

Title	第1次相転移
Author(s)	都筑, 卓司
Citation	物性研究 (1965), 4(2): 114-128
Issue Date	1965-05-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/85738">http://hdl.handle.net/2433/85738</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

## 第 1 次 相 転 移

都 筑 卓 司 (横浜市大文理)

( 4 月 1 9 日 受 理 )

固体の融解や液体の蒸発など第 1 次相転移の例は、卑近な現象として、日常経験するところであるが、これを統計力学の立場から分子間の協力現象として一般的に取り扱ったものは意外に少ない。特に融解現象は、転移温度の両側で凝縮系であるから、第 2 次相転移の場合と同じように格子模型を用いて説明される可能性があるが、実際にはかなり現実と異つた機構を考え、第 2 次相転移の計算方法を踏襲して、第 1 次相転移を導き出す場合が多いようである。

融解に関する研究としては、古くは Lindemann の条件式、Helzfelder と Mayer の研究、あるいは Lennard-Jones と Devonshire の 2 元合金の秩序度による計算などがよく知られている。そのほか Frenkel の空孔理論<sup>1)</sup> Zdeněk Matyáš のハロゲン化銀の融解、Collins の Bernal 模型による 2 次元格子理論<sup>3)</sup>なども、それぞれ第 1 次相転移を与えている。

もともと融解現象は物質によつてその特徴がいろいろ異なるため、個々の場合々々で現象論的に観察されることが多く、一般論としてよりもむしろその動的な現象（結晶核の数や結晶成長速度）や準安定状態（過冷却、ガラス状物質あるいは液晶体など）の研究などに興味を向けられることが多いようである。

第 1 次相転移は転移温度でエネルギー（あるいはエントロピー）の「とび」を導かねばならないが、固相と液相とにそれぞれ異つた機構を仮定して、自由エネルギーを比較して相変化を論じても、転移を説明したことにはならない。両相にわたつて同じ模型、共通の形式、同一の示強変数（例えば分子が right である確率あるいは適当に定義された秩序度など）を定義し、温度の連続変化に対してパラメーターの「とび」を算出する必要がある。このためには最初に設定する模型にどのような仮定が必要であるかを考えてみることにする。

## I. 2元合金の第1次相転移

AとBとの2種類の原子から成る体系の秩序度を問題にし、どのような条件のときに第1次相転移になるかを調べてみる。純粋液体に当てはめるなら、Aを分子、Bを空孔のように考えればよい。たとえば融解現象では、温度上昇の際の融解機構、温度下降の場合の凝固現象を説明してはじめて固-液相間の転移の理論となるのであろうが、ここでは動的な現象は無視して平衡状態だけを問題にする。したがって常に自由エネルギー  $F = E - TS$  の最小値だけを考える。なお凝縮系においては圧力の果す役割は非常に小さいから、相転移に関する限り（状態方程式のようなものを問題にしないかぎり） $G$ の代りに $F$ を採用する。

2元合金について普通に定義されているように $\alpha$ 席と $\beta$ 席との比を  $r : 1-r$ 、A原子とB原子との個数の比を一般に  $r + \delta : 1 - r - \delta$  とし、 $\alpha$ 席がA原子によつて占められる確率を $p$ として秩序度を  $s = (p - r - \delta) / (1 - r)$  とする。完全無秩序では  $s = 0$  であるが

$$\text{完全秩序では } \begin{cases} s = 1 - \delta / (1 - r) & : \delta > 0 \\ s = 1 + \delta / r & : \delta < 0 \end{cases}$$

となる。

Bragg-Williams の近似に従つてエネルギー  $E(s)$  を

$$E = -E_0 s^2 = \frac{1}{2} r(r-1) N V_0 s^2 \quad (1)$$

とおくと  $V_0 s$  は整列エネルギー (ordering energy) である。自由エネルギーは  $s, r, \delta, T$  に依存するが、特に  $T$  をパラメーターとして含む  $s$  の関数とみなしたとき

$$\begin{aligned} F(s; T) = & -E_0 s^2 \\ & + NkT \{ r(r+\delta + [1-r]s) \log (r+\delta + [1-r]s) \\ & + r(1-r-\delta - [1-r]s) \log (1-r-\delta - [1-r]s) \end{aligned}$$

都筑卓司

$$\begin{aligned}
 & + (1-r)(r+\delta-rs) \log(r+\delta-rs) \\
 & + (1-r)(1-r-\delta-rs) \log(1-r-\delta+rs) \} \quad (2)
 \end{aligned}$$

となる。\$s=0\$ の付近でこれを展開してみると (定数項は省略して) \$s\$ の1次の項は消えて

$$\begin{aligned}
 F(S; T) = & -E_0 s^2 \\
 & + NkT \left\{ \frac{r(1-r)}{2(r+\delta)(1-r-\delta)} s^2 - \frac{r(1-r)(1-2r)(1-2[r+\delta])}{6(r+\delta)^2(1-r-\delta)^2} s^3 \right. \\
 & \left. + \frac{r(1-r)(1-3r+3r^2)(1-3[r+\delta]+3[r+\delta]^2)}{12(r+\delta)^3(1-r-\delta)^3} s^4 + \dots \right\} \quad (3)
 \end{aligned}$$

