

Title	高圧下における融解現象の計算機実験 : Two species model III(「配位相転移の研究」,基研長期研究計画)
Author(s)	小倉, 久和; 小川, 泰; 上田, 顕; 種村, 正美; 荻田, 直史; 松田, 博嗣
Citation	物性研究 (1975), 24(1): A103-A109
Issue Date	1975-04-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/88975
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

種村正美・小川 泰

の配置に対するものである。荻田先生のお話に従って平均配置をとって調べたのが(e)である。BCC solid の1配置に対する結果と、ここに掲げなかった他の量の分布(例えば n 角形の面積分布)を併せ考えて、この状態が BCC 構造の固相に近いと判断できる。

以上述べたような多面体分布は流体相に関して少し系統的に調べており、剛体球のランダムパッキングと定性的に対応がつかうことがわかっている。なおこのような、いわば統計幾何学的扱いは Bernal 以来、Rahman³⁾、Finneyらがおこなっており、我々の結果と併せると少なくとも、図4、5の分布に関しては短距離の斥力部分がある限り、ポテンシャル依存性は少ないようである。図1辺りの説明で、筆者の不勉強のためぎこちない部分が幾らかあるが、結晶学上の記号を使うことについては田中実先生から御指摘を受けた。この報告では研究会以後にわかったことも付け加えてあることをお断りしておきます。

参 考 文 献

- 1) Finney, Proc. Roy. Soc. Lond. A319 (1970), 479, 495.
- 2) Hiwatari, Matsuda, Ogawa, Ogita and Ueda, Prog. Theor. Phys. 52 (1974), 1105.
- 3) Rahman, J. Chem. Phys. 45 (1966), 2585.

高圧下における融解現象の計算機実験

Two species model III

京大理	小倉久和	小川 泰
京大工	上田 顕	
統数研	種村正美	
理 研	荻田直史	
九大理	松田博嗣	

我々の two species model は次の様に設定されている。

$$H = K + V_1 + V_2 \quad K : \text{Kinetic energy}$$

$$V_1 = \sum_{i < j} \phi_{ij} : \text{potential energy}$$

$$V_2 = -e_0 \sum s_i : \text{excitation energy}$$

$$\phi_{ij} = \epsilon (\sqrt{\sigma_i \sigma_0} / r_{ij})^n : \text{pair potential}$$

$$n = 12, \sigma_2 / \sigma_1 = 0.8, e_0 / \epsilon = 1.0 \quad \begin{cases} \sigma_i = \sigma_1, s_i = +1 : \text{ground state} \\ \sigma_i = \sigma_2, s_i = -1 : \text{excited state} \end{cases}$$

この model に対し我々は第 1 回報告に於て、次の様に定義される ρ^* について、粒子数 $N = 32$ の系に対する $\rho^* =$ 一定の予備的実験の結果を報告した。

$$\rho^* = \rho (\epsilon / kT)^{3/n} \quad \rho = N \sigma_1^3 / V$$

第 2 回報告に於て、同様に $N = 32$ の系に対する、いくつかの等温実験の予備的な結果を示し、この model が $T^* (= kT / \epsilon) = 0.16$ の付近に融点極大 (MCM) を有することがほぼ確実であることを示した。今回は、この結果に基づき、 $N = 256$ の系に対して、MCM の位置を定め、phase diagram を示す為に、2つの温度 $T^* = 0.14, 0.16$ の等温線に沿う Monte Carlo Simulation を行った結果を報告する。

この model は、低密度及び高密度の極限に於て、次の one species model と同じ振舞をする。

$$H = K + V \quad V = \sum_{i < j} \phi(r_{ij})$$

$$\phi(r) = \epsilon (\sigma / r)^n$$

さらに我々は有限な N の系を問題にしている為、それについての one species model の結果を必要とする。そこで初めに我々の model に於て $e_0 = 0, \sigma_2 / \sigma_1 = 1.0$ とした。 $N = 256$ の one species model の系に対して simulation を行い融解点を決定した。転移点は、2つの branch, fluid branch 及び, single occupancy branch に対する free energy の比較によって定める。前回の報告に於て free energy の表式に誤記があったのでここで再記する。実験により得られるデータは pV / NkT である。(d : fluid branch or single occupancy branch) one species model

