

「液体は固体とどう違うか」

標記研究会が1969年9月29日～31日に基研で開かれた。以下は座長及び講演者を書いて頂いた記録と報告である。

液体と気体の相転移に関しては統計力学的研究が盛に行われてきたが、液体と固体との関連についての理論的研究は比較的乏しいようである。近年、中性子散乱の実験の発達により液体内の原子運動が次第に明らかになると共に、一方において高圧下の融点降下現象等の特異な性質が注目を集め、また液体もいわゆる simple liquid に留まらず液体金属が実験、理論の取扱いの対象として大きく浮び上ってきており、液体と固体のちがいに関する理解を深める必要が強く意識されるようになってきた。この研究会が一つの契機となって標記の問題について今後の研究が進展することになれば幸甚である。

(松 田 博 嗣)

固体と液体の構造について

東北大・工 広 池 和 夫

I 一体分布函数

古典統計力学においては、 n 体分布函数 $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ は次のように定義される。

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int_V \dots \int_V e^{-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} \\ \times d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N, \quad \beta = 1/kT$$

ここで N , V , T は体系の粒子数, 体積, 温度であり, $\mathbf{r}_i$ は i 番目の粒子の位置ベクトルである。また U_N はポテンシャルエネルギーで

$$U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N u_0(\mathbf{r}_i) + \sum_{i>j} \sum u(\mathbf{r}_{ij}),$$

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

という形を仮定する。

1. Kirkwood Instability

まず Kirkwood の理論¹⁾を紹介する。周知のように一体分布関数 $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ は次の方程式を満足する。

$$-\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \log \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \beta \frac{\partial u_0(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} + \beta \int \frac{\partial u(\mathbf{r}_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_2$$

外場のない液体では

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \text{const} = \rho_1, \quad \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_1^2 g_1(r_{12})$$

である。ここで $g_1(r)$ は液体の動径分布関数である。分布関数に小さな perturbation が加わったとき液体状態が安定かどうかを調べるため

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \rho_1 [1 + \phi(\mathbf{r}_1)]$$

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) [g_1(r_{12}) + \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]$$

とおいて方程式に代入し、 ϕ , χ について一次までとると次の結果が得られる。

$$\tilde{\phi}(\mathbf{K}) = \frac{M(\mathbf{K})}{1 - G(\mathbf{K})}$$

ただし,

$$\tilde{\phi}(\mathbf{K}) = \int \phi(\mathbf{r}_1) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1$$

$$M(\mathbf{K}) = \frac{i}{k^2} \int \mathbf{K} \left[\beta \frac{\partial u_0(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} + \beta \rho_1 \int \frac{\partial u(\mathbf{r}_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \times e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1$$

$$G(\mathbf{K}) = \frac{i\beta\rho_1}{k^2} \int \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}{r} u'(r) g_1(r) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = G(k), \quad k = |\mathbf{K}|$$

である。 $1-G(k)$ が実軸上に零点を持たないときには $\tilde{\phi}(\mathbf{K})$ が常に存在し、小さな perturbation u_0 , χ は一体分布函数に小さな変化 $\rho_1 \phi$ を引き起すにすぎない。しかし $1-G(k)$ が実軸上に零点をもつ場合には $\phi(r)$ が存在しなくなり、これは小さな perturbation について液体状態が不安定になることを意味する。hard sphere gas のとき $G(k)$ を計算してみると、ある密度以上では $1-G(k)$ の零点が実軸上に存在するようになることが分り、Kirkwood はこのことから hard sphere gas においても密度一定という液体状態が不安定になることがあり、したがってより安定の状態（固体状態）の存在を推論している。

Kunkin & Frisch²⁾ は $1-G(k)=0$ の実根は一次元の hard sphere gas の場合にも存在することから、上記の Kirkwood Instability の解釈に疑問を投げかけ、「ある critical な波長を持つ外場の perturbation に関して液体状態が不安定になるのが Kirkwood Instability であって、必ずしも相変化の存在は意味しない」というように再解釈を試みた。しかし、外場を perturbation と考える限り instability は起らないことが証明され、この再解釈も成立しなくなった。このことは Kirkwood の計算と一見矛盾するようであるが、そうではなく、外場による perturbation と考えるときには χ も u_0 に関係し、 $M(\mathbf{K})$ から $1-G(k)$ を打消す因数が出てくるのである。

液体と固体の間の相変化が Kirkwood 流の instability と関係があるかどうか今のところ不明である。

2. 固体における $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$

periodic boundary conditions の下で外場のない固体を扱うと前に定義した $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ は translational symmetry のため液体におけると同様空間的に一様となり、固体と液体の区別は $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ には現われない。ここで二つの立場が考えられる。³⁾

(a) non-uniform density approach

外場を考えたり、状態和をとる空間を制限することにより translation-

al symmetry を破る立場で、前述の Kirkwood¹⁾ の理論、Brout⁴⁾ の理論などはこれに属する。この場合二体分布函数を

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

と書くと、固体と液体の本質的な違いは $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ に現われ、固体における $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ の long range correlation の原因は $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ にある。

(b) uniform density approach

translational symmetry を保ったまま固体を扱う立場で、二体分布函数 $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ または $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) / \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ が固体と液体で異なると考える。lattice gas についての Levesque & Verlet⁵⁾ の理論はこれに属すると言える。

exact theory においては、(a), (b) いずれの立場に立っても液体→固体の相変化については同じ結果が得られるはずであるが（証明はない）、近似が用いられる場合には必ずしも同じにならない。例えば lattice gas を Percus-Yevick 近似で扱う場合、三次元では相変化の起る密度が異なり、二次元では (b) において相変化は起らないのに (a) では起ることが知られている。

II Communal Entropy

固体では各原子はまわりの原子がつくる cell の中に閉じこめられていてその cell から抜け出すことは極めて稀である。一方、気体、液体では各原子は全体積中どこでも行くことが出来る。すなわち、固体にくらべると余分の自由度を持っているわけで、これを表わす目安となるのが communal entropy である。

communal entropy の正確な定義は Kirkwood⁶⁾ によって与えられているが、これを理論的に計算する試みは少なく、また成功しているとも思えない。

Hoover & Ree⁷⁾ は計算機を使って communal entropy を計算することに成功し、特に hard sphere gas の場合次のような結果を得ている。close-packed density の 60% 程度までの密度では communal entropy は密度について linear に減少する。通常の cell model では一定と仮定されているが、これは改良されなければならないであろう。彼等は hard sphere

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