である。特に \$\delta=0\$ なら

$$F(s; T) = -E_0 s^2 + NkT \left\{ \frac{1}{2} s^2 - \frac{(2r-1)^2}{6r(1-r)} s^3 + \frac{(1-3r+3r^2)^2}{12r^2(1-r)^2} s^4 + \dots \right\} \quad (3)$$

のように簡単に書かれる。\$F(s; T)\$ を \$s\$ の関数として画いた場合、その最小値を与える \$s\$ が、その温度での秩序度であるが、温度を連続的に変えたとき \$s\$ について「とび」があれば第1次相転移である。

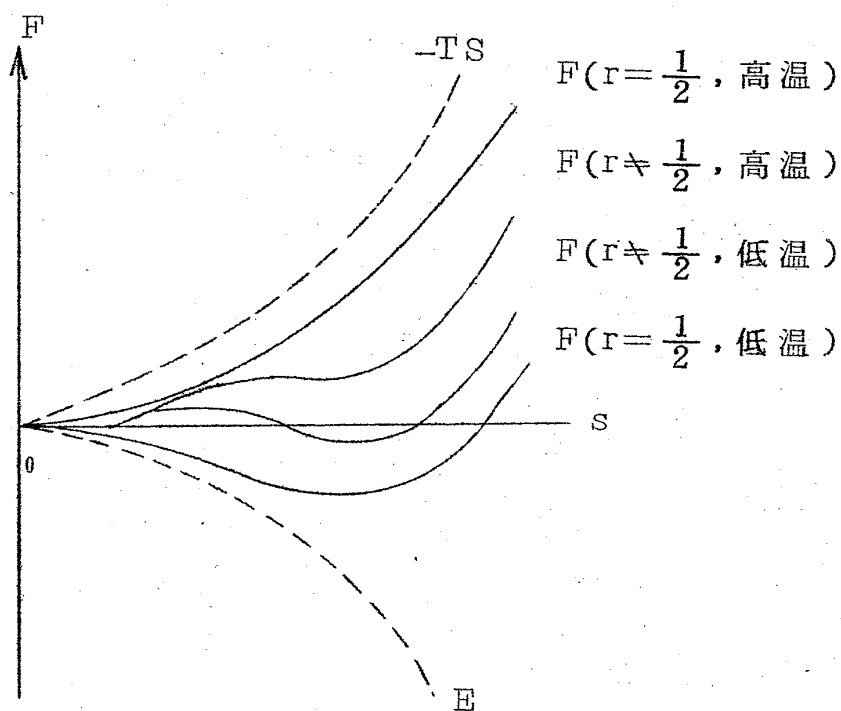
(3) のエントロピーの項で、\$s\$ の偶数巾は正、奇数巾は負であり、(3)においても \$\delta\$ がそれほど大きくなければ (たとえば \$r=1/4\$ で \$\delta \ge 1/4\$ のようなことがなければ) 同様である。結局自由エネルギーは

$$F(s; T) = (Ta - E_0) s^2 - Tbs^3 + Tcs^4 \dots \quad (4)$$

(ただし定数 \$E\_0, a, b, c, \dots\$ は正)

となり、しかも右辺で最初の偶数個の項を取り去つた残りに常に正である。もし \$r=1/2\$ なら \$s^3\$ の項は消えて、第1図に示すように \$aT - E\_0 > 0\$ なら原点が最も低く、\$aT - E\_0 < 0\$ なら原点以外に一つの最小点 (極小点) を持つ。したがつてこの場合は

$$T_c = \frac{E_0}{a} = \frac{V_0}{4k} (1 - 4\delta^2) \quad (5)$$



第 1 図

自由エネルギー  $F(s; T)$  と秩序度  $s$  との関係 (schematic)

を転移点とする第 2 次転移である。

ところが  $r \neq 1/2$  なら (3) (あるいは (3)') の右辺で  $s^3$  の項は存在し負である。このときは  $\alpha T - E_0$  が正でしかも適当に小さいとき (温度を適当に加減すればいくらでも小さくなる)、 $F(s; T)$  は  $s$  の増加とともに最初は増加するが、やがて  $s^3$  の項のために減少し原点より低い極小点を持つ。つまり温度上昇とともに  $s$  は「とび」を持ち、エネルギーが  $-E_0 s^2$  であることから明らかに第 1 次相転移である。したがって Bragg-Williams の近似 ( $E = -E_0 s^2$ ) を用いて第 1 次相転移を結論したいなら、 $\alpha$  席と  $\beta$  席との個数を違えてやりさえすればよい。

もし 1 対 1 合金で第 1 次相転移を得たいなら、エネルギーを Bragg-Williams の場合よりも高次に仮定すればよい (たとえば  $E \propto s^3$ )。

