数とから計算することができる。

(1) 1成分系：

$$U = \frac{3}{2} NkT + 2\pi nN \int_0^\infty \phi(r)g(r)r^2 dr \quad (1-9)$$

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{2\pi n}{3kT} \int_0^\infty \frac{d\phi(r)}{dr} g(r)r^3 dr \quad (1-10)$$

(2) 2成分系：

$$U = \frac{3}{2} NkT + 2\pi nN \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^\infty g^{ij}(r)\phi^{ij}(r)r^2 dr \quad (1-11)$$

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{2\pi n}{3kT} \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^\infty \frac{d\phi^{ij}(r)}{dr} g^{ij}(r)r^3 dr \quad (1-12)$$

PY 方程式は、次の理由で、液体の研究においてよく用いられる。

- (1) 1成分系、2成分系とも、剛体球系について厳密な解析解が^{14~15)}が得られている。
- (2) 計算機実験との比較では、分布関数理論の中で最も一致が良い。但し、高次の近似理論を含めて比較すれば、この限りではない。
- (3) 剛体球系の計算機実験による状態方程式が、

$$PV/NkT = \frac{2}{3}(PV/NkT)_c + \frac{1}{3}(PV/NkT)_p \quad (1-13)$$

によって、非常によく近似される^{16~17)}。

ここで、 $(PV/NkT)_c$ および、 $(PV/NkT)_p$ は、PY 方程式の解を、それぞれ、圧縮率方程式、および、圧力方程式に代入して得られる値を示している。

これは、1成分系でも、2成分系でもあてはまる。

- (4) 摂動理論において、被摂動系に剛体球系をとる時、PY 方程式の解析的に表わされた時が、摂動項の計算に有用な手段を提供している。

凝縮系としての液体の構造は、主として、分子間の斥力相関によって決定され、その際に引力は、系全体が拡散しないように内圧を維持する働きをしている、と考えられている。液体の摂動理論は、この点に依拠して、まず斥力のみを持つ基準系の性質を調べ、次いで、引力の寄与を摂動として計算して、前者を補正する、という方法をとるものである。

Barker と Henderson(BH)の摂動理論¹⁸⁾は、単純液体について、このような方法を成功させた代表的な理論である。また、その2成分系への拡張である Leonard-Henderson-Barber(LHB)の摂動理論¹⁹⁻²¹⁾は、やはり、2成分の理論として、最も精度の高いものの一つである。

本節では、以下、1成分系について BH 理論の考え方を概観し、また2成分系に拡張された形の結果のみを示そう。

まず、剛体芯をもたない現実的な相互作用ポテンシャル $u(r)$ を考え、これを、斥力からなる基準系のポテンシャル

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) & r < \sigma \\ 0 & \sigma < r \end{cases} \quad (1-14)$$

および、引力からなる摂動のポテンシャル

$$U'(r) = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ u(r) & \sigma < r \end{cases} \quad (1-15)$$

とに分ける。ここで、 σ は、 $u(r) = 0$ となる r の値である。

次いで、基準系を、適切なコア直径 d をもつ剛体球系で代表させるために、結合パラメーター α 、および γ を用いて、次のような変形ポテンシャル $v(r)$ を導入する。即ち、

$$v(r) = \begin{cases} u\left(d + \frac{r-d}{\alpha}\right) & d + \frac{r-d}{\alpha} < \sigma \\ 0 & \sigma < d + \frac{r-d}{\alpha} < d + \frac{\sigma-d}{\alpha} \\ \gamma u(r) & \sigma < r \end{cases} \quad (1-16)$$

によって $v(r)$ を定義する。

この変形ポテンシャルは、 $\alpha = \gamma = 0$ で剛体球系ポテンシャルに、また $\alpha = \gamma = 1$ で、元のポテンシャル $u(r)$ に帰着する。

そこで、この変形ポテンシャルに対して、分配関数 Z の対数を、 α と γ について展開し、

$$\ln Z = \ln Z_0 + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha}\right)_0 \alpha + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \gamma}\right)_0 \gamma + \dots \quad (1-17)$$

と書く。ここで、 Z_0 は、直径 d の剛体球系の分配関数である。

γ の項の係数は、この剛体球系の動径分布関数 $g_0(r)$ を用いて、

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \gamma}\right)_0 = -2\pi N\rho\beta \int_{\sigma}^{\infty} u(r)g_0(r)r^2 dr \quad (1-18)$$

と書くことができる。但し $\rho = N/V$, $\beta = 1/kT$ である。

α の項の係数は、

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha}\right)_0 = 2\pi N\rho \int_0^{\infty} \frac{\partial \exp\{-\beta v(r)\}}{\partial \alpha} y_0(r)r^2 dr, \quad (1-19)$$

$$\text{但し } y_0(r) = g_0(r)\exp\{-\beta u(r)\}$$

となるが、関数式

$$\begin{aligned} \exp\{-\beta v(r)\} &= \left\{1 - H\left(d + \frac{r-d}{\alpha} - \sigma\right)\right\} \times \\ &\exp\left\{-\beta u\left(d + \frac{r-d}{\alpha}\right)\right\} + H\left(d - \frac{r-d}{\alpha} - \sigma\right) \end{aligned} \quad (1-20)$$

を用いて (但し、 $\gamma < \sigma$)、 $\alpha = 0$ で、

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha}\right)_0 = 2\pi N\rho y_0(d)d^2 \left\{ \int_0^{\sigma} \exp\{-\beta u(z)\} dz - (\sigma - d) \right\} \quad (1-21)$$

と書かれることから、剛体球直径を、

$$d = \int_0^{\sigma} \{1 - \exp\{-\beta u(r)\}\} dr \quad (1-22)$$

ととることによって、 α の項、および $\alpha\gamma$ の項はゼロとすることができる。

高次の項を無視し、 $\alpha=1$ 、 $\gamma=1$ とおいて、元のポテンシャルを復元すれば、1 次の摂動展開として、自由エネルギー

$$F/NkT = F_0/NkT + \frac{2\pi\rho}{kT} \int_0^{\infty} u'(r) g_0(r) r^2 dr \quad (1-23)$$

を得る。

2成分系への拡張は、同様な手続きを経て、次のようになる。即ち、A、B 2種類の基準剛体球系をとる場合について示せば、

$$\begin{aligned} \frac{F}{NkT} = \frac{F_0}{NkT} - 4\pi\rho x_A x_B d_{AB}^2 g_{AB}^0(d_{AB})(d_{AB} - \delta_{AB}) + \\ \frac{2\pi\rho}{kT} \sum_{ij} x_i x_j \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} u_{ij}(r) g_{ij}^0(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (1-24)$$

但し、Lorentz 則に従う剛体球系については、

$$\begin{cases} d_{AA} = \delta_{AA} \\ d_{BB} = \delta_{BB} \\ d_{AB} = \frac{1}{2}(d_{AA} + d_{BB}) \end{cases} \quad (1-25)$$

とする。ここで、

$$\delta_{ij} = \int_0^{\sigma_{ij}} \{1 - \exp\{-\beta u_{ij}(r)\}\} dr \quad (1-26)$$

である。

基準系の動径分布関数としては、計算機シミュレーションの結果を用いるのが最も厳密な方法であるが、実際的には、PY 方程式の解析的に書かれた解を用いるのが便利である。

本研究では、第 4 章において、この理論を井戸型ポテンシャルをもつ 2 成分剛体球系に適用して、相図を決定する。

引力相互作用を含まない剛体球斥力系に、固相—液相転移が起こることをはじめて数値的に厳密に示したのは Alder と Wainwright²²⁾、および、Wood と Jacobson²³⁾ の計算機実験（シミュレーション）であった。

この計算機実験は、ただか数百個の分子によって、液体の静的、および、動的諸性質を、分子間相互作用の知識から、数値的に厳密に予測する強力な手段として、計算機シミュレーションの有効さを実証するものであったが、同時に、それによって、固相—液相転移に本質的な役割を演じているのは引力ではなく、斥力である、という事実が明らかにされたわけである。

その後、計算機の数値処理能力が向上すると共に、計算機シミュレーションの方法は、井戸型ポテンシャル、LJ ポテンシャル等、引力を含む、より現実的なモデル系について適用され、それらのモデル系の熱力学的性質、運動学的性質が詳しく調べられ、また、固相—液相転移点が決定的された²⁴⁾。

一方、固相—液相転移点近傍の高密度液体領域における斥力の役割に注目した Hiwatari らは、逆巾 12 乗斥力系、いわゆるソフトコアモデルについて、平衡状態ばかりでなく、過冷却準安定状態のシミュレーションも行い、非平衡状態の構造に関する解析を行った²⁵⁻²⁶⁾。

これと同時に、我々は、シミュレーションされた分子運動を視覚化することによって、融解現象、あるいは固相、および液相の不安定が、どのような運動のモードによって引き起されるか、液体構造の特徴は何か、という問題についての示唆を得る目的で、ソフトコアモデルの分子運動の動画を作成した。

動画は、シミュレートされた分子の刻々の位置をディスプレイ装置に映し出し、それを、同期化した 16m/m カメラによって 1 コマずつ撮影するという方法で作製した。

物理時間としては、この 1 コマあたりの時間は、およそ 10^{-14} 秒に相当する。

動画の画面には、分子集団を収納する立方体のひとつの面に垂直な方向（Z 軸とする）から、立方体の手前半分に存在する分子を眺めたときの分子像を、半径 $r_i = 0.175(1 + 2z_i)$ (z_i は i 番目の分子の Z 座標成分) の円として表示した。

シミュレーションは、ソフトコア斥力ポテンシャル

$$\phi(r) = \epsilon(\sigma/r)^{12} \quad (1 - 27)$$

で相互作用する、32 個、あるいは、108 個の分子集団について、気体状態に相当する低密度領域から、固体状態を実現する高密度領域までを含む、広い密度範囲で行われている。

この系は、状態方程式としては、固相と流動相を区別する2つの分枝のみをもつが(第3章参照)、動径分布関数の微細構造、速度相関関数の振動的ふるまい、および、拡散係数の密度依存性から、流動相の中に、気相的と液相的との2つの密度領域が区別されることが明らかにされている²⁵⁾。それに対応して、動画化された分子運動にも、3相それぞれの特徴を認めることができた。即ち、気相状態では、特徴的な長い自由行程と2体衝突が明瞭に見られるが、液体状態では、個々の分子の動きが近接分子の動きと強く相関しており、分子衝突による振動、および、稀に起こる跳躍拡散を伴いつつ、全体として流動状態にある。特に、個々の分子から見た局所的な分子配位は、振動の周期よりは長い時間にわたって、あまり大きく変化しないように見える。長距離秩序は失うが、短距離秩序は部分的に保持するという、液体構造の中間的性格が、ここに認められる。

固体状態では、分子間の更に強い相関によって、すべての分子が格子振動を続ける。

この動画によって、2つの状態転移の過程が「観測」された。

第1は、固体状態から液体状態への転移、即ち、融解に類似した、結晶構造の崩壊の過程であり、第2は、過冷却準安定状態から、安定な固体状態への結晶化過程である。

前者では、すべての分子が結晶構造を維持して、格子点の周りに振動していた状態から、突然、2~3ヶの分子が格子点を離れ、分子間隙を動き回るようになると、全体の結晶構造がすみやかに崩れ始め、やがて、周期構造を完全に失って、液体状態に転移する過程である。それは、およそ100~300ステップ、物理時間に換算して、およそ、 $1\sim 3\times 10^{-12}$ 秒の間に起っていることがわかった。

一方、後者は、これとは逆に、長距離秩序をもたない過冷却準安定状態から徐々に結晶格子構造が形成され、やがて完全に、結晶固体の状態に転移する過程である。しかし、この場合は、計算機シミュレーションで、系に課する周期境界条件のために、最も安定な面心立方格子構造には到達せず、これよりややエネルギーの高い、歪んだ体心立方格子構造にとどまっていた²⁶⁾。

図1a, bは、それぞれ、結晶化の過程を示す動画の1コマである。系は、108個の分子からなり、周期境界条件を課してある。aに示された過冷却状態での不規則な分子配位が、bに示される周期構造をもった固体状態に転移していることが確かめられた。

これらの転移過程は、いずれも、シミュレートするモデル系の分子数が有限であることに由来する人工的な過程であるが、周期境界条件の影響を考慮してもなお、実在の転移過程を近似的にシミュレートしていると考えられるであろう。

图 1 (a)

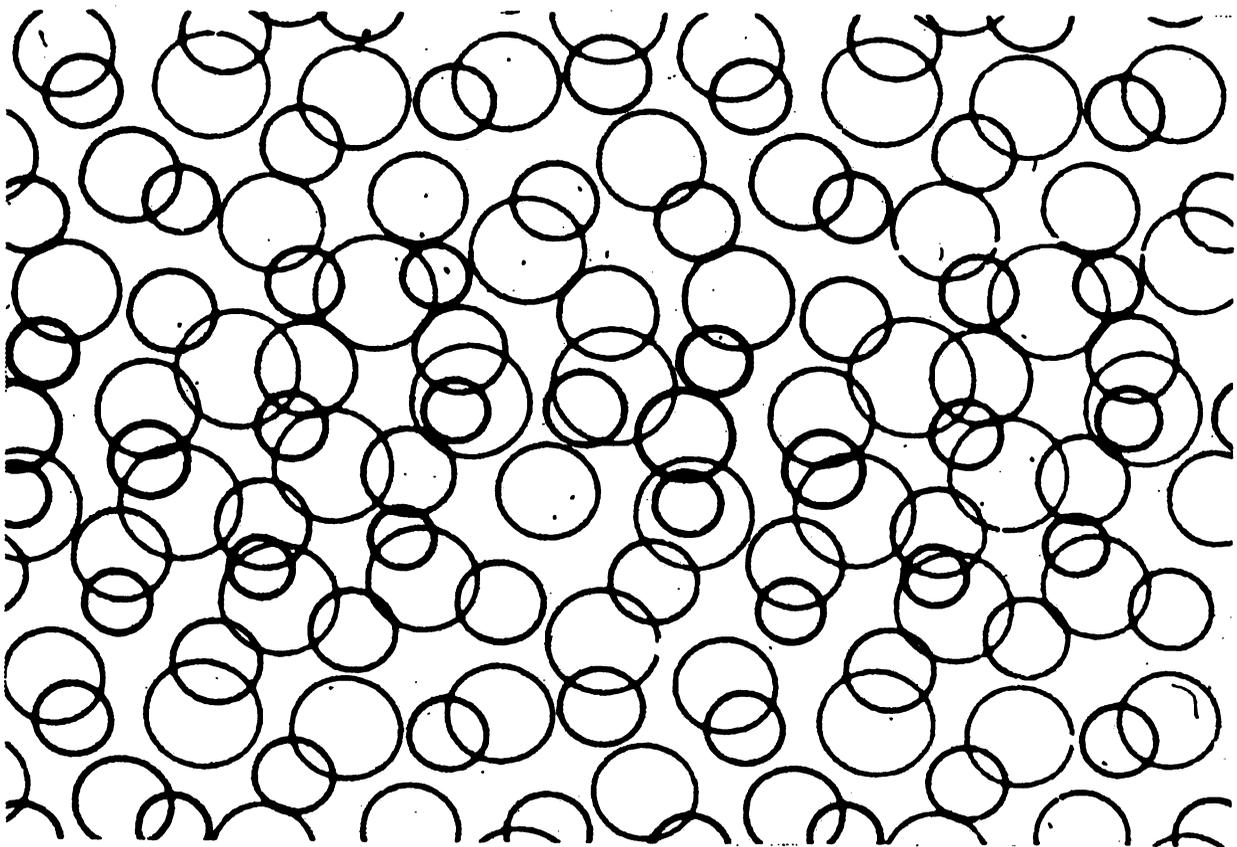
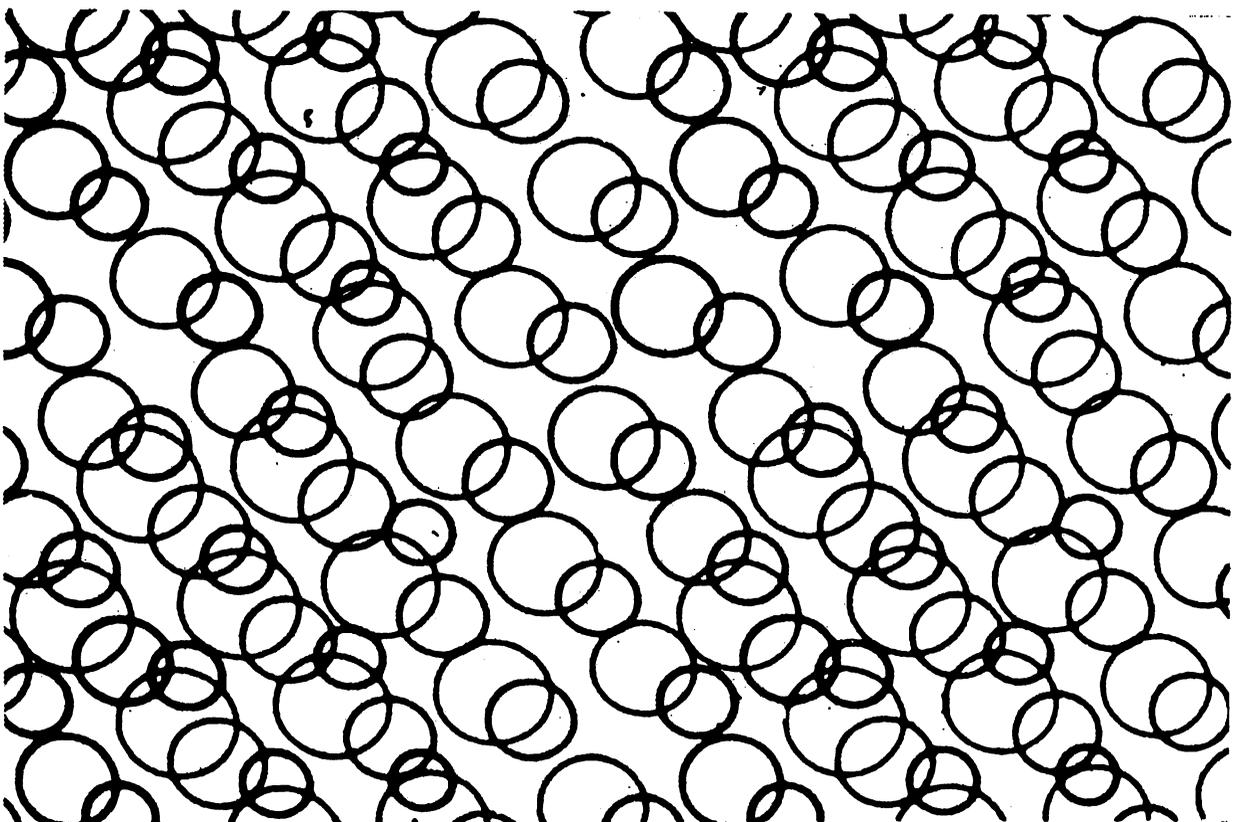


图 1 (b)



2次元剛体円板系の固相—液相転移については、Alderら²⁷⁾が、固相の不安定モードを調べ、融解点の近傍で、一連の分子がループ状にすべり運動を起こす現象を見出している。3次元の系で、そのような単純なモードが存在するかどうか、という点は、今度に残された問題である。

以上の観察は、その後、固相—液相転移について、2つの側面からの新たな解析が進められる契機となった。

第1は、過冷却準安定状態からの結晶化過程の、Voronoi多面体による解析²⁶⁾であり、第2は、転移点近傍の高密度液体の、揺動自由体積による解析²⁸⁾である。

後者は、次章において詳述される。

2-1 序 論

Lennard-Jones と Devonshire による自由体積理論 (LJ-D 理論)¹⁾ の提唱以来、液体状態の記述と固相-液相転移の説明のために、その理論を拡張し、改良しようとする試みが数多く現われた²⁾。

LD-J 理論では、配位分配関数を 1 分子分配関数、言いかえると自由体積の積で近似する。自由体積は、各々格子点に固定された近接分子が作る分子場の中で、各分子が独立に動くという仮定のもとで評価される。従ってそこでは、多体の相関効果が無視されている。

LJ-D 理論の拡張は、この相関効果をいかに理論にとり入れるか、という試みであり、そのために、配位分配関数に主要な寄与をする配位は何か、を見出す努力であった。

ある分子集団の配位が具体的に与えられた時、それを用いて、1 つの分子が、ある瞬間位置に固定された近接分子の作る分子場中を独立に動くと仮定して自由体積を評価すると、それは、近接分子の位置の相関を反映したものとなっているはずである。

計算シミュレーションは、そのような分子配位のデータを、実際に我々に提供してくれる。

この自由体積は、分子集団の分子毎に異なり、また、時間と共に揺らぐ量であるから、揺動自由体積 **fluctuating free volume (ffv)** と呼ぶ。

Singer らは、モンテカルロ法のシミュレーションによって生成された Lennard-Jones 系 (LJ 系) の液相状態における分子配位を用いて、ffv のある平均値を求め、エントロピーを評価した³⁾。いわゆる **communal entropy** についての適当な仮定のもとで、彼らは、アルゴンについての実験値を説明しうる結果を得ている。

また、Hoover らは、剛体芯をもつ系については、このようなアプローチが厳密に正しい配位分配関数の評価を与える可能性を示した⁴⁾。

彼らが 2 次元剛体円板系で示した ffv の分布パターンをみると、液相と固相では ffv の大きさと、その分散の程度に差のあることがわかる。

本章の目的は、連続なポテンシャル関数

$$\Phi(r) = \epsilon(\sigma/r)^{12} \quad (2-1)$$

の、いわゆるソフトコアポテンシャルを持つ系について、ffv の統計的性質を調

べ、系の熱力学的性質が ffv を用いてどこまで正しく記述されるかという点を調べることにある。

ソフトコア系の熱力学的性質はよく調べられているので、これらを比較の基準にとることによって、実験との比較よりも、一層直接的な検討が可能である。

ffv は、低密度領域では、系の全体積 V のオーダーの量であり、示量性の量であるが、高密度領域では、比体積 $v = V/N$ (N は系の全分子数) のオーダー、あるいはそれ以下の量となって、示強性の量である。従って中間の密度でその性格が変わるはずである。

一方、ソフトコア系の流動相において、その構造や運動学的性質に、気相的領域と液相的領域との区別のあることが知られている⁵⁾。その境界領域で ffv もやはり性格を変えるのであろうか。この点の検討は、興味を持たれる点である。

しかし、自由体積理論の観点からは、主な関心は、高密度液体状態にある。そこでは、 ffv は示強性の量になっていると予想されるからである。

次節では、 ffv の統計的性質を検討する。そこでは、 ffv が示量性である低密度領域と、示強性である高密度領域の区別があること、その境界が、 $\rho^* = 0.7 \sim 0.8$ にあることが示される。

第4節では、 ffv を用いて熱力学的量を導出し、シミュレーションの結果と比較する。

第5節では、これらの結果について、若干考察を加える。

2-2 揺動自由体積の定義、および、評価法

計算機シミュレーションで得られた分子配位における分子 i の位置を $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^* l$ ($i = 1, 2, \dots, N$) とする。ここで、 $l = (V/N)^{1/3}$ 、 V は系の全体積、 N は分子数である。

分子 j が位置 \mathbf{r}_j に固定されている時、分子 i に働くポテンシャルエネルギー $\sum_{j(\neq i)} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ が、 $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_{i0}$ で最小値をとるとすると、ソフトコア系のスケール則から、分子 i の ffv を次のように定義することができる。即ち、

$$V_f^{*i}(\omega^*) = \int_{\omega^*} \exp\{-\beta^* \Phi_i^*(\mathbf{r}^*)\} d\mathbf{r}^* \quad (2-2)$$

$$\Phi_i^*(\mathbf{r}^*) = \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi^*\{(|\mathbf{r}^* + \mathbf{r}_{i0}^* - \mathbf{r}_j^*|) - \phi(|\mathbf{r}_{i0}^* - \mathbf{r}_j^*|)\} \quad (2-3)$$

ここで

$$\beta^* = T^{*-1} = \rho^{*4}, \quad \rho^* = (kT/\epsilon)^{-1/4} \times N\sigma^3/V, \quad (2-4)$$

$$\phi^*(\mathbf{r}^*) = r^{*-12}$$

である。

積分は、 \mathbf{r}_{i0}^* を中心とする球形体積 ω^* の内部で行う。従って、それは、一般に ω^* に依存する。

LJ-D 理論では、 $\Phi_i^*(\mathbf{r}^*)$ は $2\Phi_i^*(\mathbf{r}^*)$ で置きかえられ、 \mathbf{r}_j は、Wigner-Seitz cell の中心にとられる。

\mathbf{r}_{i0}^* は、次の順序で決定される。

まず、分子 i の運動方程式に、弱い摩擦項を加え、 \mathbf{r}_j^* に固定された他の分子が作る分子場の中でそれを数値的に解き、分子 i が、ポテンシャル最小の位置に落ち着くまで続ける。ポテンシャル最小位置の判定には時間 $10\Delta\tau$ ($\Delta\tau$ は差分時間間隔) の間の平均二乗変位が $10^{-9} \times (\sigma/l)^2$ 以下となる条件を適用し、その時の分子 i の位置を \mathbf{r}_{i0}^* とする。

この条件は、低密度領域では、分子場が平坦部をもつために適用が難しくなり、 $\rho^* = 0.674$ では、 $2 \times 10^3 \Delta\tau$ の間に \mathbf{r}_{i0}^* を見出し得なかったケースが 3.3% あった。 $\rho^* = 0.810$ では、そのようなケースは 0.2%、それより高密度側の領域では皆無であった。これらは、 ffv の統計からは除いてある。

積分(2-2)は、いわゆる初等的モンテカルロ法⁶⁾で評価する。
 ξ_m^* ($m = 1, 2, \dots, M$)を、 ω^* の中で一様分布する位置ベクトルの集合とすると、

$$v_f^{*i}(\omega^*) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \exp\{-\beta^* \Phi_i^*(\xi_m^*)\} \quad (2-5)$$

である。ここで、 $\Phi_i^*(\xi_m^*)$ は、式(2-3)で \mathbf{r}^* を ξ_m^* で置きかえたものである。

式(2-5)の右边を、サンプリング密度 $M/\omega^* = 5 \times 10^3$ で評価し、それを、分子 i の \mathbf{ffv} とする。

解析に用いた状態は、表 I に示す 4 つの高密度液体状態、2 つの過冷却準安定状態、および、1 つの固相状態である。

表中、SC は、ランダムに取出した 1 つの配位のもとで \mathbf{ffv} を評価することを示し、TS は、刻々変化する配位のもとで、時間間隔 $2h \sim 6h$ ($h = \Delta\tau$)でランダムに 1 個の分子を取上げ、それについて \mathbf{ffv} を評価することを示す。

サンプル分子の数が 500 に満たない分は、ポテンシャル最小位置 \mathbf{r}_{i0}^* を見出しえなかったケースである。

表 1

ρ^*	state	sampling	number of sampled atoms	time interval
0.67 ₄	fluid	SC	482	—
0.81 ₀	"	SC	499	—
0.95 ₁	"	SC	500	—
"	"	TS	500	4h
1.11 ₆	"	SC	500	—
"	"	TS	500	2h
1.17 ₂	solid	SC	500	—
1.28 ₁	metastable states	TS	500	6h
1.33 ₈	"	TS	500	6h

2-3 ffv の統計的性質

式(2-2)の積分体積 ω^* は、一般には、系の全体積 V (無次元化して N) と同じ程度に大きくとるべきであるが、興味ある高密度液体状態では、 ffv は比体積 $v = V/N$ に比べて十分に小さいと予想され、積分は $\omega^* \approx 1$ とすることによって、十分に近似されると考えられる。このことを吟味するために、はじめに、積分の ω^* -依存度を調べる。

図2は、積分の ω^* -依存性のいくつかの例を示す。縦軸は $V_f^{*i}(\omega^*)$ 、横軸は ω^* である。調べた液相のデータの中で、最も低密度のケース、 $\rho^* = 0.67_4$ の場合と、最も高密度のケース、 $\rho^* = 1.11_6$ の場合について、計算値 (○) と、その内捜曲線 (実線) とが示してある。(破線については後述)

$\rho^* = 1.11_6$ の場合、積分は $\omega^* = 1.0$ で十分に飽和に達し、 $\omega^* > 1$ からの寄与は無視しうるということがわかる。このことは、各分子の周囲に、近接分子の作るポテンシャルの垣によって、一種の籠が出来ていること、そしてその体積は 1 よりは大きくないことを示している。

破線は、 $\omega^* = 0.3, 0.4, 0.5$ での積分値を用いて外捜する時の値である。それは $\omega^* = 1$ での値を、実際よりは少し過大に評価する。

$\rho^* = 0.67_4$ の場合、 ω^* -依存性の大きい例 (c 及び d) が見られる。a および b では、 $\omega^* = 1$ で積分はほぼ飽和しているとみなせるが、少数ながら、c および d のように、 $\omega^* > 1$ からの寄与が大きく、無視できないケースも含まれる。

このような場合も含めて、 $\omega^* = 1$ で評価した ffv の分布を、図3に示す。a は SC サンプルング、b は TS サンプルングによるものである。斜線を施した部分については後述する。

图 2

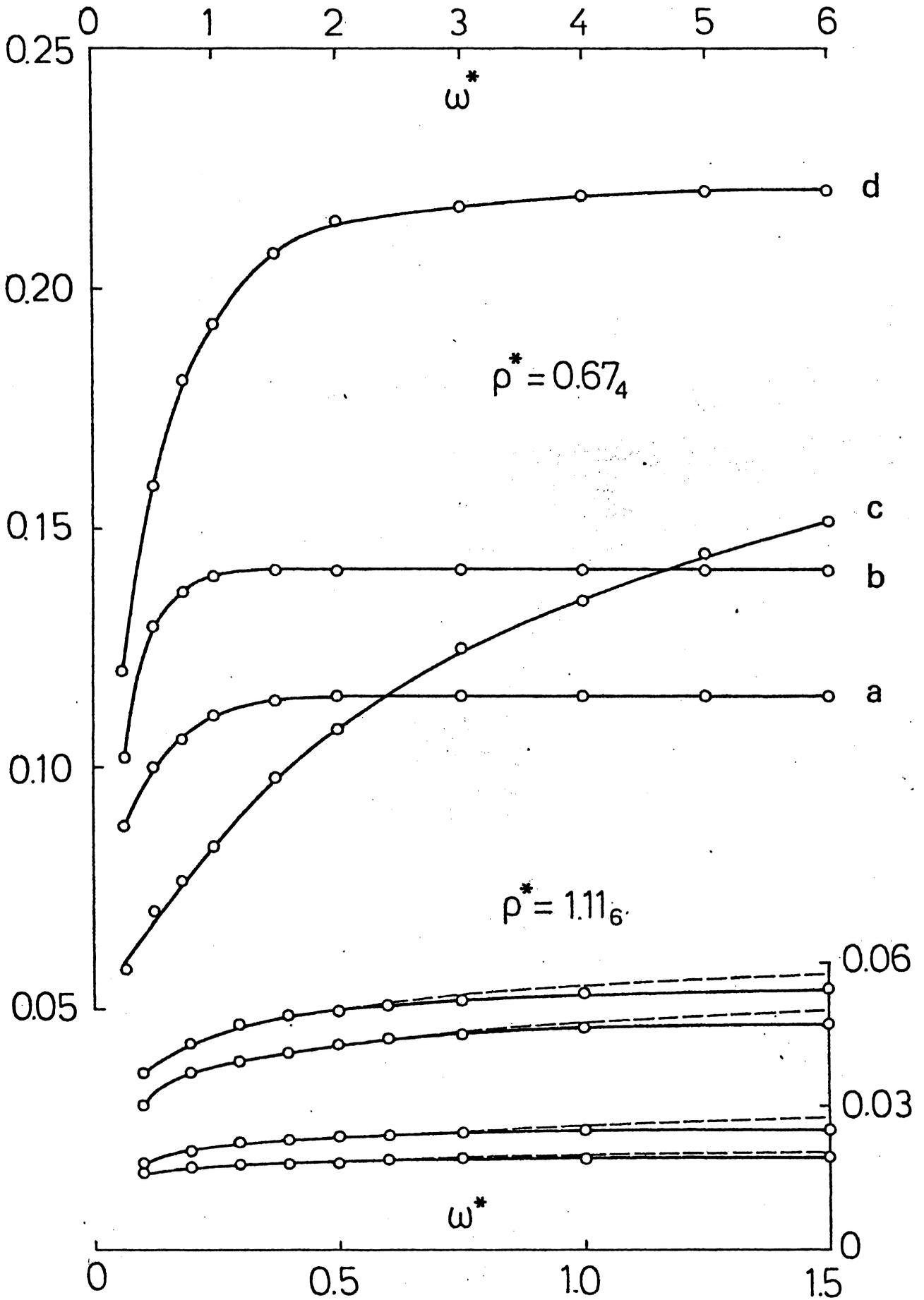


图 3a

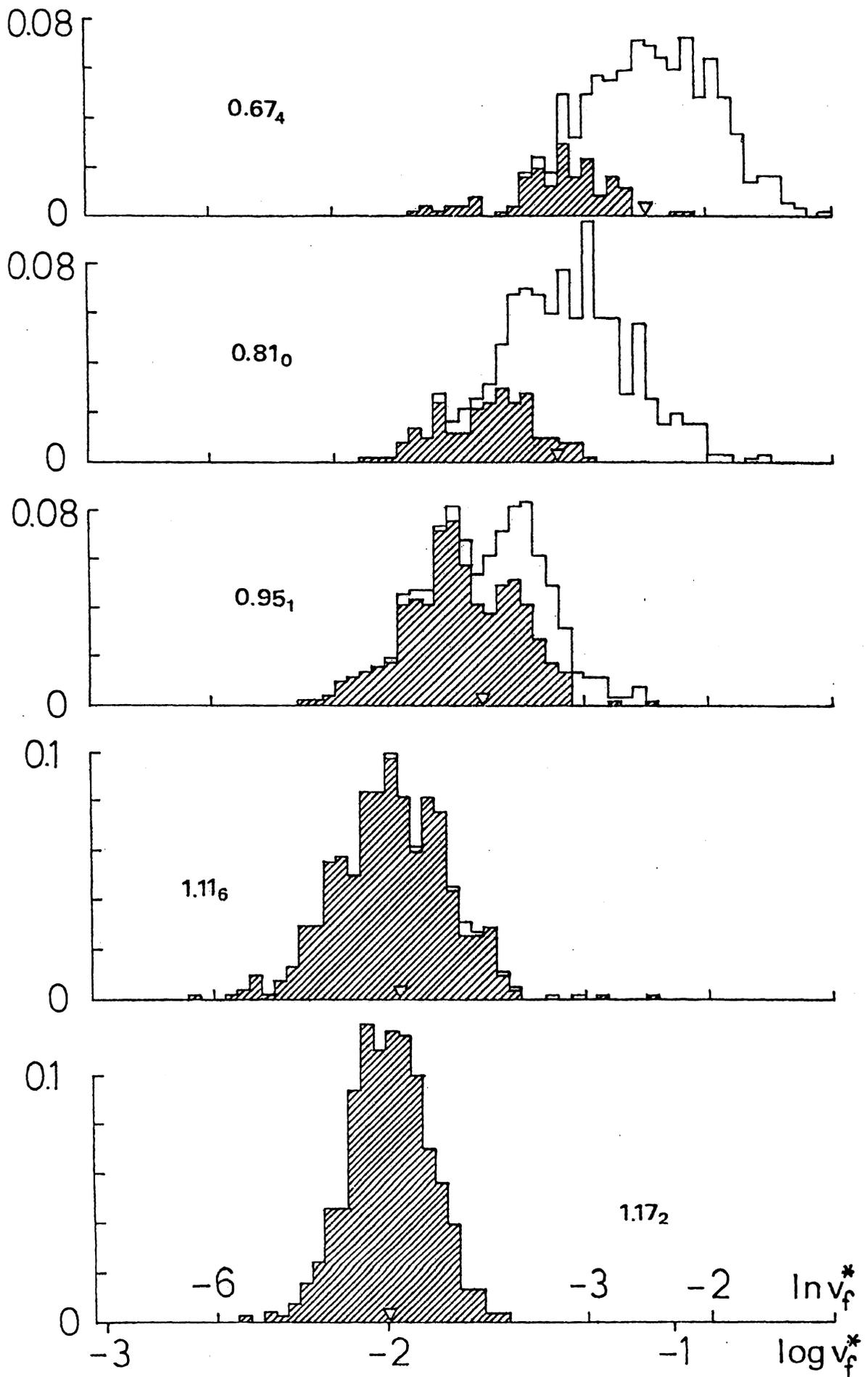
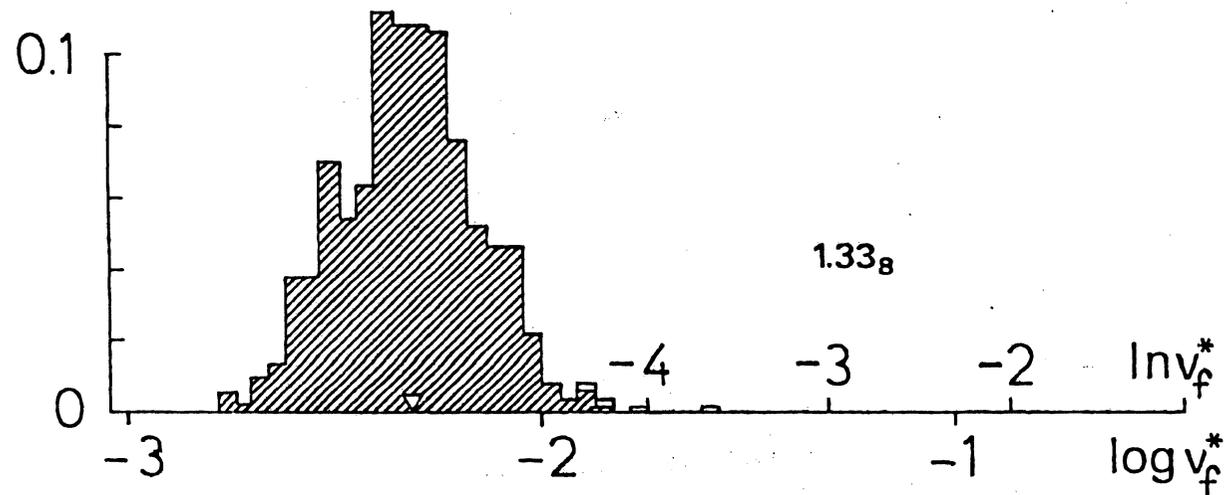
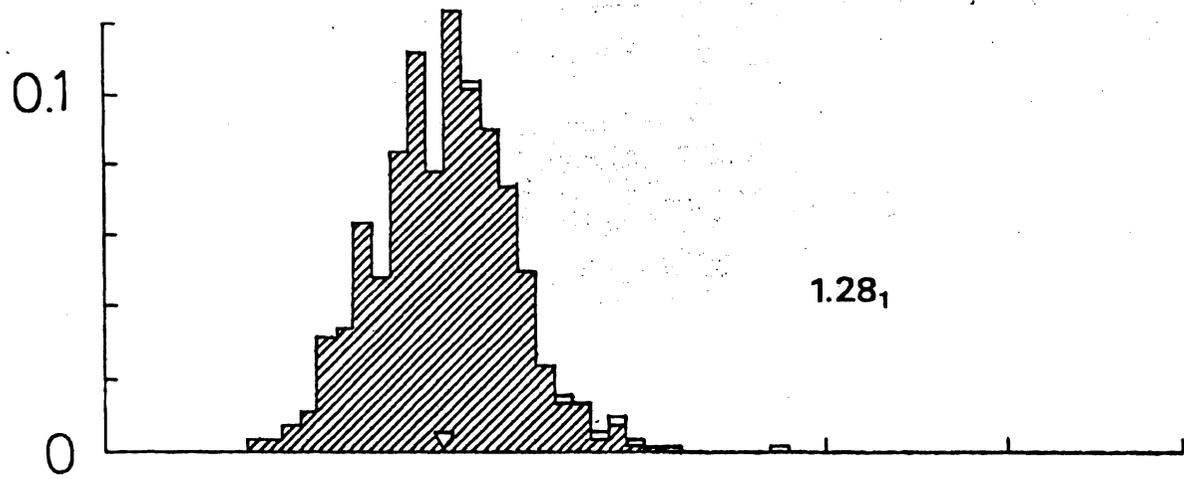
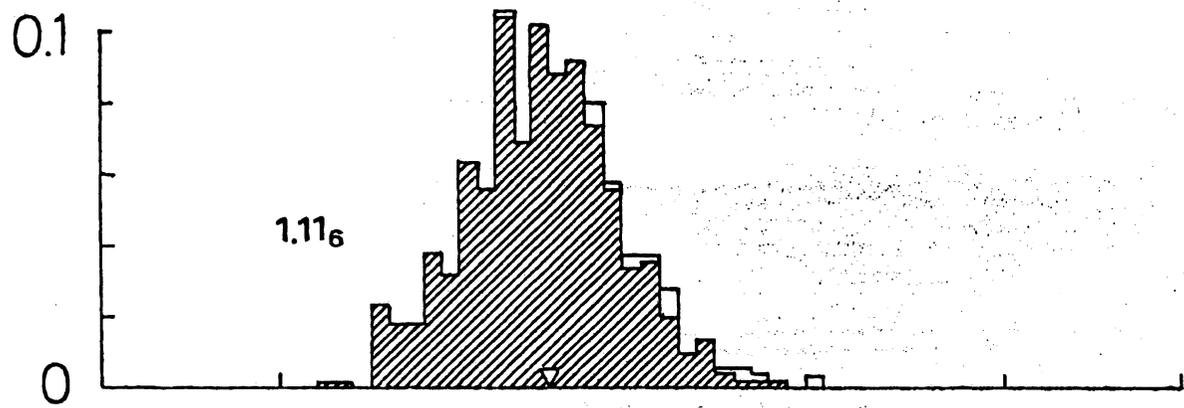
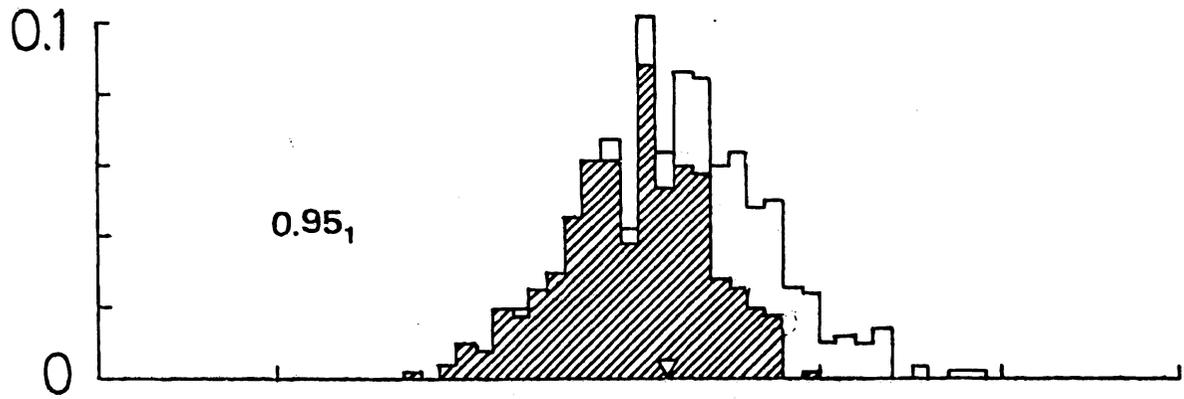


图 3b



サンプリング法の違いによる影響を **ffv** の分散についてみると、図 4 に示すとおりである。流動相（過冷却準安定状態も含めて）の **ffv** の対数 $\ln v_f^i(\omega^* = 1.0)$ について計算した分散が (○) で、固相に対する分散が (●) で示されている。(◇ および、◆ については後述)

これらによって明らかなことは、サンプリング法の違いは、**ffv** の平均値、および、分散には現れず、更に高次のモーメントにその影響が予想される、ということである。また、固相では、分子間の強い相関を反映して分散が抑えられている。図 3a 最下段に見られる鋭い分布パターンと共に、このことが、固相の **ffv** の統計的性質の特徴である。液相では、これに対し、より大きな分散と末広がり分布パターンをもつことが特徴である。

図 5 は、**ffv** のサンプリング平均の ω^* 一依存性を示す。(表 2 参照) $\rho^* = 0.67_4$ の場合を除いて、平均自由体積 $v_f^*(\omega^*)$ は $\omega^* = 1$ でほとんど飽和に達している、ということが出来る。このことを、少し立ち入って吟味してみよう。

まず、 $v_f^i(\omega^*)$ は $\omega^* = 1$ での ω^* についての微係数 η^i を導入し、 $v_f^i(\omega^*)$ のクラス分けを試みる。3つの基準値をとり、それよりも小さい η^i をもつ **ffv** の割合を ρ^* の関数として示すと、図 6 のようになる。図中の数値は、それぞれのクラス基準値である。

ここには示していないが、固相 ($\rho^* = 1.17_2$) では、すべての η^i が 10^{-3} よりも小さく、しかも固相の **ffv** は示強性の量である。そこで、 $\eta^i < 10^{-3}$ を、固相的 **ffv**、すなわち、示強性 **ffv** の判定基準にとることができる。

図 6 は、そのような **ffv** の割合が、 $\rho^* \approx 0.7$ で急増し、凝固点に近い液相では、98%以上が示強性の **ffv** であることを示している。

