

そのまわりを 0446 がとりかこんでちょうど“結晶核”らしきものができている。4100 step ではこれがもっと成長して、中では規則的に並んでいる。図 4 で“核”が分離しているように見えるのは周期境界条件のためである。これらの time step は圧力が急激に下がり出す時間領域にあたっており、この時間領域に“結晶核”が急激に成長していると考えられる。

結晶への凝固の過程を上のような捉え方で行くと、他の方法では見られない特徴が明確になる。0608 多面体は四角形面が BCC 格子の軸に対応しているので、“結晶核”の向きなどの判定が可能であり、これは今後の課題である。

B 5

高密度液体の free volume 解析

— Soft core system —

京大・工 市 村 孝 雄

古典液体のセル理論では、周期的平均分子場中での 1 粒子分配関数 Q_1 の積で分配関数 Q_N を近似する。もし平均分子場の代りに、代表的な液体構造のもとで各粒子の Q_1 を求め、それらの積で Q_N を評価するならば、それを代表構造のアンサンブルについて平均することによって Q_N のよりよい近似評価ができると考えられる。そこで我々は、液体の代表構造として molecular dynamics による計算機実験で作成された配位のデータを用い、全粒子の Q_1 とその分布、平均、密度依存性を調べ、 Q_N を評価した。用いたデータは、500 粒子の soft core system で行われた実験結果で、表 1 に示す 6 個の状態についてのものである。

[I] free volume : 定義, 計算法, 分布

計算機実験から pick up した平衡状態にある N 粒子の配位 $\{R^\alpha\}$ について、 i 番粒子の current free volume V_{fi} を次式で定義する。

$$V_{fi} = \int_{\omega} f_i(r) dr \quad (1)$$

表1 用いた計算機実験のデータ

$$\rho = N/V, \quad T' = kT/\varepsilon, \quad \rho^* = (\varepsilon/kT)^{\frac{1}{4}} \rho \sigma^3.$$

	ρ	T'	ρ^*	phase
1	0.6	0.627	0.674	liquid
2	0.7	0.557	0.810	liquid
3	0.8	0.501	0.951	liquid
4	0.9	0.423	1.116	liquid
5	1.0	0.531	1.172	liquid
6	1.016	0.404	1.274	super cooled liquid

