

液体論に関連した二つの試み

京大理 小川 泰 小倉久和 種村正美

液体や固体のような高密度状態，あるいはそれらに関係した相転移では粒子に大きさがあるということがかなり本質的であると思われる。¹⁾ この場合相互作用のない理想気体になぞらえる扱いは不適当で，強い斥力のある系では Bragg-Williams 式の平均化した近似も許されない。従って従来の意味での独立粒子像は成り立たない。大きさのある粒子が互に同一点を共有しえないという不可入性をまず考慮したアプローチが要求される。この点に関連して，格子系及び連続空間における二つの試みについて述べる。

第一の試みは上記不可入性を考慮した格子統計の近似法で，独立粒子的描像に基いて直観的に理解しやすく，多体系の相関を「相互作用のない多体系に外場が誘起する相関」として把える立場である。この立場はある種の多体問題（intra-subsystem interaction のないような subsystem に分割可能な系）に広く適用可能と思われる。またこの近似の一部である effective distribution function の考え方も広い応用をもちうる。この近似の第一近似で二次元正方格子 Ising 模型の転移点は容易に解析的に求まり，Bethe 近似よりもはるかに良い結果が得られる。剛体球格子模型の転移密度は第一近似では Bethe 近似²⁾ よりわずかに悪いが，第二近似でも労力はさほど増さない。（計算中）

第二の試みは，二次元の場合について述べれば，連続空間に粒子が不規則に配置しているときに隣接点を一義的に定義することができ，与えられた配置に対して平面は隣接点を結んでできる三角形に一義的に分割され，この隣接三角形の分布によって不規則配置を把えることである。このような立場で，Grand canonical ensemble を使って隣接二体分布関数（隣接三角形の辺の分布）に対する homogeneous な積分方程式が得られ，高密度極限では解析的に解く

ことができる。長距離秩序を導入していないが，短距離秩序を基にして，何ら周期性を仮定することなく固相を導くことも可能である。

I 格子統計の近似法 (小川，小倉)

二次元正方格子 Ising 模型を例として説明する。この格子の隣接点は4個であるから，ある一つのスピンの注目したとき，これと直接相互作用する4スピンの状態は $2^4 = 16$ 通り，対称性を考慮すれば第1図に示すように6種類，エネルギー的には5種である。(スピンは○及び×の2状態をとるとして図示する。) これら4スピンの状態の実現比を正しく知れば中央スピンが独立にふるまうとして独立粒子的描像に基きな

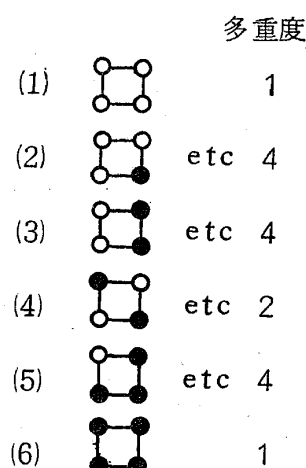
がら全系を正しく扱えられる筈である。そして周りのスピン状態が与えられたときの中央スピンのふるまいが，周りのスピンの環境を与えるものでもあり，独立粒子的挙動と環境のつじつまがあわなければならない。前記4スピンは互に第二隣接位置の関係にあり，直接の相互作用はなく，これらに直接影響を与える9スピンの状態 ($2^9 = 512$ ，対称性から102種) が知れば4スピン

