Title	液体の統計力学(統計力学の諸問題シンポジウム,基研短期研究会報告)
Author(s)	広池, 和夫
Citation	物性研究 (1967), 8(2): B57-B60
Issue Date	1967-05-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/86038
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

cal Phenomena, Outstanding Basic Problems in Statistical Mechanics の三題併立案が提示されたが，最終的な決定はしなかった。

組織委員会の事務局を東大教養におき，3，4月頃には1st cicularを出すことになった　　　世話人　久保亮五，小野　周，松原武生，森　肇，松田博嗣

液体の統計力学

広池和夫（東北大学工学部）

§1. Introduction

平衡にある simple liquids を古典統計力学的に扱うばあいだけに話を限る。simple liquids とは pair interaction potential $\phi(r)$ が距離 r のみの函数でかつ short range のものである。

このような場合の液体の統計力学については，A. Münster, Physics of High Pressures and the Condensed Phase, edited by A. van Itterbeek, Chapter 6 (North-Holland, 1965) の簡にして要を得た review があるので，ここでは以下の2つの topics について説明する。

§2. Integral Equations for the Radial Distribution Function

液体中の1個の分子に着目したとき，それから距離 r だけ離れたところにある単位体積中の分子数を $\rho g(r)$ と書いたとき，$g(r)$ を the radial distribution function と呼ぶ。ここで ρ は平均の分子数密度である。$r\to\infty$ では correlation がなくなるから，$g(r)\to 1$ となる。

$g(r)$ と圧力 p，内部エネルギー E の間にはつぎの関係があることが知られている。

$$\frac{p}{\rho kT}=1-\frac{\rho}{6kT}\int dr\, g(r)\, r\frac{d\phi}{dr} \tag{1}$$

$$\frac{E}{\frac{3}{2}NkT} = 1 + \frac{\rho}{3kT}\int dr\, g(r)\ \phi(r) \tag{2}$$

$$kT\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = 1 + \rho\int dr\left[g(r) - 1\right] \tag{3}$$

したがって，$g(r)$ を知れば液体の熱力学的性質は求められる。そのばあい，(1)(2)，(3)の左辺の量の間には熱力学的関係があるため，近似的な $g(r)$ を使ったばあい。その関係が破れる恐れがある。実際，圧力は(1)，(3)いずれからも求められるが，同一の $g(r)$ に対して両者が一致するような理論はまだ見当らないようである。また，Vを体積とすると

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{E}{T^2}\right)_T \tag{4}$$

という関係が成立しなければならないが，(1)，(2)の p ，Eに対してこれが成り立つ理論は存在する（下記のHNC近似など）。

$g(r)$は積分方程式を解いて求められるが，その積分方程式の作り方には (i) decoupling の方法，(ii) diagram の方法，(iii) functional differentiation の方法 などがある。よく知られた Kirkwood の積分方程式，Born-Green の積分方程式は(i)の方法で得られたものである。最近，これらの積分方程式に代って Hyper-Netted-Chain 方程式（HNCと略記） および Percus-Yevick 方程式（P - Yと略記） がよく用いられるので，それらを(ii)の方法で説明しよう。

$g(r)$ からつぎの函数を定義する。

$$v(r) = g(r) - 1 \tag{5}$$

$$v(r_{12}) = z(r_{12}) + \rho\int d\mathbf{r}_3\, z(r_{13})v(r_{32}) \tag{6}$$

$$\tau(r) = g(r)\, e^{\frac{\phi(r)}{kT}} \tag{7}$$

(6)は Ornstein-Zernike の方程式と呼ばれ，これの解として定義される $z(r)$

は the direct correlation function と呼ばれている。diagramの分析によりつぎの exact な式が得られる。

$$\ln g(r_{12})+\frac{\phi(r_{12})}{kT}-x(r_{12})$$

$$=\rho\int d\mathbf{r}_3\left[g(r_{13})-1-\ln g(r_{13})-\frac{\phi(r_{13})}{kT}+x(r_{13})\right]\left[g(r_{32})-1\right] \tag{8}$$