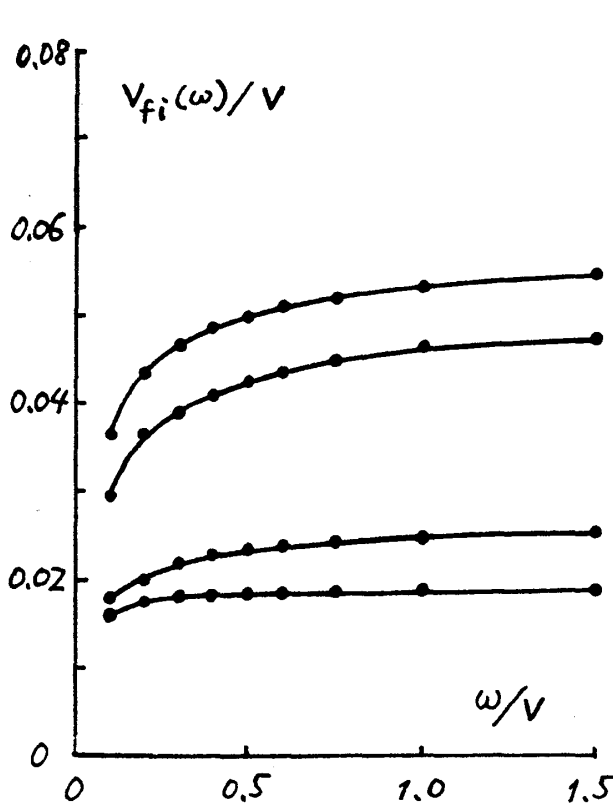
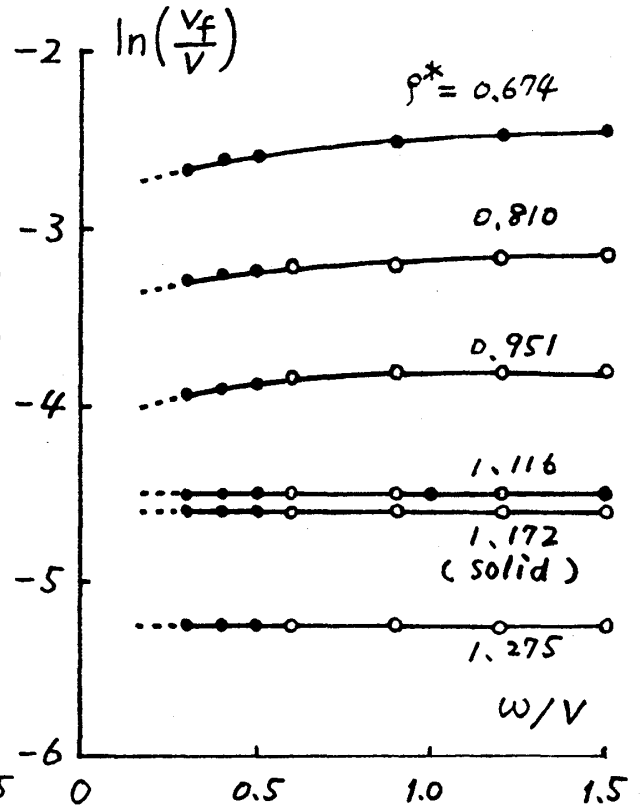
$$f_i(r) = \exp \left[-\frac{1}{2kT} \sum_{j \neq i}^N \{u(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^\alpha|) - u(|\mathbf{R}_{i0}^\alpha - \mathbf{R}_j^\alpha|)\} \right] \quad (2)$$

ここで、 $u(r)$ は対ポテンシャル、 $\mathbf{R}_{i0}^\alpha$ 、 $\mathbf{R}_j^\alpha$ はそれぞれ $\{\mathbf{R}^\alpha\}$ における i 番粒子のポテンシャル最小位置の座標、および j 番粒子の座標であり、 ω は $\mathbf{R}_{i0}^\alpha$ を中心とした球形セルの体積である。積分は crude Monte Carlo 法を用いて、

$$V_{fi} = \int_{\omega} f_i(r) d\mathbf{r} \simeq \omega r_i \quad (3)$$

$$r_i = \left\{ \sum_{m=1}^M f_i(\boldsymbol{\varepsilon}_m) \right\} / \sum_{m=1}^M 1 \quad (4)$$

と評価する。 $\boldsymbol{\varepsilon}_m$ は、一様乱数によるサンプル座標の三成分を表わす。積分の ω 依存性と、 $\{\mathbf{R}^\alpha\}$ での粒子平均を、それぞれ図1、図2に示す。高密度液体 ($\rho^* \gtrsim 0.951$) では、積分の主要部に寄与するのは $\omega \lesssim V$ であることがわかる。

図1. V_{fi} の ω 依存性 $\rho^* = 1.116$ (高密度液体) の4例。図2. $V_f = \langle V_{fi} \rangle_{\text{particle av.}}$ の ω 依存性

●は計算値 □は外挿値である。

V_{fi} の $\{R^\alpha\}$ における分布は、当然液体構造の特徴を反映する。そこで、 ω を上げる時の V_{fi} の伸び率を測るパラメーターとして、

$$\eta_i = \frac{V_{fi}(\omega_0 + \Delta\omega)}{V_{fi}(\omega_0)} - 1 \quad (5)$$

を導入する。但し、 $\omega_0 = 0.4V$, $\Delta\omega = 0.1V$ 。 η_i は、 $\eta_i \rightarrow \Delta\omega/\omega_0$ ($\rho^* \rightarrow 0$), $\eta_i \rightarrow 0$ ($\rho^* \rightarrow \infty$) を満たす。

