

融解現象の理論

名古屋大学応用物理教室 中野藤生
矢野武

(6月23日受理)

§ 1. 序言

高圧下における融点降下現象の指摘¹⁾が人々の興味を唆ってか、近ごろ融解現象という古風な問題にだいぶ関心が集って興味ある考察が進められつつある。²⁾ 私どももその興味を分つものであるが、一方その一人は安達・服部に協力して行った磁性体 $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ の研究³⁾を通じて、Kramers-Opechowski に創まる逆温度展開の方法⁴⁾ (私どもの論点からすれば、逆温度展開に本意があるのではなく、対称破りの方法と言うのが実はふさわしい) をいろいろな相転移現象に適用してみたいと考え、固体水素の分子の量子的な方向の相転移、その他の分子結晶における同様なしかし古典的な方向の相転移、液晶における分子の方向及び位置の相転移(ネマチック及びスメクチック状態)、液体固体間相転移などを検討している。⁵⁾ ここで、そのうちの融解現象に関連して考察したことの一部を述べてみたい。

§ 2. 模型と定式化

Opechowski の論じたのは、すぐ隣合うスピン間にもみ交換相互作用を持つ強磁性体であり、その磁化率が発散する温度として転移点(Curie温度)を求めた。2次の相転移であればこそそれですむが、一般にはそういう議論ではかたずかない。磁場Hの方向を特定づけ、体系の対称性を破る役割が大切である。この操作によって体系は磁化を持ち、強磁性状態であるならば、Hを零にしてもこの磁化は零にならない。これ即ち自発磁化である。完全な並進対称性を破る結晶格子の対称性を持つポテンシャルが磁場に相当する。

ポテンシャル・エネルギー

$$\Phi = \sum_{(i,j)} \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (1)$$

を持つ質点系の、対称破りのポテンシャルを取入れたGibbsの自由エネルギーGは、状態和

$$\begin{aligned}
 Z &= \int d^3 r_1 \cdots \int d^3 r_N \exp \left[\int d^3 r \eta(\mathbf{r}) \left(\hat{\rho}(\mathbf{r}) - \frac{N}{V} \right) - \frac{1}{kT} \Phi \right] \\
 &= \int d^3 r_1 \cdots \int d^3 r_N \exp \left[\sum_{i=1}^N (\eta(\mathbf{r}_i) - \bar{\eta}) - \frac{1}{kT} \Phi \right] \quad (2)
 \end{aligned}$$

を用いて

$$G = -kT \ln Z \quad (3)$$

と表される。 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ は点 \mathbf{r} における質点密度 $\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ を V は体系の全体積。 $\eta(\mathbf{r})$ は対称破りのポテンシャルの $-kT$ 倍に当り、 $\bar{\eta} \equiv \int \eta(\mathbf{r}) d^3 r / V$ はその平均を表す。汎関数微分

$$\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta \eta(\mathbf{r})} \ln Z \quad (4)$$

から質点密度の平均密度からの偏差が得られる。ある格子構造を想定し、各格子点に小体積 v' 、残の部分に体積 v'' を割りふる

(1 図または 2 図。 v'' の振り方が違っている)。 $\eta(\mathbf{r}) - \bar{\eta}$ を v' 中では $\eta' \equiv p\eta$,