ここで $x(r_{12})$ は $g(r)$ のみの functional であるから(8)は $g(r)$ に対して閉じた方程式ではあるが，実際には $x(r_{12})$ は無限級数の形となっていてそれを処理しなければ実用にならない。

HNC は $x(r)\equiv 0$ とおいたもので

$$\ln g(r_{12})+\frac{\phi(r_{12})}{kT}=\rho\int d\mathbf{r}_3\left[g(r_{13})-1-\ln g(r_{13})-\frac{\phi(r_{13})}{kT}\right]\left[g(r_{32})-1\right]$$

(HNC)(9)

という方程式である。P－Yは $x(r)=1-\tau(r)+\ln\tau(r)$ と近似したもので

$$\tau(r_{12})=1+\rho\int d\mathbf{r}_3\,(r_{13})\left[e^{-\frac{\phi(r_{13})}{kT}}-1\right]\left[\tau(r_{32})e^{-\frac{\phi(r_{32})}{kT}}-1\right]$$

(P－Y) (10)

となる。なお，この近似では

$$z(r)=\tau(r)\left[e^{-\frac{\phi(r)}{kT}}-1\right] \qquad \text{(P－Y)} \quad (11)$$

となり，$z(r)$ と $\phi(r)$ の range が同じになる。hard sphere gas のばあいにはP－Yの方程式(10)は exact に解かれている。

実際の液体に対してHNCとP－Yのどちらがよい近似になっているかはまだはっきりしていないが，$\phi(r)$ の中で repulsive な部分が利くときには P－Y の方が良く，attractive な部分が利くときにはHNC の方が良さそうだと言われている。

§ 3. Wertheim の理論 (J. Chem, Phys. 43, 1370(1965))

液体の統計力学としては，前節に述べたように $g(r)$ を求める方法が望ましいが，HNC，P-Y のいずれを選ぶにしても，$\phi(r)$ を与えて $g(r)$ を求めるのには漠大な数値計算を必要とする。一方，最初からモデルをつくって状態和を求める方法は，計算自体はそれほど難しくないが，モデルの妥当性があやしい。またモデルの中に adjustable なパラメーターが入っていることが多い。両者の中間をとる試みがWertheim によって試みられている。

彼は (i)熱力学的無矛盾性，(ii)臨界温度の存在，(iii) Helmholtz 自由エネルギーの計算が易しい，(iv) adjustable なパラメターを含まない，という方針で新しい理論を提出した。詳細は原論文を見て頂くことにして，根本の考えはつぎの通りである。Helmholtz 自由エネルギーはエントロピーの項と内部エネルギーの項からなっている。エントロピーは"effective" な hard sphere の大きさ Ω だけできまり，函数形としては P-Y で得られるものを使う。ただし，Ω は温度，密度の函数であるとする。一方，内部エネルギーは，(2)式から求めるが，$g(r)$ の温度，密度への依存性はすべて Ω を通して起ると仮定する。このようにして出発した結果，割合実験と合う結果が得られている。

Spin 系の統計力学

桂　重俊（東北大工）

Heisenberg模型を主として強磁性，最近接相互作用，$S=\frac{1}{2}$ の場合を考える。これを tractable な形にするには，1) Pauli operater で表わす，2) Bose operater で表わす。(Oguchi 変換，Maleev 変換等)，3) 2種の Bose operator で表わす (Schwinger，Davis)，4) 2種の Fermi operator で表わす　等の方法がある。2)，3)，4) は何れも交換関係は spin operator の交換関係をみたすが，Trace をとる空間を制限しなければならない。例えば J＝0の極限では，磁場一定，温度→0の極限では Kinematical interaction は $e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}}$ となるが，温度一定，磁場→0の極限では無限大とな