この時、 $\eta_i < \eta_0$ を満たす粒子のフラクションを、 η_0 をパラメーターとして、無次元密度 ρ^* に対してプロットすると、第3図のようになる。 $0.7 \lesssim \rho^* \lesssim 0.8$ を境界

とした急速な立上りは、高いポテンシャル・バリアーで強く localize された粒子の急増を示し、低密度側 $\rho^* \lesssim 0.7$ と、高密度側 $0.8 \lesssim \rho^*$ とで、液体構造に大きな差異のあることを伺わせる。

soft core system では、動径分布関数、速度相関々数の特徴からも、 $0.7 \lesssim \rho^* \lesssim 0.8$ は一つの境界密度領域であることが指摘されている。

V_{fi} の分布は第 4 図に示す。低密、境界（中間）、高密各領域のかなり際立った相異が表われている。

熱力学の評価は、分布をもった free volume の粒子平均を用いて行なう。そのために、 V_f の上限の値を外挿によって求め、（改めて V_f と書く）それを用いて Q_N を評価する。

〔II〕 Q_N 、及び熱力学量の評価

分配関数を次のように近似する。

$$Q_N = Q_N^i \cdot Q_N^e \quad (6)$$

$$Q_N^i = \frac{V^N}{N!} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \quad (7)$$

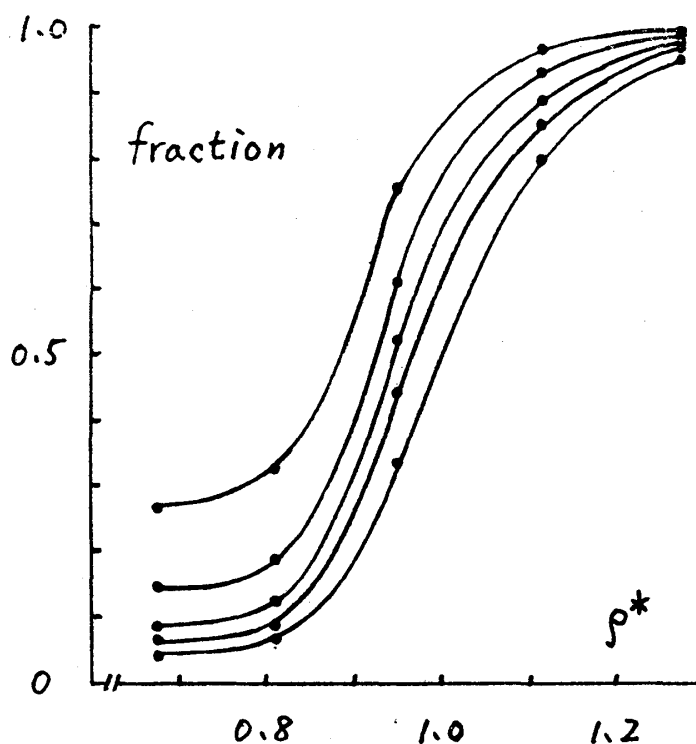


図3 $\eta_i < \eta_0$ を満たす V_{fi} の存在比
上から、 $\eta_0 = 0.01, 0.005, 0.003, 0.002,$
 0.001 に対応する。

