

学位申請論文

小倉 久和

## 論 文 内 容 の 要 旨

報 告 番 号	甲 第 号	氏 名	小 倉 久 和
論文調査担当者	主 査 松 原 武 生 富 田 和 久 ・ 恒 藤 敏 彦		
<p>( 論 文 題 目 )</p> <p style="text-align: center;">融点極大現象の計算機実験                  ——二種粒子ソフトコアモデル——</p>			
<p>( 論 文 内 容 の 要 旨 )</p> <p>融解温度が圧力の増加とともに極大点を経て降下する現象が、最稠密構造（面心立方）の <math>\text{O}_2</math> II で観測されている。この現象を説明する一つのモデルとして二種粒子モデル（two-species model）が提案されていた。申請論文はこのモデルの熱力学的性質をモンテカルロ法による計算機実験によって調べ融点極大現象を解明しようとしたものである。</p> <p>計算機によってシミュレートしようとするモデルでは、各粒子は2つの内部状態をとりうる自由度を持ち、粒子間有効相互作用のポテンシャルは距離の逆巾に比例するソフトコア型で、その有効半径が粒子の内部状態に依存して変化するものと仮定する。すなわち距離 <math>r_{ij}</math> へだてた2粒子 <math>i, j</math> 間に作用するポテンシャルは</p>			

$$\phi(r_{ij}; \delta_i \delta_j) = \epsilon (\sqrt{\delta_i \delta_j} / r_{ij})^n$$

の形で  $\delta_i$  は  $i$  粒子が基底状態にあるとき  $\delta_G$ , 励起状態にあるとき  $\delta_E$  ( $\delta_G > \delta_E$ ) とする。励起エネルギーを  $2\epsilon_0$  としたとき実際のシミュレーションでは

$$n = 12, \quad \lambda = \delta_E / \delta_G = 0.8 \quad K = \epsilon_0 / \epsilon = 1$$

の値が採用された。粒子数  $N = 32$  および  $N = 256$  の系をとり、3次元の周期条件を課して Hoover - Ree の方法に従って次のように系の融点をきめている、まず“液相”と“固相”に相当する粒子配置を別々に用意する。これは空間を適当な格子胞に分割したとき“固相”では各格子胞に粒子が必ず1ヶ存在するようにきめるが、“液相”ではこの条件は設けない配置である。それぞれの相に対して別々にモンテカルロ法によってカノニカル・アンサンブルを構成しヴィリアル定理によって圧縮因子 ( $PV/NK_B T$ ) を求め、 $PV/NK_B T$  の等温線に沿う密度変化から自由エネルギーを計算し、各相の自由エネルギー曲線の交点から融点を決定するのである。

計算機実験の結果は以下のようである。低温では大部分の粒子が基底状態にある固相  $S_G$  と大部分が励起状態にある固相  $S_E$  の2つの固相がそれぞれ低圧側と高圧側に実現する。そしてある圧の下で相の転移がおこるがこの固相-固相転移は同じ面心立方構造間の同相転移であって、約40%の体積の減少を伴う。低圧側の固相  $S_G$  の融解曲線には極大点が現われ、その時の温度より高温領域では固相  $S_G$  は存在しない。 $S_G$  の極大点でも融解はやはり一次相転移であって密度にはとびはないがエントロピーにとびが見られる。融解曲線降下領域では液相側でより多くの粒子が励起状態にあり、固相側より高い密度をもった液相になっている。固相  $S_G$  の融解

の際のエントロピーのとび $\Delta S$ を融解曲線に沿って眺めると低圧側ではモデルの性格のため一定値をたもつが、圧力の増加と共に融解曲線極大点の手前から増加しはじめ、極大点に至るまでに約0.3の増を示す。融解曲線降下領域でも $\Delta S$ は圧力と共に増加する。申請者はこの結果をCsⅡ-CsⅢに適用し観測事実との対応を詳細に検討している。またシミュレートされた粒子配置から液相における動径分布関数を種々の密度に対して求め、液体Cs<sub>2</sub>に対する実験曲線との対比を試みている。

参考論文1～7はすべて融解に関する研究の速報で、参考論文1は距離の指数関数で表わされる反換対ポテンシャルをもつ系の融解の理論に関するコメントである。参考論文2～5は申請論文を完成するまでに随時得られた興味ある知見を速報したもの、参考論文6は液体論に関する2つの試みを示したものである。参考論文7では計算機実験から示唆された融解のひとつの模型理論を考察している。

理
257 函
1-7

# 融点極大現象の計算機実験

## — 二種粒子ソフトコアモデル —

小倉 久和

## 要 旨

多くの物質において、融解温度が圧力に対して極大点を持ち、又、圧力とともに低下する現象が見い出されてきている。このことを説明するモデルとして提出された二種粒子モデルに対してモンテカルロ法による計算機実験を実行した。我々の扱うモデルは二種粒子ソフトコアモデルであるが、これは、各構成粒子に二準位の内部自由度を許し、関係している粒子の内部状態に依存して有効対相互作用の半径が変化するようにしているモデルである。有効対相互作用としては、12乗の逆巾ポテンシャルが仮定されている。

実験により、圧力の密度依存性及び圧力を積分することによって自由エネルギーの密度依存性が得られる。そのためには、Hoover and Ree の方法、single occupancy の方法を用いる。温度-圧力平面に得られたこのモデルの相図は、二つの固相及び液相（流動相）から成り、低圧側の固相の融解曲線には極大点が見られる。この極大点の前後で、融解の際のエントロピーのとびが増加する。極大点では密度はとびはないがエントロピーにとびがあり、この点での融解転移はやはり一次転移である。動径分布関数には、普通

のピーク以外に肩や副ピーク等が現われることはない。

## 目 次

	ページ
§ 1 序 論	1
§ 2 モデルと方法	
§ 2.1 二種粒子ソフトイアモデルとその定性的性質	7
§ 2.2 自由エネルギーと転移点の決定	13
§ 2.3 $\rho^*$ = 一定の曲線に沿う予備的実験	18
§ 2.4 シミュレーションの方法	21
§ 3 シミュレーションの結果	
§ 3.1 等温線	27
§ 3.2 融解点の決定と相図	28
§ 3.3 融解曲線極大点	29
§ 3.4 融解点におけるエントロピーのとび	31
§ 3.5 動径分布関数	32
§ 4 まとめと検討	33
謝 辞	41
付録A ソフトイアモデルに対するシミュレーションの結果	42

付録B §2に対する補足

B.1	分配関数と自由エネルギー及びKのスケールリング性	46
B.2	絶対零度における固相-固相転移	50
B.3	マルコフ鎖における遷移確率	53
B.4	補足	55

付録C §3に対する補足

C.1	$PV/NkT$ の時間変化	59
C.2	融解曲線上における solid-branch に対する実験	59

文献 60

表1~5 63

表の説明 69

図の説明 71

図1~21

## §1 序論

融解温度が、圧力の関数として高圧下で極大を示す、あるいは圧力とともに降下する現象が、多くの物質について見いだされている。<sup>1)</sup> 経験法則としての Simon 方程式、

$$(P - P_0)/a = (T_m/T_0)^c - 1 \quad (1.1)$$

(但し、 $P_0$ ,  $T_0$  は定数,  $C$  は正定数,  $P$  は圧力,  $T_m$  は融解温度) に比較的よく従うとみられていた単純金属についてもこのような現象が報告されている。ところで、そのような現象、融解曲線極大 (melting curve maximum ; MCM) 現象を示す物質には、その結晶構造が面心立方のような最稠密構造のものがある。一方、融解曲線が降下すると、Clausius-Clapeyron の方程式、

$$dT_m/dP = (V_l - V_s)/(S_l - S_s) \quad (1.2)$$

(ここで、 $V$  は体積、 $S$  はエントロピー、 $l, s$  はそれぞれ共存している液体、固体を表わす) によれば、 $dT_m/dP < 0$  であるから、もし  $S_l > S_s$  とすれば、 $V_l < V_s$  ということになる。つまり、液体の側の方が密度が高い。従って、最稠密構造をもつ固体の融解曲線が降下しているならば、その共存線上では、液体は最稠

密構造の固体よりも密度が高く、液体中の粒子は固体中と比べて、いわば縮んでいることになる。

$Cs_{II}$  は面心立方構造であるが、図1に示すように、その融解温度は 30 kbar 付近で極大となり、43 kbar で  $Cs_{III}$  へ転移するまで降下し、 $Cs_{II}$ 、 $Cs_{III}$ 、 $liq Cs$  の三重点に達する。

$Cs_{III}$  も、やはり面心立方構造であり、その融解曲線は  $Cs_{I}$ 、 $Cs_{II}$  の低圧側と同様、圧力とともに上昇している。 $Cs_{II} - Cs_{III}$  の同相転移 ( isomorphic transition ) では約11%の体積のとびがある。

この転移は、 $6s - 5d$  電子遷移により、ほぼ説明されてきている。<sup>2)</sup> 同じ様な例は、 $Ce$  である。この場合には、図2に示されている様に、 $\delta - Ce$  の融解温度は極大はもたないが、降下しており、又、 $\delta - Ce$  から  $\alpha - Ce$  への、面心立方同相転移も起す。この同相転移では、約14%の体積の縮小があり、 $4f - 5d$  電子遷移により説明されている。<sup>3)</sup> 又、この転移は臨界点をもっている。

これらの、大きな体積変化を伴う固相-固相転移を引き起すと同じ機構、つまり電子構造の変化が、より高い密度の液相を生じさせ融解曲線降下現象をもたらし、と考えることは不自然ではない。この、電子構造の変化を直接考慮しに扱いはする前に、ここでは、

有効対ポテンシャルで相互作用している古典粒子の系によって、現象論的扱いをすることにする。この扱いでは、電子構造の変化をどのようにして対ポテンシャルの特徴として取り入れるかということが重要である。

Klement <sup>4)</sup> は、 $\text{KNO}_3$  の融解曲線に極大点が現われることを説明するために、二種粒子モデル (two-species model) を提出した。このモデルでは、液体は2つの種類、普通のものより密なものからなっており、より密な種類の混合比率は、圧力が増加するとともに連続的に変化し得る。その割合は、自由エネルギーが極小になるように変化する。Rapoport and Kennedy <sup>5), 6)</sup> は、このモデルに対して、正規溶液の理論を適用して、融解曲線に極大が現われ得ることを示した。Kuramoto and Furukawa <sup>7)</sup> は、同様のモデルを次のように設定した。各構成粒子は、二つの準位から成る一つの内部自由度をもっており、粒子間の有効対ポテンシャルの相互作用半径は関係している粒子の内部状態に依存して変わる。励起状態にある粒子の割合は、やはり自由エネルギー極小の条件で決められる。彼らは、融解に対する Ross の基準 <sup>8)</sup> を用いて、近似計算により、MCMが現われることを示した。これらのモデルでは、

固相-固相転移を起す機構と同じ機構が融解曲線降下現象を引き起すために、MCM現象は固相-固相転移を必ず伴っている。

Yoshida and Kamakura<sup>9)</sup>により提出されているモデルは、この二種粒子モデルとは違って、いわば一種粒子モデルである。粒子間ポテンシャルはある種の柔軟さを有しているものであって、構成粒子には内部状態を仮定しない。このモデルに於ても、固相-固相転移は生じるが、二種粒子モデルの場合におけるような、MCM現象と固相-固相転移の間の直接の関係はない。

我々は、以下では、二種粒子モデルを採用し、このモデルの融解曲線、他のいくつかの熱力学的性質を、近似理論や近似計算に依らず調べるために、モンテカルロ法によるシミュレーションを行なう。モデルの具体的設定と方法は、§2で述べる。以下では、モデルと方法の簡単な説明を加えておく。粒子間ポテンシャルとしては、逆中ポテンシャルのソフトコア型のものを用いる。その有効半径は、粒子の内部状態に依存して不連続に変化する。ここで主に問題として扱うのは、液相-固相転移であるが、そこでは斥力ポテンシャルが主要な役割を果たしていると考えられる。<sup>10), 11)</sup>そこで、我々は、ポテンシャルには斥力のみを仮定し、引力は為

えない。従って、我々のモデルでは気相-液相転移は起こらない。以下では液相と、いわゆる流動相とを、特に区別せずに用いることとする。このモデルの系、つまり二種粒子ソフトコアモデル (two-species soft-core model ; TSM) の系は、§ 2.1 で述べるように、いわゆるソフトコアモデルの系<sup>(12), (13), (14)</sup>と密接な関係があり、そのため、対応するソフトコアモデルの系についてもシミュレーションを行なう。シミュレーションは、モンテカルロ法により、温度と密度を固定して、カノニカルアンサンブルを構成することにより行なわれる。対象となる系は、粒子数  $N$  の古典粒子系で、立方的同期境界条件の下にある系である。 $N=32$  の系は予備的実験に用いて半定量的結果を得る目的で実行され、 $N=256$  の系については、融解点や他の熱力学的性質を定量的に調べる目的で実行される。

§ 2 に於ては、モデルと方法についての記述がなされる。

§ 2.1 では、モデルの設定、及びその定性的性質、ソフトコアモデルとの関係が述べられる。§ 2.2 では、融解点を求めるための手続きが説明される。融解点は、自由エネルギーの比較によって決定される。§ 2.3 では、モデルの定性的性質とソフトコアモデル

との関係をもとにして、MCMの可能性を確かめ、又、その位置を推定するための予備的実験の結果について述べる。モンテカルロ法については§2.4で説明される。等温線に沿うシミュレーションの結果が§3に述べられる。§3.1では等温線の圧力-密度曲線について、§3.2では、相図、§3.3では、MCMの位置、§3.4では、融解の際のエントロピーのとびの、融解曲線に沿う変化、§3.5では動径分布関数についてそれぞれその結果が示されている。§4は、まとめと検討にあてられる。付録Aには、ソフトコアモデルに対する我々の結果がまとめられる。付録Bでは§2に対する補足、自由エネルギー、絶対零度における固相-固相転移、マルコフ鎖における遷移確率、等についてまとめられている。付録Cには§3に対する補足が示される。

## § 2. モデルと方法

### § 2.1 二種粒子ソフトコアモデル (two-species soft-core モデル, TSM) とその定性的性質

このモデルに於ては、各構成粒子は二準位の内部自由度を有し、粒子の有効半径は励起状態にある場合には、基底状態にある場合よりも大きい。粒子間有効対相互作用ポテンシャルは、逆中のソフトコア型のものである。すなわち、次の様に表わされる;

$$\phi(r_{ij}; \sigma_i, \sigma_j) = \varepsilon (\sqrt{\sigma_i \sigma_j} / r_{ij})^n \quad (2.1)$$

但し、 $r_{ij}$  は、粒子  $i$  と粒子  $j$  の間の距離、 $\varepsilon$  は正定数、 $n$  は、 $n > 3$  なる定数である。 $\sigma_i$  は、粒子  $i$  の有効半径であり、 $s_i = \pm 1$  をその粒子の内部状態を表わす変数として、

$$\begin{aligned} \sigma_i &= \sigma_G & \text{if } s_i = +1 & : \text{基底状態} \\ &= \sigma_E & \text{if } s_i = -1 & : \text{励起状態} \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$0 < \sigma_E / \sigma_G < 1$$

である。粒子の基底状態のエネルギーは  $-e_0$  であり、励起エネルギーは  $2e_0$  である。Kuramoto and Furukawa<sup>7)</sup> は、(2.1) に於て、

$\sigma_i, \sigma_j$  の相乗平均の代りに相加平均を用いている。我々が相乗平均を用いたのはもっぱら計算の便宜のためであって、モデルにとって本質的なことではない。全系のエネルギーは、

$$H = K + \Phi_1 + \Phi_2 \quad (2.3)$$

で、 $K$  は全運動エネルギー、 $\Phi_1$  は全ポテンシャルエネルギー、 $\Phi_2$  は全励起エネルギーであって、

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \sum_{i < j} \phi(r_{ij}; \sigma_i; \sigma_j) \\ \Phi_2 &= -e_0 \sum_i s_i \end{aligned} \quad (2.4)$$

である。古典粒子系を扱っているから  $\langle K \rangle = \frac{3}{2} N k T$  ( $T$  は温度、 $k$  はボルツマン定数) である。この様に設定されるモデルを、二種粒子ソフトコアモデル (two-species soft-core model, TSM) と呼ぶことにする。ここでは、ポテンシャルの逆巾指数  $n$  を  $n=12$  とする (§4.2 参照)。

このモデル系に於て、1つの粒子を励起すると ( $s_i: +1 \rightarrow -1$ )、有効相互作用半径の減少に基づくポテンシャルエネルギーの減少、 $\Delta\Phi_1$ 、及び励起エネルギーの増加、 $\Delta\Phi_2$  を伴う。

ここに

$$\begin{aligned}\Delta \Phi_1 &\equiv \sum_j \phi(r_{ij}; \sigma_E, \sigma_j) - \sum_j \phi(r_{ij}; \sigma_G, \sigma_j) \\ &= \left( \left( \frac{\sigma_E}{\sigma_G} \right)^{N/2} - 1 \right) \sum_j \phi(r_{ij}; \sigma_G, \sigma_j) < 0,\end{aligned}$$

$$\Delta \Phi_2 = 2e_0 > 0 \quad (2.5)$$

である。従って、低密度の極限では  $\sum_j \phi$  が充分小さくなるから  $\Delta \Phi_1 + \Delta \Phi_2 > 0$  となり、系はすべての粒子が基底状態にあるとき安定となる。逆に、高密度の極限では  $\sum_j \phi$  が充分大きくなるから、全粒子が励起状態にあるとき、系は安定である。従って、この両極限では系の熱力学性質は  $\Phi_2$  に依存せず、系はいわゆるソフトコアモデル<sup>(2), (3), (4)</sup>の系と相似な振舞をする。

以下では、平衡状態に於て粒子の励起さしている割合、 $f_E$ 、が実質的にゼロと見做すことの出来る温度-密度領域を、G-領域、また、実質的に1と見做すことの出来る領域を、E-領域、そして、その他の領域を、混合領域と呼ぶことにする。

TSMに於て、 $\sigma_E \rightarrow \sigma_G (= \sigma)$ 、 $e_0 \rightarrow 0$ の極限をとると、このモデルはソフトコアモデルに移行する。ソフトコアモデルは次の様に設定される。

$$H = K + \Phi$$

$$\Phi = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}, \sigma)$$

$$\phi(r_{ij}, \sigma) = \epsilon (\sigma / r_{ij})^n. \quad (2.6)$$

このモデルの系の熱力学的性質は、容易に示せるように、<sup>(12), (14)</sup> 唯一の変数、 $\rho^* = \rho \cdot t^{-3/n}$  により記述される。ここに、 $\rho = N\sigma^3/\epsilon$  は無次元粒子数密度、 $t = kT/\epsilon$  は無次元温度を示す変数である。同じ  $\rho^*$  を与えるすべての点での状態は、このステータリング性により、相似な状態にある。従って、ソフトユアモデルでは融解は  $\rho^* = \text{一定}$  の曲線上で生じ、融解密度  $\rho_m$ 、凝固密度  $\rho_f$  は、各々、温度の関数として次のようになる。

$$\rho_m = \rho_m^* \cdot t^{3/n}, \quad \rho_f = \rho_f^* \cdot t^{3/n} \quad (2.7)$$

但し、 $\rho_m^*$ 、 $\rho_f^*$  は、それぞれ、融解点、凝固点における  $\rho^*$  の値であり、定数である。融解の圧力  $p_m$  は次式で与えられる。

$$p_m = p_m^* \cdot t^{(n+2)/n} \quad (2.8)$$

ここに、圧力は  $p = p^* \epsilon$  で定義される無次元化された圧力である。 $p_m^*$  は、やはり定数であって  $PV/NkT \times \rho^*$  の値の、融解点、凝固点におけるものである（共に同じ値）。(2.8)は、

Simon 方程式 (1.1) に於て、 $c = (n+3)/n$ 、 $a = p_0 = f_m^* \cdot t_0^{(m+3)/n}$  としておくと同じである。この融解曲線の式、(2.7)、(2.8) における定数、 $f_m^*$ 、 $f_f^*$ 、 $p_m^*$  は、Hoover et al. (12) 等により求められているが、我々の独自の結果とともに、付録A にまとめた (A.3)、(A.4) 参照)。

TSMの系では長さの単位を  $\sigma$  とする。例えば、 $f = N\sigma_G^3/V$ 、 $p = P\sigma_G^3/\epsilon$  等である。TSMの系は、 $G$ -領域に於ては、(2.6) で  $\phi = \phi(r_{ij}, \sigma_G)$  とした、有効半径  $\sigma_G$  のソフトコアモデルの系と相似な振舞をする。従って、 $G$ -領域に於ては融解曲線は (2.7)、(2.8) と同じ式によって与えられる。E-領域に於ては、(2.6) で  $\phi = \phi(r_{ij}, \sigma_E)$  とした、有効半径  $\sigma_E$  のソフトコアモデルの系と相似な振舞をするから、融解曲線は、(2.7)、(2.8) で長さの単位を  $\sigma_E$  から  $\sigma_G$  に換えると、これらの式に於て定数に  $\lambda^{-3}$  ( $\lambda = \sigma_E/\sigma_G$ ) を掛けたもので与えられることになる。(四三参照)。結局、TSMの系の融解曲線は、このように  $G$ -及び  $E$ -領域におけるソフトコア型の融解曲線を内挿する形で得られることになる。

ソフトコアモデルに於て、(2.6) のポテンシャルの逆巾指

数  $n=12$  の場合には、固相としては面心立方構造が安定である ( § 4 参照)。従って、TSMの系においても、 $n=12$  とすると、G-領域、E-領域のそれぞれの領域で、固相としては、やはり面心立方構造が安定である。G-領域における固相  $S_G$  は、すべての粒子の内部状態は基底状態にあり、E-領域における固相  $S_E$  ではすべて励起状態にある。つまり固相  $S_G$  の低密度における融解曲線が (2.7), (2.8) であり、固相  $S_E$  の高密度における融解曲線が、(2.7), (2.8) の定数に  $\lambda^{-3}$  を掛けたものである。絶対零度、 $T=0$  では、 $\rho > 0$  のすべての領域で固相であると考えられる。従って、もしこの二つの固相、 $S_G, S_E$  が境界を接しておれば、 $T=0$  における固相-固相転移は容易に決定できる (付録 B.2 参照)。この固相-固相転移での体積変化を、 $C_s II - C_s III$  の転移の際の体積変化 11% に合わせると、モデルの1つのパラメータ  $\lambda = \sigma_E / \sigma_G$  は  $\lambda = 0.96$  となるが、ここでは“二種粒子”モデルの性格を強調するために  $\lambda = 0.8$  とする。このとき、 $S_G - S_E$  転移の、 $T=0$  における体積変化は 4% となる。モデルのもう一つのパラメータである  $\kappa = \epsilon_0 / \epsilon$  は、一般性を失ふことなく、 $\kappa = 1.0$  とすることができ (付録 B.1 参照) から、これらのパラメータの値を用いると、(B.21) ~ (B.23) より、 $T=0$  での

