

高圧下の融解現象の計算機実験

京大理 小 倉 久 和
種 村 正 美

融解曲線が高圧下で極大を示す物質に対する理論的モデルに two species model と呼ばれるものがある。¹⁾ 我々はこのモデルについてモンテ・カルロ法による計算機シミュレーションを行なった。モデルは次の通りである。系は古典粒子系で、相互作用ポテンシャルとして粒子間距離の逆巾に比例する2体相互作用を考える(逆巾相互作用は系の熱力学的性質が1つのパラメータでスケールされるという簡単な性質をもつ²⁾)。各粒子は2つの内部自由度をもち、その指標を s で表わすとき、 $s = \pm 1$ をとりうるとする。 $s = +1$ のとき粒子の相互作用範囲を $\sigma = \sigma_1$ とし、 $s = -1$ のとき相互作用範囲を $\sigma = \sigma_2$ ($\sigma_1 > \sigma_2$) とすると同時に σ_2 粒子が σ_1 粒子にくらべ $2 e_0$ だけエネルギー的に励起されていると仮定する。したがって i 番目の粒子と j 番目の粒子の間の相互作用は、粒子間距離を r_{ij} として

$$\phi(r_{ij}) = \epsilon (\sqrt{\sigma_i \sigma_j} / r_{ij})^n \quad (n > d)$$

$$\begin{aligned} \sigma_i &= \sigma_1 & (s_i = +1 \text{ のとき}) \\ \sigma_i &= \sigma_2 & (s_i = -1 \text{ のとき}) \end{aligned} \quad (1)$$

d : 次元数 ϵ : ポテンシャルの強さ

と書ける。ここで i, j 粒子間の相互作用範囲を計算の便宜上、各々の幾何平均にとった。このとき系のハミルトニアン H は次のようになる。

$$H = K + V' + V''$$

$$\begin{aligned} K &: \text{運動エネルギー} \\ V' &= \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \\ V'' &= -e_0 \sum_i s_i \end{aligned} \quad (2)$$

実験では逆巾指数を $n = 12$ にえらび $\sigma_2 / \sigma_1 = 0.8$, $\epsilon = e_0$ とした。計算は3次元で、

モンテ・カルロ法を用い³⁾、粒子数 $N=32$ 、周期的境界条件をつけ、ポテンシャルは $4\sigma_1$ で切断した。このような系の低密度の極限あるいは高密度の極限での振舞いは、それぞれ $\sigma=\sigma_1$ あるいは $\sigma=\sigma_2$ の one species の逆巾ポテンシャル系 (soft core system) に対する実験結果に漸近的にひとしくなるはずである。そこでこの one species soft core system の結果を reference system と考えることができる。上に述べたように soft core system は熱力学的性質が $\rho^* = \rho(\epsilon/kT)^{3/n}$ でスケールされるが、融点におけるデータ⁴⁾ を第1表に示す。ただし σ_1 を長さの単位にとり、そのとき σ_1 粒子系の性質は容易に換算される。ここで $\sigma_2/\sigma_1 = 0.8$ 、 $\rho^* = \rho(\epsilon/kT)^{1/4}$ 、 $\rho = N\sigma_1^3/V$ (k : Boltzmann 定数, T : 絶対温度, V : 体積) である。

第 1 表

σ	融 点	凝 固 点	融点圧力 ($p\sigma_1^3/\epsilon$)
σ_1 系	$\rho_{1m}^* = 1.19$	$\rho_{1f}^* = 1.14$	$22.6 (kT/\epsilon)^{5/4}$
σ_2 系	$\rho_{2m}^* = 2.32$	$\rho_{2f}^* = 2.22$	$44.1 (kT/\epsilon)^{5/4}$