は各自独立にふるまいながらも相関

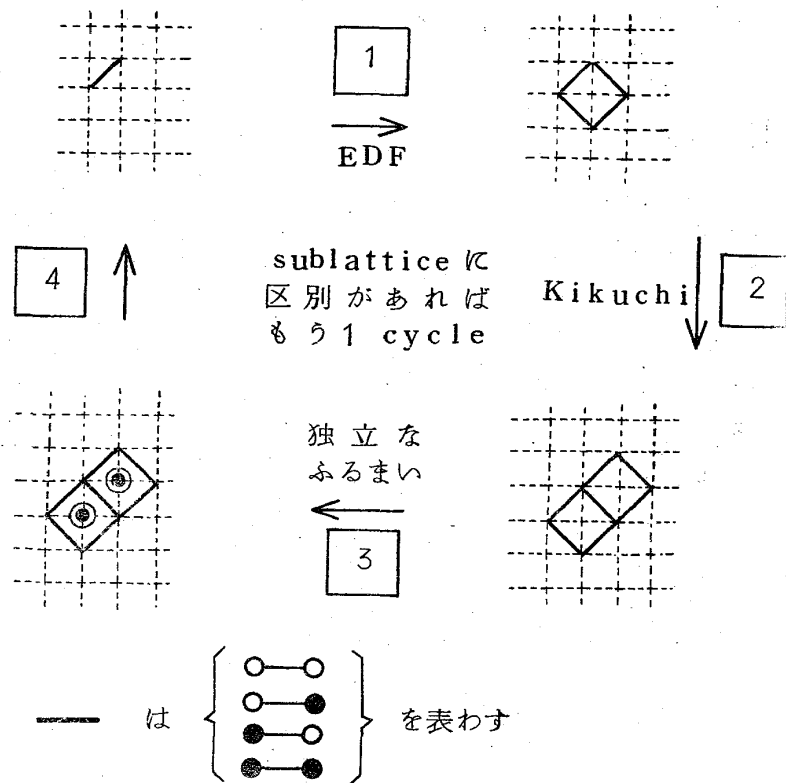
し，4スピン系の状態が決まる。9スピンは16スピン……，という hierarchy になっているが，小部分の知識から大きい部分の知識が得られる近似をしてこの hierarchy を断つことができる。

第一近似として第二隣接点相関まで記述する立場をとることにする。第2図によりこの近似を段階的に説明すると，

① 第2隣接2スピンの $2^2 = 4$ 状態 (3種) の実現比が与えられたとき，後述



第1図



第 2 図

の effective distribution function (EDF) の考えにより, このスピンを一辺とする正方形 4 スピンの 16 状態 (6 種) の実現比が計算できるとする。

② Kikuchi 近似³⁾ の考え方により, この正方形 2 個が一辺を共有して接した形の 6 スピン 64 状態 (24 種) の実現比がわかる。これは正方形 4 スピンの状態がわかるというとき, その中のある部分の状態を指定した際の他の部分に対する条件確率もわかりそれを基にして, (図形が新たに閉じない限り) 順次つないでゆけるということである。

③ 両正方形中央の 2 スピンは第二隣接関係にあって直接の相互作用はないから, 各自の周りの 4 スピンの状態が与えられれば, 外場や温度に依存しながら

ら独立スピンとしてふるまう。

④ 独立にふるまうにも拘らず，環境に相関があるために相関が生ずる。

このようにして，初めに与えられたものとした第2隣接2スピンの状態が求まり，方程式が閉じる。初めの2スピンと最後の2スピンは異なる sublattice に属するので，sublattice に区別があるとき（剛体球格子模型など）には同じ操作をもう一度たどったところで閉じる。

第二近似では一辺が第4隣接の正方形の状態を求めるところでEDFの考え方をを使う。この考え方は，三次元の場合や2種以上の sublattice の場合にも拡張でき，最隣接点の作る多面体（多角形）の幾何学的性質を通じて格子の構造が反映している。また，この近似の第零近似はMamada-Takano 近似⁴⁾であるともいえる。

第一近似で正方格子 Ising 模型の転移点は容易に解析的に求まり， $K_c \equiv kT_c / 4J$ の値は第1表のようにBethe 近似よりはるかに良く，第二近似でKikuchi 近似より良くなることは確実である。（計算中）

