

融解理論の概観

九大理 蔵本由紀

(10月17日受理)

§ 1. 転移の次数

粒子分布の対称性の相違から液体と固体とは明確に区別される。対称性の異なる相の間の転移の一般的な性格は Landau によって調べられている (ランダウ・リフシッツ「統計物理学」小林他訳 岩波 参照) がそれによると液体固体転移は $p-T$ 平面上の孤立点を除いて一般に 1 次相転移となる。密度分布函数 $\rho(\mathbf{r})$ を一様な部分 ρ_0 とそうでない部分 $\delta\rho(\mathbf{r})$ に分けて, $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \delta\rho(\mathbf{r})$, $\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \rho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$ と書く。仮に 2 次相転移が起るとして熱力学ポテンシャル $\varphi(p, T)$ を $\delta\rho(\mathbf{r})$ で展開すると

$$\varphi(p, T) = \varphi_0 + A(p, T) \sum |\rho_{\mathbf{G}}|^2 + B(p, T) \sum \rho_{\mathbf{G}_1} \rho_{\mathbf{G}_2} \rho_{\mathbf{G}_3} + \dots$$

の形が期待される。但し液体側から出発して最初に不安定になるモード $\rho_{\mathbf{G}_1}$, $\rho_{\mathbf{G}_2}$, \dots ($|\mathbf{G}_1| = |\mathbf{G}_2| = \dots$) だけを考慮している。一般に $\rho_{\mathbf{G}}$ に関する 3 次の項が現われるので 2 次相転移が起るとすれば, $A(p, T) = B(p, T) = 0$ が同時にみたされねばならず $p-T$ 平面上で Curie line はあらわれないことが分かる。

Kirkwood-Monroe (J.Chem. 9 (1941), 514) 及び Brout (Physica 29 (1963), 1041) は $\rho(\mathbf{r})$ に関する self-consistent な方程式として

$$\lambda \rho(\mathbf{r}) = \exp \left[-\beta \int \tilde{v}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right]$$

を考え, これが nonuniform な解をもちはじめることと freezing とを関連づけた。ここに λ は規格化定数, $\tilde{v}(\mathbf{r})$ は粒子間の effective な相互作用をあらわし, もともとの相互作用 $v(\mathbf{r})$ と 2 体相関函数 $g(\mathbf{r})$ を用いて $\tilde{v}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) g(\mathbf{r})$ と書け, この量は外から与えられるものとする。そうすると上の $\rho(\mathbf{r})$ に関する方程式はヘルムホルツ

自由エネルギー

$$\beta f = \frac{\beta}{2} \int \tilde{v}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

を $\rho(\mathbf{r})$ に関して最小にするという条件から出て来る式であることはすぐに分かる。

βf を $\delta \rho(\mathbf{r})$ で展開すると

$$\begin{aligned} \beta f = & \beta f_0 + (2\rho_0)^{-1} \sum (\beta \tilde{v}_{\mathbf{G}} + 1) |\rho_{\mathbf{G}}|^2 - \\ & - (6\rho_0^2)^{-1} \sum \rho_{\mathbf{G}_1} \rho_{\mathbf{G}_2} \rho_{\mathbf{G}_3} + (12\rho_0^3)^{-1} \sum \rho_{\mathbf{G}_1} \rho_{\mathbf{G}_2} \rho_{\mathbf{G}_3} \rho_{\mathbf{G}_4} + \dots \end{aligned}$$

となる。たとえば単純立方格子を考え、逆格子ベクトルとして $(\pm 1, 0, 0)$, $(0, \pm 1, 0)$, $(0, 0, \pm 1)$ の 6 つのみ考慮すると、 $\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2 + \mathbf{G}_3 = 0$ をみたすことができないので 3 次の項はあらわれない。したがって 4 次の項まで考慮した場合、転移に際してオーダーパラメーターに飛躍がない。尤も圧縮率の符号を調べなければ 1 次転移か 2 次転移かは分からないが、自由エネルギーの展開式における 3 次の項の有無に関しては Landau の議論と矛盾している。どちらの考え方が正しいか筆者には不明である。

§ 2. 格子模型

液体と固体とを統一的に記述することは長年の念願であるが、十分満足のゆく理論は未だ見当らない。連続空間の立場では前述の Kirkwood-Monroe, Brout などはそのひとつの方向である。他方格子模型に基いた考察は Lennard-Jones と Devonshire (Proc. Roy. Soc, A 170 (1939), 464) によってはじめられ、かなりの成功を取っている。これは液体固体相転移を atom と hole による一種の秩序無秩序転移と見なす立場である。完全結晶の configurational な分配函数 Q は

$$Q = e^{-\beta U_0} \prod_i \int_{\Delta_i} d\mathbf{r}_i e^{-\beta [U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) - V_0]}$$

ここに U_0 は static lattice energy, \int_{Δ_i} は \mathbf{r}_i が i 番目の cell 内に限られることを意味する。これは single occupancy cell model と呼ばれ、固体状態のほぼ完全な記述を与える。LJD cell model では

$$Q \simeq e^{-\beta U_0} v_f^N$$

$$v_f = \int_{\Delta} d\mathbf{r} e^{-\beta [u(\mathbf{r}) - u(0)]}$$

と近似する。 v_f は1粒子当りの自由体積と呼ばれ、 $u(\mathbf{r})$ は格子点から \mathbf{r} の位置にある原子が格子点に固定されたまわりの原子から受けるポテンシャルである。上式はもともと液体のモデルとして提唱されたものであるが、固体状態の非常に良い記述になっていることが知られている。さてLJDの融解理論は原子の positional disorder をとり入れるのに