図 4

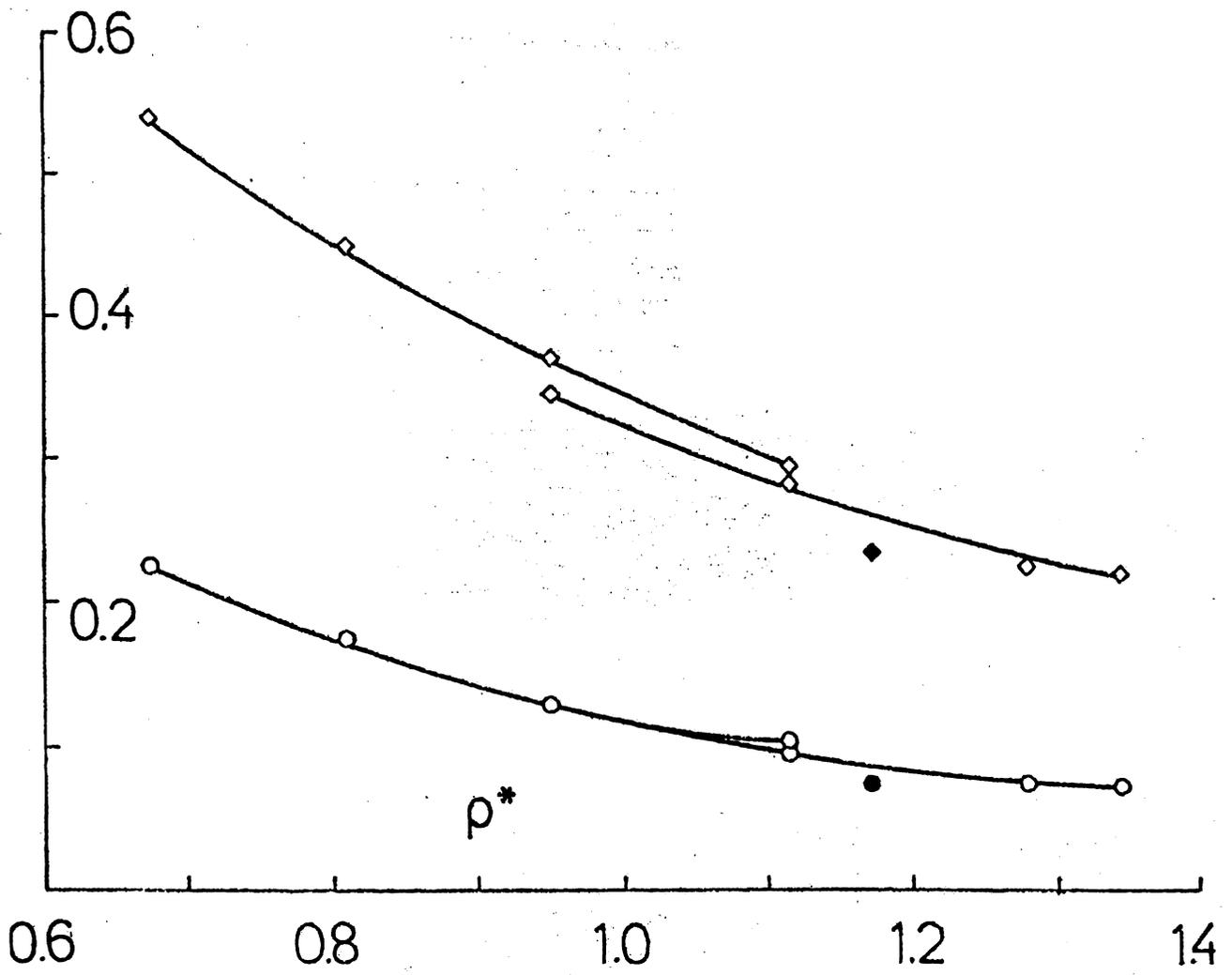


図 5

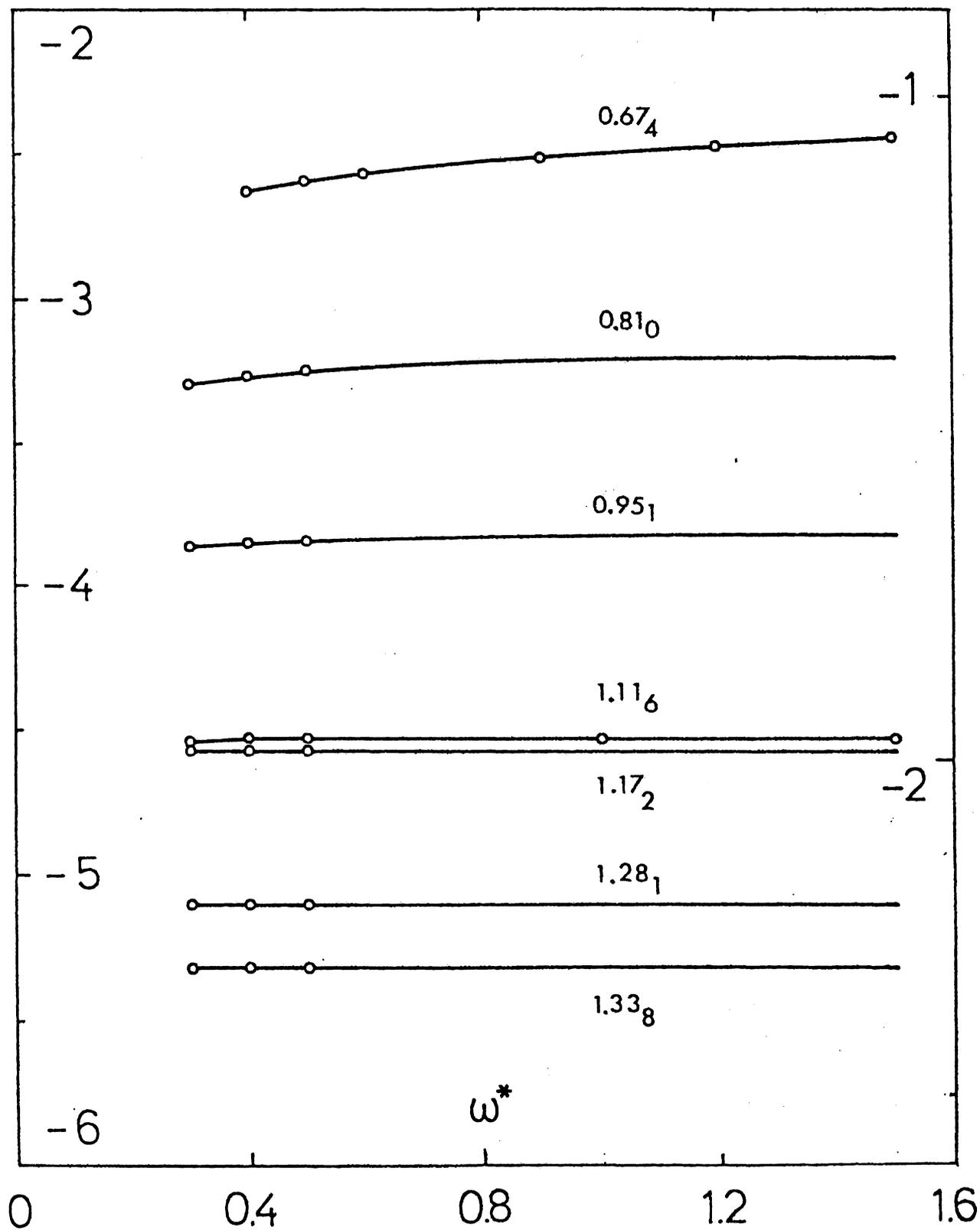
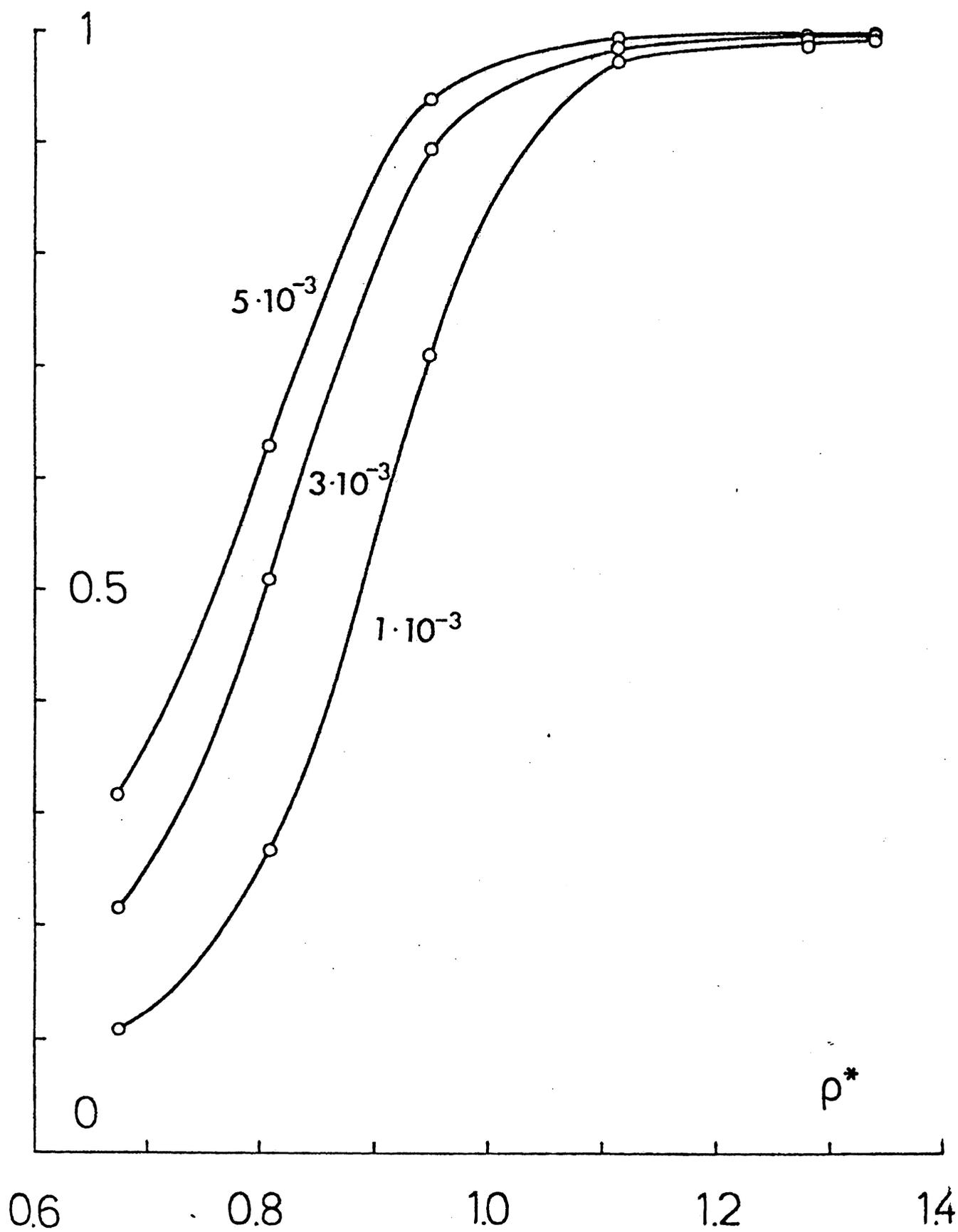


表 2

ρ^*	(sampling)	ω^*					
		0.3	0.4	0.5	0.9	1.2	1.5
0.67 ₄	(SC)	—	-2.63	-2.59	-2.51	-2.47	-2.44
0.81 ₀	(SC)	-3.29	-3.26	-3.24	(-3.21)	(-3.20)	(-3.19)
0.95 ₁	(SC)	-3.86	-3.85	-3.84	(-3.83)	(-3.83)	(-3.82)
"	(TS)	-3.86	-3.85	-3.84	(-3.83)	(-3.82)	(-3.82)
1.11 ₆	(SC)	-4.54	-4.53	-4.53	(-4.52)	(-4.51)	-4.53 (-4.51)
"	(TS)	-4.55	-4.54	-4.53	(-4.53)	(-4.52)	(-4.52)
1.17 ₂	(SC)	-4.57	-4.57	-4.57	(-4.57)	(-4.57)	(-4.57)
1.28 ₁	(TS)	-5.10	-5.10	-5.10	(-5.09)	(-5.09)	(-5.09)
1.33 ₈	(TS)	-5.32	-5.32	-5.32	(-5.32)	(-5.32)	(-5.32)

图 6



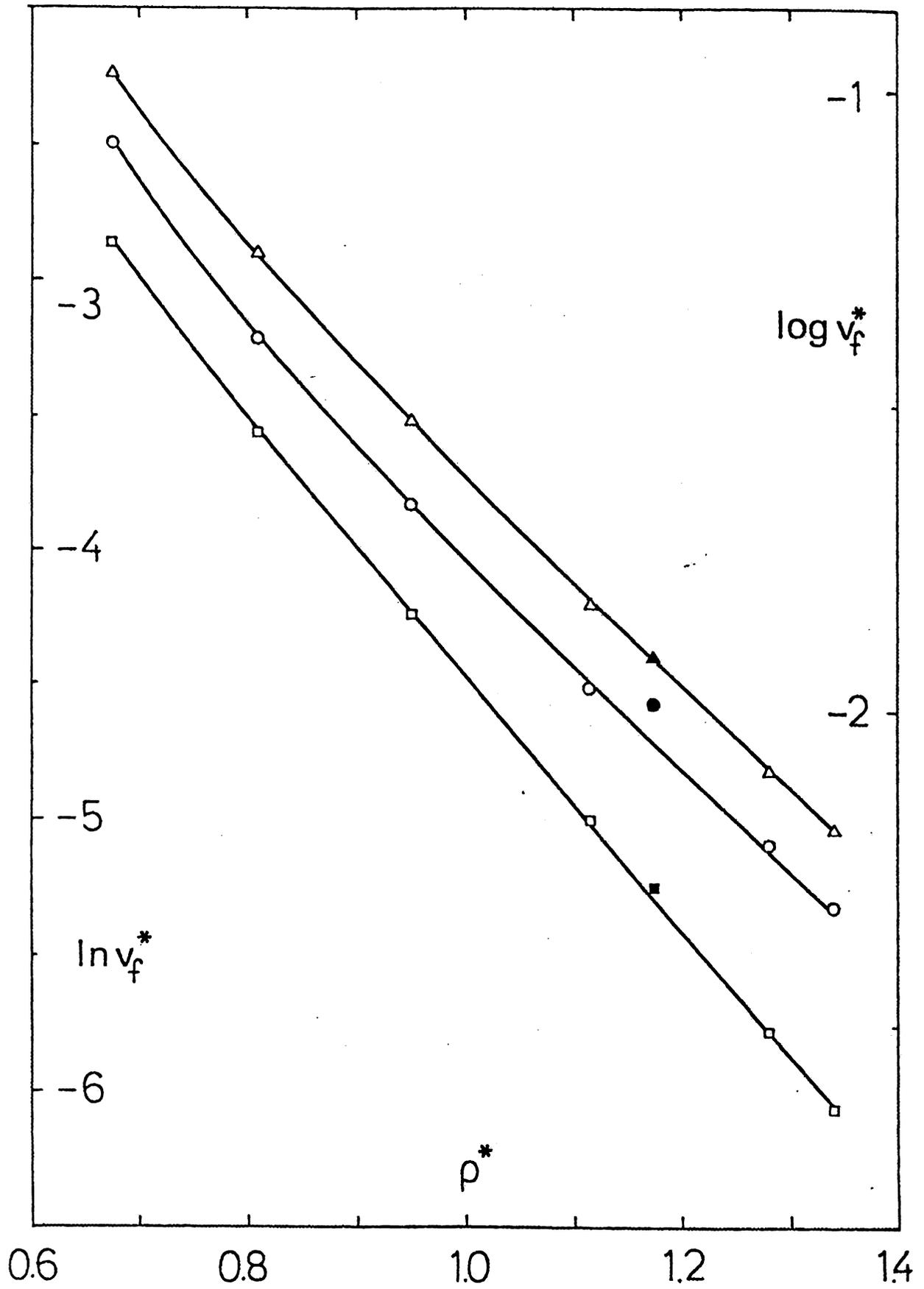
このことは、高密度液相状態に対して自由体積の概念を適用する際の物理的根拠を与えている。

そこで、以下の解析では、 $\omega^* = 1$ で評価した ffv の値 v_f^{*i} のサンプル平均値 v_f^* をもちいて配位分配関数を近似し、自由エネルギーを評価する。

$\ln v_f^*$ の ρ^* 一依存性 (○) を、fcc 結晶配位で評価した場合 (Δ)、及び、LJ-D 理論の与える自由体積 (□) と比較して、図 7 に示した。

LJ-D 理論ではほぼ直線的な関係を示すのに対して、ここで求めた $\ln v_f^*$ は、それよりは大きい値を持ち、しかも、 ρ^* とともにその差を大きくしている。又、fcc 結晶配位で評価した場合と、ほぼ一定の差を保っていることが特徴的である。

図 7



2-4 熱力学的性質に関する結果

前節で定義した v_f^{*i} のサンプル平均値 v_f^* を用いて、配位分配関数の剰余部分 Q^e を、つぎのように近似する。

$$Q^e = \frac{1}{N^N} \int \cdots \int \exp \left\{ -\frac{1}{2T^*} \sum_{i>j} \phi^*(\mathbf{r}_{ij}^*) \right\} d\mathbf{r}_1^* \cdots d\mathbf{r}_N^* \\ \equiv \frac{N^i}{N^N} q^* N v_f^{*N} \exp \left\{ -\frac{N u_0^*}{T^*} \right\} \quad (2-6)$$

ここで、

$$\ln v_f^* = \langle \ln v_f^{*i} \rangle \quad (2-7)$$

$$u_0^* = \langle u_0^{*i} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi^*(|\mathbf{r}_{i0}^* - \mathbf{r}_j^*|) \right\rangle \quad (2-8)$$

である。 q^* については後述する。

u_0^* の ρ^* -依存性をみるために、 $\ln(u_0^*/T^*)$ を $\ln \rho^*$ に対してプロットすると、図8のような直線関係が見出される。

内挿式：

$$\ln(u_0^*/T^*) = 0.925 + 3.22 \ln \rho^* \quad (2-9)$$

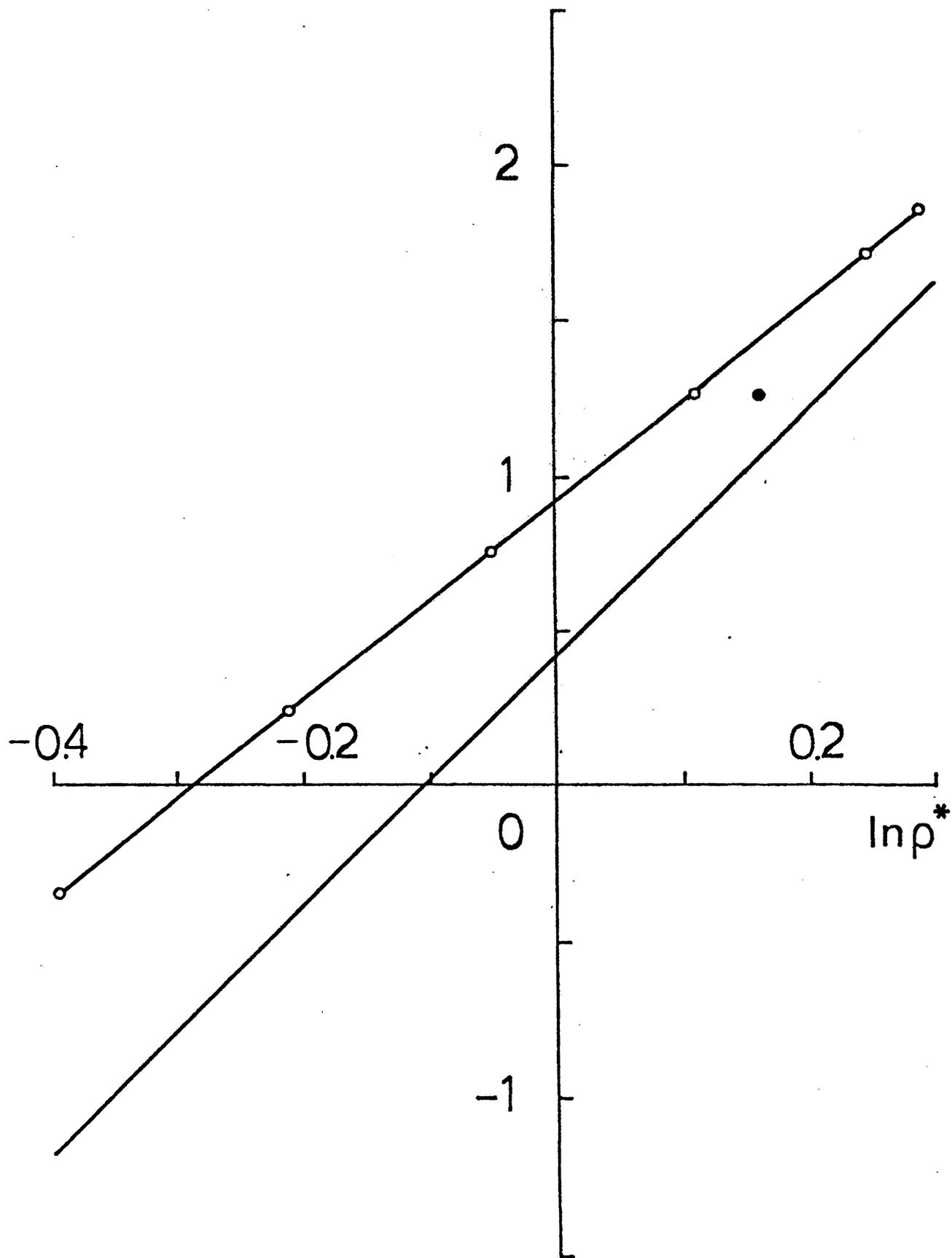
は、準安定状態も含めて、液相の計算値をよく表現する。

比較のために示した完全 ffc 結晶の線は、

$$\ln(u^*/T^*) = \ln(c_{12} \rho^{*4}/8) = 0.416 + 4 \ln \rho^* \quad (2-10)$$

である。 $C_{12} = 12.13188 \cdots$ は、ffc 格子の格子定数である。

图 8



分子 i に作用するポテンシャル・エネルギーを、ゆるやかに変動する部分と、速やかに変動する部分に分け、後者をとり出してその ρ^* -依存性をみると、図 9 のようになる。縦軸は、 $(u^* - u_0^*)/T^*$ であり、 u^* は、

$$u^* = \langle u^{*i} \rangle = \langle \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi^*(r_{ij}^*) \rangle \quad (2-11)$$

である。

この差は、調和振動格子では $3/4$ となり、高密度の過冷却準安定状態では、この値に充分接近していることがわかる。

固相 (●) は融解点に近いが、このグラフ上では、液相と区別されない。

さて、Helmholtz の自由エネルギーの剰余部分は、近似(2-6)から

$$(A^e/NkT)^{FV} = u_0^*/T^* - \ln v_f^* + 1 - \ln q^* \quad (2-12)$$

で与えられる。しかし q^* の値はまだ決まらない。

そこで、表 3 に示した計算機シミュレーションによる $A^e/NkT(q^*=1.17_2)$ は固相、他は液相、あるいは、過冷却準安定状態の値) の数値を $(A^e/NkT)^{FV}$ に等しいとおき、 $\ln q^*$ の値を求めると、それは ρ^* の関数として、図 10 のようになる (Δ)。それは、凝固点 ($\rho_f^* = 1.17_3$) の近傍で 1、それより低密度側で (液相) 1 より大きく、過冷却準安定状態では 1 より小さな値をとる。

固相 ($\rho^*=1.17_2$) のデータについて同じ手続きを実行すると、 $\ln q^* = 0.25$ を得る (\blacktriangle)。

图 9

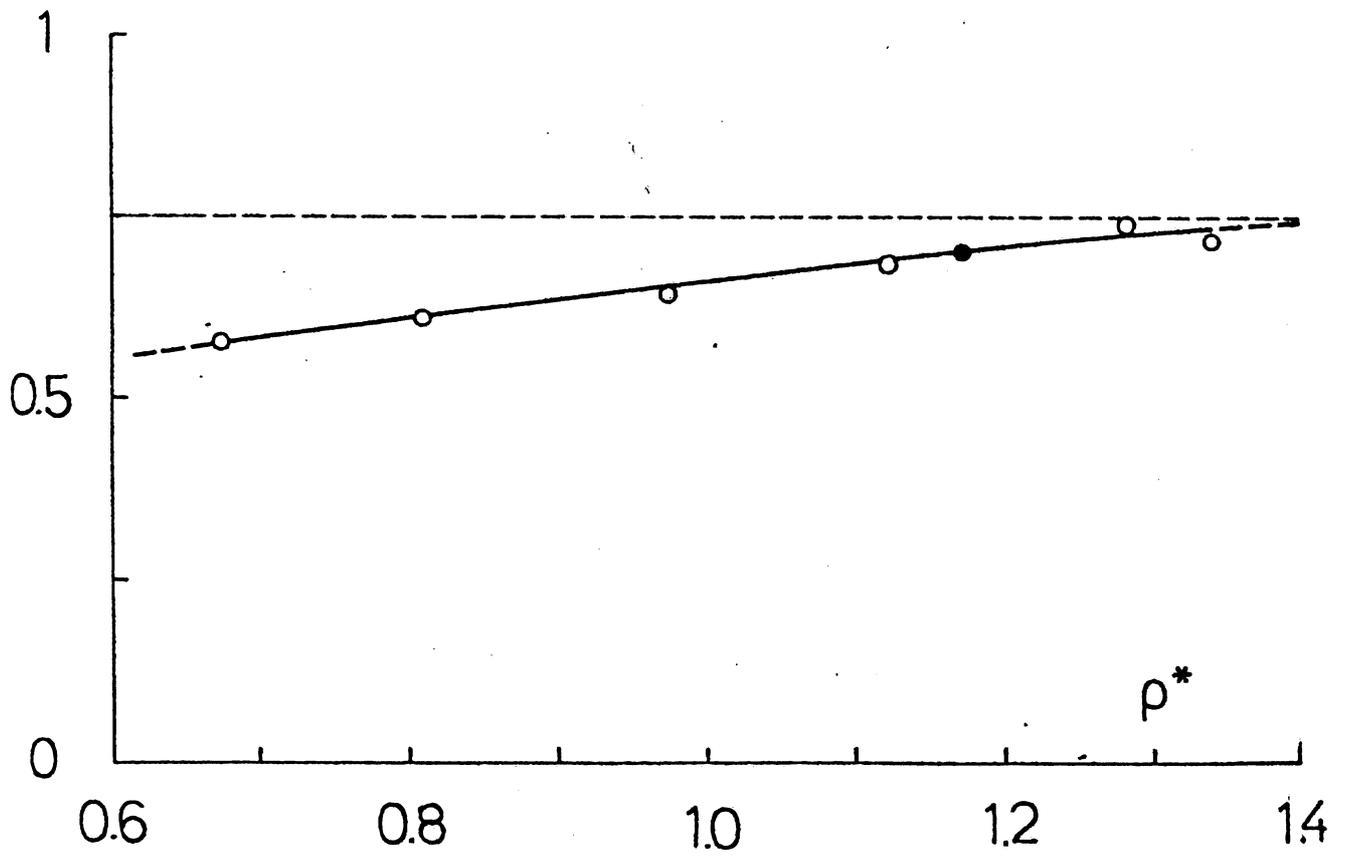
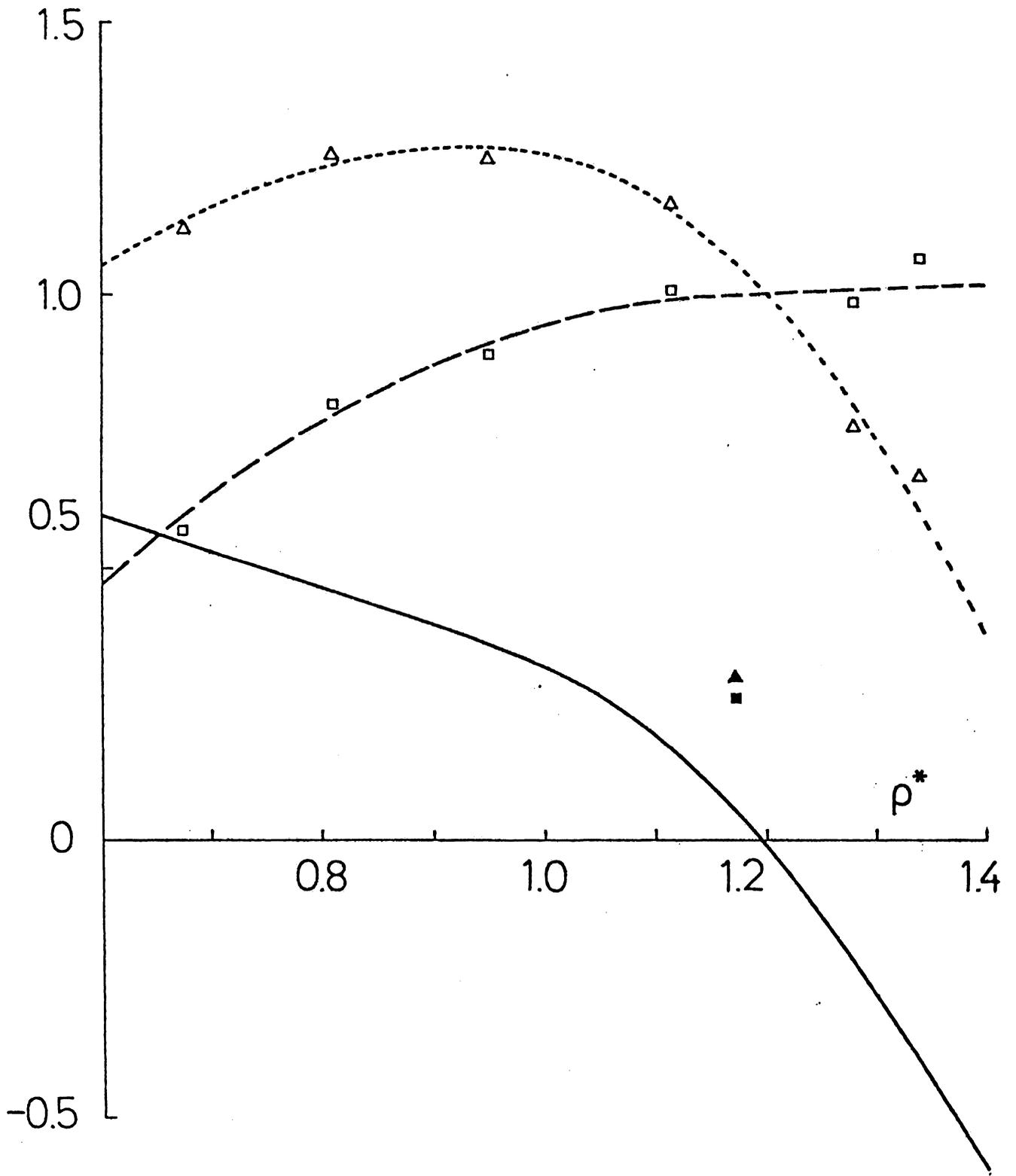


表 3

ρ^*	(sampling)	states	u^*/T^*	u_0^*/T^*	$\ln v_f^*$	$(A^e/NkT)^{FV}$	A^e/NkT	$(A^e/NkT)^{SO}$
0.67 ₄	(SC)	F	1.27	0.70	-2.49	3.19	3.07	3.65
0.81 ₀	(SC)	F	1.92	1.28	-3.21	4.49	4.23	4.69
0.95 ₁	(SC)	F	2.81	2.14	-3.83	5.97	5.72	6.08
	(TS)	F	2.81	2.13	-3.83	5.96	5.72	6.08
1.11 ₆	(SC)	F	4.27	3.62	-4.52	8.14	7.97	8.10
	(TS)	F	4.27	3.62	-4.53	8.15	7.97	8.10
1.17 ₂	(SC)	S	4.26	3.56	-4.57	9.13	8.83	8.86
1.28 ₁	(TS)	MS	6.33	5.50	-5.09	10.59	10.83	10.60
1.33 ₈	(TS)	MS	7.15	6.38	-5.32	11.70	12.03	11.62

図 10



Gosling と Singer は、この量について、

$$\ln q^* = \begin{cases} 1 & \text{(高密度液相)} \\ 0 & \text{(固相)} \end{cases} \quad (2-13)$$

との仮説を提出している。

この仮説に従って $(A^e/NkT)^{FV}$ を評価すると、表 3 の第 7 列の数値を得る。第 8 列のシミュレーションによる数値と比較すると、最大の誤差は $\rho^* = 0.180$ に認められ、約 6% である。しかし、安定な液相においては、系統的に過大評価となっている。同様の傾向は、Singer らの結果にも認められる。

一方、過冷却準安定状態においては過小評価している。

ところで Kirkwood によって議論された、いわゆる communal 自由エネルギーは⁸⁾、

$$(A^e/NkT)_f = (A^e/NkT)_{so} - \ln q_c^* \quad (2-14)$$

によって定義された $\ln q_c^*$ である。

図 10 に、実線で示したように、この量は、安定な液相で 1 より小さい値、準安定状態で負の値をとる。

$\ln q^*$ と $\ln q_c^*$ との差をとると (○)、それは、安定液相で 1 より小さい値、準安定相で一定値 1 をとる。この単純な結果は、 q^* と q_c^* の物理的な意味の相違を示唆するものであろう。

2-5 考 察

本章では、ソフトコア系の高密度液相状態を、揺動自由体積 ffv を用いて解析し、以下のことを明らかにした。

- (1) 液相における ffv の大きさは、融解点に近い固相と比べても、相対的に広い分布を示す。
- (2) 示強性の ffv は、 $\rho^* \sim 0.7$ で急速にその割合を増す。この密度領域は、ソフトコア系の動径分布関数、速度相関関数に、気相的と液相的との区別が認められる密度領域と一致する。
この対応は、表 4 にまとめて示した。
- (3) 高密度液相における自由エネルギーの過大評価は、 ffv の過小評価に一因がある。分子配位のデータを適当な時間間隔に亘って重ね合わせ、分子の熱振動の影響と平均化することによって、 ffv の過小評価は改善される可能性がある。
- (4) 安定相では過大に、過冷却準安定相では過小に評価された自由エネルギーが、凝固点近傍では、仮定： $\ln q^* = 1$ によって良い近似で得られた。しかし、このことは、この仮定が正しいことを必ずしも裏付けするものではないかも知れない。

表 4

ρ^*	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
d.c.	gas-like		liquid-like				
v.a.c.	non-oscillatory		sprout of oscill.	oscillatory			
r.d.f.	1st peak		1st, 2nd peaks	1st, 2nd, 3rd peaks			
f.v.	extensive			intensive			

3-1 序 論

融解現象として古くから知られている固相—液相転移を統計力学的に記述するために、Lennard-Jones と Devonshire は、格子模型理論を提出した¹⁾。

彼らの理論 (LJ-D 理論) では、各々 N 個の格子点を持つ 2 つの部分格子によって用意された $2N$ 個の格子点上に、 N 個の分子がカノニカル分布に従って分配される。2 つの相、固相と液相とを区別するために、長距離秩序度を記述するパラメーターが導入され、固相から液相への転移は、ほとんどすべての分子が一方の部分格子上の格子点を占有した秩序状態から、 $2N$ 個の格子点上に一様に分配された無秩序状態への転移、即ち、秩序—無秩序転移として説明される。

この理論は、低圧領域での融解現象を、定性的によく説明するが、固相—液相転移が 1 次転移から 2 次転移に性格を変える臨界点が現れる、という難点を含む。しかしながら、この臨界点が LJ-D 理論の格子にモデル (LJ-D モデル) そのものに由来するのか、あるいは、導入される近似 (Blagg-Williams 近似等) に由来するのか、明らかではない。

このような問題点を含み、かつ、近似の粗い理論であるにもかかわらず、それは、統計力学の立場から固相—液相転移の機構を調べる有用な方法を提供している、という点で、魅力ある理論の一つである²⁾。

この理論の提唱以後、数多くの格子理論が現れ、固相—液相転移と、液相状態そのもののより良い記述を目指して、改良が重ねられてきた。

中でも、森、岡本らによる可変格子モデルの理論は、固相と液相の状態方程式が互いに変わらない独立の枝を形成し、臨界点を生じないことを示した、という点で、もっとも成功した理論である、といえよう³⁻⁵⁾。

とはいえ、この理論も、転移点を定量的に正しく記述するには至っていない。

しかしながら、これまで、格子理論の結果を実験や計算機シミュレーションの結果と比較するという場合、実際には、格子モデルの性質が、連続系の性質と比較されていたのである。従って、そこに何らかの差異が見出されても、そのモデルの不適切さによるものか、導入される近似によるものかを明らかにすることは、必ずしも容易なことではない。

そこで、本章では、格子モデルの熱力学的性質を、近似を排除して正確に求め、上述の問題点の解明に役立てることを目指した。そうすることによって、融解現象を記述する近似理論も前進するであろう。

LJ-D モデル、その格子点の数を増すことによって、当然、連続系に近づくのであるから、LJ-D モデルの記述する、秩序—無秩序転移も、連続系の示す固相

一液相転移に近づくか、あるいは、変化するであろう。この間の、転移の性格の変化は、どのようなものであろうか。この点を明らかにすることが、本章の第2の目的である。

我々の知る限り、この点に関する議論は、格子気体理論について行われた他には存在しない⁶⁾。

LJ-D モデルの格子定数 a_0 を $a_0/2, a_0/4, a_0/8, \dots$ と、半分割していくと、1回の分割の後には、格子定数 a_1 は、 $2^{-1}a_0$ となり、全格子点 L 個のうち、 N 個の分子で占められる格子点の割合は、 $N/L = 2^{-(3l+1)}$ となる。 a_0 は、系の全面積 V と N とで書けば、 $a_0 = (V/2N)^{1/3}$ である。

本章では、 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ に対する微細格子モデルを、それぞれ **1d**, **2d**, **4d**, **8d**, ... モデルと呼ぶ。**1d** モデルは、LJ-D モデルの格子構造そのものである。

ここでは、**1d** モデルから **8d** モデルまでの微細格子モデルを、モンテカルロ法でシミュレートし、それぞれの熱力学的性質を、数値的に正確に求めた。

分子間相互作用ポテンシャルとしては、逆巾 **12** 乗斥力系のソフトコアポテンシャル

$$\phi(r) = \varepsilon(\sigma/r)^{12}, \quad \varepsilon > 0, \quad \sigma > 0 \quad (3-1)$$

を用いる。その理由は、固相一液相転移において、近距離で働く斥力の相関は、本質的な役割を持つが、引力の存在は本質的ではないと考えられるからであり、また、ソフトコア系の、連続系としての熱力学的性質が、詳しく調べられているからである⁷⁻⁹⁾。

次節では、モンテカルロ法による格子モデルのシミュレーションの方法を述べる。

第3節では、**1d** モデルの結果を示し、**Bragg-Williams** 近似 (BWA)、及び、可変格子理論で導入された平均エネルギー近似 (MEA) を検討する。

第4節では、**2d**, **4d**, 及び、**8d** モデルの結果を示し、連続系との比較によって、前者の熱力学的性質と転移点のパラメーターが、どのように後者のそれに近付いていくかを明らかにする。

第5節では、以上の結果について、若干の考察を加える。

3-2 格子モデルのシミュレーション

Metropolis の方法¹⁰⁾にならい、周期境界条件を課した格子モデルに、モンテカルロ法を適用し、カノニカル・アンサンブルを生成する。連続系のモンテカルロ法と異なるところは、分子変位の試行を、最近接格子点に限定する、という点だけである。

この試行は、ランダムにではなく、分子 1 から分子 N まで、あらかじめ与えた分子番号の順に行う。その一巡を、モンテカルロ・サンプリングの単位時間ステップとする。

系の大きさは、 $N = 32$ とする。連続系のシミュレーションの結果によれば、 $N = 32, 108, 500$ の場合、状態方程式の N 一依存性は十分に小さく、現在の目的には、 $N = 32$ は十分な大きさである。

力学量 f のモンテカルロ法の意味での時間平均 $\langle f \rangle$ は、

$$\langle f \rangle = \frac{1}{t-t_0} \sum_{t'=t_0+1}^t \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_t^i \right\} \quad (3-2)$$

に従って計算される。ここで、 t_0 は、初期配置の影響をできるだけ除くために切り捨てる初期段階のステップ数である。右辺のカッコ内の量は時刻 t' での f の平均値を表している。実際に採用する t_0 、及び、 t の値は、シミュレーションの各々のケース毎に、表に示す。

圧縮率係数は、ビリアル定理によって計算する。ソフトコア系では、それは、

$$PV/NkT = 1 + 4 \times \frac{\langle \Phi \rangle}{NkT} \quad (3-3)$$

と書かれる。ソフトコア系のスケール則から、それは、無次元密度

$\rho^* = (\epsilon/kT)^{1/4} \times N \sigma^3 / V$ のみ関数である。 $\Phi = 1/2 \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij})$ は、系の全ポテンシャルエネルギーである。

$\phi(r_{ij})$ の計算は、 $r_{ij} = 4\sigma$ で打切る。このように、分子間相互作用の到達距離を有限とすると、格子モデルで発生しうる分子間距離は有限個の距離に限られ、そのすべてについて、ポテンシャルエネルギーの値をあらかじめ計算し、作表しておくことができる。シミュレーションの実行段階では、この表を参照するだけで 1 分子あたりのエネルギー計算が済み、計算時間の短縮に大いに役立つ。

3-3 1d モデルの性質

1d モデルのシミュレーションの数値結果を表 5 に、状態方程式のグラフを図 11 に示す。

表 5 には、シミュレーションを実行した 1d モデルのすべてのケースについて、その密度 ρ^* 、相 (F : 液相、S : 固相、C : 完全結晶、U : 不安定相)、初期配位 (A : 部分的に乱れた ffc 格子配位、その他は、密度、および、相を示した状態の一つの配位)、平均操作を行う区間 ($t_0 \sim t$)、内部エネルギー U/NkT 、圧縮率係数 PV/NkT を示してある。

図 1 では、シミュレーションの結果は (●) で示されている。 $\rho^* \geq 0.59$ では、完全な面心立方格子 (ffc) 構造をもった固相が実現し、 $\rho^* \leq 0.47$ では、流動相が実現している。この両相に対応する状態方程式は、van der Waals ループで結ばれており、Maxwell の等面積則によって、両相間の転移点を決定することができる。

その方法の詳細は第 5 節で述べるが、状態方程式上の凝固点 (ρ_f) および、融解点 (ρ_m) は、こうして決定したものである。

圧力が極値をとる、液相、および、固相の準安定限界点は、それぞれ、 $\rho^* = 0.47$ 、および、0.58 にある。

準安定状態、および、不安定状態は、大きな圧力の揺らぎを示す。図 12 は、 PV/NkT の時間的ゆらぎを、(a) 凝固点 ($\rho^* = 0.42$)、(b) 液相の準安定限界点 ($\rho^* = 0.47$) (c) 不安定状態 ($\rho^* = 0.50$)、および、(d) 固相の準安定限界点 ($\rho^* = 0.58$) について示したものである。

$\rho^* \leq 0.42$ は、安定な流動相であり、実際にその揺らぎは、どこをとっても (a) の例よりも小さい。

図 13 (a) には、 PV/Nkt の分散の大きさを ρ^* の関数として示した。予想されるところおり、分散は不安定相で大きな値をとり、安定相 (液相、および、固相) で小さい値を示す。

表 5

Table I Internal Energy, Compressibility Factor
and Excess Free Energy of the 1d Model

ρ^* and Phase	Init. Config.	Av. Interval	U/NkT	PV/NkT	F^e/NkT	F^e/NkT (Eq. (. .))
0.02 F	A	1000~ 2000	0.000	1.000	0.004	0.000
0.05 F	A	1000~ 2000	0.000	1.001	0.004	0.000
0.10 F	A	1000~ 2000	0.002	1.010	0.007	0.002
0.15 F	A	1000~ 2000	0.012	1.049	0.016	0.012
0.20 F	A	1000~ 2000	0.039	1.156	0.043	0.039
0.25 F	A	1000~ 2000	0.094	1.376	0.099	0.096
0.30 F	A	1000~ 2000	0.197	1.767	0.199	0.194
0.35 F	A	1000~ 2000	0.347	2.386	0.361	0.353
0.38 F	A	1000~ 2000	0.466	2.866	0.494	0.481
0.40 F	A	1000~ 2000	0.563	2.912	0.599	0.587
0.42 F	A	2000~ 5000	0.664	3.657	0.719	0.701
0.425 F	A	2000~ 5000	0.691	3.763	0.752	0.734
0.43 F	A	2000~ 5000	0.711	3.845	0.784	0.762
0.44 F	A	1000~ 2000	0.776	4.103	0.853	0.835
0.45 F	A	2000~ 5000	0.819	4.274	0.925	0.899
0.46 F	A	2000~ 5000	0.859	4.438	0.999	0.968
0.47 F	0.46 F	2000~ 5000	0.889	4.557	1.075	1.032
0.48 U	0.47 F	2000~ 5000	0.860	4.438		
0.50 U	A	1000~ 2000	0.618	3.472		
0.52 U	A	1000~ 2000	0.384	2.536		
0.54 U	A	1000~ 2000	0.287	2.149		
0.56 U	0.48 U	2000~ 5000	0.203	1.812		
0.57 U	0.56 U	2000~ 5000	0.195	1.779		
0.58 S	0.57 U	2000~ 5000	0.180	1.720		
0.59 C	0.58 S	4000~ 5000	0.184	1.735		
0.60 C	A	1000~ 2000	0.197	1.786		
0.65 C	A	1000~ 2000	0.271	2.083		
0.67 C	A	1000~ 2000	0.306	2.222		
0.68 C	A	500~ 1000	0.324	2.297		
0.69 C	A	500~ 1000	0.344	2.375		
0.70 C	A	500~ 1000	0.364	2.456		
0.75 C	A	500~ 1000	0.480	2.919		
0.80 C	A	500~ 1000	0.621	3.485		
0.90 C	A	500~ 1000	0.995	4.980		