第一隣接点にのみ無限大斥力が働く剛体球格子模型の転移密度は $\rho_c / \rho_0 = 0.486$ (ρ_0 は最稠密密度) と余り良い値ではないが，この近似では不可入性は正しく考慮したが，この場合に第二隣接点というのは同一 sublattice 内の隣接点のことであり，Ising 模型での第一近似に比べて短距離秩序の扱いが不十分なためと思われる。

第1表 Ising の転移点

近 似	$K_c = kT_c / 4J$
分 子 場	1.0
Mamada-Takano	0.773
Bethe	0.721
present	0.661
Kikuchi	0.606
exact	0.567

EDF (effective distribution function) の説明

第2表 剛体球格子模型

第一近似の②で述べた条件確率でつないでゆく方法は、閉じた図形が生ずる際に破綻する。そして閉じた図形の存在、換言すれば複数の道筋を通じて影響が伝わるものが相転移の問題、特に二次元以上の問題の本質的な点であるとも言える。

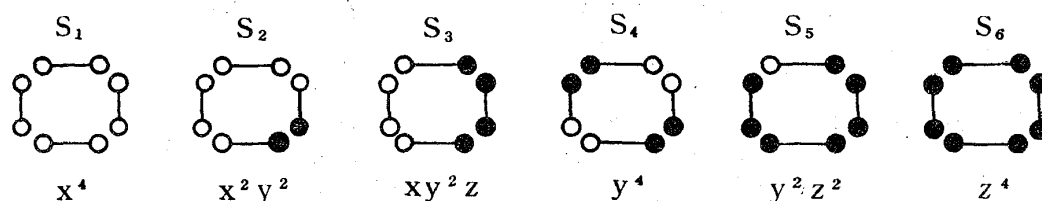
さて、第一近似④の2スピン状態の知識から4スピン状態の実現比を求める問題を考えることにする。これは同じ長さの棒の両端の状態にそれぞれ○及び×の2種類があり、従って3種の棒があって、それらの個数の比(a, b, c ; $a+2b+c=1$)が与えられたときに、同じ状態が接するように4本の棒を連ねて作った正方形の6種の状態の実現比を求める問題であるといつてよい。勿論こ

近 似	ρ_c/ρ_0
Présent 第0近似 (Mamada-Takano 近似) による我々の計算	0.4
present 第1近似	0.486
Bethe 近似 (Burley)	0.5
Percus-Yevic	0.56
Isa-Furukawa	0.66
Gaunt-Fisher	0.740

	EDF
○—○ a	x
○—● b	y
●—○ b	y
●—● c	z

第3図

れが一義的に決る筈はないが、変分的に次のように近似することができよう。正方形を崩して元の棒の分布になるという条件下で、全体としての組み合わせが最大になるように6種の4スピン状態($\{S_i\}$; $i=1, \dots, 6$)を求めると、面白いことにそれは、 a, b, c の代りに a, b, c から次の連立方程式から決まる x, y, z という量の積によって表わされ、丁度3種の棒が x, y, z の比で存在するかのように考えて単純に要素の積をとった形になる。その意味で x, y, z を4スピン状態を決める effective distribution function と呼ぶことにす。



第 4 図

$$\begin{cases} S_1 + 2S_2 + S_3 = a \\ S_2 + S_3 + S_4 + S_5 = b \\ S_3 + 2S_5 + S_6 = c \end{cases} \quad \begin{cases} S_1 = x^4, & S_4 = y^4 \\ S_2 = x^2 y^2, & S_5 = y^2 z^2 \\ S_3 = xy^2 z, & S_6 = z^4 \end{cases}$$

Ⅱ 隣接分布関数による液体の記述 (小川, 種村)

