

(2) 三相を導く格子模型 — Kikuchi Model の紹介

京大・理 小 川 泰

元来連続空間での現象である固相・液相・気相間の転移（例えば melting）を不連続な格子上の order-disorder 転移として捉える試みには次の二つの立場がある。

A. Lenard-Jones-Devonshire¹⁾ のようにハミルトニアンが連続空間で与えられる系に、粒子数の 2 倍の格子点からなる格子を考える立場。

B. Kikuchi²⁾, Shimose-Morita³⁾ や Lee-Yang⁴⁾ のように、普通の Ising 模型や Heisenberg 模型のように初めから自由度を決った格子上にのみ限ってハミルトニアンを与え、格子点数と粒子数の関係は可変とする立場。

（また、A から 2 倍という制限を除き、B から決った格子という制限を除いた中間の立場の可能である。）

いずれにしても、格子化によって不連続的变化をきわ立たせる欠点があり、それが致命的なこともありうるが、液体を low density の気体側からのみ扱うのではなく、多体相関も或る程度取り入れ、あらゆる密度領域に亘って統一的に捉える魅力がある。

ここでは Kikuchi の扱いを紹介し、それに関わる問題点を指摘する。

Kikuchi は B の立場で二次元三角格子で、

1st n. (neighbour) は ∞ の斥力、

2nd n. 引力 ϵ ,

3rd n. 引力 $\theta\epsilon$,

という model で $\theta = 2$ のとき気、液、固相とみられる 3 相を導いている（ θ が小さいとき液相はでないが）

三角格子の sublattice 分割は 3, 4, 7 種の三通りの分割方法が可能だが、Kikuchi の計算では 3 種の sublattice の場合について、その一つの sublattice における粒子の存在確率が、他の sublattice におけると異なるという意味での order state が固相であり、この意味での disorder

小川 泰

state は状態方程式を求めたときに、引力のためにある場合 ($P < P_c$, $T < T_c$) には同じ圧力に二つの体積が対応する二相共存領域が存在して、液相・気相に対応する。

計算方法は、基本図形（この場合は最小の正三角形）内のあらゆる確率間のつじつまが合うように free energy を minimum にする Kikuchi の Cluster Variation Method (CVM)⁶⁾ によっており、hard core による volume exclusion は正しくとり入れられている。

しかし、ハミルトニアンからわかるように ($\theta > 1$)、 $T=0$ で安定なのは明らかに4種の sublattice のときの order state であり、Kikuchi の計算は完全でない。また、3rd neighbour に粒子の来る確率の計算にも問題がある。

この model に直接関連する問題点をあげておくと、

- 1) この model で固相に二相あるか？ 二相あればその melting curve の形は？
- 2) 液相らしき状態の性質は？ 相関関数も計算可能である。
- 3) 引力なし ($\epsilon=0$) でも order-disorder 転移はあるか？ Alder 転移との関連は？
- 4) 1st neighbour 斥力を有限にしたとき、固相の安定性は？ (単純な molecular field 近似では融点極大が出る)

References

- 1) J.E. Lenard-Jones and A.F. Devonshire : Proc. Roy. Soc. A169, 317 (1939) ; A170, 464 (1939)
- 2) R. Kikuchi : J. Chem. Phys. 19, 1230 (1951)
- 3) I. Shimose : J. Phys. Soc. Japan 10, 860 (1955)
- 4) T. Morita : J. Phys. Soc. Japan 12, 1195 (1957) ; 14, 563 (1959) ; 14, 570 (1959)
- 5) T.D. Lee and C.N. Yang : Phys. Rev. 87, 410 (1952)
- 6) R. Kikuchi : Phys. Rev. 81, 988 (1951)