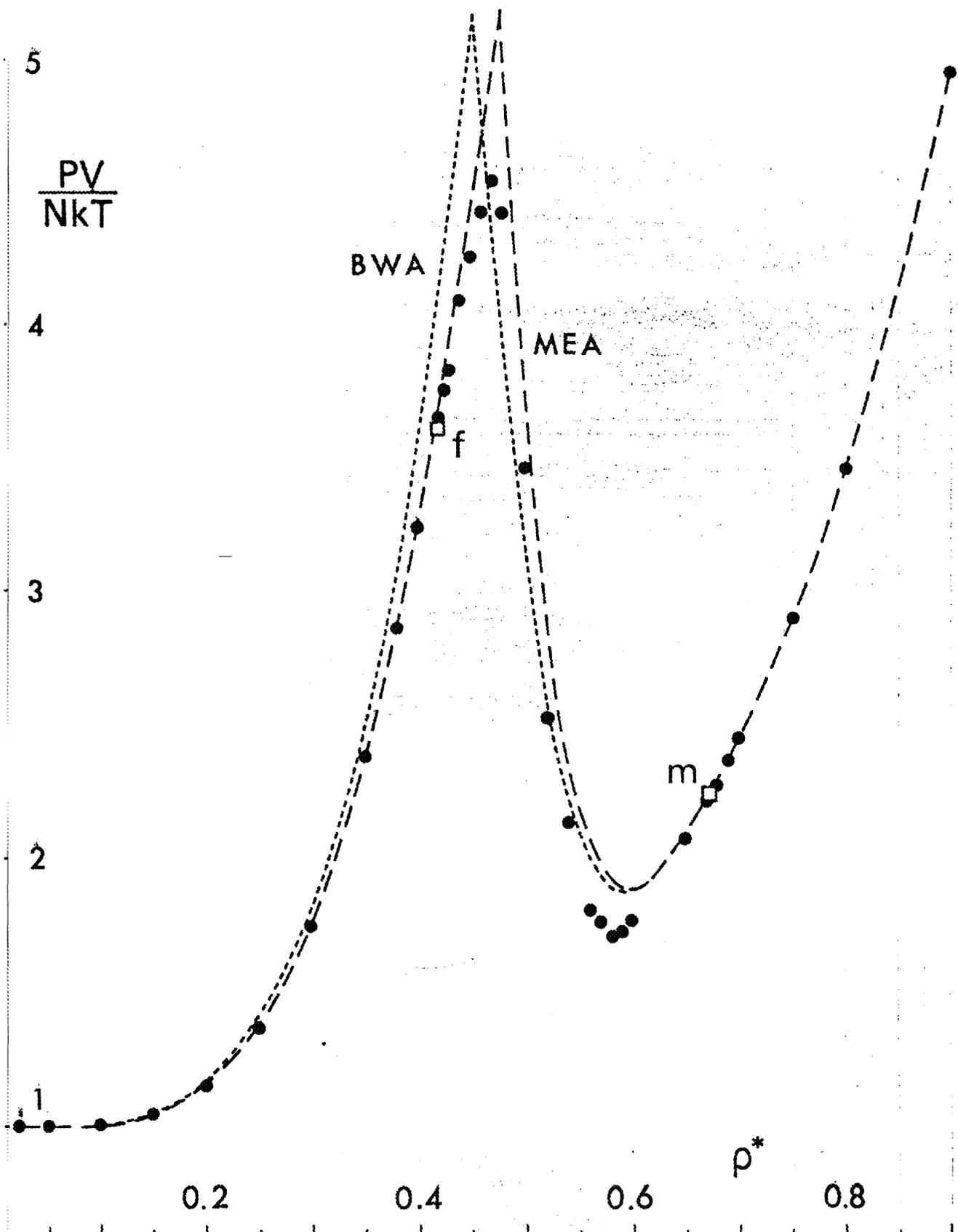
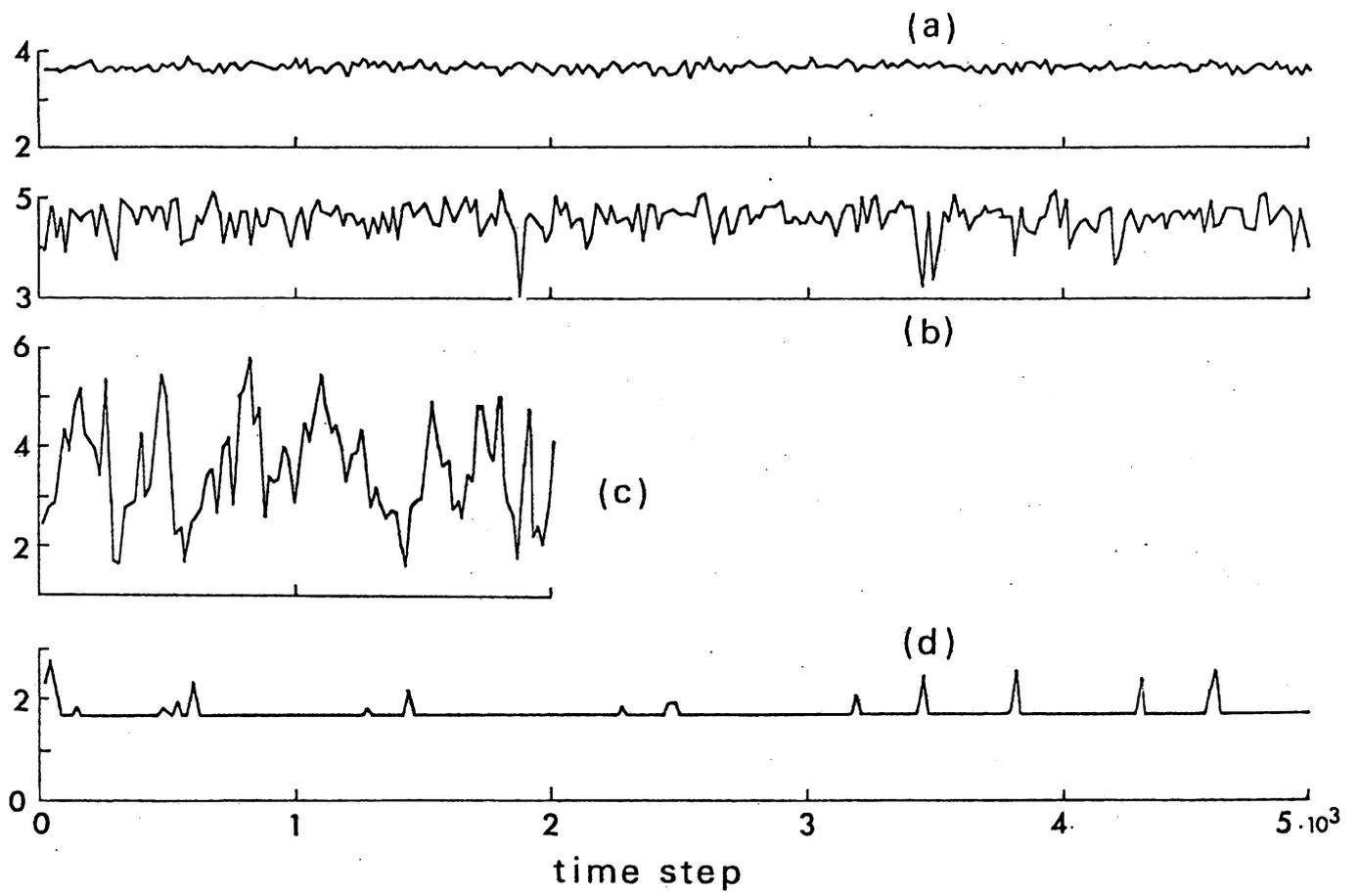


图 12



さて、ひとつの分子を中心として、その第 j 近接格子点にある分子との間の、次式で定義される位置の相関

$$\gamma_j = \langle n_j \rangle / Z_j, \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (3-4)$$

をとりあげる。ここで、 $\langle n_j \rangle$ は、第 j 近接格子点にある分子の平均数、 Z_j はその格子点の配位数である。

$j = 1, 2, 3$ について γ_j を求め、その ρ^* -依存性を見ると、図 13b のとおりである。図中、●、■、▲ がそれぞれ γ_1 , γ_2 および、 γ_3 を示す。点線、及び、破線は、それぞれ、 γ_1 , γ_2 , γ_3 を、前述の BWA、及び MEA によって計算したものである。これについては後述する。

すべての格子点が、まったく等しい確率で分子によって占有される完全な無秩序状態では、すべての γ_j が $1/2$ となる。斥力の相関は、 γ_j を $1/2$ より小さな値とし、引力の相関は $1/2$ より大きい値とする。従って、 $\rho^* \geq 0.48$ で見られる、 γ_1 と γ_3 の急速な減少は、斥力相関が、 ρ^* の増加と共に急激に強まっていることを示している。

γ_2 と γ_3 の数値的評価には、周期境界条件の影響が含まれるが、少なくともここに述べた定性的特徴は正しいと思われる。

そこで、近似理論は、これらの対相関をどのように評価しているか、代表的な 2 つの理論における近似を吟味してみよう。図 11 (状態方程式) の点線は、Yoshida と Okamoto¹¹⁾ にならい、BWA (Blagg-Williams 近似) で求めた 1d モデルの状態方程式である。一方、破線は、Mori, Okamoto ら³⁻⁵⁾ によって、彼らの可変格子理論に導入された MEA (平均エネルギー近似) による、同じく 1d モデルの状態方程式である。どちらの場合も、相互作用は第 4 近接格子点まで、とり入れて計算している。

☒ 13a

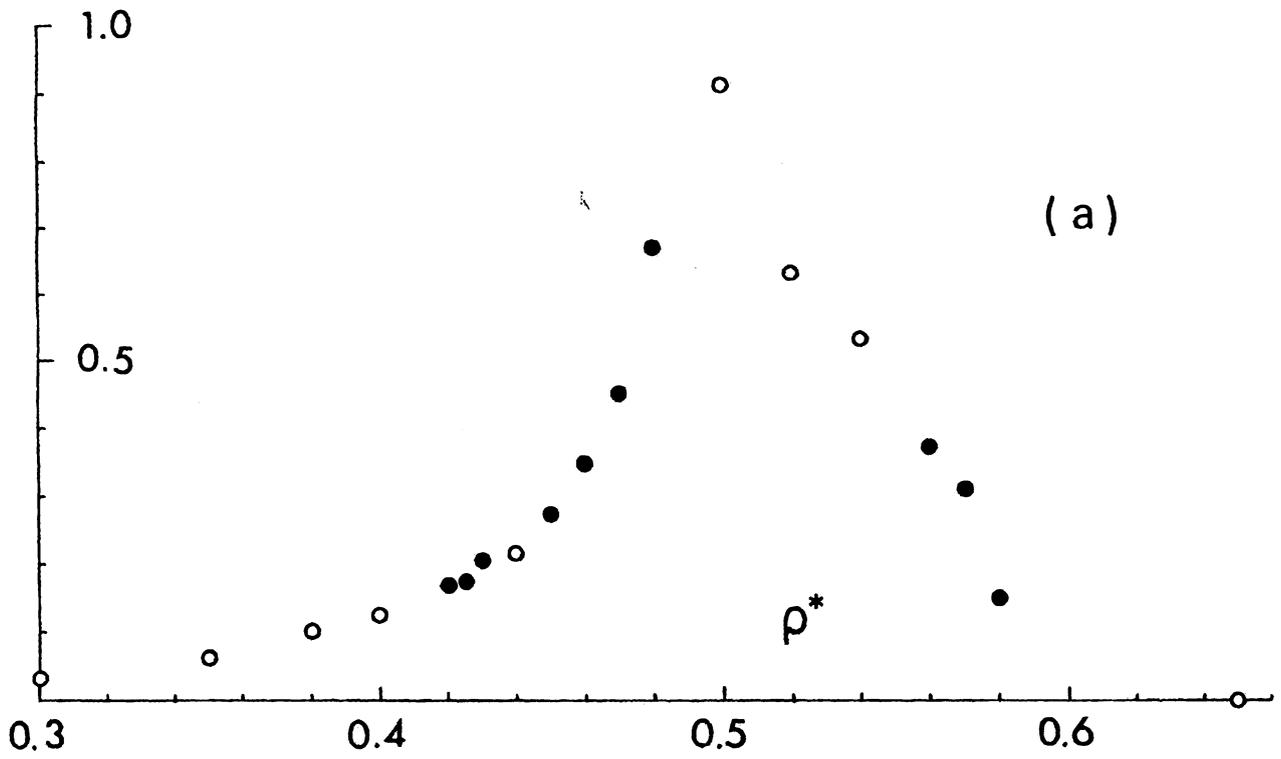
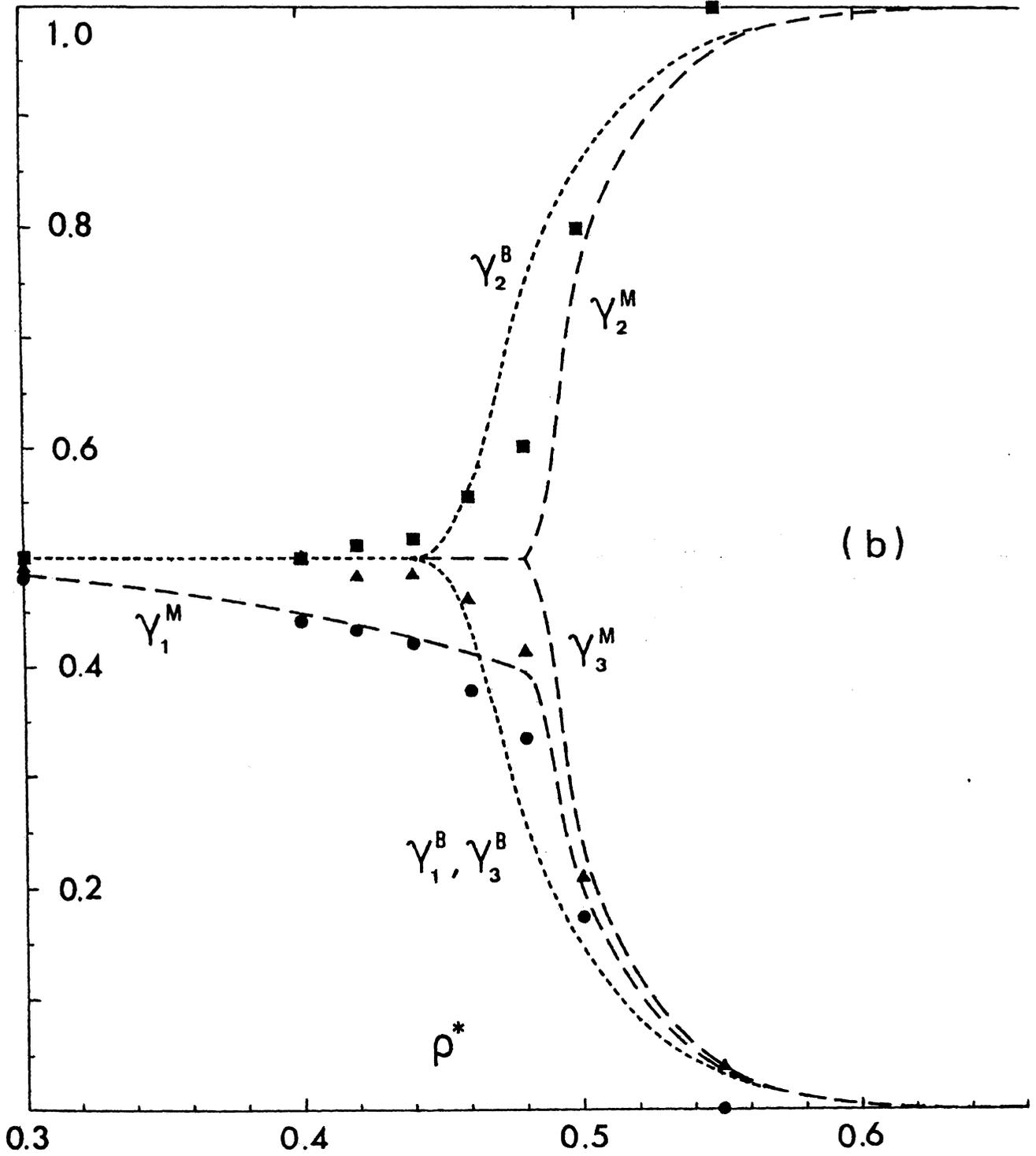


図 13b



シミュレーションの結果と比較すると、かなり粗い近似である BWA でも、液相の状態方程式は良く近似していることが分かる。固相では、シミュレーションと近似計算との間に差が無いが、そこでは、どちらも、完全な ffc 結晶の状態を表しているだけであって、三者の一致に特別の価値はない。

しかし、MEA は、最近接格子点間の相関を考慮しているため、液相で BWA よりも良い近似を与えている。それは、次のような事情によるものである。

第 j 近接格子点の距離を r_j とし、 $\phi_j = \phi(r_j)$ と略記すると、状態方程式は、

$$PV/NkT = 1 + \frac{2}{NkT} \sum_j z_j \gamma_j \phi_j \quad (3-5)$$

と書くことができる。

この時、BWA では、 $\gamma_1 = \gamma_3 = (1 - \sigma^2)/2$, $\gamma_2 = \gamma_4 = (1 + \sigma^2)/2$, MEA では $\gamma_1 = \alpha(1 - \sigma^2)/2$, その他は、BWA と同じである。 α は、自由エネルギーを最小にするように定める変分パラメーターである。また σ は、長距離秩序のオーダー・パラメーターであり、BWA と MEA では、それぞれ異なった定義で与えてあるが、1d モデルでは、それらは一致する。

相互作用が長距離力ではないことと、格子点間隔の大きさことから、式(3-5)で主要な寄与は $j=1$ の項からくる。図 13b において、BWA と MEA の与える $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ を、シミュレーションの結果と比較すると、 $\rho^* \leq 0.44$ では、 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 共に、MEA が BWA よりも良い近似を与えるが、特に MEA の γ_1 に対する近似が良い。

こうして、MEA は、液相において BWA よりも優れた近似となっているのである。

しかしながら、それでもなお、これらの近似理論は、 $0.44 \leq \rho^* \leq 0.65$ では、斥力による相関をうまく取入れることに成功していない。

3-4 2d, 4d, 8d モデルの性質

2d, 4d, および 8d モデルの数値結果を、表 6, 7 および 8 に、また、状態方程式のグラフを、図 14, 15, および 16 に示す。

表には、それぞれの Helmholtz 自由エネルギーの数値も示してあるが、その評価法については、転移点の決定方法と共に、第 5 節で述べる。

比較のための連続系の値としては、Ogura らによって計算された、 $N=256$ のソフトコア系の結果¹²⁾を用いる。

(1) 2d モデル

2d モデルの状態方程式で特徴的なことは、2 つの準安定限界点が、 $0.80 \leq \rho^* \leq 0.84$ と、1d モデルに比べて狭い密度範囲にあること、および、液相で、連続系（実線）の結果から、上下に 15% 程度のずれを示すことである。そのずれは、棒線で示した統計的揺らぎ（標準偏差値）の範囲を越えている。

$\rho^* \geq 0.9$ の固相は、完全 fcc 結晶の状態に落ち着いている。

□ (m および、 f は、それぞれ、融解点、および、凝固点を示す) で示した転移点は、 $\rho_f^* = 0.73$, および、 $\rho_m^* = 0.94$ と決定された。

$\rho^* = 0.2$ の近傍で見られる小さな高まりは、式 (3-5) のエネルギー和が、連続系におけるビリアル積分に対応する、一般化した台形近似であることに由来する。 $\rho^* = 0.2$ の近傍では、第 2 近接格子点にある分子からの寄与によって、エネルギー和が高目に評価される。

同様の傾向は、4d モデルでも見られるが 8d モデルでは見られない。

表 6

Table II Internal Energy, Compressibility Factor and Excess Free Energy of the 2d Model

ρ^* and Phase	Init. Config.	Av. Interval	U/NkT	PV/NkT	$(PV/NkT)_C$	F^e/NkT	$(F^e/NkT)_C$
0.05 F	0.15 F	5000~10000	0.054	1.216	1.136	0.761	0.144
0.10 F	A	5000~10000	0.044	1.176	1.296	0.813	0.286
0.15 F	0.25 F	5000~10000	0.158	1.630	1.483	0.976	0.441
0.20 F	0.10 F	5000~10000	0.244	1.975	1.697	1.207	0.608
0.25 F	0.35 F	5000~10000	0.191	1.764	1.943	1.404	0.790
0.30 F	0.20 F	5000~10000	0.227	1.907	2.224	1.560	0.986
0.35 F	0.75 F	5000~10000	0.309	2.235	2.545	1.716	1.198
0.40 F	0.30 F	5000~10000	0.375	2.499	2.912	1.897	1.428
0.50 F	0.40 F	5000~10000	0.588	3.351	3.814	2.324	1.947
0.60 F	0.50 F	5000~10000	0.973	4.891	4.987	2.870	2.559
0.65 F	A	5000~10000	1.217	5.867	5.695	3.231	2.905
0.70 F	0.60 F	10000~30000	1.482	6.928	6.493	3.621	3.282
0.75 F ^a	0.65 F	10000~30000	1.773	8.093	7.398	4.081	3.691
0.75 F ^b	0.80 F	10000~30000	1.775	8.101	7.398		3.691
0.80 F ^a	0.70 F	10000~30000	2.014	9.057	8.414	4.585	4.136
0.80 F ^b	C	10000~30000	1.961	8.844	8.414		4.136
0.81 U	C	5000~10000	1.955	8.820			
0.82 U	C	5000~10000	0.889	4.555			
0.83 U	C	10000~30000	1.350	6.401			
0.84 U	C	5000~10000	0.796	4.184			
0.85 S	0.75 F	15000~30000	0.822	4.288	8.975		
0.90 U	0.80 F	40000~60000	1.408	6.631	10.186		
(0.90 C)		(59550~60000)	(0.995)	(4.979)			
0.95 C	0.85 S	10000~30000	1.236	5.944	11.530		
1.00 U	0.90 U	10000~30000	2.382	10.530			
1.00 C	C	5000~10000	1.516	7.066	12.794		
1.05 C	C	5000~10000	1.843	8.373	14.029		
1.10 C	C	5000~10000	2.220	9.881	15.472		
1.20 C	C	5000~10000	3.144	13.578	19.160		
1.30 C	C	5000~10000	4.331	18.324	23.933		
1.40 C	C	5000~10000	5.825	24.302	29.952		

表 7

Table III Internal Energy, Compressibility Factor
and Excess Free Energy of the 4d Model

ρ^* and Phase	Init. Config.	Av. Interval	U/NkT	PV/NkT	$(PV/NkT)_C$	F^e/NkT	$(F^e/NkT)_C$
0.05 F	A	5000~10000	0.028	1.112	1.136	0.158	0.144
0.10 F	A	5000~10000	0.086	1.343	1.296	0.299	0.286
0.15 F	A	5000~10000	0.098	1.391	1.483	0.447	0.441
0.20 F	A	5000~10000	0.177	1.706	1.697	0.609	0.608
0.30 F	A	5000~10000	0.305	2.220	2.224	0.984	0.986
0.40 F	A	5000~10000	0.463	2.851	2.912	1.420	1.428
0.50 F	A	5000~10000	0.691	3.764	3.814	1.926	1.947
0.60 F	A	5000~10000	0.989	4.955	4.987	2.530	2.559
0.70 F	A	5000~10000	1.415	6.662	6.493	3.265	3.282
0.80 F	A	5000~10000	1.879	8.515	8.414	4.138	4.136
0.90 F	A	5000~10000	2.409	10.636	10.831	5.147	5.143
0.95 F	A	5000~10000	2.760	12.038	12.217	5.703	5.711
1.00 F	A	5000~25000	3.116	13.465	13.734	6.312	6.325
1.05 F	A	10000~30000	3.528	15.113	15.443	6.961	6.987
1.075 U	0.95 F	10000~30000	3.253	14.013			
1.10 F	A	10000~25000	4.011	17.043	17.366	7.663	7.702
1.12 F	A	10000~30000	4.185	17.740	18.203	7.962	8.004
1.125 F	A	10000~30000	3.739	15.956			
1.13 F	A	10000~30000	4.301	18.203	18.636	8.102	8.159
1.14 U	A	5000~10000	3.345	14.379			
1.15 F	A	10000~30000	4.527	19.108	19.536	8.415	8.476
1.15 U	A	10000~30000	3.331	14.325			
1.175 F	A	10000~30000	4.816	20.264	20.723	8.811	8.880
1.175 S	1.075 U	10000~30000	3.309	14.234	18.140		
1.20 S	A	10000~30000	3.402	14.610	19.160		
1.225 S	A	10000~30000	3.579	15.315	20.248		
1.25 F	A	10000~30000	5.771	24.084	24.718	10.125	10.227
1.25 S	1.175 S	10000~30000	3.807	16.226	21.402		
1.275 F	A	10000~30000	6.044	25.176	26.208	10.637	10.712
1.275 S	1.25 S	10000~30000	4.078	17.311	22.632		
1.30 F	A	10000~30000	6.459	26.835	27.778	11.035	11.216
1.30 S	1.275 S	10000~30000	4.369	18.476	23.933		
1.35 S	A	10000~30000	5.051	21.205	26.775		
1.40 F	A	10000~30000	8.224	33.895	34.962	13.252	13.454
1.40 S	A	2000~5000	5.829	24.314	29.952		
1.50 S	A	2000~5000	7.677	31.710	37.407		

表 8

Table IV Internal Energy, Compressibility Factor
and Excess Free Energy of the 8d Model

ρ^* and Phase	Init. Config.	Av. Interval	U/NkT	PV/NkT	$(PV/NkT)_C$	F^e/NkT	$(F^e/NkT)_C$
0.05 F	A	5000~10000	0.032	1.129	1.136	0.146	0.144
0.10 F	A	5000~10000	0.069	1.275	1.296	0.278	0.286
0.20 F	0.10 F	5000~10000	0.170	1.681	1.697	0.584	0.608
0.30 F	0.20 F	5000~10000	0.303	2.212	2.224	0.958	0.986
0.40 F	0.30 F	5000~10000	0.471	2.886	2.912	1.394	1.428
0.50 F	0.40 F	5000~10000	0.690	3.759	3.814	1.904	1.947
0.60 F	0.50 F	5000~10000	0.992	4.970	4.987	2.510	2.559
0.70 F	0.60 F	5000~10000	1.378	6.513	6.493	3.232	3.282
0.80 F	0.70 F	5000~10000	1.847	8.386	8.414	4.087	4.136
0.90 F	0.80 F	5000~10000	2.441	10.766	10.831	5.090	5.143
1.00 F	A	5000~10000	3.171	13.684	13.734	6.263	6.325
1.04 S	C	5000~10000	3.114	13.455	13.766	6.78	7.128
1.05 F	1.10 S	10000~30000	3.614	15.456	15.443	6.925	6.987
1.06 F	C	5000~10000	3.724	15.897	15.813	7.063	7.125
1.07 S	C	10000~20000	3.325	14.301	14.578	7.20	7.502
1.08 U	C	5000~10000	3.740	15.962			
1.09 S	C	5000~10000	3.483	14.932	15.164	7.48	7.759
1.10 F	A	10000~30000	4.102	17.408	17.366	7.642	7.702
1.10 S	1.15 S	10000~30000	3.545	15.180	15.472	7.61	7.889
1.15 S	1.20 S	10000~30000	3.984	16.936	17.184	8.32	8.569
1.20 F	0.90 F	10000~30000	5.206	21.823	21.978	9.252	9.316
1.20 S	1.30 S	10000~30000	4.483	18.933	19.160	9.06	9.299
1.30 F	1.20 F	10000~30000	6.613	27.453	27.778	11.129	11.216
1.30 S	1.40 S	10000~30000	5.682	23.726	23.933	10.79	10.933
1.40 F	1.30 F	10000~30000	8.373	34.493	34.962	13.352	13.454
1.40 S	1.50 S	5000~10000	7.193	29.774	29.952	12.80	12.845
1.50 S	C	5000~10000	8.965	36.858	37.407	15.088	15.088
1.60 S	C	5000~10000	11.002	45.009			
1.70 S	C	5000~10000	13.034	53.135			
1.80 S	C	5000~10000	16.031	65.122			
1.90 S	C	5000~10000	19.803	80.211			
2.00 S	C	5000~10000	24.274	98.094			
2.20 S	C	4000~5000	35.524	143.097			

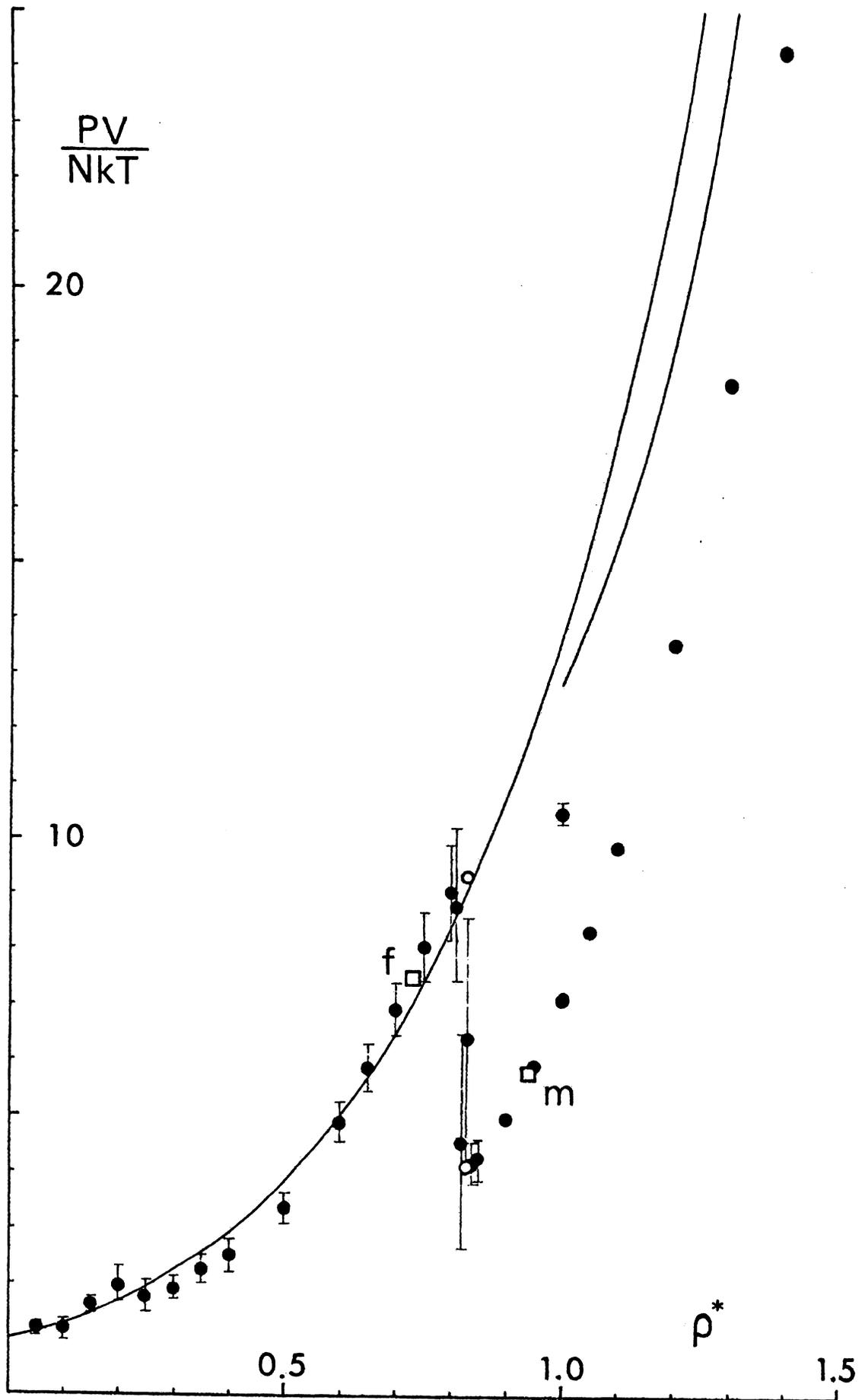


図 15

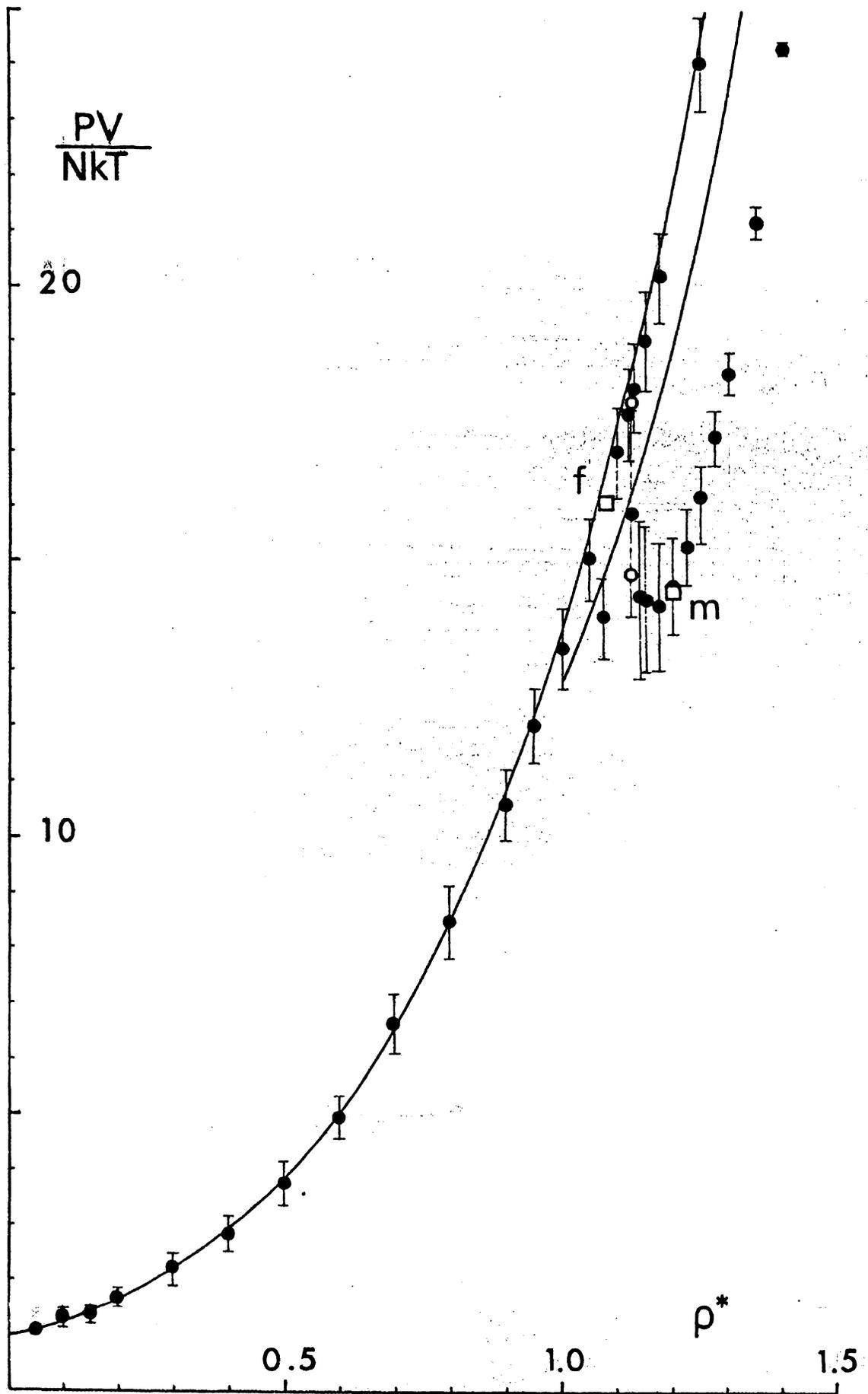


図 16

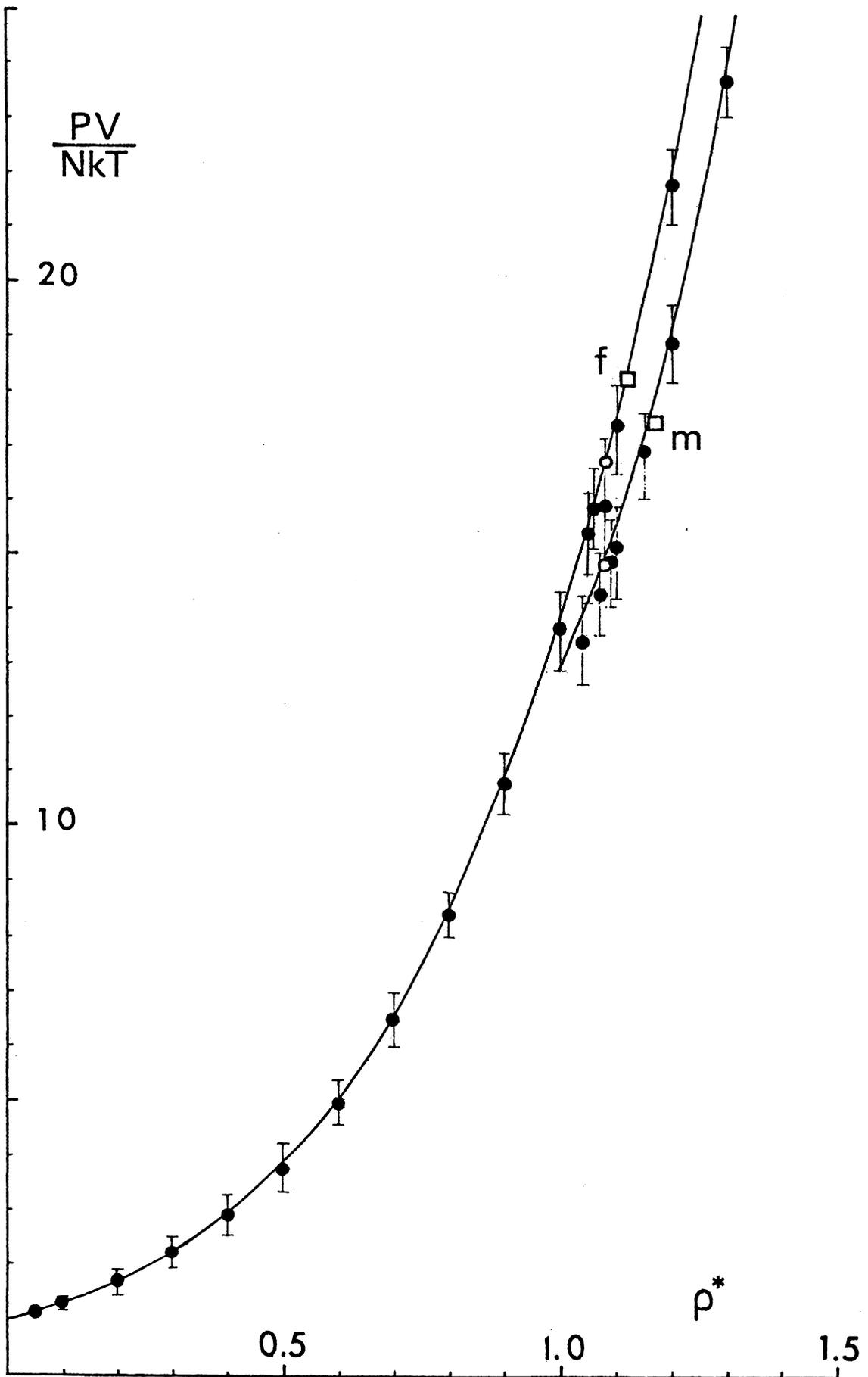


図 17 には、準安定状態、および、不安定状態で現れた PV/NkT の、特異な時間的揺らぎの例を示した。それを見ると、このような状態では、系は、2つの状態の間を、間歇的に飛び移るような挙動を示すことがわかる。このことは、モンテカルロ法の意味での時間平均量を、式 (3-2) に従って求める際に、平均値は、 t 、および t_0 の選び方に強く依存することを物語る¹³⁾。

(a) は、準安定状態 ($\rho^* = 0.80$) であり、2つのレベルの区別はここでは判然としない。

(b) では ($\rho^* = 0.83$)、液相、および、固相の準安定状態に相当する2つのレベルで、短い時間、やや安定に経過し、時折、その間で飛躍する。試みに、 $(t_0, t) = (10,000, 15,000)$ 、および、 $(19,000, 25,000)$ 、の区間で平均をとると、 PV/NkT の区間平均値は、それぞれ 9.331、および、4.108 となり、図 14 の小円で示されているように、それぞれ、液相、および、固相の準安定状態にあることが確認される。

PV/NkT の、同様の挙動は、2次元の剛体円板系（連続系）においても見出されており、格子モデル固有の問題というよりは、むしろ、システムの大きさ N に依存する問題であろうと考えられる。

(c) では ($\rho^* = 0.90$)、シミュレーションは、 6×10^4 ステップまで実行したが、長い水平の線分が示すように、エネルギーの低い状態に長い間凍結されてとどまっており、稀に、エネルギーの高い状態に飛び移るが、すぐにまた、元の状態に戻る。

この場合、最終的には、系は、完全 ffc 結晶状態である $PV/NkT = 4.979$ のレベルまで下がった。

(2) 4d モデル

2d モデルと比べて、4d モデルの液相の状態方程式は、連続系のそれに格段に近付いている。その一致の程度は、 $\rho^* = 0.1$ の小さな高まりを除けば、 $\pm 3\%$ 以内の誤差である。

計算した限りでは、液相の準安定限界点は現われず、高密度側まで、準安定相が続く。

しかし固相の状態方程式は、連続系のものからは隔たっており、高密度側では、完全 ffc 結晶の線に近付き、 $\rho^* \geq 1.5$ では、それに一致する。

4 d モデルの不安定状態の2つの例について、 PV/NkT の時間的揺らぎを図 18 に示した。

(a) では ($\rho^* = 1.125$)、2d モデルの場合に類似して、相対的に安定な2つのレベルの間で、状態の遷移が起こっている。 $(t_0, t) = (10,000, 17,000)$ と $(17,500, 30,000)$ での PV/NkT の区間平均値は、それぞれ、17.957、および、14.815 となり、図 15 に小円で示す位置にある。

(b)では ($\rho^* = 1.150$)、ゆらぎの幅は大きいですが、1つのレベルに落ち着いている。

图 17

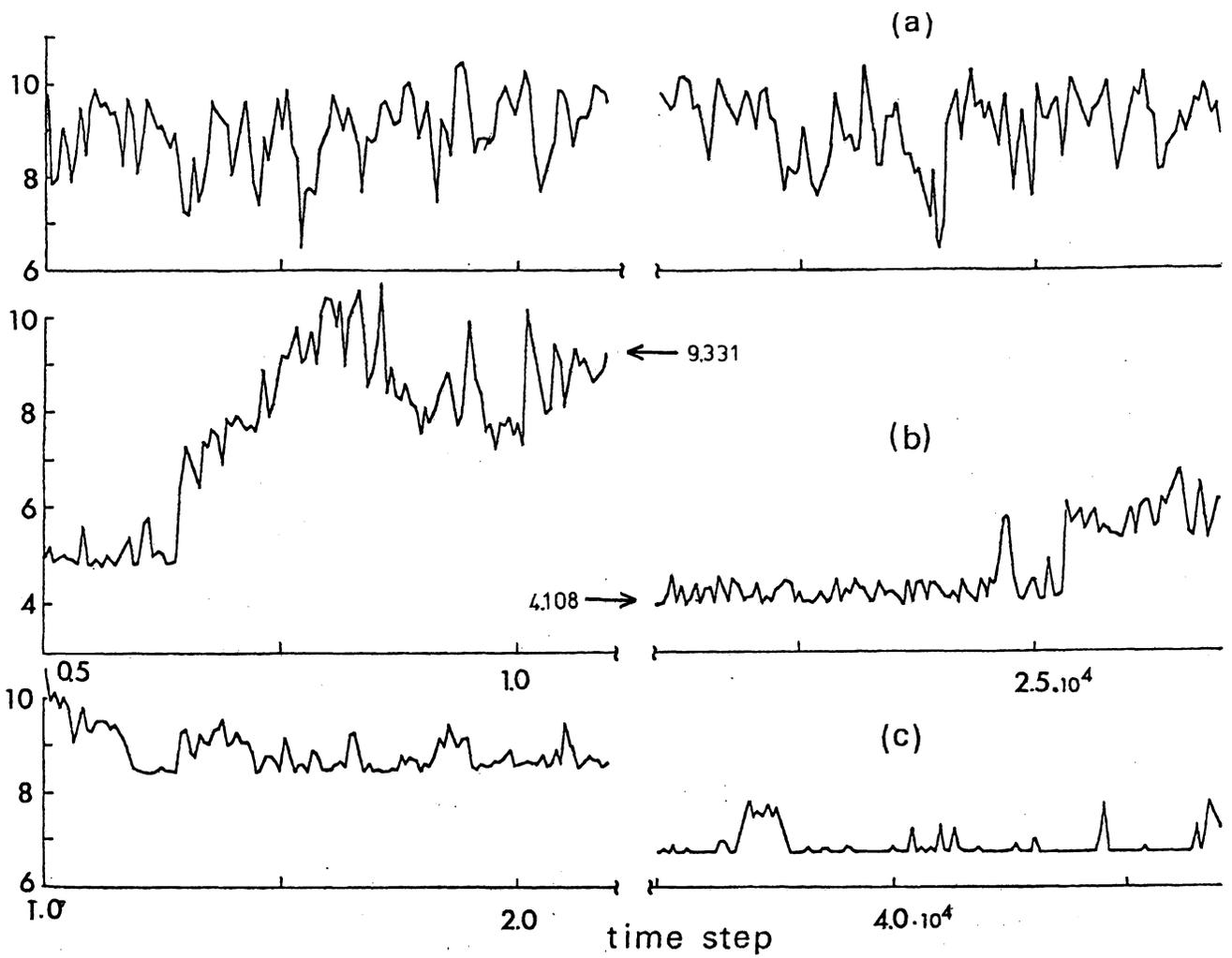
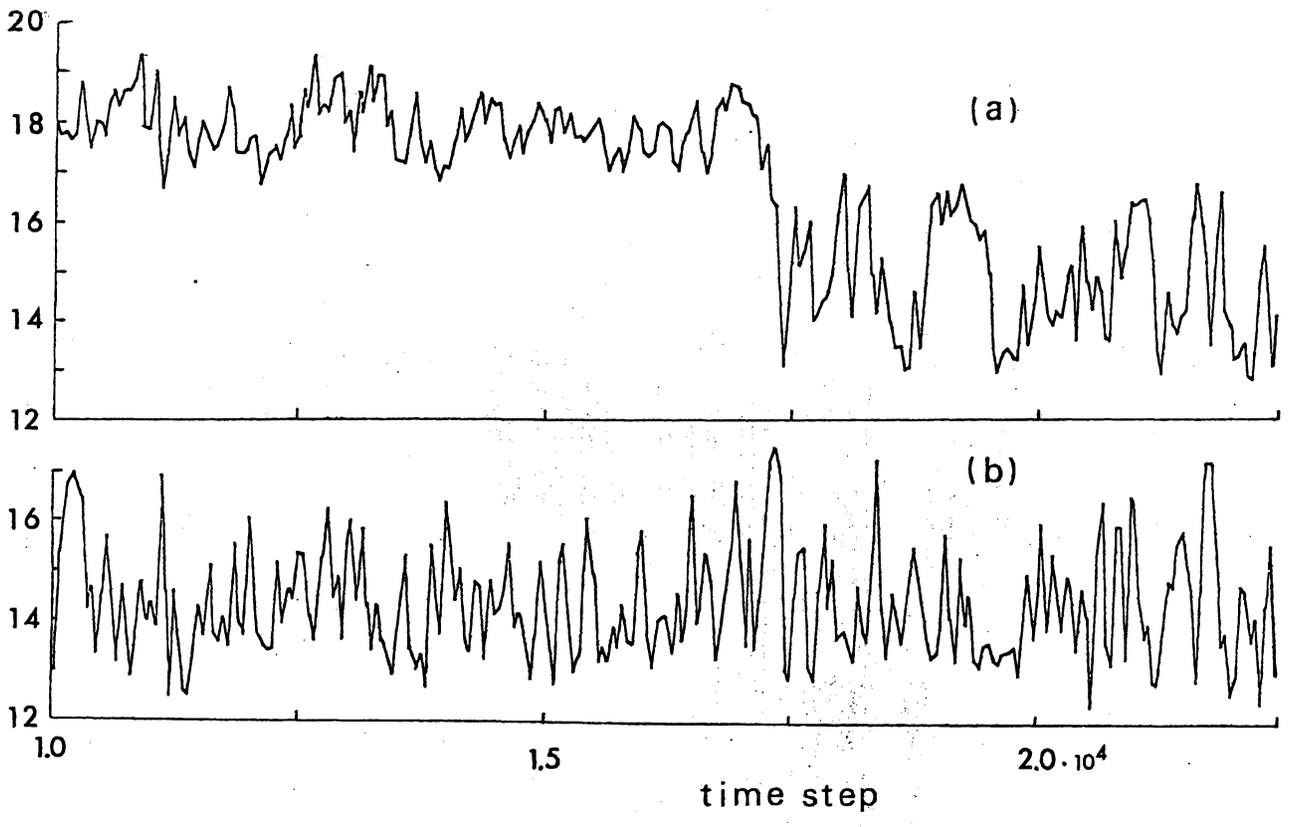