さらに $T=0$ での固相の fcc - fcc 転移が計算でき、 ρ_1, ρ_2 をそれぞれ σ_1 粒子系および σ_2 粒子系の側の転移密度とすると

$$\rho_1 = 0.89 \quad \rho_2 = 1.53 \quad p\sigma_1^3/\epsilon = 3.45$$

となる。ここで p は圧力である。

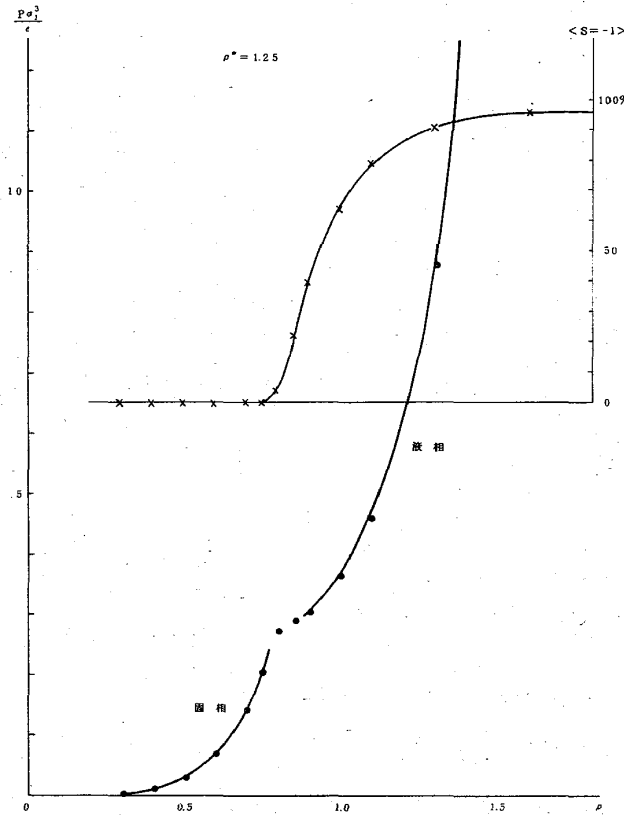
さて、このような two species model 系が融点極大を生ずるかどうか問題になるが、生ずるとすれば $\rho_{1m}^* = 1.19$ と $\rho_{2f}^* = 2.22$ との間の ρ^* の範囲である。我々は $\rho^* = \text{const.}$ で密度、温度を変化させる過程により圧力-密度曲線を求めた。また固相の不安定点を融点と結びつけようとした。すなわち、密度と温度を与え、系の初期配置として fcc 構造をとり、内部自由度を指定しておく (我々はすべての粒子について $s=+1$ とした)。そこで次の量

$$\langle R^2(t) \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 \quad (3)$$

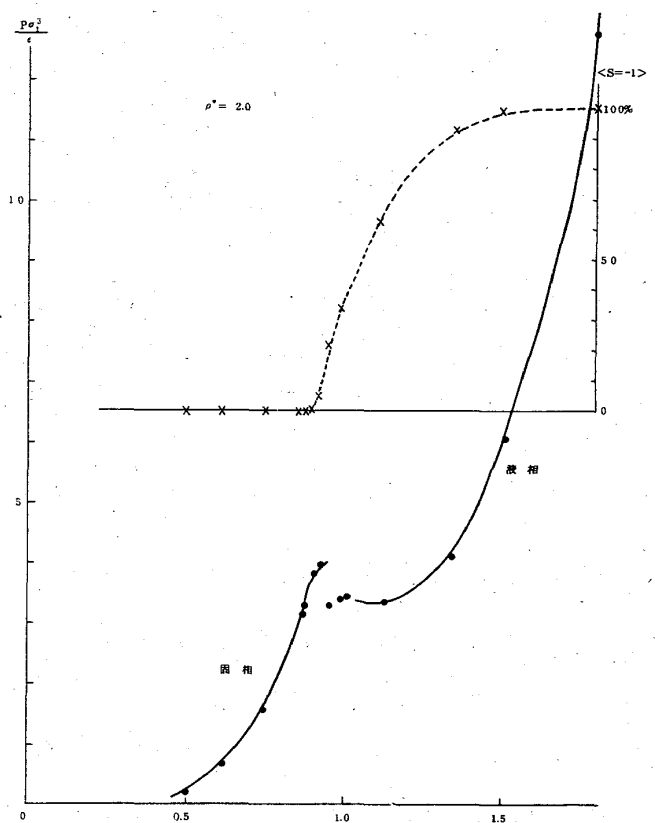
を各ステップ (離散的時間 t) 毎に計算してその振舞いを調べ、 $\langle R^2(t) \rangle$ が t に対し

