

- 2) 中野・矢野, 物性研究 18 No.4 (1972) 147.
- 3) B. J. Alder and W. G. Hoover, Chapt. 4, W. G. Wood, Chapt. 5 in "Physics in Simple Liquid". (edited by H. N. V. Temperley et. al. North-Holland, Amsterdam, 1968).

剛体球系の固相－液相相転移

名大工 本 田 勝 也

アルダー達の計算機実験以来, 剛体球系は固相－液相相転移を示す最も簡単な系として注目されている。これらの計算機実験の外, 単分散ラテックスの構造の観測¹⁾からも粒子を周期的な格子状に配列するには, 粒子間の相互作用ポテンシャルのうち短距離の斥力部分が本質的な役割を演じていると考えられる。

ところで, 剛体球系はその相互作用ポテンシャルの単純さのため数学的取扱いが容易であり, 近似の精度をあげたり, 物性的考察をより深められるという利点がある。

しかし, 多体系として剛体球系を考える時, 融解現象の対象となるような密の状態の場合, 粒子間に働く力が最も顕著な短距離力であるため, 分子場近似に相当するような粗い近似では, 粒子の配置に関する短距離相関を充分取り入れることができない。剛体球系は, 短距離相関が最も顕著に効いている多体系として多体理論・統計理論の格好の題材といえよう。

ここでは, 一体の分布関数に着目して, 剛体球が設定された格子点のまわりに十分局在するか否かを考察する。第2次近似のクラスター変分法によってセルフコンシステントに求められる有効ポテンシャルによって, 粒子の一体分布関数が得られる。²⁾ すなわち, 一体, 二体分布関数 $\rho_1(\vec{q})$, $\rho_2(\vec{q}, \vec{q}')$ およびヘルムホルツの自由エネルギー F は,

$$\rho_1(\vec{q}) = \exp \beta \{ f - W(\vec{q}) \} \quad (1)$$

$$\rho_2(\vec{q}, \vec{q}') = \rho_1(\vec{q}) \rho_1(\vec{q}') \quad (2)$$

$$\times \exp \{ -\beta (\phi(|\vec{q} - \vec{q}' - \vec{R}|) - U_R(\vec{q}) - U_{-R}(\vec{q}')) \}$$

$$F = N\beta f \quad (3)$$

と表わされる。ここで $\phi(|\vec{q}|)$ は剛体球ポテンシャル、 $\vec{q}$ と $\vec{q}'$ は相対的に $\vec{R}$ だけ離れた格子点からの変位である。また、

$$W(\vec{q}) = \sum_R U_R(\vec{q}) \quad (4)$$

は着目している粒子をある格子点のまわりに束縛する有効ポテンシャルである。 βf , $\beta U_R(\vec{q})$ は各々 ρ_1, ρ_2 の規格化、漸化条件に対するラグランジュの未定常数として導入された量であるが、(1) ~ (3) 式よりそれぞれ βf は一粒子当りの自由エネルギー、 $\beta U_R(\vec{q})$ は $\vec{R}$ だけ離れたセル中の粒子間の相互作用によって着目している粒子に及ぼす有効ポテンシャルであると理解される。(1) ~ (3) 式は磁性体の問題で用いられるコンスタント・カップリング近似に対応する表式であるが、今の場合粒子の変位の自由度と格子が同じ空間に属していることから、磁性体に対するよりも、短距離相関を取り入れることができる。すなわち、 $W(\vec{q})$ は、結晶の秩序度を表わす長距離パラメータであるが、 $U_R(\vec{q})$ は二体間の短距離秩序度をも含んでおり、それは端的に2つの関数の対称性の差異で表わされる。

$\beta f, \beta U_R(\vec{q})$ は、 ρ_1, ρ_2 の規格化、漸化条件より次の関係を満足しなければならない。

$$\exp(-\beta f) = \int d\vec{q} \exp \{ -\beta W(\vec{q}) \} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \exp(-\beta U_R(\vec{q})) &= \int d\vec{q}' \exp \{ -\beta \phi(|\vec{q} - \vec{q}' - \vec{R}|) \} \\ &\times \exp \{ -\beta W(\vec{q}') + U_R(-\vec{q}') \} \end{aligned} \quad (6)$$

本田勝也

ここで対称性から生ずる $U_{-R}(\vec{q}) = U_R(-\vec{q})$ の関係を用いた。もし相互作用ポテンシャルが無視しうる程遠いセル中の粒子を問題にする時は、 $U_R(\vec{q}) \equiv 0$ であることを容易に示すことができる。

方程式 (4) ~ (6) は数学的困難さのため解析的には解けない。そこでここでは³⁾ 二次元三角格子を設定して、数値積分と逐次法によって解を求める。数値積分は図 1 のように、円で近似したセルの中を、半径 20 等分、角度 24 等分の台形公式を用いる。

