

3 体相関からみた融点直上での短距離秩序

東北大・工 田 中 実
福 井 芳 彦

固体結晶が、融解して長距離秩序（結晶格子）を失った場合に、どのような短距離秩序を保持しているかは、融解を一次相転移として基本的に理解するための重要な鍵である。

今までは、2 体相関（対分布関数 $g(r)$ ）の特徴を中心に、この問題が考察されて来た。この時、中性単原子液体の範囲では、各粒子間の対ポテンシャルの短距離斥力部分の特性（hard, soft）が、この最低次の短距離秩序 $g(r)$ にとって第一義的に重要であることが判明している。

ただ、 $g(r)$ はいわば一次元的秩序に過ぎず、結晶格子の三次元的秩序と対比して上記の問題を把えるには、極めて粗い情報にすぎない。本報告は、次の段階の短距離秩序、3 体相関 $g^{(3)}(r, s, t)$ シミュレーション解析を通じ、融点直上の短距離相関の特徴を、固体結晶のいくつかと比較してみた preliminary report である。

液体の模型として、対ポテンシャルのみを相互作用として考える体系とする。先に述べた短距離斥力部分の特徴として、次の3例に関して $g^{(3)}(r, s, t)$ のシミュレーション解析の例がある。

- (1) Hard-sphere 液体 (Alder¹⁾)
- (2) Lennard-Jones 液体 r^{-12} 斥力)
(Wang et al.²⁾, Mountain et al.³⁾)
- (3) LRO-II (liq. Na) 液体 ($r^{-8} \sim r^{-9}$ 斥力)
(Tanaka & Fukui⁴⁾)

$g^{(3)}(r, s, t)$ はいわば、任意の3粒子を結んでできる三角形 (r, s, t) の分布を示すものであり、二次元的短距離秩序ともいえよう。理論的予想としては、三角形の分布は各辺 r, s, t の出現確率の積、 $g(r)g(s)g(t)$ に近いだろうとする、Kirkwood

の Superposition Approximation が知られている。Tanaka & Fukui の解析から、相互作用がたとえ対ポテンシャルだけであっても、三角形の分布（3体相関）については、必ず非加法的効果があって、短距離秩序には重要な効果を持つことが示されている。

$$\log g^{(3)}(r, s, t) = \log g(r) + \log g(s) + \log g(t) - W^{(3)}(r, s, t)/kT$$

最後の $W^{(3)}$ は、いわば non-additive triplet-potential of mean force と呼ぶべきものである。

本報告では、 $g^{(3)}(r, s, t)$ 短距離での特徴を、(1) ~ (3) の斥力の型についての、共通点と差異を明らかにし、やはり斥力の softness $W^{(3)}(r, s, t)$ の特徴に反映していることを示した。