$\mathcal{S}_G - \mathcal{S}_E$  転移は

$$f_G^0 = 0.89, \quad f_E^0 = 1.53, \quad p_0 = 3.45 \quad (2.9)$$

である。  $f_G^0; f_E^0$  はそれぞれ  $\mathcal{S}_G, \mathcal{S}_E$  の共存密度,  $p_0$  は転移圧力である。 又、  $f_G^0 / f_E^0 = 0.59$  となっている。

図3Kは、以上の考察を基に描かれた、概念的相図を示す。有効半径の異なる粒子の混合は、固相をより不安定にし易くすると考えられ、従って融解曲線は、G-及びE-領域における曲線、(a)、(b) に下側から近づく。

最後に、モデルのパラメータの値をまとめておく。

ポテンシャルの中	$n = 12$	
有効半径比	$\lambda = \sigma_E / \sigma_G = 0.8$	
励起エネルギーの半	$k = \epsilon_0 / \epsilon = 1$	(2.10)

以下では、特に断わらない場合は、長さの単位は  $\sigma_G$ , エネルギーの単位は  $\epsilon$  である。

## § 2.2 自由エネルギーと転移点の決定

この計算機実験では、モンテカルロ法により、適切な初期配

置からマルコフ鎖を構成して、カノニカルアンサンブルを発生させ、系の熱力学的性質を調べる。融解点を求めるというここの主要な課題に対しては、Hoover and Ree<sup>15)</sup> 等による single occupancy の方法を用いる。これは、二つのブランチ, fluid-branch ( f-branch ) 及び single occupancy-branch ( so-branch ) に対する各々の自由エネルギーの比較によって、この二つのブランチ間の転移 ( inter-branch transition ) を定め、その点を融解点とする方法である。

f-branch に於ては、適当に無秩序な配置を初期配置として、§2.3で述べる方法によりマルコフ鎖を構成するが、こうして得られたアンサンブルは流動相の特徴を有していると考えられ、又実際に、各構成粒子は流動相特有の拡散的な振舞をする。so-branch に於ては、各粒子は、各々、面心立方格子点を中心とする細胞, single occupancy-cell ( so-cell ) の内部に制限されており、各 so-cell 内には一粒子のみ存在し得る。この制限の下で、マルコフ鎖を構成して得られる。このブランチは、固相が安定な領域に於てはアンサンブルに対する so-cell の影響はほとんどないはずであるから、固相からのブランチ, solid-branch と一致しているはずである。so-branch の低密度領域の性質は、液体論における細胞モデル

ル ( cell model ) の性質と一致する。

TSMの系に対しても、この Hoover and Ree の方法を、そのまま適用する。そして、*f*-branch, *so*-branch は、各粒子の内部状態とは無関係に定義する。TSMでは、粒子の有効半径が、非連続的に変化をするから、*solid*-branch の粒子の空間的配置は、混合領域に於ては、面心立方格子の多少歪んだ配列をとるであろう。

しかし、その歪みは周期的境界条件のため全体としてはそれほど大きくはなり得ない。そこで、*so*-cell の大きさ、配置は粒子の内部状態とは無関係に決める。ここでは、その *so*-cell は、面心立方格子の Wigner-Seitz cell に内接する球とする。球の直径は最近接格子点間距離に等しい。1粒子当りの体積  $v = V/N$  と *so*-cell の体積  $v_0$  との比は、 $v_0/v = \pi/3\sqrt{2}$  である。周期的境界条件の下での上述の歪みは、このような *so*-cell を仮定すれば、充分、取り入れることが出来ている。

二つのブランチ, *f*-branch と *so*-branch に対して、温度  $t$  と密度  $\rho$  を固定して得られたアンサンブルから、ヴァリアル定理により、 $PV/NkT(t, \rho)$  が得られる (2.21 参照)。

この  $PV/NkT$  データの等温線に沿う密度依存性から、ヘルムホル

ツ自由エネルギーが次の様にして求めらる。

$$F(t, p) = F^{id} + F^e$$

$$F^e = (F^0 - Ne_0) + \int_0^p (PV - NkT) d^3p / p \quad (2.11)$$

但し、 $F^{id}$  は理想気体の自由エネルギーで、 $F^0$  は次の式で与えらる(付録 B.1 参照)。

$$F_0 \begin{cases} = kT \ln(N! e^N / N^N) \simeq kT \ln \sqrt{2\pi N} : \\ = NkT (1 + \ln(v/v_0)) : \end{cases} \quad (2.12)$$

ギブス自由エネルギーは、この  $F$  を用いて、

$$G(t, p) = F + PV,$$

$$\text{但し、 } p = PV / NkT \cdot t \cdot \rho (= P\sigma^3/\varepsilon) \quad (2.13)$$

となる。融解点は

$$G_f(t, p_m) = G_{so}(t, p_m),$$

$$p_f(t, \rho_f) = p_{so}(t, \rho_m) = p_m \quad (2.14)$$

で求める。ここに添字の  $f$ ,  $so$  はそれぞれ  $f$ - または  $so$ - グラウンチを示し、 $p_m$  は融解圧力、 $\rho_m$ ,  $\rho_f$  は融解、凝固の密度である。

もし、1つのブランチの  $G-P$  曲線が閉じたループをつくるならば、対応する  $P-V$  曲線は、van der Waals loop を描き、他のブランチにある状態がより安定な相をつくらなければ、そのブランチ内で転移 (intra-branch transition) が実現する。絶対零度においては、既述の様に、 $S_G-S_E$  転移が起ると考えられるが、これは、so-branch 内の転移である。

このようにして決められた融解点は、固相-液相転移というよりは、むしろ、いわば single occupancy 相-液相転移と呼ばれるべきである。しかし、so-branch が熱力学的に安定な領域に於て、これが solid-branch と一致しておれば、この転移点は、固相-液相転移点と一致するはずである。この場合、具体的に、二つのブランチの自由エネルギーが等しいことであり、このことは、熱力学的に安定な領域に於て、so-cell の影響がなければ保障される。この検討は §4 に於て行う。

なお、(2.11) の積分を実行する際には、 $G$ -領域、及び  $E$ -領域に於ては、ソフトコアモデルに対する実験の結果を利用して、(積分の方法については付録 B.4 を参照のこと)  $N=32$  の場合には、Hoover et al. <sup>12)</sup> の結果を用い、 $N=256$  の場合に

は、我々の結果、付録A, を用いる。

### § 2.3 $\rho^*$ = 一定の曲線に沿う予備的実験

融解点は § 2.2 で述べた方法により決定されるが、等温線に沿う一連の実験を行う前に、固相  $S_G$  の不安定点についての次の様な考察に基づき、予備的実験を行なう。尚、 $\rho^* = \rho \cdot e^{-1/4}$ ,  $\rho = N \sigma_G^3 / V$  である。

今、 $\rho^*$  が、有効半径  $\sigma_G$  のソフトコアモデルの糸の融解点での値、 $\rho_m^*$ , と、有効半径  $\sigma_E$  のソフトコアモデル糸の凝固点での値、 $\rho_f^* \cdot \lambda^{-3}$ , との間のあるとき、そのような  $\rho^*$  を与える点 ( $\tau, \rho$ ) では、TSM の糸は低温、低密度ではすべての粒子が基底状態にある  $G$ -領域にあると考えられるから固相  $S_G$  が安定であり、高温、高密度ならばすべての粒子は励起されて  $E$ -領域にあると考えてよいから液相が安定である。そこで、 $\rho^*$  が、 $\rho_m^*$  と  $\rho_f^* \cdot \lambda^{-3}$  の間にある、 $\rho^* = \text{一定}$ , の曲線に沿って糸の振舞の対密度 (同じことだが、対温度) 変化をみると、低温では面心立方構造が安定に存在し、高温になるとその結晶構造は不安定になって、液体状態に

移行するはずである。この、固相  $\rho_g$  の不安定点が融解曲線からあまり離れていないとすれば、この実験により、融解曲線の概形を推測することができる。図3Kは、このような  $\rho^* = \text{一定}$  の曲線 (C) も概念的に書き込んでいる。

$\rho_m^*$ ,  $\rho_f^*$  として、Hoover et al. による値 (A.4) を参照すると、 $\rho_m^* \sim 1.2$ ,  $\rho_f^* \cdot \lambda^3 \sim 2.3$  である。我々は、4つの  $\rho^*$  の値、 $\rho^* = 1.20, 1.25, 1.40$  及び  $2.00$  について、予備的な実験を行った。ここでは、固相の不安定性についての半定量的性質しか問題としないため、 $N = 32$  の系について行なうが、 $N = 256$  の系についてもそれ程異なる結果となると考えられる。初期配置は面心立方格子点に基底状態にある粒子を配置したものとす。系が液相的であるか、固相的であるかは、粒子が拡散的な振舞をするかどうかで決定する。

図4は、 $\rho^* = \text{一定}$  の曲線に沿う  $\rho - \rho$  曲線、及び、 $f_E - \rho$  曲線である ( $f_E$  は、平均励起粒子数の割合)。  $\rho - \rho$  曲線で、折れ曲がっている点、あるいは、とびをもつ点が固相  $\rho_g$  の不安定点であり、それより低密度側は固相的、高密度側は液相的である。  $f_E = 0.0$  の領域は、つまり、G-領域であるから、 $\rho^* =$

一定の曲線に沿っては、 $PV/NkT$  の値は一定であって、 $\phi = PV/NkT \cdot t \cdot \rho \propto \rho^5$  である。図より分る様に、 $f_E$  が数%位になると、固相  $S_g$  は不安定になっている。図5は、対応する  $T$ - $P$  曲線である。ソフトコアモデルの融解曲線 (2.8) (: (a)) 及び、(2.8) の定数に  $\lambda^{-3}$  を掛けたもの (: (b)) も記入してある。この図に於ても、不安定点は折れ曲っている点又はとびをもっている点である。表1には、これらのデータをまとめてある。

$\rho^*$  の値が大きいもの、つまり  $\rho^* = 1.80$  及び  $2.00$  の  $P$ - $\rho$  曲線を見ると、不安定点において圧力が急激に下る。不安定点を  $(t_0, \rho_0)$  とし、この点より低密度側のブランチ (固相側) の圧力を  $p_s$ 、高密度側 (液相側) の圧力を  $p_f$  とする。不安定点では  $p_s(t_0, \rho_0) > p_f(t_0, \rho_0)$  である。もし不安定点  $(t_0, \rho_0)$  が、融解点  $(t_0, \rho_m)$  とそれほど離れていないとすれば、同じ関係が  $(t_0, \rho_m)$  においても成立すると期待される。つまり、 $p_s(t_0, \rho_m) > p_f(t_0, \rho_m)$ 。そこで、もし、 $p_s(t_0, \rho_m) = p_f(t_0, \rho_f)$  によって凝固点  $\rho_f$  を決めると、 $\rho_m < \rho_f$  であることが期待される。従って、§1 の議論に従えば、この  $\rho^*$  に対応する曲線は、融解曲線の降下領域を横切っていることになり、固相  $S_g$

の融解曲線には極大点が見られることとなる。図5より判断すれば、この極大点の温度は、0.16よりいくぶん小さいと思われる。

以上の結果に基づいて、実験すべき、適当な等温線の温度を定める。粒子数  $N=32$  の系については、 $t=0.04, 0.10, 0.14, 0.16$ ,  $N=256$  の系については、 $t=0.14$  及び  $0.16$  の各等温線を持って、 $f$ -branch 及び  $so$ -branch, 各々について、実験を行おう。これらの結果は §3 にまとめられている。

## §2.4 ミュレーニョンの方法

ここで用いられるモンテカルロ法は、基本的には、Metropolis et al.<sup>16)</sup> により提案され、Wood のレビュー<sup>17)</sup> の初めに書かれている方法である。温度、体積(密度)一定の下で、 $N$ 個の粒子を含む系について、サンパルのマルコフ鎖を構成して、カノニカルアンサンブルをつくる。体積は、一辺  $L = (N/\rho)^{1/3}$  の立方体で、周期的境界条件がつけられている。面心立方格子を仮定すると、単位胞は、一辺  $L/(N/4)^{1/3} = (4/\rho)^{1/3}$  の立方体で、各々4個の粒子を含む。初期配置は、 $f$ -branch に対しては、適当にラ

ランダムの配置をとる。これには、充分低密度で、面心立方初期配置から得られた、数百ステップのマルコフ鎖の最終サンプルの配置と相似な配置をあてる。実際に、この初期配置に対しては得られるマルコフ鎖において、粒子は拡散的な振舞をする。so-branch に対しては、初期配置は、各粒子が面心立方の格子点あるいはそれに近い位置にある面心立方構造である。各粒子は各 so-cell の内部に制限されている。so-cell の外側では、シミュレーションの過程で無限大のポテンシャルが仮定される。

初期配置を、 $N$  ステップとして、 $N+1$  ステップに於て、粒子  $i$  は、そのもとの ( $N$  ステップでの) 空間座標  $r_i$  (この記号  $\mu$  を対応させる) 及び内部状態  $s_i$  ( $=+1$  又は  $-1$ , この記号  $\alpha$  を対応させる) から、試行座標  $r_i'$  (記号  $\nu$  を対応させる) 及び内部状態  $s_i'$  ( $=-s_i$ , 記号  $\beta$  を対応させる,  $\beta \neq \alpha$ ) へ、次のような過程を経て移る。試行座標  $r_i'$  は、 $r_i$  を中心とする一辺  $2\delta$  の立方体の中から、一様な確率で選ばれる。又、試行内部状態は、常に、もとの状態と異なるようにとられる。

$$r_i' = r_i + (1 - 2\delta) \xi$$

$$s_i' = -s_i \quad (2.15)$$

但し、 $\xi = (\xi_x, \xi_y, \xi_z)$  で、各 $\xi$ は、各々  $0 \leq \xi < 1$  の一様乱数である (乱数発生については、付録 B.4 参照)。

まず、粒子  $i$  が  $(\mu, \alpha)$  又は  $(\nu, \alpha)$  であり、他の粒子はその位置、内部状態を変えないとしたときの、系の全エネルギー  $E_{\mu}^{\alpha}$  又は  $E_{\nu}^{\alpha}$ 、 $K$  に対して、その差、

$$\Delta E_{\mu\nu}^{\alpha} = E_{\nu}^{\alpha} - E_{\mu}^{\alpha} = \sum_{j \neq i} \left\{ \phi(r_{ij}'; \sigma_j, \sigma_j) - \phi(r_{ij}; \sigma_j, \sigma_j) \right\} \quad (2.16)$$

$K$  によって、次の確率、

$$p_{\mu\nu}^{\alpha} = \min(1, \exp(-\Delta E_{\mu\nu}^{\alpha}/kT)) \quad (2.17)$$

を定義する。ここに  $r_{ij}$ ,  $r_{ij}'$  は、それぞれ  $|r_i - r_j|$ ,  $|r_i' - r_j|$  を表わす。so-branch では、 $r_{ij}'$  が粒子  $i$  の so-cell の外側であれば、 $p_{\mu\nu}^{\alpha} = 0$  とする。粒子  $i$  は (2.17) の確率  $K$  従って  $(\mu, \alpha)$  から  $(\nu, \alpha)$  へ、つまり空間座標だけを  $r_i$  から  $r_i'$  へ移動する。この試行を行、 $t$  後の空間位置を、記号  $\nu'$  で表わすことにする。次に、粒子  $i$  の内部状態を変化させる。

$(\nu', \alpha)$  と  $(\nu', \beta)$  に対する全エネルギーの差、

$$\begin{aligned} \Delta E_{\nu'}^{d\beta} &= E_{\nu'}^{\beta} - E_{\nu'}^{\alpha} \\ &= \left\{ \sum_{j(\neq i)} \phi(r_{ij}^{\nu'}, \sigma_i, \sigma_j) \right\} \times ((\sigma_i'/\sigma_i)^n - 1) + 2e\sigma_i \end{aligned} \quad (2.18)$$

を用いて確率を,

$$P_{\nu'}^{d\beta} = \min(1, \exp(-\Delta E_{\nu'}^{d\beta}/kT)) \quad (2.19)$$

と定め、 $(\nu', \alpha)$  から  $(\nu', \beta)$  へ、つまり内部状態だけを、(2.19) の確率で変える。(2.18) に於て、 $r_{ij}^{\nu'}$  は  $\nu'$  に対応する粒子  $i$  の位置を  $r_i^{\nu'}$  とし  $|r_i^{\nu'} - r_j^{\nu'}|$  であり、 $\sigma_i'$  は、 $s_i'$  に対応する有効半径、 $\sigma_j$  又は  $\sigma_E$  である。又、 $\left\{ \sum_j \phi \right\}$  の部分は、空間座標の試行の際に計算されたものである。このようにして、粒子  $i$  は、 $(\mu, \alpha)$  から、 $(\nu, \beta)$  へ遷移する。遷移確率の、より詳細な記述が、付録 B.3 になされている。この過程が、オオステップに於て、 $l=1$  から  $N$  まで順次遂行される。パラメータ  $\delta$  の値は、各温度、密度において、シミュレーションの過程で、試行座標へ移らない試行回数割合が、約 0.4~0.5 となるように選ばれる。<sup>17)</sup> この値は、TSM の混合領域に於ては、対応する面心立方格子の最近接格子点間距離の 5% 前後である。

物理量  $f$  のステップ平均 (“時間”平均)  $\langle f \rangle$  は、

$$\langle f \rangle = \frac{1}{t-t_0} \cdot \sum_{t'=t_0+1}^t \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_{t'}^i \right) \quad (2.20)$$

として定義される。  $t \rightarrow \infty$  の極限で、 $\langle f \rangle$  はアンサンブル平均となるが、適当な  $t$  で実験を打ち切る。初期配置の影響を少なくするため、 $t_0$  ステップまでのサンプルを捨て去る。  $f_{t'}^i$  は、 $t'$  ステップに於て、粒子  $i$  の試行が終了した後の  $f$  の値である。従って  $\frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N f_{t'}^i \right)$  は、 $f$  の、 $t'$  ステップでの平均である。

圧力及び平均励起粒子数の割合は、次の式により計算される

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + 4 \langle \Phi_1 \rangle / NkT \quad (2.21)$$

$$\Phi_1 = \left\langle \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (1 - s_i) \right) \right\rangle \quad (2.22)$$

ここで、 $\Phi_1$  は全ポテンシャルエネルギーである。粒子数  $N =$

256 の系に対しては、 $\Phi_1$  は Wood and Parker<sup>18)</sup> による、

minimum image distance convention に於て、力の働く領域を  $4\sigma_f$

として、計算される。これは、 $\mathcal{L} = (lL, mL, nL)$ ,  $l, m, n$

: 整数,  $L = (N/\rho)^{1/3}$  として、ポテンシャルの和  $\sum_f \phi(r_{if}; \sigma_i, \sigma_f)$

$\equiv \sum_i \sum_{\mathcal{O}} \phi(|r_{ij} + \mathcal{O}|; \sigma_i, \sigma_j)$  をとるに際して、 $\mathcal{O}$  についての和を、 $|r_{ij} + \mathcal{O}|$  が最も小さく、かつ  $|r_{ij} + \mathcal{O}| \leq 4\sigma_j$  とする  $\mathcal{O}$  に限ることである。具体的には、 $r_i$  を中心とする、一辺  $L$  の立方体の内部にあり、かつ、半径  $4\sigma_j$  の球の内部にある粒子  $j$ 、又は、周期的境界条件のために現われるその像について、和をとることになる（図 6. a 参照）。この領域外からの、 $\sigma_i$  への寄与は、格子和をとることによって評価すると、問題にしている密度では、0.002% 以下である。 $N=32$  の系については、 $N=256$  と同じ精度となるように、同じ大きさの領域内で和をとった（図 6. b 参照）。

TSM に対する実験では、 $N=256$  の系に対しては、各温度、密度に対して 2000 ステップのマルコフ鎖を構成し、最初の 1000 ステップを捨てた ( $t_0 = 1000$ )。  $N=256$  のソフトウェアモデルの系については、3000 ステップから 10000 ステップのマルコフ鎖を構成し、最初の 1000 ステップをいし、数千ステップを捨てた。 $N=32$  の系については、等温実験、 $P^* =$  一定の実験共々、数百ステップから数千ステップ、いくつかの点では、60000 ステップまで行った。

### § 3 シミュレーションの結果

#### § 3.1 等温線

$t = 0.04, 0.10, 0.14, 0.16$  の各等温線に於て、得られた  $\rho - \rho$  曲線及び  $f_E - \rho$  曲線が、 $f$ -branch については図 7 に、 $so$ -branch については図 8 にそれぞれ示されている。

$t = 0.04, 0.10$  については、 $N = 32$  の系に於ける予備的等温実験の結果であり、 $t = 0.14$  及び  $0.16$  のものは、 $N = 256$  の系に於ける結果である。 $f_E = 0$  及び  $f_E = 1$  の密度領域に於ては、対応するソフトコアモデルの系の結果を用いてある (§ 2.2 参照)。表 2 に、 $N = 256$  の系に於ける結果がまとめられている。

$f$ -branch では、シミュレーションを行った温度では、 $\rho$  及び  $f_E$  とともに、密度とともに単調に増加している。この図より考へるならば、 $f$ -branch 内では、すべての温度でも、ブランチ内転移は起こさないと思われる。 $so$ -branch に於ては、ある温度、 $t_c$  より低い温度に於て、 $\rho - \rho$  曲線に van der Waals loop が現れ出てあり、このことは、低温に於て  $so$ -branch 内転移が起こり得る