以下では半径 2σ の二次元 hard disk の場合について述べるが, 3次元でも, また相互作用に距離依存がある場合にも同様の扱いができる。

まず, 不規則配置に対する隣接点の定義は次のようになされる。

隣接点の定義

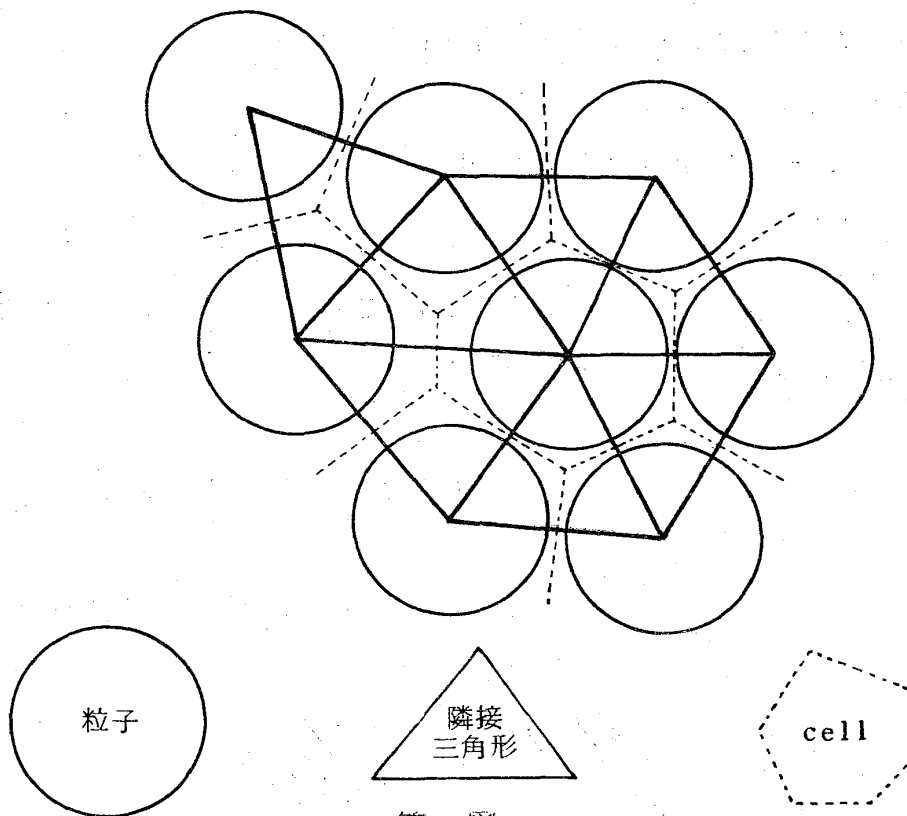
「粒子がいる三点 $A B C$ を通る円内に他の粒子がないとき, これら三点は互に隣接している。」

このように定義した隣接点を結ぶと同一円周上に4粒子以上あるような例外を除き, 与えられた配置に対して一義的に平面は三角形に分割される。このような三角形を隣接三角形と名付ける。

辺を共有する2つの隣接三角形の外心を結ぶと今度は平面は多角形に一義的に分割されるが, これは丁度規則系における Wigner-Seitz cell の一般化になっている。

この隣接三角形あるいは cell の分布で粒子の配置を特長づけることができるが, こゝでは三角形の分布による立場をとることにする。

容易にわかるように粒子数 N のとき $2N$ 個の隣接三角形ができる ($N \rightarrow \infty$)。このうち三辺が $(a, b, c) \sim (a+da, b+db, c+dc)$ の三角形の個数