Zdeněk Matyáš の理論は<sup>2)</sup>  $Ag^+$  イオン  $N$  個に対し  $\alpha$  席  $N$  個,  $\beta$  席 (格子間隙)  $2N$  個を仮定し (ハロゲンイオンは動かないとする。また  $Ag^+$  が  $\alpha$  席にある場合と  $\beta$  席にある場合とでは区別して——前者は格子点, 後者は格子間隙だから——エントロピーを計算している) さらに整列エネルギーを秩序度の 2 乗 (つまり  $E \propto s^3$ ) に仮定して第 1 次相転移を得ている。Frenkel の場合は<sup>1)</sup> 分子数

都筑 卓司

$N$ 個と  $N'$  個の空孔との混合であるが、 $N'$  はいくらでも大きくなり得るので、2元合金の理論がそのまま当てはめにくい。しかし整列エネルギーを  $(N/N+N')^z$  としているから ( $z$  は最近接格子数)、2より大きい  $z$  でやはり第1次相転移が表われる。

Collins は格子型そのものを変化させているが (4個, 5個, 6個の最近接格子 [同時に最近接分子] を持つ分子数をそれぞれ  $N_4, N_5, N_6$  として全分子数は  $N = N_4 + N_5 + N_6$ ) 完全秩序で  $N_5 = N$  と考え、有限温度でのエネルギーを

$$E = -E_0(1+n_5)^{-1}(1+n_5-7n_5^2+8n_5^3)$$

$$\text{ただし } n_5 = N_5/N$$

のように仮定して第1次相転移を出している。

要は  $E(s)$  と  $S(s)$  とを示強変数  $s$  のどのような関数に仮定するかで転移の1次2次がきまってくる。ただそれが融解現象の説明として適当であるかどうかは別問題であろう。量的にも、例えば  $AB_2$  合金の転移のエントロピー変化は、 $A$  を分子、 $B$  を空孔と考えると  $0.4 \text{ Rcal/deg}\cdot\text{mol}$  であり、逆に  $A$  が空孔、 $B$  が分子ならこの値の  $1/3$  になりいずれも小さ過ぎる。

二元合金に Bethe 近似を適用した場合には、 $E(s)$  に相当するものは  $s$  の多項式になり、展開式から転移を判断するのは一般には困難になる。

## II. 分子性結晶の融解

固体と液体とでは巨視的には全く異質のものであるが、微視的にみた場合、何によつて両者を区別するか、案外莫然としている。最も普通には、液体では分子配列に短距離秩序はあるが、長距離秩序はないといわれている。とはいうものの実際には (dislocation のようなものがないかぎり) 短距離秩序が僅かずつ狂っているから長距離秩序がないわけである。そこで液体を不規則格子と考え固体の温度を上昇させると、格子がどのように不規則になるかを考えてみる。

完全な結晶 (固体) では、ある位置に一つの分子が存在すると、それに隣る分子の位置  $r_i$  は確定しているが、液体では分子の配列は不規則であるとして、

$r_i$  を中心として半径  $r/4$  ( $r$  は隣り合う分子の重心間距離) の球内に、分子の平衡点が一様の割り合いで存在するものと仮定する。整列が不規則になるため相互のポテンシャル・エネルギーは増す。不規則性のためエントロピーもまた増大する。温度を変化させたとき、規則格子と不規則格子とでどちらが自由エネルギーが低いか比べてみる。

## II. 1. Irregularity

2分子間相互作用は 12-6 型 Lennard-Jones ポテンシャル

$$\phi(r) = 4 \epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} = \epsilon \left\{ \left( \frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{a}{r} \right)^6 \right\} \quad (6)$$

(ただし  $a = \sqrt[6]{2} \sigma$ ,  $\sigma$  は分子直径)

を採用する。換元単位を

$$E^* = \frac{E}{N \epsilon}, \quad V^* = \frac{r^3}{\sqrt{2} \sigma^3}, \quad T^* = \frac{T k}{\epsilon} \quad (7)$$

のように定めると、面心立方格子では<sup>4)</sup>

$$E(r) = 24.26 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 1.191 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (8)$$

あるいは

$$E^*(V^*) = 6.065 \left[ \frac{1}{V^{*4}} - \frac{2.382}{V^{*2}} \right] \quad (8')$$

ただし量子効果は考慮しない ( $A^* = 0$ )。実際にはアルゴンにおいてさえも、零点エネルギーが L-J ポテンシャルの 1 割程度を占めているから、量子効果の無視は定量的に実験値とくい違ってくるであろう。

量子効果のないとき、 $0^\circ\text{K}$  での体積は  $ldE^*/dV^* = 0$  より定められ

$$V^* = 0.916 \quad (\text{これを } V_m^* \text{ と書くことにする}) \quad (9)$$

である。 $V_m^*$  は第2次以上の近接分子の引力のために 1 より小さくなっている。簡単のため固体における熱膨張を無視する。

irregular factor  $f$  を導入し、最近接分子は  $r-r/4$  から  $r+r/4$  の間に

都筑卓司

一様の割り合いで存在すると仮定するとエネルギーは

$$E(r) = \frac{6.065}{2r\Delta} N \epsilon \int_{r-r\Delta}^{r+r\Delta} \left\{ \left(\frac{a}{r}\right)^{12} - 2.382 \left(\frac{a}{r}\right)^6 \right\} dr \quad (10)$$

