

Title	結晶の融解について(液体は固体とどう違うか,基礎研究会報告)
Author(s)	黒沢, 達美
Citation	物性研究 (1970), 13(6): F42-F44
Issue Date	1970-03-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/87280">http://hdl.handle.net/2433/87280</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

- 159 (1967), 527.
- 4) N.Kawai and Y.Inokuti, Japanese J.Appl. Phys. 7 (1968) 989.
  - 5) Lennard-Jones and Devonshire, Proc. Roy. Soc. A 163 (1937), 53 ; A 165 (1938), 1.
  - 6) J.L.Lebowitz and O.Penrose, J.Math. Phys. 7 (1966), 98.
  - 7) H.Matsuda, Prog. Theor. Phys. 42 (1969), 140.
  - 8) F.Simon, Trans. Faraday Soc., 33 (1937), 65.  
S.E.Babb, JR., Rev. Mod. Phys. 35 (1963), 400.
  - 9) H.Matsuda, Prog. Theor. Phys. 42 (1969), 414.
  - 10) T.D.Lee and C.N.Yang, Phys. Rev. 87 (1952), 410.
  - 11) P.W.Bridgman, Phys. Rev. 72 (1947), 533.
  - 12) M.S.Anderson et al. J.Phys. Chem. Solids 30 (1969), 1587.
  - 13) R.Sternheimer, Phys. Rev. 78 (1950), 235.

## 結 晶 の 融 解 に つ い て

中大理工 黒 沢 達 美

結晶が高温で融けることは極めてありふれた現象であるが、それがどのような機構によるものかということは余りよく分っていない。しかし大雑把にいえば、温度の上昇とともに結晶の中に或る種の乱れが発生し、融点に達するとそれが急激に成長して、融解がおこる、と考えてよかろう。

すると次に問題となるのは

- (1) 乱れとは具体的にはどのようなものか？
- (2) それが温度の上昇と共に、単に連続的に成長するのではなく、融点で不連続的に成長するのは何故か？

などという点であろう。

しかし結晶にさまざまなタイプ（例えばイオン結晶とか金属とか分子性結晶とかのような）のものがあるのに応じて、この乱れというものの正体もいろいろであろう。又当然その融け方も違うであろう。

特にイオン結晶の場合には、Schottky欠陥とかFrenkel欠陥の様な格子欠陥の役割が重要と思われる。イオン結晶の格子欠陥は電荷をもっており、それらの間にはクーロン相互作用が働く。このためその配列は完全にはランダムでなく、反対符号の電荷はひき合う傾向をもつ。この影響をDebye-Huckel理論でとり入れてやると、温度が上がって格子欠陥の濃度が増すとともに、見掛け上その生成エネルギーが減少したような結果となる。このことは更に濃度の増加をもたらし、ある温度以上で結晶は不安定になって了う。この温度は実測された融点に極めて近い。この場合格子欠陥の濃度は $10^{-4}$ 程度（モル比で）に過ぎないが、それでもそれ以上の濃度の増加に対して結晶は不安定になるのである。融解熱などもこのような考えから計算したものと実測値とはかなりよく一致するし、このメカニズムはかなり信用してよいように思われる。

これに反して金属とか分子性結晶などにおいては、格子欠陥の間にそれ程強い相互作用も働かないし、またLindemannの関係がなりたつことなどから見て、格子振動が融解をひきおこす原因になっているように思われる。しかし融点においても、振巾は格子常数の10%以下程度に過ぎず、これがどのようにして融解につながるかはっきりしない。

格子振動が融解につながって行くことに対する一つのモデルとして、上のイオン結晶の場合との類推から、我々は次のようなものを考えている。温度の上昇とともに結晶内部には局所的に強く歪んだ場所が発生する。最初はこのような場所の数も少く、互いに独立に散らばっているが、融点に近づくような場所がふえると共に、その間に相互作用を生ずることが期待される。この相互作用は、簡単にいえば、強く歪んだ場所の近くには同じような歪みが生じ易いということであろう。このような相互作用の結果、ある温度に達すると、急にこういった場所が連がり合って成長し相転移がおこる。これが融解であろうというわけである（図1および図2）。

このような考え方の当否を試すため、適当な分子間力を仮定し、モンテ・カ

黒沢達美

ルロ法によって融点の近傍での分子配列を作り出し比較することを始めている。

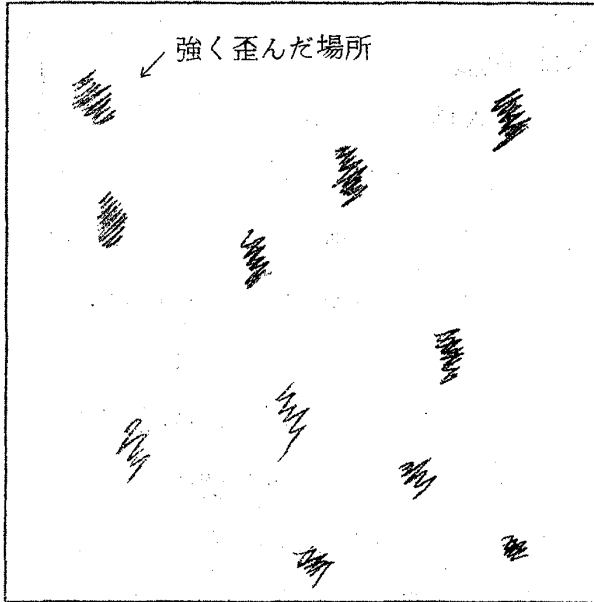


図1  $T < T_m$

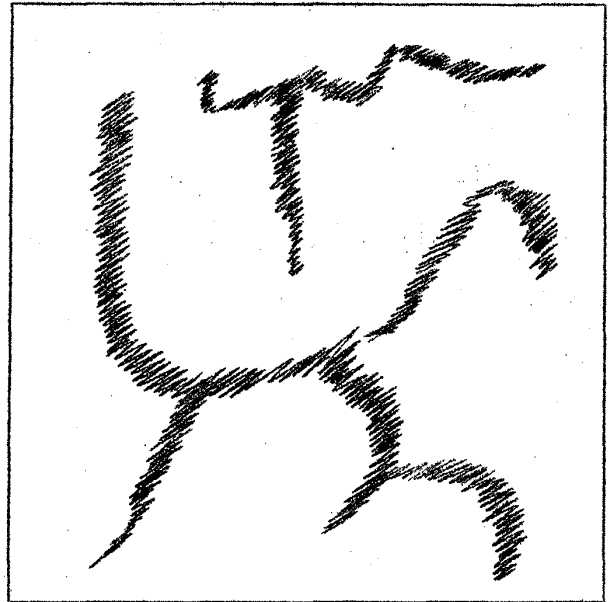


図2  $T > T_m$

## 結晶格子の安定性と融解現象

東大物性研 井田喜明

結晶格子が高温で不安定になることを定式化して融解現象との関連を議論する試みは、リンデマン以来種々行なわれているが、物理的に明確な意味づけを欠いていたり、融解の際の物質のふるまいを正しく説明できなかつたりして、残された問題を多く持っている。こゝでは、格子の非調和性のために固体が安定でいられる温度に上限があることを示し、その臨界の温度を近似的に定式化して実測の融点と比較する。

固体の格子振動は、原子間隔に見かけ上の「伸び」をもたらす。それは主として横波的な振動の効果によるもので、数学的には伸びの割合 $Q$ は次の様に計算される。