v'' 中では $-\eta'' \equiv -q\eta$ に等しく、

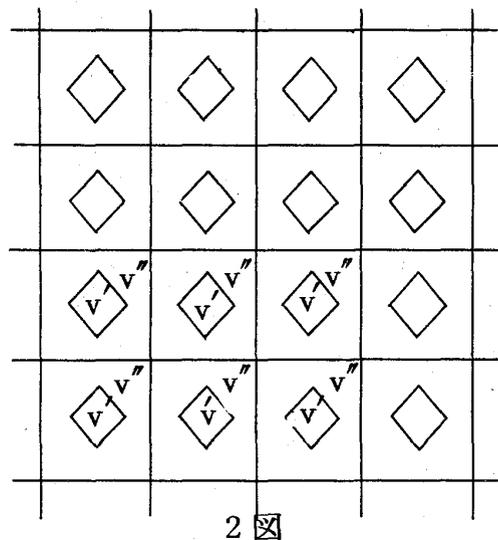
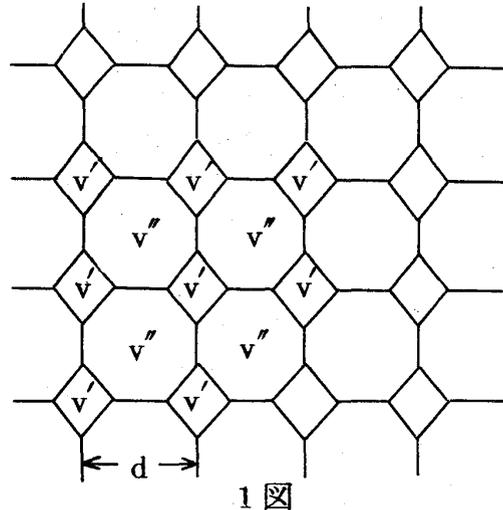
それぞれ一定に選ぶ ($p+q=1$, $v'+v''=v$, $v'=pv$, $v''=qv$)。この場合、(3) に相当する式は

$$\sigma = 2vpq(\rho' - \rho'') = \frac{2}{N} \frac{\partial}{\partial \eta} \ln Z \quad (5)$$

となる。 ρ' は領域 v' における、 ρ'' は領域 v'' における質点密度である。 $\sigma=0$ は液相、 $\sigma \neq 0$ は固相に対応するものと考ええる。

(2) 式の多重積分における Φ の指数関数の扱いが問題で、ここでは

$$f_{ij} \equiv \exp\left(-\frac{1}{kT} \phi_{ij}\right) - 1 \quad (6)$$



を用いて, Cluster 展開

$$\exp\left(-\frac{1}{kT}\Phi\right) = \prod_{(ij)} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{(ij)} f_{ij} + \sum_{(ij)} \sum_{(kl)} f_{ij} f_{kl} + \dots \quad (7)$$

を使う。以下格子は f. c. c. に取り, 分割を 1 図に従って行なう。(7) は f_{ij} の 1 次で止めて (2) 式に従って計算して。

$$\begin{aligned} \ln Z = N & \left[\ln V + \ln (pe^{\eta q} + qe^{-\eta p}) \right] \\ & + \\ & + \frac{N}{2} \left[\left(p + \frac{\tau}{2}\right)^2 (z_2 f_2 + f_0) + \left(q - \frac{\tau}{2}\right)^2 (z_2 f_2' + f_0') \right. \\ & \left. + 2\left(p + \frac{\tau}{2}\right)\left(q - \frac{\tau}{2}\right) z_1 f_1 \right] \end{aligned} \quad (8)$$

が得られる。ただし

$$\tau = \frac{pq(e^{\eta q} - e^{-\eta p})}{pe^{\eta q} + qe^{-\eta p}} \quad (9)$$

であり, z_2 は v' 点から見たすぐ隣の v' 点の個数, z_1 は v'' 点の個数を表す (f. c. c. では $z_2 = 12$, $z_1 = 6$)。 $f_0, f_0', f_1, f_2, f_2'$ はすべて積分 $\int d^3 r_i \int d^3 r_j f_{ij}$ を表し f_0 では r_i, r_j とともに同じ v' の中, f_0' ではともに同じ v'' の中の積分, f_2 では r_i, r_j が隣合う二つの v' の中の積分, f_2' では同じく v'' の中, f_1 では r_i は v', r_j はその隣の v'' の中の積分を行なったものである。

