

A 4

乱れた系の転位論

東大理 二宮敏行

I. まえがき

液体や非晶質固体のような大きく乱れた構造を非常に多くの転位を含む結晶と見る立場は、次のような考え方に基いている。

1) これらの状態は short range order を持つが long range order を持たない。転位は長範囲にわたって結合のずれを起こさせる欠陥なので、多数の転位を含む系では long range order は存在しない。

2) 液体の shear flow のような原子の結合のずれを伴う動きは、転位という形の原子の集団運動として起きるのが最も容易であろう。

このような立場に立つとき、乱れた系の構造、液体の自由エネルギー、非晶質固体の比熱等が、転位モデルによりどのように解釈されるかについて述べる。

II. 液体、非晶質固体の構造

液体の2体分布関数が転位モデルにより再現され得るかは、最近、計算機実験により Cotterill et al.¹⁾ によって調べられた。彼等は種々の温度で動径分布関数を転位密度を変えることによって求め、0.3 程度の転位密度（転位線に沿う原子数の割合）の時、実験値と良く一致する curve を得た。

しかし、液体の場合は温度の効果により分布関数はなめらかになって、fine structure はかくされてしまう。その意味では、液体の構造が凍結されたと考えられる非晶質固体について動径分布関数を調べる方が適当であろう。

非晶質金属 (Pd-Si, Ni-P, Fe-P-C etc.) の動径分布関数の特徴は、second peak が split していることであり、それについてのモデルも多く考えられているが、本質的には Bernal が液体の dense random packing model を考えた時に見出した polyhedron によって説明されている。²⁾ このうち tetragonal-dodecahedron, trigonal prism, Archmedian prism が乱れた系に特有のものである。第3番目のものは、ごく少数しか存在しないので前2者を考えると、これらは、まさに、転位の芯において見出される構造になっている。

(second peak の内側の sub peak は原子を結ぶ五角形の存在によるものである。)

Ⅲ. 融解の Free Energy³⁾

結晶は融解にさいして、構造の乱れのためエネルギーが増大するが、振動の自由エネルギーは減少する。乱れに伴うポテンシャルエネルギーの増大を、転位による歪エネルギーとして評価し、非調和性による弾性定数の体積依存性を考慮すると、転位の導入に伴う体積膨脹（融解による体積増加）が求められる。面心立方金属，体心立方金属，稀ガス固体について、体積増加の実験値から転位の数を求めると、いずれも 0.3 程度になり Cotterill 達の計算機実験と良く一致している。

融解のエントロピーは、体積増大に伴う格子振動数の減少，および、転位振動に自由度が移ることによって評価される。（後者はⅣの非晶質固体の比熱から estimate された。）

Ⅳ. 液体の拡散と粘性

液体中では、原子は振動的な動きと拡散的な運動を行なう。結晶の場合と異なり、後者は、転位の拡散運動に伴なって起きるとしよう。すなわち、長さ L の転位 segment が ν_d の頻度で random に熱運動（jump の距離： ℓ ）すると、転位を中心とする $\pi \ell^2 L$ の体積内の原子は $b/2$ ずつ動く。原子の拡散係数は、

$$D_a = \frac{1}{6} \nu_a \left(\frac{b}{2}\right)^2$$

$$\nu_a = \frac{1}{N} \left(\frac{\pi \ell^2 L}{v_a}\right) \frac{\nu_d \ell^2 L}{kT}$$

$3nb$: 転位密度

v_a : 原子体積

で与えられる。一方、粘性係数 η は

$$\eta^{-1} = \frac{n}{N} \left(\frac{b^3}{v_a}\right) \frac{\nu_d \ell^2 L}{kT}$$

となるので、

$$\frac{\eta D_a b}{kT} = \frac{\pi b}{8L}$$

という関係が得られる。これが、Stokes-Einstein の式の転位モデルによる意味づけである。この値は 0.1 ~ 0.2 であるので、 $L \sim 3b$ となる。

液体中の原子の拡散係数は、多くの金属について、

$$D_a = (10^{-3} \sim 10^{-4}) \exp[-3.35 T_m/T] \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$

という形に表わされる。⁴⁾ $3.35 k T_m$ というエネルギーは、一原子長さの転位のエネルギーに相当し、三原子長さの転位 segment が bow-out して jump するためのエネルギーとして reasonable である。

V. 融点の圧力依存

C_s 金属の融点は大きな圧力依存性を持ち、 $p_c = 43 \text{ k bar}$ のあたりで著しい融点降下を示す。これは、固相で II \rightarrow III の phase transition に伴っている。固相転移は、 $6s \rightarrow 5d$ の電子遷移によるものとされているので、この融点降下は、2種の大きさの原子の共存によるものと考えられる。

