

A 1

## 剛体球の Alder 転移と融解現象

千葉大 戸 田 盛 和

剛体球の相転移は融解現象の本質的な部分を示している。しかし一方で、現実の融解現象をある程度よく理解できる転位模型理論はそのままの形では剛体球の相転移に対して考えにくい。この両者を融合できないのは一つのジレンマとも思われる。

分子運動法による計算機実験における分子の運動はこの点で一つの解決法を暗示しているように見える。2次元の場合、剛体円板の系は融点まで温度を上げると、分子が連なって動き出すのが見られる。3次元ではむしろ面同志のスリップが起こるようである。このような集団運動を扱って融解の相転移を解釈できないものだろうか。これは前の堅田の研究会の折にも提唱しておいた。<sup>\*</sup>)

今回はもう一つの別のアプローチとして、半経験的なことを考えよう。

剛体球系(3次元)について近似的な Percus-Yevick の方程式による状態方程式, Pade 近似の状態方程式などが考えられているが、数値計算と一番よく合うのはこれらの方程式を半経験的に修正した Carnahan-Starling (1969) の状態方程式である。しかしこれらは転移の低密度側で、高密度側ではやや大ざっぱに自由体積近似がよいように見える。

低密度側から体系を圧縮していくと、各分子の運動空間は次第にせばまっていくが、転移点で分子配列の秩序を作ることによって、かえって運動空間が広がるにちがいない。これは例えば一定体積の箱の中に一個の球をおき、体積を一定にしたままで箱の形を変形させた場合、球の動き得る範囲は箱が正多面体のときに極大になるのと同様に考えられる。そこで、自由体積を例えば、

$$v_f = v_f(\text{disorder}) \exp\left(\frac{C}{V^\mu}\right) \quad (C > 0, \mu > 0)$$

とおくと状態方程式は、

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{p(\text{無秩序})V}{NkT} - \alpha \eta^n$$

の形をとる。 $\alpha$ は定数( $>0$ )、( $n = \mu + 1$ )、 $\eta$ は充填率

$$\eta = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \frac{V_0}{V} = 0.74 \frac{V_0}{V}$$

( $V_0$  は最密充填の体積) である。無秩序系の状態方程式としては上述のものが考えられるが、簡単さを尊んで Guggenheim の状態方程式を用いると次式を得る。

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{1}{(1-\eta)^4} - \alpha \eta^n$$

定数,  $\alpha$ ,  $n$  を適当に選べば, この van der Waals 状態式に似た状態方程式は S 字型の圧力~体積図形を与え, したがって相転移を与えるにちがいない。

試みに  $n=6$ ,  $\alpha=8^3$  とおいてみると, 計算機実験の  $pV_0/NkT \sim V/V_0$  曲線と仲々よい一致が得られる。しかし曲線は S 字型にならず転移領域 (計算機の結果のバラツキ) で低密度側の曲線から高密度側の曲線へのり移る,  $n$  をもっと大きくし, それにしたがって  $\alpha$  を適当にとれば S 字型の曲線を得るだろう。

休憩時間に話し合ったことなどから, 次のことを加えておく。

コメント 1. Alder 転移はあるだろうか, と以前に駄じゃれをいったが, 今ではこれが融解現象の本質であると思っている。そのように宣伝してきたが, 考えてみると Alder 転移が 1 次の相転移であるという確実な証拠はないようである。2 次元でも 3 次元でも計算機実験はバラツキが大きく, どうとでも見られる。Alder 転移は 2 次の相転移 (あるいはより高次の相転移) であるのではなからうか? — あえてこの疑問を提出したい。ことに 2 次元の場合は剛体円板系の秩序・無秩序転移はないという議論もあるそうである。しかしまたこの議論は  $\log N$  の形の発散を問題にしているのです, その発散は極めておそいから, 現実の体系では転移があるように見えても差支えないという見解もあるようである。この点, 次の研究会で教えてほしい。

コメント 2. 前の研究会のことで \* を上につけたが, 2 次元の剛体円板系について, 一連の円板が鎖のように動き出せるとすると, この体系の中にリングを考える統計力学が適用できる。そうすると Bose 凝縮とのアナロジーが成立するかも知れない。しかしこれは理想気体ではなくて, 分子の密につまった体系で Feynman の液体ヘリウムの模型の一つに類似する。しかも分子のリングはプロパゲーターで結ばれたものでなく, 古典的な積分である。そして Bose 液体と反対に, 転移点の上でリングが発展するのが融解であるから, Bose 凝縮と剛体円板系の相転移とは  $T$  が, 他方では  $T^{-1}$  に相当するような逆の関係が成立していることになるだろう。

コメント 3. 物理現象をモデル化したものが一義的でないことはしばしば起り得る。融解の本質を表わすモデルは必ず一つでなければならないとはいえないと思う。いくつかの異なるモデルがそれぞれ融解現象のある面を特に表現することがあってもよいだろう。剛体球模型の場合と、引力の強い物質の模型とか融解現象を別々に把えても差支えない。こういう面からの反省も必要と思う。

## A 2

## 液体の統計幾何学と融解現象

統数研 種 村 正 美

## § 1. はじめに

今まで提出されている液体構造論や融解論は、かなり成功しているように見える。それでもなお不足していると感じられるのは粒子系の構造の幾何学的側面に対する認識である。単純液体のモデルとして剛体球系がしばしば用いられるように、粒子間ポテンシャルの詳細にあまり関係なく、粒子の体積排除効果が液体構造のあり方を決めている。特に剛体球系の場合、とりうる配置は純粹に幾何学的な制限を受けるので、配置を幾何学的な量で表現することは有効であろう。単純液体の場合もこれと本質的な差はなく、液体構造の特徴の多くは幾何学的な言葉で表わされるだろう。また融解現象に関して言えば、現在の融解論は最初から長距離秩序を理論の中にとり入れている。融解と凝固が可逆過程であることを考えると望ましい理論としては、この両方を説明できることが重要であろう。あらかじめ長距離秩序を仮定せずに連続空間において長距離秩序の出現を記述するには幾何学量（具体的には後で説明する Voronoi 多面体など）による記述が妥当であると考えられる。

Bernal は液体を「均質な、凝集した、そして本質的に不規則な」粒子のあつまりと見なし、単純液体の構造を幾何学的に表現することを試みた。<sup>1)</sup> その中で彼は近傍の幾何学量の統計分布に系の構造の特徴があらわれていることを見出し、統計幾何学という方法を提唱している。そののち、Mason, Finney, Collinsらによって研究がなされているが、この方面のアプローチは今後もっと発展させるべきであろう。われわれはここでは主に Collins の Review<sup>2)</sup> に基いて現在までになされている統計幾何学の結果について、