

融 解 の 理 論

基 研 松 田 博 嗣

融解は固体と流体の相転移である。「何故に多くの物質は低温において周期的結晶固体となるか」という基本的な問いに対する第一原理にもとづく答はほとんど与えられていない。このような問いかけは、ガラスのように低温でも周期的結晶にならない物質が存在することを思えば、結晶が出来るための原子間相互作用に対する条件は何かと云う問いかけにつながっているのである。

しかし、このような基礎的問題を一応さておいて、固相、液相従ってそれぞれの化学ポテンシャルの存在を仮定すれば、平衡状態における固相、液相の共存、すなわち融解は両相の化学ポテンシャルが等しくなるような温度 T 、圧力 P で起る。すると融解の理論の問題点は融点近傍における両相特に液相の化学ポテンシャルを求める困難に帰着される。この困難に対処して研究を進めるために、ほゞ二つの接近法が取られてきた。その一つは両相特に液相の化学ポテンシャルを求めることを断念して、融解の条件を一相特に取扱の簡単な固相のある種の物理量（これを融解指示量とかりに呼ぶ）に対する条件で表わし、それを求めることによって融解を求めようとする一相理論である。例えば、Lindemann, Born, 最近ではRoss, 井田の理論などがこれに属する。

この理論の弱点は融解指示量のえらび方およびそれに対する条件が直観的に仮定されていて、理論的に導びかれたものでないので、その適用限界が明らかでないことである。最近このような仮定の正当性を半経験的にたしかめる試みが、Ross and Alder, Singh and Sharma, Shapiro, およびHoover, Groy and Johnsonらによって行なわれた。それらの結果はLindeman およびRossの理論をかなり広い条件下で支持している。Lindemannの理論は特に簡単であるので、今後上のような支持の下で、融点降下現象等異常融解現象を理解する上に用いられることが望まれる。

もう一つの接近法は二相の存在を共に考慮する二相理論であるが、ここでは

数学的困難乃至は複雑化を避けるため簡単なモデルを用いることが必要となる。ここで注意することは、どのように簡単なハミルトニアンで規定されるモデルを取っても現在までのところ、融解現象を厳密に導き得るモデルはないことである。このことは一次元ながら厳密に解きうるモデルを有する凝縮現象よりも融解が第一原理的にはむづかしいことを指唆する。融解に対する簡単なモデルは格子モデルと連続空間モデルに大別される。格子モデルには格子定数が固定される固定格子モデルと、変化し得る変形格子モデルとがある。Lennard-Jones and Devonshire の格子セルモデルは変形格子モデルの代表的なものである。最近、吉田、岡本はこの理論にもとずいて融点降下現象を論じた。変形格子モデルはモデルと現実の物質とのつながりをより簡単に得ることが出来る利点をもつ。しかし完全な力学系であると云う意味では固定格子モデルに対する結果が知ればそれに比較的容易に変形効果を入れることが出来る。

固定格子モデルは格子点あたりの粒子数をたかだか一個に制限すると、外磁場の下にあって互に相互作用をもつ大きさ $\frac{1}{2}$ のスピン系と統計力学的に等価になる。特に古典粒子系の場合は、外磁場方向に量子化軸をもつイジングモデルと等価になる。因みに量子効果のため融解に際して系の示し得る古典系と質的に異なる振舞については松田、恒藤により論じられた。古典粒子系の場合、格子を単純立方格子とし、相互作用を最近接粒子間に働く斥力のみとすると、これはスピン系で反強磁性体に当り、ネール温度 T_N より低い温度では等温加圧により、気体-固体-流体(液体)の二つの相転移をもち、 T_N において融点極大をもつことが分子場近似により示される。たゞし相転移は実験とは異なり二次転移となり、三重点も現われない。第二近接相互作用を入れるか、変形格子模型を用いるかによって一次転移を得ることが出来るが、依然一次転移と二次転移の境界温度が有限に存在するし、三重点が現われないことが分子場近似の結果である。これは近似のせいか、モデルのせいか、また現実物質の融解とどのようにつながるのかは今後の検討を要する。

連続空間モデルに対して決定的な進歩をもたらしたのは計算機実験に負うところが大きい。計算機実験はたかだか1000個以下の粒子系について行なわれるので、果してそれで巨視的物質の振舞が窺われるかと云う疑問がないでも

ない。けれども種々のチェックを経た今日、注意深い実験結果は恐らくどの解析的近似による結果よりも信頼し得ると考えられている。計算機実験以前は、モデルなり近似の当否を判定するには、現実物質に対する実験との比較のみに頼らざるを得なかったので、粒子間相互作用のかなりよく判っている不活性気体のような物質およびその型の相互作用をもつモデルの研究がほとんどであった。しかし計算機実験は相互作用を従来の枷から解放して相互作用の型のどのような異同が物性のどのような面に有効な効果を及ぼすかをかなり自由に探り得るようにしたと云って過言ではない。

Alder and Wainwright の剛体球原子の結晶化に関する研究はその好例である。剛体球原子、特に二次元の剛体円原子の集団が厳密な意味で周期的結晶になるかどうかは疑問であるが、少くも近似的には高密度で結晶になるかは確認されたと云ってよく、融解現象を理解する上に剛体球モデルから出発して、摂動論的により現実的なモデルの振舞を調べようとする試みがBarker and Henderson およびChandler らによって種々行なわれるようになった。

剛体球的相互作用にKacポテンシャルによる引力を加えたモデルは固化された不活性気体の融解現象をかなりよく再現することがLonguet-Higgins and Widom によって確められている。しかしこのモデルによって金属の融解現象、液体金属の二体分布関数の圧力依存性を合わすには剛体球直径に温度又は圧力依存性を仮定せねばならない。そもそも剛体球モデルの状態方程式は解析的には近似的にしか求められないが「一つの温度の状態方程式が知れば任意の温度のそれが求められる」と云う性質をもっている。この性質は対ポテンシャルが $\phi(r) \propto r^{-n}$ ($n > 3$) なるsoft-coreモデルでも同様である。最近Hooverらはこのモデルについて計算機実験を行なった。これにKacポテンシャルを加えて実験値と比較検討してみると、金属非金属のちがいは第一近似としては n のちがいとして理解出来、アルカリ金属では $n \simeq 4.8$ がよいことが判った。温度、圧力に依存する剛体球モデルと温度、圧力によらないsoft-coreモデルと何れが液体金属に対して有効な対ポテンシャルであるか、またこのような有効対ポテンシャルの有効性の限界などは今後の検討を要する問題である。