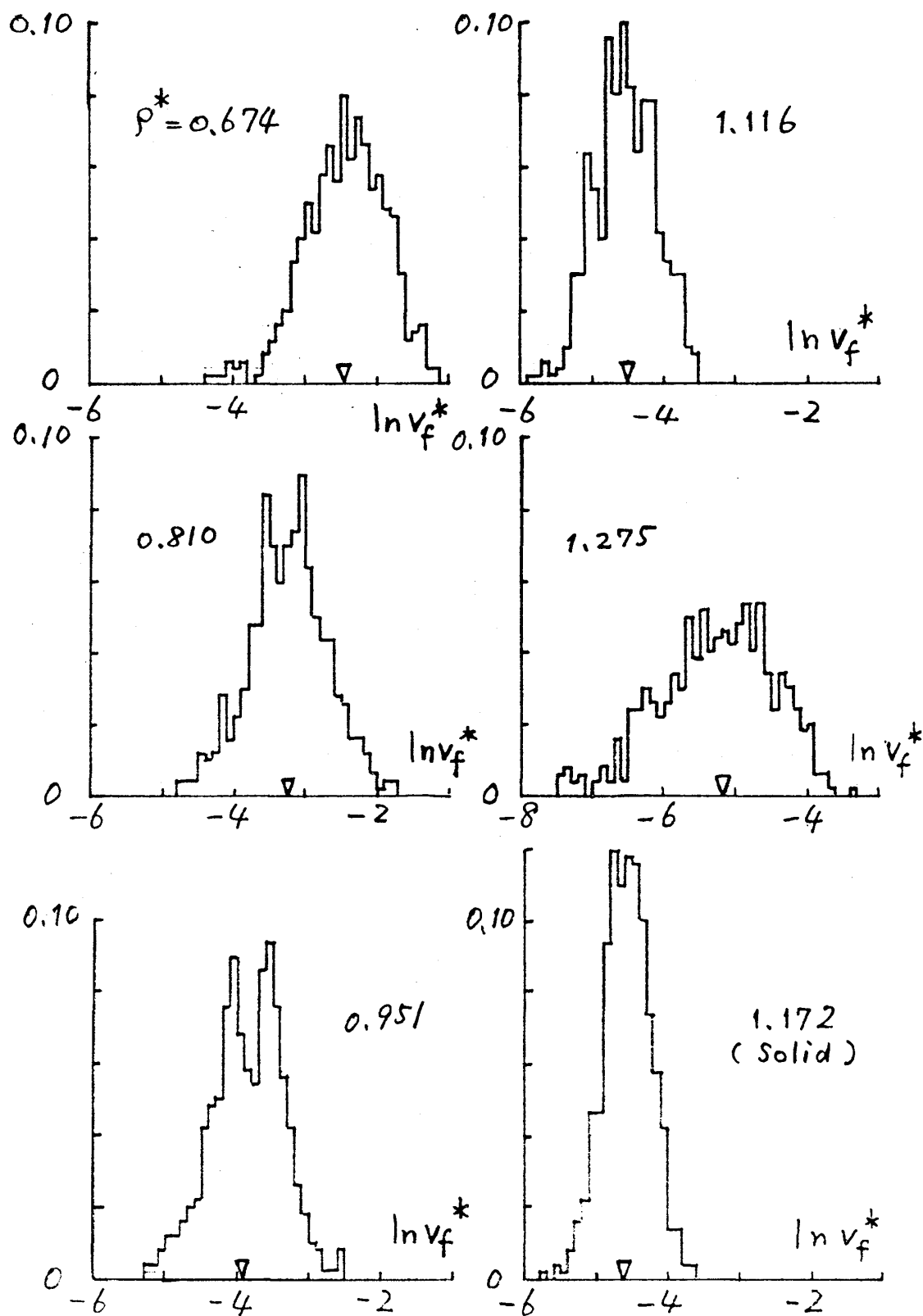


図4 $\ln V_{fi}$ の histogram

縦軸はすべて frequency。 ∇ は平均値を示す。 $V_f^* = V_f/V$ である。

$$Q_N^e = \frac{1}{V^N} \int_V \cdots \int_V \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{i < j} u(r_{ij}) \right\} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N$$

$$\simeq \frac{N!}{V^N} C V_f^N \exp \left\{ -\frac{U_0}{kT} \right\} \quad (8)$$

$$U_0 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum u(|\mathbf{R}_{i0}^\alpha - \mathbf{R}_j^\alpha|) \quad (9)$$

C は“communal entropy”に関係するもので、我々には目下未解決であるが、一応密度に依存しない定数と考えておくと、エントロピーの絶対値評価を必要としない量には C の選択は影響しない。ここでは一つの試みとして、Gosling, Singer, Woodcock らに
ならい、 $C = N^N/N!$ を採用すれば、自由エネルギー、エントロピーも含めて熱力学
量がかなりよい精度で得られることを示す。

