

液相の統計力学の問題点

京大・理 小 川 泰

この研究会の趣旨に沿って、でき上った話ではなく、これから行おうとしていることの問題意識を述べ、議論のきっかけとしたい。

conventional な液相の統計力学に関し、二つの問題点を指摘し、これに代る approach の可能性を考察する。

I. hierarchy 的見方と Bethe 近似的見方

conventional な統計力学では、1 体分布関数、2, 3... 体分布関数の hierarchy を superposition 近似など、何らかの形で切断して、2 体分布関数に対する積分方程式を作るという形で、いわば low density (hard sphere radius に比べて mean distance が大きい) 側からの approach をしている。しかし液相で essential なのは粒子に大きさ (半径 a としておく) があることであり、遠く離れた二点の相関は、距離に依存した平均的相関が直接働くわけではなく、その二点の周り半径 a の球内に他の粒子がいるか否かが本質なのである。

この点に注目し、格子統計の Bethe 近似のようにある領域 (例えば interaction range を半径とする球) を考え、その中での可能なあらゆる配置 (連続空間では計算不能かも知れないが格子模型でならある程度可能) の起る確率を計算し、遠距離でも 2 体相関は基本という hierarchy 的立場に対して、短距離の高次相関の方を重視し、遠距離相関は短距離相関の繰返しによって生ずるという立場がある。

通常 Bethe 近似は、簡単にいえば、隣接する $(z+1)$ 個 (z は nearest neighbour 数) の格子点に統計力学を適用し、中央と周囲は任意に選んだから同等という self-consistency を課す。その過程において $(z+1)$ 個の格子点で起りうるあらゆる状態の実現比の式を作っており、この近似の枠内でこの比は計算可能であり、従って $(z+1)$ 個の中の数個の状態を与えたときの残りの点の状態に対する条件確率もわかる筈である。そうすれば一

次元問題のとき可能なように一端から順にみて行く“Markov 過程的”扱いが二次元以上でも可能であろう。

しかし, Bethe 近似での consistency の要求は一点における量に対してのみであるのでつじつまがあわなくなるが, もっと多くの量に対して self-consistent にすればこの考えは可能である。Kikuchi らの Cluster Variation Method^{1) 2)} はこのような考え方といってよい。(本誌 Vol.14 (1970) B9 のモレキュール報告で紹介)。Kikuchi の論文²⁾ では格子模型で固-液-気体に相当する 3 相を導いているが, この液相と称する状態の性質をもっと調べてみることは興味深い。

また液体金属問題としてはこの状態における電子状態に興味があるが, 上で得られた相関を用いて nearly free で計算するやり方の他に, 電子自身もまず short range order を感じるという tight binding 的 approach があり, そこでも Bethe 近似的見地は有効であろう。

II. canonical ensemble 理論は一粒子の運動に着目していないこと

古典統計では座標積分と運動量積分が独立にできるが, このことは粒子が potential の大きいところで速度が遅くなるといったような一粒子の力学を捨て去った立場である。low density で且つ比較的速く混り合ってしまう気体では ensemble average と time average が等しいというようなことで許される立場であろうが, 固体の場合にはこれは unphysical な程の長時間平均をとっていることになるだろう。液体の場合もそうではないか。

むしろ気体の場合に衝突中の僅かの時間を除く殆んどの時間は自由に運動しているという気体運動論が有効なのに対して, 殆んどの時間多体衝突中(多粒子と相互作用している)であるという逆の極限で, いわば「液体運動論」とでもよぶべき approach がありうるのではないか。

固体では粒子は束縛され, 自由度が死んでいることが本質であり, 固体, 液体, 気体の三相を運ねてみると, 一つの古典統計力学的扱いだけでは済まないように思われる。

補 足

その後 I の見方に近い論文

S.Baer: J.Chem.Phys. 36, 2406 (1962)

S.Baer: J.Chem.Phys. 38, 2668 (1963)

D.R.Squire and Z.W.Salsburg: J.Chem.Phys. 40, 2364 (1964) .