图 18



(3) 8dモデル

8dモデルの液相の状態方程式に関しては、連続系との間の差は1%以下であり、誤差の範囲内にある。

固相の状態方程式も大幅に改善され、 $\rho^* \leq 1.50$ で、連続系との間の差は2%以下である。

液相、固相共に、このように高い精度で連続系の状態方程式を近似することは、8dモデルの際立った特徴である。

3-5 相転移点の決定

格子モデルの配位分配関数 Q_L は、

$$Q_L = \sum_{\text{config.}} \exp(-\Phi_{\text{config.}}/kT) \times (V/L)^N \quad (3-6)$$

で与えられる。和は、分子の可能な配位のすべてに亘ってとる。

低密度の極限では、 Q_L は、理想気体の値、 $(V/L)^N L! / N! (L-N)!$ に帰着する。

既に述べたとおり、状態方程式の N 依存性は十分に小さいので、この格子モデルの自由エネルギーの N 依存性は、主として、この理想気体部分によって支配される。

熱力学的極限操作 $N \rightarrow \infty$ 、 $L \rightarrow \infty$ ($N/L = \text{一定}$) を行って格子モデルの流動相に対する Helmholtz の自由エネルギーの配位部分を、

$$\frac{F}{NkT} = \int_0^{\rho^*} \left(\frac{PV}{NkT} - 1 \right) d \ln \rho^* + \ln \rho - \left(\frac{L}{N} - 1 \right) \ln \left(\frac{L}{L-N} \right) \quad (3-7)$$

によって、近似的に評価することができる。

右辺第一項の積分は、理想気体からのずれの部分を表す。各モデルについて評価したこの部分の値は、表 6、7、および 8 の F^e/NkT の欄に示してある。この結果は、8d モデルの転移点の決定の際に用いられる。

固相-液相転移点の決定は、次のようにする。

まず、1d、2d、および、4d モデルについては、状態方程式の van der Waals ループが得られているので、Maxwell の等面積則を適用することによって、これらのモデルの転移点を決定することができる。

8d モデルでは、次のようにする。

まず、8d モデルも連続系も、充分高密度では、ffc 構造に近付き、両者の状態方程式は数値的に一致する。そこで、 $\rho^* \geq 1.50$ での 8d モデルの状態方程式を、連続のものでおきかえられるものとする。そうすると、 $\rho^* < 1.50$ での 8d モデルの自由エネルギーは、 $\rho^* = 1.50$ から、考えている ρ^* までの区間で、連続系と 8d モデルの状態方程式の差の積分

$$\int_{1.50}^{\rho^*} \left\{ \left(\frac{PV}{NkT} \right)_c - \left(\frac{PV}{NkT} \right)_{8d} \right\} d \ln \rho^* \quad (3-8)$$

を評価し、 ρ^* での連続系の自由エネルギーから差し引くことによって、求めることができる。但し、上式中、添字 c は、連続系の値を示す。

ところで、厳密には、 $\rho^* \geq 1.50$ での 8d モデルの PV/NkT の値は、連続系のものよりもわずかに小さいので、この手続きによる 8d モデルの自由エネルギーの値は、いくらか高目に評価されており、正しい値は、これより大きな値となることはない。

表 8 において、固相について与えられている F^e/NkT の値は、このようにして求めた数値である。

最後に、液相と固相の Gibbs の自由エネルギーを等置することによって、転移点の密度を決定する。

表 9 には、このようにして決定した転移点の密度、 ρ_f^* 、および、 ρ_m^* 、圧力 ρ^* (PV/NkT)、Gibbs の自由エネルギー G/NkT 、圧縮率係数 PV/NkT 、内部エネルギー U/NkT 、Helmholtz 自由エネルギー F/NkT 、エントロピー S/Nk の値と、それぞれの理想気体部分を差引いた値を、まとめて示した。

ところで、これらの方法とは別に、Chesnut と Salsburg¹⁴⁾ が、格子気体モデルに対して適用した公式、

$$\begin{aligned} Q_L &= \langle e^{+\Phi/kT} \rangle^{-1} \sum_{\text{config.}} (V/L)^N \\ &= \frac{L!}{N!(L-N)!} (V/L)^N \langle e^{+\Phi/kT} \rangle^{-1} \end{aligned} \quad (3-9)$$

を、ここで扱った最も粗い格子モデルである、1d モデルに適用すると、上述の、数値的に厳密な方法による結果と、よい一致が得られた。この方法による数値的結果は、表 5 の最後の欄に示した。

この方法は、1d モデル以外の微細な格子モデルには、有効ではなかった。

表 9

Table V Transition parameters

Model	1d	1d (Eq. (5.3))	2d	4d	8d	Continuum
ρ^*_f	0.417±0.005	0.421	0.73±0.01	1.08±0.01	1.12±0.01	1.173
ρ^*_m	0.672±0.005	0.679	0.94±0.01	1.20±0.01	1.17±0.01	1.217
$(\rho^* \cdot PV/NkT)_{tr}$	1.51 ±0.01	1.55	5.45±0.15	17.4 ±0.2	20.5 ±0.5	24.21
$(G/NkT)_{tr}$	2.77 ±0.03	2.84	10.09±0.3	22.55±0.4	25.30±0.4	28.63
$(PV/NkT)_f$	3.62 ±0.03	3.68	7.47±0.3	16.1 ±0.4	18.3 ±0.4	20.63
$(PV/NkT)_m$	2.25 ±0.02	2.28	5.80±0.3	14.5 ±0.3	17.5 ±0.4	19.88
	1.37	1.40	1.67	1.6	0.8	0.75
$(U/NkT)_f$	0.66 ±0.01	0.67	1.62±0.1	3.78±0.1	4.33±0.1	4.91
$(U/NkT)_m$	0.31 ±0.005	0.32	1.20±0.1	3.38±0.1	4.13±0.1	4.72
	0.35	0.35	0.42	0.40	0.20	0.19
$(F^e/NkT)_f$	0.72 ±0.03	0.72	3.91±0.12	7.38±0.14	7.88±0.15	8.84
$(F^e/NkT)_m$	1.61 ±0.03	1.64	5.32±0.12	8.87±0.14	8.64±0.15	9.55
	-0.89	-0.92	-1.41	-1.49	-0.76	-0.71
$(F/NkT)_f$	-0.85 ±0.03	-0.84	2.62±0.12	6.45±0.14	7.00±0.15	8.00
$(F/NkT)_m$	0.52 ±0.03	0.56	4.29±0.12	8.05±0.14	7.80±0.15	8.75
	-1.37	-1.40	-1.67	-1.60	-0.80	-0.75
$(S^e/Nk)_f$	-0.06 ±0.03	-0.05	-2.29±0.12	-3.60±0.14	-3.55±0.15	-3.93
$(S^e/Nk)_m$	-1.30 ±0.03	-1.32	-4.12±0.12	-5.49±0.14	-4.51±0.15	-4.83
	1.24	1.27	1.83	1.89	0.96	0.90
$(S/Nk)_f$	1.51 ±0.03	1.51	-1.00±0.12	-2.67±0.14	-2.67±0.1	-3.09
$(S/Nk)_m$	-0.21 ±0.03	-0.24	-3.09±0.12	-4.67±0.14	-3.67±0.15	-4.03
	1.72	1.75	2.09	2.00	1.00	0.94

3-6 2成分 LJ系への拡張

以上に見てきたとおり、格子モデルによって、ソフトコア系の構造と熱力学的性質を説明するためには、8dモデルのような、微細な格子モデルが必要となることが明らかになった。

そこで、本節では、この8dモデルによるシミュレーションの方法を、引力相互作用を含む2成分 Lennard-Jones(LJ)系に適用して、この方法が、そのような、より複雑な系においても有効であることを示そう。

系は、LJポテンシャル

$$\Phi_{ij}(r) = 4\epsilon \{ (1 - \alpha)\delta_{ij} + \alpha \} \times \{ (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \}, \quad i, j = A \text{ or } B \quad (3-10)$$

で相互作用する、A, および B, 2種類の分子、あわせて108個からなる。ここで、 δ_{ij} は、Kronecker のデルタ記号である。

このモデルは、分子直径 σ と、引力の深さに関するパラメータ ϵ は同種分子間では共通の値を持ち、異種分子間では σ は共通の値を持つが、 ϵ だけが α 倍に変更される。こうすることによって、複雑な2成分系のポテンシャル・パラメータの数を減らし、問題の見通しを得易くすることができる。

また、ここでは、 $\alpha = 0.8$ とすることによって、液相の相分離が起こり易くなるようにした。

成分については対称な、この2成分 LJ系が、実際に液相の相分離を起こすことは、Torrie と Valleau¹⁵⁾が、いわゆる、Umbrella Sampling¹⁶⁻¹⁸⁾の方法を用いて示したところである。彼らの結果によれば、密度 $\rho\sigma^3 = 0.835$ を一定に保つ時、 $kT/\epsilon \leq 1.32$ の温度領域で、液相はたしかに相分離を起こす。

そこで、我々は、同じ密度 $\rho\sigma^3 = 0.835$ のもとで、いくつかの温度につき、二相分離を起こす領域を含め、成分 A の濃度 $x_A = N_A / (N_A + N_B) = 13/108$ 、

27/108、40/108、および、54/108 の各場合を、8dモデルでシミュレートして、その状態方程式を求め、また、動径分布関数を計算した。

2成分系の状態方程式は、拡張したビリアル定理によって計算するが、ビリアルの平均を求める際には、一成分系の場合と同様に、式(3-2)を用いるため、区間 (t_0, t) の選択が、結果に大きく影響する可能性がある。そこで、 PV/NkT の時間的揺らぎの様子を、いくつかの場合について示そう。

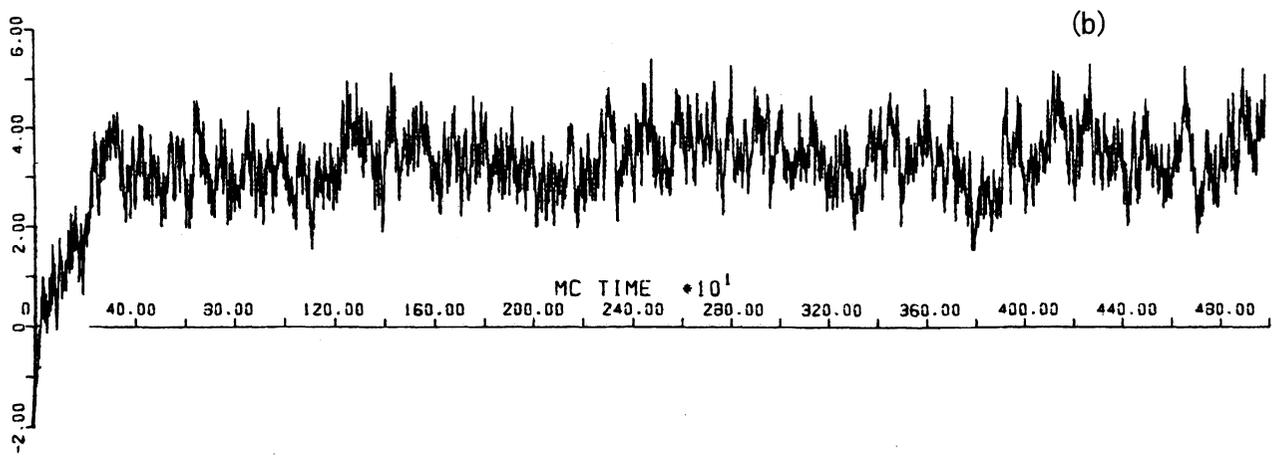
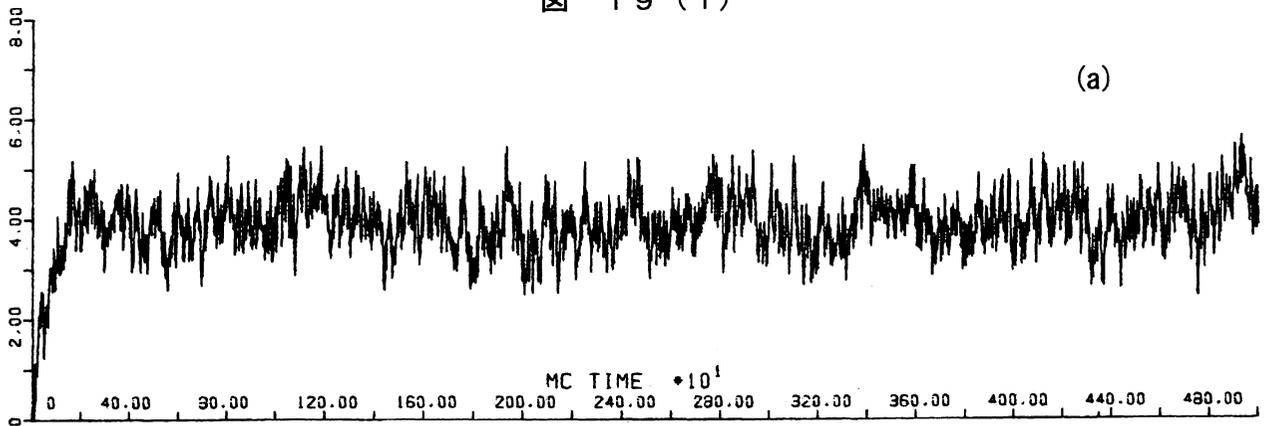
図 19a ~ d は、 PV/NkT の時間変化を見たものである。a は $kT/\epsilon = 1.60$ 、

$x_A = 13/108$ であり、**b**、**c**、および **d** は、 $kT/\varepsilon = 1.15$ 、 x_A は、それぞれ $13/108$ 、 $40/108$ 、および、 $54/108$ である。

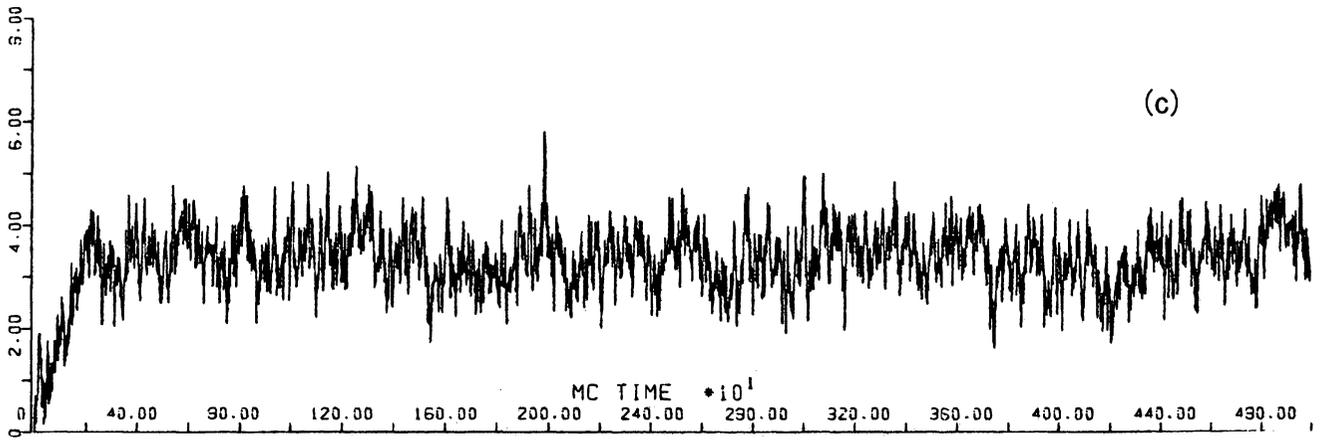
a は均一相、**d** は相分離領域にあり、**b** および **c** は、二相分離（二相共存）点に近い状態にあると思われる。

ここに示す例に見る限り、分子の初期配位の影響を取除くために、初期の数百ステップの区間のデータは、統計から除く必要があることがわかる。この長さは、一成分系と比較し、格別に長いというわけではない。しかし、相分離点の近傍（**b**、および、**c**）、あるいは相分離（二相共存）領域（**d**）では、一成分系の準安定領域、および、不安定領域で遭遇したものと類似して、大きな揺らぎが見られる。その様子から、**b**、**c**、および、**d** の状態で、精度の良い統計的平均値を得るためには、ここに示したものよりも更に長い時間のシミュレーションが必要であると判断されるが、このことは、格子モデルに由来するというよりは、むしろ、2成分系固有の問題であろうと思われる。

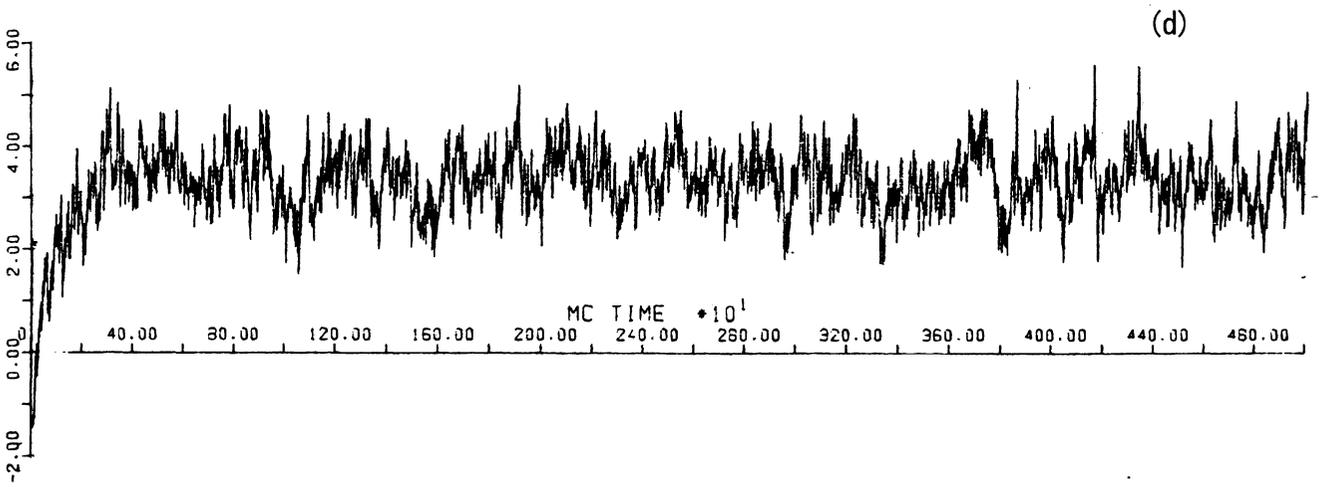
图 19 (1)



☒ 19 (2)



(c)



(d)

次に、2成分液体の構造に関して最も重要な情報を与える、3種類の動径分布関数をみよう。それは、次式によって定義されるものである。

$$g_{AA}(r_k) = \frac{\langle n^A(r_k) \rangle_A}{z(r_k)} / \frac{N_A}{N} = \langle n^A(r_k) \rangle_A / x_A \cdot z(r_k) \quad (3-11)$$

$$\begin{aligned} g_{AB}(r_k) &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{\langle n^B(r_k) \rangle_A}{z(r_k)} / \frac{N_B}{N} + \frac{\langle n^A(r_k) \rangle_B}{z(r_k)} / \frac{N_A}{N} \right\} \\ &= \frac{1}{2x_A x_B} \cdot \frac{\langle n^B(r_k) \rangle_A + \langle n^A(r_k) \rangle_B}{z(r_k)} \end{aligned} \quad (3-12)$$

$$g_{BB}(r_k) = \frac{\langle n^B(r_k) \rangle_B}{z(r_k)} / \frac{N_B}{N} = \langle n^B(r_k) \rangle_B / x_B \cdot z(r_k) \quad (3-13)$$

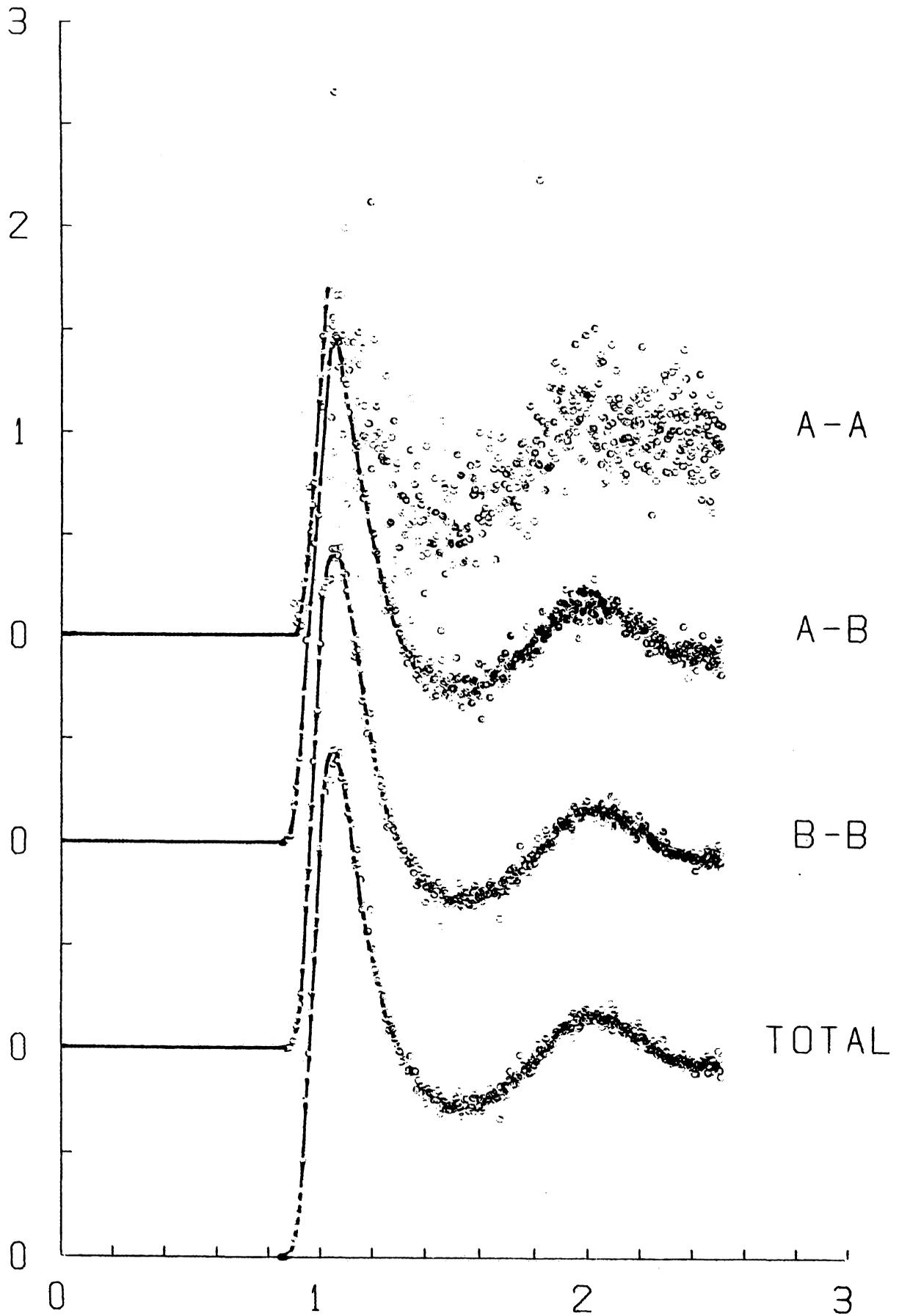
ここで、 $n^A(r_k)$ は、第 k 格子点間距離 r_k にある A 分子の数、 $\langle \dots \rangle_A$ は、それを A 分子から見た場合の平均値を表す。他についても同様である。また、 $z(r_k)$ は、距離 r_k の格子点の配位数である。

$g_{AA}(r_k)$ は、A 分子から見た同種分子の動径分布関数、 $g_{BB}(r_k)$ は、B 分子から見た同種分子の動径分布関数、 $g_{AB}(r_k)$ は、異種分子の対 A—B の動径分布関数であって、A 分子から見たものと、B 分子から見たものが平均化されている。

図 20a ~ f は、5000 ステップのシミュレーションで、初期の 1000 ステップを統計から除き、残り 4000 ステップに付いて平均して得た $g_{ij}(r_k)$ である。

a 及び b は、 $kT/\epsilon = 1.60$ であり、 x_A は、それぞれ、13/108、および、27/108、c、d、e、および、f は、 $kT/\epsilon = 1.15$ であり、 x_A は、それぞれ、13/108、27/108、40/108、及び 54/108 である。a および b は均一相、f は相分離領域にあり、c、d、および e は、相分離点にやや近いと思われる。

☒ 20a



☒ 20b

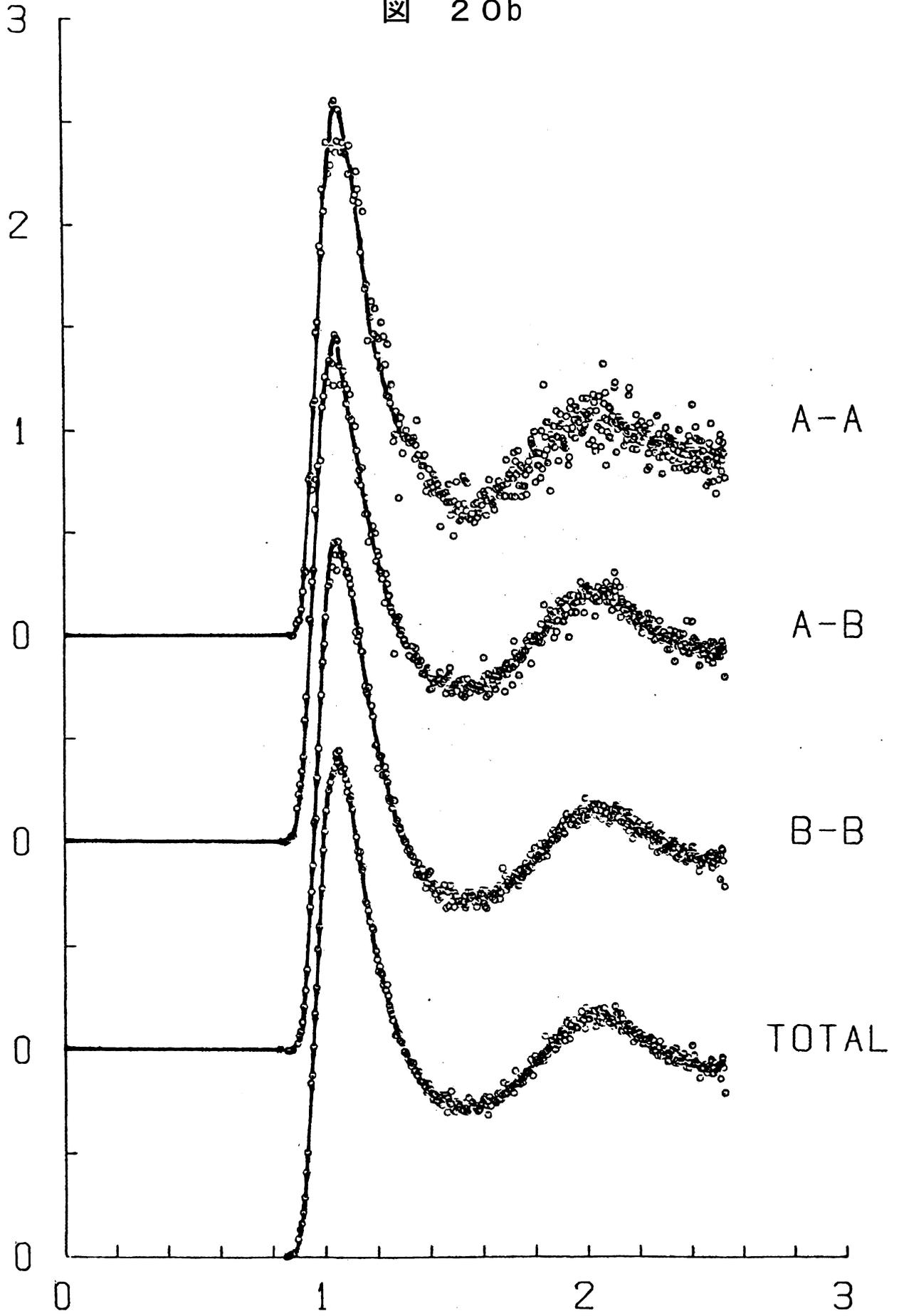
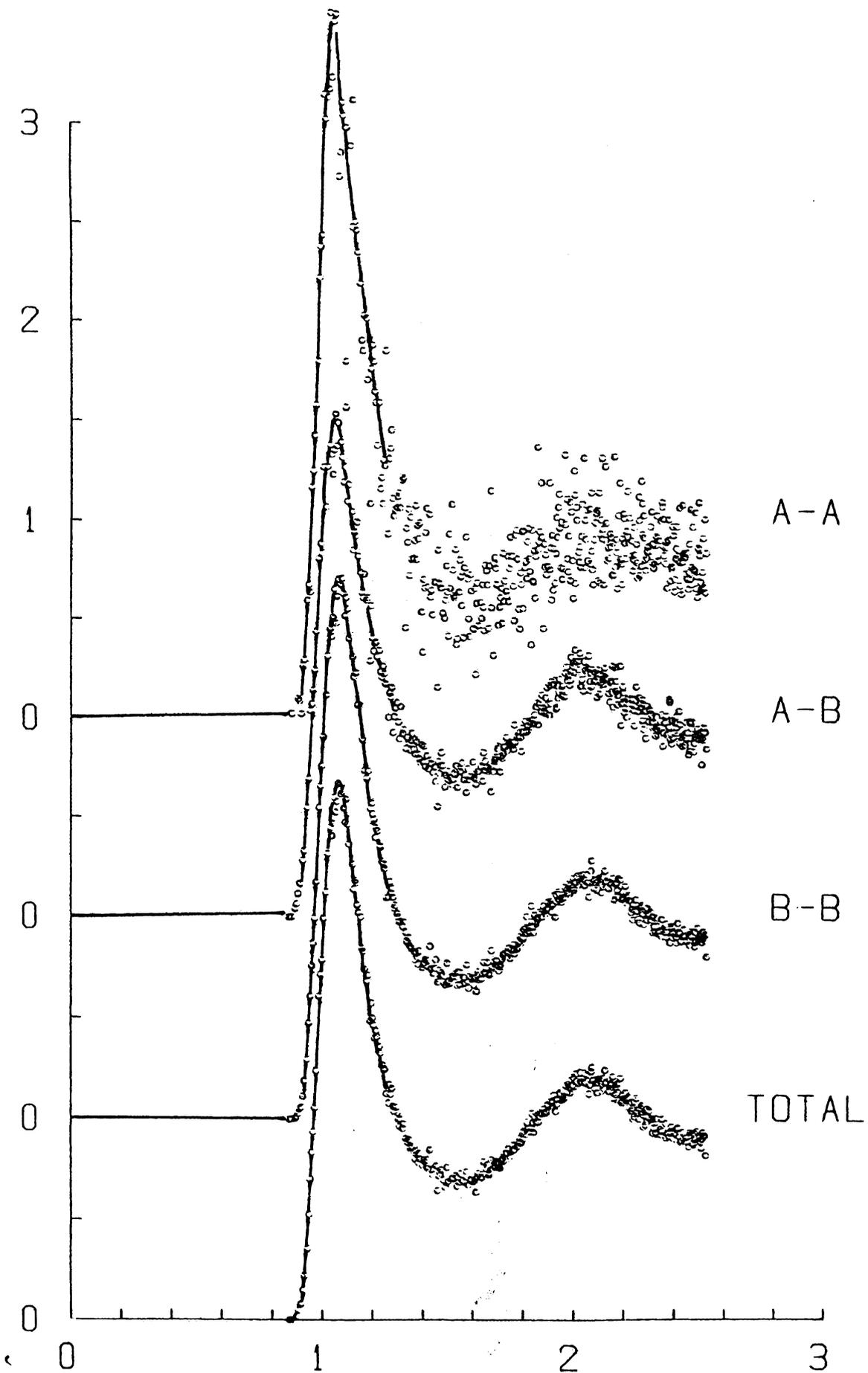
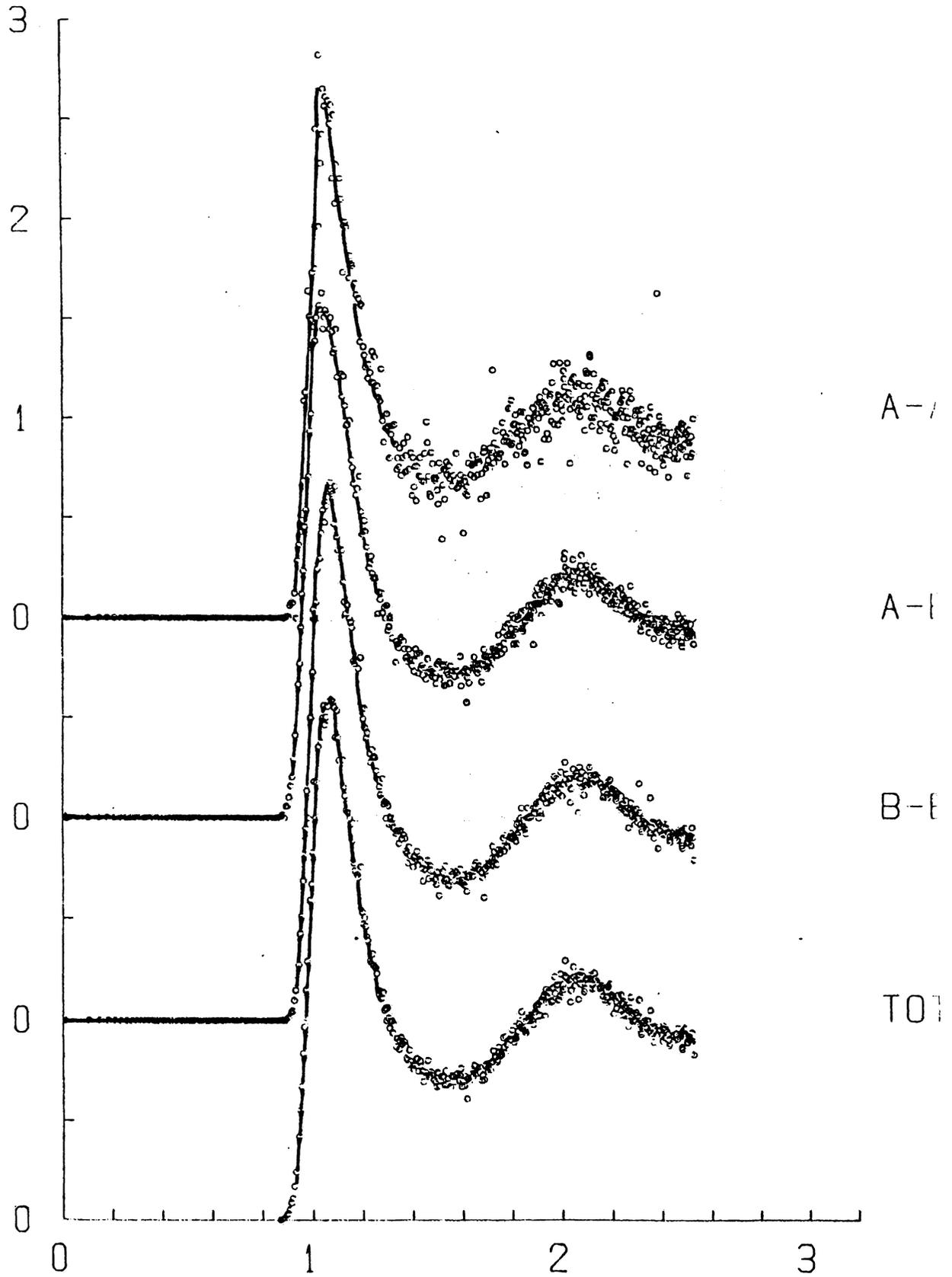


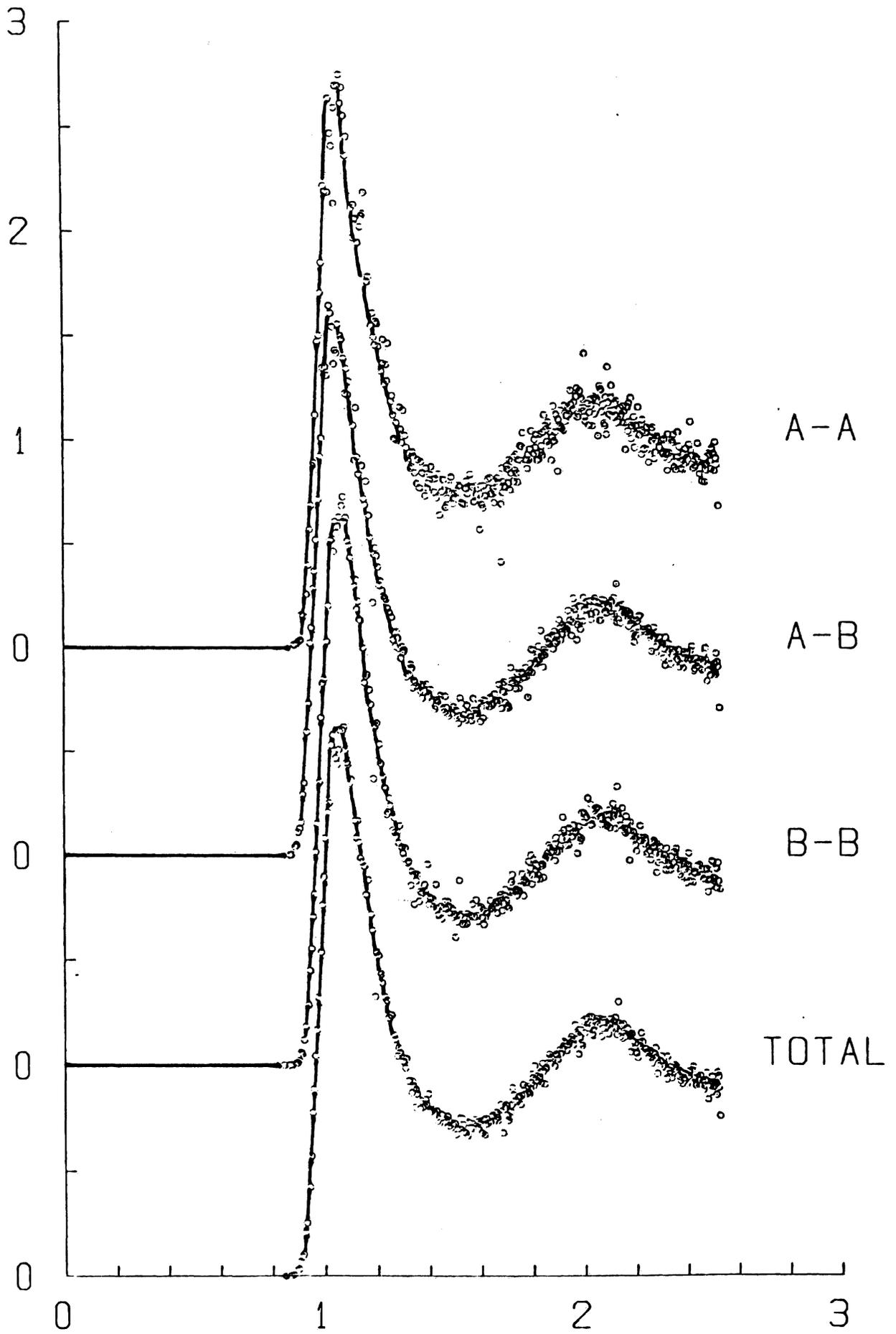
図 20c

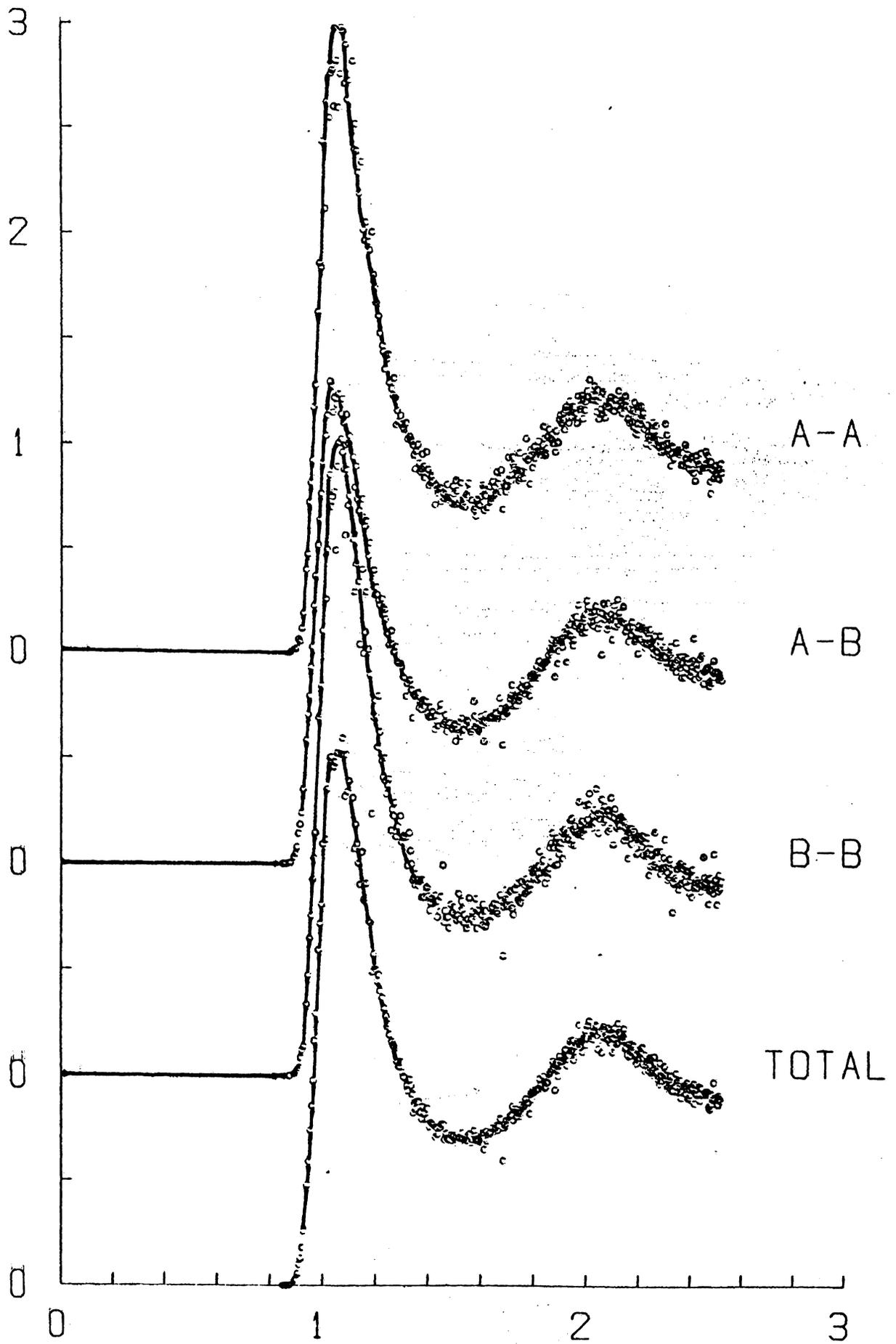


☒ 20d



☒ 20e





図中のひとつひとつの小円は、8d モデルにおける、ひとつひとつの格子点間隔 r_k , $k = 1, 2, 3, \dots$ に対応している。但し、 $g_{ij}(r_k) = 0$ となる r_k に対しては、小円は描かれていない。太い実線は、これらの小円を内捜したものである。

これらの図から、 $N = 108$ という分子数では、 $x > 1/2$ である、多い方の成分分子から見た $g_{ij}(r_k)$ は、かなり良い精度で求まり、その微細構造も詳細に検討できるが、他方の成分分子については、5000 ステップのシミュレーションでは統計が不十分であり、3種の $g_{ij}(r_k)$ の微細構造の差を見出すことは難しい、ということがわかる。

また、異種分子間の相互作用 0.8 倍に弱められているこのモデルの特性として、異種分子間の動径分布関数 $g_{AB}(r_k)$ の第 1 ピークの位置が、同種分子間と比べて、 r_k の小さい方にずれていることが、d、e、及び、f に認められる。