無次元化した自由エネルギーを ideal part と excess part とに分けると、次のように書ける。

$$\frac{A}{NkT} = -\frac{1}{N} \ln Q_N = \frac{1}{NkT} (A^i + A^e) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{A^e}{NkT} &= \frac{U_0}{NkT} - \ln \left(\frac{V_f}{V} \right) + \frac{1}{N} \ln C \\ &= U_0^* - \ln V_f^* + \frac{1}{N} \ln C \end{aligned} \quad (11)$$

但し、* は無次元量を示す。

Gosling 等は、(10)、(11) 式から、内部エネルギーを (ideal part を差引いて) 系の actual potential energy と等置してエントロピー部分と分けているが、正しくは熱力学の定義に従うべきであると考え。表式は以下のとおりとなる。

$$\frac{PV}{NkT} = \rho^* \frac{d}{d\rho^*} (U_0^* - \ln V_f^*) + 1 \quad (12)$$

$$\frac{S^e}{Nk} = \left(\frac{\rho^*}{4} \frac{d}{d\rho^*} - 1 \right) (U_0^* - \ln V_f^*) - 1 \quad (13)$$

$$\frac{U}{NkT} = \frac{1}{4} \rho^* \frac{d}{d\rho^*} (U_0^* - \ln V_f^*) \quad (14)$$

以上の結果を、図5, 6, 7, 8に示す。内部エネルギー、状態方程式はかなり良い精度で計算機実験の結果を再現している。自由エネルギーは、エントロピーの不足を反映して fluid の線から高い方にずれているが、高密度液体では良い。