(8) を (5) に代入して

$$\sigma = \tau + 2\left(p + \frac{\tau}{2}\right)\left(q - \frac{\tau}{2}\right)(a\tau + b), \quad (10)$$

$$a = f_0 + f_0' - z_1 f_1 + z_2 (f_2 + f_2'), \quad (11)$$

$$b = [p(f_0 + z_2 f_2) + q z_1 f_1] - [q(f_0' + z_2 f_2') + p z_1 f_1]$$

が得られる。(11) 式で $f_0, f_0', f_1, f_2, f_2'$ 等はみな $\int d^3 r_i \int d^3 r_j f_{ij}$ の形の 2 重の体積積分を表し, 二つの体積積分の領域が f_0 では二つながら同じ v' の中,

f_0' では同じ v'' の中, f_1 では v' とそれに最近接の v'' , f_2 では v' とそれに最近接の v' , f_2' では v'' とそれに最近接の v'' である場合に該当している。(11) 式の b は零である。この式の右辺の大括弧は二つとも $\int d^3 r_j f_{ij}$ を表し, 一方は r_i が v' 内にある場合, 他方は v'' 内にある場合になっており, 両者互いに等しいからである。 $b=0$ として (10) を右辺第 1 項を 0 次, 第 2 項は 1 次と考えて η に関して解いて

$$\eta = \varphi(\sigma) - a\sigma, \quad \varphi(\sigma) \equiv \ell n \frac{p(2p+\tau)}{q(2q-\tau)} \quad (12)$$

(12) から Helmholtz の自由エネルギー $F(\sigma)$ を

$$\frac{F(\sigma) - F(0)}{kT} = \int_0^\sigma \eta d\sigma$$

によって求めることができる。 $s \equiv 1 - 2p$ も熱力学変数と考えて

$$\begin{aligned} \frac{F(\sigma, s)}{kT} = & (1+\sigma-s) \ell n(1+\sigma-s) + (1-\sigma+s) \ell n(1-\sigma+s) \\ & - (1-s) \ell n(1-s) - (1+s) \ell n(1+s) + \sigma \ell n \frac{1+s}{1-s} - \frac{1}{2} a(s, T) \sigma^2 \end{aligned} \quad (13)$$

が得られる。 $a(s, T)$ は (11) に与えた a (s 及び T の関数) である。 $\sigma=0$ の均一状態 (液相) においては s は存在意義を失う。このことが形式の上では, (13) が $\sigma=0$ では s に依存しない定数 (零) であることに現れている。

(13) を σ について極小にする条件は

$$\frac{\partial F}{\partial \sigma} = 2 \operatorname{th}^{-1}(\sigma-s) + 2 \operatorname{th}^{-1}s - a(s, T) \sigma = 0 \quad (14)$$

で, $\sigma=0$ は常にこれを満す。 $a(s, T)$ がある程度大きいと, $\sigma \neq 0$ の解が存在するが, それが $\sigma=0$ よりも安定になる ($F(\sigma, s) < F(0, s)$) のは $\sigma > 2s$ の場合である。従って (14) で $\sigma=2s$ とおいた式

$$2 \cdot \frac{\operatorname{th}^{-1}s}{s} = a(s, T) \quad (15)$$

が, 安定な $\sigma \neq 0$ の状態の出現するための臨界的条件である。

(13) を s について極小にする条件は,

$$\frac{\partial F}{\partial s} = -2 \operatorname{th}^{-1}(\sigma - s) - 2 \operatorname{th}^{-1} s + \frac{2\sigma}{1-s^2} - \frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial}{\partial s} a(s, T) = 0 \quad (16)$$

である。ここでも $\sigma = 2s$ とすると、

$$2 \frac{d}{ds} \frac{\operatorname{th}^{-1} s}{s} = \frac{\partial}{\partial s} a(s, T) \quad (17)$$

