融解の理論に対する種々の見方

（横浜国大工応物）　戸　田　盛　和

1. 歴史的概観

昔から融解の理論が目標とした事実には次のようなものがある。

(i) 融解熱（エントロピー）Richardsの法則 $S_m = L_m(\mathrm{cal/mol}) / T_m = 2.1$

(ii) 融解における体積変化

(iii) 融点と圧力の関係

(iv) Lindemannのパラメタ　$\delta = \sqrt{<u^2>} / R \simeq 10^{-1}$

最近は剛体球とsoft core系のAlder転移が一つの目標である。以上は球形の分子（原子）を主にしている。

その他，有機液体の炭素数が奇数のものの方が融点が低く融解熱が小さいなどの事実，valence crystal の融解，水の融解の理論が少し別のものとして考えられる。

歴史的に発達を概観するといくつかの見方が注目される。これをさらに平均的，均質的な見方と不均質的，時間的に変動する現象としての見方の二つに別けられる。

1－1　平均的，均質的な見方

a. 融解を固体の不安定に求める理論

(i) Lindemannの融解の考え方（1910）

(ii) Herzfeld－Mayer の熱力学的不安定性（1934）

(iii) Born の弾性係数に関する不安定性（1939）

b. 秩序・無秩序

(i) Mott の分子振動のエントロピーの説

(ii) Lennard－Jones－Devonshire の理論（1939）

(iii) Mori et al.のexpandable latticeモデル

秩序・無秩序に関する理論では1分子的な分子場近似，2分子的なBethe近似と体系を広げていくことが考えられるが，ふつうは自己無撞着を積分方程式で表わす。

c. 自己無撞着の方法

(i) Kirkwood – Monroe (1941)

(ii) 分子の振動の場，本田勝也君の取扱い (1974)

(iii) 固相の不安定の size effect, Nakanishi – Matsubara (1975)

(iv) Kirkwood Instability (1951) 液相の不安定性

1－2　不均質モデル

a. 統計幾何学モデル

(i) Bernal，小川泰君の取扱いがこれに属するが，融解の話までいっていない。

(ii) valence bond に関する融解理論がある。山本常信君の考察が前回にあった。

b. 転移モデル，これは流動性を含む利点がある。

(i) 水島 (1960)，大川 (1960) の両君の理論

(ii) 鈴木秀次，二宮敏行の両君の理論

c. 微結晶モデル

(i) Kauzmann のガラス転移の話は融解の話とも見られる。

(ii) 分子がつながって動く部分が微結晶の間にできるというモデルを私がこの前に提出した。これは連動する部分が格子模型のトンネル模型になっている。連動部分と微結晶部分との 2 －state model とも見られる。

また，結晶成長，液体と固体の緩和現象から融解を見なおすことが考えられる。緩和現象については Maxwell の卓越した考察 $\eta = G\tau$ (η =粘性率，G=剛性率，τ =緩和時間) がある。Maxwell はこの式を気体の粘性に対する論文の導入に考えているが，これにせまる分子論的な液体の理論が問われている。

2. 連動模型

上に述べた連動模型については前回の報告でふれたが，ここでは別の見方について述べる (研究会ではざっとふれたが，以下で少し数量的に述べる)。Ising スピン系を考える。↑ (上スピン) の領域が ↓ (下スピン) の領域にとりかこまれているとき，この接触部で相互作用のため J ＞0 のエネルギーがスピンの ↑ ↓ 対について高くなるとする。2 次元格子を考えると正方格子 $K_c = J/kT_c = 0.4407$ が Curie 点であり，三角格子では $K_c = 0.2747$ が Curie 点である。このような 2 次元格子で格子点の中間の点を格子点とする dual 格子が考えられる。↑領域と ↓領域の境にある dual 格子点を結ぶと，これ

らの領域をわかつ閉曲線ができる。これにそってはさみを入れて，ジグソーパズルのように微結晶部分に分かち。微結晶の間に少しすき間を入れる。これを剛体球系の固相が融けるときのモデルと考える。

剛体球系で外から加えている圧力をPとし，微結晶間のすき間のための体積増加を Δ とする（すき間の両側の分子対1つについて）。エンタルピは体積増加のために $P\Delta$ だけ増す。これをJと等しいとおき，Curie 点をこの系の融点と考えると三角格子では融点で $P\Delta/kT_m = 0.2747$ となる筈である。

実際の剛体球2次元系で液相（流動相）と固相の体積の差を ΔA とすると $\Delta A/Ao =$ 0.04 程度である。液相は連動部分ばかりから成ると考えて $\Delta A \simeq N\Delta$ とおくと

$$\frac{P\Delta}{kT_m} = \frac{P\Delta Ao}{NkT_m} = \frac{PAo}{NkT_m} \quad \frac{\Delta Ao}{Ao}$$
$$\simeq 8 \times 0.04 = 0.32$$

となって上の値 0.2747 にほぼ等しい。これはこの考えを支持するように思われる。

3. 相転移の一般論（雑談の折に）

多くの相転移は似たようなものであるという考え方がある。磁性体の相転移も気相・液相の相転移も似たようなものである。 Ising 系と格子気体は同様である。 critical exponent はこれらの系で似た値をとる。 これを融解現象までひろげるのも可能ではないだろうか，上述の§2の考え方はこの行き方を示したものである。

質疑討論

松田　Two state model は水の場合にはよいのか。

戸田　部分的には成功する。

二宮　3次元の場合の ring motion とは？

戸田　閉曲面の回転だろう。

蓮　計算機実験の vortex は内部も一緒に動くのか？

上田　そういう場合がある。

蓮　金コロイドの order-disorder の phase boundary の近くで vortex motion が見ら

れるが，縁のみが動き内部が ordered state の場合と内部も一緒に動く場合とが見られる。Size は最大で 6 × 6 くらい。 Significant structure theory を見なおす必要があるのではないか。

大川　Ring を数えるときの Ising spin の向きは何の意味があるのか？

戸田　Boundary でエネルギーがあがるということだ。