

『液体—固体相転移の理論』

九大理 岡 本 寿 夫
伊 佐 士 郎
森 肇

液体—固体相転移の簡単な模型を作るために、液体の空孔理論における可変格子模型¹⁾を改良して、Lennard-Jones, 逆巾斥力およびHard core の各ポテンシャルを持つ体系の相転移を調べてきた。^{2), 3), 4)} その基本的な観点およびその結論については前回の基研短期研究会(相転移の統計力学)において報告し、併せて、我々の理論の改良の方法について提案を行なった。⁵⁾ つまり、cell 内にある粒子の平均自由体積 v_f を cell の体積 v_1 に等しいとおく近似の次の段階として v_f の補正の効果を取り入れることを試みることである。その結果を略述すると次の通りである。

着目している粒子のまわりの cell についての short-range な粒子の配置を s とし、そのような配置が現われる確率を $P(s)$ とし、またそのときの自由体積を $\omega(s)$ とすれば、

$$\ell \ln v_f = \sum_s P(s) \ell \ln \omega(s) \quad (1)$$

と書ける。ここで隣接格子点の数が z である場合に、実際にこの格子点上にある粒子の数を ℓ とし、この ℓ を使って(1)式を書きなおすと、

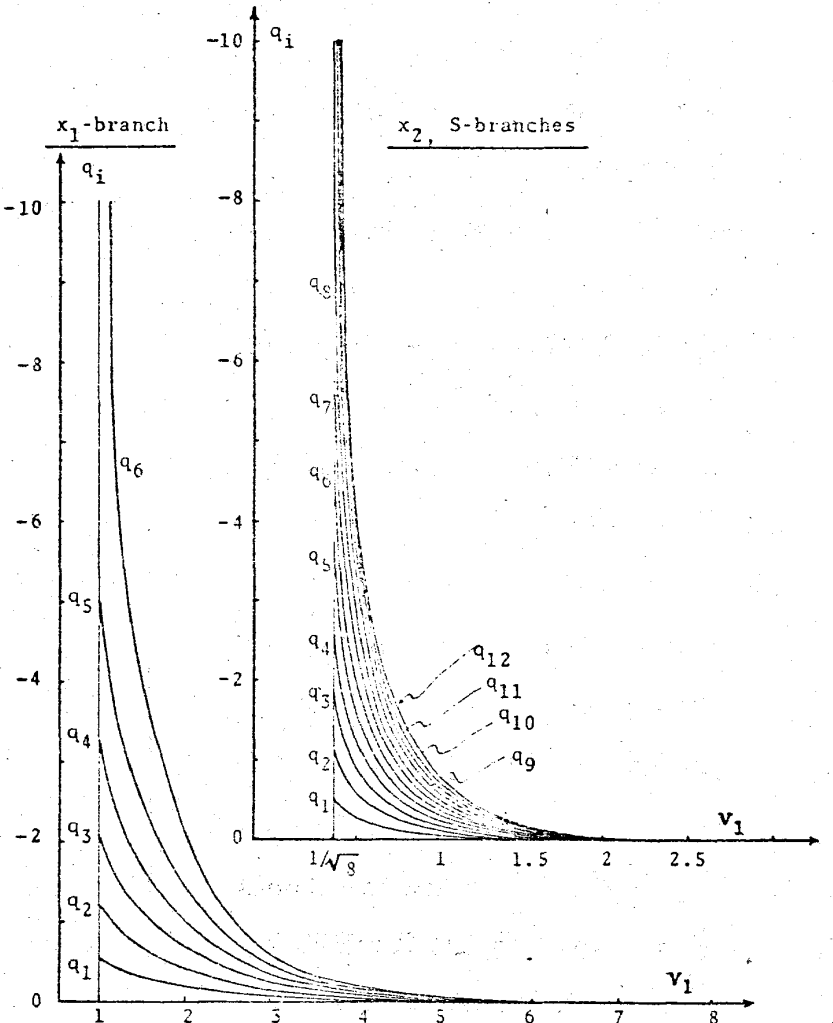
$$\ell \ln \frac{v_f}{v_1} = \sum_{\ell=0}^z P(\ell) \cdot {}_z C_{\ell} \cdot q_{\ell}(v_1) \quad (2)$$

となる。但し、各(+および-) sublattice 上に粒子が来る確率を t_+ および t_- とすると、

$$P(\ell) = \begin{cases} \frac{1}{2x} \{ t_+ t_-^\ell (1-t_-)^{6-\ell} + t_- t_+^\ell (1-t_+)^{6-\ell} \}, & \text{単純立方格子} \\ & (z=6) \text{ の場合,} \\ \frac{1}{2x} \{ t_+^{\ell+1} (1-t_+)^{12-\ell} + t_-^{\ell+1} (1-t_-)^{12-\ell} \}, & \text{面心立方格子} \\ & (z=12) \text{ の場合。} \end{cases} \quad (3)$$

