液相の不安定性

九大理　吉 田　健

液相は，それが凝固して結晶固相となる熱力学的な相転移点を越えたところでも，準安定な液体として存在し得る。この熱力学的な相転移点自身何らかの意味の液相の不安定化であると考えたいが，それをうまくとらえる手掛りがいまのところない。結晶化の過程は準安定液相中での核の生成と成長によって進行する。それでは，核の生成と成長がたまたま起らなかった場合，あるいはそれが何らかの方法で抑えられた場合に，準安定液相が存在することのできる限界はあるのだろうか。この限界は，特定の波長の密度のゆらぎに対して液相が全体として不安定になるということで議論されている。しかしこの問題は実験的にも理論的にもまだ不明確のままである。この立場の議論を問題提起のつもりで報告する。

密度応答関数を

$$\chi(\mathbf{k},\omega)=\frac{\chi_{sc}(\mathbf{k},\omega)}{1-\Psi(\mathbf{k})\,\chi_{sc}(\mathbf{k},\omega)} \tag{1}$$

と書くと，液体の構造因子は

$$S(\mathbf{k})=-\frac{k_B T}{\rho}\;\frac{\chi_{sc}(\mathbf{k},0)}{1-\Psi(\mathbf{k})\,\chi_{sc}(\mathbf{k},0)} \tag{2}$$

となる。$\Psi(\mathbf{k})$は「有効ポテンシャル」である。温度Tを下げたり，密度ρを増したりして$S(\mathbf{k})$があるkで発散すると，その点が準安定液相の限界を与える。

いわゆるKirkwood Instability[1]は

$$\chi_{sc}(\mathbf{k},0)=-\rho/k_B T \quad (\text{理想気体の}\ \chi), \tag{3}$$

$$\Psi(\mathbf{k})=\frac{4\pi}{k^3}\int_0^\infty (kr\cos kr-\sin kr)\,g(r)\,\varphi'(r)\,dr \tag{4}$$

すなわち　$\nabla\Psi(r)=g(r)\nabla\varphi(r)$

にとったときの不安定点に当る。$\varphi(r)$ は対ポテンシャル，$g(r)$ は動径分布関数である。剛体球系では充てん率で表わして$\eta=0.397$でこのInstabilityが起る。一方，計算機実験によれば凝固点はもっと高密度の$\eta=0.494$[2]であるから，このInstabilityは明らかにおかしい。アルゴンに対しても，このInstabilityは凝固温度よりも高い温度で起り不当である。[3]

Schneider et al.[4]による。

$$\nabla\Psi(r)=[g(r)+(\rho/2)\,\partial g(r)/\partial\rho]\nabla\varphi(r) \tag{5}$$

をとれば，事態はもっと悪くなる。[3]

$S(\mathbf{k})$は直接相関関数$C(\mathbf{k})$と$S(\mathbf{k})=1/[1-\rho C(\mathbf{k})]$の関係にあるので，(3)を使えば

$$\Psi(\mathbf{k})=-k_BTC(\mathbf{k}) \tag{6}$$

を得る。剛体球系でPercus-Yevick方程式の解[5]を$C(\mathbf{k})$に使ったときには不安定は起らない。アルゴンについては計算機実験による$S(\mathbf{k})$を用いて(6)の$\Psi(\mathbf{k})$を評価し，凝固温度よりも低い一応もっともらしい限界温度が得られている。[4]しかし本ものであると言うにはまだ問題がありそうだ。

こうみてくると，何か新しい観点で$S(\mathbf{k})$をうまく求めることが必要のようである。一方，そもそもこのような不安定点が存在するのか，存在するとすればどの様な性格のものであるかという基本的な問に対する解明も現在大変にあいまいなままである。液相が安定な何か限界があるとして，その限界に達したときに，そこから結晶化の過程をたどり得るのか，あるいはほとんど非晶質固体になってしまうのかも不明である。

これらに関連して，一体分布関数$\rho(\mathbf{r})$のフーリェ変換$\rho(\mathbf{K})$［$\mathbf{K}$は逆格子ベクトル］を秩序パラメタとするLandau型の理論について研究会では少しふれたが，なお検討すべき点が多いのでここでは省略する。例えば次の事情がある。KirkwoodとMonroe[6]は二体分布関数を$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)g(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)$と仮定して，$\rho(\mathbf{r})$に対する積分方程式によって融解を議論した。Kirkwood Instabilityを導出するときにも同じ仮定が使われている。彼等は逆格子の第二近接点以上では$-(\rho/k_BT)\Psi(\mathbf{K})=0$　［Ψは(4)式］としてこの方程式を解いた。これを剛体球系にあてはめてみると，$\eta=0.416$［Kirkwood-Monroeの$\alpha=0.973$に対応］で固相解が不連続に現われるが，液相解は$\eta\doteqdot0.423$［$\alpha=$

1に対応］まで安定に存在する。先に述べたKirkwood Instabilityの点と比べてこの結果は奇妙である。第二近接以上の$\Psi(\mathbf{K})$を無視したことにもよるが，もっと大切な点は，液相の線型不安定性の議論では$\mathbf{k}$はρと独立であるのに対し，逆格子の$\mathbf{K}$は$\mathbf{K}\propto\rho^{1/3}$であることにあるようだ。二次相転移との対応で議論する際にはこのあたりの事情を十分考察する必要があるように思われる。

参　考　文　献

1) J. G. Kirkwood: Phase Transformations in Solids, ed. by R. Smoluchowski, J. E. Mayer and W. A. Weyl (John Wiley & Sons, New York, 1951) pp. 67–76.
2) W. G. Hoover and F. H. Ree: J. Chem. Phys. **49** (1968), 3609.
3) B. Borstnik and A. Azman: Phys. Status Solidi (b) **69** (1975), K19.
4) T. Schneider, R. Brout, H. Thomas and J. Feder: Phys. Rev. Letters **25** (1970), 1423.
5) M. S. Wertheim: Phys. Rev. Letters **10** (1963), 321.
6) J. G. Kirkwood and E. Monroe: J. Chem. Phys. **9** (1941), 514.

質　疑　討　論

松田：凝固現象のようなものを一様な分布の不安定性で議論できるか？むしろnucleationが先に起こり不均質なものになるのでは？

吉田：そういうとらえ方もあるが，仮想的に nucleation は起らないとして，不安定性を論ずる立場もある。

一次転移のため，不安定点を越した所で何が起こるかは言えない。非線型性を考慮した議論が必要であろう。

小川：不安定が$|\mathbf{K}|$で決まるのはなぜか？ 結晶の異方性が現われない。

吉田：liquidがisotropicであるためである。