本田勝也

4） F. Iwamoto and H. Namaizawa ; Prog. Theor. Phys. Suppl. 37 and 38 ('66) 234

5） T. Morita and T. Tanaka ; Phys. Rev. 145 ('66) 288

多種の自由体積を考慮した液体および融解のセル理論

京大理　小　川　　泰

（１０月１７日受理）

モレキュール型研究として本誌７月号に既に報告したものとの重複を避けて，主に統計力学の問題として述べることにする。研究会当日岡本氏の発表に対して久保先生がなさった質問と関連した事柄である。

問題は球対象な二体力 $\phi(r)$ が働く体積Ｖ，温度ＴのＮ粒子系の状態和を如何にして求めるかということであるが，連続空間でそのまま正直に求めることは到底不可能なので，一つには計算の実行可能性という理由と，もう一つには各粒子の並進自由度を振動型と拡散型に分類して，完全な周期構造と微小振動という理想的な固相と理想気体の両極の間を内挿した形で液相領域を把えようという物理的あるいは直観的な理由とから適当なセルを導入して模型化を行う。模型は各セルに粒子を配分する秩序無秩序あるいは格子統計の問題と，セル内運動の問題に分けられ，更にそれらを統合する問題で完結する形になっている。

前者は可付番自由度の格子統計問題，後者は粒子毎に環境が異るので自由体積が多種あるとして一般化したEinstein模型といってもよい。この二つの問題は絡み合って結合し，全体として解かねばならない。

この段階で模型は一応充分に定義されているといえよう。ある形のＬ個のセルを導入するとＬ個のセル自由度（各々，粒子の有無を表わす二状態可能）と３Ｎ個のセル内並進自由度からなる問題で，セルの形を ξ という添字で表わせば

$$Z_{\xi,L} = Z_1,\ Z_2, \qquad (1)$$

$$Z_1 = Z_1(\xi, L, N, J, T) \qquad (\text{格子統計})$$

$$Z_2 = \prod_{i=1}^{N} v_i = \prod_{\alpha} v_\alpha^{N f_\alpha} \qquad (\text{自由体積 Einstein模型})$$

$$v_\alpha = v_\alpha(\xi, L, T)$$

$$f_\alpha = f_\alpha(\xi, L, J, T)$$

$$\sum_\alpha f_\alpha = 1$$

Jはセル間の相互作用で，初めの問題の二体力ϕに起因するものである。αは着目する粒子の環境，つまりまわりのセルの状態を指定する添字で，この指定によって自由体積v_αが定まるとする。f_αはそのような環境が実現する確率で格子統計問題としての状態が反映している。

さて，自由エネルギーは

$$F \equiv -kT\ell n Z = F_1 + F_2$$

であるから，自由体積による自由エネルギーF_2は

$$F_2 \equiv -kT\ell n Z_2 = -NkTf_\alpha \ell n v_\alpha$$

となり，αという環境にある粒子の近辺に$-kT\ell n v_\alpha$という温度に依存した為体力が働く格子統計の問題とみなすことができる。そして，ξ，Lを決めてこれを解いた上で最小の自由エネルギーを与えるξ，Lを選んで最終的に解いたことになる。勿論，このような格子統計の厳密解は一般に求まりそうもないので近似が必要になる。

剛体球の場合，生の相関を第一隣接セル間にのみ限るBethe 近似（それ以遠の相関もたたみこんで間接的に考慮されている）の精神に徹した近似を行うと，自由体積から来る温度依存有効多体力は化学ポテンシャルのシフトのように扱うことができる。このシフトは部分格子の区別のある状態では部分格子毎に異り，無秩序相を安定化する結果になる。v_αとして着目する粒子以外をセル中央に置いての可動体積をとると，7月号に述べたように固相の圧力及び，凝固体積より大きい体積の流体相の圧力が極めてよく求まり，流体相の模型的描像も得られる。