$$e^{-\beta U_0} \rightarrow r(\sigma) e^{-\beta [U_0 + \Delta U(\sigma)]}$$

と置きかえたことに等しい。ここに σ は秩序度をあらわし、 $r(\sigma)$ は与えられた σ の下で可能な配置の数、 $\Delta U(\sigma)$ は disorder によるエネルギーの増分である。 $\sigma=1$ の時には $r(\sigma)=1$ $\Delta U(\sigma)=0$ である。Bragg-Williams 近似の下で $r(\sigma)$ と $\Delta U(\sigma)$ を計算し、自由エネルギーを最小にするように σ を決めると問題は解ける。上のモデルでは固体状態は正しく表現されているが、液体状態については非常に悪い近似になっている。液体状態を格子模型的に扱うならばいわゆる hole theory (T.L.Hill "Statistical Mechanics" McGraw-Hill (1956)) の方がはるかに優れている。その点に着目して格子模型による融解理論を全面的に作り直す方向では森、岡本、伊佐 (Prog. Theor. Phys. 47 (1972), 1087 and to be published) の仕事を参照されたい。又、京大の小川泰氏らも類似の方向で興味深い仕事をされている。

§ 3. 一相理論

与えられた分子間力から正しく融解曲線を決めるということに目的を限定すれば、少くとも通常の融解現象に関する限り必ずしも統一理論にこだわる必要もないと思われる。融解現象に関して古くから一相理論というものがある、その代表的なものは Lindemann law (Phys. Z 11 (1910), 609) である。固体において原子の熱振動による振巾を Δr 、最隣接格子間距離を a として $\langle (\Delta r)^2 \rangle^{1/2} / a$ なる無次元の量が格子構造のみに関係したある定数に達した時に融解が起るとというのが Lindemann の仮説である。この仮説は単純な逆ベキポテンシャル $\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n$ で相互作用している系については(そ

の系が固体・液体相転移を起すならば)全く正しいことが示される。いま無次元の量

$$s = r \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad X = \frac{N\sigma^3}{V} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{\frac{3}{n}}$$

point では X は一定値 X_m, X_f をもつこと, 更に s_1, s_2, \dots の任意の函数 $f(s_1, s_2, \dots)$ の期待値は X を通じてのみ温度と体積に依存することは容易に示される。したがって f の特殊な場合として Lindemann law は成立つわけである。また structure factor の first peak の高さというような量も f の一例に属するからこれも freezing point で一定である。この性質は Ashcroft らによって用いられており, 液体側から見た一種の Lindemann law と考えることができる (Phys. Rev. 145 (1966), 83, Phys. Rev. 159, (1967), 500)。

単純な逆ベキポテンシャルの系はたしかに実際の体系の極端な理想化であろうが, これに多少の修正を加えると 3相を示すかなり現実的な模型が出来る。樋渡と松田は (Prog. Theor. Phys. 47 (1972), 741) 原子間ポテンシャルとして逆ベキポテンシャルに無限に長い force range をもつ attractive な Kac ポテンシャルをつけ加えた系の性質をしらべた。逆ベキポテンシャルだけの系の性質は計算機実験 (W. G. Hoover et al. J. Chem. Phys. 52 (1970) 4931, W. G. Hoover et al. J. Chem. Phys. 55 (1971), 1128) から知られているので, それを利用すると上記の体系の性質は正確にわかる。このような“理想3相モデル”が inert gas や alkali metal の熱力学的性質を定量的にも非常に良く再現することははなはだ興味深い。

Lennard-Jones ポテンシャルのように有限の force range をもつ引力がつけ加わると Lindemann 則は成立しなくなる。しかしながら液体固体相転移に関与するのは主として斥力であることを考えれば Lindemann 則はなお近似的には成立していることが期待される。そこで,

$$f(s_1, s_2, \dots) \simeq \text{constant at melting}$$

となる様な適当な f を見つけることが問題となる。原子の熱振動の相対的な振幅という量はこの場合 f として必ずしも適当な量であるとは言えない。Ross は Lindemann law の拡張として次の様な仮説を提唱した (Phys Rev 184 (1967), 233)。即ち configurational partition function Q を $Q = e^{-\beta U_0} Q'$ と書いたとき, 融点において $\left(\frac{N}{V}\right)^N Q' = \text{一定}$ という仮説である。つまり融解曲線に沿って relative

free volume が一定という仮説である。一定値を適当に与えてやると inert gas の融解曲線に関しては実験との一致はきわめて良い。しかしながらこの仮説がどれほどの一般性をもちうるかは不明である。

§ 4. Coexistence theory

液体固体両相の自由エネルギーをそれぞれの相にふさわしい方法を用いて正確に計算できるならば一相理論のような中途半端な理論の存在意義はかなり薄れるであろう。固体の自由エネルギーは cell model 又は lattice dynamics によって十分正確な計算が可能である。液体の自由エネルギーについても最近では dense な古典液体に関する “equivalent hard core theory” の発達によって固体におけるのとほぼ同程度の正確さで計算できるようになった。hard core ポテンシャルからのずれを問題にするという点で擾動的な考え方を用いると同時に、最良の reference system (hard core system) を選ぶという点において変分の考えが入る。いくつかの互に異った方法があるが詳細は以下の文献を参照されたい。

参 考 文 献

- J.A.Barker and D.Henderson, J.Chem. Phys. 47 (1967), 4714
G.A.Mansoori and F.B.Canfield, J.Chem. Phys. 51 (1969), 4958
H.C.Anderson, D.Weeks and D.Chandler, Phys. Rev. A 4 (1971), 1597.
L.Verlet and J.J.Weis, Phys. Rev. A5 (1972), 939.