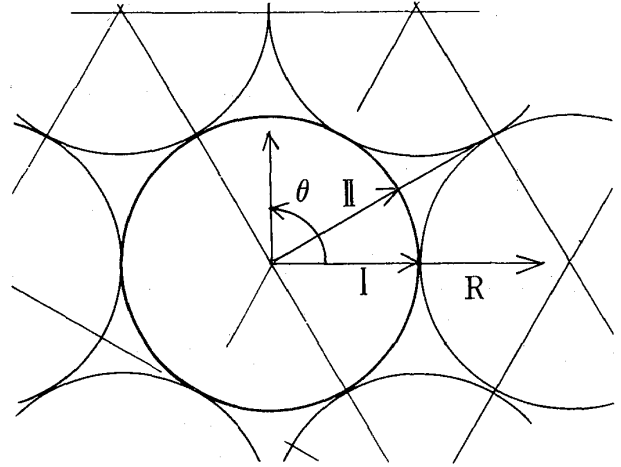


図 1

逐次法の初期状態として

$$(a) \exp \{ -\beta W(\vec{q}) \} = \text{定数} \times \delta(\vec{q})$$

$$(b) \beta U_R(\vec{q}) = \text{定数}$$

の二つを取り、自由エネルギー βf の収束が十分良くなったところで計算を打ち切る。ここで“定数”は未確定であるが、隣りの剛体球が届かない領域では $U_R(\vec{q})$ が零になるように計算結果を調節する。このようにして得られた自由エネルギーは図 2 のように

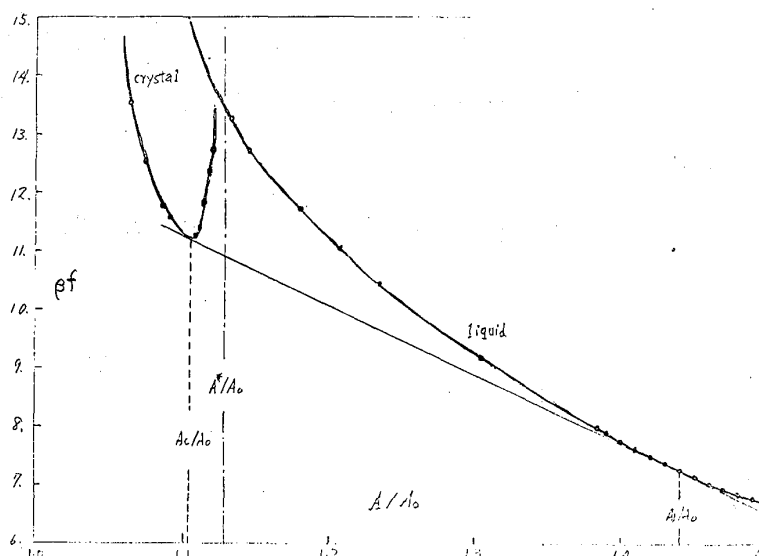


図 2

各々 (a), (b) から出発した二つの分枝に分かれる。ただし A^*/A_0 (A_0 は稠密のときの一粒子当りの面積) 以上の面積では, (a) から出発しても (b) からの結果と一致する。二つの分岐の共通接線の接点, およびその傾きから, 融解点, 凝固点の面積, 圧力が求められるが, 各々定量的には計算機実験から得られた値から若干ずれている。これは液体のモデルの粗さに起因している。

自由エネルギーの各々の分枝での一体の分布関数 $\rho_1(\vec{q})$ は図3に示されている。ここで分かるように結晶状態での粒子の格子点の周りでの分布は十分局在しており, 一方液体状態ではセルモデルのため小さな振動

があるが, ほぼ一様分布である。ま

たその時の $\beta U_R(\vec{q})$ は, 図4に示されているが, $\beta W(\vec{q})$ に比べてその対称性の差が歴然としている。斥力系の場合, $\beta U_R(\vec{q})$ を調和振動子近似をする²⁾ことは正しくない。また結晶と液体でその定性的な差がないことも, $\beta U_R(\vec{q})$ が短距離相関を示す量であることに起因している。

以上, モデルの粗雑さのために液体状態には問題が残るとしても, このような方法で, 強い短距離相関をもつ剛体球系の結晶状態を記述することができるので, 更に剛体球系の集団運動などの考察を進めていきたい。