ここで、着目している粒子以外の粒子は各 cell の中心に固定されているものとするれば hard-sphere system の場合には、 $q_\ell(v_1)$ は単純立方、面心立方の各格子について正確に計算できる (Fig. 1)。従って、こうして求められた平均自由体積 v_f を使って、自由エネルギーを最小にするような粒子濃度 x 、長距離秩序度 σ および短距離秩序度 α を変分により決定すれば、体系の等温線が求まるわけであるが、その結果は hard-core transition を示さない。その理由は着目している粒子以外の粒子を各 cell の中心に固定したために隣接粒子の cell 内における運動の間の相関が無視され、主として、液体の分枝において v_f を過少評価する結果になったためである。この点を改善するために隣接粒子の cell 内運動の相関を考慮する必要があるが、例えば、単純立方格子で $\ell = 6$ の場合に、着目している粒子が隣接粒子 6 個のうちの 1 個と互に相関して運動している場合 (従って、5 個は固定されている) を考えると、粒子はあたかも $\ell = 5$ の場合の平均自由体積 q_5 を持つように見えるであろう。このことは、 q_6 を q_5 で置き替えることを意味している。

この考えを一般化して、液相 (sc, x_1 -branch) では ℓ_1 個の粒子を、固相 (fcc, s-branch) では ℓ_2



第 1 図
 単純立方格子 (x_1 -branch) 及び面心立方格子 (S-branch) についての $q_\ell(v_1)$ の計算値。

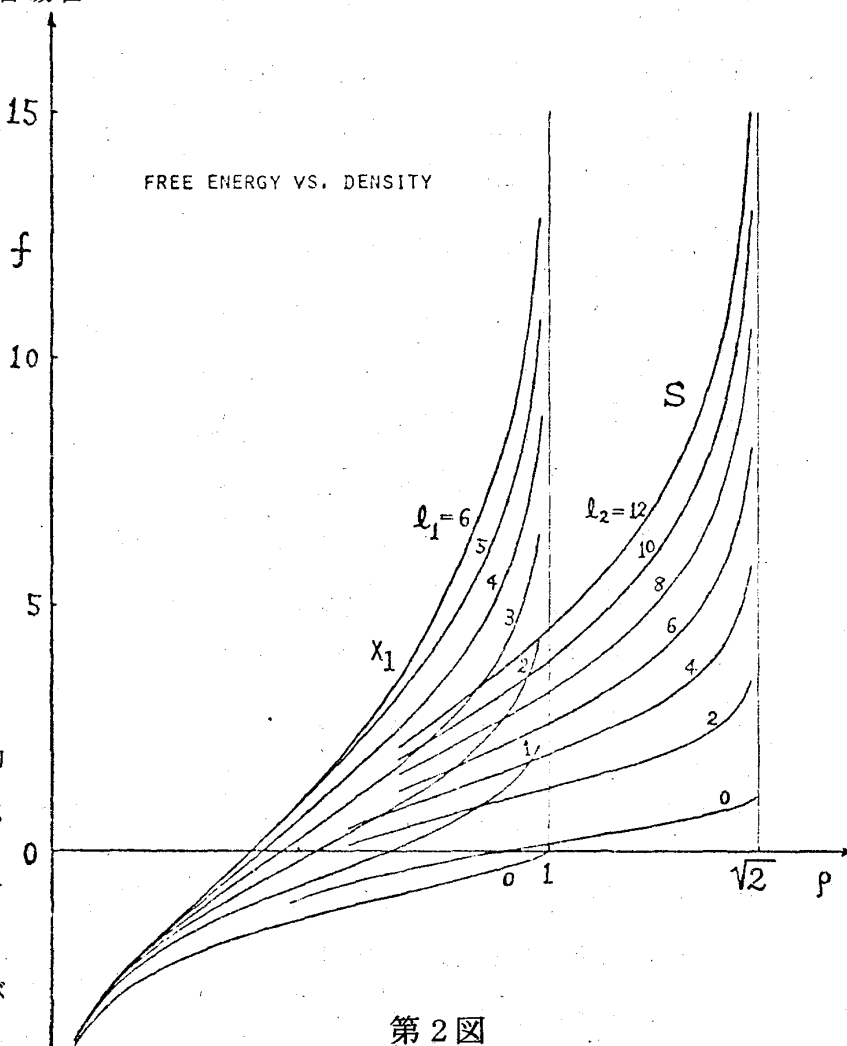
個の粒子を固定し、残りの粒子は着目している粒子とともに相関して動くとする場合に拡張するには、次の操作を施せばよいことがわかる（詳細は省略）。

$$q_l \Leftarrow \begin{cases} q_l, & l = 0, 1, 2, \dots, l_i, \\ \frac{l_i}{l} q_l, & l = l_{i+1}, \dots, z_i. \end{cases} \quad (4)$$

ただし、 l_i は l_1 又は l_2 であり、 z_i はそれぞれ 6 又は 12 である。これは一体近似的に cell 内運動の相関効果を取り入れるひとつの試みであって、以下、 (l_1, l_2) 近似と呼ぶことにする。従って、この定義では、 $v_f = v_1$ とする近似は $(0, 0)$ 近似ということになる。