これらの微細構造を相互に比較することによって、2成分系の構造に関する多くの情報を得ることができよう。

一例として、これらの動径分布件数を用いて、次のように定義される相関関数を上の各々の例について示そう。

(1) Number-Number (NN) 相関関数

$$g^{NN}(r_k) = x_A^2 g_{AA}(r_k) + x_B^2 g_{BB}(r_k) + 2x_A x_B g_{AB}(r_k) \quad (3-14)$$

(2) Number-Concentration (NC) 相関関数

$$\begin{aligned} g^{NC}(r_k) &= x_B g_{AA}(r_k) - x_A g_{BB}(r_k) + (x_B - x_A) g_{AB}(r_k) \\ &= x_B \{ g_{AA}(r_k) + g_{AB}(r_k) \} \\ &\quad - x_A \{ g_{BB}(r_k) + g_{AB}(r_k) \} \end{aligned} \quad (3-15)$$

(3) Concentration-Concentration (CC) 相関関数

$$g^{CC}(r_k) = x_B^2 g_{AA}(r_k) + x_A^2 g_{BB}(r_k) - 2x_A x_B g_{AB}(r_k) \quad (3-16)$$

$g^{NN}(r_k)$ は図 20a ~ f に “TOTAL” と記したものに一致する。図 21c ~ f ($kT/\epsilon = 1.15$) では、 x_A と共に、 $g^{NC}(r_k)$ 、および、 $g^{CC}(r_k)$ の微細構造が変化し、特に、 $g^{NC}(r_k)$ は、 $f(x_A = 54/108)$ では、完全に微細構造を失って $g^{NC}(r_k) \approx 0$ となっている。

c が均一相、f が 2 相分離領域にあると思われることから、これらの微細構造が、2 成分の状態、及び、構造を鋭敏に反映するものと期待できる。

しかしながら、そのような議論に進むためには、分子数 N を更に大きくとり、また、シミュレーションの時間を延長して、統計精度をあげる必要があるだろう。その際には、格子を更に微細にした 16d モデルが、数値的精度をあげる上で有効である。

☒ 2 1 a

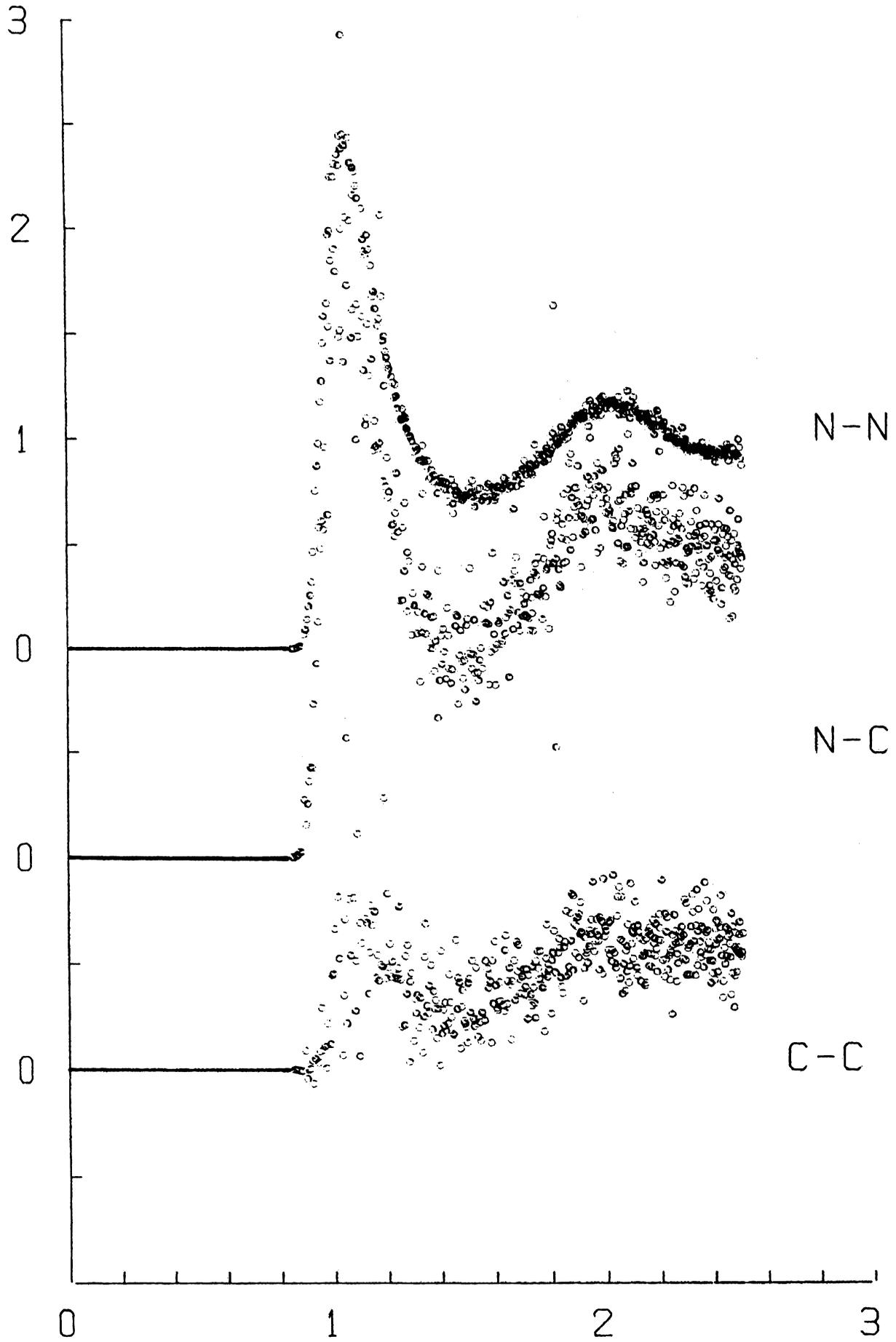


図 21b

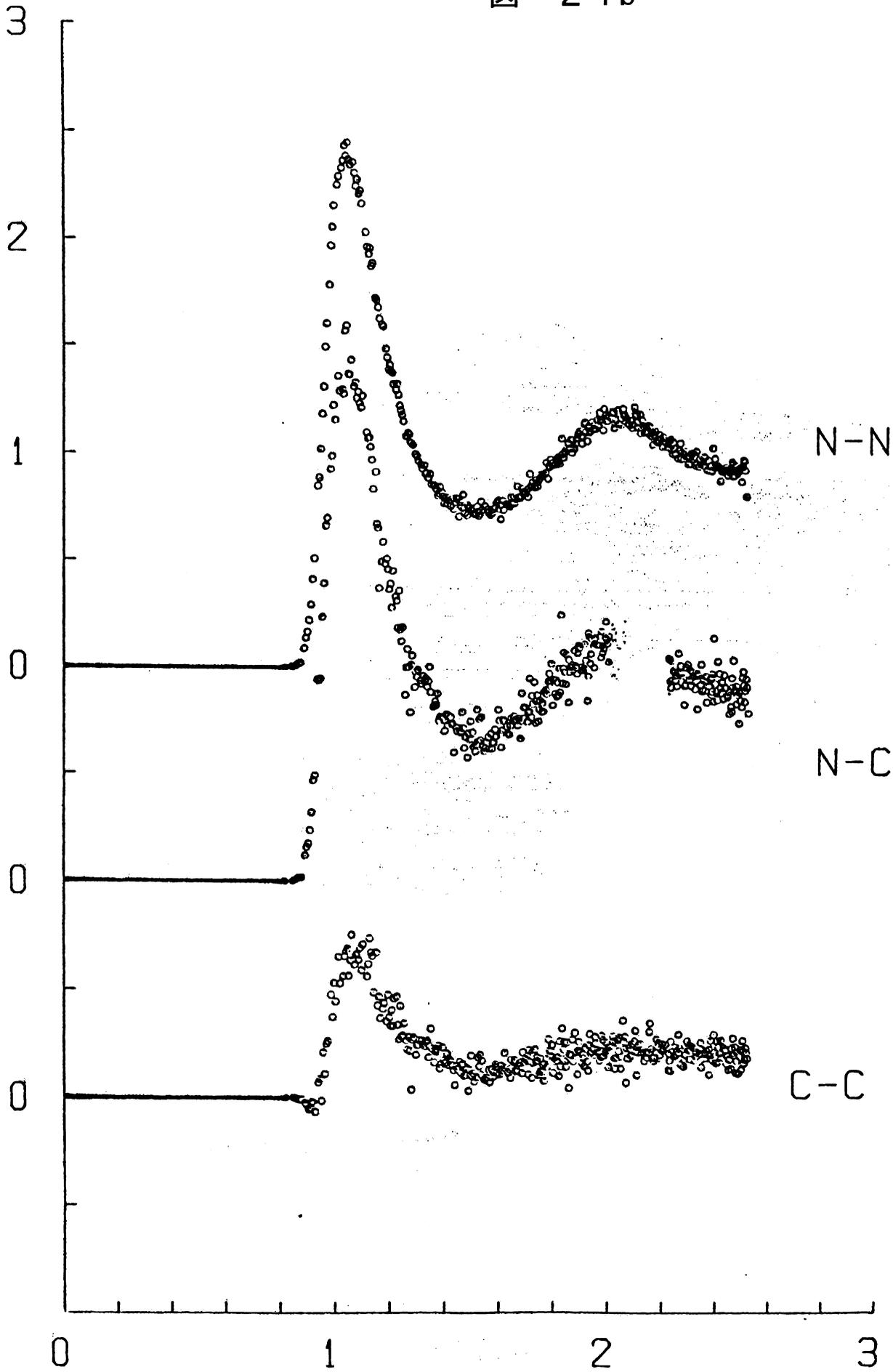
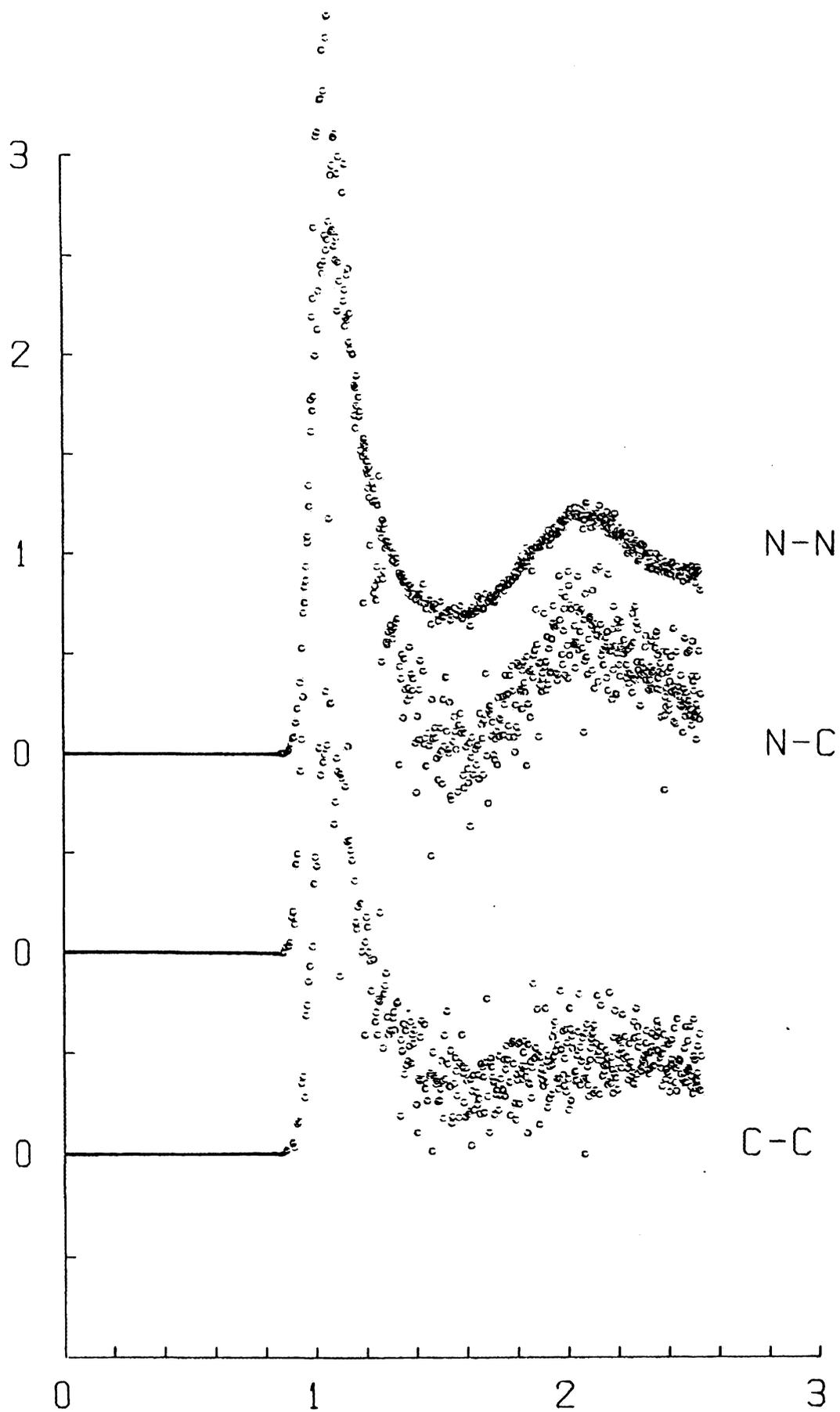
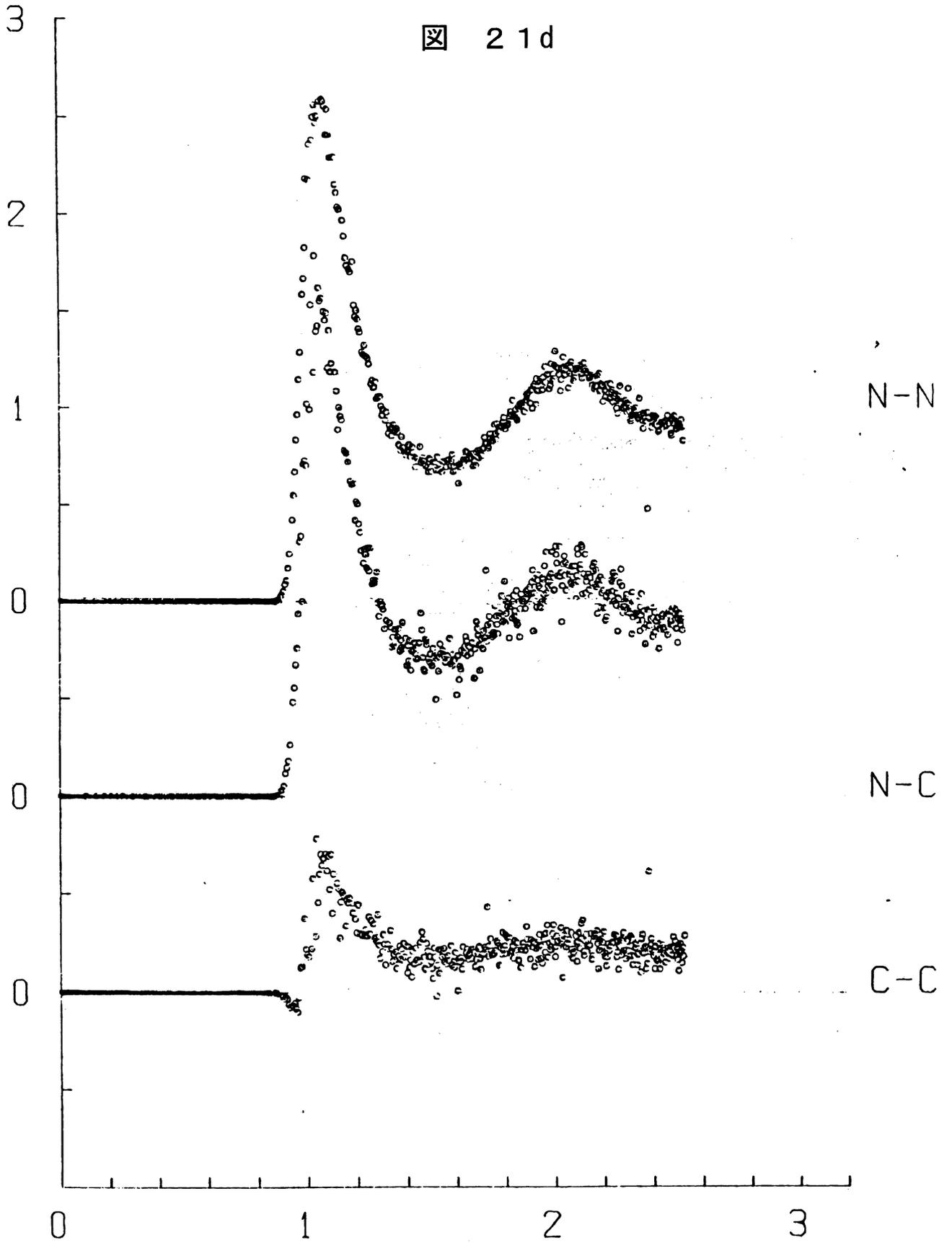


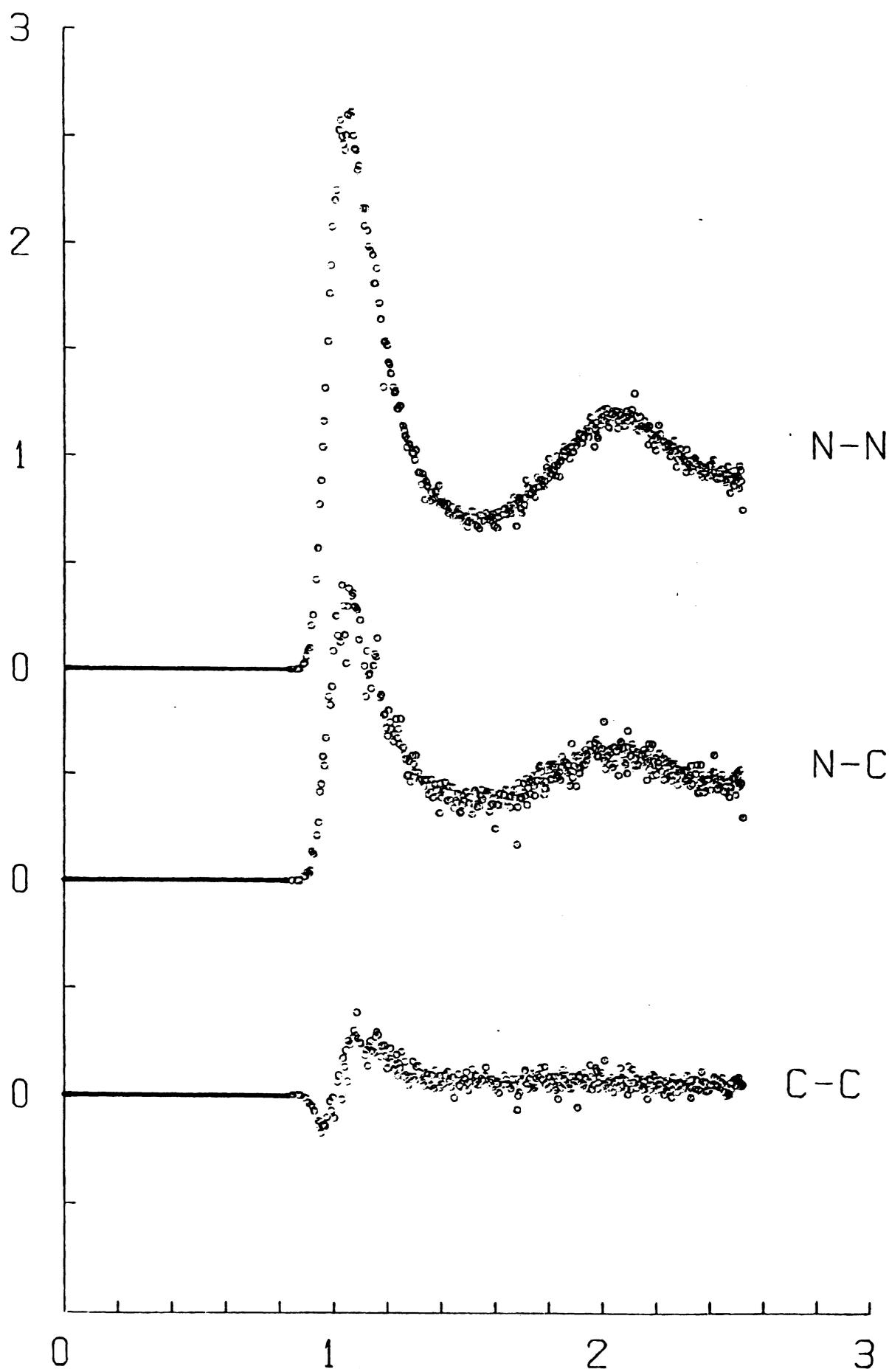
図 21c



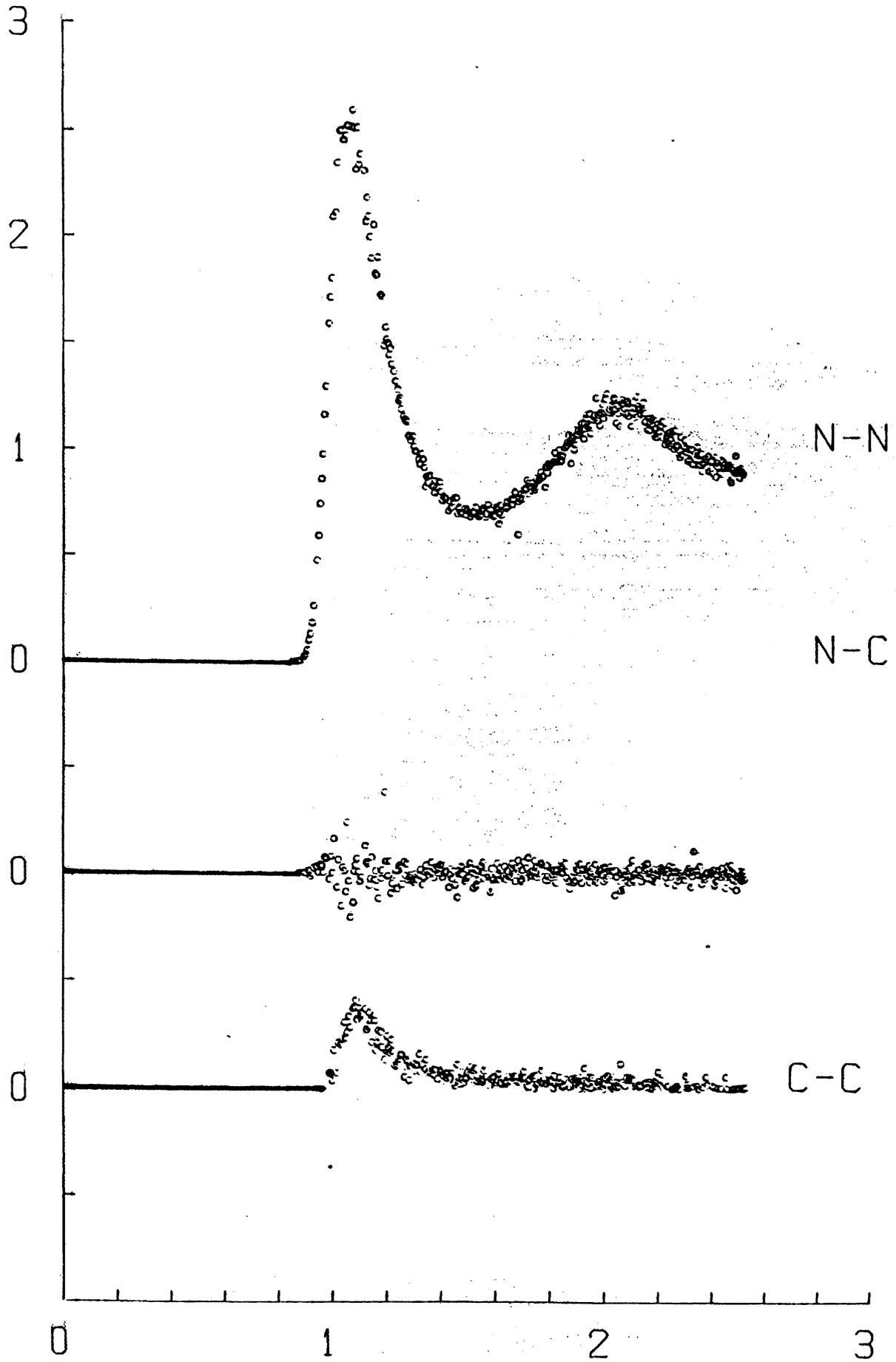
☒ 21d



☒ 21e



☒ 21f



第3節、および、第4節に示した、ソフトコア系の各モデルの状態方程式と、連続系のそれとの比較を、図22に示す。

曲線は、最小二乗誤差法による内挿曲線であり、各モデルの転移点は、1,2,4,8, およびc (連続系) を添えて区別されている。

格子の分割が細くなるにつれて、流動相の部分が連続系に近づき、4dモデルではかなり近く、8dモデルでは、誤差範囲内 ($\pm 1\%$ 以内) で一致している。

一方、固相の部分は、1d、および、2dモデルでは、完全fcc結晶の状態に落ち着き、4dモデルでも、 $\rho^* \geq 1.5$ で同様である。8dモデルだけが、固相の広い密度範囲に亘って、液相におけると同程度の高い精度で、連続系の状態方程式に一致している。このことは、以下に示すように、固相における分子の熱振動が、8dモデルの用に微細な格子モデルで、かろうじて許される、という事情に由来する。

この事情は、転移点におけるパラメーターの値にも反映している。

一つの例として、転移点におけるエントロピー S/Nk の、格子の微細さ a_1/a_0 に対する依存性を図23に示す。1d、2d、および4dモデルは、 $(S/Nk)_f$ (○)、および、 $(S/Nk)_m$ (●) は、共に直線的な依存関係を示す。また、転移点におけるエントロピーの跳躍量 $\Delta S/Nk = (S/Nk)_f - (S/Nk)_m$ は、連続系の値 0.94 の約2倍である。

8dモデルでは、第5節で述べたことから、 ρ_f^* がやや高い方に評価されるため、 $(S/Nk)_f$ も高い方にずれる。この点に由来する差を除けば、 $(S/Nk)_f$ の a_1/a_0 に対する直線的関係は、連続系と8dモデルとの間でも成立つと期待してよい。

图 22

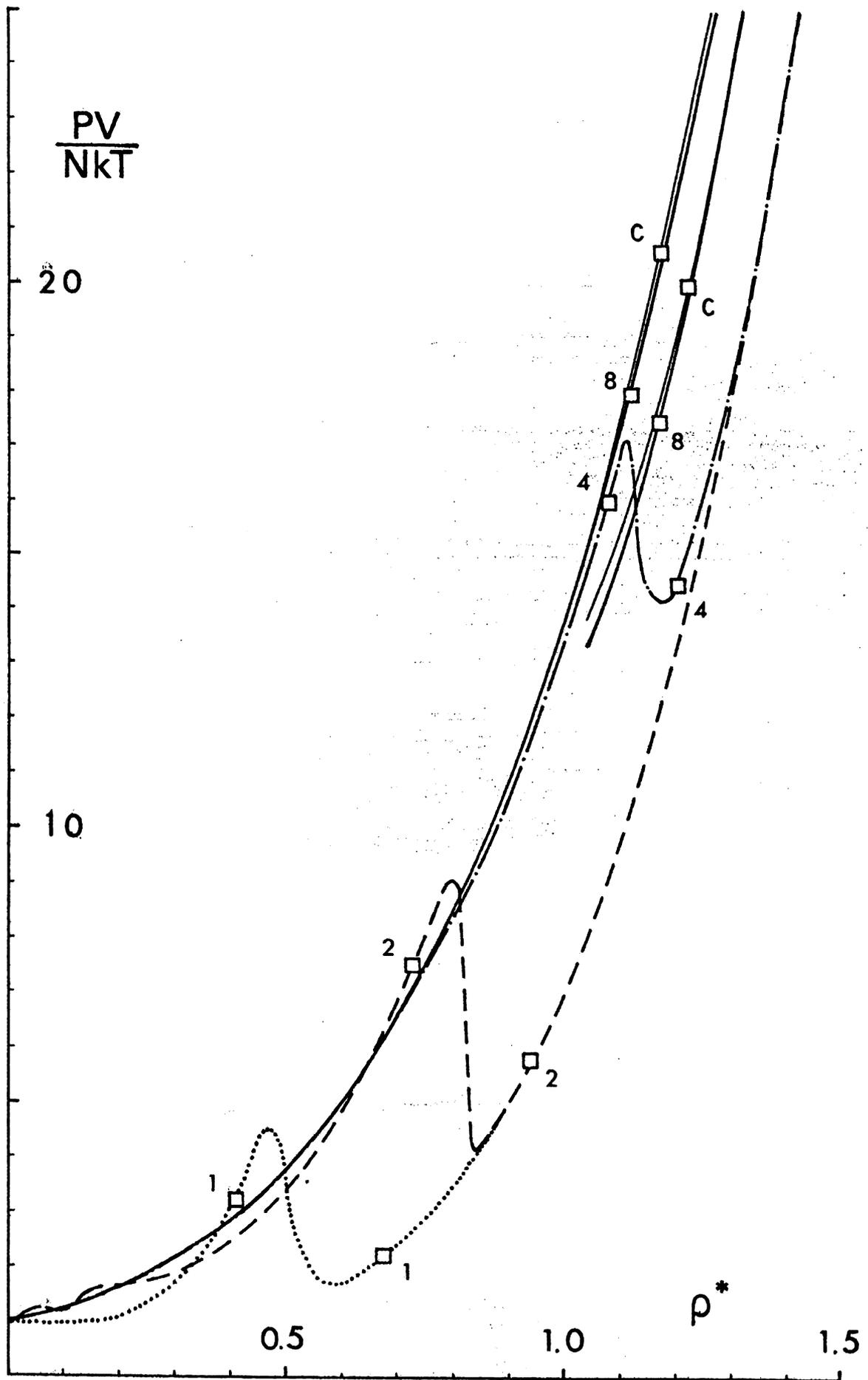
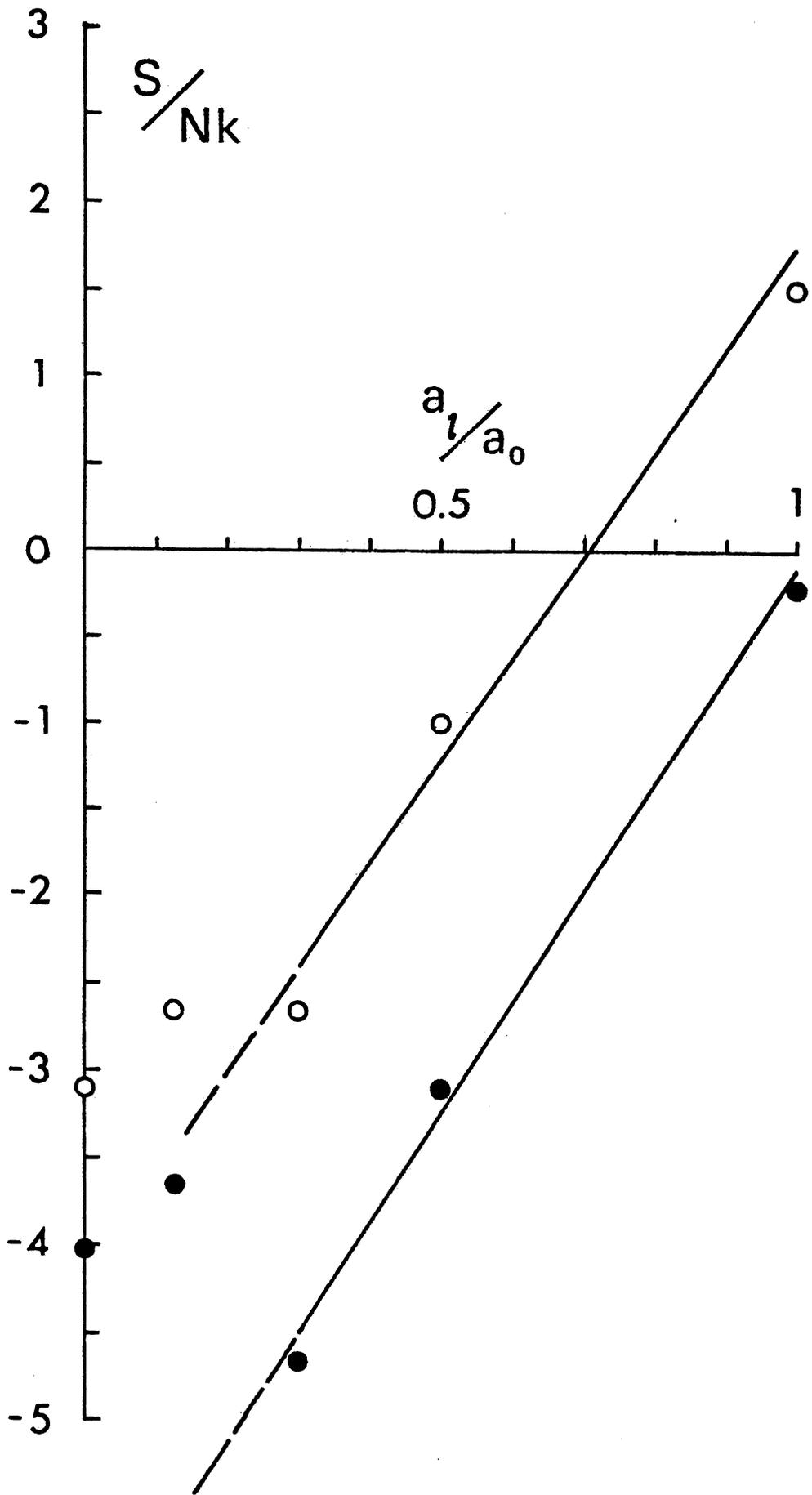


图 23



更に、Gibbs の自由エネルギーを等置する平衡条件から、 $(S/Nk)_m$ についても、同様に考えることができよう。8d モデルの転移点における跳躍量 $\Delta S/Nk$ が、実際に、1.00 (表 9 参照) と、連続系の 0.94 に近いことは、このような推定を支持している。

その結果、 $(S/Nk)_m$ は、4d モデルと 8d モデルの間で不連続に変わることになる。主に固相の状態方程式の差に由来するこの不連続は、融解の Lindemann 則¹⁹⁾によって、以下のように解釈することができる。

Lindemann 則は、分子の熱振動の平均振幅が、最近接分子間距離のおよそ 1/10 を越えると、固相は不安定となり、融解を起こす、と述べている。

1d、2d、及び 4d モデルでは、最近接格子点間隔と平均分子間距離との比 $a_1/\sqrt{2}a_0$ は、それぞれ、0.707、0.354、0.177 と、0.1 より大きい。従って、分子は、まったく、あるいはほとんど、ひとつの格子点に拘束され、安点な固相は、完全 ffc 結晶 (1d、および、2d モデルの場合)、あるいは、わずかに歪んだ ffc 結晶 (4d モデルの場合) としてのみ存在することになる。

これに対して、8d モデルでは、 $a_1/\sqrt{2}a_0 = 0.088$ あって、分子の熱振動が相対的に自由になる。他ならぬこの事情のために、連続系の固相の状態方程式が、8d モデルによって、高い精度で近似されたのである。

言葉をかえると、Lindemann 則は、1d、2d、および 4d モデルの固相の安定性は説明するが、転移点近傍においても、それらのモデルの Lindemann パラメーターの値は 0、あるいは、0 に近く、これらのモデルの転移そのものは説明しえない。この点で、2d、および、4d モデルの転移も、1d モデルと同じく、秩序—無秩序転移の型である、ということが出来る。

微細格子モデルと連続系との関係は、相互作用ポテンシャルの「軟らかさ」にも依存する。逆巾 24 乗の相互作用ポテンシャルの系で 8d モデルのシミュレーションを行うと、平衡状態を実現するには、格段に長い計算時間を要することがわかった。

一方、第 6 節において示したように、相分離を起こす 2 成分 LJ 系のような、やや複雑な系のシミュレーションも、8d モデルでも十分に可能ではあるが、相分離領域で高精度の数値結果を得るためには、分子数 N を大きくすると共に、更に微細な格子モデルを導入することが必要となるであろう。

今日の大型計算機の能力では、16d モデルのシミュレーションは可能であり、実際にそれは、超イオン伝導体²⁰⁾ や、2 成分混合系の研究に、大いに活用されている。

第 4 章

2 成分流体相の相分離—

井戸型ポテンシャルを持つ 2 成分剛体球系

4-1 序 論

水と芳香族炭化水素、二酸化炭素と飽和炭化水素等、かなり身近な物質の 2 成分混合液体が、高温・高圧下で、気相—気相平衡という、興味ある相分離現象を示すことが実験的に見出されたのは、**van der Waals** の予言から 45 年も後のことであった。

この現象に関する初期の実験は、ヘリウムと、低分子数有機物質との 2 成分系が好んでとりあげられたが、その後、さらに単純な物質同士の 2 成分系においても同様の現象が見出され、今日では、それは、かなり普遍的な現象ではないかと考えられるようになっている¹⁾。

Schouten らが最近行った、希ガス元素 2 成分系についての実験²⁻³⁾ は、このような考え方を支持しているように思われる。

一方、**Lorentz** の規則に従う 2 成分剛体球系は、任意の割合で相互に混じり合い、相分離を起こさない。このことは、既に 1964 年に、**Lebowitz** と **Rowlinson** によって、PY 理論を基礎として、理論的に示された⁴⁾。**Smith** と **Lea**⁵⁾、**Alder**⁶⁾ および、**Rotenberg**⁷⁾ によって行われた計算機実験も、それぞれ、理論の結果を支持している。

そこで、次の問題は、相分離における引力の役割を明らかにすることである。そのような目的で、斥力と共に引力も含む、より実在的な相互作用ポテンシャルを持つ 2 成分系の性質が、理論、および、計算機シミュレーションによって、よく調べられている⁸⁻¹¹⁾。

剛体球斥力部分と井戸型引力とを持つ、いわゆる井戸型ポテンシャルの 2 成分系は、そのようなモデルのひとつである。

Rigby らは、主に、このモデルの示す臨界曲線を、**Augmented van der Waals** 理論を用いて調べ、次の 3 点を明らかにした¹²⁾。

- (1) 引力が存在しない時（剛体球斥力の場合）には本質的に重要な役割を持たなかった、コア直径 d_{AA} と d_{BB} の相違が、引力部分が存在する時には、熱力学的剰余関数の性質に重要な影響を与える。
- (2) 同種分子間ポテンシャルの井戸の深さ ϵ_{AA} と ϵ_{BB} の相違が増大するにつれて、両成分の臨界点間を結んでいる臨界線が、いわゆる 1 型、及び、2 型の気相—気相平衡の臨界曲線へと変化する。
- (3) 異種分子間のポテンシャルの井戸の深さ ϵ_{AB} が、**Berthelot** の規則で与

えられる大きさ $\sqrt{\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}}$ から減少すると、 ϵ_{AA} と ϵ_{BB} の間の相違が増大する場合と同様の傾向を示す。

これらの結果は、ポテンシャル・パラメーターの2つの比、 $\alpha = \epsilon_{AB}/\epsilon_{AA}$ と $\beta = \epsilon_{AA}/\epsilon_{BB}$ とが、このモデルの臨界曲線の特徴を決める重要なパラメーターであることを強調している。

しかし、彼らの仕事は、2つの点で不十分なものである。

第一に、モデルの熱力学的性質は、熱力学的剰余関数、および、臨界曲線のp-T平面への射影からのみ考察され、相図が決定されていない。

第二に、重要なパラメーター α と β の効果が分離されていない。

そこで、本章では、この2点の不充分さを補って、相分離における引力の役割、特に、異種分子間引力の役割を明らかにするために、次のようなA, B, 2成分からなるモデル系をとりあげ、その相図を決定する。

モデルのポテンシャル関数は、

$$\phi_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & (r \leq \sigma) \\ -\epsilon\{(1-\alpha)\delta_{ij} + \alpha\} & (\sigma < r \leq 1.5\sigma) \\ 0 & (1.5\sigma < r) \end{cases} \quad (4-1)$$

$i, j = A \text{ or } B$

で与えられる。

ここでは、パラメーターの数を減らす簡便さのために、両成分A, Bは同等($\beta = 1$)としてある。従って、引力の役割を特徴づける唯一のパラメーターは、 α であり、それは、異種分子間と同種分子間の井戸の相対的な深さを与えている。

ところで、p-T平面上での臨界曲線のふるまいは、その系の相図の特徴について、ある程度の推測を可能にするものであるが、成分の濃度xまで考慮したp-T-x空間における相図の詳細は構造を知ることなしには、モデルの分子間相互作用ポテンシャルと、相平衡、あるいは、相分離の特徴との関係を完全に理解することはできない。その意味で、相図の決定は、2成分系における相分離の研究に不可欠である。

しかしながら、与えられたモデル系の相図を統計力学の第一原理から決定するという課題は、非常に煩雑な計算を要するため、これまで、完全な形で解かれたことがない。

部分的に解かれた例に、Pailthorpe と McQuarric の仕事がある¹³⁾。彼らは、濃度xを一定とした場合について、この計算を実行し、相図の断面を決定している。彼らのとった方法は、自由エネルギーを摂動理論で計算し、2相共存条件を反復法によって数値的に解く、というものであった。

第3節において詳しく述べるように、2成分系の2相共存条件を表す方程式系の解は、 p 、 T 、 x 、及び、化学ポテンシャル μ の張る4次元空間での μ —曲面の位相幾何学的性質と、直接結びつけられている。上述の反復法による数値計算では、この関係を明らかにすることができない。しかし、それは、共存条件式をグラフ上に表現することによって、詳細に調べることができる。このグラフを用いた、共存条件式のグラフ解法は、本研究において、初めて明らかにされたものである。

本章では、以下の内容が明らかにされる。

まず、2相共存条件を与える方程式を、グラフ的に解く方法を述べる。

与えられた温度 T に対して Helmholtz の自由エネルギーを、Leonard・Henderson・Barker(LHB)の摂動理論^{14~16)}によって計算すると、その x に関する偏微分として、化学ポテンシャル μ_B と、その差 $\mu_A - \mu_B$ を、 p と x の関数として求めることができる。

この2つの量を、 p を横軸に、 x をパラメーターとしてプロットした平面上で、共存条件を満たす x を決定する。その際、モデルの対称性から、 $\mu_A - \mu_B$ は $x = 1/2$ に関して対称であり、そのことが、複雑な2相共存曲線と臨界曲線の構造を調べる上で理解を助ける。

こうして、いくつかの温度 T に対して決定された相図の等温断面を連ねることによって、 p - T - x 空間での相図が得られる。

$\alpha > 1$ であれば、系は、A、B両成分分子の化合物ABを形成する傾向を持つであろう。しかし、ここでは、相分離を起こすモデルとして考察するために、 $\alpha < 1$ とし、特に、 $\alpha = 0.8$ 、および、 0.6 の2通りの場合を調べる。

$\alpha = 0.8$ では、正の共沸混合点（アゼオトロープ）が現れ、気相—液相平衡の臨界線（G-L 臨界線）と、液相—液相平衡の臨界線（L-L 臨界線）とは完全に分離している。

$\alpha = 0.6$ では、ヘテロ・アゼオトロープが現れ、2種の臨界線はなめらかに連続して、いわゆる、第2型の気相—気相平衡の臨界線の型を示す。

このように、ひとつのパラメーター α が、相平衡と臨界線の多様性をよく説明するのである。

更に、このモデルに特異的な、3液相の共存、即ち、濃度の異なる3つの液相が共存する現象が見出された。

次節では、Helmholtz 自由エネルギーとその数値微分の評価方法を述べる。

第3節では、2相共存条件式を解くグラフ解法、および、相図の決定方法を述べる。

第4節では、得られた相図 p - x 図と p - T - x 図を示し、臨界線のふるまいを検討する。

最後の節では、本章のまとめを記す。

4-2 自由エネルギーの評価

2成分系の相図を決定するためには、2相間の平衡、あるいは共存の条件を記述する方程式系を、完全に解くことが必要になる。

2成分系における2相共存の条件は、圧力 p と、化学ポテンシャル μ_A (又は μ_B) が、それぞれ、両相で一致することである。この条件を、**Helmholtz** の自由エネルギー F を用いて書けば、次のとおりである¹⁷⁾。

$$\begin{cases} F_x^I = F_x^{II} & (4-2a) \\ (F + PV - xF_x)^I = (F + PV - xF_x)^{II} & (4-2b) \\ p^I = p^{II} & (4-2c) \end{cases}$$

ここで、 V は系の全体積を表し、添字 I, II は、共存する2相を区別している。成分 A の濃度 $x_A (= x)$ に関する偏微分は、 V 、及び、 T が一定、という条件でとる。

F は、**Leonard-Henderson-Barker** の摂動理論 (**LHB** 理論) を適用して計算するが、その際、基準系には2成分剛体球系 (このモデルでは、対称性により1成分剛体球系に帰着) をとり、その自由エネルギー F_0 は、**Mansoori-Carnahan-Staring-Leland** の式¹⁸⁾ を用いて計算する。ここでとり扱うモデルは、両成分分子が同等であり、 F_0 もまた、1成分剛体球系の式 **Carnahan-Staring** の式¹⁹⁾ に帰着するのであるが、対称性を持たない一般的な2成分系に対しても適用されるように、2成分系の形式を採用する。

この **LHB** 理論は、これまでも、幾人かの研究者によって、単純な2成分系に適用され、計算機シミュレーションの結果と、詳しく比較し、検討されている²⁰⁾。それらによると、この理論は、圧力がゼロの領域における2成分系の熱力学的性質を、かなり良い精度で説明する。

また、**Pailthorpe** と **McQuarrie**²¹⁾ は、高压領域における気相-気相平衡の実験結果を、この理論による計算と比較して、高压領域においても **LHB** 理論が、**Lee-Levesque** の摂動理論²²⁾ と共に、充分有効であることを示す結果を得ている。

これらのことから、気相、および、液相の広い領域にわたって相図を決定しようとする現在の目的には、**LHB** 理論を用いることは最も適切な方法であると考えられる。