第5図

を $2NP_3(a, b, c) da db dc$ とすると

$$\iiint P_3(a, b, c) da db dc = 1$$

である

$$f(a) \equiv \iint P_3(a, b, c) db dc$$

とすると

$$\int f(a) da = 1$$

である。 $f(a)$ は隣接三角形の辺の分布であり，隣接二体分布関数と呼ぶべきものである。また

$$Q_3(a; b, c) \equiv P_3(a, b, c) / f(a)$$

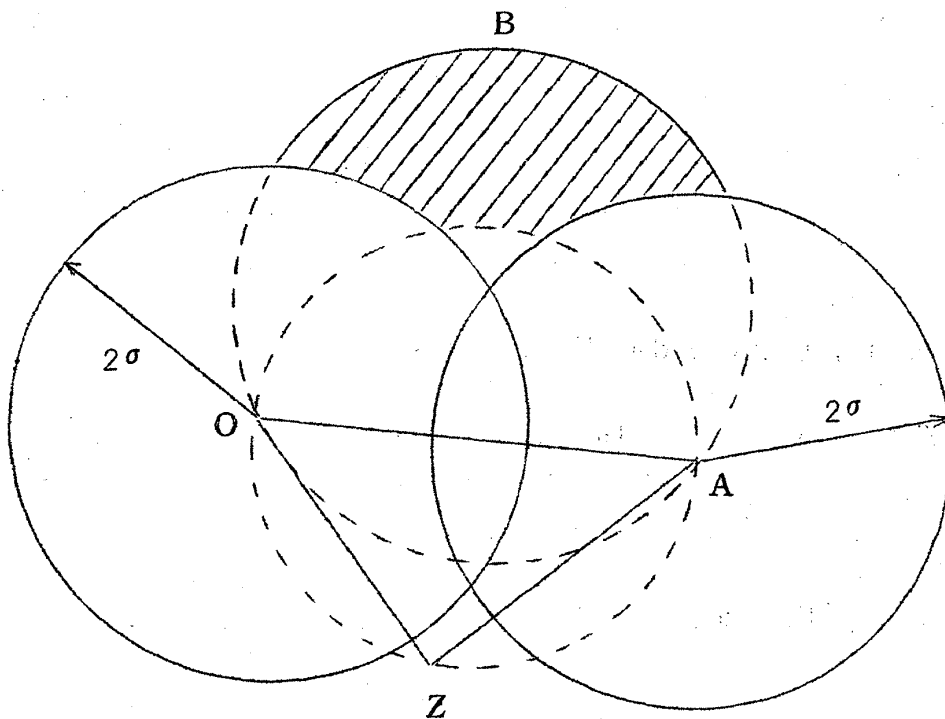
は一辺を a としたときに他の辺が b, c である条件確率密度になっており

$$\begin{aligned} f(b) &= \int \int Q_s(a; b, c) f(a) da \, dc \\ &= \int Q(a; b) f(a) da \\ Q(a; b) &\equiv \int Q_s(a; b, c) dc \end{aligned}$$

と書けば，これは Q を核とする f に対する積分方程式とみなせる。そして次に述べるように核 Q はgrand canonical 的に考えて空間の各点が独立に reservoir と接しているとみなして確率論的に導くことができる。