小倉久和, 上田 顕, 小川 泰, 種村正美, 荻田直史, 松田博嗣

$$F_{\alpha}/NkT = F^{\text{ideal}}/NkT + F_{\alpha}^e/NkT$$

$$F^{\text{ideal}}/NkT = \ln(A/\sigma)^3 + \ln(T^{*3/n}) + \ln \rho^* - 1$$

$$F_{\alpha}^e/NkT = F_{\alpha}^0/NkT + \int_0^{\rho^*} (pV/NkT|_{\alpha} - 1) d\rho^*/\rho^*$$

$$F_f^0/NkT = (1/N) \ln(N!/(N/e)^N)$$

$$F_{s,0}^0/NkT = 1 + \ln v/v_0$$

$$(\rho^* = \rho(\epsilon/kT)^{3/n}, \quad \rho = N\sigma/V, \quad v_0/v = \pi/3\sqrt{2})$$

$$E_{\alpha}/NkT = 3/2 + (3/n)(pV/NkT|_{\alpha} - 1)$$

$$G_{\alpha}/NkT = F_{\alpha}/NkT + pV/NkT|_{\alpha}$$

two species model

$$F^{\text{ideal}}/NkT = \ln(A/\sigma_1)^3 + \ln \rho - 1$$

$$F_{\alpha}^e/NkT = F_{\alpha}^0/NkT + \int_0^{\rho} (pV/NkT|_{\alpha} - 1) d\rho/\rho - e_0/kT$$

$$E_{\alpha}/NkT = 3/2 + (3/n)(pV/NkT|_{\alpha} - 1) - (e_0/kT)(1 - 2 \frac{\langle N \rangle_{\alpha}}{N})$$

$$(\rho = N \sigma_1^3/N, \quad \langle N \rangle = \langle \sum_i (1 - s_i)/2 \rangle)$$

他の表式は one species model と同じ

次にその結果を報告する。図1は one species model $N = 256$ の系の結果から、格子を組んでいる時の圧力 P^{lattice} を引き算してプロットしたものが図1で、

$P^e V/NkT = pV/NkT - P^{\text{lattice}} V/NkT$ である。図1で single occupancy branch が折れ曲っているのは、それよりも ρ^* が小さい所では液体の cell model に対応している領域で、それより ρ^* の大きい所は single occupancy の条件があま

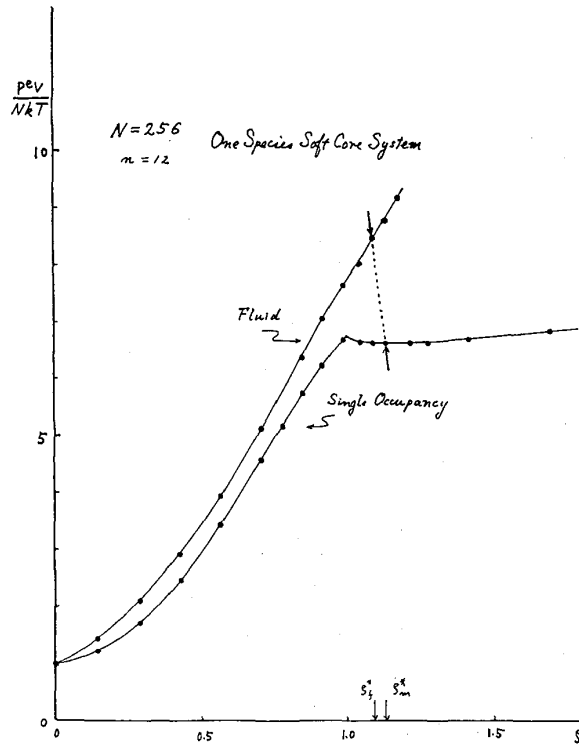


図1. one species model ($n = 12, N = 256$) $p^e V / NkT - \rho^*$ 曲線
 ($p^e V / NkT = pV / NkT - P^{\text{lattice}} / NkT$,
 ● : single occupancy branch, ○ : fluid branch)

まり利いておらず, solid branch と考えられる所である。図1を内捜して free energy を計算し, 転移点を定めると次の様になる。

one species model, $n = 12, N = 256$

transition pressure	$pV / NkT \times \rho^* =$	18,735
melting density	$\rho_m^* =$	1,132
freezing density	$\rho_f^* =$	1,094

