

Ⅲ. 融解現象：レポート

「融解現象とその周辺」

京大基研 松田博嗣

融解現象は物質内分子の再配置現象の一つである。従って融解を理解するには、広く物質内分子の配置の問題を考察せねばならない。これに関して、われわれの有する知見はどのようなものであろうか。

1. 何故に物質の三相が存在するか？

この問を分子間相互作用にもとずいて明確に答えるのは容易ではない。特に固体の存在の証明はむづかしいようである。しかしこの問題はガラスのように低温でも周期的結晶にならぬ物質が存在することを思えば、決して単にアカデミックな問題ではない。しかし周期的結晶体の存在を厳密に示し得るモデルすらないのが現状である。このことは気体-液体間の一次相転移、および臨界点の存在が、二次元三次元の格子モデルにおいて確認されていること^{1), 2)}、一次元ではKacポテンシャルの存在下において連続空間モデルの凝縮も具体的に厳密に取扱われているのと対比される³⁾。

格子モデルにおいて異なる点を占める粒子間に斥力が働かなければ一定温度で密度を変えるとき相転移は一つしか起り得ないことが証明されている^{4), 5)}。

従って斥力の存在が固相を含む三相の存在のため必要であり、この事情は融解の厳密論をむづかしくしている原因の一つでもある。

2. 液体内において相転移は存在するか？

液体内において密度の不連続な変化が起るような一次相転移が絶対起らぬという理論的根拠はない。一次元でKacポテンシャルの存在下では、液相中で何度も相転移を起し得る対ポテンシャルをもつモデルを作ることが出来るし⁶⁾、高次元でも気-液二相間の相転移を起すモデルがあれば、適当な条件下ではそれにKacポテンシャルを加えることによって、液相間の相転移を得ることが出

来ると考えられる。実験的には溶融鉄⁷⁾、高压下のTe⁸⁾で液相中の相転移を示唆するような報告がある。ただし真の一次転移かどうかはなお検討の余地があるようである。

Kacポテンシャルを含むモデルの結果より想像すると、物質の三相の存在は、斥力と引力と云う到達距離が異なる二種のポテンシャルの存在に関連しているように思われる。液体内に相転移が起るためには到達距離が異なる三種のポテンシャルの存在が必要ではなからうか。

3. 何故に融解は一次相転移か？

格子モデルにおいて、分子場近似を用いると、融解はすべて二次相転移となるか一次相転移から二次相転移に移る臨界点が現われる。これは近似のせいよりはむしろモデルのせいであると考えられている⁹⁾。しかし、連続空間モデルでは常に一次転移となるかどうか判っていない。従って目下の所、現実物質の融解が常に一次転移であるかどうかは理論的には断言出来ない。

4. 金属液体と非金属単純液体とはどう違うか？

金属液体と非金属液体の顕著な相違として、実験的に(i)液体領域(T_c/T_t)の大小、(ii)凝固に際しての体積、エントロピー変化率の大小、(iii)融点の体積変化に伴う変化率のちがい、(iv)圧縮率の大小などが挙げられる。^{10), 11)}これらは電子状態のちがいが分子間有効ポテンシャルに質的な差異を及ぼし、それが上の相違を引起すものとして理解されるべきであろう。しかし、電子状態から出発して有効ポテンシャルを求める困難にかんがみて、どのような型の有効ポテンシャルが、これらの相違も含めて分子の配置を大体正しく与え得るかを問うことは意義があろう。ここで理論的取扱の比較的容易な有効対ポテンシャル $\phi(r)$ として分子間距離を r とするとき、 r^{-n} ($n > 3$)に比例する斥力とKacポテンシャルを合わせてもつモデルの性質を、現実物質の示す性質と比較してみると、このようなモデルでかなりよく現実物質の熱力学的諸性質を導き得て、しかも n のちがいが金属、非金属液体の差に本質的にきいていることが判る¹²⁾。

このモデルでは $n = -d \ln \phi(r) / d \ln r$ (一定)であるが、いまさらに

現実的な対ポテンシャル $\phi(r)$ に対して、ある適当な統計平均 $n \equiv \langle -d \ln \phi(r) / d \ln r \rangle$ を“分子の剛さ”と定義すると、上の結果は分子の剛さが金属、非金属液体の質的差異を表わしていると想像されるが、これについてはなお一層の検討が必要であろう。

5. どのようにして non-simpler liquid metal は特徴づけられるか？

固体で fcc 又は bcc のように対称性のよいアルカリ金属、貴金属などと異なり、Hg, Bi, Sn, Ga などでは、構造因子 $S(k)$ は shoulder をもつような非対称的ピークを有し、またこの種の金属と他の金属との混合液体の帯磁率、混合熱、体積変化等の濃度比依存性は極値をもち、各原子が分子のようなクラスターを作っているように思われる。¹³⁾ このような non-simpler liquid metal を記述し得るような適当な有効ポテンシャルはあるのかどうか。たとえば三体力のポテンシャルの導入は有効かどうかなど、今後の解析が期待される。