F_0 、および、 F を具体的に書くと、次のとおりである。

$$\begin{aligned}
F_0/NkT &= \ln\rho - 1 + x\ln x + (1-x)\ln(1-x) \\
&\quad - \frac{3}{2}(1+y) + 2y(1-\xi)^{-1} \\
&\quad + \frac{3}{2}\left(1-\frac{1}{3}y\right)(1-\xi)^{-2} + (y-1)\ln(1-\xi)
\end{aligned}
\tag{4-3}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
y &= \frac{1}{\xi^2} \left\{ (\xi_A^2 x)^{\frac{1}{3}} + \xi_B^2 (1-x)^{\frac{1}{3}} \right\}^3, \\
\xi &= \xi_A + \xi_B, \\
\xi_A &= \frac{\pi}{6}\rho x, \quad \xi_B = \frac{\pi}{6}\rho(1-x)
\end{aligned}$$

であり、

$$\begin{aligned}
F/NkT &= F_0/NkT + \frac{2\pi\rho}{kT} \sum_{i,j} x_i x_j \int_{\sigma}^{\infty} g_{ij}^0(r) \phi_{ij}(r) r^2 dr \\
&\quad i,j = A \text{ or } B
\end{aligned}
\tag{4-4}$$

である。

基準系の動径分布関数 $g_{ij}^0(r)$ には Grundke-Henderson の動径分布関数²³⁾を用いる。これは、剛体球 2 成分系に Percus-Yevick (PY) 方程式の解²⁴⁾を、Verlet-Weiss の方法²⁵⁾を適用して改良したものである。

ここでは、2 次以上の摂動項を無視しているが、それらの高次項は、3 体以上の分布関数を含んでおり、それを評価するためには、新たな近似を導入しなければならない。ここでは、そのような複雑さによって物理的明晰さを失うことを避け、1 次の摂動理論で計算を進める。そうすることによって、モデルの熱力学的性質の、 T 、 ρ 、および、 x に対する依存性と相図の特徴は十分正確に説明されると考えてよい。

$g_{ij}^0(r)$ を含む積分は、メッシュ幅 $\Delta r = 0.02\sigma$ で、Simpson 公式を用いて評価した。 F に含まれる数値的不確定の幅は、0.01 以下である。

F からの一階偏微分によって定義される化学ポテンシャル $\mu_B = F_x$ 、および、圧力 p は、対称差分公式を用いて、

$$F_x(x_k, \rho, T) = \frac{F(x_{k+1}, \rho, T) - F(x_{k-1}, \rho, T)}{2\Delta x} \quad (4-5a)$$

$$PV/NkT = \frac{F(x, \rho_{k+1}, T) - F(x, \rho_{k-1}, T)}{2\Delta\rho/\rho} \quad (4-5b)$$

によって計算する。

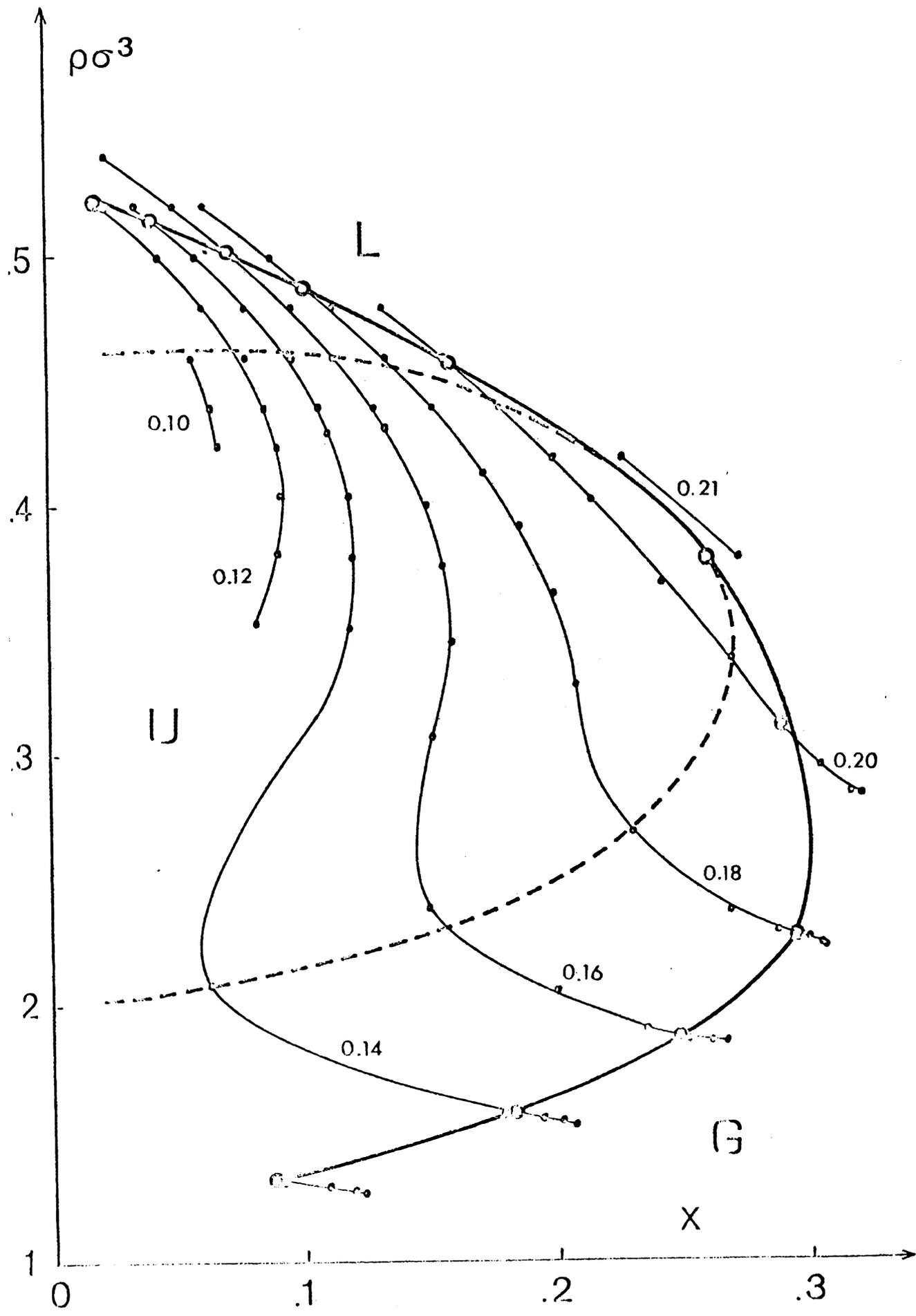
x 、および、 j のメッシュ幅を、 $\Delta x = \Delta\rho\sigma^3 = 0.02$ にとり、これら进行评估すると、その数値的不確定の幅は、0.01 以下あった。

4-3 共存条件式の数値解析

2相の共存条件式 (4-2a) ~ (4-2c) を解く場合、我々は、共存すべき両相が、ともに流体相 (気相、又は、液相) であることを前提にしている。この両相は、与えられた T , p のもとで、一つの状態方程式

$$p = p(\rho, x, T) \quad (4-6)$$

に従い、それは、同じ T , p に対する、等温、等圧 $\rho-x$ 関係式を決定する。そのような状態方程式の、一つの典型的な実例を、 $\tilde{T} = kT/\varepsilon = 1.20$ の場合について、図 24 に示そう。等温、等圧 $\rho-x$ 関係式が、いくつかの圧力 $\tilde{P} = p\sigma^3/\varepsilon$ に対して描いてある。黒点は計算値、それを内捜した細い実線は、等温・等圧線である。小円は、後述する手順に従って決定された、各圧力のもとの 2 相共存点、それらを結んだ太い実線は、この温度での共存線である。破線は、この温度での、気相領域 G 、液相領域 L 、および、不安定領域を分ける境界線である。 G 、および、 L は、共存線の外側領域でのみ安定な相として存在しうる。共存線と破線によって挟まれた領域は、気相、および、液相の準安定領域である。さらに、破線の内側領域は、不安定領域 U である。



以下、2相共存線を決定する方法を詳しく述べよう。

先ず、与えられた T に対して、

$$\Phi(\rho, x, T) \equiv F_x(\rho, x, T) = \mu_A - \mu_B \quad (4-7)$$

$$\Psi(\rho, X, T) \equiv F(\rho, x, T) + pV(\rho, x, T) - xF_x(\rho, x, T) = \mu_B \quad (4-8)$$

を、液体相が実現すると考える ρ の全範囲で、 $0 \leq x \leq 1/2$ の x について計算する。モデルの対称性から、 $1/2 < x \leq 1$ は省くことができる。

計算は、 $\Delta x = \Delta \rho^{\sigma^3} = 0.02$ をメッシュ幅にとった x - ρ 平面の格子点で実行する。

ところで、 p 、 x 、 ρ 、および、 T は、状態方程式で結ばれているのであるから、 (ρ, x, T) から (p, x, T) へ、あるいは、 (ρ, x, T) から (ρ, p, T) への変換は1対1変換であり、 $\Phi(\rho, x, T)$ から $\Phi(p, x, T)$ へ、あるいは $\Phi(\rho, p, T)$ へ、 $\Psi(\rho, x, T)$ から $\Psi(p, x, T)$ へ、あるいは、 $\Psi(\rho, p, T)$ への対応は、1対1対応である。但し、ここでは、記号 Φ 、および、 Ψ をそれぞれ区別せずに兼用した。

この Φ 、および Ψ は、それぞれ、 p - x - Φ 、および、 p - x - Ψ 空間、または、 ρ - x - Φ 、および、 ρ - x - Ψ 空間に曲面を形成する。そして、その曲面の平面への射影、例えば、 p - Φ 、あるいは、 p - Ψ 平面への射影は、 x をパラメーターとして変化させる時の p - Φ 、あるいは p - Ψ 関係を表す。

この関係は、パラメーター α 、および、温度 T と共に複雑に変化するが、それは、基本的な4つの型の間相互移行として理解することができる。

このことを、物理直感に訴え易い p - Φ 関係について、以下に述べよう。

図 25a ~ d は、上記の基本型を示す概念図である。

モデルの対称性から、図はすべて $x=1/2$ に関して対称であり、 $x=1/2$ で $\Phi=0$ である。

先ず、a の構造を考察する。

p - Φ 平面は、3つの領域 π_1 、 π_2 および、 π_3 に分けられる。 π_1 、および、 π_3 では、任意の一組 (p, Φ) に対して、 x 、あるいは、 ρ の値が、1対1に対応する。低圧側の領域 π_1 は気相に、また、高圧側の領域 π_3 は液相に対応している。しかし、両者には含まれた中間領域 π_2 は、任意の一組 (p, Φ) が、 x 、あるいは ρ の3つの値に対応する3価の領域となっている。

图 25a

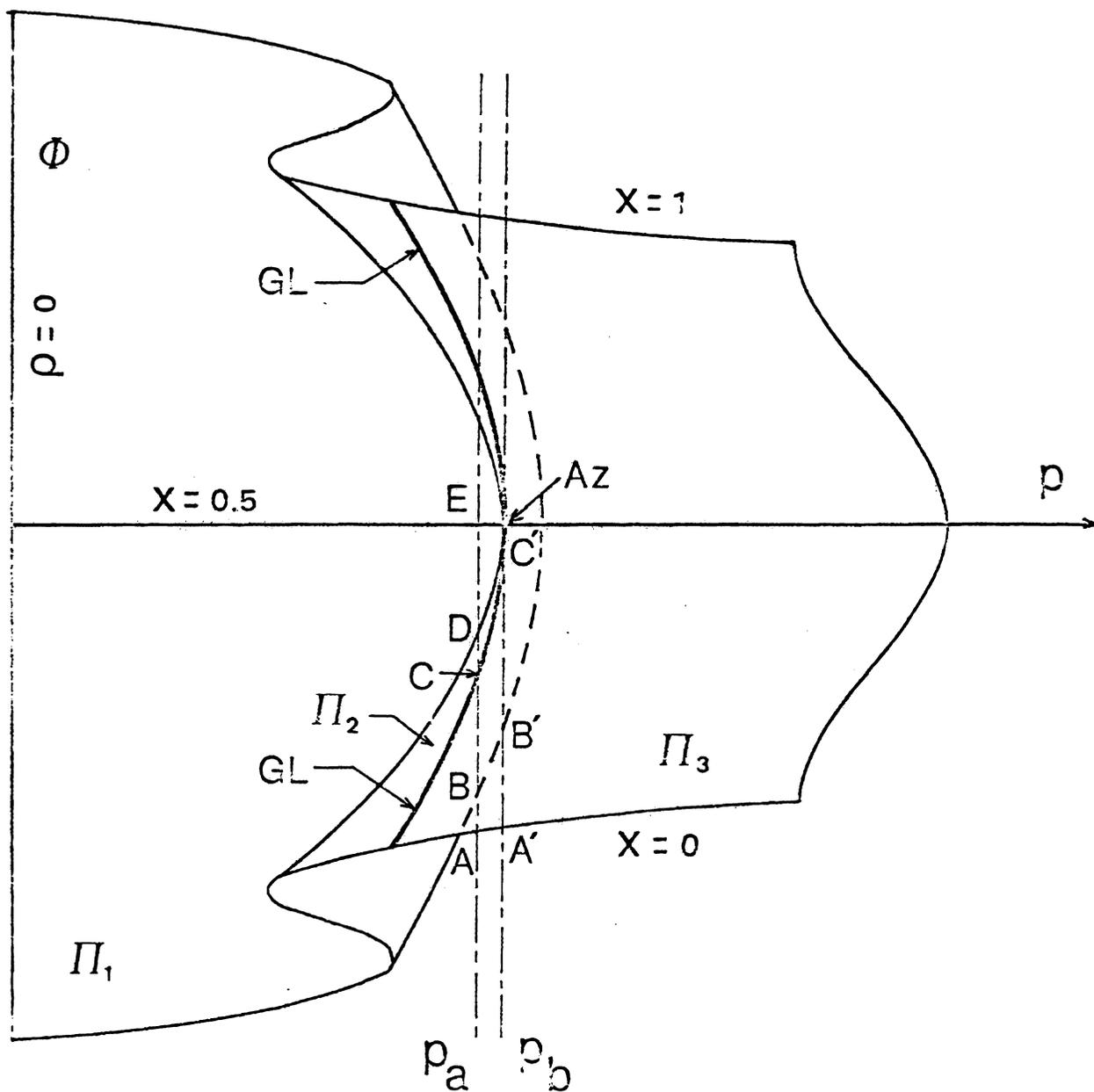


图 25b

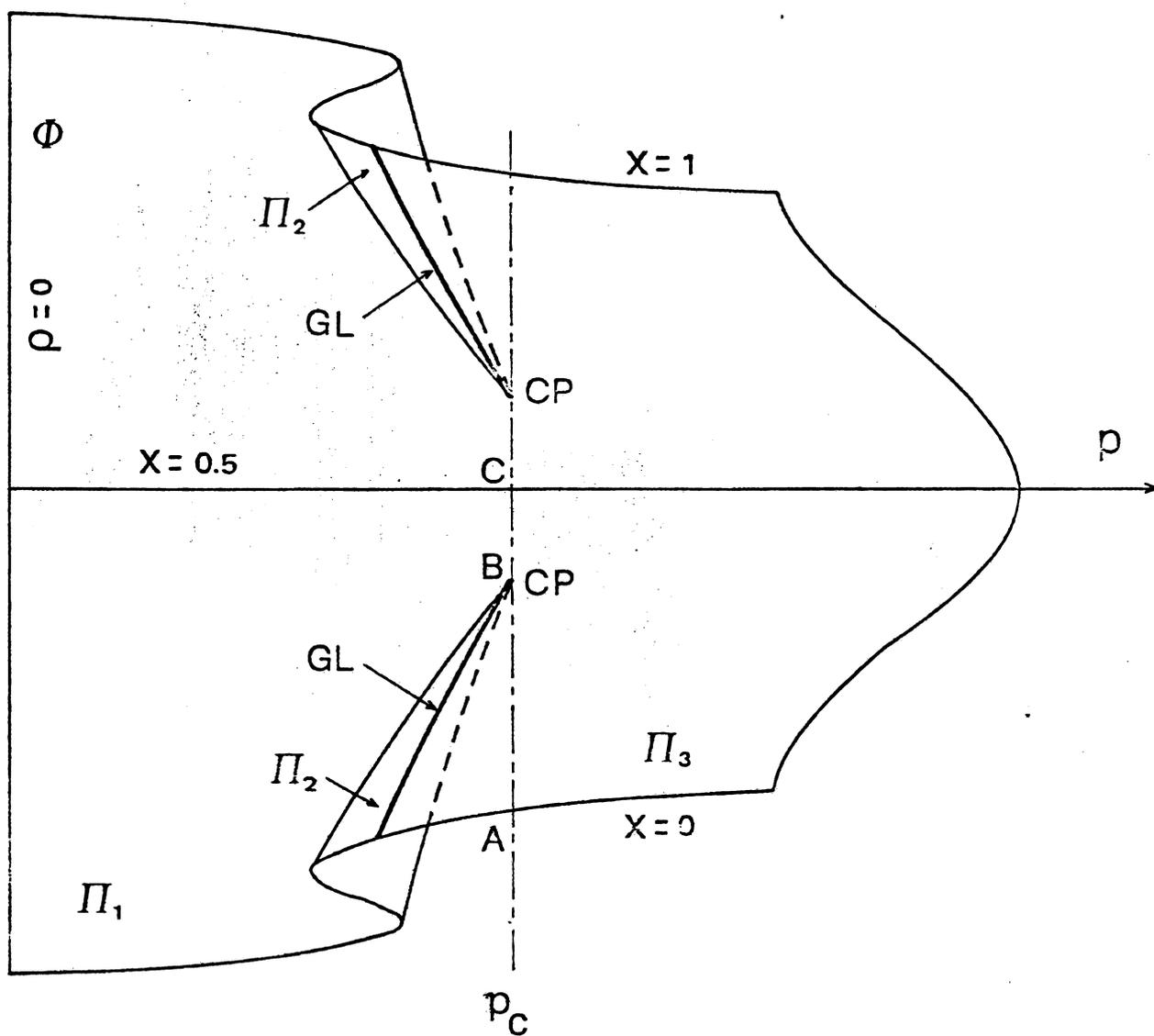


图 25c

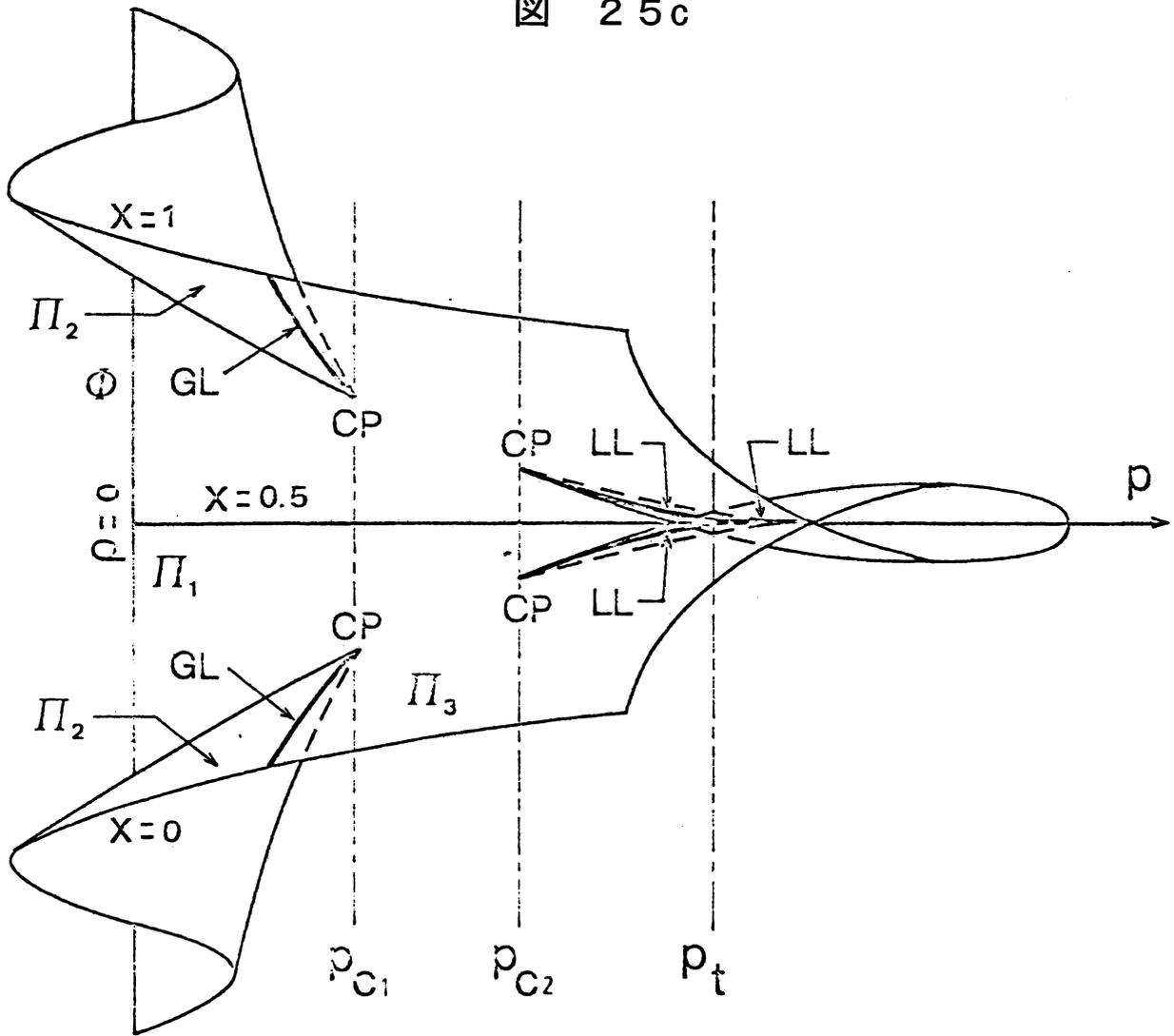
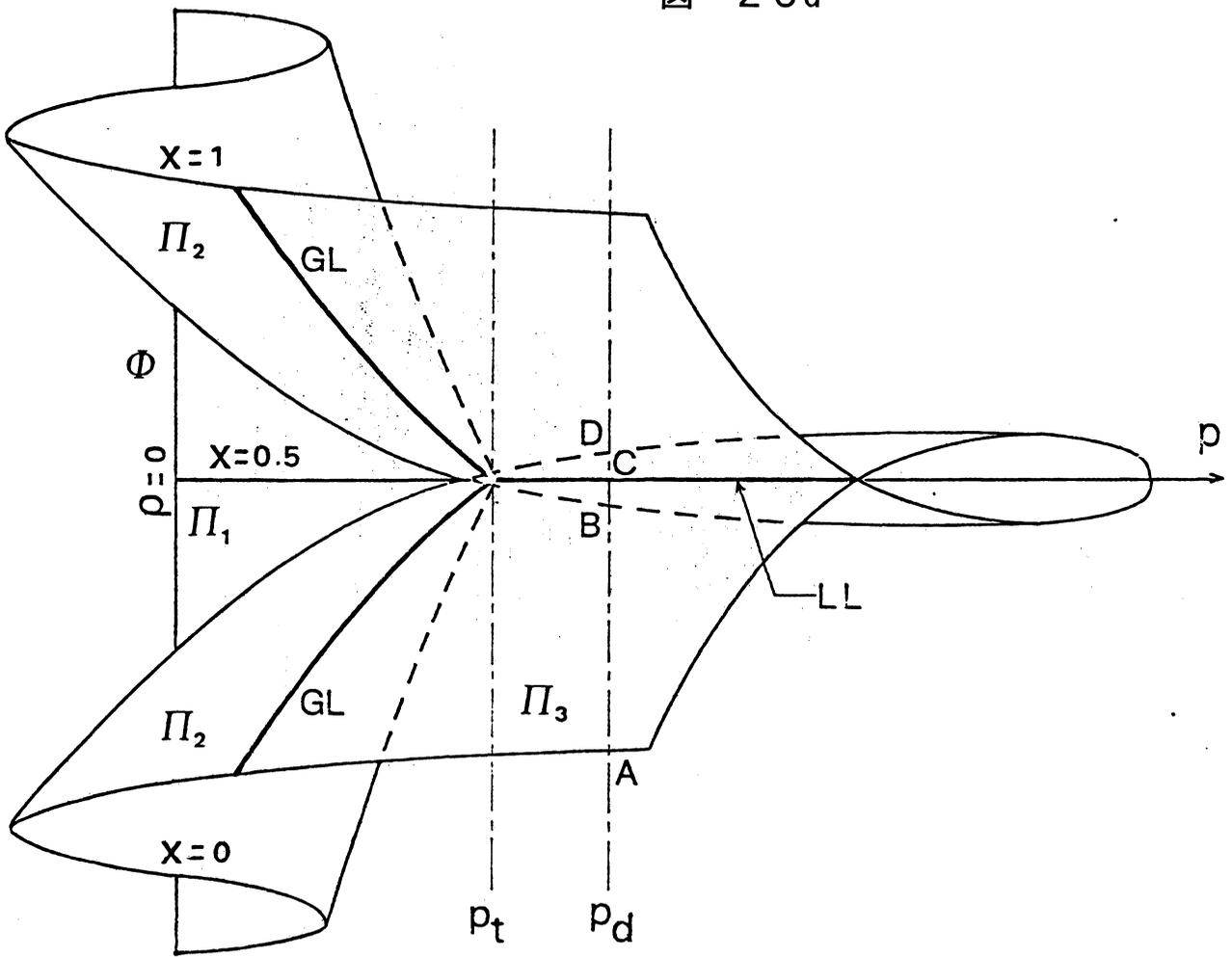


图 25d



ここで、後の議論を簡便するため、 p - Φ 平面上のパラメーターとして x のみ考えることとし、3 値の領域 π_2 で、一組の (p, Φ) に対応する 3 つの x の値を、 x_1, x_2, x_3 とする。一般性を失うことなく、 $x_1 > x_2 > x_3$ としておこう。

図中の太い実線 GL は、すぐ後で述べる方法で決定される。気相—液相の共存線を示すが、それは常に、領域 π_2 に現れる。この共存線の左側領域で π_1 に続く π_2 の部分は、 π_1 と共に、安定な気相に対応する領域であり、共存線の右側領域で π_3 に続く π_2 の部分は、 π_3 と共に、安定な液相に対応する領域である。

共存線 GL は、この p - Φ 関係と、 p - Ψ 関係を表す平面上で、次のようにして決められる。

まず、 p - Ψ 関係についても、 p - Φ 関係と同様に、3 つの領域 π'_1, π'_2 および、 π'_3 が区別される点に注目する。即ち、 π'_1, π'_3 にはさまれた中間領域 π'_2 に、一組の (p, Ψ) をとる時、その点に対応する x' の 3 つの値、 x'_1, x'_2 および、 x'_3 ($x'_1 > x'_2 > x'_3$ とする) が存在する。

そこで、 T, p を適切に指定して、等式、 $x_1 = x'_1$ 、および、 $x_3 = x'_3$ を満たす x の、各々の一組の対 (x_1, x_3) および、 (x'_1, x'_3) を、それぞれ、領域 π_2 および、 π'_2 に求める。もし、 T, p の指定が適切であれば、このような x の対は常に見出すことができ、その時、2 つの x の値 $x_1 (= x'_1)$ と $x_3 (= x'_3)$ とは、他ならぬ方程式系 (4-2a) ~ (4-2c) の解を与えるのである。なぜならば、与えられた共通の T, p の値に対して、 $x_1 = x'_1$ と $x_3 = x'_3$ とは等式

$$\Phi(p, x_1, T) = \Phi(p, x_3, T) \quad (4-9)$$

$$\Psi(p, x_1, T) = \Psi(p, x_3, T) \quad (4-10)$$

を満たすからである。

p を変えて同じ手続きを繰り返すことによって、共存線 GL を得る。

以上、共存線 GL を決定するために、2 相共存条件式 (4-2a) ~ (4-2c) を解くグラフ的な手続きを、図 25a の場合について述べたが、図 25b ~ d のすべての場合についても、基本的な手続きは同様である。

図 25a の場合、点 A_z は、 $x = 1/2$ でアゼオトロープが生じることを示している。臨界点と異なる所は、その点で共存する 2 相の密度に差があることである。この型の p - Φ 関係は、 $\alpha = 0.8$ 、 $\tilde{T} = 1.10$ 、および 1.20 の場合に現れたものであるが、 $x = 1/2$ でのアゼオトロープが消失して、臨界点に移行する温度まで、同様の型を示すものと考えられる。

p - Ψ 関係の一例を、図 25a に対応するケースについて、図 26 に示した。既に述べたとおり、 $x = 1/2$ に関する対称性はみられないが、位相幾何学的には

よく類似した構造を持っていることがわかる。

さて、アゼオトロップが消失する温度を超えると、 $p-\Phi$ 関係は、図 24b の型に移行する。共存 GL は二分され、それぞれの終点 CP は、気相—液相共存の臨界点を与える。この型の $p-\Phi$ 関係は、例えば、 $\tilde{T} = 1.30$ で $\alpha = 0.8, 0.6$ のどちらの場合にもみられたものである。

图 26

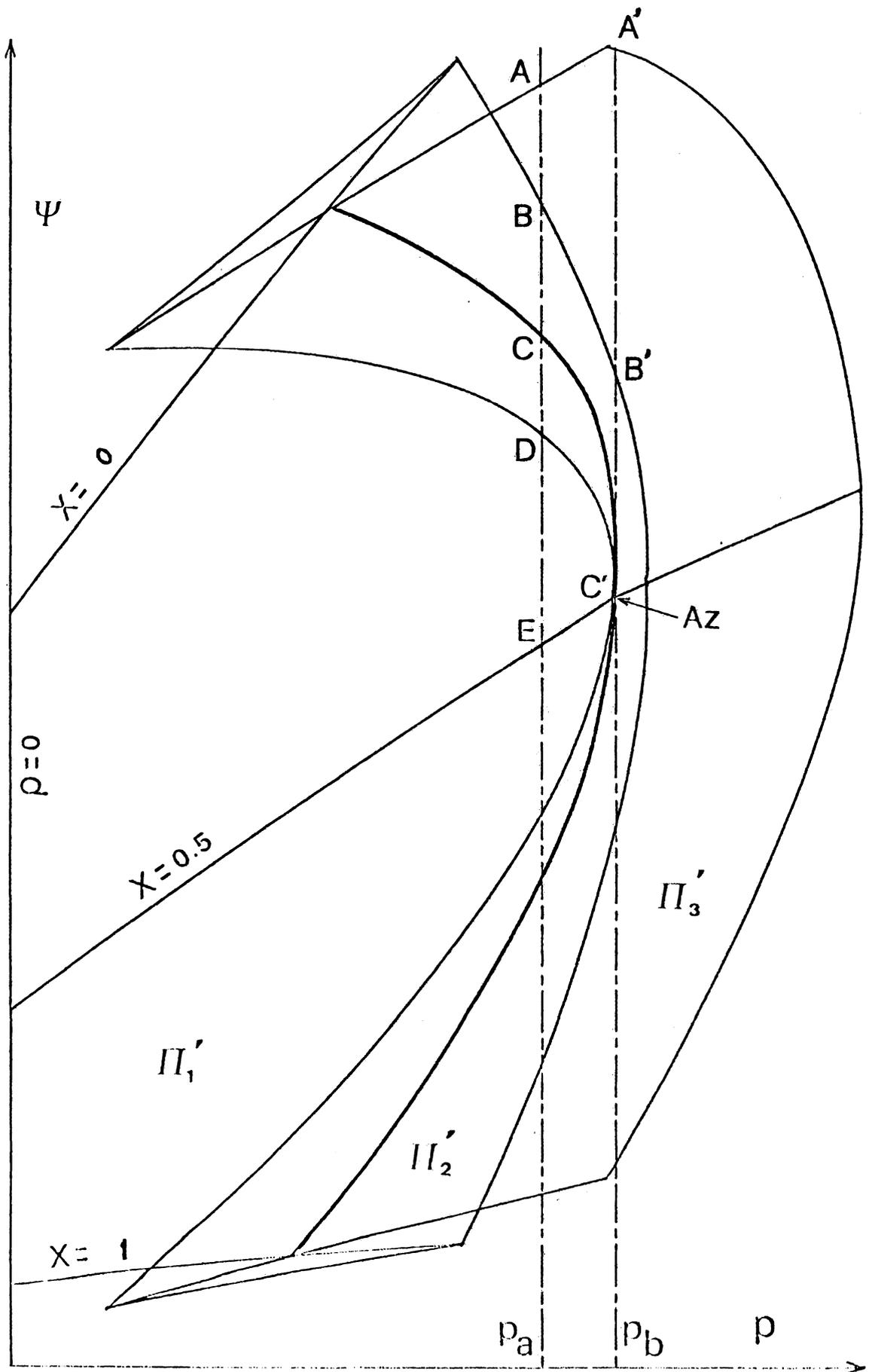


図 25c の型は、25b の型を含みつつ、高圧側に、新たな共存線 LL を実現している。この LL は、気相—液相臨界圧力 p_c よりも高圧側に生じた、流動相関での 2 相共存であり、液相—液相共存線を与える。それは、LL 上の終点 CP で、いわゆる臨界溶解温度曲線 UCST 上の一点を与える、液相—液相臨界点を持つ。この型の $p-\Phi$ 関係は、例えば、 $\alpha = 0.6$ 、および、 $\tilde{T} = 1.18$ および、1.20 の場合にみられたものである。

図 25d の型は、共存線 GL が臨界点をもたず、圧力 p_t で、気相—液相—液相の 3 重点を形成し、その高圧側では、液相—液相の共存線 LL を生じるものである。この 3 重点は、いわゆる、ヘテロ・アゼオトロップを与える。この型の $p-\Phi$ 関係は、図 25c の場合よりも低温側で、例えば、 $\alpha = 0.6$ 、 $\tilde{T} = 1.10 \sim 1.17$ でみられたものである。

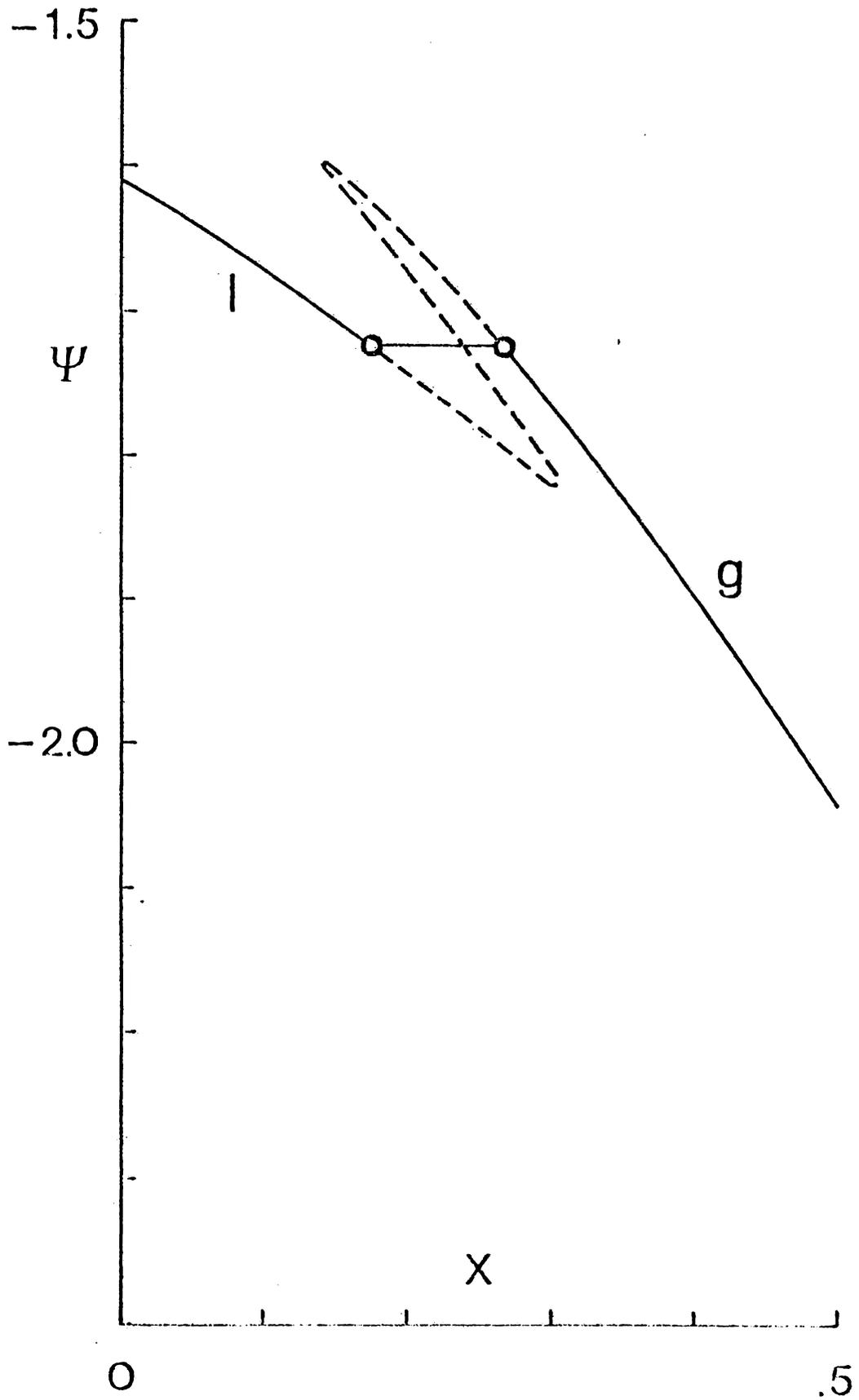
ところで、以上のような方法で求めた共存線を、 $\mu-x$ 平面でふり返ってみることは、共存条件式の解の物理的意味を理解する助けとなるであろう。

図 27a ~ d は、 p 、 T が一定の下で、化学ポテンシャル $\mu_B (= \Psi)$ の x -依存性を示したものである。この関係は、図 26 に示した $p-\Psi$ 関係から、指定された p の値に対して、 $x-\Psi$ 関係を読み取ることによって、容易に得られる。

図 27a は $\alpha = 0.8$ 、 $\tilde{T} = 1.20$ 、 $\bar{p} = p\sigma^3/\varepsilon = 0.14$ の場合にみられたものである。曲線の l、および、g の部分は、図 26 の上で、それぞれ、経路 A→B→C、および、C→D→E に対応する、安定な液相、および、気相であり、破線で表した S 字状曲線部分は、経路 C→D→C→B→C に対応する不安定相である。

気相—液相共存点 C における 2 つの x の値 x'_1 と x'_3 、および、そこでの μ_B の値は、図中の 2 つの小円と水平線の位置を決定する。即ち、 $x-\mu_B$ 面上の共存点である。

図 27a



$\alpha = 0.8$, $\tilde{T} = 1.20$ の場合, $\tilde{p} = 0.154$ の等圧線は、図 26 の点 C' を通る。この点は、図 25a について言及したように、正のアゼオトロープである。この圧力に対する $x - \mu_B$ 関係を図 27b に示した。気相の部分 g が消え、図 26 の経路 $A' \rightarrow B' \rightarrow C'$ に対応する部分 l のみがみられる。即ち、この圧力では、アゼオトロープを与える $x = 1/2$ の点でのみ、気相—液相の共存が実現する。

☒ 27b

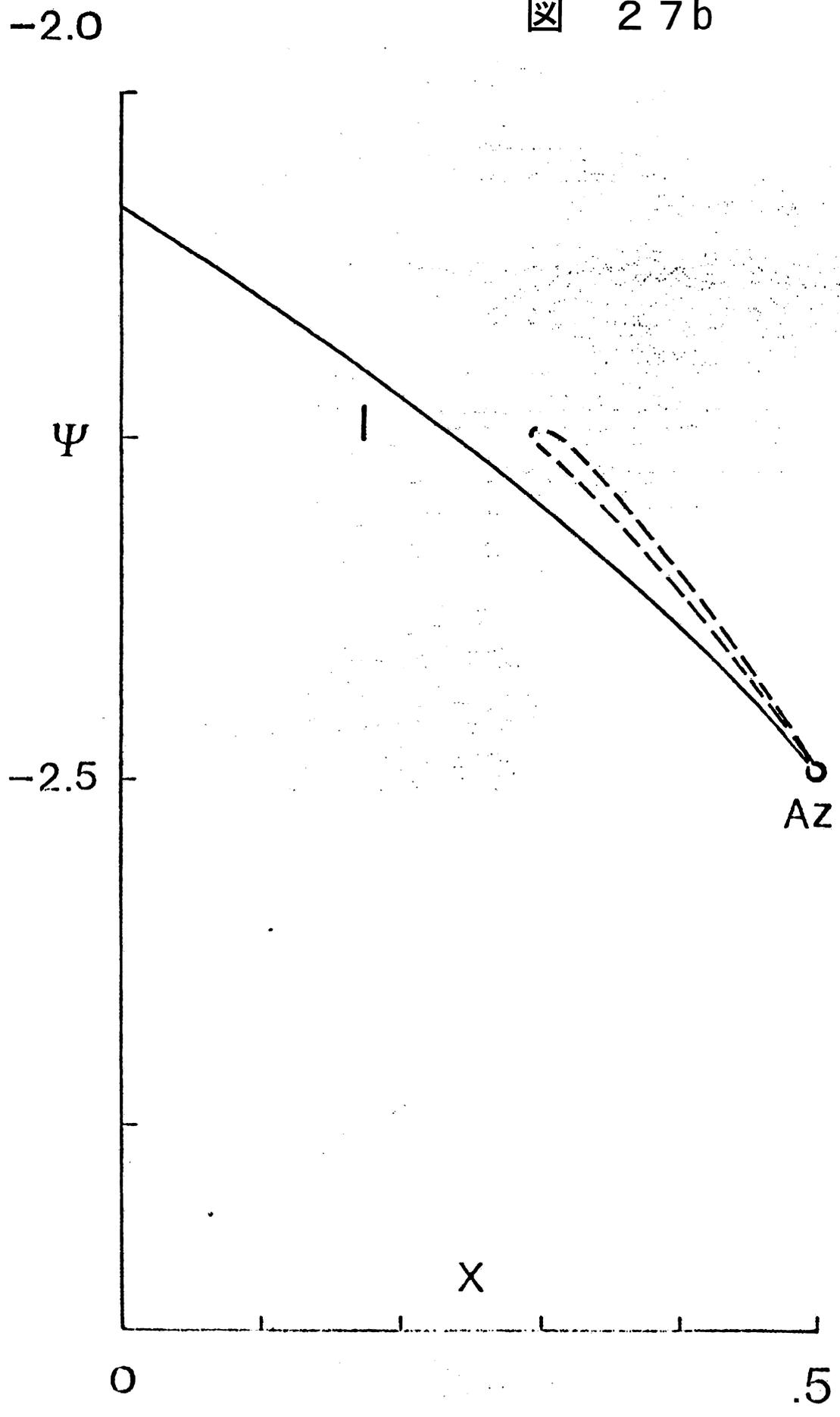
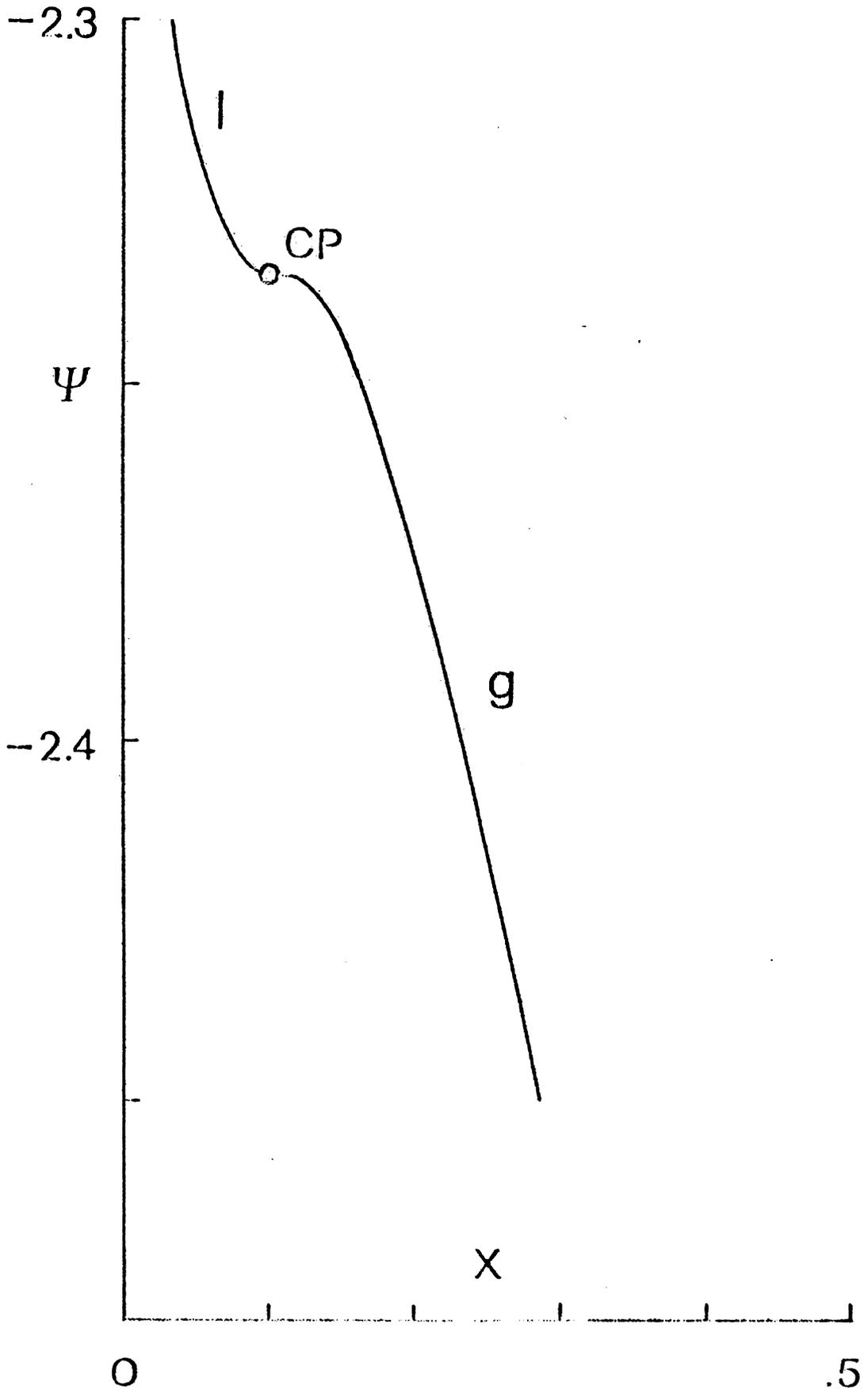