が得られる。

§ 3. レナード・ジョーンズ・ポテンシャルの場合の計算 分子間力をレナード・ジョーンズ型

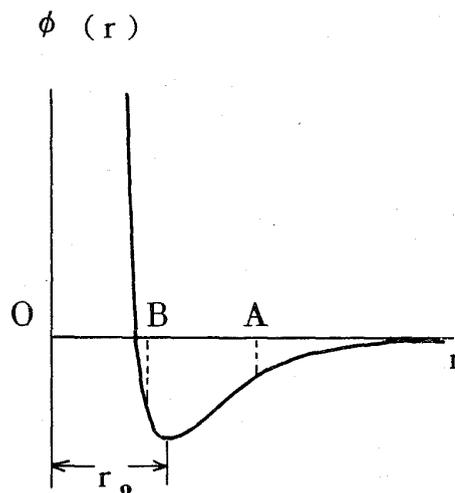
$$\phi(r) = \phi_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (18)$$

にとって (11) 式の $a(s, T)$ を算出し、

§ 2 の考察を具体化してみる。最近接 $v' - v'$ 間距離 d において分子間力が引力である場合と斥力である場合、即ち (1) $\left[\frac{d\phi}{dr} \right]_{r=d} > 0$ (3 図で $d = \overline{OA} \equiv d_1 < r_0$) の場合、(2) $\left[\frac{d\phi}{dr} \right]_{r=d} < 0$ ($d = \overline{OB} \equiv d_2 > r_0$) の場合で、状況が違っている。 d の変化 (増加) は分子容 v の変化 (増加) 又は密度 ρ の変化 (減少) に対応する。

4 A 図, 4 B 図は (1) の場合に該当し、
5 A 図, 5 B 図は (2) の場合に該当する。

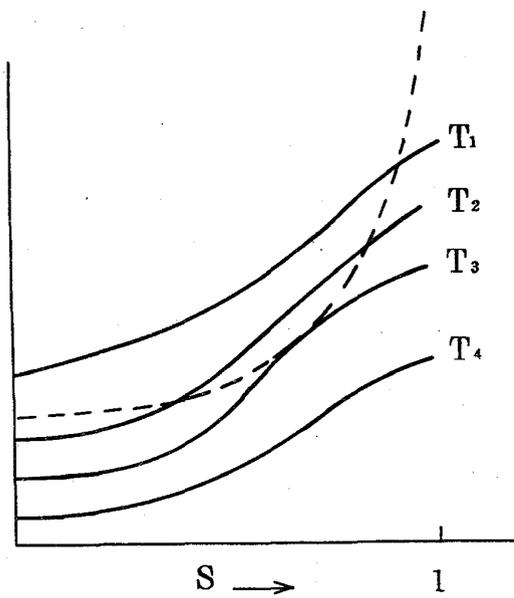
A 図において破線は $\operatorname{th}^{-1} s/s$ を表し、実線は温度 $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ における $a(s, T)$ を表しており、破線に接する実線に該当する温度 (T_3 と T_3') が融点を表わすと考えられる。B 図は各温度における自由エネルギーと (5) の秩序パラメータ σ との関係を表す。



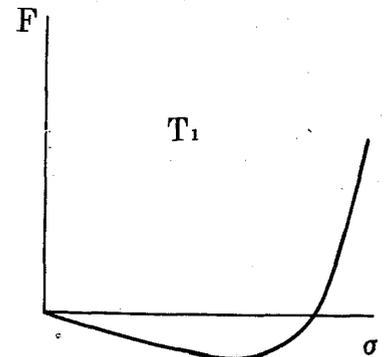
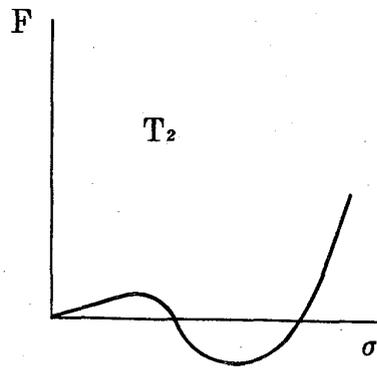
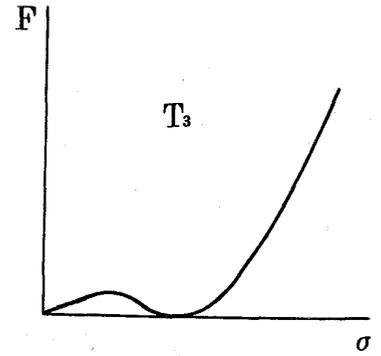
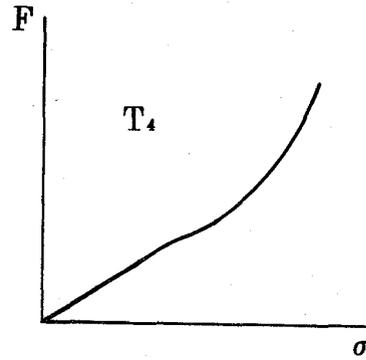
3 図