Figure 2 は (l_1, l_2) 近似の各場合について自由エネルギーを密度の函数として描いたものであり、 $l_1 \leq 3$ であれば液体—固体相転移が存在することがわかる。更に、圧力を密度の函数として描いたものは Fig. 3 のようになり、各近似の場合の転移点が水平線で示されている。これらのうち転移圧力が実験値に一番近いのは $(2, 10)$ 近似であり、一方 $(3, 12)$ 近似は状態曲線が実験値に一番近いことがわかる。

相転移点における各パラメーターの値は Table I に示される通りであるが v_f の項を見るとその補正の効果が大きな役割を果していることがよくわかる。更に、ここで得られた v_f を使って、Lennard-Jones potential を持つ体系の臨界点及び三重点を求めたが、ここでも $(2, 10)$ 及び $(3, 12)$ の各近似の場合

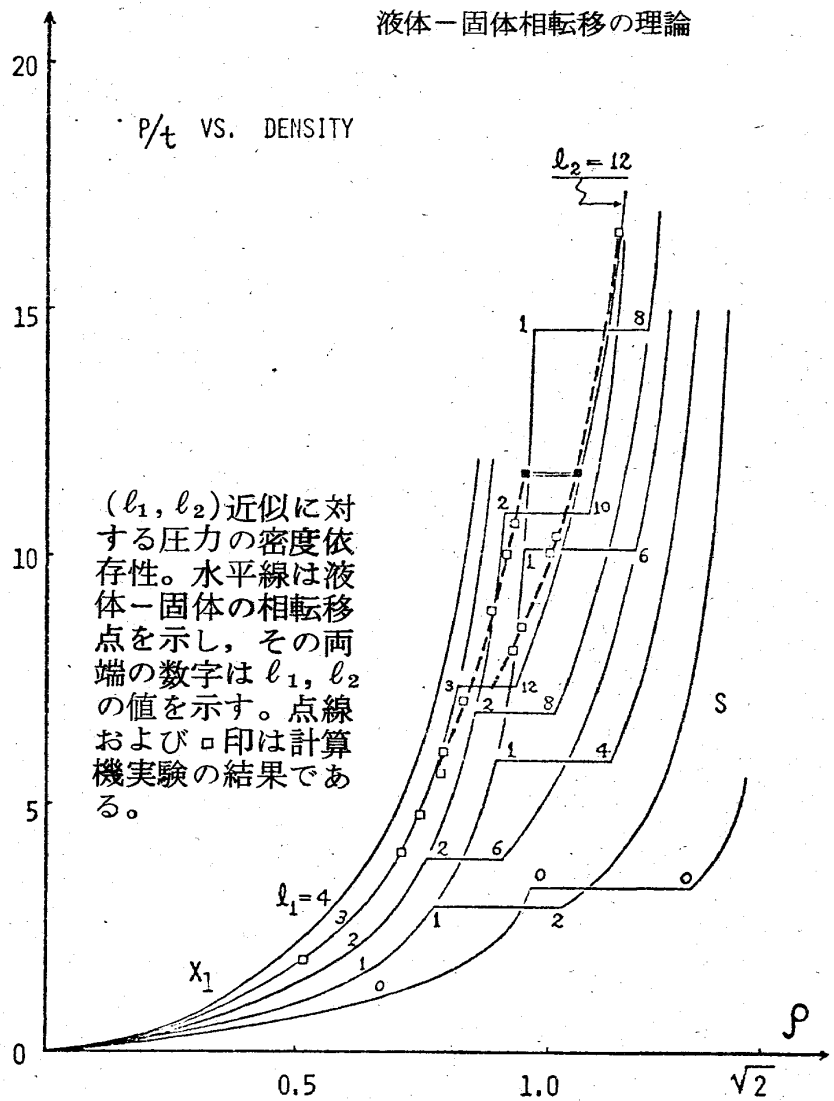


第 2 図
 (l_1, l_2) 近似に対する自由エネルギーの密度依存性。

に実験値とほぼ一致する結果が得られたことを付記しておく。

参考文献

- 1) T.L.Hill, Statistical Mechanics (McGraw-Hill, New York, 1956).
- 2) H.Mori, H.Okamoto and S.Isa, Prog. Theor. Phys. 47 (1972) 1087.
- 3) H.Okamoto, S.Isa and H.Mori, Prog. Theor. Phys. 48 (1972) 731.
- 4) H.Mori, S.Isa, H.Okamoto and H.Furukawa, Prog. Theor. Phys. 48 (1972) No. 5.
- 5) 森 肇, 伊佐士郎, 岡本寿夫, 物性研究 19 (1972), No. 2., 236



第 3 図

第 1 表 THE HARD-SPHERE TRANSITION IN MEA.

(l_1, l_2)		P/t	ρ	x	V_1	V_F	ΔS
(0,0)	F	3.334	0.964	0.9644	1.0	1.0	0.853
	S		1.280	0.4527	0.3536	0.3536	
(2,10)	F	10.89	0.911	0.9939	1.0910	0.0657	1.872
	S		1.080	0.5	0.4629	0.0105	
(3,12)	F	7.373	0.819	0.9593	1.1718	0.0508	1.097
	S		0.932	0.4990	0.5352	0.0200	
Exp.	F	11.7	0.95				1.16
	S		1.05				