図2は two species model $N = 256$ の系に対する2つの温度 $T^* = 0.14, 0.16$ の等温実験の結果をプロットしたものである。この結果から得られた転移点を表1に示した。この転移点と one species model の転移線を $p^* - T^*$ 平面にプロット

小倉久和, 上田 頭, 小川 泰, 種村正美, 荻田直史, 松田博嗣

したものが図3である。 ($p^* = p \sigma_1^3 / \epsilon$)

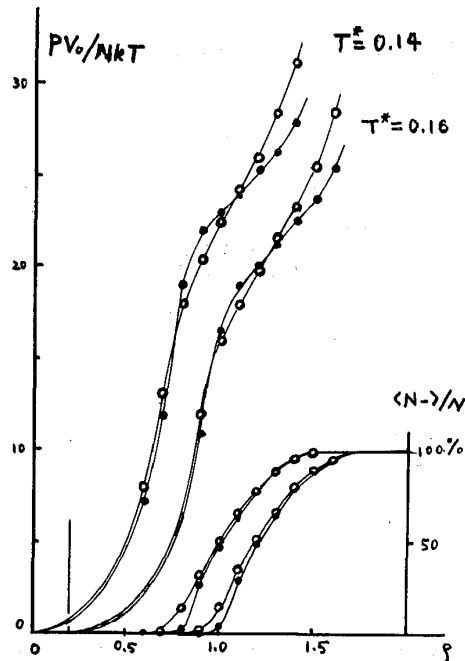


図2 two species model ($n=12, \sigma_2/\sigma_1 = 0.8, \sigma_0/\epsilon = 1.0$
 $N = 256$) $pV_0/NkT - \rho$ 曲線 ($V_0 = N \sigma_1^3$,

● : single occupancy branch, ○ : fluid branch)

		$T^* = 0.14$	$T^* = 0.16$
F-SI	$p V_0 / NkT$	11,446	12,536
	ρ_f ($\langle N- \rangle / N$)	0.669 (0.0%)	0.712 (3.4%)
	ρ_m ($\langle N- \rangle / N$)	0.693 (0.0)	0.720 (0.0)
SI-F	$p V_0 / NkT$	21,604	15,758
	ρ_m ($\langle N- \rangle / N$)	0,864 (15.0)	0,787 (5.2)
	ρ_f ($\langle N- \rangle / N$)	0,945 (40.6)	0,800 (16.3)
F-SII	$p V_0 / NkT$	27,582	26,279
	ρ_f ($\langle N- \rangle / N$)	1,273 (85.5)	1,333 (91.7)
	ρ_m ($\langle N- \rangle / N$)	1,391 (95.8)	1,427 (97.8)

表1 two species model ($n=12, \sigma_2/\sigma_1 = 0.8, e_0/\epsilon = 1.0$
 $N = 256$) $T^* = 0.14, 0.16$ における転移点