中野藤生・矢野武

(1) $d = d_I < r_0$ の場合

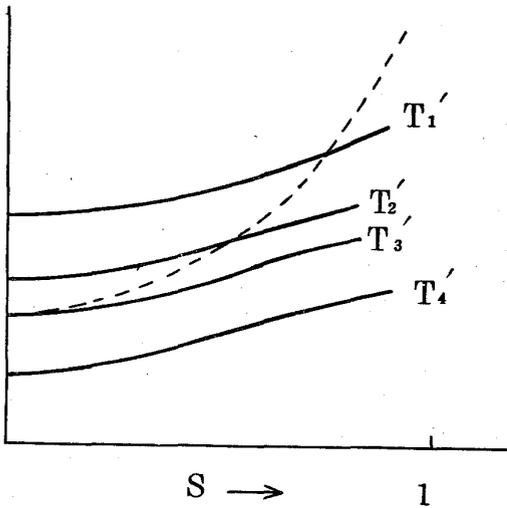


4 A 図

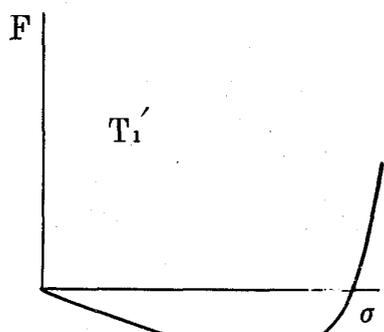
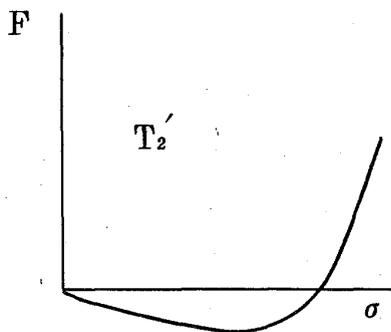
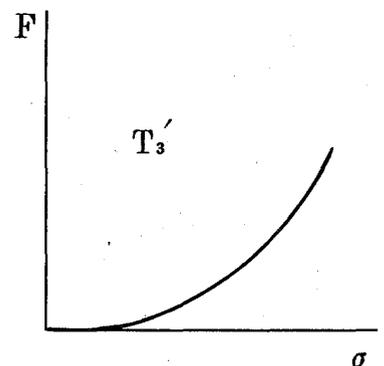
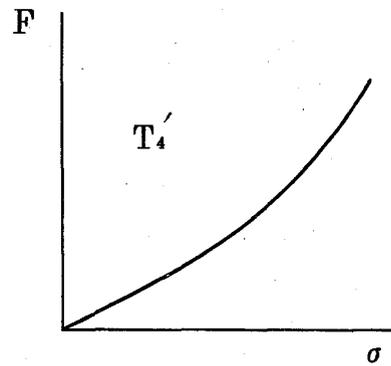