のように書かれる。ここで積分は  $dr$  についてなされるべきであり、 $4\pi r^2 dr$  あるいは  $dV$  についてなされてはならない。何故なら、半径  $r$  の球面の内側に厚さ  $r\Delta$  の球殻を考えた場合と、外側に同じ厚さの球殻をとつたときとは、その体積が違うからである。(10)を換え単位で書けば

$$E^*(V^*, \Delta) = 6.065 \left\{ \frac{1}{V^{*4}} [1 + 26\Delta^2 + 273\Delta^4 + 1764\Delta^6 + 8398\Delta^8 + \dots] - \frac{2.382}{V^{*2}} [1 + 7\Delta^2 + 25.2\Delta^4 + 66\Delta^6 + 143\Delta^8 + \dots] \right\} \quad (11)$$

$E^*$  は  $V^*$  と  $\Delta$  との2変数関数である。

$$V^* = V_m^*, \quad \Delta = 0 \quad \text{で} \quad E^K = -8.603 \quad (12)$$

であり最も低い。

関数  $E^*(V^*, \Delta)$  について、

$\left(\frac{\partial E^*}{\partial V^*}\right)_\Delta = 0$  は常に根を持つが(即ち  $\Delta$  を一定にして  $V^*$  の方向に  $E^*$  を辿つたとき、どこかに極小点がある。ただし  $\Delta = 0$  では  $V^* = V_m^*$ ) が極小点)

$\left(\frac{\partial E^*}{\partial \Delta}\right)_{V^*}$  は  $V^* < 1.254$  である限り常に正である。 $V^* = 1.254$  は

$E^* \sim V^*$  は曲線の変曲点であり、またよく知られた L-J & Devonshire の籠模型で、中心のポテンシャルが min. から max. になる体積であるが、現在の融解の理論ではこのような大きな体積は問題にならない。

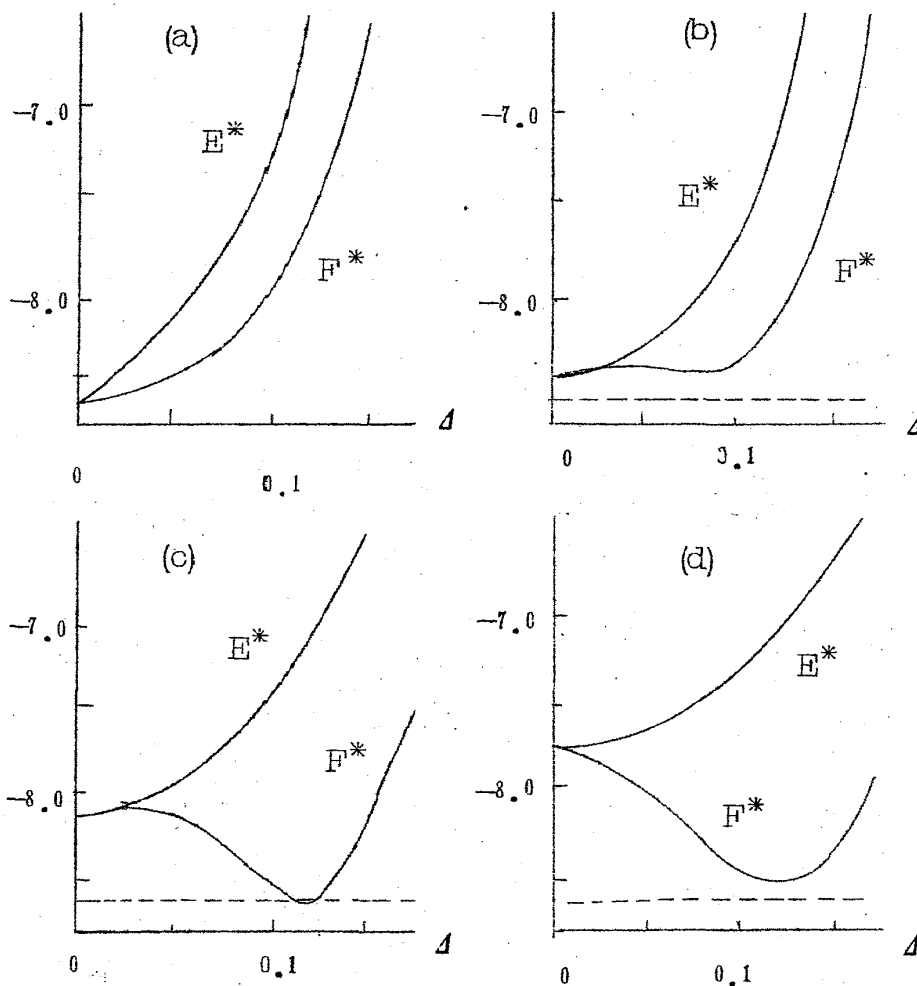
$V^*$  を一定にして  $E^* \sim \Delta$  の関係を図示したものが第2図である。したがって  $\Delta - V^*$  平面に  $E^*$  の等高線を描くと第3図のようになる。第3図の鎖線は、 $V^*$  方向 ( $\Delta$  一定) にみたときの極小点を連ねたものである。エネルギーは