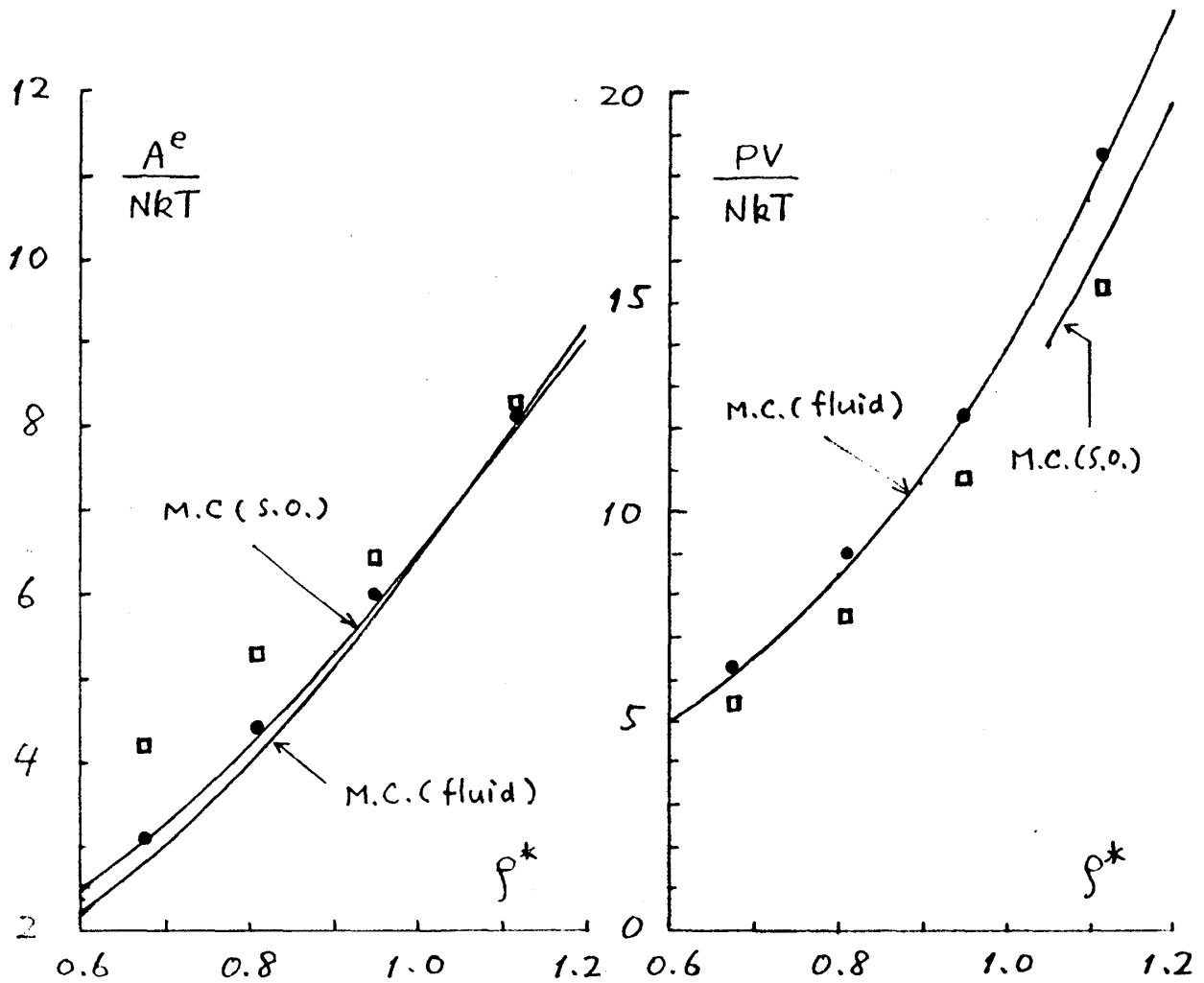


図5 自由エネルギー

図6 状態方程式

●は我々の結果、実線はMonte Carlo の計算機実験、□はLJ-D unsmeared cell model の結果。ideal part は差引いてある。