ことを示している。これは、§2.1で述べられた絶対零度における固相  $S_G$  - 固相  $S_E$  転移に対応するものである。  $t_c$  はこの転移線の臨界点であり、  $t = 0.10$  と  $0.14$  の間にある。  $so$ -branch の混合領域に対する密度領域は、同じ温度での、  $f$ -branch のそれよりも狭くなっている。

### §3.2 融解点の決定と相図

§2.2で述べた手法に従い、  $N = 256$  の系に対して、  $t = 0.14$  及び  $0.16$  における融点を決定する。その結果は表3及び図9に示している。  $N = 32$  の系に対する半定量的結果も考慮すると、相図について次のようなことが結論される。  $t = 0.04$  の等温線に右へては、密度の増加に従って、液相  $F$  から、ほとんどの粒子が基底状態にある固相  $S_G$  への転移、及び固相  $S_G$  からほとんどの粒子が励起状態にある固相  $S_E$  への転移、この二つの転移が起る。  $t = 0.10$  及び  $0.14$  では、三つの転移  $F - S_G$  転移、  $S_G - F$  転移及び  $F - S_E$  転移が起る。  $t = 0.16$  では、  $F - S_E$  の転移しか起らない。  $S_G - S_E$  転移の臨界温度  $t_c$  が、  $t_c > 0.10$  であり、

$t=0.10$  では、 $S_G - S_E$  転移が現われず、間々  $F$  相が入ってくる  
 ことから、 $S_G - S_E$  転移線は融解曲線と交わり、その交点は液相  $F$ 、  
 固相  $S_G$ 、固相  $S_E$  が共存する三重点と呼ばれているはずである。

図より分るように、融解曲線は  $\rho \approx 1.9$  ( $t \approx 0.13$ ) の領域では、  
 有効半径  $\sigma_G$  のソフトコアモデルの融解曲線 (a) と一致しており、  
 圧力が増加するに伴って上昇する。より高圧になると、圧力とと  
 もに、曲線 (a) からずれてきて、極大点を生じ、ついで降下する。  
 三重点に至って  $S_G - S_E$  転移線と出合い、さらに高圧では、再び  
 上昇し、有効半径  $\sigma_E$  のソフトコアモデルの融解曲線 (b) に近づい  
 てゆく。 $f_E$  は、固相  $S_G$  に於ては、低密度側でゼロ、融点降下領  
 域で約  $0.02$  ( $t=0.14$ ) となる。固相  $S_E$  に於ては、ほぼ  $1$  で  
 ある。

### § 3.3 融解曲線極大点

固相  $S_G$  の融解曲線には極大点 (MCM) が現われるが、そ  
 の温度、 $t_{MCM}$  より少し低い温度では、 $S_G$  は二つの融点をもつ。  
 従ってこの温度での  $f$ -branch と  $so$ -branch の各々の Helmholtz

自由エネルギー曲線、 $F/NkT \equiv f(t, \rho)$ 、はそれらの融点の密度の付近で二度交わる(図10 a.(a))。温度を上げてゆくと  $t = t_{MCM}$  では、二つの融点は一致する。このとき、二つのブランチの自由エネルギー曲線は二つの交点が一致して接するようになる(図10-a, (b))。その接する点の密度は、MCMの点の密度  $\rho_{MCM}$  である。そこで、二つの温度、 $t = 0.14$  及び  $0.16$  K に対する自由エネルギーを、各ブランチで、温度について一次の内挿を行い、そしてそれらが接するよう温度  $t_{MCM}$  を決定することを考える。つまり、

$$\tilde{f}(t, \rho) = (50t - 7) f(0.16, \rho) + (8 - 50t) f(0.14, \rho) \quad (2.1)$$

として、 $\tilde{f}_f(t, \rho)$  と  $\tilde{f}_{so}(t, \rho)$  が接するよう  $t = t_{MCM}$  を定め、その接点を  $\rho = \rho_{MCM}$  とする。MCMでの圧力は、 $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$  だから、 $f$  と同様の内挿式によって、 $\rho_{MCM}$  に対応する圧力として定めらる。  $f_E(t, \rho)$  の、平均励起粒子数の割合は、やはり同じ内挿式により定める。図10.bには接するよう内挿された自由エネルギー曲線を示した。その結果は次の様である。

$$t_{MCM} = 0.143, \quad p_{MCM} = 2.41, \quad \rho_{MCM} = 0.777$$

$$\begin{aligned} f_E^{MCM} &= 0.101 \quad (\text{液相 F の側}) \\ &= 0.014 \quad (\text{固相 } S_G \text{ の側}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

これらの値は表 3K もまとめられている。

### § 3.4 融解点におけるエントロピーのとび

自由エネルギーと内部エネルギーの値から、エントロピーが求められるから(式(B.15)を参照のこと)、それから融解点におけるとび  $\Delta S = (S_f - S_{s0}) / N_k$  が定められる。 $\Delta S$  を、固相の体積に対する体積のとびの比  $\Delta v / v_m = \rho_m / \rho_f - 1$  に対して図示すると、図 11 の様になる。MCM における  $\Delta S$  は温度について一次の内挿式から得られる自由エネルギーと内部エネルギーの値から定めらる。G-領域及び E-領域では、有効半径  $\sigma_G$  及び  $\sigma_E$  のソフトコアモデルに対するものと、各々、一致するが、ソフトコアモデルでは、スケーリング性によって、 $\Delta S$  は有効半径に依らず一定の値であり、又  $\Delta v / v_m$  も有効半径に依存しないから  $\Delta S - \Delta v / v_m$  は 1 つの点で与えられる。その点は、

$$\Delta S = 0.929, \quad \Delta v/v_m = 0.0375 \quad (3.3)$$

であり、図では  $\times$  で与えてある。表 3K は、これらの値をまとめられている。

### § 3.5 動径分布関数

図 12 K は、 $\tau = 0.16$  のいくつかの密度  $K$  における、 $f$ -branch の動径分布関数、 $g(r/2)$  を示してある。図 13 K は、そのうちの三つの密度における部分動径分布関数  $g^{do}(r/2)$  を示した。

$g^{gg}(r/2)$  は、共に基底状態にある二つの粒子の、 $g^{ge}(r/2)$  は、基底状態にある粒子と励起状態にある粒子との、 $g^{ee}(r/2)$  は、共に励起状態にある二つの粒子の、それぞれ相関を表わしている。

もちろん  $g$  と  $g^{do}$  の間には次の様な関係がある。

$$g = (1-f_E)^2 g^{gg} + 2f_E(1-f_E) g^{ge} + f_E^2 g^{ee} \quad (3.4)$$

これらの関数の横軸は、その密度における面心立方格子の最近接格子点間距離  $l$  を単位としている。これらの図に於て、動径分布関数は、部分動径分布関数も、普通の液体でまとめられる形をしており、ピークに肩が生じたり、余分なピークが現われるというよう

は異常性は示さない。 $g^{2D}$  のオーピーク的位置は、密度とともに、右側へずれてゆくが、 $f$  のオーピーク的位置は、混合領域においては、あまり動かない。

図 14 には、§ 3.2 で定められた  $t = 0.14$  での  $S_G$  の融解点、及び MCM 上の点における、solid-branch に対する実験 (付録 C, 2 参照) から得られた動径分布関数が示されている。

ここからわかるいくつかのピークは、いずれも、面心立方格子の格子点位置に対応しており、それ以外のピークないし肩は、 $f$ -branch に対してと同様、現われていない。

#### § 4 まとめ と 検討

まず、簡単に結果をまとめておく。二種粒子の混合は、低温において固相  $S_G$  - 固相  $S_E$  転移を起させ、さらに、固相  $S_G$  の融解曲線に極大点を生じさせる。液相内転移は、起こさない。融解曲線極大点に於ては、融解はやはり一次転移であり、密度は等しいが、エントロピーにとびがある。それは粒子の空間配置の相異からくるエントロピーのとびに加えて、励起粒子の割合の相異か

らきている。

多くの物質に於て、圧力があがると、融解曲線に沿ってエントロピーの比  $\Delta S$  は減少することが知られている。<sup>19)</sup> それに反して、この二種粒子ソフトコアモデルでは、 $\Delta S$  は  $S_G$  の融解曲線極大点の付近で圧力と共に増加する。同じ様な傾向は、やはり、MCM現象を示す  $CsI$  (図1参照) について、図15に示すように、実験的に観測されている。<sup>20)</sup>  $CsI$  ではMCMに至る  $\Delta S$  の増加が約0.35であるが、今のモデルでは図12よりみられる様に、約0.3であり、比較的近い値を示している。後者の増加は液相における励起粒子の割合の増加に原因していると考えられる。

Makarenko et al. <sup>20), 11)</sup> は、この異常性の主要な要因は  $s-d$  電子遷移であり、これが電子とイオンの相互作用のパラメーターを変えてしまうためである、と指摘している。 Yoshida and Kamakura <sup>9)</sup>

は、粒子が内部自由度をもたないモデルで融解曲線極大現象を説明しているが、彼らの計算によると、彼らのモデルでは極大点付近に於ても、圧力の上昇に従って、 $\Delta S$  は、むしろ、減少する。そこで我々は、 $CsI$  における  $\Delta S$  の増加は、電子によるエントロピーへの寄与の変化によるのではいかと考える。実際、 $CsI$  の圧力領

域に於ても、 $d$ -的性質が電子に現われていることを示すものがある。<sup>21)</sup>  $CsI$ は、我々のモデルで仮定したような面心立方格子ではなく、少しゆるい構造の体心立方結晶であり、従って、他の機構によって  $\Delta S$  が増加する可能性もある。 $CsII$ の  $\Delta S$ が圧力と共に増加するか、又は逆に減少するか、を見ることは重要であり、そして、ここで扱ったような二種粒子モデルの、融解曲線極大現象に対する正統性を検討するときの、一つの判断材料となる。

Gingrich and Heaton <sup>22)</sup>により得られた  $lig Cs$ の動径分布関数は、第一ピークの右側に、肩を持っており、これは温度とともに、小さな副ピークへと成長していく。Rapoport <sup>6)</sup>は、このことを指摘して、液体セシウム中に何らかの二種粒子の存在することを示すものである、と主張している。我々の二種粒子モデルの系では、動径分布関数には何らの異常もみられなかったことから考えるならば、動径分布関数により系が二種粒子から成っているかどうかを判断するのは困難であろう。液体セシウムの動径分布関数における肩、ないし副ピークの存在に関しては、 $lig Cs$ に酸素が非常に溶け込み易く<sup>23)</sup>、その影響が出ているためではないかということ、さらに、X線、中性子線回折により得られる構造因子から動径分布関

数に転換するに際しての打ち切りの効果 (termination effect) による影響が出ているのではないかと考えられている。<sup>24)</sup> 我々の結果も、肩ないし副ピークは二種粒子の存在の壽ではなく、何か他の原因に依るものであることを示唆している。

single occupancy-branch と solid-branch の関係について、少し検討を加えておく。高密度の極限では、明らかに、so-branch にある系も、solid-branch にある系も、全く同じ振舞をするはずであり、二つのブランチは一致している。so-branch が solid-branch からはずれてくるのは、粒子の、面心立方格子点からの変位が大きくなって、so-cell の半径と同じ位になり、so-cell の壁にぶつかる様になるためである。そこで、マルコフ鎖を構成する際、選ぶ粒子の試行産物の点が、その粒子の so-cell の外側である場合の数を、so-cell の壁との衝突回数 (number of so-cell wall collisions),  $n_c$ , として、調べてみる。今、3000 ステップ、つまり、 $0.768 \times 10^6$  回の試行中の総衝突回数  $n_c$  を密度  $\rho$  に対して図示すると、図 16-a の様になる。図 16-b は、ソフトコアモデルに対するもので、 $\rho^* = \rho \cdot t^{-1/4}$  に対して示してある (この図で縦軸の濃線以下では原点に  $n_c = 0$  をとっているのに注意)。

$t = 0.14$  では、 $\beta = 0.75$  ( $P = 2.11$ ),  $0.8$  ( $2.56$ ) の各点では共に  $n_c = 0$ ,  $\beta = 1.4$  ( $P = 3.90$ ) では  $n_c = 14$ ,  $1.5$  ( $4.56$ ) では、 $n_c = 0$  となっている。ソフトコアモデルでは、 $\beta^* = 1.131$  では  $n_c = 41$ ,  $1.216$  では  $n_c = 2$ ,  $1.270$  では  $n_c = 0$  である。この様に、固相と考える領域に於ては、 $n_c$  は零又はほとんど零で、実質的に、二つのブランチは一致していると考えられる。 $t = 0.14$  に於ける固相  $S_G$  の二つの融解点の密度、及び MCM の点 ( $t_{MCM}, \beta_{MCM}$ ) に於て、so-cell の制限を加え、solid-branch の系について実験を追加した。その結果は、付録 C.2 にまとめられている。以上の結果、so-branch は、その熱力学的に安定な領域に於て、solid-branch と一致しており、 $S_G$  相、 $S_E$  相は、「固相」 $S_G$ 、固相、 $S_E$  と見做してよいことを示している。従って又、§3.2 の融解曲線は、実際に、液相-固相転移と見做すことが出来る。

最後に、モデルについて、幾つかの検討を行なう。(2.1).

において、逆中ポテンシャルの巾を  $n = 12$  とした。Hiwatari and Matsuda<sup>25)</sup> のソフトコアモデルに対する解析によれば、単純金属の熱力学的性質は、 $n$  が5位のソフトコアモデルの系に対応して

あり、 $n$ が大きいモデルの系はむしろ不活性が強く対応する。

Hoover et al. <sup>26)</sup> に依ると、小さな  $n$  ( $n \leq 7$ ) のソフトコアモデルの系では、融点近傍で、面心立方構造が固相として安定になる。ところで、 $C_s II$ ,  $C_s III$  は共に結晶構造は面心立方である。高圧下では殻内電子の影響により実効的な  $n$  の値は大きくなる傾向にあると思われるから、 $n=12$  の二種粒子ソフトコアモデルは高圧下の単純金属のモデルとして不適当なものではない。又、 $\lambda = \sigma_e/\sigma_g$  の値を  $\lambda = 0.8$  として二種粒子ということも強調してあるが、 $\Delta S$  の  $\Delta v/v_m$  に対する依存性など、本質的なことは、変わらないと考えてよいだろう。  $\lambda$  が 1 に近づくとき、低温で固相-固相転移の体積の伸びは小さくなり、 $C_e$  の型の融解曲線になるかも知れない。

融解曲線極大現象を説明するモデルは、ここで扱った二種粒子モデルの他に、Yoshida and Kamakura <sup>9)</sup> のモデル、指数関数型の相互作用をもっているモデル <sup>27)</sup>、あるいは Lennard-Jones 型 12-6 ポテンシャルの系における再融解 (remelting) <sup>27) 28)</sup> の現象等がある。Yoshida and Kamakura のモデルでは既に述べた様く、 $\Delta S$  の圧力依存性は、二種粒子モデルとは逆の傾向を有しており、又、固相-固相転移と MCM は、必ずしも直接の関係を持っていない。指数関

数型のポテンシャルは、原点付近では非常に柔かであり、そのために高圧下で再融解が起ると考えられ、<sup>29)</sup> 古典的系ではこのような事情は考えにくい。又、このモデルでは、従って、固相-固相転移とは全く無関係に再融解が生じている。L-J モデルの系は、高圧下に於ては、 $n=12$  のソフトコアポテンシャルの系とほとんど同じ振舞をするはずであり、従って、再融解という現象は起こり得ないと考えられる。これは、モデルの扱いに帰因されるだろう。<sup>29)</sup> 問題にしている圧力領域では、融解曲線極大現象と、固相-固相転移は密接に関係しており、共に同じ機構によって引き起されていると考えるのはむしろ自然である。この意味で、二種粒子モデルは、他の、固相-固相転移と明瞭な関係をもたないモデル、機構に比べて、より現実的モデルであると考えられる。

次のステップとして、電子の影響をより直接に扱うことが、この二種粒子モデルの正統性を主張するために必要である。固相-固相転移については、いくつかの電子的レベルからの試みが行われているが、<sup>2), 3)</sup> 融解の問題を扱うには至っていない。主な理由は、融点近傍の固相と液相の表現を統一的な立場から得ることが困難であること、又、融解の理論がこの目的に合う様になっていない

ことである。この問題は現在検討中であり、今後の課題である。

## 謝 辞

論文執筆にあたって御指導頂いた 京都大学工学部 上田顯教授に深く感謝致します。 シミュレーション実行上、理化学研究所、萩田直史教授に御指導頂き、又、野口守氏に大変御世話になりました。九州大学理学部 松田博嗣教授には貴重な御意見を頂きました。シミュレーショングループの中の他の研究者、小川泰氏、種村正美氏、樋渡保秋氏にも、直接、間接の御協力とともに、討議をして頂きました。京都大学理学部 松原武生教授には批判的検討をして頂きました。改めて感謝致します。又、この原稿の看書を引き受けて頂いた釣本富貴子嬢に感謝いたします。

シミュレーションは、京都大学大型計算機センター及び理化学研究所計算機室の FACOM 230-60 及び 230-75 にて行いました。この仕事は、一部分京都大学基礎物理学研究所及び文部省科学振興会の援助を受けました。

## 付録 A

## ソフトコアモデルに対するシミュレーションの結果

ソフトコアモデル、粒子数  $N=256$  の系に対して、一連の実験を行い、 $f$ -branch、 $so$ -branch 各々における  $PV/NkT$  の  $\rho^*$ -依存性から、融点を定めた。実験は、すべて、温度  $T=1.0$  で行い、密度は、Hoover et al.<sup>12)</sup> と比較するため、大部分彼らと同じ  $\rho^*$  とする点を選んだ。その結果は表 4 及び 図 17 に示してある。図 18 には、完全格子(面心立方)を組んでいるときの圧力、つまり

$$P^L V / NkT = 1 + \frac{C_{12}}{2} \cdot \rho^{*4} \quad (A.1)$$

を引いた、剰余の圧力、

$$P^e V / NkT = PV / NkT - P^L V / NkT \quad (A.2)$$

に対して図示した。

ここで、 $C_{12}$  は、格子和の定数で (B.16) で定義されるものである。

つまり、 $C_{12} = 12.1318902$ 。これらの図には、Hansen, Hiwataru

et al. 等のデータも示してある。 $so$ -branch の  $P^e V / NkT - \rho^*$

曲線は、 $\rho^* \approx 1$  の付近で明瞭な折れ曲りを示しているが、これは、

この前後において、so-cell の影響が急激に減少してくるためである(図 16-6 参照)。§4 に述べられているように、この折れ曲り点より  $f^*$  の高い側では、so-branch はほぼ solid-branch と一致している。

融解曲線の式、(2.7) 及び (2.8) に現われる定数、 $p_m^*$ ,  $f_+^*$ , 及び  $f_m^*$  の値は、TSM の自由エネルギーの式 (2.11) に於て、 $e_0 \rightarrow 0$ ,  $f \rightarrow f^*$  と置き換え、さらに、 $PV/NkT = P^{ev}/Nk + P^lv/NkT$  として、図 18 の  $P^{ev}/NkT$  を数値積分することにより定められる。得られた値は次のようである。

$$p_m^* = 24.21, \quad f_+^* = 1.173, \quad f_m^* = 1.217 \quad (\text{A.3})$$

これらの値は、Hoover et al.<sup>12)</sup> による値

$$p_m^* = 22.56, \quad f_+^* = 1.150, \quad f_m^* = 1.194 \quad (\text{A.4})$$

より、いくぶん大きい。この事情は、so-branch の  $P^{ev}/NkT$  曲線の折れ曲りの点、 $f^* \simeq 1$  の前後の、弱いピークのためであろうと思われる。図 18-b には、その折れ曲りの点付近の図を、Hoover et al.<sup>12)</sup> のデータ点と共に示してある。図 19 はヘル

ヘルムホルツ自由エネルギーの  $\beta^*$  依存性を示した。但し、縦軸は、  
 $F^e/NkT - (12.5\beta^* - 7.3)$  を示している。この図の範囲では、  
 $F^e/NkT$  の大きさは、4.5~11 位である。我々の値(実線)と  
 Hoover et al. の  $\infty$  の系に対する値(○印)との差は、 $f$ -branch  
 では、ほとんどない。  $so$ -branch に対しては、 $\beta^* < 1.0$  の領域  
 では  $N=32$  の系に対する値(▲印)しかないこともあって断定は  
 できないが、Hoover et al. のデータ(●印)は、 $\beta^* \approx 1$  の前後  
 から少しずれてきているようである。その結果、我々の場合には、  
 ヘルムホルツ自由エネルギー曲線の交点は、 $\beta^* = 1.195$  であるが、  
 彼らの場合には、 $\beta^* \approx 1.17$  となる。この違いが(A-3)と(A-4)  
 との差になって現われてきている。  $so$ -branch の、 $\beta^* \sim 1.17$   
 の付近におけるヘルムホルツ自由エネルギーの差は、約0.05で、  
 $F^e/NkT$  の値に対して約0.6%である。この図には、Hansen<sup>13)</sup>  
 による値も示してあるが、 $f$ -branch では、我々及び Hoover et  
 al.<sup>12)</sup> の値よりいくぶん大きく、  $so$ -branch では、我々のより  
 少し小さく、Hoover et al. のより少し大きい。そのため、2つの  
 ブランチに対する自由エネルギー曲線の交点は、Hoover et al. と  
 ほぼ同じ  $\beta^*$  の値の点に来る。 Hansen による値と、我々の値と

の差は、問題の領域では、0.3%位である。我々の  $PV/NkT$  の誤差は、低密度で 0.09%、高密度で 0.03% 以下であると考えられる ( $PV/NkT$  の値の、アンサンブルにおける分散を  $\sigma^2$  とし、 $\sigma$  とし、誤差  $\sim \sigma/\sqrt{\text{ステップ数}}$  で評価した)。従って、自由エネルギーの誤差は、問題としている領域では、内挿による誤差も含めても、0.1%以下であると考えられる。

