

参 考 文 献

- 1) J.G.Kirkwood and E.Monroe: J. Chem. Phys. **9** (1941), 514.
- 2) R.H.Brout: *Phase Transitions* (Benjamin, New York, 1965) p.76.
- 3) J.G.Kirkwood: *Phase Transformations in Solids*, ed. by R. Smoluchowski, J.E.Mayer and W.A.Weyl (John Wiley & Sons, New York, 1951) p.67.
- 4) W.Kunkin and H.L.Frisch: J. Chem. Phys. **50**(1969), 1817.
T.Naitoh and K.Nagai: J. Stat. Phys. **11**(1974), 391.
- 5) N.F.Carnahan and K.E.Starling: J. Chem. Phys. **51**(1969), 635.
- 6) W.G.Hoover and F.H.Ree: J. Chem. Phys. **49**(1968), 3609.

“ 融 解 現 象 の 統 計 理 論 ”
(二 次 元 系)

名大・工 中 野 藤 生
本 間 重 雄

2 体 Potential $\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ で表わされる分子間力が作用し合う N 粒子系の融解現象を統計力学的に論じよう。与えられた結晶の周期性をもつ(仮想)外場 $\tilde{\eta}(\mathbf{r})$ を導入し、次の状態和を作る。

$$Z = \int \cdots \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_N \exp \left[\sum_{i=1}^N \tilde{\eta}(\mathbf{r}_i) - \beta \sum_{i < j}^N \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \quad (1)$$

(1) から, 汎関数微分

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\delta \ln Z}{\delta \tilde{\eta}(\mathbf{r})} \quad (2)$$

によって点 $\mathbf{r}$ に於る密度 $\rho(\mathbf{r})$ が求まる。

$\int d^3 \mathbf{r} \tilde{\eta}(\mathbf{r}) = 0$ であるように $\tilde{\eta}(\mathbf{r})$ を定義し直すことにより, order parameter $\sigma(\mathbf{r})$ として, 平均密度よりのずれを次式で定義出来る。

$$\sigma(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}) - N/V = \frac{\delta \ell_n Z}{\delta \tilde{\eta}(\mathbf{r})} \quad (3)$$

f-関数を次式で導入し，(1)を変形する。

$$f_{ij} = \exp(-\beta \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) - 1 \quad (4)$$

これより

$$Z = \int \cdots \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N \exp \left[\sum_{i=1}^N \tilde{\eta}(\mathbf{r}_i) \right] \prod_{i < j}^N (1 + f_{ij}) \quad (5)$$

(5)を f_{ij} について展開する。この際，空間(2次元)を3角格子に分け，更に各 unit cell (体積 $v = V/N$) を中心部分C(体積 v_0)と周辺部分P(体積 v_1)とに分ける。次に $\tilde{\eta}(\mathbf{r})$ を階段関数とし，C内では $\eta_0 = \text{const}$ P内では $\eta_1 = \text{const}$. とおけば(3)は，

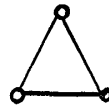
$$\begin{aligned} \sigma &= v \left(\frac{v_0}{v} \right) \left(\frac{v_1}{v} \right) (\rho_0 - \rho_1) \\ &= \frac{1}{N} \left(\frac{v_1}{v} \frac{\partial}{\partial \eta_0} - \frac{v_0}{v} \frac{\partial}{\partial \eta_1} \right) \ell_n Z \\ &= \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \eta} \ell_n Z \end{aligned} \quad (6)$$

に帰着する。ここで $\eta_0 = q \eta = \frac{v_1}{v} \eta$, $\eta_1 = -\frac{v_0}{v} \eta$ であり， ρ_0 及び ρ_1 は各々C部分，P部分の粒子密度である。

ここでは(5)を4体のclusterまで展開した。(図・1)

2体 : $i \text{ --- } j$

3体 : (1) (2)



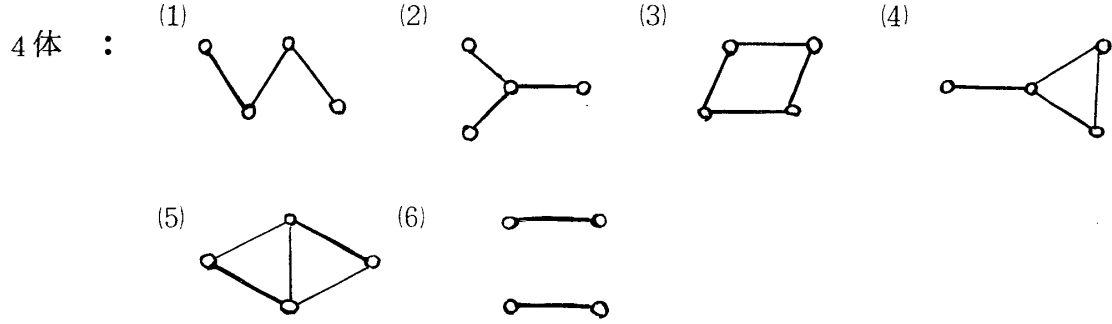


図 1

この近似 (4 体 cluster までの展開) のもとで (6) を計算する。この時には、次式で定義される関数 τ の巾級数として、(6) の右辺を書くことが出来る。

$$\begin{aligned}
 \tau &= \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{1}{v} \int_{\text{cell}} d^3 \mathbf{r} e^{\tilde{\eta}(\mathbf{r})} \\
 &= \frac{\partial}{\partial \eta} (p e^{q\eta} + q e^{-p\eta}) \\
 &= (p e^{q\eta} + q e^{-p\eta})^{-1} p q (e^{q\eta} - e^{-p\eta})
 \end{aligned} \tag{7}$$

