

gasで固体状態への相変化が起る密度も求めている。彼等の方法はLennard-Jones ポテンシャルで相互作用している体系にも応用され、数値実験により状態図が求められている。⁸⁾

文 献

- 1) J.G.Kirkwood : Phase Transformations in Solids (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951) p.67.
- 2) W.Kunkin and H.L.Frisch, J.Chem. Phys. 50, 1817(1969).
- 3) B.Jancovici, Physica 32, 1663(1966).
- 4) R.Brout, Physica 29, 1041(1963).
- 5) D.Levesque and L.Verlet, Physics Letters 11, 36(1964).
- 6) J.G.Kirkwood, J.Chem. Phys. 18, 380(1950).
- 7) W.G.Hoover and F.H.Ree, J.Chem. Phys. 47, 4873(1967) ;
49, 3609(1968).
- 8) Jean - Pierre Hansen and L.Verlet, Phase Transition of the Lennard - Jones System (preprint) ;
Jean - Pierre Hansen, The Classical Lennard - Jones Solid above the Triple Point Temperature (preprint).

Kirkwood Instability の Dynamical な側面

東大物性研 小 林 謙 二

Liquid-Crystal相転移はLiquid-Gas の相転移に比べて大変むずかし
く、今だにcomprehensive theory はないと言ってもよいであろう。

融解(あるいは凝固)の理論は大きく分けるとLennard-Jones-Devon-
shire 型のcell モデルに立脚するものとKirkwood型のものになる。

Kirkwoodはすでに1939年にある種の仮定の下にHard sphere 系の動径

小林謙二

分布関数を計算し、 $g_1^{(2)}(x)$ は次のようになることを示した。

$$g_1^{(2)}(x) - 1 = \left(\frac{A}{x}\right) e^{-\alpha x} \cos(\beta x + \delta) \quad (1)$$

ここで、 α と β は

$$1 + \left(\frac{\lambda}{x^3}\right) [X \cdot \cosh X - \sinh X] = 0 \quad (2)$$

の根 $\alpha \pm i\beta$ である。 λ が 3.4.8 より大きくなると、 $\alpha \equiv 0$ となり、(1)式の $g^{(2)}(x)$ は long range な crystalline order の存在を表わしていると言
ってよい。そのとき、 $\beta = 5.76$ であり、これを $k_c a$ と表わそう。つまり、
coherence length $l_c = 1/\alpha$ は isochoric change では、
($T - T_{lim}$)^{-1/2} に従って、isothermal change では ($v - v_{lim}$)^{-1/2} に
従って増大する。ここで、 T_{lim} 、 v_{lim} は $\lambda_c = 3.4.8$ に対応する温度と体積で
以下 limiting point と呼ぼう (Fisher : Statistical Theory of
Liquids, chap.7 参照)。

一方、1951年にやはり Kirkwood は 1 体分布関数 $f^{(1)}(v, r)$ と pair
correlation function $g^{(2)}(r_1, r_2)$ を用いて、液相の不安定性を論じ、
(1)、(2)式と同じような結果を得た。これは、いわば Kirkwood - Monroe 流
の取り扱いと言ってよいであろう。これらは、いずれも static な取り扱いで
あるので、これを Dynamical に拡張してみるのも興味深い。そのためには次
の Landau - Vlasov 型の方程式を用いればよい。

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(1)}(v, r, t)}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} f^{(1)}(v, r, t) + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f^{(1)}(v, r, t)}{\partial \vec{v}} = 0, \\ \vec{F} = -\Delta_r V_0(r, t) + \iint \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} V'(|\vec{r} - \vec{r}'|) g^{(2)}(\vec{r}, \vec{r} - \vec{r}', t) \\ \times f^{(1)}(v', r', t) d^3 r' \cdot d^3 v' \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 $f^{(1)}(v, r, t) = f_1^{(0)}(v) [1 + \phi(v, r, t)]$,