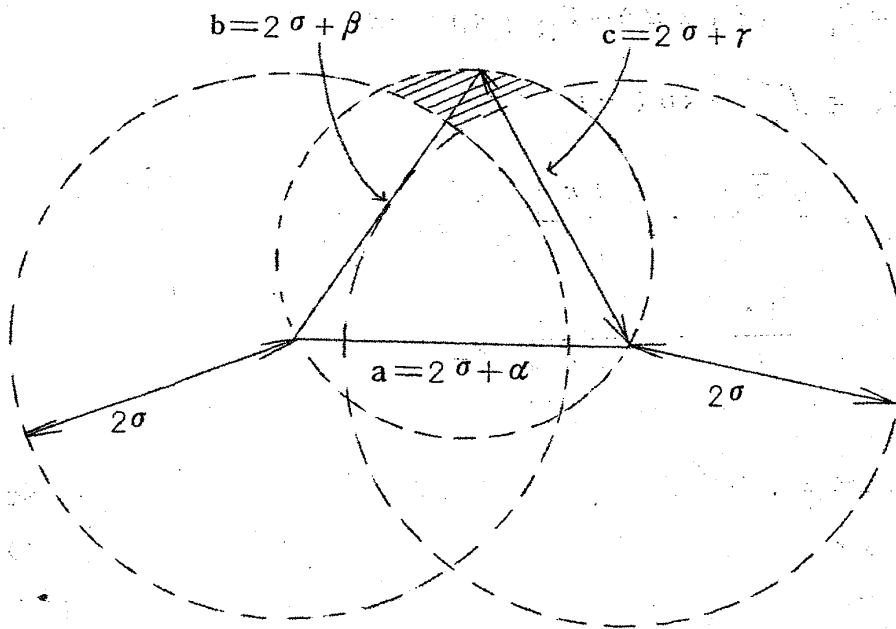
核の求め方

他の粒子に排除されていない部分の単位面積当り A 個の粒子がいる場合について考える。



第6図

$\triangle OAZ$ が隣接三角形であるとしたときにこの三角形と一辺 $\overline{OA}$ を共有する隣接三角形の第三の頂点が円弧 $\widehat{OBA}$ 上にある確率密度は，一様な確率で起る独立事象の間隔の分布と同様に $A e^{-AS}$ で表わせる。但し S は第6図の斜線部分（ O 及び A を中心とする半径 2σ の円の外， $\triangle OAZ$ の外接円の外， $\triangle OAB$ の外接円の中）の面積である。



第7図

高密度極限

$A \rightarrow \infty$ の極限を考える。これは隙間が出来そうになるとすぐに粒子が来ることと相当し、高密度極限になっている。

$$\alpha \equiv a - 2\sigma \quad \beta \equiv b - 2\sigma \quad r \equiv c - 2\sigma \quad \alpha, \beta, r \ll \sigma$$

とするとSは次のように近似できる。

$$S = (\beta + r)^2 / \sqrt{3}$$

$g(\alpha) = f(a) / a$ として、積分方程式は

$$g(\beta) = \int K(\alpha, \beta) g(\alpha) d\alpha$$

$$K(\alpha, \beta) = \frac{4\sigma\kappa^2}{2\sigma + \beta} \int_0^\infty \left\{ 1 + \frac{1}{6}(\alpha + \beta + r) \right\} \exp \left\{ -\kappa^2 (\beta + r)^2 \right\} dr$$

$$\kappa^2 \equiv A / \sqrt{3}$$

となり、これは解析的に解くことができる。解は

$$f(\alpha) = C_E \operatorname{erf}(\kappa \alpha) + C_G \exp(-\kappa^2 \alpha^2)$$

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$$

$$C_E = \frac{\sqrt{\pi} \kappa}{3} \cdot \frac{24 \kappa \sigma + \sqrt{\pi}}{8 \kappa \sigma + \sqrt{\pi}}$$

$$C_G = \frac{4 \kappa}{3} \cdot \frac{1}{8 \kappa \sigma + \sqrt{\pi}}$$

である。この場合，分布の巾は A と共に $\propto A^{-1/2}$ で変化し，不連続な変化（Alder 転移？）はない。 $S = (\beta + r)^2 / \sqrt{3}$ と近似したのはいわば三角形の面積で置き換えたようなもので，disk のマルミのために A の減少と共に急速に面積が増加することがとり入れられていないためと思われ，第二近似としてそれを考慮して計算中である。

この formulation で fugacity に関連した A と隣接三角形の平均面積から求めた一粒子当りの面積との関係から状態方程式を導くことができる。また隣接三体分布関数も求めることができる。

最後に研究会以後に判明した点も付加えたことをお断りしておきます。

Reference

- 1) D. Schiff; Phys. Rev. 186, 151 (1969)
- 2) D. M. Barley, Proc. Phys. Soc. 75, 262 (1959)
- 3) R. Kikuchi, Phys. Rev. 81, 988 (1951)
J. Chem. Phys. 19, 1230 (1951)
M. Kurata, R. Kikuchi & T. Watari; J. Chem. Phys. 21,
434 (1953)
- 4) H. Mamada & F. Takano, J. Phys. Soc. Japan 25, 675
(1968)