て振動的であれば固相は安定、拡散的であれば不安定（即ち液相）と判定するのである。

以上の考察により、 $\rho^* = 1.20, 1.25, 1.80$ および 2.0 に沿ってシミュレーションをおこなった。第1図に $\rho^* = 1.25$ ((a)図)、 $\rho^* = 2.0$ ((b)図) の圧力-密度曲線を示す（等温線ではない）。各図の右肩のグラフは σ_2 粒子の割合である。



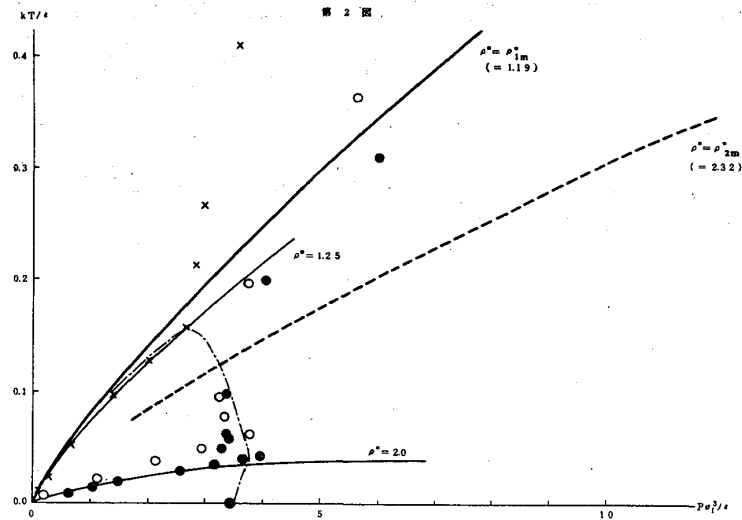
第1図 (a)



第1図 (b)

ここで(a), (b)図の間に明瞭な差異がある。固相の分枝と液相の分枝の間の転移点に圧力の増減がある。 $\rho^* = 2.0$ のとき固相 → 液相転移で圧力が下がっているのは Clausius - Clapeyron の関係式に関連して融解曲線の下がりの部分に対応すると解釈できる。他方 $\rho^* = 1.25$ の場合は融点極大の近傍または曲線の上りの部分と考えられる。結果を温度-圧力曲線にプロットすると第2図のようになる。

ここで太い実線は σ_1 粒子系の、太い破線は σ_2 粒子系の融解曲線である。この図からわかることは、固相の不安定点と融点の密度の間にあまり大きな差がないとすれば (one species の soft core system では 10% 以内におさまることが調べられている⁵⁾)、融解曲線に極大が現われていることである。



×, $\rho^* = 1.25$; ○ $\rho^* = 1.80$; ● $\rho^* = 2.0$; ⊙ $T = 0$
 の fcc-fcc 転移点 ; ——— 推定される融解曲線
 ($\rho^* = 1.20$ のデータは $\rho^* = 1.19$, $\rho^* = 1.25$ に近接しているため省略した)

第 2 図

また、このモデルでは励起粒子 ($\sigma = \sigma_2$) がわずかに現われるだけで格子がくずれてしまう。高圧下における融解がこのモデルで説明できると、熱振動の振幅の大きさと格子定数の比が一定の値になったとき融解がおこるとする Lindemann 則が成りたなくなる可能性がある。今後の問題として、低温での固相-固相転移に臨界点が存在するか、即ち 2 種の粒子が任意に混合する固相が存在するかどうかを調べることも興味のある点である。

参 考 文 献

- 1) Rapoport, E: J.Chem. Phys. 46, 2891 (1967)
 Kuramoto, Y and Furukawa, H: Prog. Theor. Phys. 47, 1069 (1972)
- 2) Matsuda, H: Prog. Theor. Phys. 42, 140 (1969) 及び文献 (4) 参照
- 3) Wood, W.W: "Physics of Simple Liquids" edited by Temperley, H.N.V., Rowlinson, J.S. and Rushbrooke, G.S. (North-Holland, Amsterdam, 1968) 第 5 章
- 4) Hoover, W.G., Ross, M., Johnson, K.W., Henderson, D., Barker, A. and Brown, B.C. ; J.Chem. Phys. 52, 4931 (1970)
 Hoover, W.G., Gray, S.G. and Johnson, K.W. : J.Chem. Phys.
- 5) Hoover, W.G. and Ross, M. : UCRL プレプリント (November, 1970)