ソフトコアモデルの系の、融点におけるエントロピーのとび、動径分布関数は、§3に、それぞれまとめられている。

## 付録 B

## § 2 への補足

## B.1 分配関数と自由エネルギー及びKのスケールリング性

$PV/NkT$  の等温線に沿う密度依存性が知られると、自由エネルギーは (2.11) を用いて求められる。この式は、

$$F = F^{id} + F^e \quad (B.1)$$

として、

$$PV/NkT = 1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} (F^e/NkT) \Big|_T \quad (B.2)$$

であるから

$$F^e(T, \rho) = f(N, T) + \int_0^\rho (PV - NkT) \frac{d\rho}{\rho} \quad (B.3)$$

(ここで、 $f(N, T)$  は、 $N, T$  のみ K 依存する任意関数) とする。

$f(N, T)$  は次の様にして定められる。

$f$ -branch 及び  $so$ -branch に対する分配関数は、それぞれ

次のようになる；

$$\Sigma_{\pm} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{\{S_i\}} \int_{\Omega} d^3r \exp \left( -\frac{\epsilon}{kT} \sum_{\langle ij \rangle} (\sqrt{\sigma_i \sigma_j} / r_{ij})^m + \frac{e_0}{kT} \sum_i S_i \right) \quad (B.4)$$

$$Z_{so} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{\{s_i\}} \sum_{\{\text{cell}\}} \int_{\Omega'} d^N r \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT} \sum_{i < j} (\sqrt{\sigma_i \sigma_j} / r_{ij})^n + \frac{e_0}{kT} \sum_i s_i\right) \quad (\text{B.5})$$

ここで、 $\lambda$  はドブロイ波長、 $\Omega = V^N$  であり  $\Omega' = v_0^N$  は、各々の so-cell の内部が積分領域であることを示す。 $\sum_{\{s_i\}}$  は各  $s_i = \pm 1$  についての和を示す。 $\sum_{(\text{cell})}$  は、so-cell に対する粒子の入り替えの和を示してあり、結局、 $N!$  の因子を生ずる。今、 $v = V/N \equiv l^3$ ,  $v_0 \equiv l_0^3$ ,  $\rho = N/v$ ,  $\rho' = N/v_0$ ,  $\rho = N\sigma_0^3/V$  として  $N\epsilon$  についての積分を  $\rho_i$  又は  $\rho'_i$  についての積分におきかえ、 $Z = Z_{id} \cdot Z^e$ ,  $Z_{id} = (V^e/\Lambda^3 N)^N$  とおくと、 $Z^e$  はそれぞれのブランチについて、

$$Z_{\pm}^e = \frac{1}{N! e^{N\mu}} \sum_{\{s_i\}} \int_{\Omega_0} d^N \rho \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT} \rho^{n/3} \sum_{i < j} (\sqrt{\sigma_i \sigma_j} / \sigma_0)^n \rho_{ij}^{-n} + \frac{e_0}{kT} \sum_i s_i\right) \quad (\text{B.6})$$

$$Z_{so}^e = \left(\frac{v_0}{v}\right)^N \frac{1}{e^{N\mu}} \sum_{\{s_i\}} \int_{\Omega'_0} d^N \rho' \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT} \rho'^{n/3} \left(\frac{v}{v_0}\right)^{n/3} \sum_{i < j} (\sqrt{\sigma_i \sigma_j} / \sigma_0)^n \rho'_{ij}{}^{-n} + \frac{e_0}{kT} \sum_i s_i\right) \quad (\text{B.7})$$

となる。ここで  $\Omega_0 = N^N$  であり、 $\Omega'_0 = 1^N$  である。もちろん

$\rho_{ij} = |\rho_i - \rho_j|$ ,  $\rho'_{ij} = |\rho'_i - \rho'_j|$  である。従って、 $F^e = -kT \ln Z$

と (B.3) と比較して、 $\rho \rightarrow 0$  で残る部分  $f(N, T)$  は、次式で得ら

いふこととなる。

$$f_T(N, T) = kT \ln(N! e^N / N^N) - Ne_0 \quad (B.8)$$

$$f_{so}(N, T) = NkT (1 + \ln(v/v_0)) - Ne_0 \quad (B.9)$$

ここで、 $\kappa = e_0/\varepsilon$  のスケーリング性 $\kappa$ について考察する。(B.6)

$\kappa$  に対して  $kT/\varepsilon = t$  とおくと、指数関数の中の部分は、

$$-\frac{\kappa}{t} (f \cdot \kappa^{-3/n})^{n/2} \sum_{i < j} (\sqrt{\sigma_i \sigma_j} / \sigma_0)^n e^{-\kappa} + \frac{\kappa}{t} \sum_i s_i \quad (B.10)$$

と書くことができる。(B.7) $\kappa$ についても同様であるから、 $Z^e$  は

$$Z^e = Z^e(t \cdot \kappa^{-1}, f \cdot \kappa^{-3/n}) \quad (B.11)$$

となり、従って、 $\kappa=1$  のときの点 $(t, f)$ における系の振舞は、

$\kappa=\kappa_0$  のときの、点 $(t \cdot \kappa_0, f \cdot \kappa_0^{3/n})$ における振舞と相似である。

故に、一般性を失うことなく  $\kappa=1$  とおくことができる。例え

ば圧力 $\kappa$ についてはこのスケーリング性は

$$p(t, f; \kappa) = \kappa^{(n+3)/n} \cdot p(t \cdot \kappa^{-1}, f \cdot \kappa^{-3/n}) \quad (B.12)$$

と表わされる。

なお、ここで、エントロピーの表式を与えておく。内部エネルギーは ( $\eta=12$  とする),

$$E = \frac{3}{2} NkT + E^e$$

$$E^e = \frac{1}{4} (PV - NkT) + Ne_0 (2f_E - 1) \quad (\text{B.13})$$

である。これを用いて、エントロピーは

$$S^{id}/Nk = \frac{3}{2} - F^{id}/NkT$$

$$S^e/Nk = E^e/NkT - F^e/NkT$$

$$S/Nk = S^{id}/Nk + S^e/Nk \quad (\text{B.14})$$

と計算される。ここに、 $F^{id} = NkT (\ln(\Lambda/\sigma)^3 + \ln P - 1)$  である。

融点  $T$  におけるエントロピーの差  $\Delta S = (S_f - S_{s0})/Nk$  は、

$$\Delta S = \Delta S^e/Nk + \ln(P_m/P_T) \quad (\text{B.15})$$

となる。但し、 $\Delta S^e = S_f^e - S_{s0}$ 、 $P_m$  は融解密度、 $P_T$  は凝固密度である。融解曲線の極大点では、 $P_m = P_T$  であるから  $\ln(P_m/P_T) = 0$ 。

## B.2 絶対零度における固相-固相転移

対木テンニヤル  $\phi(r) = \epsilon(\sigma/r)^m$  に対する、面心立方格子の格子和の定数  $C_n$  を

$$\sum_i \phi(r_{ij}) = C_n \cdot \epsilon(\sigma/r_0)^m \equiv \varphi(\sigma^3/\nu) \quad (\text{B.16})$$

と定義する。但し、 $r_0$  は最近接格子点間距離であり、 $\nu = V/N = r_0^3/\sqrt{2}$  は1粒子当りの体積である。二種粒子ソフトコアモデルの固相  $S_G$  及び  $S_E$  の絶対零度、 $T=0$ ,  $K$  における1粒子当りの内部エネルギーは、それぞれ、

$$e^G = \frac{1}{2} \varphi(\sigma_G^3/\nu) - e_0 = \frac{1}{2} \varphi(\rho) - e_0 \quad (\text{B.17})$$

$$e^E = \frac{1}{2} \varphi(\sigma_E^3/\nu) + e_0 = \frac{1}{2} \varphi(\rho) \cdot \lambda^m + e_0 \quad (\text{B.18})$$

となる。但し、 $\lambda = \sigma_E/\sigma_G$ ,  $\rho = \sigma_G^3/\nu$  である。従って、 $T=0$   $K$  における  $S_G - S_E$  転移は、

$$P_0 = - \left. \frac{\partial e^G}{\partial \nu} \right|_{\nu=\nu_0^G} = - \left. \frac{\partial e^E}{\partial \nu} \right|_{\nu=\nu_0^E} \quad (\text{B.19})$$

$$\mu = e^G + P_0 \nu_0^G = e^E + P_0 \nu_0^E \quad (\text{B.20})$$

より定められる。こゝに  $\nu_0^G$ ,  $\nu_0^E$  はそれぞれ、固相  $S_G$ ,  $S_E$  の転

移点Kにおける1粒子当りの体積、 $P_0$ は転移圧力、 $\mu$ は化学ポテンシヤルである。こゝから、 $\rho_0^G = \sigma_0^3 / v_0^G$ ,  $\rho_0^E = \sigma_0^3 / v_0^E$ ,  $p_0 = P_0 \sigma_0^3 / \epsilon$ として、 $e_0 / \epsilon = \kappa$ と書けば、共存密度と、圧力が、

$$\rho_0^G = \left( \frac{2^{(n+2)/6}}{((3+n)/3) \cdot C_n} \cdot \frac{\kappa}{1 - \lambda^{2n/(n+3)}} \right)^{3/n} \quad (\text{B.21})$$

$$\rho_0^E = \rho_0^G \cdot \lambda^{-3n/(n+3)} \quad (\text{B.22})$$

$$p_0 = \frac{C_n}{2^{(n+2)/6}} \cdot \frac{n}{3} \cdot \rho_0^{(n+3)/3} \quad (\text{B.23})$$

となる。  $n=12$  のとき、 $C_{12} = 12.1318802$  である。  $\lambda = 0.8$ ,  $\kappa = 1$  としKときの値が、各々、(2.9)の式の値である。

固相  $S_G$  及び  $S_E$  以外の、超格子構造への転移の可能性についても、同様K格子和を計算することにより調べることができる。面心立方格子は4つの等価な単純立方格子からなる格子とみることができる。今、 $T=0$ Kにおいて、この4つの単純立方格子のうち、 $i$ 個 ( $i=0 \sim 4$ ) の格子が基底状態にある粒子によって占められており、残りの  $(4-i)$  個の格子が励起状態にある粒子によって占められているような超格子構造の結晶を考え、その結晶の1粒子当りの内部エネルギーを  $e(i)$  とする。もちろん、 $e^{(0)} \equiv e^G$ ,

$e^{(4)} \equiv e^E$  である。  $n=12$  のとき  $k$  は、  $e^{(i)}$  の密度依存性は、エネルギー - の単位を  $\varepsilon$  とすると、次の様になる。

$$e^{(i)} = \frac{C_{12}^{(i)}}{2} \cdot \frac{\rho^4}{4} + e_0^{(i)} \quad (B.24)$$

$$\text{但し、 } C_{12}^{(0)} = C_{12} = 12.1218\rho, \quad e_0^{(0)} = -\kappa$$

$$C_{12}^{(1)} = 7.6692\rho, \quad e_0^{(1)} = -\kappa/2$$

$$C_{12}^{(2)} = 4.29872, \quad e_0^{(2)} = 0$$

$$C_{12}^{(3)} = 2.02018, \quad e_0^{(3)} = \kappa/2$$

$$C_{12}^{(4)} = C_{12} \cdot \lambda^{12} = 0.83370, \quad e_0^{(4)} = \kappa \quad (B.25)$$

これらの  $e^{(i)}$  を、  $k=1$  の時  $k$ 、  $1/\rho$   $k$  に対して図示すると図20のようになる。 任意の  $k$   $k$  に対して

$$e_i^{(i)}/\kappa = \frac{C_{12}^{(i)}}{2} \cdot \frac{(\rho \cdot \kappa^{-1/4})^4}{4} + e_0^{(i)}/\kappa \quad (B.26)$$

とできるから、各  $e^{(i)}$  の相対的關係は同じになる。  $t=0$   $k$  於ては、図より分るよう  $k$ 、  $e^{(0)}$  と  $e^{(4)}$  の間  $k$  転移が起り、ここで検討した超格子構造は安定な相とはならない。

## B.3 マルコフ鎖における遷移確率

実際には、遷移確率、 $p_{\mu\nu}^{\alpha}$ ,  $p_{\nu}^{\alpha 0}$  は、次のように定義されている。ここでは、本文中とは違って、 $\mu, \nu$  は全粒子の空間配置を表わし、 $\alpha, \beta$  は、全粒子の内部状態の配置を示しているとする。今、配置  $\mu$  の隣接配置の集合  $\gamma(\mu)$  を、 $\mu$  から1回の試行によって到達できうる空間配置のすべてから成るものとする。つまり、今の方法に従うと、1つの粒子  $i$  が  $\tau_i$  を中心とする一辺  $2\delta$  の立方体の内部にあって、他のすべての粒子はもとのままであるような配置である。もちろん、 $\mu \in \gamma(\mu)$  である。 $\gamma(\mu)$  の要素の個数を  $M$  とする（これは、デジタル計算機の精度で決まり、 $\delta$  のみに依存する量で、 $\mu$  には依らない）。今、 $u_{\mu}^{\alpha}$  を、状態  $(\mu, \alpha)$  に対するボルツマン因子とすると、

$$\begin{aligned}
 p_{\mu\nu}^{\alpha} &= 0 & \text{if } \nu \notin \gamma(\mu) \\
 &= 1/M & \text{if } \nu \in \gamma(\mu), \nu \neq \mu, u_{\nu}^{\alpha}/u_{\mu}^{\alpha} \geq 1 \\
 &= (1/M) \cdot u_{\nu}^{\alpha}/u_{\mu}^{\alpha} & \text{if } \nu \in \gamma(\mu), \nu \neq \mu, u_{\nu}^{\alpha}/u_{\mu}^{\alpha} < 1 \\
 &= 1 - \sum_{\nu'(\neq \mu)} p_{\mu\nu'}^{\alpha} & \text{if } \nu = \mu
 \end{aligned} \tag{B.27}$$

(so-branch では、もし  $\nu$  が so-cell の外側であれば  $p_{\mu\nu}^{\alpha} = 0$ )

となる。) )

また、

$$\begin{aligned}
 p_{\nu}^{\alpha\beta} &= 1 && \text{if } \alpha \neq \beta, u_{\nu}^{\beta}/u_{\nu}^{\alpha} > 1 \\
 &= u_{\nu}^{\beta}/u_{\nu}^{\alpha} && \text{if } \alpha \neq \beta, u_{\nu}^{\beta}/u_{\nu}^{\alpha} < 1 \\
 &= 1 - p_{\nu}^{\alpha\beta'} && \text{if } \alpha = \beta \\
 &&& (\beta' \neq \alpha)
 \end{aligned} \tag{B.28}$$

となる。全体の遷移確率は、

$$p_{\mu\nu}^{\alpha\beta} = p_{\mu\nu}^{\alpha} p_{\nu}^{\alpha\beta} \tag{B.29}$$

である。この遷移確率は

$$\sum_{\beta, \nu} p_{\mu\nu}^{\alpha\beta} = \sum_{\nu} p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_{\beta} p_{\nu}^{\alpha\beta} = \sum_{\nu} p_{\mu\nu}^{\alpha} = 1 \tag{B.30}$$

となるから規格化されている。そして定常状態の条件、

$$\begin{aligned}
 \sum_{\alpha, \mu} p_{\mu\nu}^{\alpha\beta} \cdot u_{\mu}^{\alpha} &= \sum_{\alpha} p_{\nu}^{\alpha\beta} \sum_{\mu} p_{\mu\nu}^{\alpha} \cdot u_{\mu}^{\alpha} \\
 &= \sum_{\alpha} p_{\nu}^{\alpha\beta} u_{\nu}^{\alpha} \\
 &= u_{\nu}^{\beta}
 \end{aligned} \tag{B.31}$$

を満足する。但し、

$$\sum_{\mu} p_{\mu\nu}^{\alpha} u_{\mu}^{\alpha} = u_{\nu}^{\alpha}, \quad \sum_{\alpha} p_{\nu}^{\alpha\beta} u_{\nu}^{\alpha} = u_{\nu}^{\beta} \tag{B.32}$$

を用いた。しかし、(B.29)は、詳細釣り合の条件を、一般には、満足しない。

$$P_{\mu\nu}^{\alpha\beta} \cdot u_{\mu}^{\alpha} \neq P_{\nu\mu}^{\beta\alpha} u_{\nu}^{\beta} \quad (\text{B.33})$$

しかし、(B.31)は満足されているから、得られるマルコフ鎖によるステップ平均(時間平均)は、統計平均と一致する。

## B.4 補足

### B.4.1 (0,1) 一様乱数

乱数は、混合合同法により得られる整数乱数シリーズから構成される。

$$IR_i = a \times IR_{i-1} + b \quad (\text{mod } 2^{25}) \quad (\text{B.34})$$

$$a = 257$$

$$b = 12345678901$$

$$IR_0 = 12137516145 \quad (\text{B.35})$$

に対応して。

$$R_i = IR_i / (2^{25} - 1) \quad (\text{B.36})$$

を、乱数シリーズとして用いる。この乱数 (B.36) は擬似乱数である。サブルーチンは、京大大型計算機センター開発登録サブルーチン KUNIRN を使用した。(B.35) の初期値に対しては、検定がなされている。<sup>30)</sup>

#### B.4.2 自由エネルギーの数値積分

自由エネルギー (2.11) の積分部分は、次の様にして内挿を行って計算されている。まず  $G$ -領域においては、ソフトコアモデルのデータ (付録 A) から  $\tilde{\rho} \equiv PV/NkT$  はそのまま、 $\rho = \rho^* \cdot t^{1/4}$  として密度を定め、又  $E$ -領域においては、やはり  $\tilde{\rho}$  はそのまま  $\rho = \rho^* \cdot t^{1/4} \cdot \lambda^{-3}$  として、データポイントを補足する。こうして得られた、データの組を  $(\rho_i, \tilde{\rho}_i)$ ,  $i = 1 \sim m$  とする。 $(\rho_1, \tilde{\rho}_1) = (0, 1)$  である。

まず、最初の5組のデータ,  $(\rho_k, \tilde{\rho}_k)$ ,  $k = 1 \sim 5$  に対して、 $\tilde{\rho}_i(\rho)$  なる3次関数を、最小二乗法で近似し、かつ、 $\tilde{\rho}_i(0) = \tilde{\rho}_i = 0$  とするよう決める。 $\tilde{\rho}_i$  の内挿式として、

$0 \leq p \leq p_3$  の区間で、この  $\tilde{p}(p)$  を採用する。次に5組のデータ  $(p_k, \tilde{p}_k)$ ,  $k = j \sim (j+4)$ , ( $j = 2 \sim (m-4)$ ) に対して、 $\tilde{p}_j(p_{j+1}) = \tilde{p}_{j-1}(p_{j+1})$  となるようにして、最小二乗法により、3次の多項式  $\tilde{p}_j(p)$  を求め、それを  $p_{j+1} \leq p \leq p_{j+2}$  なる区間の内挿式とする。但し  $j = m-4$  のときは、 $p_{m-3} \leq p$  の区間に対して採用する。こうして得られた  $\tilde{p}(p)$  は連続である。

これを

$$\frac{F^e}{NkT} = \frac{F_0 - Ne_0}{NkT} + \int_0^p \left( \frac{pV}{NkT} - 1 \right) \frac{dp}{p} \quad (\text{B.37})$$

に  $pV/NkT = \tilde{p}(p)$  を直接代入すると、積分は解析的に得られる。

$\tilde{p}(p)$  の、データポイントにおけるずれは、データと比べて 0.1% 前後ないしそれ以下である。ソフトコアモデルに対しては、

$p^{ev}/NkT$  データについて、これと同じ様に内挿を行う。 so-

branch では、折れ曲りの点の前後で、別々に内挿した。

### B. 4.3 シミュレーション実行上の補足

系の重心の並進運動は禁止されていないため、シミュレーション中に、重心は並進運動をする。このことは、 $f$ -branch では、 $PV/NkT$  データには直接の影響は及ぼさないが、粒子の変位の RMS には利いてくる。又、 $so$ -branch では、 $so$ -cell の内部に粒子が制限されており、そして、 $so$ -cell は、空間に固定されているため、重心の並進運動は  $so$ -cell の中心を、絶対零度においても、安定な点にしよくなる。従って、この場合には直接、 $PV/NkT$  データに対して影響を与える。そこで、シミュレーション中 10 ステップごと、重心の位置を補正している。補正の大きさは、その間における粒子の変位の RMS と比べて  $1/50$  から  $1/100$  である。

## 付録 C

## §3への補足

C.1  $PV/NkT$  の時間変化

いくつかのニミュレーションポイントにおける  $PV/NkT$  の時間変化を図2に示す。

## C.2 融解曲線上における solid-branch に対する実験

$\tau=0.14$  での、図相  $S_0$  の二つの融点の密度、及び、§3.3 で得られた MCM の三つの点において、so-cell の条件をつけずに、solid-branch として、追加実験を行った。その結果を表5にまとめておく。これらの点での動径分布関数は、§3.5で与えられている。なお、ソフトコアモデルの系についても、付録Aで得られた  $\rho^*$  の値 ( $\rho^* = \rho^*_{in}$ ) の点で、solid-branch の実験を行った。それも含せて示す。

## 文 献

- 1) See, for instance, N.Kawai and Y.Inokuti, Japan.J.Appl.Phys. 7(1968),989.
- 2) R.Sternheimer, Phys.Rev.78(1950),235.  
E.S.Alekseev and R.G.Arhipov, Sov.Phys.Solid State 4(1962),  
795.  
F.S.Ham, Phys.Rev.128(1962),82.  
See also, J.Yamashita and S.Asano, J.Phys.Soc.Japan 29(1970),  
264, and S.G.Louie and M.L.Cohen, Phys.Rev.B10(1974),3237.
- 3) L.M.Falicov and J.C.Kimball, Phys.Rev.Lett.22(1969),997.  
R.Ramirez and L.M.Falicov, Phys.Rev.B3(1971),2425.  
K.Miyamoto and T.Nagamiya, J.Phys.Soc.Japan 38(1975),726.  
See also, B.Johansson, Phil.Mag. 8-series 30(1974),469.
- 4) W.Klement, unpublished.
- 5) E.Rapoport and G.C.Kennedy, J.Phys.Chem.Solid 26(1965),1995.
- 6) E.Rapoport, J.Chem.Phys.46(1967),2891.
- 7) Y.Kuramoto and H.Furukawa, Prog.Theor.Phys.47(1972),1069,  
*The Properties of Liquid Metals*, ed. by S.Takeuchi, proceedings  
of the Second International Conference, Tokyo, (Taylor &  
Francis Ltd., 1973), p605.
- 8) M.Ross, Phys.Rev. 184(1969),233.  
Y.Kuramoto, Prog.Theor.Phys.45(1971),1724.
- 9) T.Yoshida and S.Kamakura, Prog.Theor.Phys.47(1972),1801,  
52(1974),822.