液体の転位モデルでは、転位の random な分布により、密度が空間的に（転位間隔程度で）fluctuate する。この fluctuation に伴う歪エネルギーは II, III の2相の共存により減少する。（圧縮部分は III の相、膨脹部分は II の相となる。）したがって p_c 近傍の圧力での液体の構造は、II \cdot III 等量まじった相になっている。この混り合いは、転位に伴うものなので、共存による configuration entropy の増加はない。したがって、エンタルピーの変化がそのまま融点の変化を表わしている。（固相の場合、相転移の起こる圧力は、殆ど温度に依存しないので、II, III の相の格子振動スペクトルは同じと考えられる。）

融解のエンタルピーは、 $P < P_c$ (crystal II \rightarrow liquid) の時

$$H_f = (p_c - p) V_0 \frac{v_{II} - v_{III}}{v_{II} + v_{III}} + E \cdot V_0 \left(1 + \eta \frac{p}{B}\right)$$

二宮敏行

$p > p_c$ (crystal $\parallel \rightarrow$ liquid) の時

$$H_f = (p - p_c) V_0 \frac{v_{\parallel} - v_{\parallel}}{v_{\parallel} + v_{\parallel}} + E V_0 \left(1 + \eta \frac{p}{B}\right)$$

与えられる。ここで、 V_0 は 1 モルの体積、 E は単位体積あたりの転位エネルギー、 B は bulk modulus、 η はその非調和性を表わす係数 ($\eta \approx 2r - \frac{2}{3}$) である。 v_{\parallel} , v_{\parallel} はそれぞれの相の原子体積である。

$$\frac{v_{\parallel} - v_{\parallel}}{v_{\parallel} + v_{\parallel}} > \frac{\eta}{B} E$$

なら、 $p = p_c$ 融点 minimum が現われる。

VI. 非晶質固体の比熱

次に、液体状態が凍結されたと考えられるガラスの熱的性質を考える。多くのガラスは 5K 近傍に excess specific heat を持つ。GeO₂ の場合、 C_p/T^3 vs. T plot で 8K に peak が現われる。これは振動数 40K の Einstein oscillator の存在を意味しており、転位網の segment の振動によると考えられる。GeO₂ の Debye 温度は 306K なので、転位振動に自由度が移ることにより、振動数は約 $1/7$ になる。この peak は SiO₂, GeO₂, PS, PMMA について、次のような特徴を持っている。⁵⁾

- a) peak の高さは T_{\max}^{-3} に比例し、振動子の数は物質に余り依存ない。
- b) 低温の Debye 比熱を $C_{\text{Deb}} T^3$ とかくとき、peak 温度は $(C_{\text{Deb}})^{-1/3}$ に比例している。

これらは、peak の性質が、lattice structure 等の detail に依るものでなく、macro な弾性的性質によってきまっていることを suggest している。

参 考 文 献

- 1) Jensen, Kristensen and Cotterill, Phil. Mag. 27 (1973) 623
- 2) D. E. Polk, Acta. Met. 20 (1972) 485
- 3) 二宮敏行, 物性研究 24 (1975) A 75

- 4) N. H. Nachtrieb, Adv. in Phys. 16 (1967) 309
 5) 比熱の実験データは,
 Zeller and Pohl, Phys. Rev. B4 (1971) 2029
 に集められている。

A 5

ガラス転移現象

金沢大・理 樋 渡 保 秋

§ 1. 序

液体を過冷したとき、比容積 v を温度 T の関数としてあらわすと、およそ図 1 の如くなる。勾配（熱膨脹率）は T_g のあたりで急に減少し、又比熱等にも異常現象が見い出される。この T_g はガラス転移温度と呼ばれ $T = T_g$ で粘性はおよそ 10^{14} poise 程度になり、したがって $T \leq T_g$ （ガラス状態）では固体的である。一方 X-線等によるガラス状態の構造解析からこの固体は結晶の様な粒子配列に長距離秩序をもたないとされている。ガラス状態は絶対安定状態では勿論ない。何故なら $T \leq T_m$ （融点）で最も安定な状態は結晶相であるからである。 $T_g \leq T \leq T_m$ の状態を過冷却状態と呼んでいるが、過冷却状態とガラス状態との本質的な違いは前者は準安定状態であるのに対し、後者は内部非平衡状態であるとするのが定説のようである。もしそうだとするとガラス転移というものは平衡統計力学で扱う相転移とは異質なものとなろうが、「内部非平衡状態」説が厳密に証明された訳では勿論ない。ガラス状態が非平衡状態だとすると、内部物理量の測定値は系の履歴によって異なることもあるし、その為、再現性が良くないと考えられる。事実そのように思われる実験データが多くある。

ガラス状態に関するこれまでの研究は、大別して (I) ガラス状態そのものの性質に関するもの、例えば、(a) ガラス状態の原子(分子)の構造(分子配列)に関する研究、(b) 低温での比熱、熱伝導の異常性に関する研究等¹⁷⁾ と (II) ガラス転移に関するものに分けられる。(I) に関する研究は多く、内容も豊富であり色々と物理的に興味ある事もあるが、手頃な Review がいくつかあるのでそちらに譲る事にして、^{1~4)} ここでは、特に (II) に焦点をあて概括する事にする。