$V^* = V_m^*$  ,  $\Delta = 0$  で最も低い。

II. 2. Entropy of Irregularity

分子が規則正しく配列している場合よりも、不規則に並んだ時の方が当然エントロピーは大きくなると思われるが、合金の理論のように格子型が定まっているわけではないから、分配の方法の数で表わすわけにはいかない。分子配列が不規則である目安として導入した量は、不規則性は因子  $\Delta$  だけである。



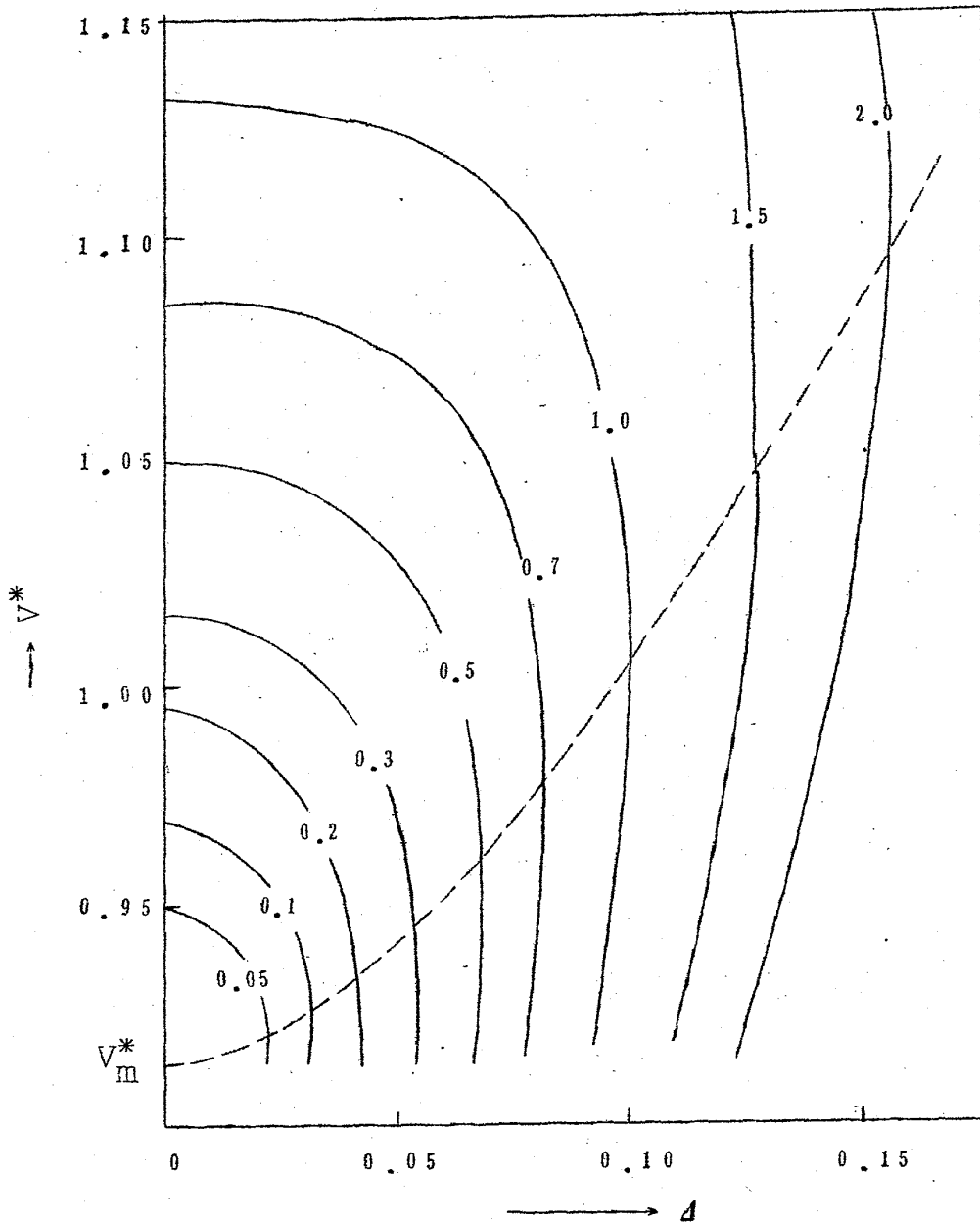
第 2 図

$\Delta$  の関数として画いた  $E^*$  及び  $F^*$  ただし  $T^* = 0.85$

(a)  $V^* = V_m^* = 0.916$  (b)  $V^* = 0.96$

(c)  $V^* = 1.05$  (d)  $V^* = 1.10$

点線は  $V^* = V_m^*$  ,  $\Delta = 0$  での  $E^*$  の値



第 3 図

$E^*(V^*, d)$  の等高線

図中の数字は  $E^* - E^*(V_m^*, 0)$  の値を示し、鎖線は  $(\partial E^* / \partial d)_V = 0$  の点を連ねたものである。

振動中心の位置が、点より  $4\pi(rd)^3/3$  に広がったわけである。エントロピーを  $k \log W$  で設定する場合、超越関数の argument が dimension を持つ筈はないから、 $4\pi(rd)^3/3$  を何と比較するかが問題である。そこで次のように仮定してみる。