- 10) B.J.Alder and T.E.Wainwright, *J.Chem.Phys.* 27(1957),1208, 33(1960),1439.  
H.Matsuda and Y.Hiwatari, *Cooperative Phenomena*, ed. by H.Haken and M.Wagner(Springer, 1973), p250.
- 11) S.M.Stishov, *Sov.Phys.Usp.* 17(1975),625.
- 12) W.G.Hoover, M.Ross, K.W.Johnson, D.Henderson, J.A.Barker and B.C.Brown, *J.Chem.Phys.* 52(1970),4931.
- 13) J.P.Hansen, *Phys.Rev.* A2(1970),221.  
W.G.Hoover, S.G.Gray and K.W.Johnson, *J.Chem.Phys.* 55(1971), 1128.  
W.G.Hoover and M.Ross, *Contemp.Phys. (GB)* 12(1971),339.
- 14) The results of the 32- and 108-atom system are published in the paper: Y.Hiwatari, H.Matsuda, T.Ogawa, N.Ogita and A.Ueda, *Prog.Theor.Phys.* 52(1974),1105. Those of 500-atom system are not yet published.
- 15) W.G.Hoover and F.H.Ree, *J.Chem.Phys.* 47(1967),4873, 49(1968), 3609.  
F.H.Ree, *J.Chem.Phys.* 53(1970),920.
- 16) N.A.Metropolis, A.W.Rosenbluth, M.N.Rosenbluth, A.H.Teller and E.Teller, *J.Chem.Phys.* 21(1953),1087.
- 17) 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.5.
- 18) W.W.Wood and F.R.Parker, *J.Chem.Phys.* 27(1957),720.
- 19) A.R.Ubbelohde, *Melting and Crystal Structure*, Clarendon Press, Oxford, 1965.

- 20) I.N.Makarenko, V.A.Ivanov and S.M.Stishov, Sov.Phys.JETP Lett. 18(1973),187.
- 21) R.Oshima, H.Endo, O.Shimomura and S.Minomura, J.Phys.Soc. Japan 36(1974),730.
- 22) N.S.Gingrich and L.Heaton, J.Chem.Phys. 34(1961),873.
- 23) P.W.Kendall, J.Nucle.Mat.35(1970),41.
- 24) H.Endo, private communication.
- 25) Y.Hiwatari and H.Matsuda, Prog.Theor.Phys.47(1972),741.
- 26) W.G.Hoover, D.A.Young and R.Grover, J.Chem.Phys.56(1972), 2207.
- 27) T.Horiguchi and T.Tanaka, Phys.Rev.A7(1973),1723.
- 28) H.Okamoto, S.Isa and H.Mori, Prog.Theor.Phys.48(1972),731.
- 29) T.Ogawa, H.Ogura and M.Tanemura, Prog.Theor.Phys. 47(1972), 1785.
- 30) 木村照子, 京都大学大型計算機巴子広報 7(1974),no2,p88.
- 31) A.Jayaraman, R.C.Newton and J.M.McDonough, Phys.Rev.159(1967), 527.
- 32) A.Jayaraman, Phys.Rev.137(1965),A179.

表1  $\beta^*$  = 一定の曲線に沿う予備実験の結果.

$\beta^* = 1.25$

$\beta^* = 2.0$

$\beta$	$t$	PV/NkT	$f_E$	$\beta$	$t$	PV/NkT	$f_E$
0.3	0.003	20.9	0.0	0.5	0.004	103.7	0.0
0.4	0.010	20.9	0.0	0.75	0.020	103.6	0.0
0.5	0.026	20.9	0.0	0.83	0.030	103.6	0.0
0.6	0.053	20.9	0.0	0.9	0.041	103.5	0.0
0.7	0.098	20.9	0.0	0.92	0.045	96.2	0.05
0.75	0.130	20.04	0.0	0.95	0.050	69.4	0.22
0.8	0.168	20.09	0.04	0.99	0.060	57.6	0.32
0.85	0.214	15.8	0.22	1.00	0.063	55.4	0.34
0.9	0.269	12.5	0.40	1.12	0.100	30.1	0.63
1.0	0.410	8.87	0.64	1.35	0.208	14.6	0.94
1.1	0.600	6.90	0.79	1.80	0.656	13.3	1.00
1.3	1.170	5.76	0.90				
1.6	2.684	5.54	0.95				

$\beta^* = 1.20$

$\beta^* = 1.8$

0.4	0.012	19.04	0.0	0.5	0.006	70.29	0.0
0.5	0.030	19.09	0.0	0.7	0.023	70.29	0.0
0.7	0.116	19.03	0.0	0.8	0.039	70.31	0.0
0.75	0.153	19.04	0.01	0.85	0.049	70.31	0.0
0.8	0.198	16.83	0.09	0.9	0.063	66.88	0.03
0.85	0.252	13.14	0.30	0.95	0.078	45.79	0.25
0.9	0.316	10.58	0.48	1.0	0.095	34.20	0.41
1.0	0.482	7.99	0.69	1.2	0.198	15.80	0.80
1.2	1.000	5.90	0.87	1.4	0.366	11.07	0.96

表2 ニ種粒子ソフトコアモデル ( $N=256$ ) $t = 0.14$ 

$\rho$	fluid-branch		single occupancy-branch	
	PV/NkT	$f_E$ (%)	PV/NkT	$f_E$ (%)
0.6	13.092	0.04	12.291	0.02
0.7	18.989	1.06	16.944	0.14
0.75			20.092	0.48
0.8	22.756	13.23	23.680	2.26
0.9	22.976	32.63	24.705	24.33
1.0	22.648	49.69	22.923	47.89
1.1	22.105	64.89	22.105	63.59
1.2	21.783	77.47	21.123	77.04
1.3	21.777	88.07	20.296	88.09
1.4	22.389	95.88	19.884	96.45
1.5	25.026	99.62	21.722	99.82

 $t = 0.16$ 

0.7	17.058	2.26	15.721	0.55
0.75			18.302	1.52
0.8	19.838	16.16	20.808	5.63
0.9	20.079	35.40	20.762	30.62
1.0	19.867	52.04	20.072	49.44
1.1	15.579	66.74	19.483	65.19
1.2	19.364	79.15	18.885	78.06
1.3	19.594	88.95	18.213	88.72
1.4	20.295	96.38	18.192	96.46

表 3 融点における諸量

	$t=0.14$			$t=0.16$	MCM	$\gamma_{7+27}$
	$F-S_G$	$F_G-F$	$F-S_E$	$F-S_E$	( $t_{MCM}=0.1439$ )	$F-S$
$P_m$	2.156	2.652	4.275	4.674	2.410	24.213
$P_f$	0.7398	0.8231	1.3769	1.4073	} 0.7769	1.1733
$P_m$	0.7544	0.8000	1.4653	1.4838		1.2171
$f_E^f$	0.0479	0.1742	0.9437	0.9620	0.1007	—
$f_E^m$	0.0053	0.0226	0.9909	0.9927	0.0181	—
$S_f^e$	-3.781	-3.686	-3.898	-3.793	-4.910	-3.949
$S_m^e$	-4.875	-5.048	-4.834	-4.694	-3.702	-4.842
$S_f^f$	-3.480	-3.491	-4.217	-4.135	-4.658	-4.109
$S_m^f$	-4.593	-4.825	-5.216	-5.088	-3.450	-5.038
$\Delta S$	1.113	1.334	0.999	0.953	1.208	0.929
$\Delta V$	0.0262	-0.035	0.0438	0.0366	0	0.0301
$\Delta V/\Delta S$	0.0235	-0.026	0.0439	0.0384	0	0.0331

表 4 ソフトコアモデル

表 4.a fluid branch

$\rho^*$	$\frac{PV}{NkT}$ N=256	$\frac{PV}{NkT}$ <sup>12)</sup> N=32	$\frac{PV}{NkT}$ <sup>12)</sup> N=32
0.0	1.0	1.0	1.0
0.141	1.445	1.439	1.447
0.283	2.129	2.108	2.119
0.424	3.103	3.081	3.096
0.566	4.543	4.553	4.548
0.707	6.617	6.604	6.634
0.849	9.506	9.451	9.560
0.919	11.348		11.267
0.990	13.451	13.182	13.492
1.047	15.279		15.351
1.089	16.962		16.987
1.131	18.668		18.763
1.174	20.670		

表 4. b single occupancy - branch

0.0	1.0	1.0	
0.141	1.246	1.245	
0.283	1.807	1.806	
0.424	2.721	2.730	
0.566	4.126	4.116	
0.707	6.143	6.126	
0.778	7.451	7.407	
0.849	8.933	8.880	
0.919	10.689	10.393	
0.962	11.830		
0.990	12.564	11.861	
1.018	13.365		

1.047	13.952		14.14
1.089	15.108		
1.131	16.510	16.054	16.55
1.216	19.861		
1.273	22.519	22.107	22.51
1.414	30.919	30.546	30.99
1.697	57.091	56.655	57.15

表5 融点における solid-branch の実験結果

## 二種粒子ソフトコアモデル

	固相 $S_G$ の高圧側の融点	固相 $S_G$ の極大点
$t$	0.14	0.1434
$\beta$	0.8000	0.7769
$P$	2.652 (2.652)	2.413 (2.410)
$f_E$	0.0226 (0.0226)	0.0126 (0.0141)

## ソフトコアモデル

$\beta^*$	1.21710	
$PV/NkT$	19.866	(19.894)
$P^cV/NkT$	6.556	(6.583)

表 1  $\rho^*$  = 一定の曲線に沿う予備実験の結果

$N=32$  の二種粒子モデルの系に対する予備的実験の結果。  
 $\rho = N\sigma_0^3/V$ ,  $\tau = kT/\epsilon$ ,  $f_E$ : 平均励起粒子数の割合。

表 2 二種粒子ソフトコアモデル  $N=256$  の系に対する等温実験の結果、 $f_E$  は百分率で示してある。

表 3 融点における諸量

$p_m$  は融解圧力、 $\rho_f$  は凝固密度、 $\rho_m$  は融解密度。

以下添字の  $f, m$  は、それぞれ、融点での液相側、固相側を示す。  
 $f_E$  は平均励起粒子数の割合、 $S^e = S^e/Nk$ ,  $S' = S^e/Nk - \ln \rho$ ,  $\Delta S = S'_f - S'_m$ ,  $\Delta V = 1/\rho_f - 1/\rho_m$  である。

但し、ソフトコアモデルに対する結果では次の量が示されている。  
 $p_m \Rightarrow p_m^*$ ,  $\rho_f \Rightarrow \rho_f^*$ ,  $\rho_m \Rightarrow \rho_m^*$ ,

$s' \Rightarrow S^0/Nk - \ln p^*$ ,  $\Delta V \Rightarrow 1/p^* - 1/p_m^*$ . ソフトコア  
 モデルでは  $\Delta V/\Delta S = 1/(p_m^* \times \frac{5}{4})$  という関係があるが  
 こゝは満足されている。

表 4 ソフトコアモデル。  $N=256$  の系に対する  $PV/NAT$   
 データ。 おべて  $\tau=1.0$  として、実験を行った結果。

表 4.a は fluid-branch, 表 4.b は single occupancy-  
 branch。  $N=32$  及び  $N=500$  のデータは Hoover et  
 al.<sup>12)</sup> のデータ。 空欄はデータが得られていない。

表 5 融点における  $N=256$  の系の solid-branch の実験結果。

カッコ内は、 so-branch の内挿によって得られたもの。

## 図の説明

図 1  $C_s$  の相図<sup>31)</sup>

図 2  $C_e$  の相図<sup>32)</sup>

図 3 二種粒子ソフトコアモデルの系の概念的相図。  $T-\rho$  平面。実線がこのモデルの予想される融解、凝固曲線及び固相-固相転移線。矢印は、絶対零度での固相-固相転移点、(2.9)。影をつけた部分は共存領域。(a)及び(b)の点線は、それぞれ、有効半径  $\sigma_0$  及び  $\sigma_E$  のソフトコアモデルの系の融解、凝固曲線(2.7)。曲線(c)は、 $\rho^*$  が、 $\rho_m^*$  と  $\rho_s^* \lambda^{-3}$  の間であるような、 $\rho^* =$  一定の曲線(§2.3)。

図 4  $\rho^* =$  一定の曲線に沿う、 $\rho-\rho$  曲線(実線)及び、 $\rho_E-\rho$  曲線(点線)。粒子数  $N=32$  の系について、数百ステップの実験の結果得られたもの。▲:  $\rho^* = 1.20$ ,  
△:  $\rho^* = 1.25$ , ●:  $\rho^* = 1.8$ , ○:  $\rho^* = 2.0$ 。  
折れ曲りの点、あるいは、とびをもっている点より付密度側

が固相の配置とになっており、それより高密度側が液相の配置とになっている。その境界が、固相の不安定点。固相側のプラニチから、不安定点を越えて延長されている破線は、すべての粒子が基底状態にある場合の  $\rho$ - $P$  曲線。

図 5 図 4 に対応する、 $P^* = \text{一定}$  の曲線に沿う、 $t$ - $P$  曲線。記号の意味は、図 4 と同様。  $t$ - $P$  曲線は点線で示されている。実線 (a), (b) は、それぞれ、有効半径  $\sigma_G, \sigma_E$  のソフトコアモデルの系の融解曲線、(2.8) で 図 3 の (a) (b) に対応するものである。(2.8) の係数  $\rho_m^*$  は、(A.4) の Hoover et al.<sup>12</sup> の値を用いている。矢印は、(2.9) の、絶対零度での、固相-固相転移の圧力を示す。鎖線は、予想される融解曲線の概形である。

図 6 ポテンシャルの和、 $\sum_{ij} \phi(r_{ij}; \sigma_i, \sigma_j)$  を計算する領域を、 $n$ -次元的に表わした図、図 6-a は粒子数  $N=256$  の場合で、図 6-b は  $N=32$  の場合である。各々の図で、

実線で描かれた正方形は、もとの、仮定された体積  $V$  の箱で、  
 周期的境界条件によるその像、虚箱、が点線で描かれている。  
 今、粒子  $i$  を中心として和をとるとき、粒子  $j$  が図の  $\times$  印  
 の点にあるとする。粒子  $j$  の像も各  $\times$  印で示されている。  
 図 6-a に於て、minimum image distance convention は、粒  
 子  $i$  を中心として、もとの箱と同じ大きさの箱を考え（鎖線  
 で描かれた正方形）、その内部で、他の粒子  $j$  についての和  
 をとる方法である。この場合、粒子  $j$  についての和は、像  
 も含めて、唯一つとられる。今の場合には、さらに、半径  
 $4\sigma_q$  の球（鎖線の円）の内部に限ることになる。

図 6-b では、 $N=32$  の系は、 $N=256$  の系の  $1/8$   
 $= 1/2^3$  であるため、図では箱の大きさを、図 6-a に比べ  
 $1/2^3$  にしてある。図 6-a と同じ大きさの領域で和をとる  
 ようにするため、

semi-minimum image distance  
 convention " として、図のように、粒子  $i$  を中心として、  
 もとの箱の  $2^3$  倍の大きさの箱を考える。従って、この場合  
 には、粒子  $j$  は、その像も含めて 8 回にわたって和をとら  
 れる。今の場合は、その上で、半径  $4\sigma_q$  の球の内部に制

限する。

図 7 二種粒子ソフトコアモデル系の、fluid-branch に対応する、等温線に沿う  $\rho$ - $\rho$  曲線及び  $f_E$ - $\rho$  曲線 (ともに実線)。  
 $\Delta$ :  $\tau = 0.04$ ,  $N = 32$  の系,  $\blacktriangle$ :  $\tau = 0.10$ ,  $N = 32$  の系,  
 $\circ$ :  $\tau = 0.14$ ,  $N = 256$  の系,  $\bullet$ :  $\tau = 0.16$ ,  $N = 256$  の系。  
 低密度領域 ( $f_E \approx 0$ ) 及び高密度領域 ( $f_E \approx 1$ ) では、対応するソフトコアモデル系のデータを用いてある。

図 8 図 7 に対応する single occupancy-branch の  $\rho$ - $\rho$  曲線及び  $f_E$ - $\rho$  曲線。記号の意味は、図 7 と同様である。

図 9 二種粒子ソフトコアモデル系の相図。  $\bullet$  及び  $\blacktriangle$  印は、表 2 にまとめられている、 $\tau = 0.14$  及び、 $0.16$  の場合の融点。  $\circ$  は、内挿によって得られた極大点 (3.2) を示す。脇に書かれている数字は、融点における  $f_E$  の値を、固相側、液相側、各々について示したものである。各融点における融解曲線の傾きは Clausius-Clapeyron の方程式、

(1.2) より定めたもの。矢印は、(2.9) の  $t=0$  での  
 固相-固相転移点の圧力を示す。点線は予想される融解曲  
 線及び、固相-固相転移点である。鎖線 (a), (b) は、そ  
 のぞれ、有効半径  $\sigma_g, \sigma_E$  のソフトコアモデルの系の融解曲  
 線 (2.8) である。定数  $\rho_m^*$  としては、我々の結果、(A-3)  
 を用いた。

図 10-a 固相  $\rho_g$  の極大点近傍での、自由エネルギーの等温

線。概略図。 (a):  $t < t_{MCM}$  (b):  $t = t_{MCM}$

(b)の矢印は接点を示す ( f : fluid-branch, so : single occu-  
 pancy-branch )。 図 10-b は実際に得られた曲線。 縦  
 軸は、2つのブランチの自由エネルギーの差が示されてい  
 る。

図 11 融解曲線に沿うエントロピーのとび  $\Delta S$  と相対的体積

のとび  $\Delta v/v_m$  の関係。  $v_m$  は融点における1粒子当り  
 の体積。 ●, ○, ▲ は各々、図 9 の記号に対応している。

(●:  $t = 0.14, \rho_g$ , ○:  $t = t_{MCM}, \rho_g$ , ▲:  $t = 0.14$ )

及び  $0.16, \rho_E$  )。  $X$  は  $(3,3)$  に対応する点。  $G$ -領域及び  $E$ -領域ではすべてこの点になる。

図 12  $\tau = 0.16$  の等温線  $K$  沿う、fluid-branch の動径分布関数  $g(r/2)$  の密度変化。横軸の単位は、対応する密度での、面心立方格子の最近接格子点間距離。

図 13 図 12 に対応する、部分動径分布関数  $g^{00}(r/2)$ 。鎖線は、共に基底状態にある 2 粒子の、点線は、基底状態にある粒子と励起状態にある粒子との実線は、共に励起状態にある 2 粒子の、それぞれの間を示している。

図 14 固相  $\rho_G$  の、 $\tau = 0.14$  での高圧側の融点、及び MCM と、ソフトコアモデルの融点における、それぞれの動径分布関数。 (A): ソフトコアモデル,  $\rho^* = 1.217$  (B):  $\tau = 0.1424$ ,  $\rho = 0.777$ ,  $\rho_E = 0.013$  (MCM), (C):  $\tau = 0.14$ ,  $\rho = 0.800$ ,  $\rho_E = 0.023$ 。横軸の単位は図 12, 13 と同じでそれぞれ、面心立方格子の  $\sigma_2$  近接;  $\sigma_3$  近

接格子点間距離に対応している。

図 15  $\text{CsI}$  のエントロピーのとびの変化。Makarenko et al.<sup>20)</sup>

より作成。

図 16  $n_c$  の密度変化 (so-branch) (a) は TSM の系,

● :  $t = 0.14$  及び × :  $t = 0.16$  の場合。 (b) はソフトコアモデルの系。 ともに縦軸の液線より下側では  $n_c = 0$  が原点としてとらわ いることに注意。

図 17 ソフトコアモデルの系における  $PV/NkT - \beta^*$  曲線。

○ : fluid-branch, ● : so-branch. 他のも著者による

データも示してある。 △ : Hansen<sup>13)</sup>  $N = 856$  モンテカル

ル口法, ▲ : Hiwatari et al.<sup>4)</sup>  $N = 500$  分子力学法

× : 同じく,  $N = 108$ , □ : 同じく  $N = 32$ 。

図 18  $P^*V/NkT - \beta^*$  曲線。 記号は図 17 と同じ意味である。

図 18-b は  $\beta^* - 1$  の近傍の拡大図。 △ は Hoover et al.<sup>12)</sup>

による  $N=32$  の結果、口は同じ著者による  $N=500$  の結果。但し、 $N=500$  の条は、solid-branch に対して行ったものである。矢印は (A.3) の融点を示す。

図 19 自由エネルギー曲線。違いを明瞭にするために、縦軸は、 $F^i/NkT = F^e/NkT - 13.5\beta^* + 7.3$  としてある。実線は、 $N=256$  の結果。他の著者による値も示した。

Hoover et al. <sup>(2)</sup> によるもの；  $N=32$ , so-branch : ▲,  $N=500$ , solid-branch : ■,  $N=\infty$ , solid-branch : ●,  $N=32$ , f-branch : △,  $N=500$ , f-branch : □,  $N=\infty$ , f-branch : ○, 及び Hansen <sup>(3)</sup> によるもの；  $N=864$ , f-branch : ×, solid-branch : ⊗。

図 20  $t=0$  における、 $e^{(2)}$  の体積依存性。鎖線は、実際に起こり得る転移、 $e^{(0)} \rightarrow e^{(4)}$  を示す直通接線。矢印は、各々の接点。

四 21. a	$t = 0.14$	$\beta = 0.75$	so-branch	
b	$t = 0.1434$ ,	$\beta = 0.777$	solid-branch	
c	$t = 0.16$ ,	$\beta = 0.9$	f-branch	
d	$t = 0.16$ ,	$\beta = 1.2$	f-branch	
e	$\beta^* = 0.962$	so-branch	(ソフトイア)	
f	$\beta^* = 1.697$	so-branch	(ソフトイア)	
g	$\beta^* = 0.849$	f-branch	(ソフトイア)	

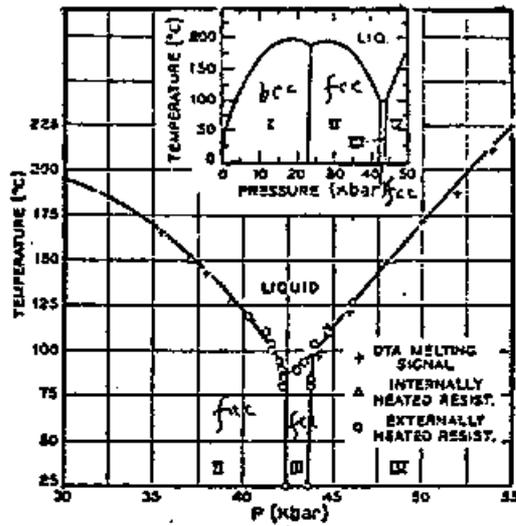


FIG. 2. Pressure-temperature stability diagram for cesium in the range 30–55 kbar and 25–225°C. The insert shows the fusion curve and phase fields to 50 kbar, modified from Kennedy *et al.* (Ref. 12).