4 B 図

(2) $d = d_{II} > r_0$ の場合



5 A 図



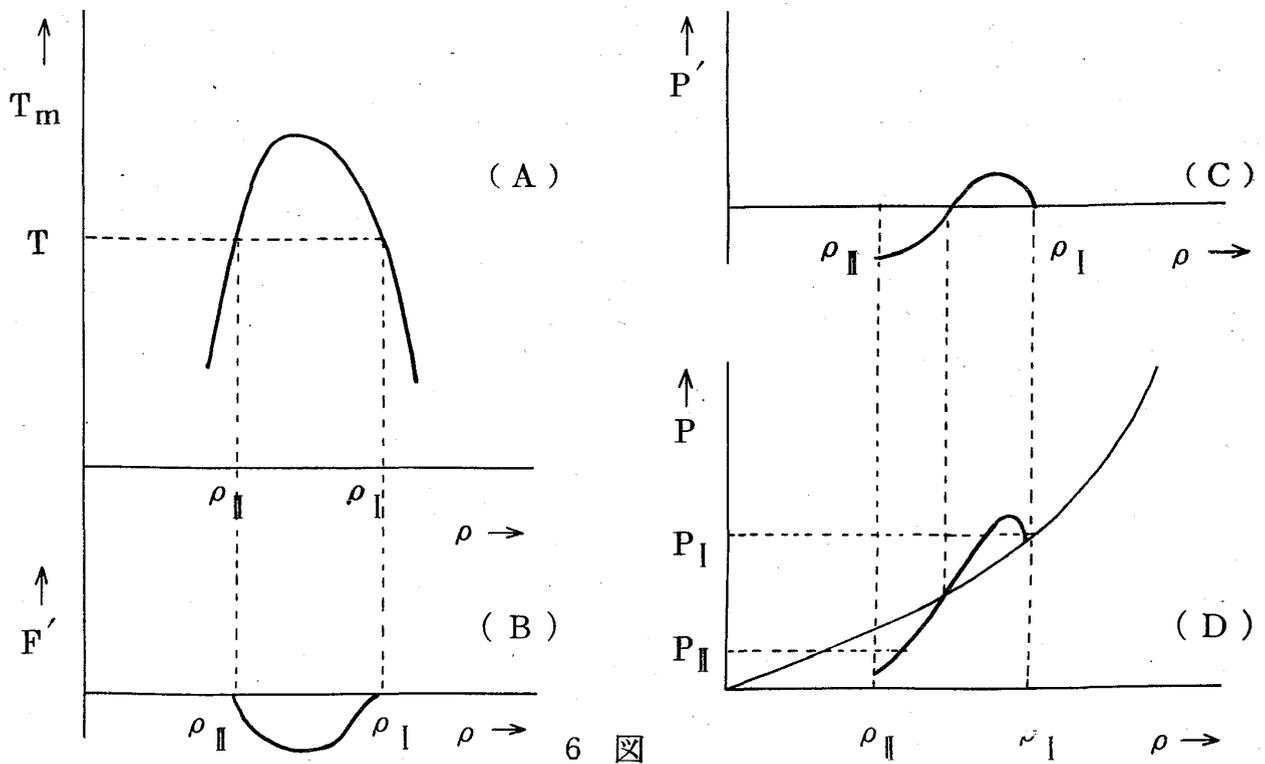
5 B 図

4 A, B 図と, 5 A, B 図との間には注目すべき相違点が存在する。前者においては σ は融点において零から突然有限の値に成長するのに対して, 後者においては連続的に成長していく (その成長は急速であるが) ということである。密度 $\rho (\propto d^{-3})$ を定めて 4 A 図 (又は 5 A 図) における T_3 (又は T_3') を求め, それを融点 T_m とすると,