不規則格子の自由体積は、規則格子のそれに  $4\pi(r\Delta)^3/3$  だけ新たに付加されるものとする (詳細は後述)。

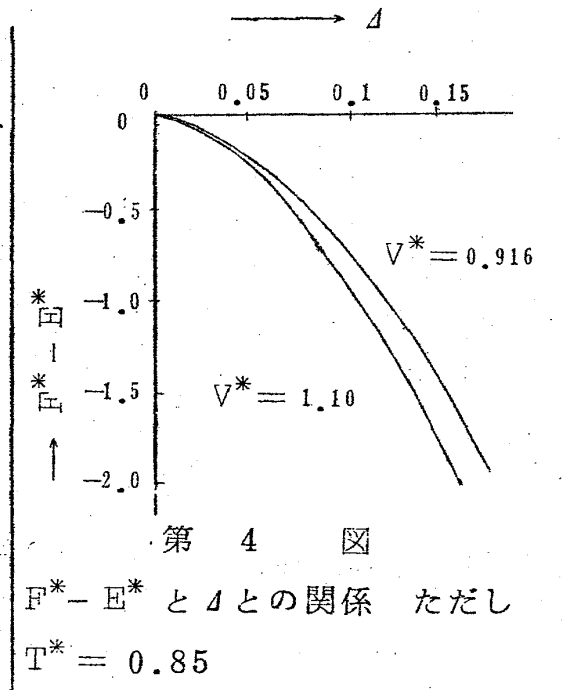
規則格子の場合、重心の動き得る範囲 (自由体積) は  $4\pi(r-\sigma)^3/3$  であるから、 $\Delta$  が零から  $\Delta$  になつたときの自由エネルギーの増加を ( $r_m^3 = \sqrt{2} \sigma^3 V_m^*$  として)

$$\begin{aligned}
 -T^* S^* &= -T^* \log \frac{(r_m - \sigma)^3 + (r\Delta)^3}{(r_m - \sigma)^3} \\
 &= -T^* \log \left\{ 1 + \frac{\sqrt{2} V^* \Delta^3}{(\sqrt{2} V_m^* V^3 - 1)^3} \right\} \quad (13)
 \end{aligned}$$

のようしておく。  $T^* = 0.85$  で  $V^* = 0.916 (= V_m^*)$  と  $V^* = 1.10$  の場合を第4図に示した。エントロピーは  $\Delta$  にははげしく依存するが、 $V^*$  にはそれほど強くは関係しない。

### II. 3. Free Energy

我々の目的は、温度が連続的に増大した場合、示強変数  $\Delta$  (同時に体積  $V^*$  も) の「とび」を導くことである。自由エネルギー



$$F^* = E^* - T^* \log \left\{ 1 + \frac{\sqrt{2} V^* \Delta^3}{(\sqrt{2} V_m^* V^3 - 1)^3} \right\} \quad (14)$$

は  $T^*$  をパラメーターとして含む  $\Delta$  と  $V^*$  との関数であり、 $T^* = 0$  で  $V^* = V_m^*$  ,  $\Delta = 0$  であるが、温度上昇とともに  $\Delta$  や  $V^*$  がだらだらと (例えば第3図の鎖線の方に) 大きくなつてしまつたのでは、第1次転移にならない。ところが  $V^*$  一定のとき、 $E^*$  と  $-T^* S^*$  とを  $\Delta$  で展開してみると

$$\begin{aligned}
 E^* &= a + b\Delta^2 + c\Delta^4 + \dots \\
 -T^* S^* &= -T^* (d\Delta^3 - e\Delta^6 + \dots) \quad (15)
 \end{aligned}$$

(a, b, c, d, e, ... は定数)

都筑卓司

であるから、 $F^*$  は  $\Delta$  の増加とともに一たんは増大するが、(温度が適当なとき) やがて減少して、原点より低い極小点を持ち、 $\Delta$  の「とび」が期待できる。第2図には  $T^* = 0.85$  での  $F^*$  を  $\Delta$  の関数として示してあるが、 $V^* = V_m^*$  では  $F^*$  は  $\Delta = 0$  で最小、 $V^* = 0.96$  および  $V^* = 1.10$  では  $F^*$  の最小値はいずれも  $F^*(V_m^*, 0)$  より高いところがその中間の  $V^* = 1.05$  で