次に、固体結晶との比較に移る（図1，表1）。

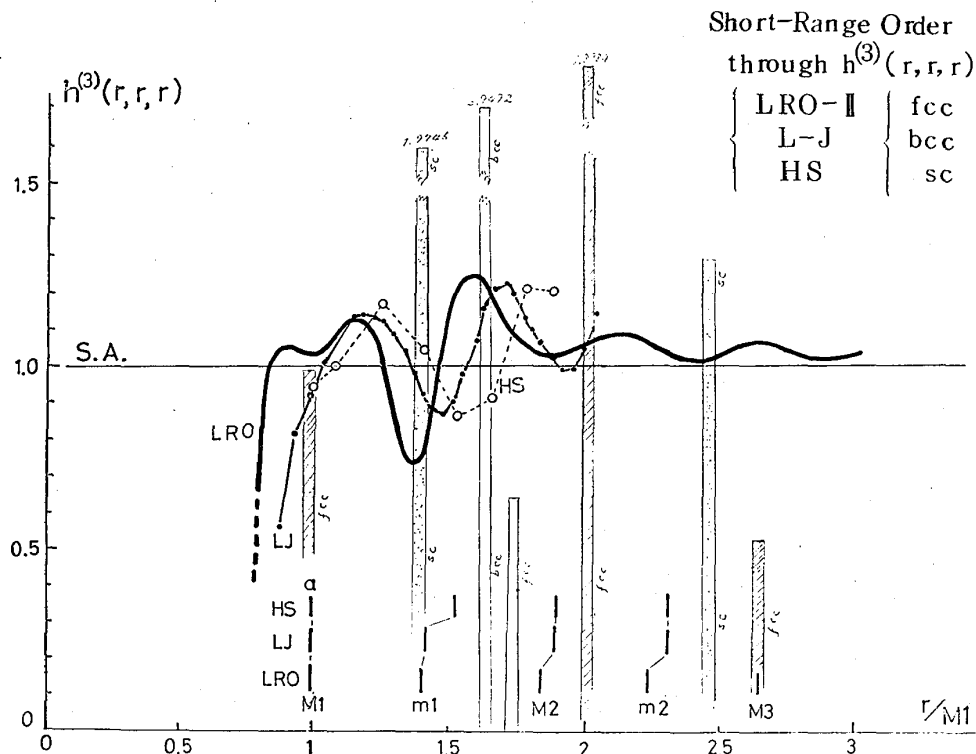


図 1

固体結晶にて、ある格子点を原点として、その点中心のシェル内 $(r, r + \Delta r)$ の格子点分布と、またその格子点を1頂点とした三角形の存在数から、「多結晶」(但し1つ1つの微結晶のサイズはある程度大きいもの)の $g(r)$ と $g^{(3)}(r, s, t)$ を定義計算することができる。

表1に、f.c.c., b.c.c., および s.c. の場合の対の数 $\Xi^{(2)}(r)$ と正三角形の数 $\Xi^{(3)}(r)$, および $g(r)$, $g^{(3)}(r, r, r)$ (0°K の多結晶のヒストグラム) を示そう。そして次の比をも示す。

$$h^{(3)}(r, r, r) \equiv g^{(3)}(r, r, r) / [g(r)]^3$$

勿論、液体の場合には、上式の意味は明らかで、 $h^{(3)}(r, r, r) \equiv \exp[-W^{(3)}(r, r, r)/kT]$ であり、数値1からの外れがそのまま、Superposition Approximation との差異、net-triplet correlation を表わす。

ここでは、昔からある、液体の「微結晶模型」の検討として、表1の結果を液体と比較する。

図1に、まず(1) ~ (2) の液体の場合の $h^{(3)}$ を、 $g(r)$ の第1ピーク位置 M1 で揃えて示す。M2, M3 は第2, 3ピーク, m1, m2 は $g(r)$ の第1, 2極小の位置である。(但し $H_s(1)$ は、hard-sphere 直径 a を M1 とした!)。次に、各結晶形での $h^{(3)}(r, r, r)$ をヒストグラムで示す。ただし M1 は最近接粒子間(平均)距離だから、各結晶とも、n.n.distance を M1 に揃えた。

図から明らかに、非常に近い範囲では、f.c.c. 的配列が液体内でも、ある程度実現している。特に、 $m1 (\sim \sqrt{2} M1)$ で $h^{(3)}$ の極小があることは f.c.c. 的特徴である。ただし、3rd neighbours 位の遠さになると、f.c.c. 的短距離秩序は殆んど失われ b.c.c. 的様相も一部見える。いずれにせよ、coordination number からも明らかなように、融点直上の中性単原子液体では、短距離秩序としては f.c.c. 的様相が強い。ただしその範囲は、せいぜい 2nd neighbours 位までで、また勿論結晶軸方向に相当するものも、その範囲位で変動している。s.c. 的様相は殆んどみられない。

以上、 $g^{(3)}(r, s, t)$ (特に正三角配置) を通じての、液体系の短距離秩序の特徴の一部を述べたが、完全な議論の方向としては、更に高次の4, 5体相関の特徴を考察す

表1 PAIR and THREE-BODY Distribution. Functions in

$$g(r) = E^{(2)}(r) / 4\pi (N/V) r^2 \Delta r, \quad g^{(3)}(r, r, r) / (8\pi^2) \cdot (N/V)^2 r^3 (\Delta r)^3,$$