r_0/d	0.848	0.919	1.000	1.061	1.131
kT_m/ϕ_0	1.460	1.818	1.923	1.859	1.672

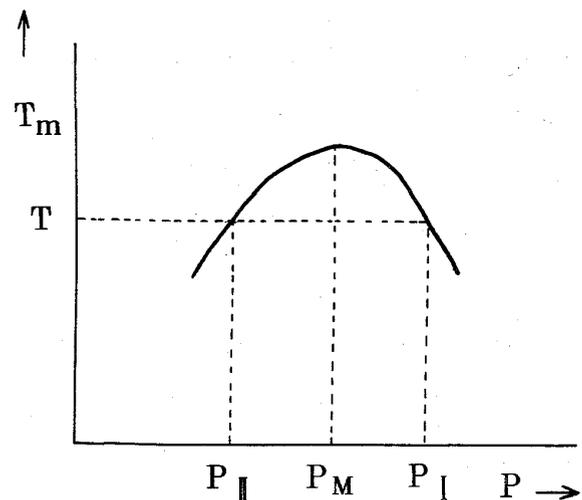
1 表

のような値が得られる。これに基づいて $T_m - \rho$ 曲線を描くと 6 図 A のようになる。6 図 (A) は温度 T において $\rho_{II} < \rho < \rho_I$ では固相, $\rho < \rho_{II}$ 及び $\rho > \rho_I$ では液相が現れることを示しており, 自由エネルギーは液相を基準として 6 図 (B) のようになり, それに基づく圧力 $P' \propto \rho^2 \partial F' / \partial \rho$ (6 図 (C)) と液相の圧力とを加えて圧力 P は



6 図

密度 ρ に対して 6 図 (D) のような関係を持つことが判る。 T の値をいろいろに選んで P_I, P_{II} を算出し T_m 対 P の関係が得られる (7 図)。



7 図

§ 4. 結 語

本稿に述べた考察の結論を要約すると次のようになる。圧力の増加につれてはじめ融点 T_m は増加するが、やがて圧力 P_M において最大値に達し、 P_M を越えると減少する (7 図)。 P_M を境にして低圧側と高圧側とでは融解現象の相転移としての性格に差違がある。低圧側の融解においては秩序パラメータは有限の値から突然零になるが (第 1 種の転移)、高圧側では連続的に (極めて急激にはあるが) 零になる (第 2 種の相転移)。4 B 図と 5 B 図との比較、6 B, C 図等にもこの事が反映している。パラメータ s の融解点における値 s_m から $[(1-s_m)/2]^{1/3} d$ の値を求めそれを融解時の振動の振幅と考えると、Lindemann の値に比し過大になる (計算した点の間隔が荒くて s_m を精密に評価できていないが、1 表の中では最大の s_m の場合 ($r_0/d = 1.000$ の場合) で大体 $s_m = 0.95$ くらい)。この評価を精密にする目的にそうためには、 $\eta(\mathbf{r})$ を

$$\eta(\mathbf{r}) = -\lambda \sum_n (\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)^2 / d^2$$

のように選ぶ (\mathbf{R}_n は格子点) のがよい。 λ を変分パラメータとして熱力学的に定めることにすれば、もっと妥当な値が得られるだろう。

参 考 文 献

- 1) 川井直人, 物理学会誌, 24 卷 6 号 (1969) 388.
- 2) H.Matsuda, Prog. Theor. Phys. 42 (1969) 140.
物性研究 13 (1970) F-32, 15(1970) 21.
樋渡保秋, 物性研究 15 (1970) 11.
Y.Hiwatari & H.Matsuda, Prog. Theor. Phys. 47 (1972) 741.
Y.Kuramoto, Prog. Theor. Phys. 45 (1971) 1724.
T.Yoshida & H.Okamoto, Prog. Theor. Phys. 45 (1971) 663.
Y.Kuramoto & H.Furukawa, Prog. Theor. Phys. 47 (1972)
1069.
H.Mori, H.Okamoto & S.Isa, Prog. Theor. Phys. 47 (1972)
1087.
- 3) M.Hattori, K.Adachi & H.Nakano, Journ. Phys. Soc. Japan,
26 (1969) 642. 続報準備中

- 4) W.Opechowski, *Physica*, 4 (1937) 181.
- 5) 本間, 中野, 物性研究 17-2 (1971) C36 (基研研究会報告)
中野, 「強い相互作用をもつ体系の統計力学的研究」班の研究会 (1972年1月
27, 28日 於東北大応物教室)