の存在を知りました。

また II に関連して研究会当日

から御指摘頂きましたが、Itinerant Oscillator Model は私の意味での「液体運動論」かどうか未だにわかりませんが、私自身も II の問題の所在に最近気付いたばかりで、これに関して具体的 idea をもっているわけではありません。

1) R.Kikuchi: Phys. Rev. 81, 988 (1951)

M.Kurata, R.Kikuchi and T. Watari: J.Chem Phys. 21,
434 (1953) .

T.Morita: J.Phys.Soc. Japan. 12, 753 (1957)

T.Morita: J.Phys.Soc. Japan. 12, 1060 (1957)

2) R.Kikuchi: J.Chem.Phys. 19, 1230 (1951)

○討 論

Q: (松田)

幾何学的という事はどういう事か。

A: 平均操作の中に見逃されてしまうという事で 1 粒子の個別性を重んじるという事である。

Q: (下地)

液体の場合に 2 体衝突が主要であるが、3 体、4 体の衝突も考えるのか (という事か)

A: それ程考えは固まっていはいない。

Q: (下地)

物理量をどういう形にして表わすかをはっきりさせてほしい。

A: 例えば lattice model で有限の interaction を取り入れると 3 相が扱える。その中での液体の位置を探ってみる事など。

Q: (武野)

液体に対してモデルとしてはどんなものを考えているか。

A: lattice model で long-range の相互作用をとり入れる。具体的に始めから設定するのではなく、両方 (lattice gas と integral eq.) をつなげてみたい。

理想液体についてのコメント (松田)

3 相をもつもので最も簡単なもの

Model Hamiltonian,

$$H = \sum_{i < j} \phi(r_{ij})$$

$$\phi(r_{ij}) = \frac{C}{r^n} - \alpha r^3 \exp(-\gamma r)$$

$$n > 3, c > 0, \alpha \geq 2, r \rightarrow 0_+$$

ある温度に対して, $\alpha = 0$ の状態方程式がわかれば, 任意の温度に対して exact に熱力学量が出せる。

$$p = kT \left(\frac{kT}{C} \right)^{\frac{2}{n}} p_A^*(v^*)$$

$$p_A^*(v^*) = p_O^*(v^*) - \frac{A}{v^2}$$

$$A = 8\pi\alpha C^{-3/n} (kT)^{-1+3/n}, \quad v = \left(\frac{c}{kT} \right)^{3/n} v^*$$

この system は melting max をもたない。

melting formular は

$$p_m \simeq a T_m^{1+3/n} \left\{ 1 - b T_m^{-1+\frac{3}{n}} \right\}$$

$$a = k \left(\frac{k}{c} \right)^{3/n} p_m^*, \quad b = 4\pi\alpha c^{-3/n} k^{-1+\frac{3}{n}} v_m^{*-2}$$

結果としては、次の所でほぼ合う。

Na $n \sim 6$ (a,b)=(20,9)

Ar $n \sim 9$ (") (95,15)

bar 単位

effective pair potential は liq Ar ではうまく合うが、liq metal ではどういう意味があるのかははっきりしない。metal の場合は core は soft である。

Q*: 武野

Simon eq. は lattice dynamics から、すなわち、リンデマンの式とグリュナイゼン定数を用いて出てくる。特に Volume Change による phonon の frequency ω の変化が重要と思う。

液体中の原子の速度相関

東北大・工 守 田 徹
福 井 芳 彦

単純な液体、特にアルゴンのモデルに対する速度相関関数が Rahman¹⁾により数値計算されている。Rahman の“実験”曲線を理論的に導く試みは多数あるが、Sears²⁾の itinerant oscillator model は簡潔であり、液体中の原子の振舞いを理解する上で有用と考えられる。Sears のモデルは、原子が調和振動子ポテンシャルの中で摩擦力とランダムな力を受け、一方、原子が入っている調和振動子ポテンシャルの中心は Brown 運動をするというものである。以下、このモデルについて論ずる。

I. Sears がこのモデルの記述に用いた方程式 (Langevin 方程式を一般化したもの) は、Nakahara and Takahashi³⁾により注意されたように、揺動-散逸定理を満たさない。我々は原子の速度、調和振動子ポテンシャル