

融解の理論に対するコメント

東教大・光研 戸田盛和

単純液体に限った場合、融解現象の本質を表わす明白な概念が欠けていると思う。配位の秩序がくずれて液相の無秩序状態に移るのが融解であることは自明であるし、格子模型で格子をこまかく分ければ、計算の上で融解現象が出てくるのも当然であるが、これで理解できたとはいえないところにこの問題のむつかしさがある。もっとエレガントに、且つ数量的に秩序を把握する概念がほしいものである。

昔、私は秩序度の変化によって自由体積が変化することを秩序度の2次式で表わして融解を合金の相転移と同様の表式で記述し、1次の相転移を得た(1941)。しかしこれはむしろ現象論で、秩序度の意味、自由体積のくわしい計算等にはふれていない。

剛体球系の転移 — Alder 転移 — は融解の本質に関するものであるが、従来の多くの融解理論で分子振動がほぼ単振動であるとする考えと大きく異なっている。従来の理論で融解が1次転移であるのは分子間力によるわけであるが、Alder 転移が1次転移ならばそれは外力による仕事 $p\Delta V$ によるものである。剛体球系を扱うには圧力を、外から与えるピストンとバネの系を付け加えておく。体積変化はバネのエネルギーを与えるから、配列の秩序の変化は体積変化を通してバネのエネルギーと関係づけられることになる。

剛体球系の秩序度をどのように扱うかが問題である。一つの考え方は、この研究会で議論されている dislocation をここで取入れることであろう。剛体球の配列の一部がくずれたとすると、その影響が次ぎ次ぎと配列のずれを引き起こし、転位と同様に閉じた輪をつくると考えると、統序の少しくずれた状態では体系の中にこのような輪がいくつもできる。輪の一つが n 個の分子を含み、 n に比例する体積変化 $n\nu$ を生じるとすると、 n 個分子を含む輪の数は

$$\frac{g_n}{\exp\left(\frac{n p \nu}{k T}\right) - 1}$$

で与えられる。 g_n は n 個の分子を含む輪を体系中に画く方法の数である。このような輪の総数は分子の総数による上限があるとすると、転移が起り得る。これは g_n 次元では転移に起らないことになるだろう。またこの転移は Bose 凝縮と同様で 2 次の転移となるだろう。

考えてみると今までのデータで Alder 転移が本当に 1 次の相転移であるといえるであろうか？ 2 次であるかも知れない。固相と液相とは配列の対称性がちがうから転移はドラマチックで 1 次になるはずであるともいわれているが、なしくずしに秩序が失われることも可能であろう。

最近の計算実験によれば、液相における分子運動は多分子の相関を示している。いいかえれば、多数の分子が連なって糸のように、あるいは渦のように流れに似た運動をおこなっているのがめだつ。上に考えた転位の輪もこのような流れを考慮した模型である。

ここで思い出すのは、昔 Braunbeck (研究会で、Herzfeld-G. Mayer といったのは誤り) が提出した奇妙な理論である (Z. f. Phys. 38 (1926)549)。これは主に NaCl 型の 2 成分系を二つの部分格子から成ると考え、これらの相互のずれによるポテンシャルを $U = A \sin^2(\pi x/l)$ とする。転移模型のと同じである。部分格子の相対的なずれのエネルギーを E とすると $E < A$ のときは振動、 $E > A$ のときは進行運動になるが、 $E = A$ では振動周期は無量大で、運動エネルギーの平均はゼロになる。運動エネルギーの平均は絶対温度に比例する。したがって T を E の関数として表わすと r 字形になる。 $\int dQ/T = \int dE/T = 0$ (等面積規則) によって融解温度 T_m が定まる。これは Lindemann の法則を少し修正したような結果を与える。この Braunbeck の理論は統計力学の扱いとしては間違っているが、分子の集団的な流れのような運動と合わせて考えると大変興味深い。

(戸田盛和)

斥力による多体相関

京大・理 小川 泰

融解論あるいは液体論では斥力に起因する多体相関が重要である。分子場近似的な考