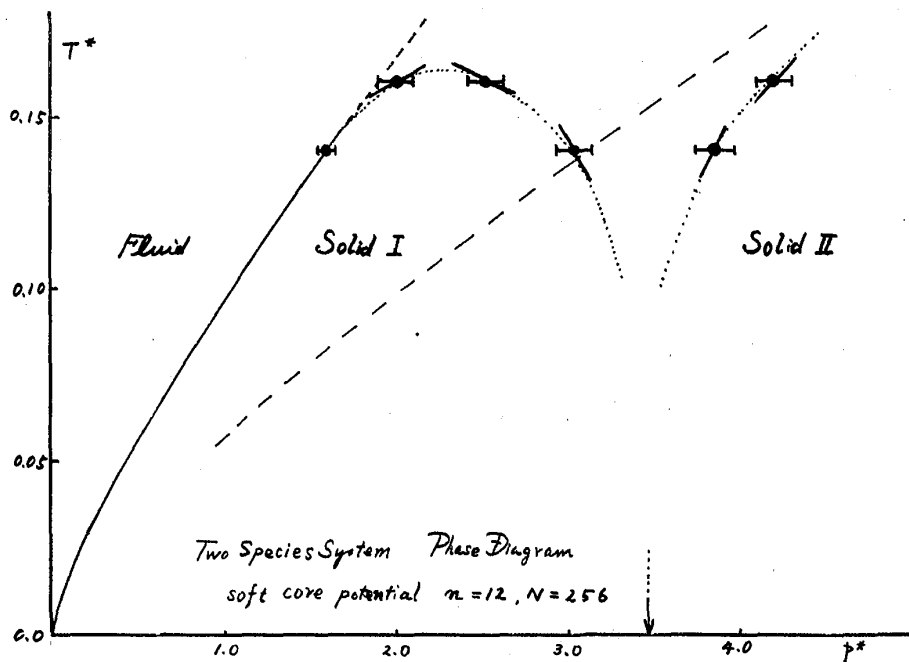


図3 two species model, phase diagram

MCM を定めるために、融解曲線に沿う体積のとび $\Delta V^* (= \Delta V / \sigma_1^2)$ の変化をみると、上述の結果より、MCM として

two species model $n=12$,

$\sigma_2 / \sigma_1 = 0.8$, $e_0 / \epsilon = 1.0$

$N = 256$ MCM

$T_{MCM}^* = 0.163$

$P_{MCM}^* = 2.25$

$\rho_{MCM} = 0.753$

を得る。MCM におけるエントロピーのとび $\Delta S^* (= \Delta S / k)$ をみる

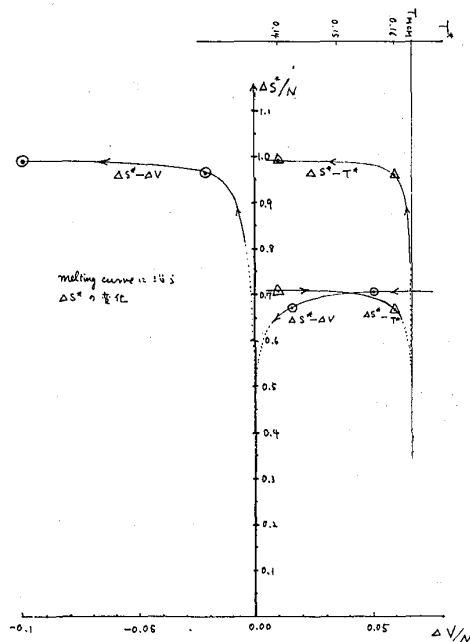


図4 two species model, $\Delta S^* - \Delta V^*$ 曲線 (MCM 近傍における融解曲線に沿って)

小倉久和, 上田 顕, 小川 泰, 種村正美, 荻田直史, 松田博嗣

ために, 上の得られた転移点における ΔS^* と ΔV^* の関係をプロットすると図4の様になり, MCM に於て $\Delta S^* \approx 0$ の様に考えられる。従ってMCM は1次転移点である。

液体と融解に対する動的な観点

戸 田 盛 和

液体の理論を大きく分けると平衡状態と非平衡状態とになる。平衡状態については静的な模型(たとえば格子モデル)が有効であり, 各分子が感じる有効ポテンシャルを適切に評価すればよい近似が得られるわけで, 剛体球分子の場合にもこの方法が用い得ることもこんどの研究会で示された。融解に対してはこの上に何かの秩序パラメータを入れればよいと感じられるが, 分子場近似でこれをどのように定義できるかが今後の問題であろう。液晶の相転移に対してはかえって分子場近似の秩序パラメータが簡単に導入できるのは少々皮肉である。格子細胞の大きさを小さくとること, 可変にとることによってこのようなパラメータを導入できるであろうか。

平衡状態についても動的模型を考えられるのではないかと思う。転位(ディスロケーション)モデルにおける転移の運動はこの考えにつながる。元来液体は流動するのが本質的な特徴であり, これが液体の平衡状態を取扱う上で反映されないのはおかしいと思う。この哲学に立って転位模型を見直したい。ただ転位を結晶の転位とあまり強く結びつけると, 融解点の近く以外に適用できなくなるので, 温度の高い低密度の液体にも適用し, したがって気体にも通用する模型は考えられないだろうか。

液体の中に古典統計の場合もロトンを考え得るのではなかろうかということ, 転位の代りに渦糸をとり入れられないかということ, などの発想が実を結ぶことを望みたい。剛体球に対する統計的な幾何学は Percus-Yevic 近似同様のいい近似を与えている。これを融解点を越えて固体にも適用できればよいが, そのためには球をつぎつ