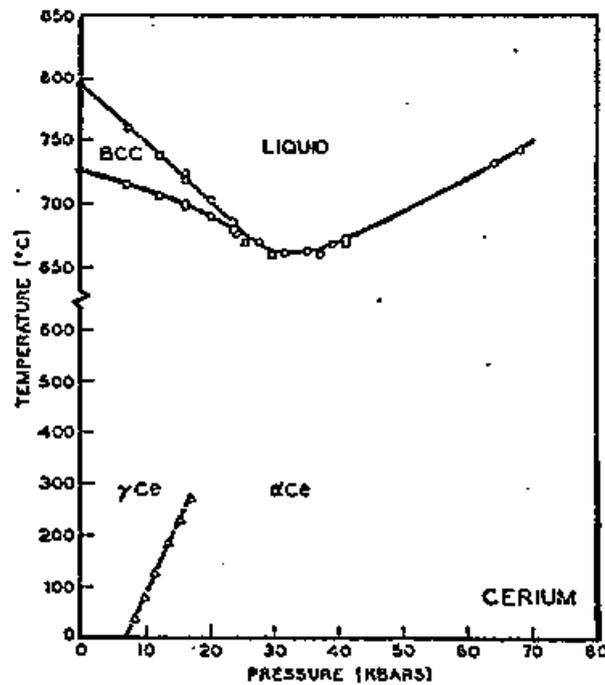
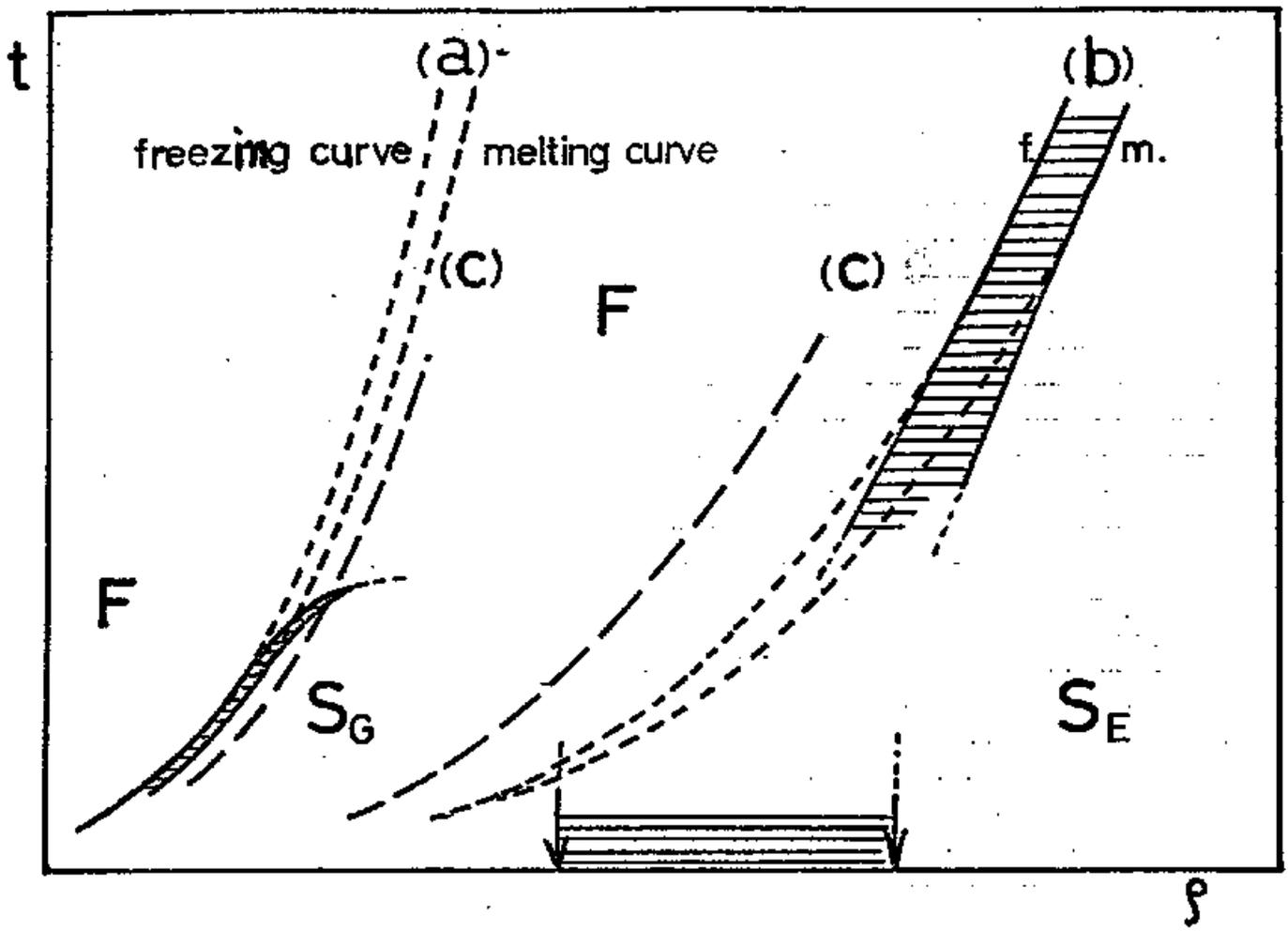


FIG. 1. Phase diagram of cerium.





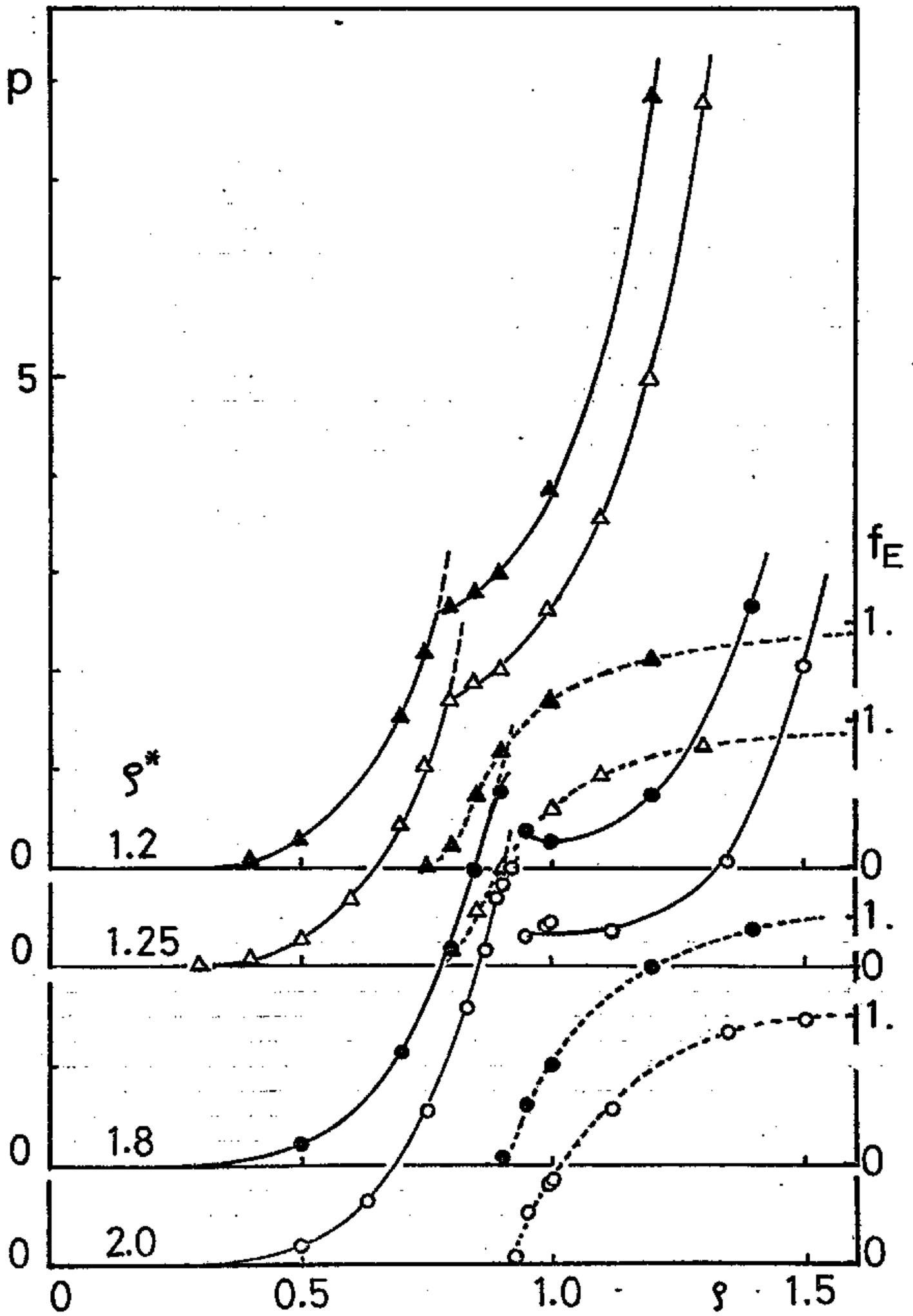
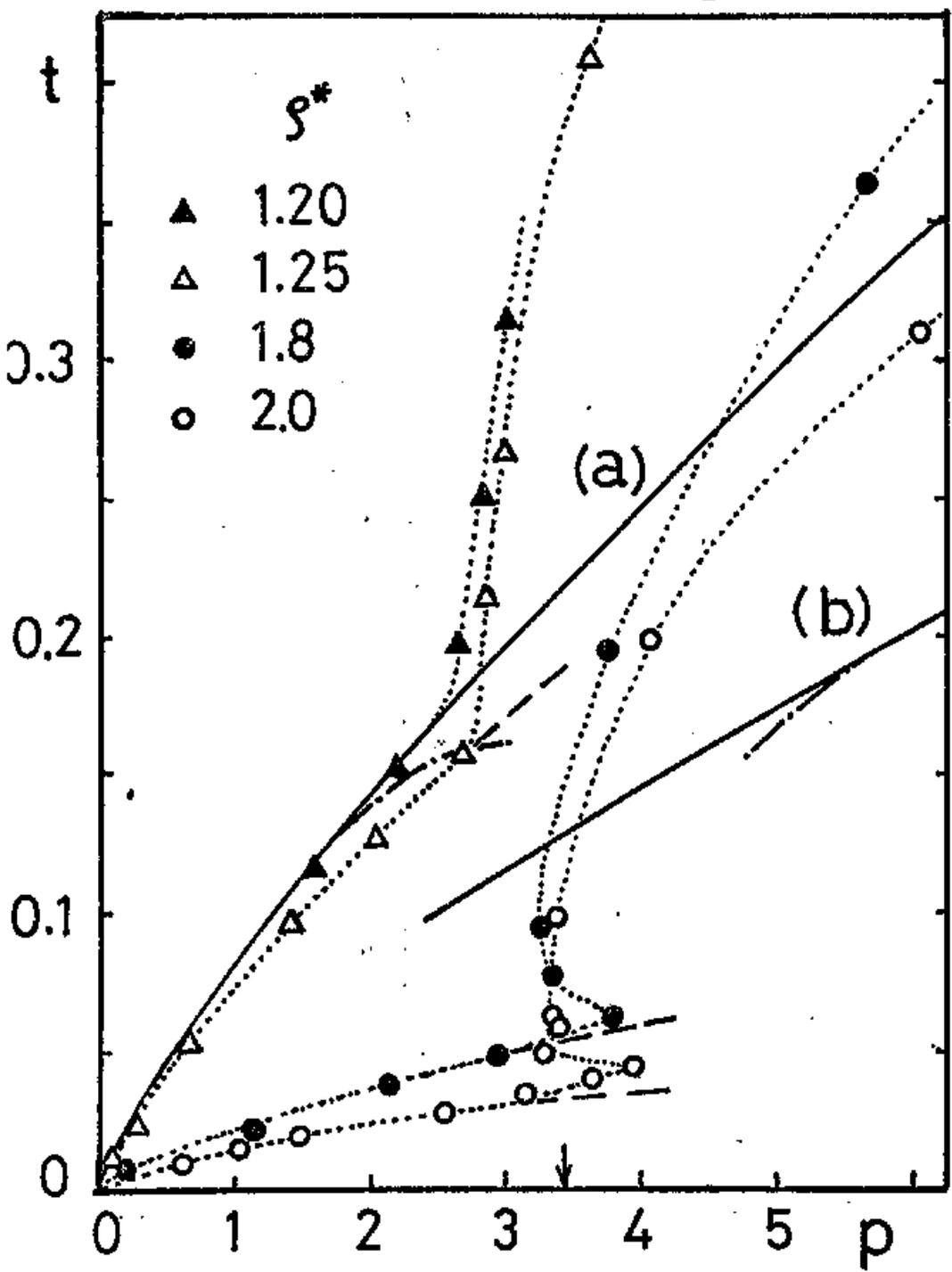
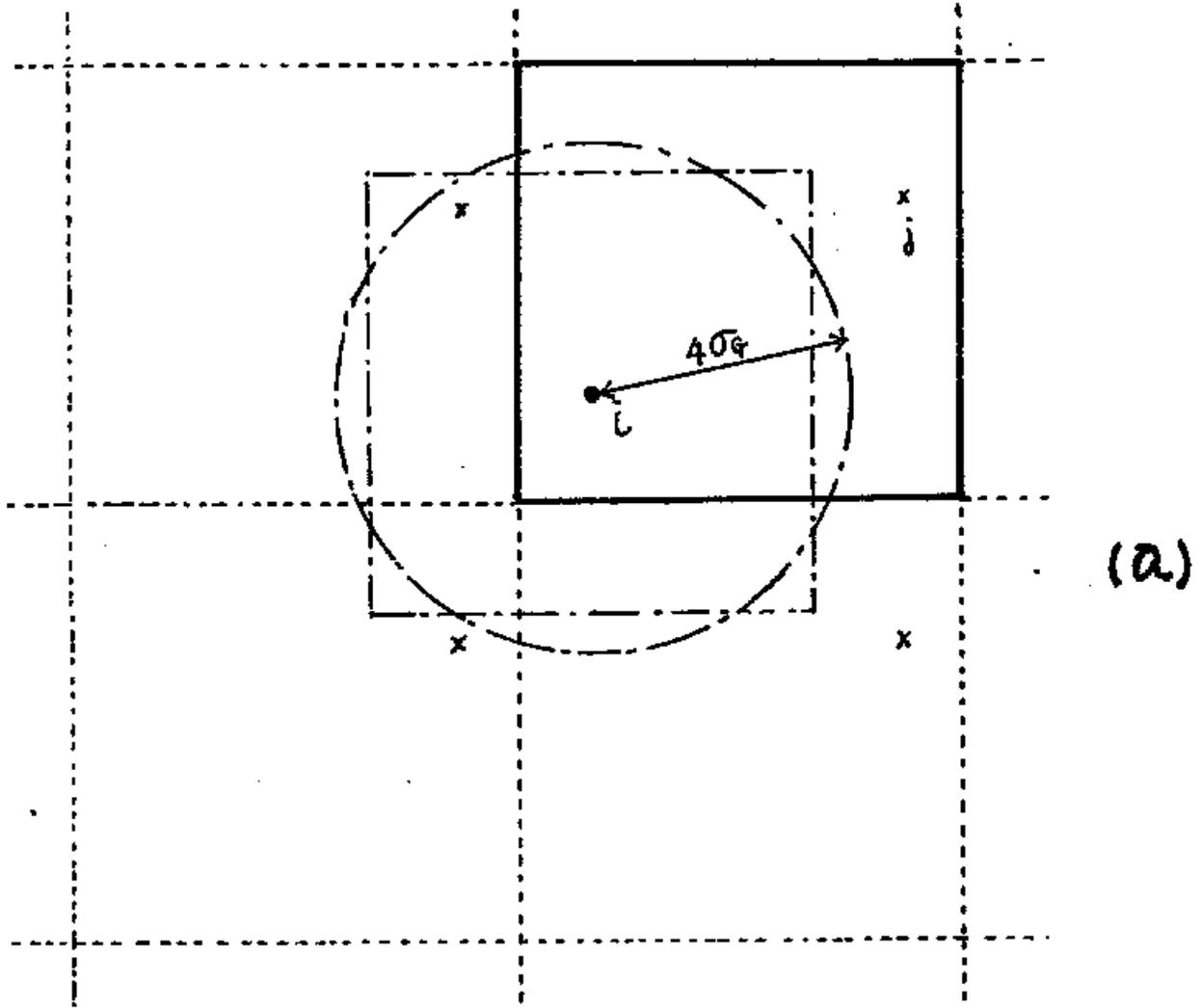
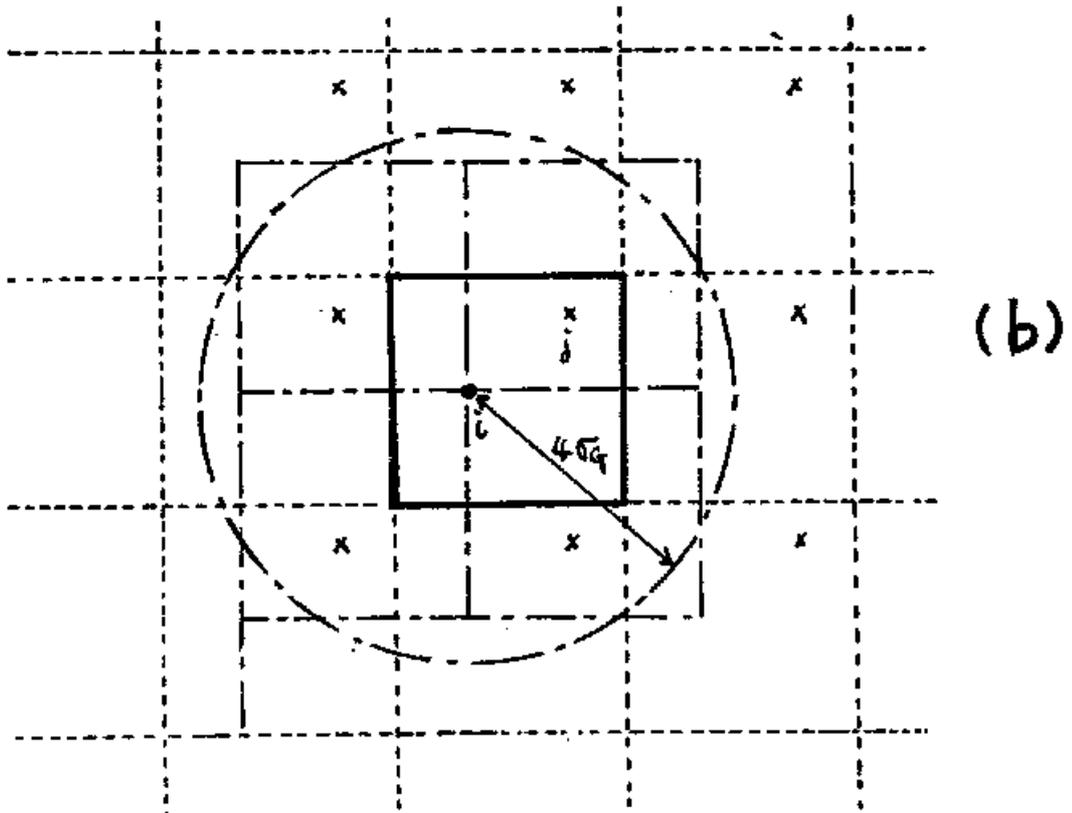