$$F^*(V_m^*, 0) > F^*(1.05, 0.12) \quad (16)$$

のように、規則的な配列よりも自由エネルギーの低い部分が存在している。

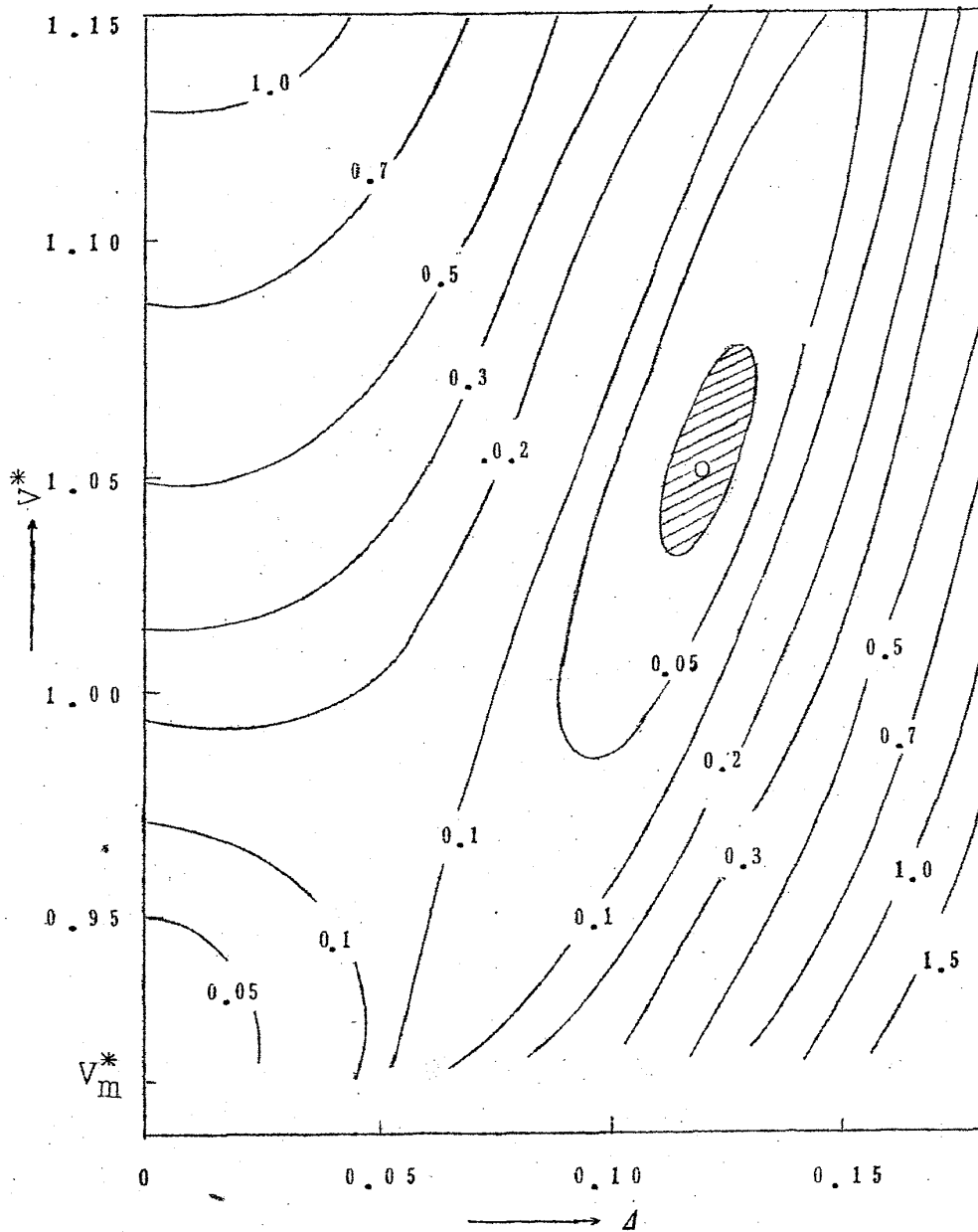
なおくわしく  $\Delta - V^*$  平面に  $T^* = 0.85$  で  $F^*$  の等高線を描いてみると第5図のようになる。斜線の部分は規則配列よりも自由エネルギーの低い領域である。この図から

$$(V^* = V_m^*, \Delta = 0) \rightarrow (V^* = 1.05, \Delta = 0.12)$$

のような「とび」があるとみてよいであろう。 $F^*(1.05, 0.12; T^*)$  が (12) と同じ値になる温度はほぼ  $T^* = 0.82$  である。

この結果をアルゴンと比べてみる。理論値の括弧の中は Ar の  $\epsilon, \sigma$  を用いて換算したものである。

	理論値	Ar 測定値
融解温度 $T_m^*$ {	0.82 (98°K)	0.7 (84°K)
体積変化 $\frac{\Delta V}{V}$ {	0.147 $(\frac{3.22}{22.0} \text{ c.c./mol})$	0.134 $(\frac{3.18}{24.50} \text{ c.c./mol})$
融解の エントロピー $S_m^*$ {	1.54 (3.08 cal/deg.mol)	1.68 (3.35 cal/deg.mol)
融解熱 $L_m^*$ {	1.27 (301 cal/mol)	1.18 (281 cal/mol)



第 5 図

$T^* = 0.85$  における  $F^*(V^*, \Delta)$  の等高線，斜線の部分は  $F^* - F^*(V_m^*, 0) < 0$  の領域

以上の結果は量子効果を全く無視したものである。次の目標は量子因子を考慮し、分子性結晶の融点の諸量を  $\Delta^*$  の関数として記述することにあるが、よほどうまくやらないと結果は定量的に悪くなってしまう。たとえば不規則性因子  $\Delta$  のために零点エネルギーの減少が考えられるが、この取り扱いをどのようにするか、注意深く考慮する必要がある。