$$g^{(2)}(r_1, r_{12}, t) = g_1^{(2)}(r_{12}) + \chi(r_1, r_{12}, t)$$

とおいて、 ϕ 、 χ について線型化をおこない

$$\phi_{k,p}(v) = \int d^3r \int_0^\infty dt \cdot e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \cdot e^{-pt} \cdot \phi(v, r, t),$$

$$\phi_{k,p} \equiv \int \phi_{k,p}(v) f_1^{(0)}(v) d^3v$$

とすると, $\phi_{k,p}$ については

$$\phi_{k,p} = \frac{\int \frac{(\vec{v} \cdot \vec{\Delta}_{k,p})}{p + i(\vec{k} \cdot \vec{v})} f_1^{(0)}(v) d^3v}{\left[1 - \int \frac{i(\vec{k} \cdot \vec{v}) G(k)}{p + i(\vec{k} \cdot \vec{v})} \cdot f_1^{(0)}(v) d^3v \right]} \quad (4)$$

$$G(k) = -\frac{4\pi}{k^3 \cdot k_{BT}} \int_0^\infty \left[kr \cos kr - \sin kr \right] \frac{dV}{dr} g_1^{(2)}(r) dr$$

となる。

これをとくと

(I) $(-\rho_1^{(0)} G(k)) \gg 1$ の場合

には, 次式で与えられる振動数 ω damping decrement r をもつ集団励起 -Zero Sound が得られる。 ($v_0 = \sqrt{2k_{BT}/m}$)

$$\frac{\omega}{kv_0} = \sqrt{\frac{-\rho_1^{(0)} G(k)}{2}}, \quad \frac{r}{kv_0} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} (-\rho_1^{(0)} G(k))^2 \cdot e^{-\frac{3}{2} - \frac{1}{2} (-\rho_1^{(0)} G(k))} \quad (5)$$

(II) $\rho_1^{(0)} G(k) \approx 1$ の場合は前述の transition の場合に対応し, その近傍で soft mode (但し, non-propagating で波数 k_c のモード) が得られる。

$$\omega = 0,$$

$$r = -\frac{k_c v_0}{\sqrt{\pi}} \rho_1^{(0)} \left(\frac{\partial G(k_c, T, \rho_1^{(0)})}{\partial T} \right)_{T=T_{lim}} \cdot (T - T_{lim}) \quad (6)$$

isothermal change の場合には $(T - T_{lim})$ の代りに $(v - v_{lim})$ が入る。

ここで T_{lim} は凝固温度 T_f に一致しない (転移は 1 次である) ことを注意し

小林謙二

ておこう。一般には

$$T_{\text{lim}}^{(l)} < T_f < T_{\text{lim}}^{(s)} \quad (7)$$

が成り立つ。すなわち、転移が1次であるために、freezingを論ずるためには液相ばかりでなく、固相の知見も必須となる。以上の詳しい点は、K.K. Kobayashi : J.Phys. Soc. Japan. 27 (1969) 1116 (11月号)を参照されたい。

最後に、最近、KunkinとFrischがKirkwood Instability に対する短いcriticismをJ.Chem. Phys. (1969) 2月号にのせている。この点に関しての意見は留保するが、例の有名な計算機実験で、Kirkwood Transition (またはAlder Transition) が検証されていることでもあるし、大筋において、Kirkwoodが考えた転移が存在するように筆者には思われる。

~~~~~

~~~~~

固体と液体との差異が最も鮮明に現われるのは、分子配列の対称性と動的性質とであるが、2日目は後者を、とくにquasi-phononを中心として話しが進められた。プログラムおよび話しの要旨は次の通りである。

(森 肇)

9月30日

(午前) ○ 小幡行雄(原研)

“分子運動と素励起”

(午後) ○ 千原順三(原研)

“古典液体と固体, HeII, He³”

○ 村瀬千明(東大教養物理)

“簡単な液体の密度応答関数とその動的振舞い”

○ 武野正三(京大基研)

“Phonons in anharmonic solids & amorphous solids”