更に

$$\frac{d\tau}{d\eta} = (p + \tau)(q - \tau) \tag{8}$$

これより (6) は

$$\sigma = \tau + (p + \tau)(q - \tau)(A\tau + B\tau^2 + C\tau^3) \tag{9}$$

ここで A, B, C は、図・1 を基にして計算された係数であり、

$$f_0 = v_0^{-2} \int_c d^3 \mathbf{r}_i \int_c d^3 \mathbf{r}_j f_{ij} ,$$

$$f_1 = (v_0 v_1)^{-1} \int_c d^3 \mathbf{r}_i \int_p d^3 \mathbf{r}_j f_{ij}$$

$$f_2 = v_1^{-2} \int_p d^3 \mathbf{r}_i \int_p d^3 \mathbf{r}_j f_{ij}$$

の多項式として表わされる。積分 $\int_c$ 及び $\int_p$ での C と P は積分を各々 C 領域, P 領域で行なっていることを示している。

(9) を τ について解き, 更に (7) を用いて, η を σ の関数として求める。これを σ で積分すれば, 系の free energy が求まったことになる。

結果として, 次式を得る。

$$F(\sigma, p, v, T) = \int_0^\sigma \eta(\sigma) d\sigma + F(o, p, v, T) \quad (10)$$

(10) で, 右辺第 2 項は, 液体状態での系の free energy $F_{liq.}$ であり, 展開 (5) に於て $\tilde{\eta}(\mathbf{r}) = 0$ と置いたものに等しい。(10) より,

$$F(\sigma, p, v, T) = F(o, p, v, T) + (p-\sigma) \ln\left(\frac{p+\sigma}{p}\right) + (q-\sigma) \ln\left(\frac{q-\sigma}{q}\right) \\ + \frac{1}{2} g_2 \sigma^2 + \frac{1}{3} g_3 \cdot \sigma^3 + \frac{1}{4} g_4 \cdot \sigma^4 \quad (11)$$

ここで, g_2, g_3, g_4 は, A, B, C, 及び p, q で表わされる。v 及び T を与えて, (11) を最小にする σ 及び p ($q=1-p$) が決まることになる。この時の (11) の最小値がその体積 (i.e. 密度) 及び温度での結晶の free energy である。(11) の最小値及び $F_{liq.} = F(o, p, v, T)$ をグラフに表わし, 共通接線を求めることにより, 転移圧力及び転移 (融解) に伴う体積変化が求まる

ことになる。(図 2)

具体的な potential として, 次の 2 種を取り上げ, 数値計算を行なった。なお, v_s での $p^{\frac{1}{3}}$ が融解点での Lindeman 定数に相当する。

(1) 直径 1 の hard disc

(2) soft core

$$\phi(r) = \frac{4}{r^{12}}, \quad \text{このとき,}$$

$T=1$ とおいた。

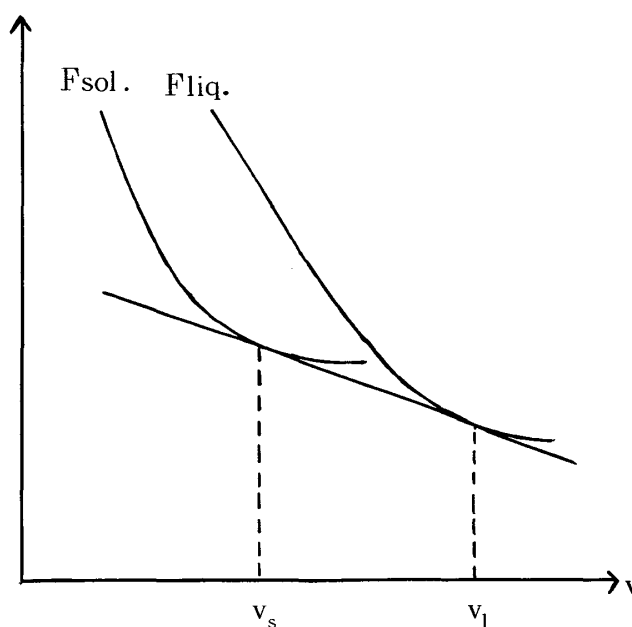


図 2

結果は下記の通りである。

	v_s	v_t	$\rho^{1/3}$
case (1)	1.1	1.32	0.12
case (2)	1.575	1.735	0.13

ここで系の取り得る最小の体積を, hard disc (直径 1) の close packed (3 角格子) にとっている。

結 晶 化 過 程 の 計 算 機 実 験

統 数 研	種 村 正 美
理論物理学研究所 (チューリヒ)	樋 渡 保 秋
九 大 理	松 田 博 嗣
Max-Planck 研究所 (シュトゥットガルト)	小 川 泰
理 研	荻 田 直 史
京 大 工	上 田 顕

soft-core モデルの逆ベキ指数 $n=12$ の系 ($\phi(r) \propto r^{-12}$) に対する結晶化の計算機実験とその幾何学的解析について, 500 粒子系の一例を前年のこの研究会で報告した。その後, 500 粒子系でさらにいくつかの結晶化過程を実現してその再現性の良いことがわかり, 以前より系統的な解析を加えた。

われわれは結晶化の過程を, 不安定な過冷却流動相から固相への緩和過程として実験してみた。soft-core モデルでは平衡状態の熱力学関数が $\rho^* = \rho(\epsilon/kT)^{1/4}$ のみの関数として表わされることから, 全系のエネルギーを保存する分子力学法で, 時間依存の量についても, 瞬間的な温度 T_t というものを時刻 t の運動エネルギーから定義しておけば, $\rho_t^* = \rho(\epsilon/kT_t)^{1/4}$ のみの関数とすることができる。そこで PV/NkT の瞬間的な値 $(PV/NkT)_t$ をビリアル定理と類似の形で定義して, これが ρ_t^* のみの関数となる。