f. c. c.							b. c. c.				
	r/a	$E^{(2)}$	$E^{(3)}$	$g(r)$	$g^{(3)}(r, r, r)$	$h^{(3)}$		r/a	$E^{(2)}$	$E^{(3)}$	$g(r)$
	≤ 1.3	0	0	0.0	0.0			≤ 1.6	0	0	0.0
$\sqrt{2}$	1.4	12	48	9.5493	859.735	0.9873	$\sqrt{3}$	1.7	8	0	8.4882
	2.0	6	0	2.3873	0.0	0.0		2.0	6	0	4.7747
$\sqrt{6}$	2.4	24	48	6.3661	165.456	0.6413	$2\sqrt{2}$	2.8	12	48	4.7747
$2\sqrt{2}$	2.8	12	48	2.3873	107.466	7.8984		3.3	24	0	7.0151
	3.2	24	0	3.7302	0.0	0.0		3.5	8	0	2.0788
	3.5	8	0	1.0394	0.0	0.0		4.0	6	0	1.1937
$\sqrt{1.4}$	3.7	48	96	5.5803	96.014	0.5525		4.4	24	0	3.9460
	4.0	6	0	0.5968	0.0	0.0		4.5	24	0	3.7726
$3\sqrt{2}$	4.2	36	192	3.2481	131.287	3.8313	$2\sqrt{6}$	4.9	24	48	3.1818
	4.5	24	0	1.8863	0.0	0.0		5.2	32	0	3.7670
	4.7	24	0	1.7292	0.0	0.0	$4\sqrt{2}$	5.7	12	48	1.1757
$2\sqrt{6}$	4.9	24	48	1.5909	20.6691	5.1333		5.9	48	0	4.3892
	5.1	72	96	4.4057	36.6631	0.4287		6.0	30	0	2.6526
	5.5	48	0	2.5254	0.0	0.0		6.3	24	0	1.9248
$4\sqrt{2}$	5.7	12	48	0.5878	13.1306	64.6414		6.6	48	0	3.5075
	5.8	48	0	2.2709	0.0	0.0		6.9	8	0	0.5349
	6.0	30	0	1.3263	0.0	0.0					

Notes: $h^{(3)} \equiv g^{(3)}(r, r, r) / [g(r)]^3 = \{E^{(3)} / E^{(2)}\} 8\pi (N/V) r^3,$

the *Polycrystalline* Solid of b.c.c., f.c.c. or s.c. structure

$\Delta r = 0.1a$, edge of unit cube $2a$

		s. c.						
$g^{(3)}(r, r, r)$	$h^{(3)}$		r/a	$E^{(2)}$	$E^{(3)}$	$g(r)$	$g(r, r, r)$	$h^{(3)}$
0.0			≤ 1.9	0	0	0.0	0.0	
0.0	0.0		2.0	6	0	9.5493	0.0	0.0
0.0	0.0	$2\sqrt{2}$	2.8	12	48	9.5493	1719.5	1.9746
429.87	3.9492	$2\sqrt{3}$	3.5	8	0	4.1575	0.0	0.0
0.0	0.0		4.0	6	0	2.3873	0.0	0.0
0.0	0.0		4.5	24	0	7.5451	0.0	0.0
0.0	0.0	$2\sqrt{6}$	4.9	24	48	6.3635	330.71	1.2833
0.0	0.0	$4\sqrt{2}$	5.7	12	48	2.3513	210.09	16.161
			6.0	30	0	5.3052	0.0	0.0
82.6763	2.5667		6.3	24	0	3.8495	0.0	0.0
0.0	0.0		6.6	24	0	3.5075	0.0	0.0
52.5224	32.3215		7.2	24	0	2.9473	0.0	0.0
0.0	0.0	$2\sqrt{14}$	7.5	48	96	5.4325	184.45	1.1505
0.0	0.0							
0.0	0.0							
0.0	0.0							
0.0	0.0							

$$(N/V) = 1/(8a^3), \text{ s.c.}, \quad = 1/(4a^3), \text{ b.c.c.}, \quad = 1/(2a^3), \text{ f.c.c.}$$

ることであろう（結晶の primitive unit cell に対応するのは 5 体相関関数で始めて現われるだろうから！）。

参 考 文 献

- 1) B. J. Alder, Phys. Rev. Letters, 12 (1964), 317
- 2) S. S. Wang and J. A. Krumhansl, J. C. P. 56 (1972), 4287
- 3) H. J. Raveché, R. D. Mountain and W. B. Streett, J. C. P. 57 (1972), 4999
- 4) M. Tanaka and Y. Fukui (to be published) (1974. 10. 学会年会報告)

イオン性液体構造に 関する 2, 3 の問題点

日本原子力研究所 古 川 和 男
大 野 英 雄

§ 1. はじめに

イオン性液体の本質を理解するにはその液体構造を知る必要があるが、最も単純なイオン性液体についてもまだよく解明されていない。アルカリハライド液体の構造を支配している因子としてすでに指摘したように次の 3 つが考えられる。¹⁾

- (1) 陰・陽イオン半径の和：単原子液体の剛体球模型半径に相当する。
- (2) 陰・陽イオン半径の比：単原子液体と異なる充填率（最近接イオン数）を支配する。
- (3) イオンの変形：結晶と異なり液体では、まわりのイオンの作る非対称電場の中でイオンが変形し (1) (2) の条件がみだされる。

しかし非対称電場中でのイオンの変形をとり入れた理論的な直接の証明は非常に困難である。その一・二の試みを以下にのべるが、そのほか最近 Woodcock 等によりモンテカルロ法を用いた計算機実験が熔融 KCl についてなされ、非常に良く液体構造および熱力