图 4



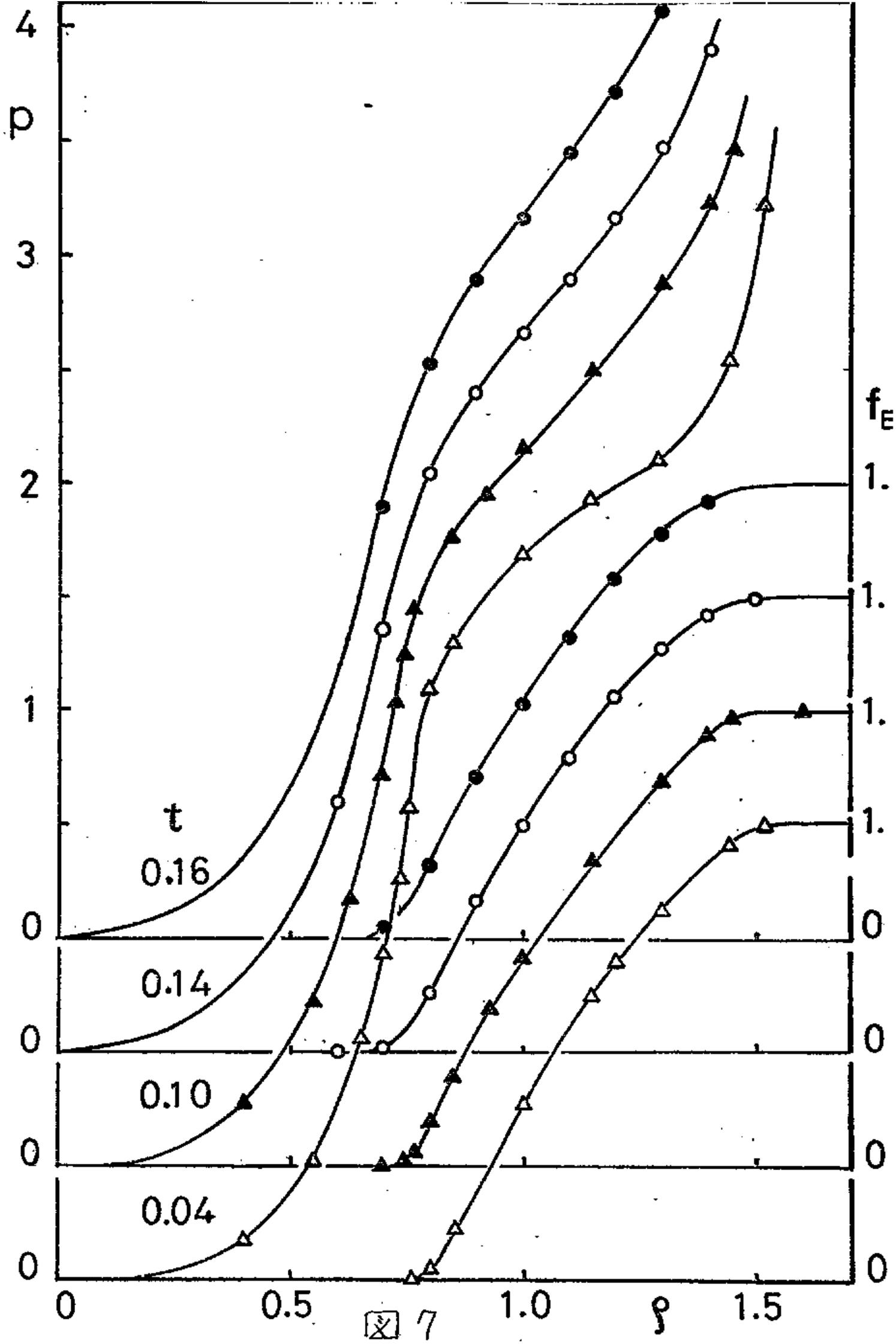


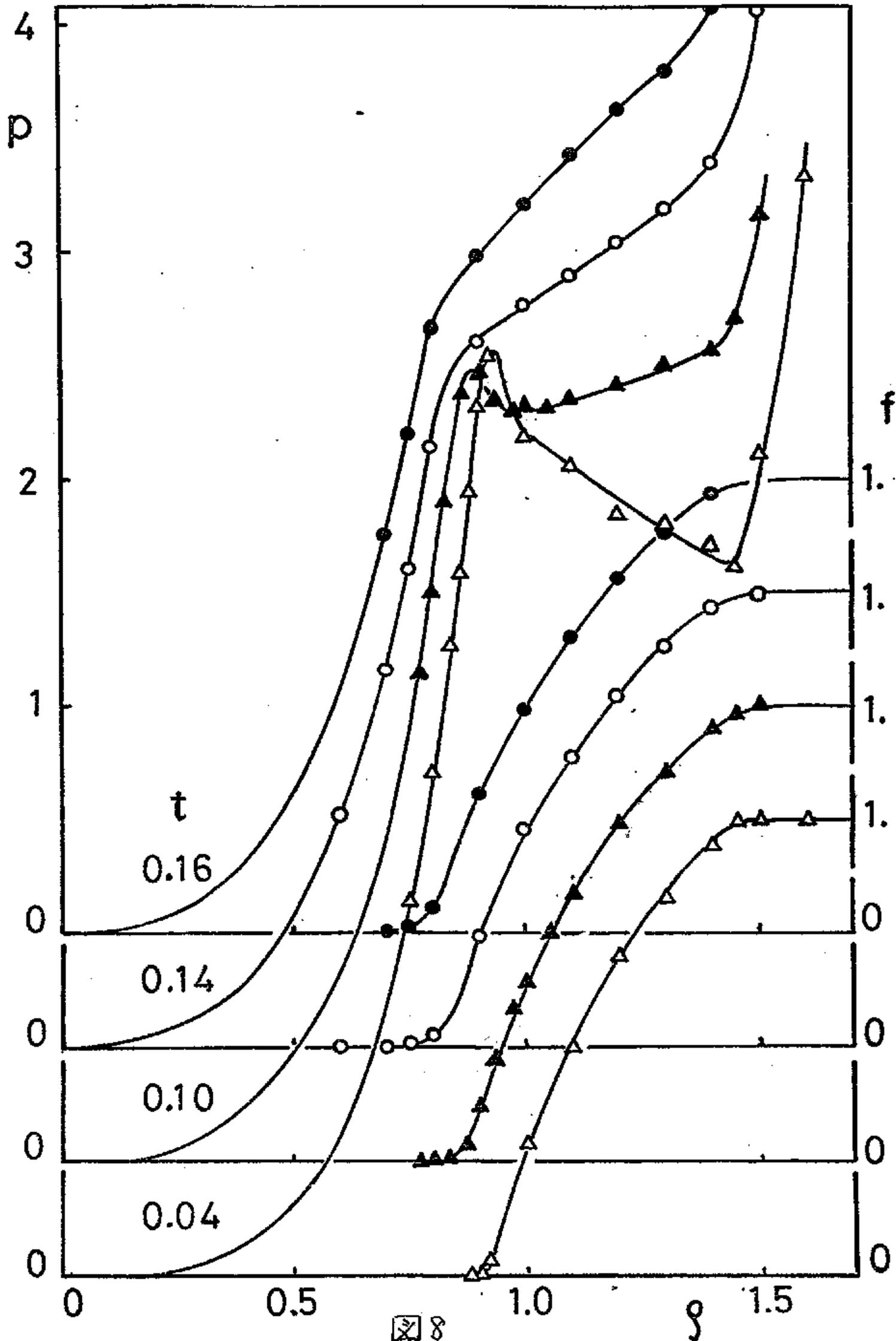
(a)

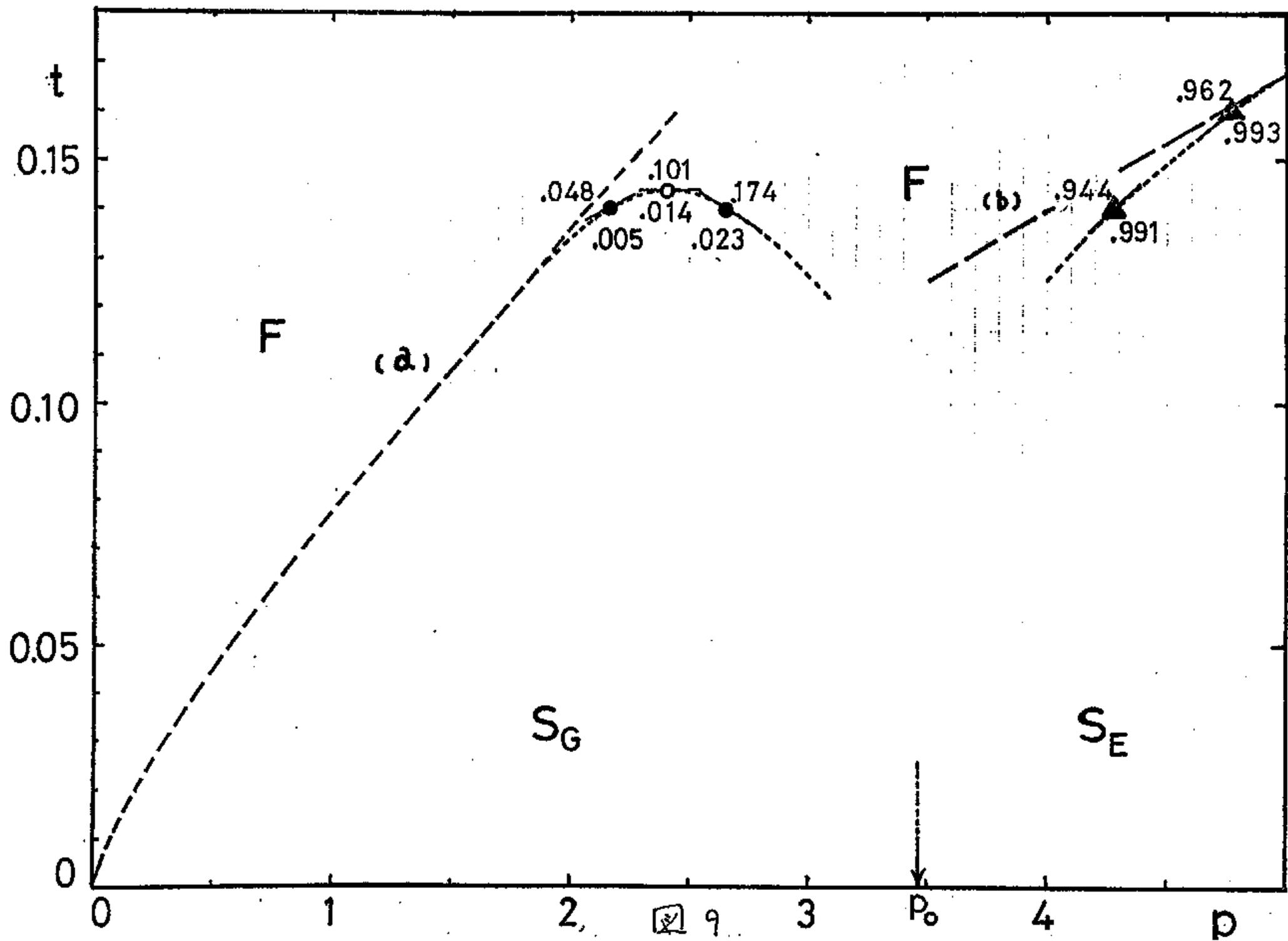


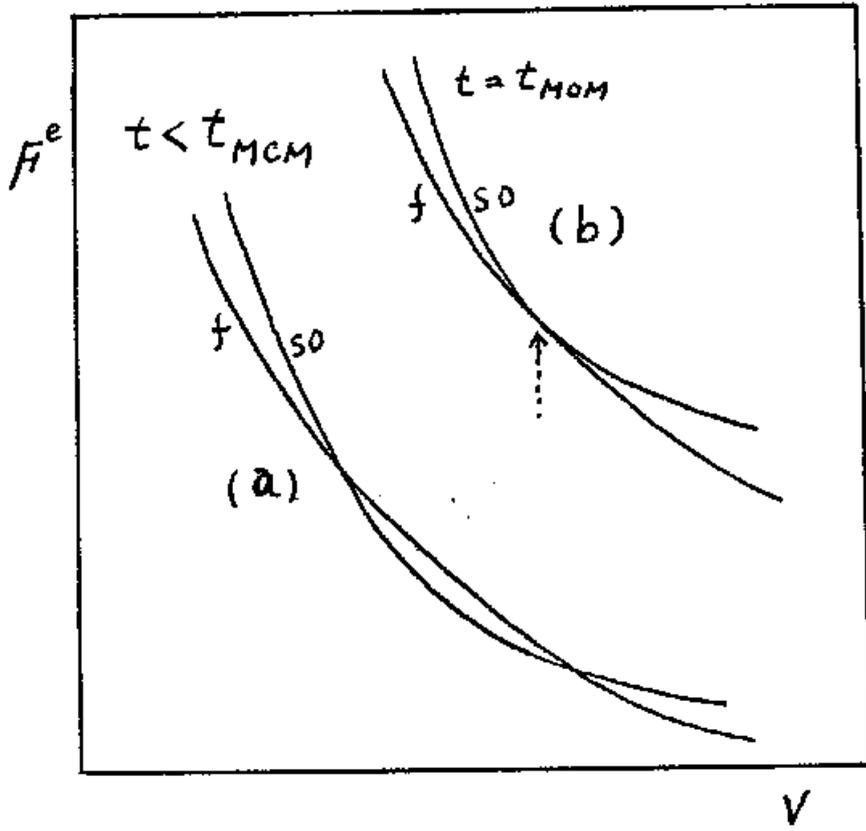
(b)