図6, 7, 8 も同様。

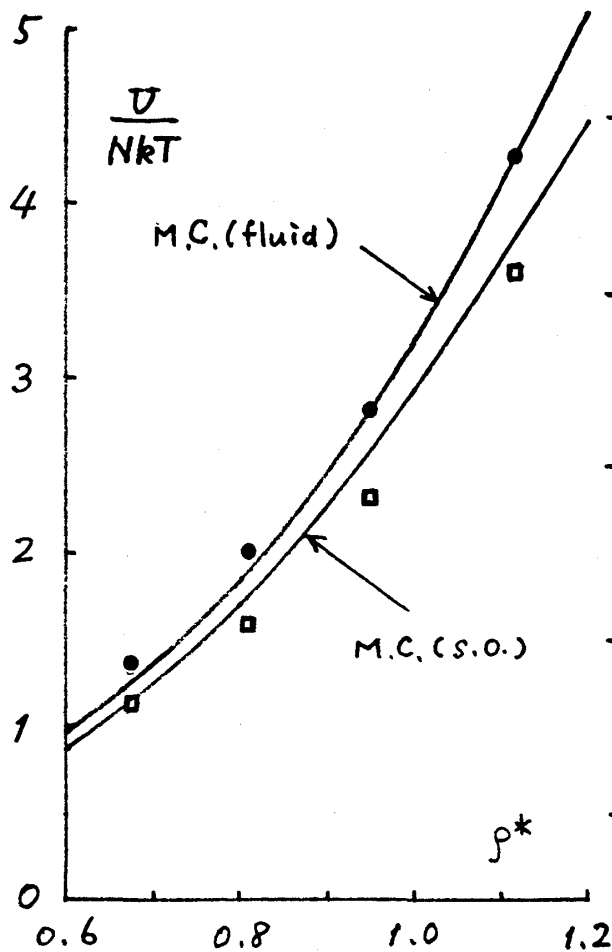


図7 内部 (excess) エネルギー

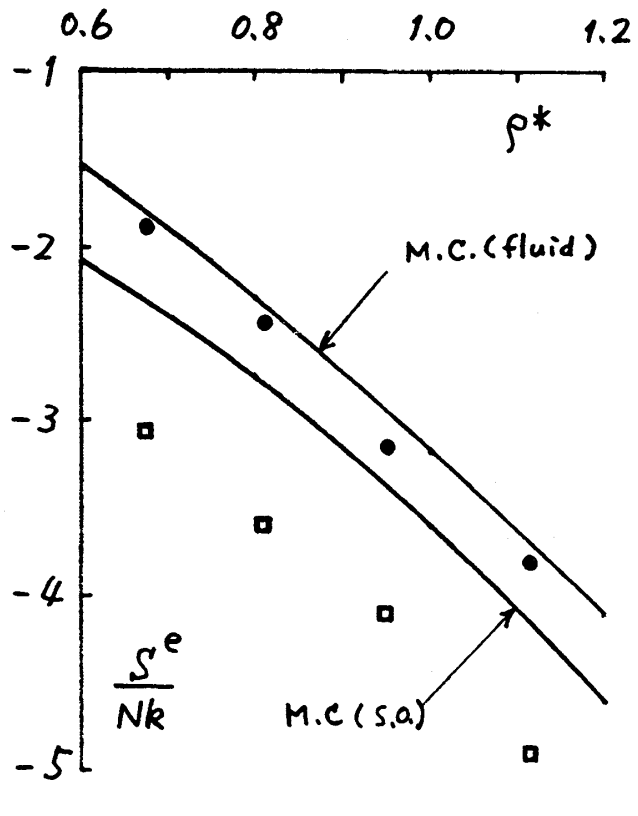


図8 エントロピー (excess)

要約しよう。

第1, free volumeの分布から見て, 高密度液体と低密度液体とが構造的に区別される境界密度領域が存在する。

第2, 高密度液体では, free volumeの分布を許した model による扱いが, 状態方程式をかなり良い精度で与える。

第1の点は, 文献2で指摘されている事実に一致する。第2の点は, モデル理論への一つの手掛りであると共に, 大型化する計算機実験を簡単なセルモデルの方法で解析する方法としての可能性を示している。但し, communal entropy の問題と関連して, Cのあいまいさがあることは明記しておく必要がある。

参 考 文 献

- 1) J. A. Barker: Lattice Theories of the Liquid State (Pargamon, Oxford, 1964)
- 2) Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda: Prog. Theor. Phys. **52** (1974) 1105
- 3) W. G. Hoover, W. T. Ashurst and R. Grover: J. Chem. Phys. **57** (1972) 1259
- 4) L. G. Caron: J. Chem. Phys. **55** (1971) 5227
- 5) D. A. Young: J. Chem. Phys. **58** (1973) 1647
- 6) E. M. Gosling and K. Singer: Proc. Int. Conf. Thermodynamics, IUPAP & IUPAP (1970) 303
- 7) L. V. Woodcock and K. Singer: Trans. Faraday Soc. **67** : 12 (1971)
- 8) J. M. Hammersley and D. C. Handscomb: Monte Carlo Methods, J. Willey & Sons Inc. N.Y. (1964)

B 6

濃厚コロイド系における偏析現象

東教大光研 蓮 精

偏析は、わづかに不純物を含んだ系が結晶する場合、殆ど必ず起る現象である。つまり結晶化に際し不純物が結晶から押し出されてしまう。単分散コロイドの結晶化においても同様な現象が見られ、しかも、それが斥力相互作用の下で起るので、この偏析は恐らく、配位的なエントロピー効果によって起っているのであろうと思われる。

現在の所、甚だ定性的な観察を行ったのみであるが、ここに写真によって説明する。

実験は甚だ単純である。乳化重合操作での失敗のため、大型(径 $2\sim 6\mu$)の粒子を含んでしまった、単分散ラテックス(径 1μ)の沈降を、底面を透して顕微鏡で観察した。セルは図1に示す如き寸法である。このセルに2%位の粒子濃度で、イオン濃度は 10^{-5} moles/l (この濃度ではコロイド相互作用は斥力のみ)のラテックスを入れ、顕微鏡のステージにのせて観察を続ける。一週間で殆ど最終状態に到達する。その間、十数回にわたり撮影した写真の中、主なものを図3, 4, 5(a), 5(b), 6に示す。記入