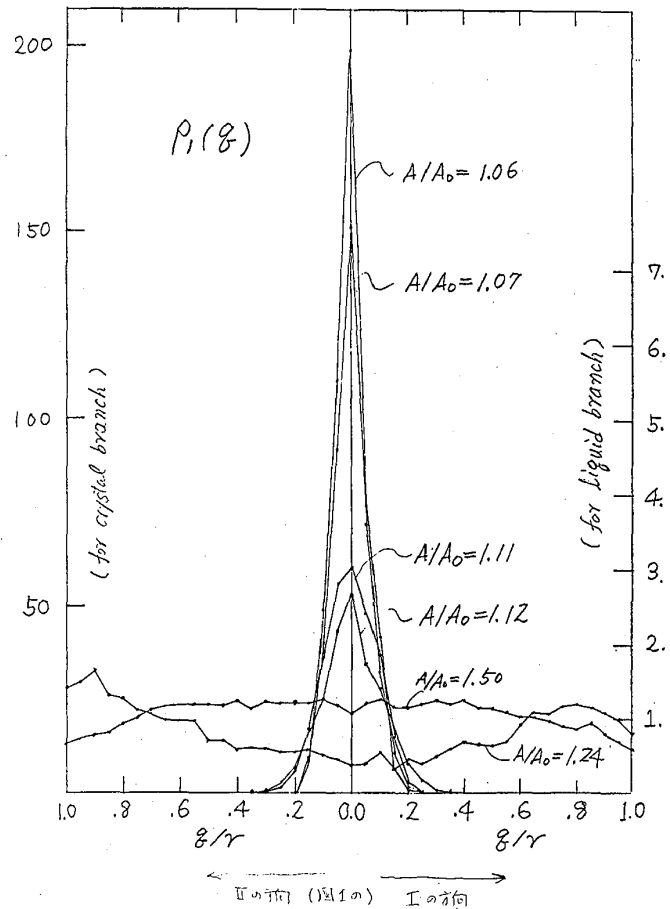


図 3

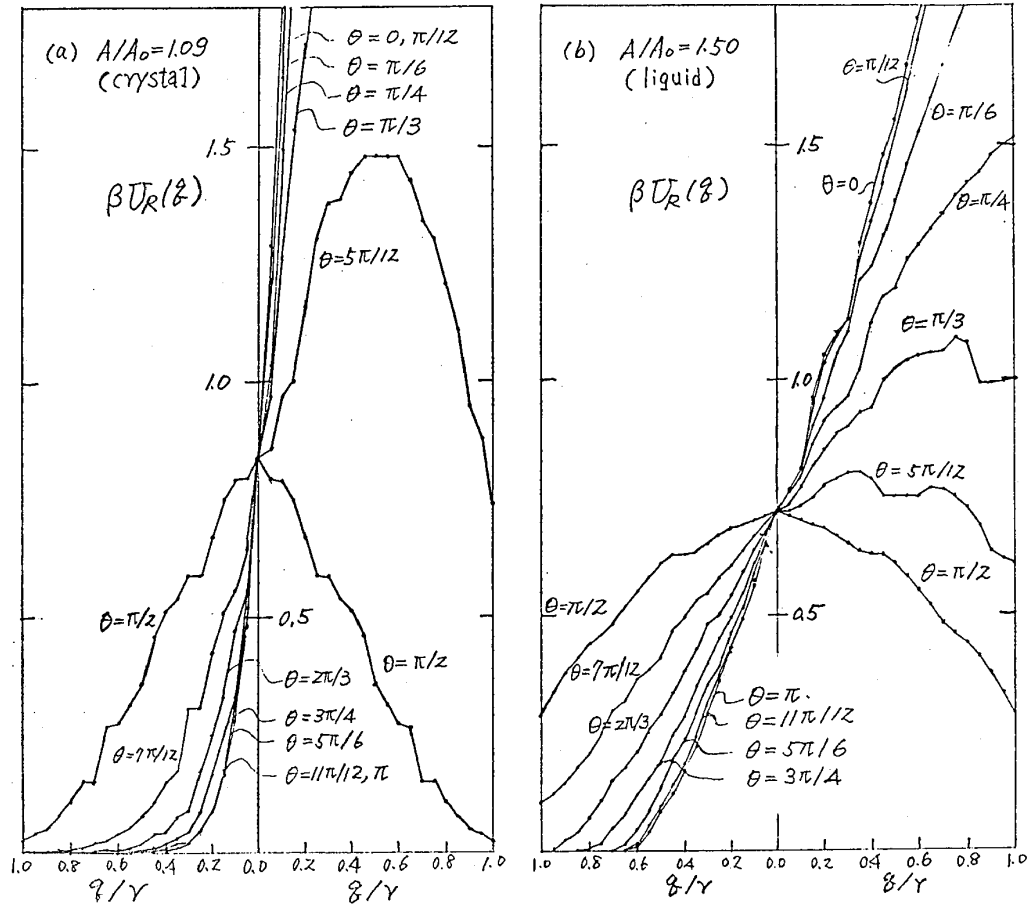


図 4 $\theta = \arccos \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R})}{q R}$

参 考 文 献

- 1) 蓮 精 ; 当研究会報告 , 和達三樹・戸田盛和 ; 応用物理 42 (1973) 1160
- 2) K. Honda ; Prog. Theor. Phys. 52 (1974) 385
- 3) K. Honda ; Prog. Theor. Phys. 53 (1975) No. 3, 889