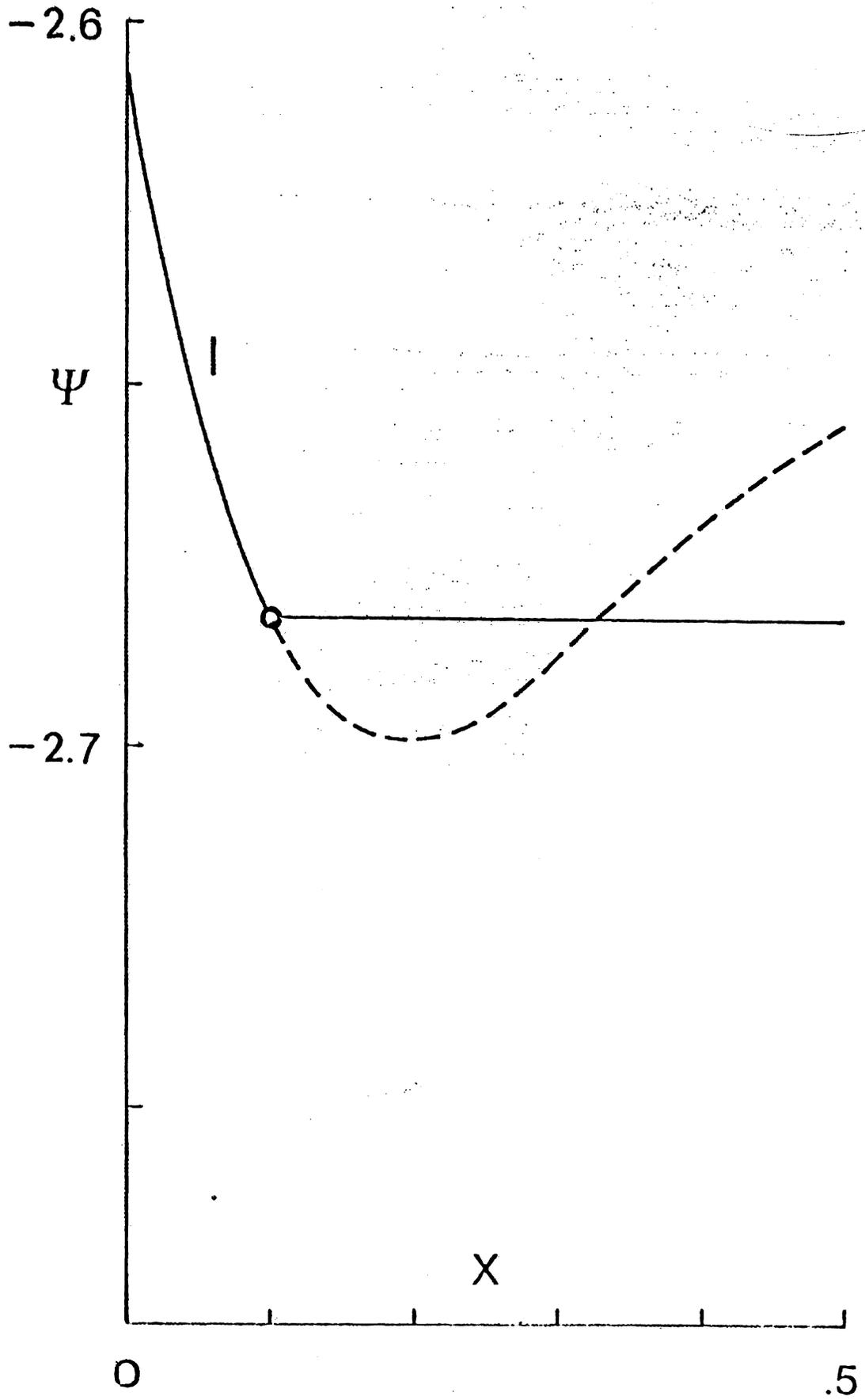
図 27c には、気相—液相臨界点を与える圧力 $\tilde{p} = 0.21$ ($\alpha = 0.6, \tilde{T} = 1.30$) での、 $x - \mu_B$ 関係を示した。曲線の **l**、および、**g** の部分は図 25b に示された $p - \Phi$ 関係の上では、経路 $A \rightarrow B \rightarrow C$ に対応し、気相と液相とは、**S** 字状カーブを形成することなく、なめらかに接続する。臨界点を与える x 値は、 $x_c = 0.11$ である。

图 27c



液相—液相共存領域では、 $x - \mu_B$ 関係は、図 27d のようになる。
曲線の液相部分 l は、 $p - \Phi$ 関係の上では、図 25d の経路 A→C に対応し、不安定相である破線部分は、経路 C→D→B→C に対応する。液相—液相の共存は、 $x = 0.10$ と $x = 0.9$ の間で起こる。

图 27d



以上のことから、 $p-\Phi$ 関係、および、 $p-\Psi$ 関係グラフ上で決定される共存線と、その一断面として、 $x-\mu_B$ 面上に投影される共存点との関係、および、共存する相相互の関係が、明瞭に理解されるであろう。

4-4 相図、および、臨界線

(1) 相図

図 28a~i は、興味あるいくつかの温度で得られた相図、 $p-x$ 図である。

図 a~c は、 $\alpha = 0.8$ 、図 d~i は $\alpha = 0.6$ の場合であり、いずれも低温側から高温側へと配列してある。

$\alpha = 0.8$ の場合、液相—液相共存領域は、この図に示された圧力と温度の範囲内では現れず、気相—液相共存領域のみがみられる。

図 a ($\tilde{T} = 1.10$)、および、b ($\tilde{T} = 1.20$) では、正のアゼオトロープがみられ、c ($\tilde{T} = 1.30$) では、2つの気相—液相臨界点がみられる。従って、アゼオトロープは、 $\tilde{T} = 1.20$ と 1.30 の間で終わり、それより高温側では、2本の臨界線が分岐して、両成分の臨界点に終わるものと予想される。この予想は、図 29b の $\tilde{T}-x$ 図に、点線で示した。

図 28a

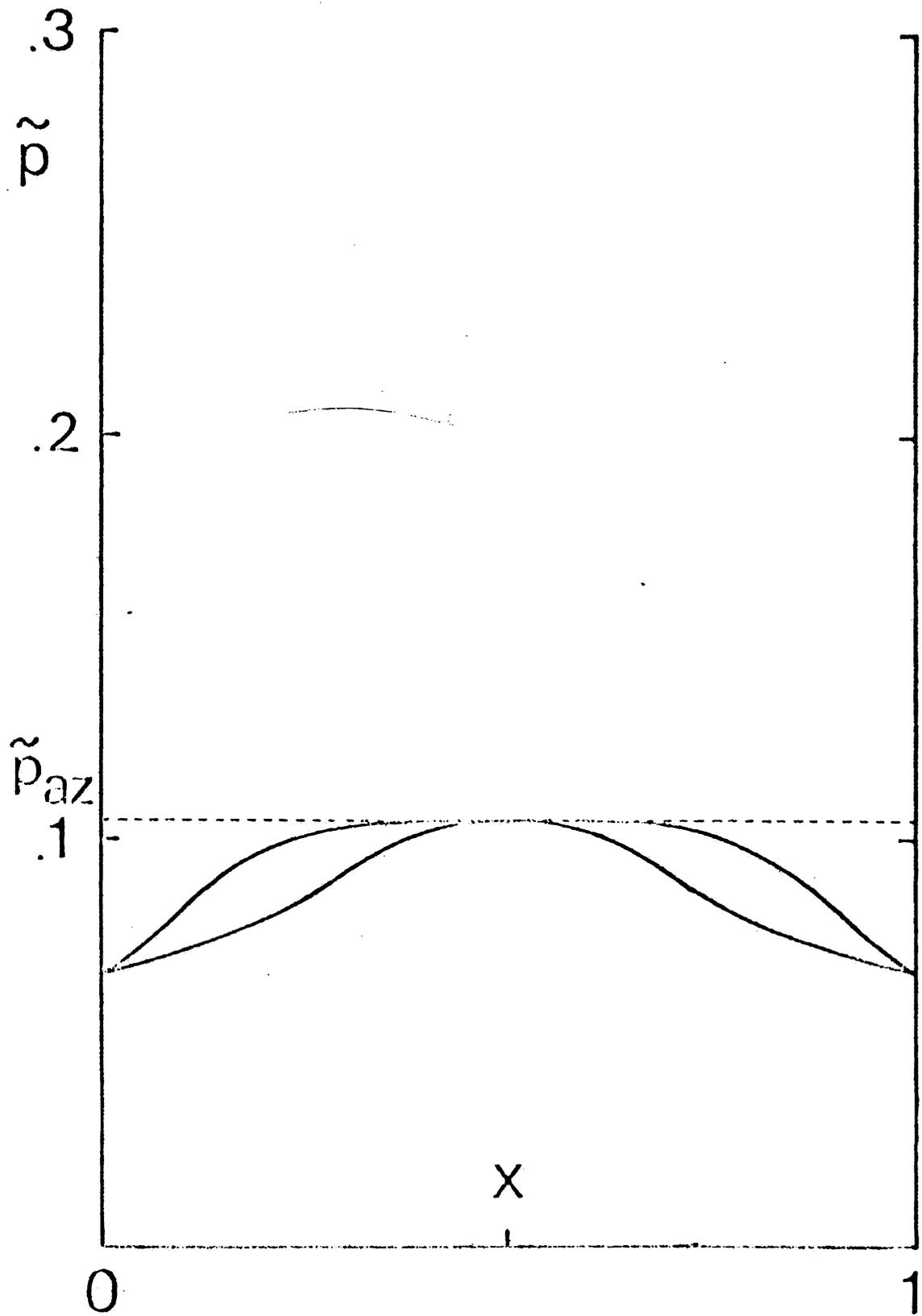


图 28b

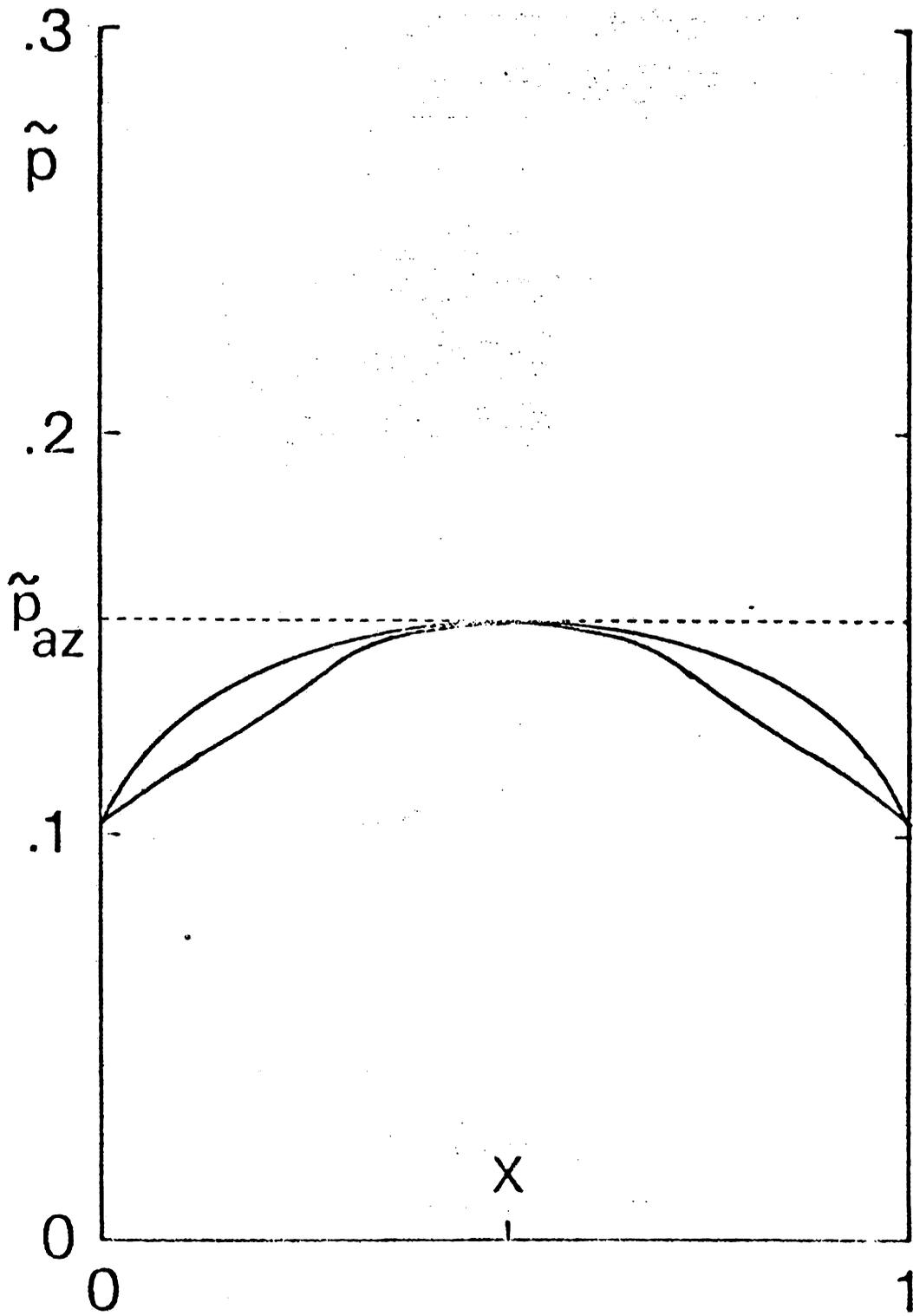
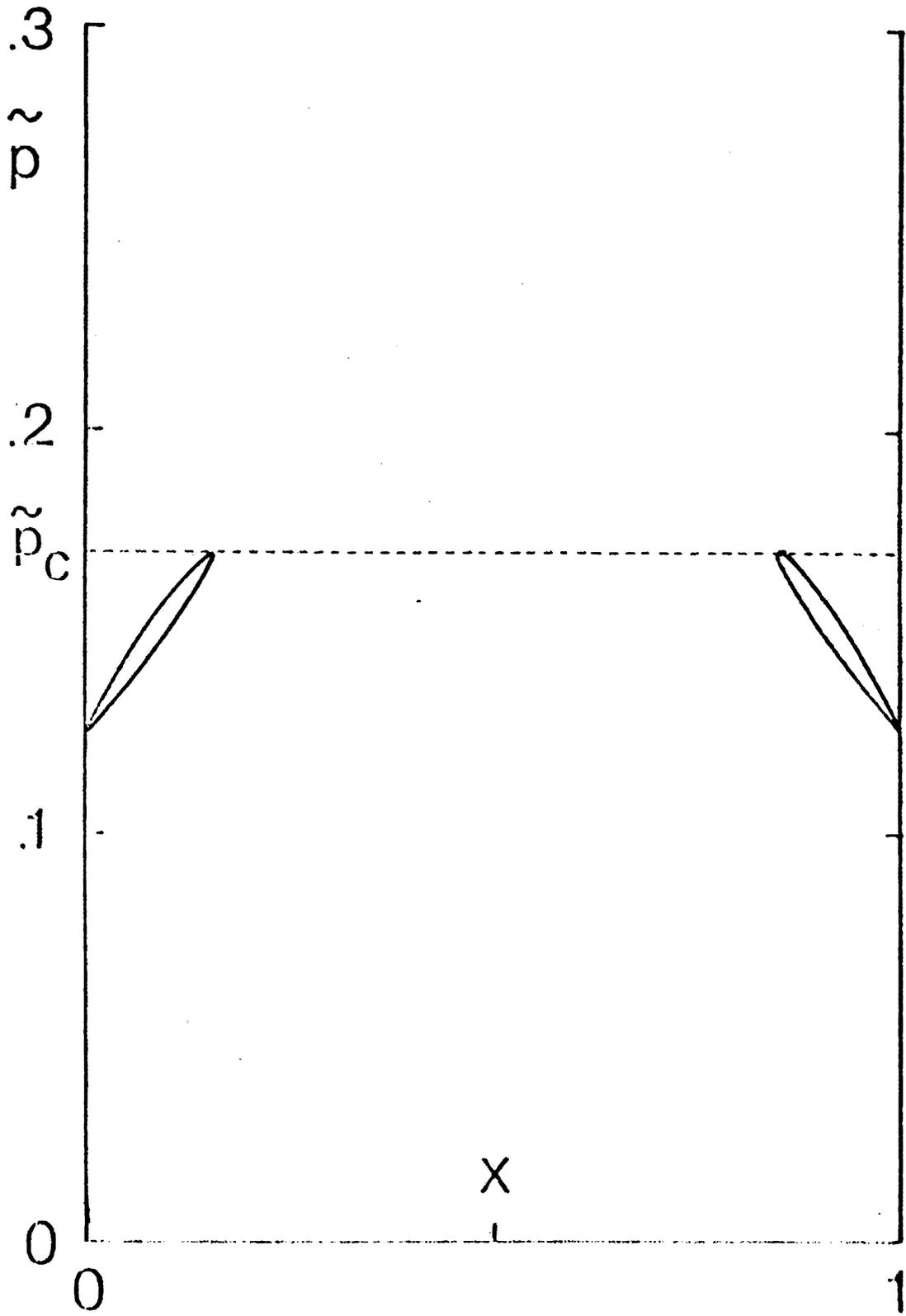


图 28c



$\alpha = 0.6$ になると、液相—液相共存領域が、高温ないしは低圧領域に拡がり、多様な形の相図が現れる。

低温側の図 $d(\tilde{T} = 1.10)$ 、 $e(\tilde{T} = 1.15)$ および、 $f(\tilde{T} = 1.17)$ では、気相—液相共存領域と液相—液相共存領域とが連続であり、両者が接する圧力 \bar{p}_t では、2つの液相と2つの気相とが、 $x = 1/2$ でヘテロ・アゼオトロープを形成しつつ共存している。この型の相図は、図 25d の型の $p-\Phi$ 関係から得られるものである。

温度がわずかに上昇して、図 $g(\tilde{T} = 1.18)$ の場合になると、気相—液相共存領域と液相—液相共存領域とは分離する。

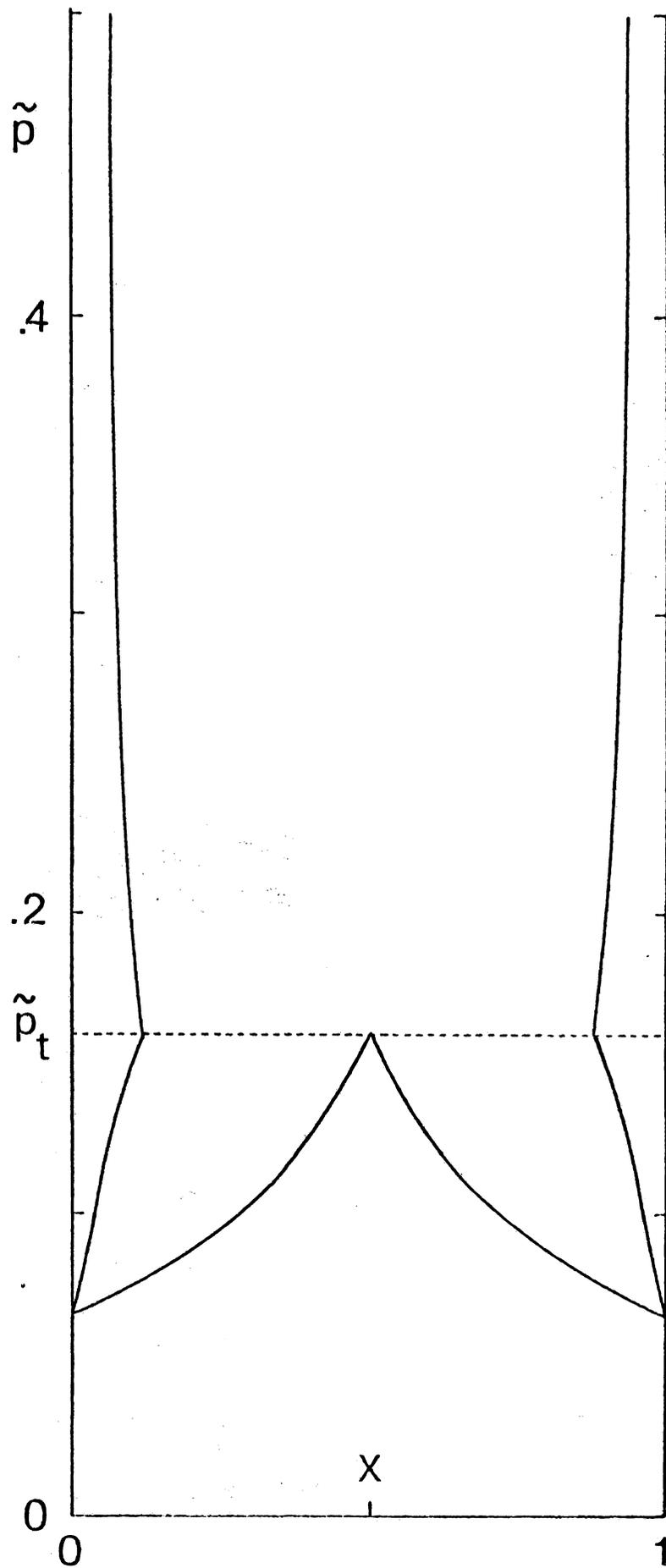
図 $h(\tilde{T} = 1.20)$ では、両者は、更に遠く離れている。

ここで興味もたれるのは、図 g 、 h 共に、液相—液相共存領域が、2つの谷を持つ構造を示すことである。三相共存点を与える圧力 \bar{p}_t で共存しているのは、異なる濃度 x 、 $x = 1/2$ 、 $1 - x$ をもつ3つの液相である。この型の相図は、図 25c に示した型の $p-\Phi$ 関係から得られたものである。

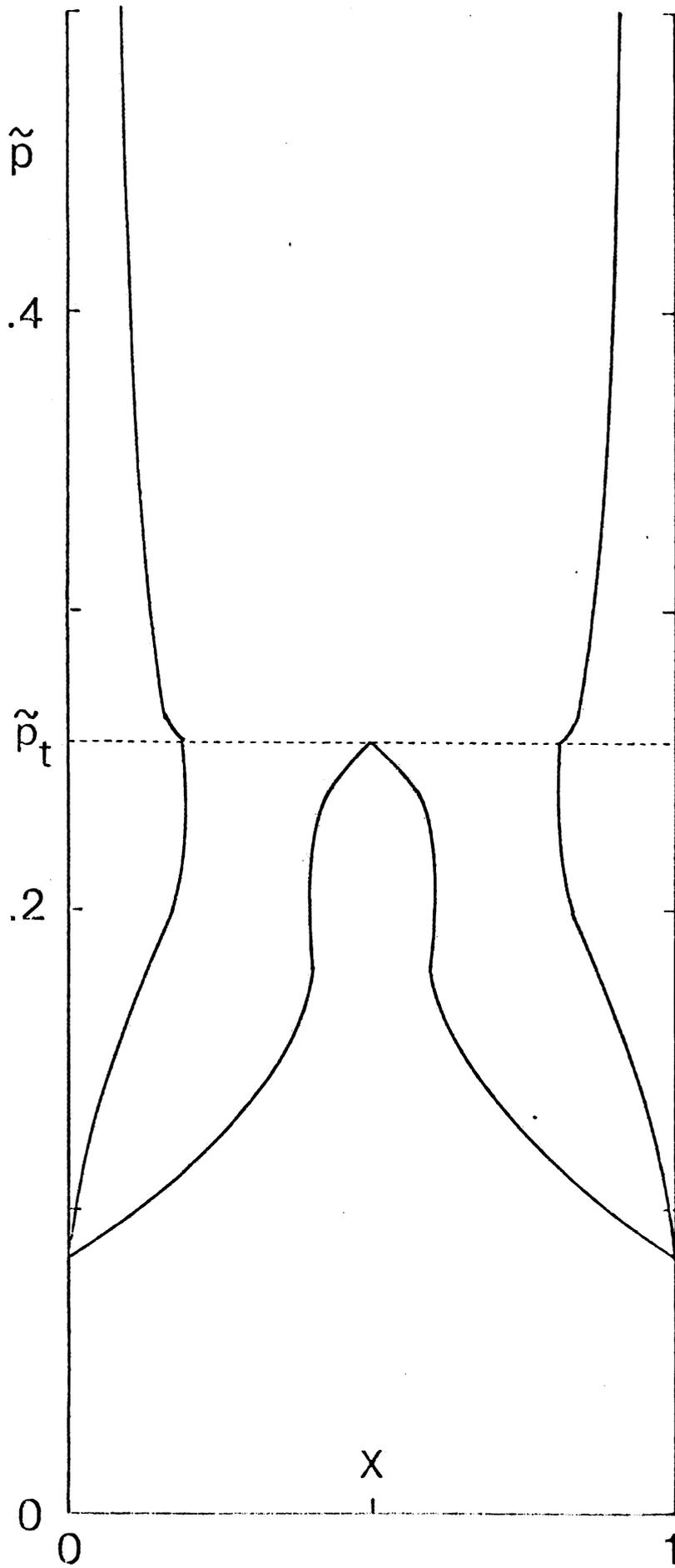
実在の2成分系で、3液相の共存現象がみられるという報告は、著者の知る限りでは無いが、物理的に互いによく似た分子種からなる2成分系において、異種分子間の引力が相対的に弱い場合、この現象が起こると予測することができるのではないだろうか。

さらに、温度が上昇すると、図 $i(\tilde{T} = 1.30)$ にみられるとおり、液相—液相共存領域は、 $x = 1/2$ に1つの谷を持つだけの型に移行する。気相—液相共存領域は、 $\alpha = 0.8$ で同じ温度の場合（図 c）に相似した形を示している。

图 28d



☒ 28e



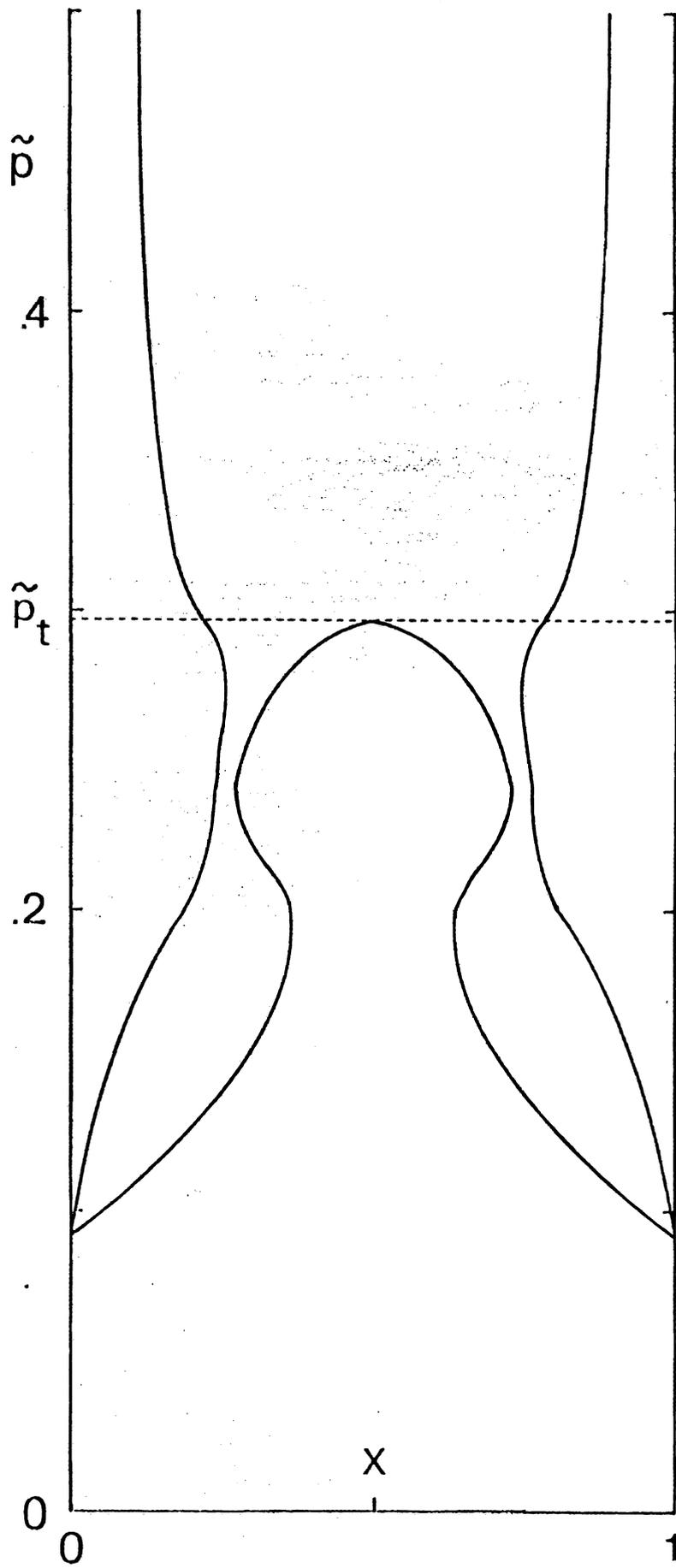


图 28 g

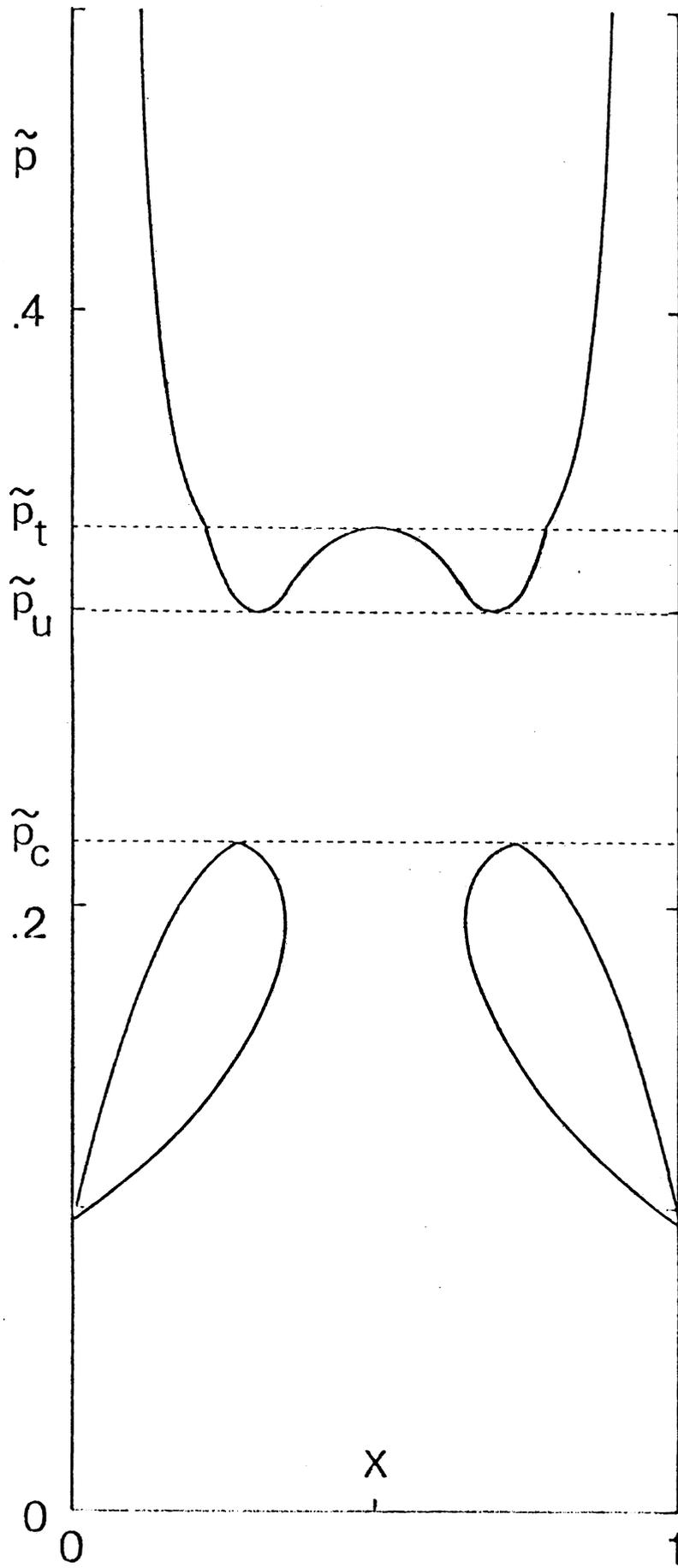


图 28h

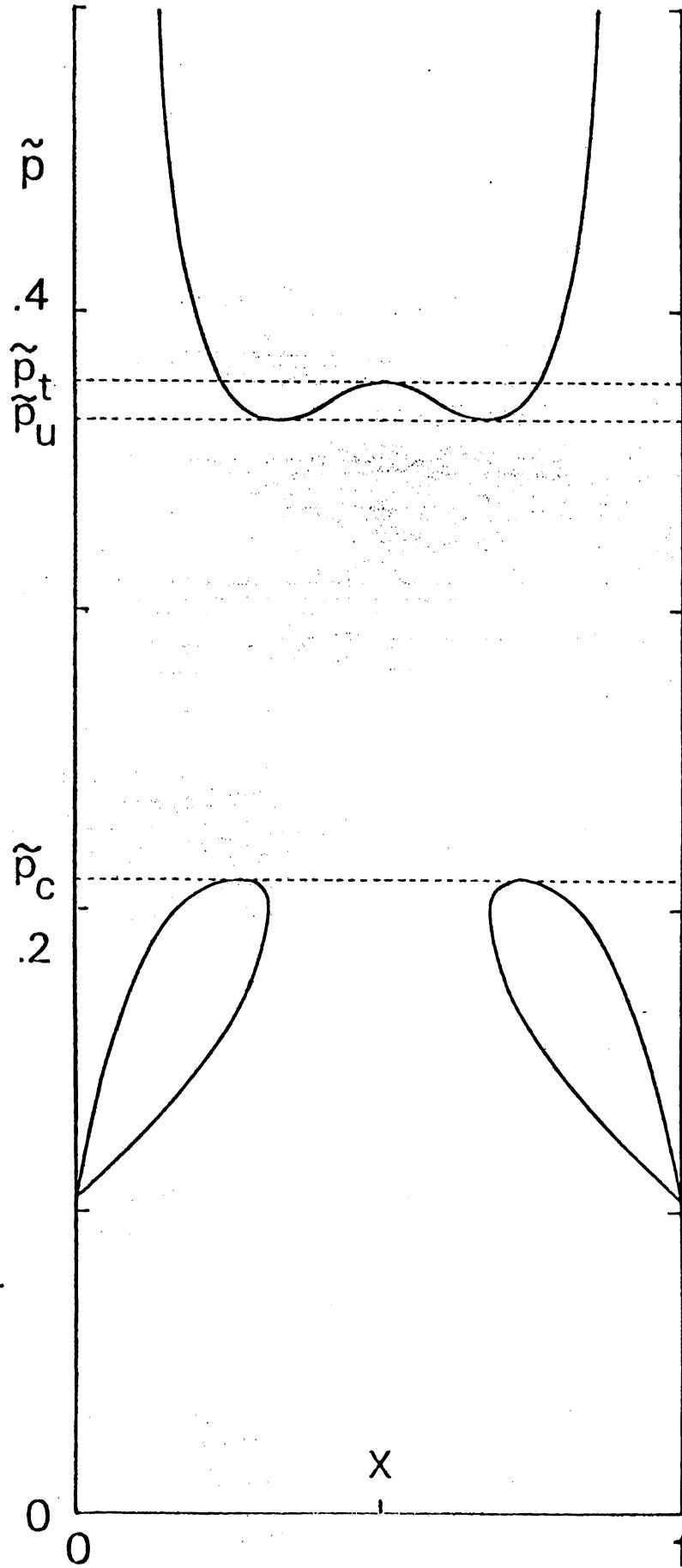
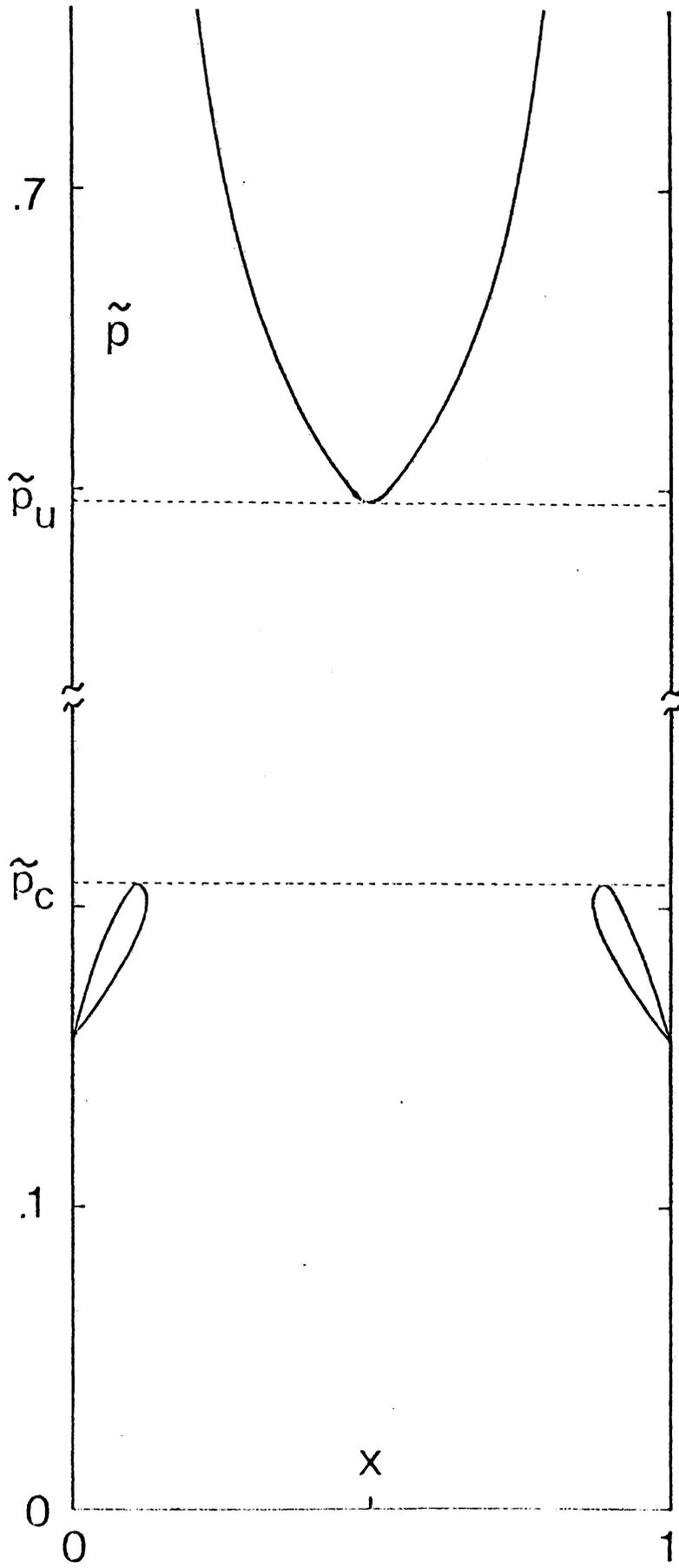


图 28i



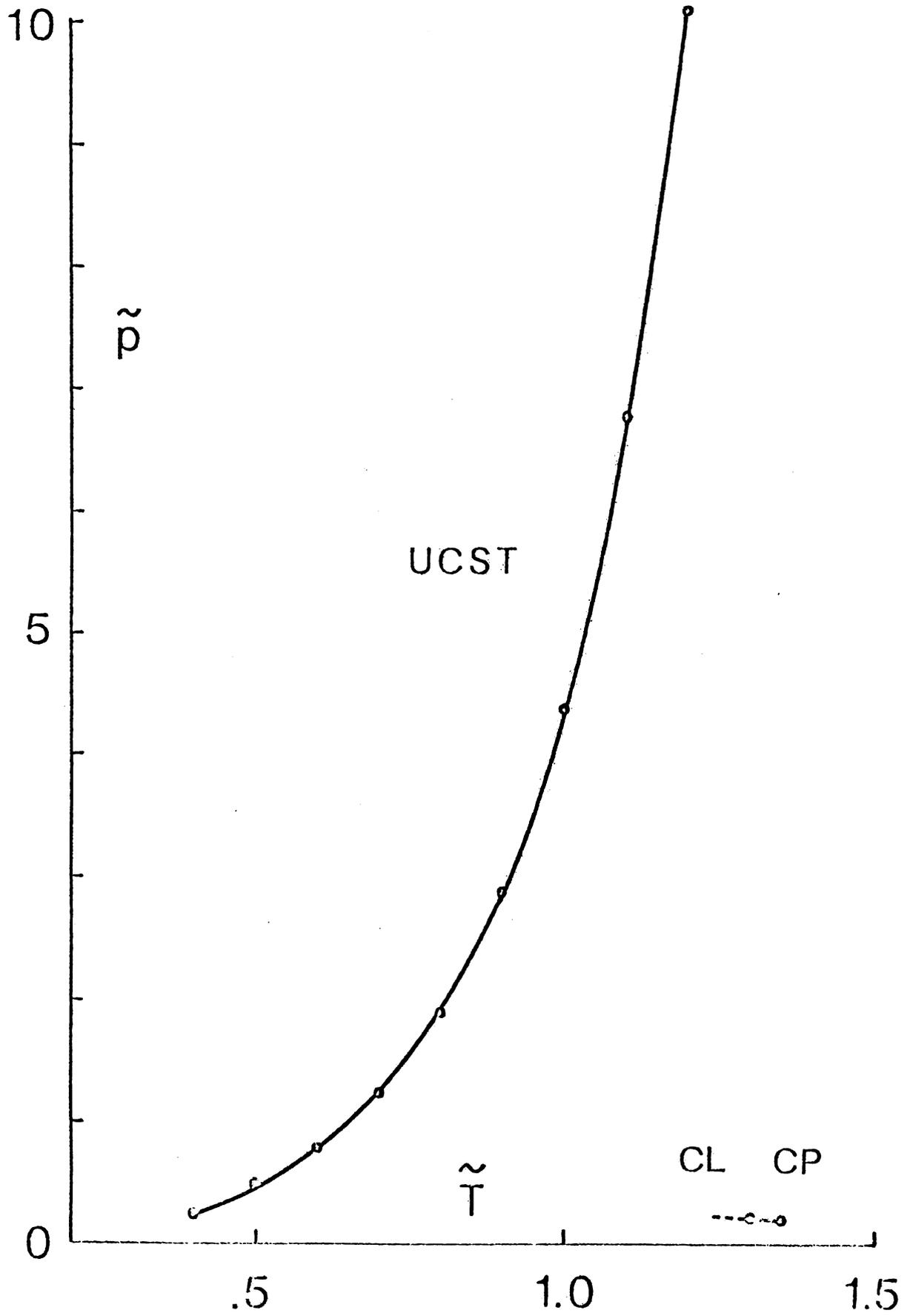
(2) 臨界線

$p-x$ 図の上で、気相—液相共存の圧力の最大値 \tilde{P}_c を与える点は、気相—液相共存の臨界点である。また、液相—液相共存の圧力の最小値 \tilde{p}_u を与える点は、液相—液相共存の臨界点である。

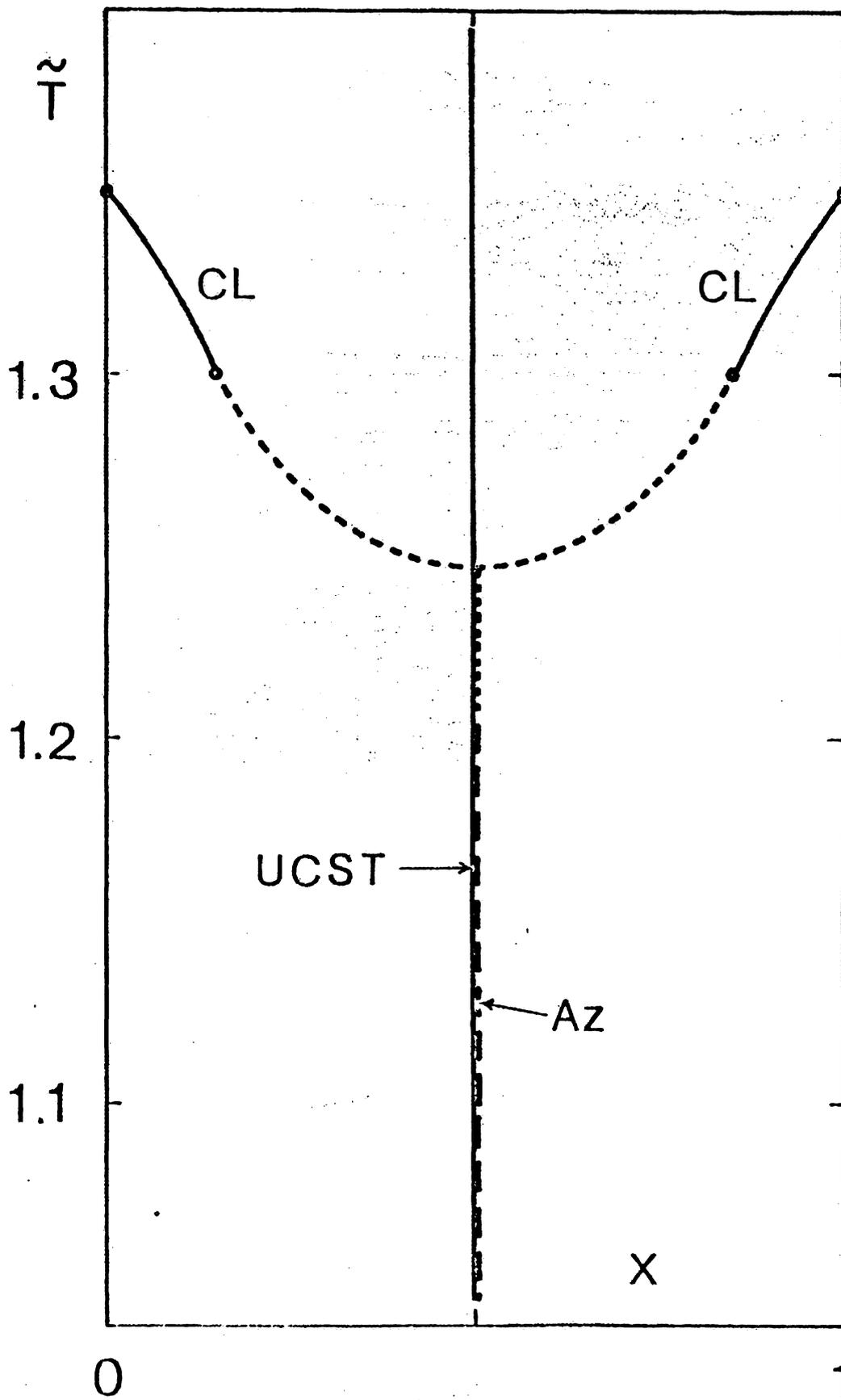
いくつかの温度で得られた臨界点を連ねると、臨界曲線を得る。この臨界線を、 $p-T$ 平面、および、 $p-x$ 平面に射影すると、図 29($\alpha = 0.8$) および、図 30($\alpha = 0.6$) のようになる。それぞれ、**a** は $p-T$ 図、**b** は $T-x$ 図である。