图 6









☒ 10-a

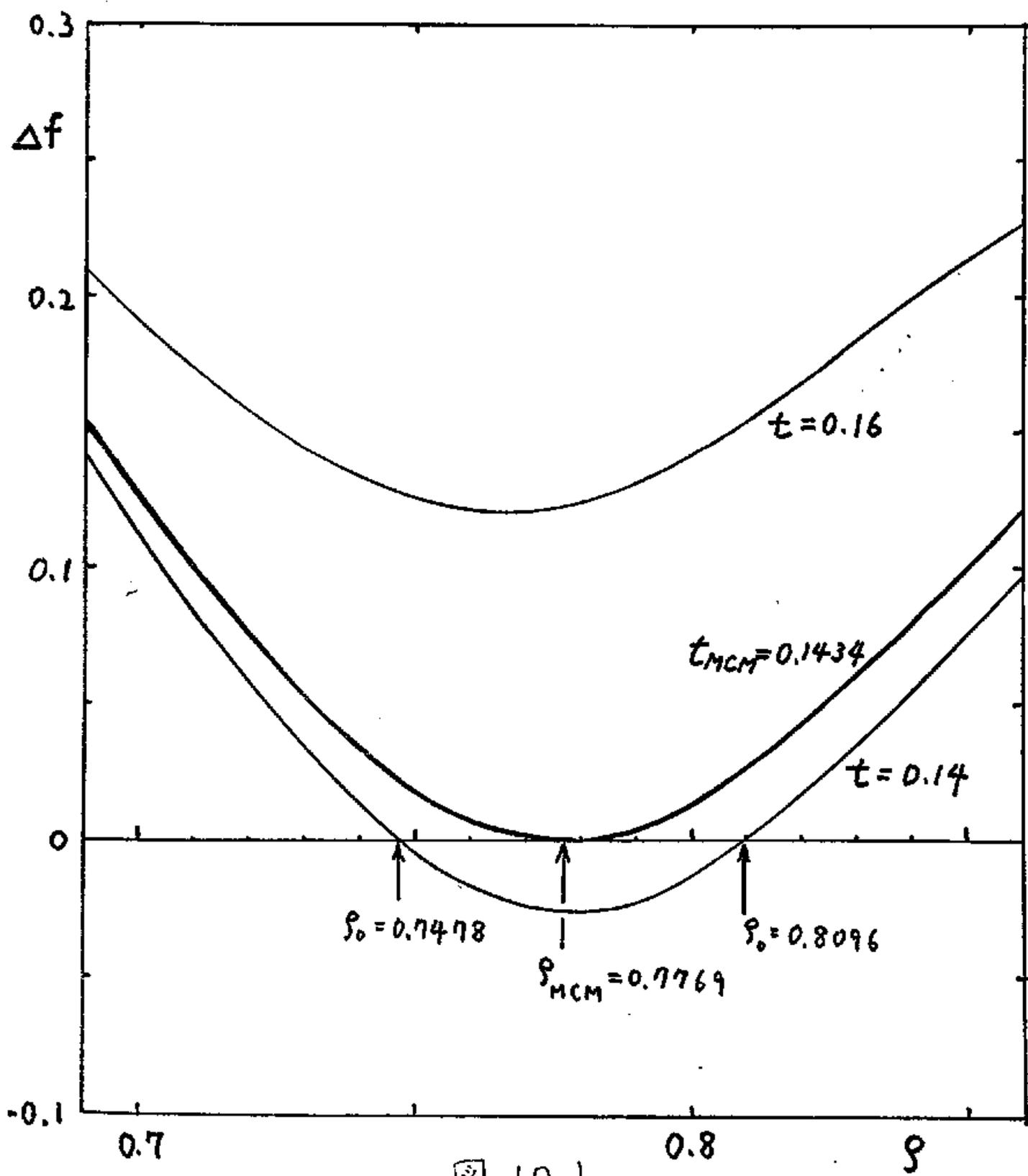


图 10.6

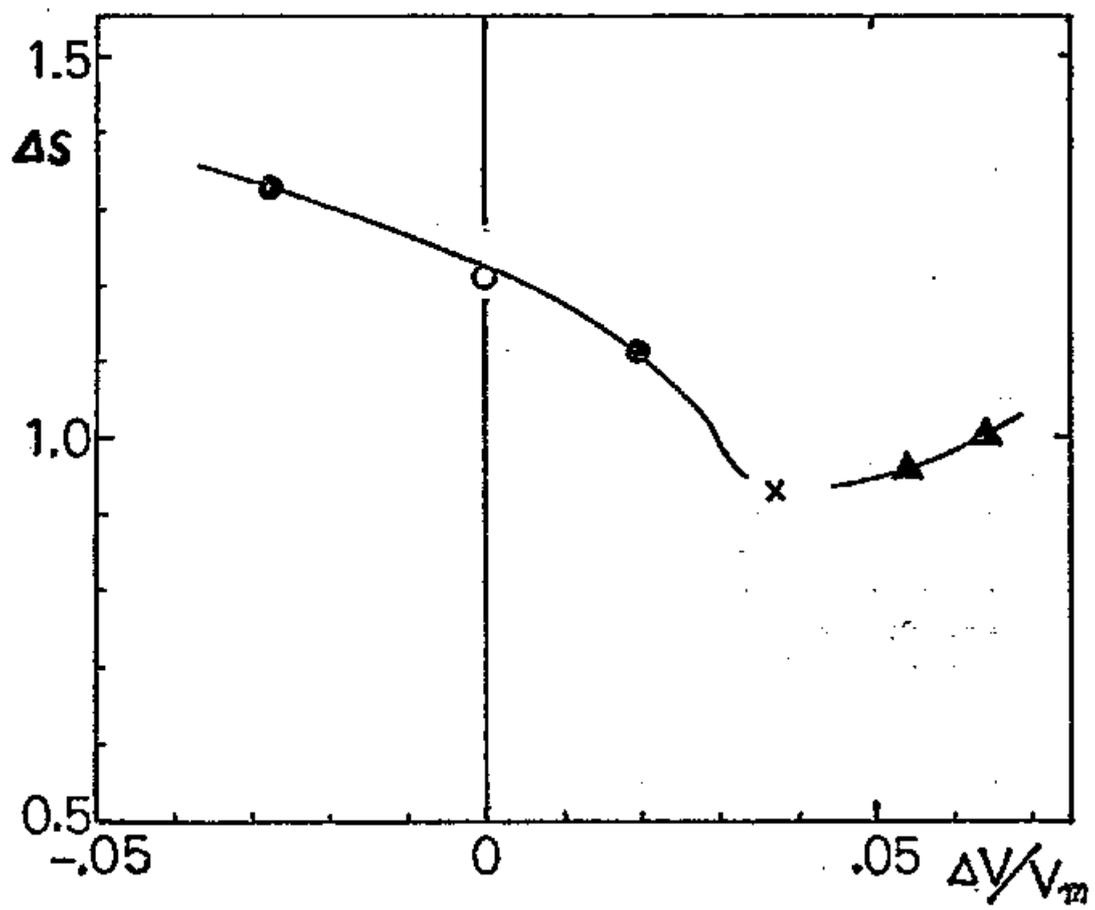
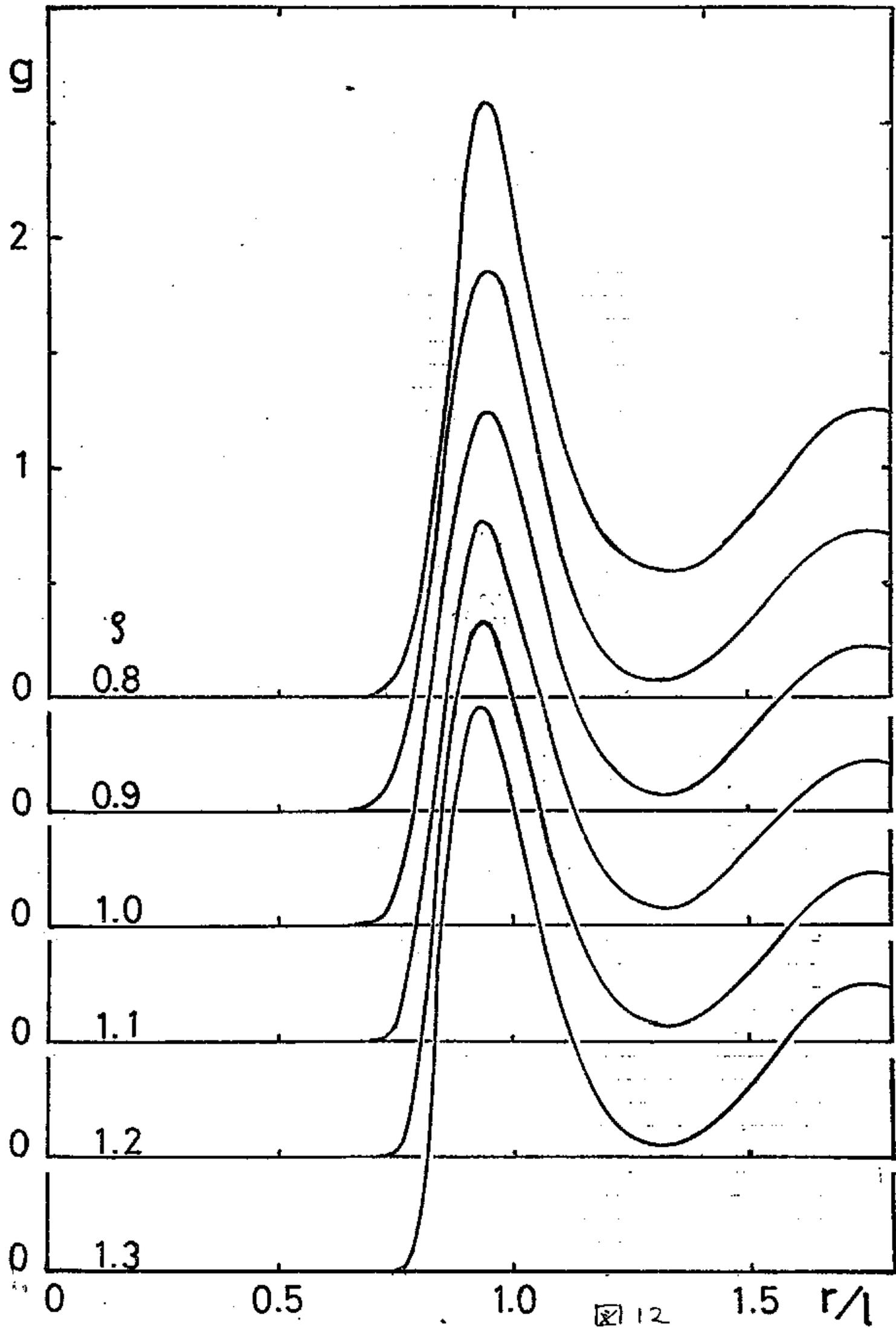
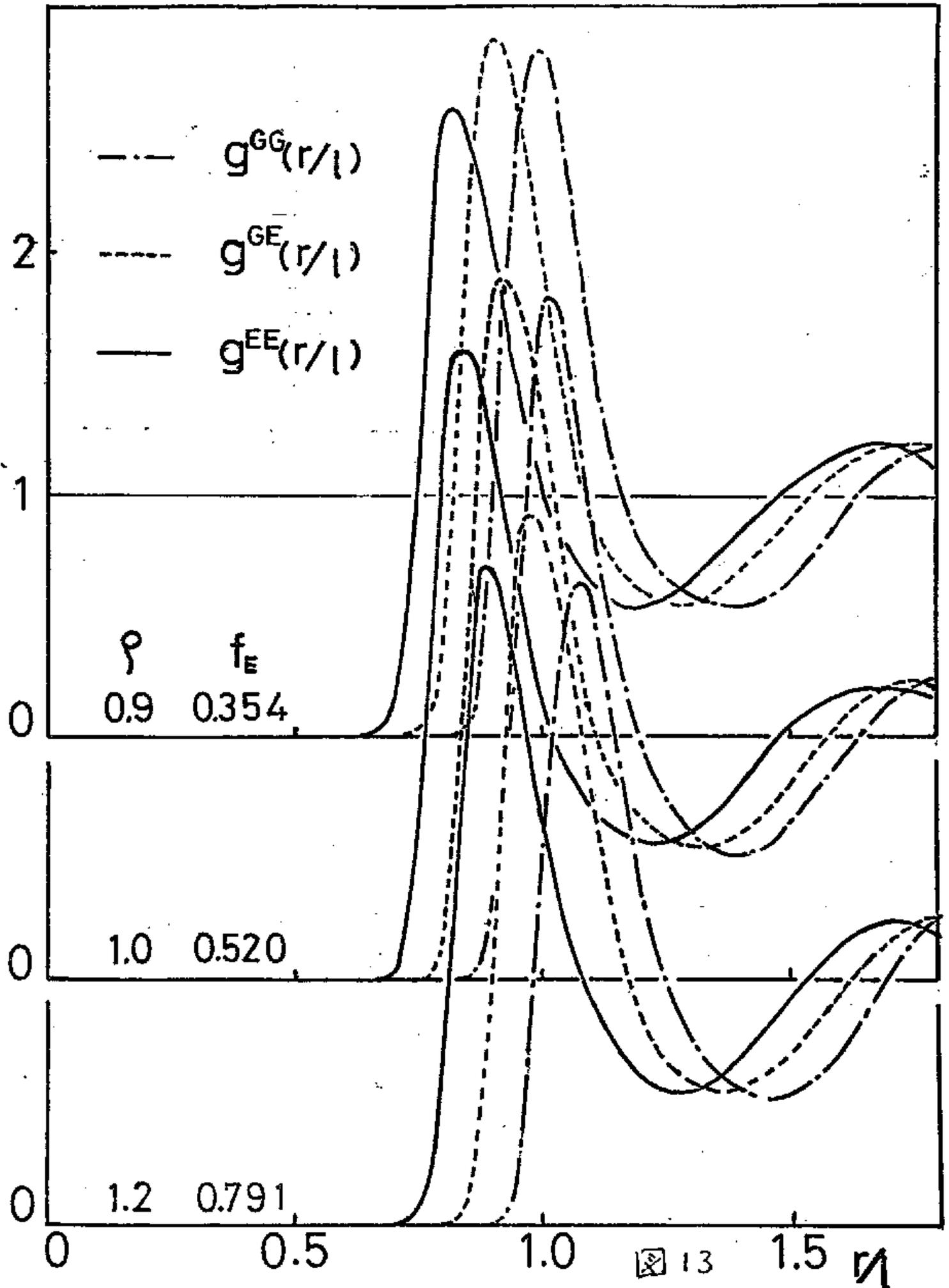
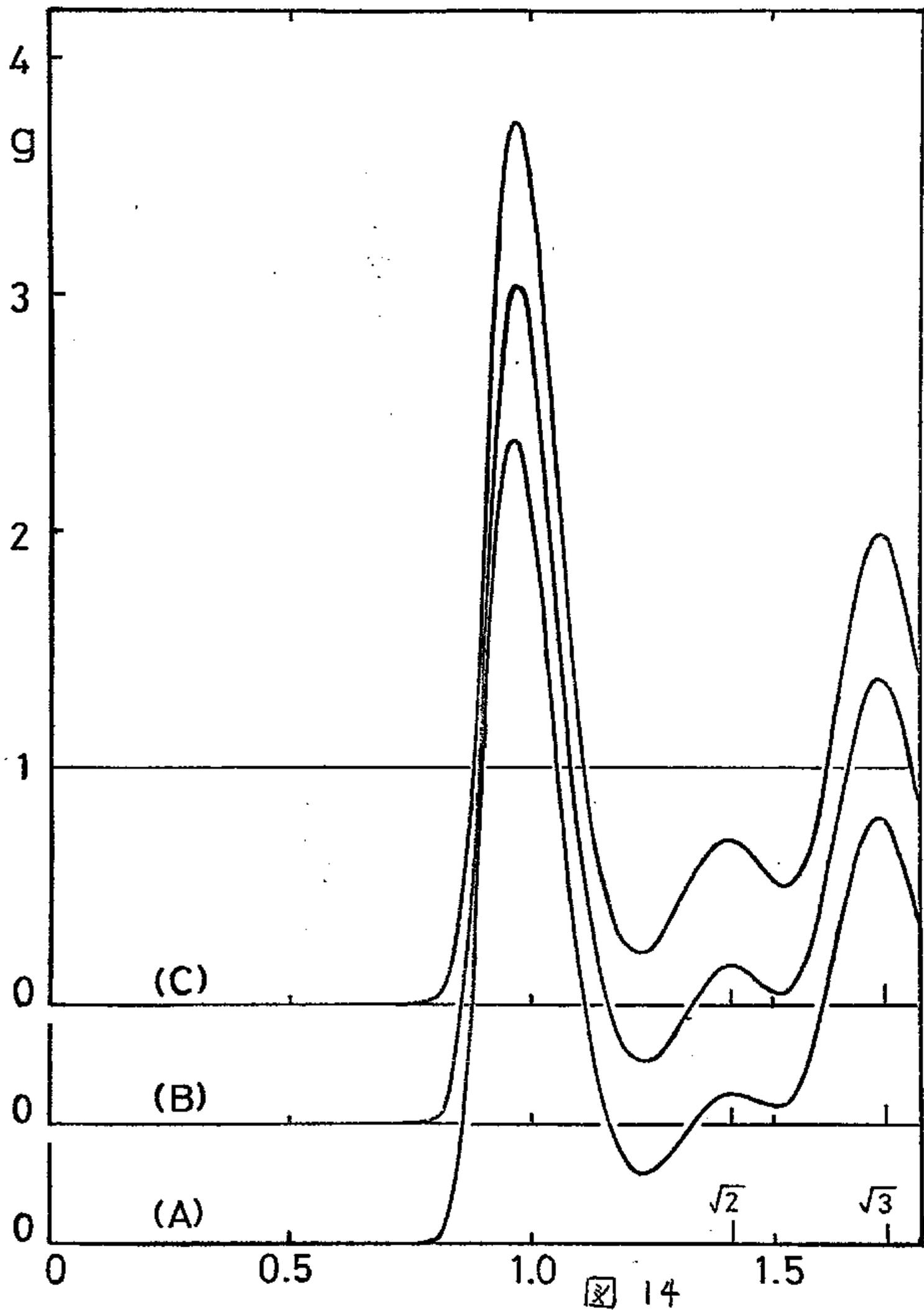
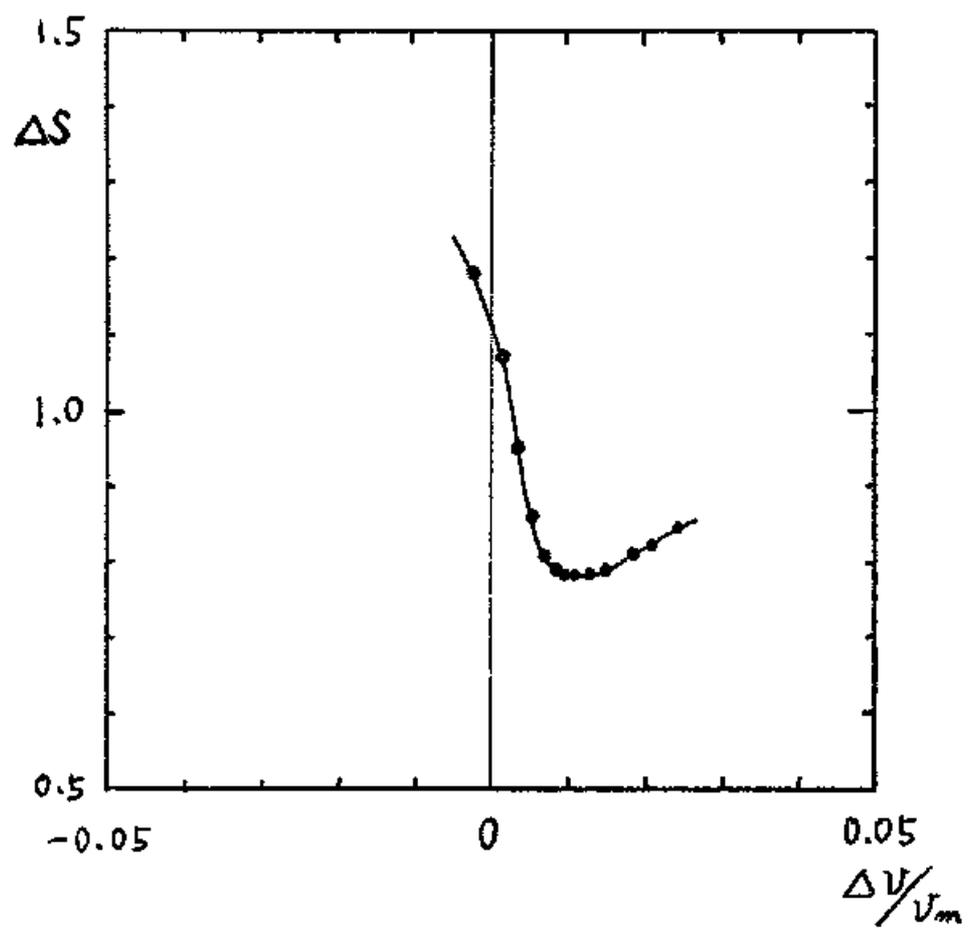


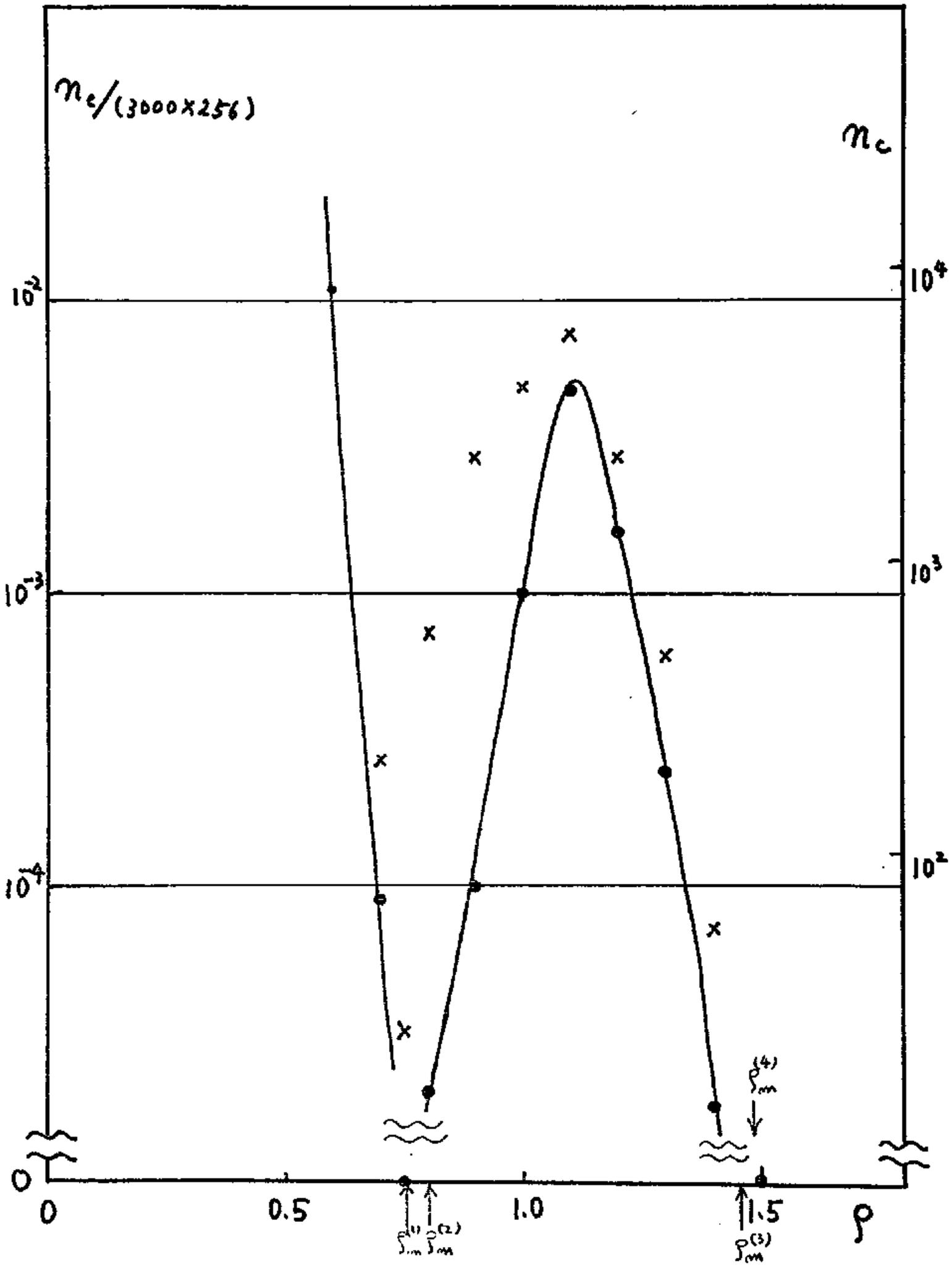
图 11

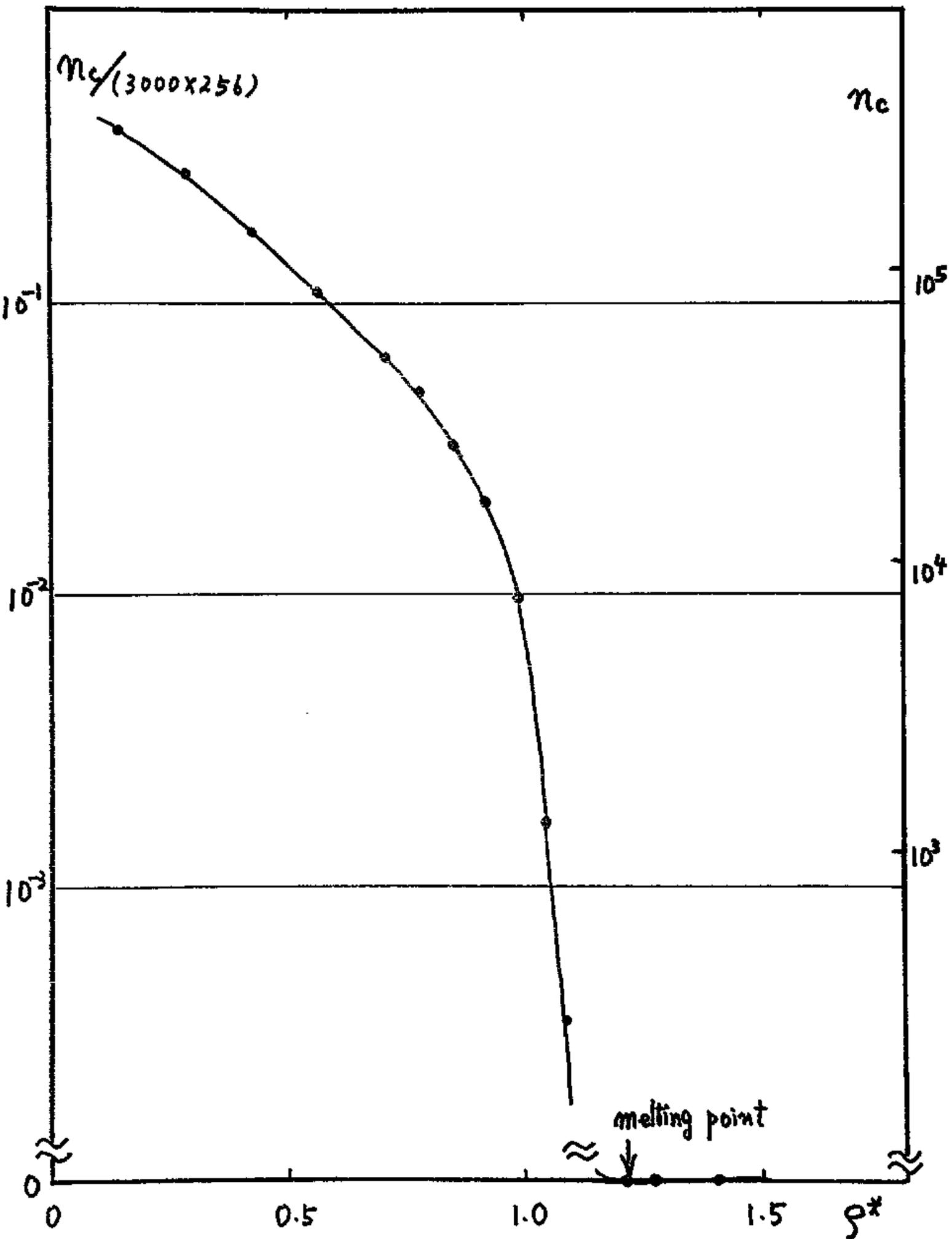












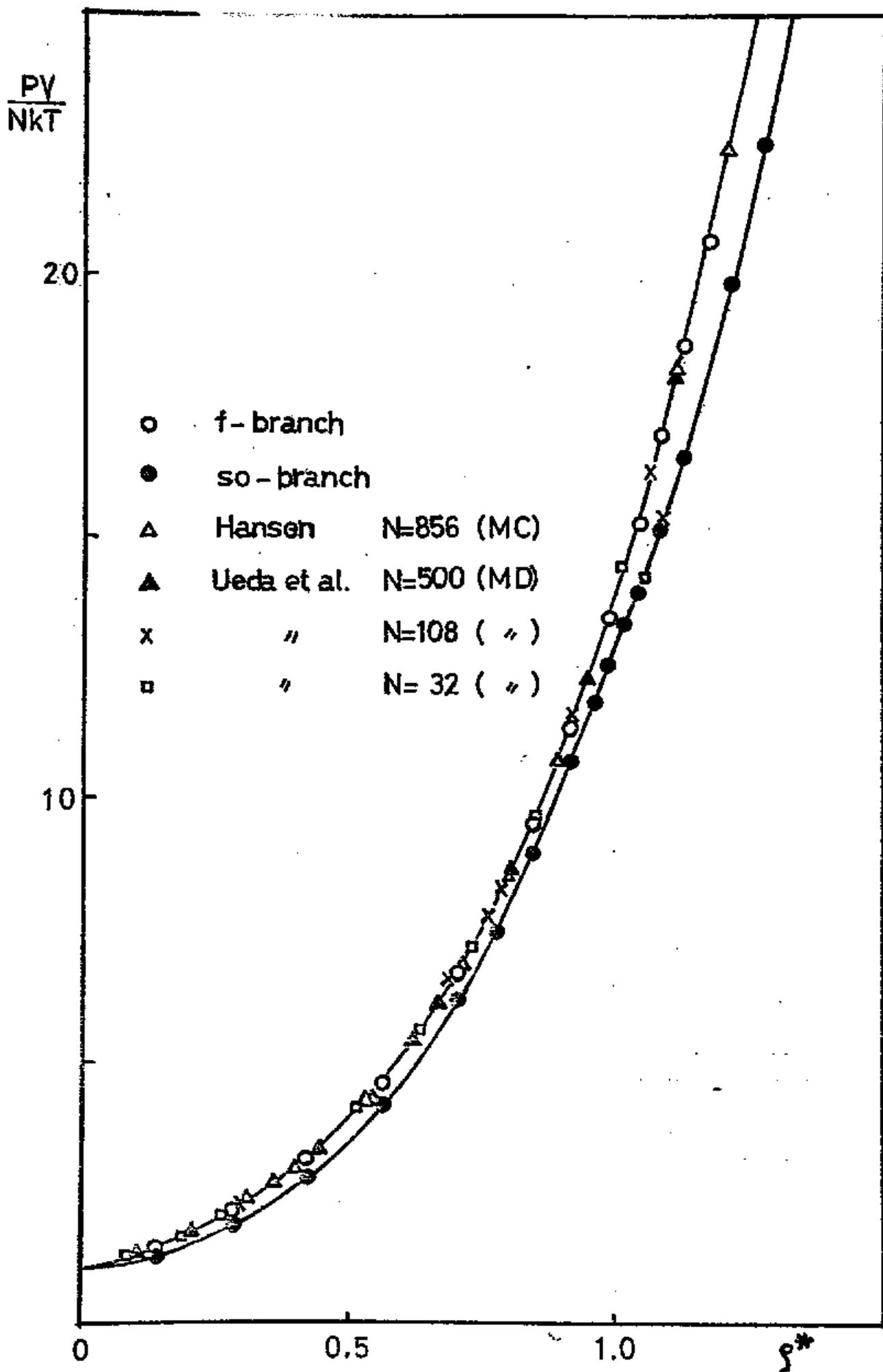


图 17