都筑卓司

## II. 4. Discussion

前節の結果で理論値と、Ar の測定値との主な食い違いは、融解温度  $T_m^*$  (理論値は大き過ぎる) と、融解直前の固体体積 (理論値は小さ過ぎる) である。体積は零点エネルギーを考慮することにより補正されるが<sup>4)</sup>、温度の不一致は格子振動を考慮しなかつたためと思われる。固体および融解直後の液体では、分子は調和振動しているものとする

$$F = E + kT \sum_i \log (1 - e^{-h\nu_i/kT}) \quad (17)$$

であり、たとえ  $A = 0$  でも  $(\partial F/\partial V)_T = 0$  から決定される体積は、温度上昇とともにいくぶん増大する。(17)の振動部分は近似的に

$$kT \sum_i \log \frac{h\nu_i}{kT} = 3 T^* \log \frac{\theta^*}{T^*} \quad (18)$$

( $\theta^*$  は Einstein 特性温度)

と書かれるが、もし  $\nu \propto 1/V^{1/3}$  と仮定すれば、自由エネルギーには

$$-T^* \log \frac{V^*}{V_m^*} \quad (19)$$

が付加され、温度上昇とともに第5図の等高線は、体積の大きい部分が低くなり、前節の計算よりも低い温度で転移が起るであろう。我々の模型では  $A^* = 0$  すなわち  $\theta^* = 0$  であり、固体の熱膨張は考慮しなかつた。同様にエントロピーの項も (13) の代りに

$$-T^* \log \frac{(\Gamma_2 - \sigma)^3 + (\Gamma_2 A)^3}{(\Gamma_1 - \sigma)^3} \quad (20)$$

を用いなければならないであろう。ただし  $\Gamma_1$  は転移温度での固体の、 $\Gamma_2$  は転移温度での液体の、分子間距離である。しかし始めから (絶対零度から)、

(19)や(20)を用いたのでは、固体の熱膨張が大きくなり過ぎる。(19)や(20)は高温近似であり、低温では(17)のようにFの体積依存はもつと小さいからである。

不規則性を考慮したエントロピー増大 (13) は、振動中心の範囲が  $4\pi(r\Delta)^3/3$  だけ広くなったのだから、自由体積を比較して

$$-T^* \log \frac{(r+r\Delta-\sigma)^3}{(r-\sigma)^3} \quad (21)$$

のように考えられるが、これは正しくはない。何故なら、 $\Delta$ が導入されて不規則になったということは、まわりの分子が  $r\Delta$  だけ後退して中心分子の自由体積が広がったことを意味してはいないからである。配列が不規則になるということと、全体の密度とは関係がない。そこである分子の自由エネルギー

$-kT \log \sum \exp(-E_j/kT)$  を考える場合、その分子の振動中心が正しい格子点に対してどのような状態にあるか (center 座標の状態)、もうひとつは振動中心が定まったときその中心に対して分子はどのような状態にあるか (relative 座標の状態) と2つに分離して考え、後者に関しては振動中心が  $4\pi(r\Delta)^3/3$  のうちのどこにあつても同じ結果を与えるとして、自由エネルギーを

$$-T^* \log \frac{\sum_{i(\text{rel})} e^{-E_i/kT} + \sum_{j(\text{cent})} e^{-E_j/kT}}{\sum_{i(\text{rel})} e^{-E_i/kT}} \quad (22)$$

とおく。(rel) は振動中心に対して分子の取り得る状態を、(cent) は正しい格子点に対して振動中心が取り得る状態を考慮するものとする。ここで

$$\begin{aligned} \sum_{i(\text{rel})} e^{-E_i/kT} &\propto (r-\sigma)^3 \\ \sum_{j(\text{cent})} e^{-E_j/kT} &\propto (r\Delta)^3 \end{aligned} \quad (23)$$

とおいたものが (13) 式である。したがって (13) はエントロピーというよりも、自由エネルギーと呼んだ方がふさわしいかもしれない。

自由体積はもともと量的には不正確なものである。(Harasima et al)<sup>4)</sup> も表面エネルギーの計算で、零点エネルギーを  $3h^2/8m(r-\sigma)^2$  の代わりに、これの  $2/9$  を採用している。) (13) 式で、自由体積  $(r-\sigma)^3$  の代わりに、 $a(r-\sigma)^3$ 、 $(br-\sigma)^3$ 、 $(r-c\sigma)^3$  などを考えてみたが (bやcは0.99や1.01にしただ

都築卓司

けで、転移温度などはかなり変ってくる)、いずれの場合も、補正因子を入れた方が結果は悪くなるようである。量的にあまりあてにならない自由体積を、補正因子なしに使えるのは、話がうますぎてかえっておかしいような気がするが、どんなものであろうか。

#### References

- 1) J. Frenkel : "Kinetic Theory of Liquids" Oxford U.P. New York (1946)
- 2) Zdeněk Matyáš : Czechoslovak Journal of Physics 1 (1954) 14
- 3) R. Collins : Proc. Phys. Soc. 83 (1964) 553.
- 4) A. Harasima & Y. Shimura : J. Phys. Soc. Japan 11 (1956) 14.