$\alpha = 0.8$ の場合、気相—液相臨界曲線 (CL) は、両成分の臨界点を直接結ぶものであり、液相—液相共存領域とその臨界曲線から完全に分離している。臨界温度の最小値は、図 29b から、1.25 と見積もることができる。

☒ 29a



☒ 29b



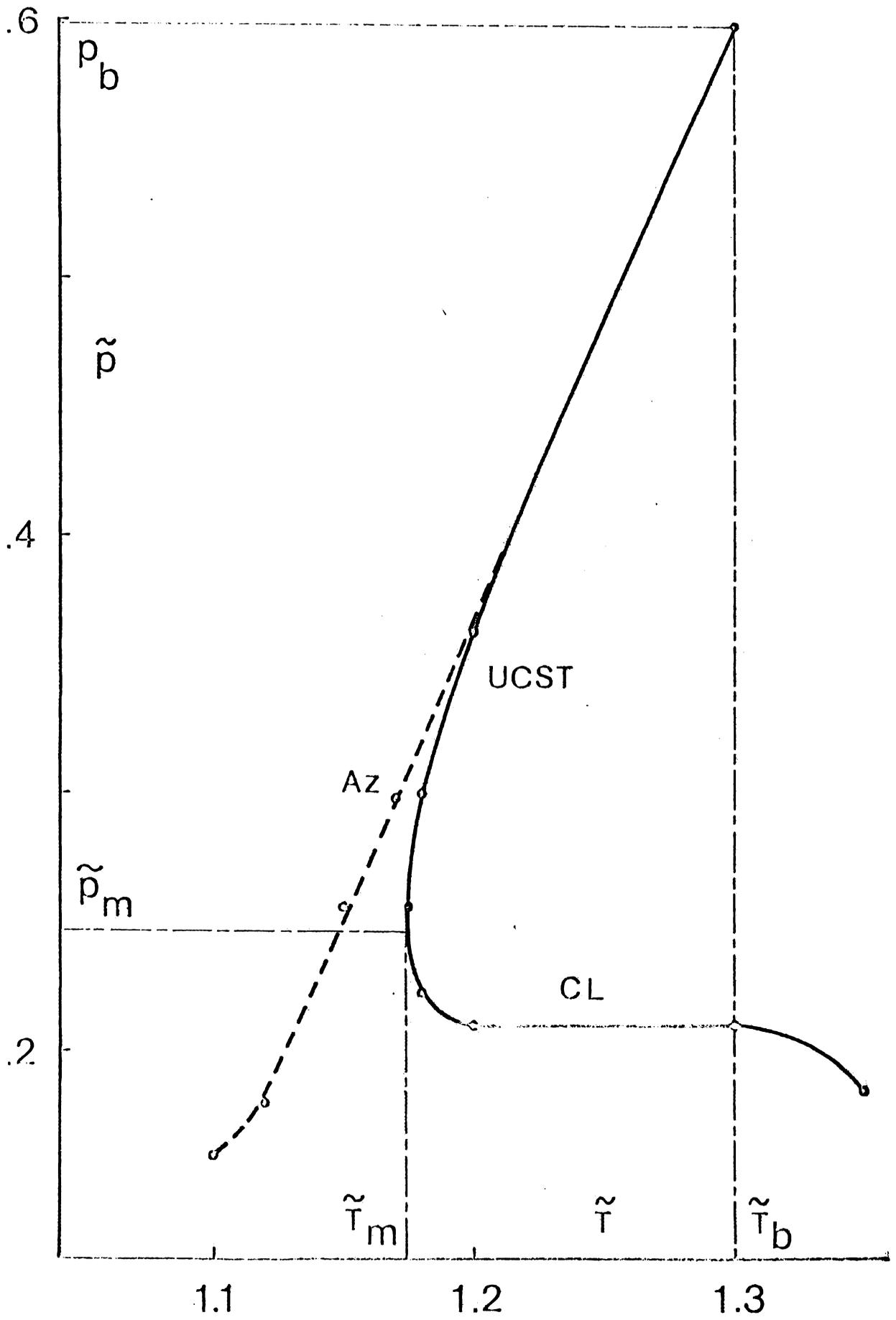
$\alpha = 0.6$ の場合、典型的な第2型の気相—気相の臨界曲線がみられる。気相—液相臨界線 (CL) と、臨界溶解温度曲線 (UCST) とは、 $(\widetilde{T}_m, \widetilde{p}_m, x_m)$ と、 $(\widetilde{T}_m, \widetilde{p}_m, 1 - x_m)$ で、それぞれなめらかに接続し、そこで \widetilde{T}_c は最小値をとる。この点は、 $(\widetilde{T}_m, \widetilde{p}_m, x_m) = (1.175, 0.25, 0.29)$ である。

図 25 d ~ f に示されている、気相—液相共存領域と液相—液相共存領域とのつながりは、この点で一点となり、この温度より高温側では切れてしまうのである。

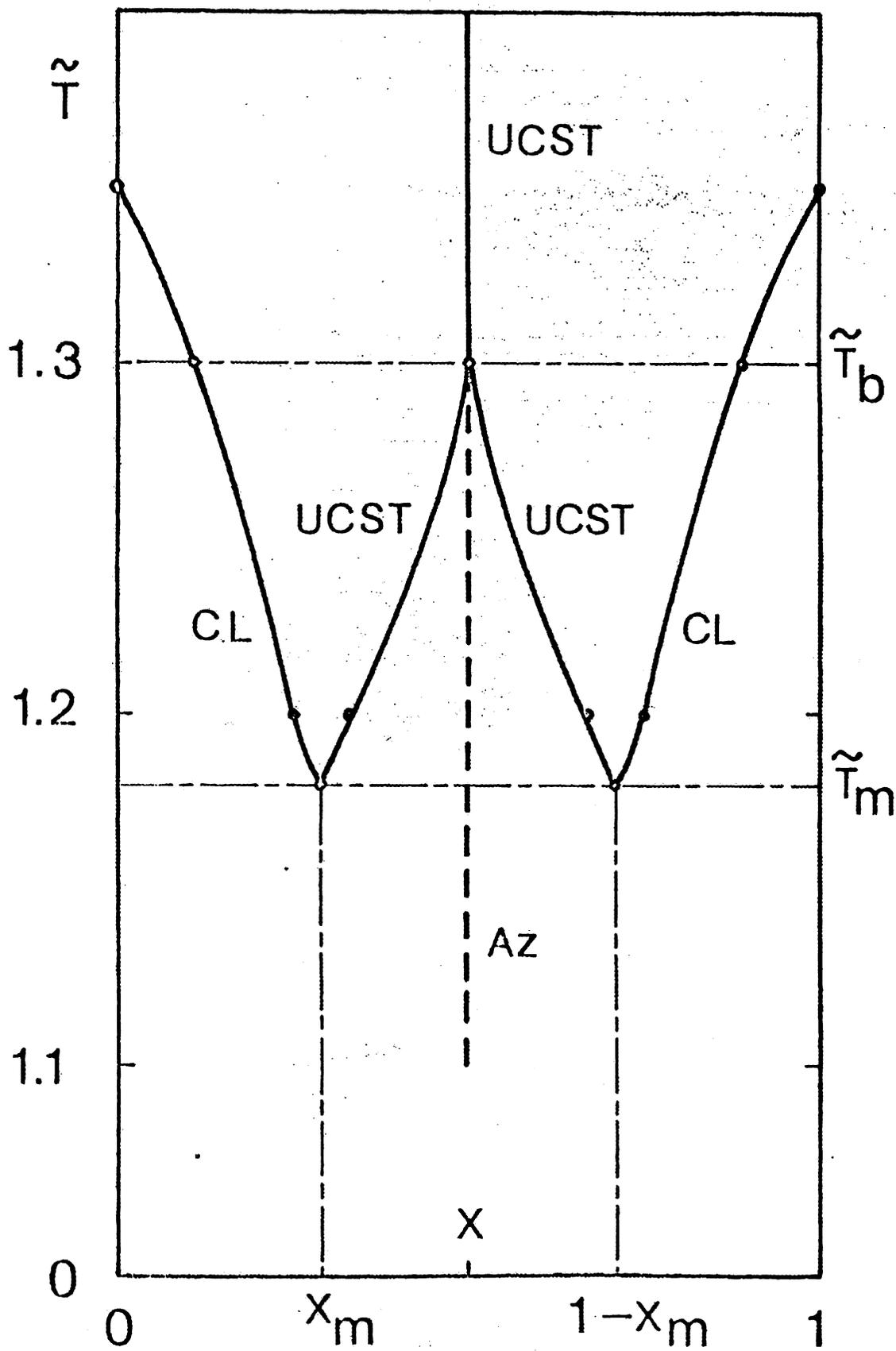
2つの臨界線の間は、図 25c でみると、分離している2つの共存線 GL と LL の臨界点 CP が、一点で出会う時に起こるのである。

両成分の臨界点から出発して、CL から UCST に移行した2本の臨界線は、 $(\widetilde{T}, \widetilde{p}, x) = (\widetilde{T}_b, \widetilde{p}_b, 1/2)$ の点で出会い、一本の臨界線となって高温側に伸びていく。 $(\widetilde{T}_b, \widetilde{p}_b) = (1.30, 0.60)$ である。

$x = 1/2$ で、これよりも低温側に存在したヘテロ・アゼオトロープは、この点で消失する。従って、3液相の共存は、 \widetilde{T}_b と \widetilde{T}_m の間でのみ見られ、 \widetilde{T}_m よりも低温側での3相共存は、2つの液相と、1つの気相との共存である。



☒ 30b



以上の $p-x$ 図、および、臨界線と、 $p-T-x$ 空間で 3 次的に描いた相図を、図 31a ($\alpha = 0.8$)、および、図 31b ($\alpha = 0.6$) に示す。上にみてきた、CL と UCST の関係が明瞭に理解されるであろう。

$x = 0$ 、および $x = 1$ に対応する成分の臨界点は、標準的な手続きに従って決定し、 $(\tilde{T}_c, \tilde{p}_c)_{\text{pure}} = 1.35, 0.185$ を得ている。

計算された共存点の \tilde{p} , \tilde{T} , x の値は、すべて表 10 にまとめて示した。また、臨界点に関する結果は、表 11 にまとめて示した。

☒ 3 1 a

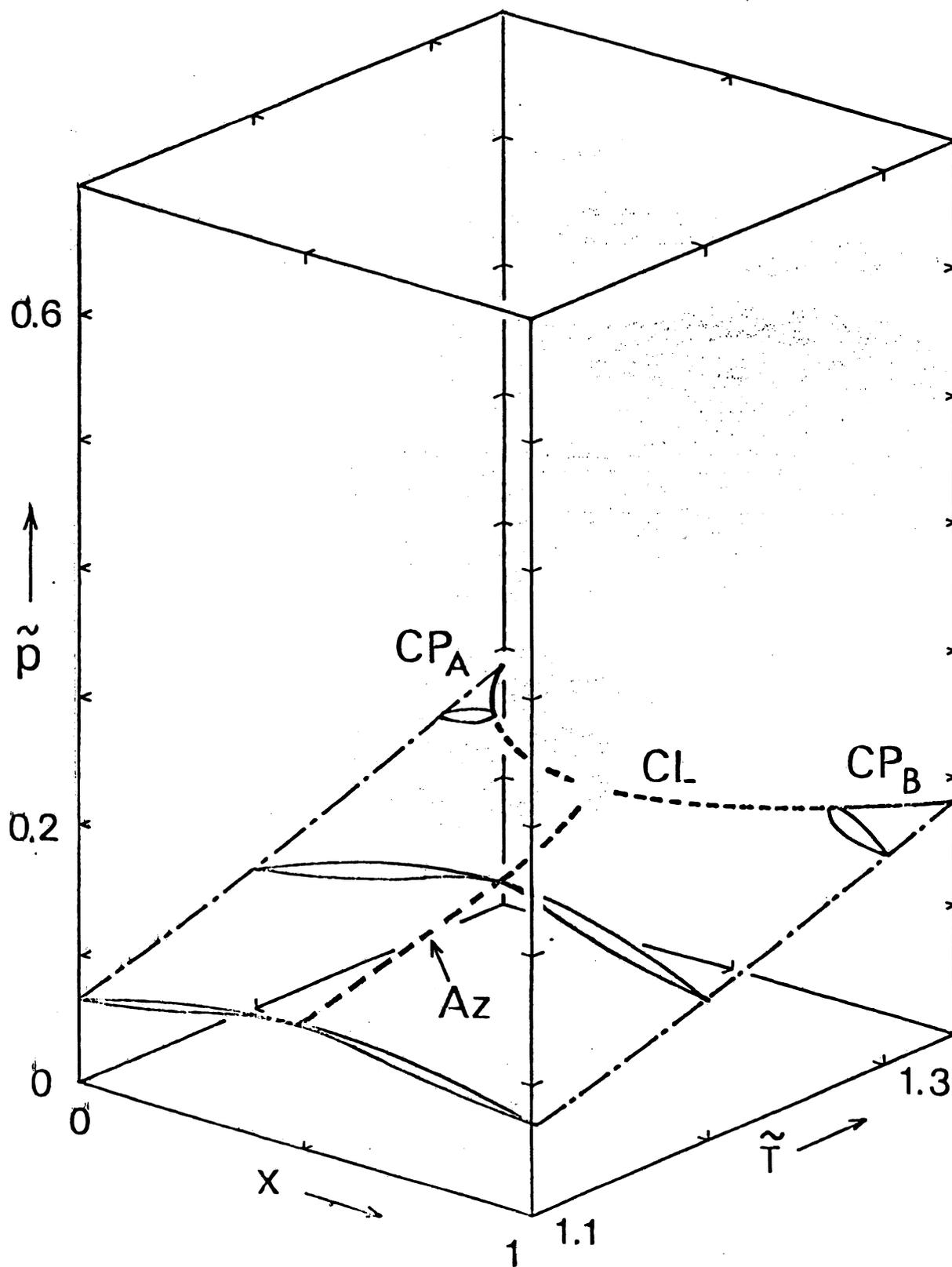


图 31b

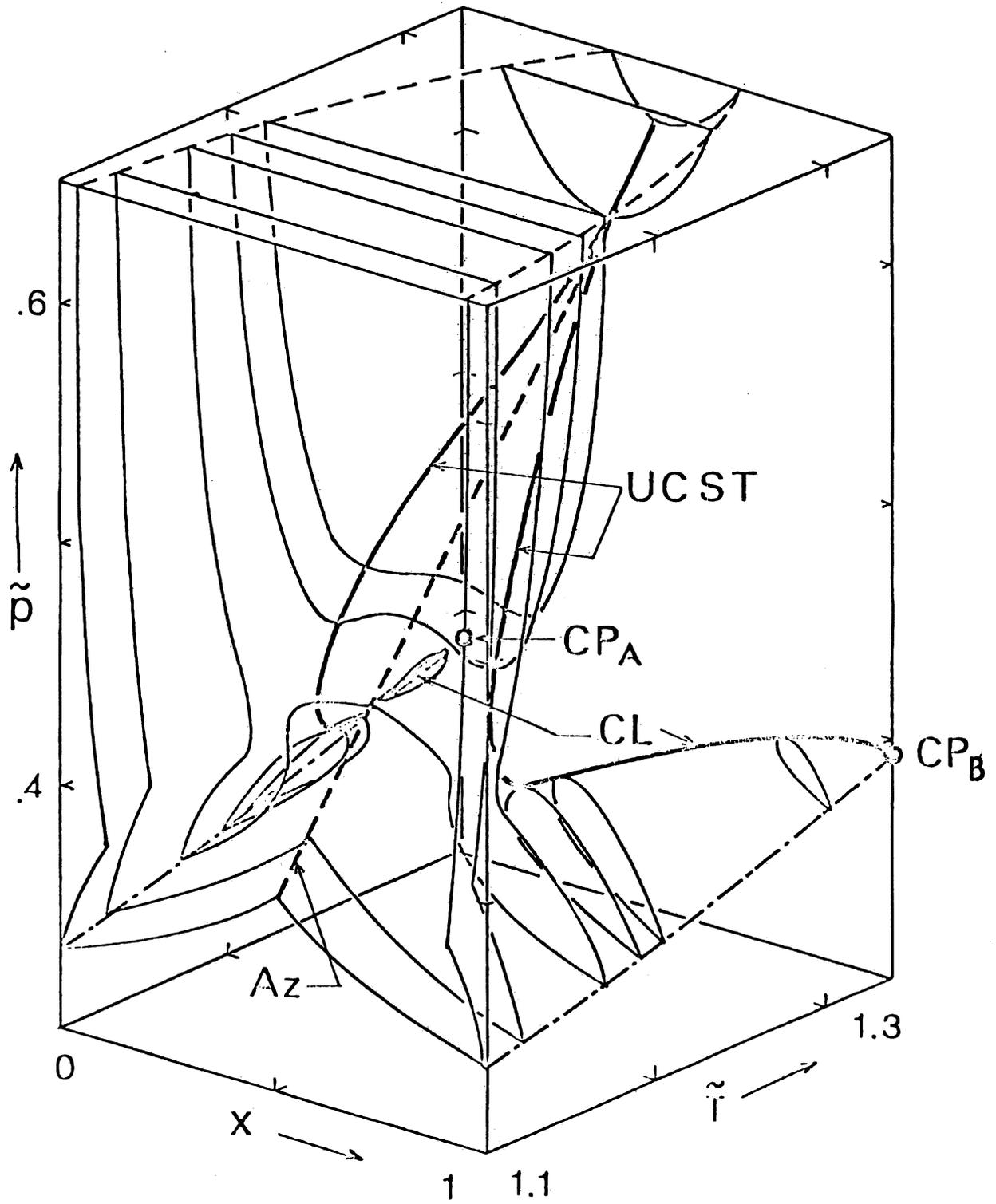


表 10 (1)

$\alpha = 0.80$

kT/ε	$p\sigma^3/\varepsilon$	$\rho_I \sigma^3$	x_I	$\rho_{II} \sigma^3$	x_{II}	
1.10	0.067	0.070	0.000	0.598	0.000	G-L (pure)
	0.090	0.103	0.290	0.565	0.143	G-L
	0.100	0.120	0.365	0.547	0.235	"
	0.105	0.130	0.500	0.518	0.500	G-L (Az)
1.20	0.105	0.112	0.000	0.535	0.000	G-L (pure)
	0.120	0.137	0.120	0.522	0.056	G-L
	0.130	0.153	0.195	0.500	0.110	"
	0.140	0.173	0.270	0.477	0.184	"
	0.150	0.199	0.350	0.444	0.287	"
	0.152	0.200	0.436	0.390	0.420	"
	0.154	0.205	0.500	0.370	0.500	G-L (Az)
1.30	0.155	0.180	0.000	0.445	0.000	G-L (pure)
	0.170	0.230	0.060	0.425	0.038	G-L
	0.175	0.235	0.092	0.412	0.068	"
	0.180	0.241	0.128	0.382	0.101	"
	0.185	0.26	0.15	0.26	0.15	G-L (crit)

表 10 (2)

$\alpha = 0.60$

kT/ε	$p\sigma^3$	$p_I\sigma^3$	x_I	$\rho_{II}\sigma^3$	x_{II}	
1.10	0.067	0.070	0.000	0.598	0.000	G-L (pure)
	0.080	0.086	0.150	0.590	0.020	G-L
	0.100	0.112	0.280	0.585	0.038	"
	0.120	0.142	0.376	0.579	0.059	"
	0.140	0.183	0.446	0.572	0.083	"
	0.150	0.218	0.478	0.560	0.113	"
	0.160	0.250	0.500	0.560 0.560	0.120 0.880	L-L-G
	0.188	0.580	0.098	0.580	0.902	L-L
	0.247	0.60 ⁰	0.086	0.60 ⁰	0.914	"
	0.324	0.620	0.074	0.620	0.926	"
	0.428	0.640	0.065	0.64 ⁰	0.935	"
1.12	0.100	0.109	0.220	0.575	0.031	G-L
	0.120	0.138	0.316	0.570	0.050	"
	0.130	0.155	0.356	0.568	0.062	"
	0.140	0.174	0.393	0.562	0.076	"
	0.150	0.197	0.428	0.553	0.094	"
	0.160	0.228	0.450	0.550	0.111	"
	0.170	0.285	0.465	0.542	0.126	"
	0.190	0.381	0.500	0.540 0.540	0.152 0.848	L-L-G
	0.209	0.560	0.124	0.560	0.876	L-L
	0.249	0.580	0.106	0.580	0.894	"
	0.301	0.60	0.09	0.60	0.91	"
	0.392	0.62	0.08	0.62	0.92	"
	0.500	0.64	0.07	0.64	0.93	"

表 10 (3)

1.15	0.140	0.165	0.313	0.545	0.055	G-L
	0.150	0.183	0.345	0.540	0.070	"
	0.160	0.204	0.373	0.533	0.095	"
	0.170	0.231	0.394	0.525	0.113	"
	0.180	0.271	0.405	0.518	0.133	"
	0.190	0.326	0.403	0.512	0.153	"
	0.200	0.370	0.397	0.508	0.170	"
	0.210	0.392	0.400	0.505	0.180	"
	0.220	0.407	0.394	0.507	0.185	"
	0.230	0.422	0.406	0.515	0.182	"
	0.240	0.432	0.430	0.520	0.184	"
	0.254	0.435	0.500	0.520 0.520	0.196 0.804	L-L-G
	0.266	0.540	0.164	0.540	0.836	L-L
	0.294	0.560	0.138	0.560	0.862	"
	0.338	0.580	0.118	0.580	0.882	"
	0.406	0.600	0.102	0.600	0.898	"
	0.493	0.620	0.088	0.620	0.912	"

表 10 (4)

1.17	0.150	0.178	0.294	0.528	0.069	G-L
	0.160	0.196	0.324	0.523	0.085	"
	0.170	0.219	0.346	0.514	0.103	"
	0.180	0.246	0.364	0.505	0.124	"
	0.190	0.280	0.378	0.492	0.150	"
	0.200	0.330	0.365	0.470	0.190	"
	0.210	0.375	0.340	0.470	0.210	"
	0.220	0.420	0.300	0.470	0.220	"
	0.230	0.440	0.290	0.470	0.230	"
	0.240	0.46	0.27	0.48	0.23	"
	0.260	0.46	0.30	0.48	0.25	"
	0.270	0.46	0.33	0.48	0.27	"
	0.280	0.46	0.36	0.50	0.24	"
	0.290	0.46	0.42	0.50	0.25	"
	0.298	0.46	0.50	0.52 0.52	0.23 0.77	L-L-G
	0.300	0.520	0.210	0.520	0.790	L-L
	0.318	0.540	0.175	0.540	0.825	"
	0.350	0.560	0.148	0.560	0.852	"
	0.398	0.580	0.126	0.580	0.874	"

表 10 (5)

1.18	0.150	0.175	0.273	0.520	0.069	G-L
	0.160	0.193	0.298	0.518	0.082	"
	0.170	0.214	0.321	0.512	0.095	"
	0.180	0.239	0.340	0.502	0.113	"
	0.200	0.317	0.351	0.470	0.180	"
	0.210	0.364	0.330	0.440	0.231	"
	0.223	0.43	0.27	0.43	0.27	G-L (crit)
	0.300	0.480	0.297	0.480	0.297	L-L (crit)
	0.310	0.480	0.364	0.500	0.252	L-L
	0.320	0.470	0.400	0.510	0.226	"
	0.328	0.466	0.500	0.520 0.520	0.220 0.780	L-L-L
	0.346	0.540	0.182	0.540	0.818	L-L
	0.373	0.560	0.153	0.560	0.847	"
	0.427	0.580	0.130	0.580	0.870	"
	0.499	0.600	0.112	0.600	0.888	"
	0.591	0.620	0.096	0.620	0.904	"
	0.715	0.640	0.084	0.640	0.916	"
	0.879	0.660	0.074	0.660	0.926	"
	1.056	0.680	0.064	0.680	0.936	"

表 10 (6)

1.20	0.105	0.112	0.000	0.535	0.000	G-L (pure)
	0.120	0.132	0.088	0.522	0.021	G-L
	0.140	0.158	0.183	0.514	0.042	"
	0.150	0.172	0.217	0.510	0.055	"
	0.160	0.187	0.248	0.503	0.074	"
	0.170	0.207	0.276	0.496	0.086	"
	0.180	0.229	0.295	0.489	0.104	"
	0.190	0.255	0.312	0.479	0.126	"
	0.200	0.288	0.318	0.460	0.160	"
	0.210	0.38	0.26	0.38	0.26	G-L (crit)
	0.366	0.480	0.375	0.500	0.286	L-L
	0.377	0.475	0.500	0.520 0.520	0.235 0.765	L-L-L
	0.378	0.520	0.236	0.520	0.764	L-L
	0.402	0.540	0.196	0.540	0.804	"
	0.437	0.560	0.165	0.560	0.835	"
	0.487	0.580	0.139	0.580	0.861	"
1.30	0.155	0.180	0.000	0.445	0.000	G-L (pure)
	0.170	0.205	0.048	0.424	0.023	G-L
	0.180	0.221	0.078	0.416	0.035	"
	0.190	0.239	0.103	0.395	0.058	"
	0.195	0.252	0.110	0.392	0.063	"
	0.200	0.262	0.120	0.380	0.079	"
	0.210	0.34	0.11	0.34	0.11	G-L (crit)
	0.598	0.500	0.480	0.500	0.520	L-L
	0.642	0.520	0.360	0.520	0.640	"
	0.676	0.540	0.280	0.540	0.720	"
	0.727	0.560	0.230	0.560	0.770	"
	0.796	0.580	0.192	0.580	0.808	"

表 1 1

α	kT/ε	$\rho\sigma^3/\varepsilon$	$\rho_c\sigma^3$	x_c	
	1.35	0.185	0.335	0.000	G-L (pure)
	"	"	0.335	1.000	"
0.8	1.30	0.185	0.280	0.150	G-L
	"	"	0.280	0.850	"
	1.20	10.10	0.880	0.500	L-L
	1.10	6.80	0.795	0.500	"
	1.00	4.40	0.720	0.500	"
	0.90	2.90	0.655	0.500	"
	0.80	1.90	0.585	0.500	"
	0.60	0.80	0.460	0.500	"
	0.40	0.25	0.325	0.500	"
0.6	1.30	0.210	0.340	0.110	G-L
	"	"	0.340	0.890	"
	"	0.598	0.500	0.500	L-L
	1.20	0.210	0.380	0.260	G-L
	"	"	0.380	0.740	"
	"	0.363	0.480	0.330	L-L
	1.18	0.223	0.430	0.270	G-L
	"	"	0.430	0.730	"
	"	0.300	0.480	0.297	L-L

異種成分間引力ポテンシャルの大きさ ϵ_{AB} が異なるだけで、他のすべてのポテンシャル・パラメーターの値が共通の、井戸型ポテンシャルを持つ2成分系について、2相共存条件式を数値的に解いた。

解は、LHB理論を用いて両成分の化学ポテンシャル μ_A, μ_B を計算し、 $(\mu_A - \mu_B) - p$ および、 $\mu_B - p$ の関係を表わすグラフ上で、図的構成によって決定された。

気相、および、液相の、興味ある圧力と密度の領域で、 $p-T-x$ 3次元空間の詳細な相図が得られた。

ϵ_{AB} が、同種分子間引力の深さ ϵ_{BB} の0.8倍の時、気相—液相共存に、正にアゼオトロープが現れ、また、臨界線は、液相—液相共存領域から離れて、両成分の臨界点を直接結ぶ型を示した。

ϵ_{AB} が ϵ_{BB} の0.6倍に弱められると、低温側 $\tilde{T} < 1.175$ では、気相—液相、および、液相—液相の共存領域が連続しており、 $1.175 < \tilde{T} < 1.35$ では、両者が分離し、 $1.35 < \tilde{T}$ では、液相—液相共存領域のみがみられる相図となった。

3相共存線については、 $\tilde{T} < 1.30$ では、ヘテロ・アゼオトロープがみられ、特に、 $1.175 < \tilde{T} < 1.30$ では、3つの液相の共存状態が現れた。

臨界線は、両成分の臨界点から出発した2本の臨界線が、液相—液相共存領域の2本のUCSTと、 $\tilde{T} = 1.75$ でなめらかにつながる。2本のUCSTは $\tilde{T} = 1.30$ で合流して一本となり、高温側に伸びる。

こうして、両成分の臨界点から出発して一本となる臨界線は、 $p-T$ 射影面で、いわゆる、第2型の気相—気相平衡の型となった。 ϵ_{AB} をさらに小さな値にとれば、第1型の気相—気相平衡の型に近づくであろう。

以上のことから、この単純化した2成分系のモデルは、両成分間にまったく物理的性質の違いが無い場合でも、異種分子間の引力を弱めることによって、気相—液相共存と、液相—液相共存の多様な相図の変化を説明しうる事が、明らかになった。

この研究において初めて用いられた、共存条件式の図的解法は、共存する相の物理的性質を詳しく知る上で、非常に有用な方法であった。

第 5 章 結 論

本論文では、固相—液相転移の理論における格子モデルの性質、および、液相、気相における相分離の理論的予測について、論じた。

第 2 章では、液体の自由体積理論を不規則格子のモデルに拡張する試みを示した。不規則格子として、計算機シミュレーションによって生成したカノニカルアンサンブルから取り出した分子配位を用い、多体の相関効果を取り入れた揺動自由体積 (ffv) を定義して、分配関数を近似評価した。

ffv は、逆巾 12 乗斥力系の場合、液相の低密度領域と高密度領域との間で、示量性の量から示強性の量に転移することが見出され、また示強性の ffv は、規則格子におけると同様に、単純な指数関数型の密度依存性を示すことが明らかにされた。

その後、Hoover らによって、3次元の系における我々のこの結果は、2次元剛体円板系においても同様に成り立つことが確認され¹⁾、示量性から示強性への転移は **percolation transition** と呼ばれた。

この単純な結果は、高密度液体状態と固体状態、および、その間の転移を ffv を用いて統一的に記述する可能性を示唆するように思われる。

第 3 章では、逆巾 12 乗斥力系について、4種の格子モデルをモンテカルロ法でシミュレーション、格子モデルの熱力学的性質を数値的に厳密に示した。近似理論との比較が可能な粗い格子モデル (1d モデル) での結果からは、森、岡本らによる平均エネルギー近似が、Blagg-Williams 近似にくらべて大巾に改善されていることが明らかになった。しかしながら、分子対相関に関する近似をどのように改良しても、近似理論で扱いうる粗い格子モデル (1d、2d、4d モデル) の転移は固相—液相転移ではなく秩序—無秩序転移の型にとどまることもまた明らかになった。従って、粗い格子 (規則格子) モデルに基づく近似理論は、定性的には転移の存在を示しても、定量的には固相—液相転移を説明するものではない。この点で、改めて、不規則格子に基づく揺動自由体積理論 (第 2 章) の価値が注目される。

一方、規則格子モデルは、8d モデルになってはじめて、固相、液相共に、連続系の状態方程式を満足に近似し、固相—液相転移点も連続系のそれに近いものとなる。この結果は、空間格子を導入して、いわば、空間の粗視化を行うことによって数値的精度を下げると、モデルの熱力学性質に不連続な変化が起こることを示すものである。

しかしながら、格子が十分に微細であれば、格子モデルが連続系の熱力学的性質を高い精度で近似しうることを生かして、この微細格子モデル (16d モデル) によるシミュレーションの方法は、その後、二成分系²⁾や、超イオン伝導体³⁾

の様な、より複雑な系に適用され、発展させられている。

第4章では、二成分流体系の摂動理論を用い、二相共存条件式を解くグラフ解法を工夫して、井戸型引力を持つ二成分剛体球形系の相分離を示す相図を決定した。

本研究において初めて示された二相共存条件式の解法は、従来、二、三の研究者によって極く部分的に解かれたに過ぎないこの条件式が、化学ポテンシャル—圧力の座標平面上で、グラフ的に解くことができるものであることを示した。

得られた相図は、異種分子間の引力と同種分子（ここでは同等とした）の引力との比という、一つのパラメーターによって、液相—気相 (LG)、液相—液相 (LL) の相平衡 (相分離) を示す相図が、その構造を大きく変化されることを明らかにした。この比の値を 0.8 から 0.6 に減少させると、分離した LG 共存領域と LL 共存領域が融合し、その結果、やはり分離した LG 臨界曲線と LL 臨界曲線が合流して、第2種の気相—気相平衡の臨界曲線と呼ばれる型に変わり、正のアゼオトロープが消失してヘテロ・アゼオトロープに移行する。また、このモデルの特異的な性質として、三液相の共存線が現れた。

これらの結果は、異分子間の引力の弱さによって相図の多様性を説明するものであるが、同種分子間相互作用のパラメーターである引力の強さと斥力コアの大きさの種間の比を変化させることによって、また、多様な相図の変化がもたらされる。しかし、本研究において示したモデルの相図は、相分離における異種分子間引力以外の他のパラメーターの効果を論じる際に、一つの原型を提供するものである。その際に、共存条件式を解くグラフ解法は有用な方法となるであろう。

更にまた、斥力コア Lorentz 則からのずれ、いわゆる非加算的な斥力コアを持つ系の相図は理論的に興味のもたれるところであるが、本研究において示した理論的な方法をそのような系に拡張し、適用することは容易である。

このように、さまざまなモデル系に対して、本研究で論じた理論的方法を拡張し、適用することは、また、今後の二成分系の研究の発展に、少なからず寄与しうるものと確信する。

謝 辞

京都大学大学院、および、京都大学工学部数理工学教室応用力学研究室において、理論および計算機シミュレーションの方法による液体系の研究を一貫してご指導下さった上田顕京都大学教授に感謝します。

付 記

本論文は、以下に掲げる学術誌において好評した5編の論文のうち、1～4の内容を纏めたものである。

第 2 章

1. Fluctuating Free Volume Analysis of the Soft Core Model of High-Density Fluid States

Takao Ichimura, Naofumi Ogita and Akira Ueda

Journal of the Physical Society of Japan, vol. 45, No.1,
pp.252-259 (1978).

第 3 章

2. Monte Carlo Studies of Lattice Models – LJD Lattice, Fine-Grained Lattices and Continuum

Takao Ichimura, Tadahiko Shiotani and Akira Ueda

Progress of Theoretical Physics, Vol. 60, No.4
pp.941-957 (1978).

第 4 章

3. The Effect of the Unlike-Pair Attractive Potential in the Phase Separation of a Binary Square well Mixture

Takao Ichimura and Akira Ueda

Molecular Physics (1981, in press).

4. Perturbation Theoretical Study of Fluid Phase of a Binary Mixture of Hard-Core Molecules with Square wells – Chemical Potential Surface and Phase Diagram

Takao Ichimura and Akira Ueda

Journal of Chemical Physics (March 1, 1981, in Press).

5. Phase Separation and Thermodynamic Properties of Binary Soft-Core Mixture

Tadahiko Shiotani, Takao Ichimura and Akira Ueda

Journal de Physique, Colloque C8, Supplement au no.8, c8
pp.313-316 (1980).

References in Chapter 1

- 1) J. A .Barker
Lattice Theories of the Liquid State (Pergamon Press, 1963)
- 2) P. A Egelstaff
An Introduction to the Liquid State (Academic Press, 1967)
- 3) T. Boublik, I. Nezbeda and K. Hlavaty
Statistical Thermodynamics of Simple Liquids and Their Mixtures, in Studies in Physical and Theretical Chemistry 2 (Elsver Sci. Pub. Co., 1980)
- 4) B. J. Alder and T.W. Wainwright
J. Chem. Phys. 31 (1959), 459
- 5) T. W. Wainwright and B.J. Alder
Nouvo cim 9, Suppl. 1 (1958) 116
- 6) J.E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire
Proc. Roy. Soc. A 163 (1937) 53; *ibid.* A165(1938), 1, A169 (1939), 317, A170 (1939), 469
- 7) J. G. Kirkwood
J. Chem. Phys. 18 (1950), 380
- 8) H. M. Peek and T. L. Hill
J. Chem. Phys. 18 (1950), 1252
- 9) J.S. Rowlinson and C.F. Curtiss
J. Chem. Phys. 19 (1951), 1519
- 10) M.Born and H.S. Green
Proc. Roy. Soc. (London), A188 (1946), 10
- 11) T. Morita and K. Hiroike
Prog. Theor. Phys. 23 (1960), 1003
- 12) J.K. Percus and G.J. Yevick
Phys. Rev. 110 (1958), 1
- 13) J.L. Lebowits
Phys. Rev. 133 (1964), A 895
- 14) M.S. Werthim
Phys. Rev. Letters, 10 (1963), 321; J. Math. Phys. 5 (1964), 643
- 15) E. Thiele
J. Chem. Phys. 38 (1963), 38
- 16) N. F. Carnahan and K.E. Starling
J. Chem. Phys. 51 (1969), 635

- 17) G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling and T.W. Leland
J. Chem. 54 (1971), 1523
- 18) J.A. Barker and D. Henderson
J. Chem. 47 (1967), 2856; *ibid.*, 47 (1967), 4714
- 19) P.J. Leonard, D. Henderson and J.A. Barker
Trans. Faraday Soc. 66 (1970), 2439
- 20) P.J. Leonard, D. Henderson and J.A. Barker
Mol. Phys. 21 (1971), 107
- 21) D. Henderso and P.J. Leonard
Phys. Chem. An Advanced Treatise VIII B (1971), Chap. 7
- 22) B. J. Alder and T. W. Wainwright
J. Chem. Phys. 27 (1957), 1208
- 23) W.W. Wood and J.D. Jacobson
J. Chem. Phys. 27 (1957), 1207
- 24) See Review by W.W. Wood and J.J. Erepnbeck in Ann. Rev. Phys. Chem.,
27 (1967), 319
- 25) Y. Hiwatari, H. Matuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda
Prog. Theor. Phys. 52 (1974), 1105
- 26) M. Tanemura, Y. Hiwatari, H. Matuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda
Prog. Theor. Phys. 58 (1977), 1079
- 27) B.J. Alder and P.J. Fehder
Phys. Rev. Letters. 11 (1963), 241; *ibid.* 21 (1968), 731
- 28) T. Ichimura, N. Ogita and A. Ueda
J. Phys. Soc. Japan, 45 (1978), 252

References in Chapter 2

- 1) J.E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire
Proc. Roy. Soc. A 163 (1937), 53; *ibid.* A165 (1938), 1.
- 2) See, for example, J.A. Barker
Lattice Theories of the Liquid State (Pergamon Press, 1963),
For recent developments see refs. 9 - 13
- 3) E.M. Gosling and K. Singer.
Proc. Int. Conf. Thermodynamics. IUPAP & IUPAC (1970), p. 303;
I.V. Woodcock and K.Singer
Trans. Faraday Soc.67 (1971), 12
- 4) W.G. Hoover, W.T. Ashurst and R. Grover
J. Chem. Phys. 57 (1972), 1259
- 5) Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda
Prog. Theor. Phys. 52 (1974), 1105
- 6) J.M. Hammersley and D.C Handscomb
Monte Carlo Method (John Wiley & Sons., New York, 1940).
- 7) H. Ogura, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda
Prog. Theor. Phys. 58 (1977), 419
- 8) J.G. Kirkwood
J. Chem. Phys. 18 (1950), 380
- 9) T. Yoshida and H. Okamoto
Prog. Theor. Phys. 45 (1971), 663
- 10) H. Mori, H. Okamoto and S. Isa
Prog. Theor. Phys. 4 (1972) 1087; *ibid.* 48 (1972), 731
- 11) H. Mori, S. Isa, H. Okamoto and H. Furukawa
Prog. Theor. Phys. 48 (1972), 1474
- 12) H. Okamoto, S. Isa, N. Hijikuro and H. Mori
Prog. Theor. Phys. 50 (1973), 1248
- 13) T. Horiguchi and T. Tanaka
Phys. Rev. A7 (1973), 1723

References in Chapter 3

- 1) J.E. Lennard-Jones and A.F. Devonshire
Proc. Roy. Soc. A163 (1937), 53; *ibid.* A165 (1938), 1, A169 (1939), 317,
A170 (1939), 469
- 2) J. A. Barker
Lattice Theories of the Liquid State, (Pergamon Press, 1963)
- 3) H. Mori, H. Okamoto and S. Isa
Prog. Theor. Phys. 47 (1972), 1087; *ibid.* 48 (1972), 731
- 4) H. Mori, S. Isa, H. Okamoto and H. Furukawa
Prog. Theor. Phys. 48 (1972), 1474
- 5) H. Okamoto, S. Isa, N. Hijikuro and H. Mori
Prog. Theor. Phys. 50 (1973), 1248
- 6) W.G. Hoover, B.J. Alder and F.H. Ree
J. Chem. Phys. 41 (1964), 3528
- 7) W.G. Hoover, M. Ross, K.W. Jonson, D. Henderson, J.A. Barker and D.C. Brown
J. Chem. Phys. 52 (1970), 4931.
- 8) Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda
Prog. Theor. Phys. 52 (1974), 1105.
- 9) Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda
Bussei Kenkyu 24 (1975), A90 (mimeographed circular in Japanese)
- 10) N.A. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller
J. Chem. Phys. 21 (1953), 1087
- 11) T. Yoshida and H. Okamoto
Prog. Theor. Phys. 45 (1971), 663
- 12) H. Ogura, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda
Prog. Theor. Phys. 58 (1977), 419
- 13) W.W. Wood, Physics of Simple Liquid, ed. by H.N.V. Temperley, J. S. Rowlinson
and G.S. Rushbrooke (North Holland, Amsterdam, 1968), Chap. 4
- 14) D.A. Chesnut and Z.W. Salsburg
J. Chem. Phys. 38 (1963), 2861
- 15) G.M. Torrie and J.P. Valleau
J. Chem. Phys. 66 (1977), 1402
- 16) J.P. Valleau and S.G. Whittington
J. C. S. Faraday II, 69 (1973), 1004

- 17) G.M. Torrie and J.P. Valleau
Chem. Phys. Letters 28 (1974), 578
- 18) G.M. Torrie and J.P. Valleau
Comp. Phys. 23 (1977), 187
- 19) F.A. Lindemann
Z. Phys. 11 (1910), 609
- 20) Y. Hiwatari and A. Ueda
J. Phys. Soc. Japan, 48 (1980), 766

References in Chapter 4

- 1) G. M. Schneider
Adv. Chem. Phys. 17 (1970), 1
- 2) N.J. Trappeniers and J.A. Schouten
Physica 73 (1974), 527; *ibid.* 539; *ibid.* 54
- 3) J.A. Schouten, A. Deerenberg and N.J. Trappeniers
Physica 75 (1975), 151
- 4) J.L. Lebowitz and J.S. Rowlinson
J. Chem. Phys. 41 (1964), 133
- 5) E.B. Smith and K.R. Lea
Trans. Faraday Soc. 59 (1963), 1535
- 6) B.J. Alder
J. Chem. Phys. 40 (1964), 2724
- 7) A. Rotnberg
J. Chem. Phys. 43 (1965), 4377
- 8) I.R. McDonald
Mol. Phys. 23 (1972), 41
- 9) I.R. McDonald and K. Singer
Mol. Phys. 23 (1972), 29
- 10) J.V.J. Singer and K. singer
Mol. Phys. 24 (1972), 357
- 11) See Review by D. Henderson in Ann. Rev. Phys. Chem. (1974)
- 12) M. Rigby, B.J. Alder, A.M. Sapse and C.E. Hecht
J. Chem. Phys. 52 (1970), 3665
- 13) B.A. Pailthorpe and D.A. McQuarrie
Mol. Phys. 29 (1975), 1333
- 14) P.J. Leonard, D. Henderson and J.A. Barker
Trans. Faraday Soc. 66 (1970), 2439
- 15) P.J. Leonard, D. Henderson and J.A. Barker
Mol. Phys. 21 (1971), 107
- 16) D. Henderson and P.J. Leonard
Phys. Chem. An Advanced Treatise vol. VIII B (1971), Chapter 7
- 17) J.S. Rowlinson
Liquid and Liquid Mixtures, (Butterworth, London, 1969), Chapter 4, 5, and 6

- 18) G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling and Jr. T.W. Leland
J. Chem. Phys. 54 (1971), 1523
- 19) N.F. Carnahan and K.E. Starling
J. Chem. Phys. 51 (1969), 635
- 20) E.W. Grundke, D. Henderson, J.A. Barker and P.J. Leonard
Mol. Phys. 25 (1973), 883. See also References cited in Ref. 11
- 21) B. A. Pailthorpe and D.A. McQuarrie
Mol. Phys. 29 (1975), 1333
- 22) L.J. Lee and D. Levesque
Mol. Phys. 24 (1973), 269
- 23) E.W. Grundke and D. Henderson
Mol. Phys, 24 (1972), 269
- 24) J.L. Lebowits
Phys. Rev. 133 (1964), A895
- 25) L. Verlet and J.J. Weis
Phys. Rev. A5 (1972), 939

References in Chapter 5

- 1) W.G. Hoover, N.E. Hoover and K. Hanson
J. Chem. Phys. 70 (1979), 1837
- 2) T. Shiotani, T. Ichimura and A. Ueda
Journal de Phys. Colloque C8, Suppl. au. no. 8 (1980), 313
- 3) Y. Hiwatari and A. Ueda
J. Phys. Soc. Japan 48 (1980), 766