6. 高圧下で融解はどうなるか？

多くの物質は加圧によって融点が上昇するが、高圧下の Rb, Cs のように、固相が最充填構造をもつにもかかわらず融解温度が圧力と共に減少する領域をもつ物質がある。¹⁴⁾ このような現象も仮に有効対ポテンシャルの存在を仮定することが許されるとすると、どのような対ポテンシャル $\phi(r)$ を仮定する必要があるだろうか。まず、 $\phi(r) \propto r^{-n}$ ($n > 3$) なるときは融点は体積の減少、従って圧力の増加と共に減少することは起らぬことを厳密に示すことができる。¹⁵⁾ 一方 Lennard-Jones と Devonshire のセルモデルに分子場近似を導入すると、 $\phi(r) \propto e^{-r/r_0}$ (r_0 は定数) なるとき、融点極大を導くことが出来る。¹⁶⁾ このことはセルモデルの有効性と相俟ってなお検討の余地はあるにしても、前者のポテンシャルでは“分子の剛さ”が一定 n であるのに対し、後者では $-\frac{d \ln \phi}{d \ln r} = \frac{r}{r_0}$ であるから、圧縮と共に剛さが減少すると見られる。したがって、このような分子の剛さの softening が融点降下を起すことと関連していると想像される。softening の原因としては種々考えられるが、たとえば (i) 外殻電子の軌道遷移 (ii) 加圧による内殻電子のイオン化が考えられ、固体 Cs の相転移が外殻電子の $6s \rightarrow 5d$ 遷移であると

されているのに鑑みて¹⁷⁾、(i)の可能性が強い。もし(i)であれば遷移し得る d 軌道をもつ K ともない Na の振舞いに質的な差がある筈で、相応状態の原理からの外れが予想される。また(i)、(ii)のような特別な機構がなくても分子の有効対ポテンシャルは元来 softening を示すようなものであると云う考え方もあり得る。理論、実験を含めて今後大いに検討されるべき問題である。

さらに高圧になると原子核が有限の質量をもつための量子効果が問題になり、遂には零度でも量子液体になることも考えられるが、これについては三沢氏の講演があるので省略する。

参 考 文 献

- 1) G. Gallavotti, S. Miracle-Sole and D. W. Robinson, Phys. Letters 25A (1967), 493
- 2) J. Ginibre, A. Grossmann and D. Ruelle, Commun. Math. Phys. 3 (1966) 187
M. Kac, G. E. Uhlenbeck and P. C. Hemmer, J. Math. Phys. 3 (1963) 216
- 4) T. D. Lee and C. N. Yang, Rev. 87 (1952), 410
C. N. Yang and T. D. Lee, Phys. Phys. Rev. 87 (1952), 410
- 5) T. Asano, J. Phys. Soc. Japan 29 (1970), 350
- 6) P. C. Henner and G. Stell, P. R. Letters 24 (1970), 1284
- 7) 森田善一郎, 物性研究 13 (1970), 381
- 8) S. M. Stishov, Soviet Phys. JETP 25 (1967), 795
- 9) M. Plischke and D. Mattis, Preprint.
- 10) P. A. Egelstaff, "An Introduction to the Liquid State" (Academic Press, London, 1967), p. 1
- 11) E. A. Krant and G. C. Kennedy, Phys. Rev. 151 (1966), 668
- 12) Y. Hiwatari and H. Matsuda, to be submitted to Prog. Theor. Phys.
- 13) 竹内栄, 物性研究 15 (1970), 51
- 14) A. Jayaraman, R. C. Newton and J. M. McDonough, Phys. Rev. 159 (1967), 527

- E. P. Bandy, Phys. Rev. 115 (1959), 274
N. Kawai and Y. Inokuti, Japanese J. Appl. Phys. 7 (1968),
989.
- 15) H. Matsuda, Prog. Theor. Phys. 42 (1969), 140.
16) T. Yoshida and H. Okamoto, Prog. Theor. Phys. 45 (1971),
663.
17) R. Sternheimer, Phys. Rev. 78 (1950), 235.

Ⅲ - 1. 融解現象と有効対ポテンシャル

金沢大. 理 樋 渡 保 秋

次のような対ポテンシャルをもつ三次元の古典的系を考える。

$$U = \sum_{i < j} \sum \phi(r_{ij}) \quad (1)$$

$$\phi(r) = C/r^n - \alpha r^3 \exp(-\gamma r) \quad (2)$$

ここで r_{ij} は粒子 $i - j$ 間の距離であって、 $C, \alpha, \gamma, n (> 3)$ は正の定数である。系の熱力学的極限をとった後で $r \rightarrow 0$ にした場合の Helmholtz free energy は正確に求められている。この系がもつ一般的性質に関しては以下の文献を参照していただくことにして、ここでは、つい最近 Hoover 達によって行なわれた $\alpha = 0$ についての計算機実験に再び詳しく解析を行ったので、それを報告する。