

蓮 精

め、未だ行われていないが、写真の記録を Fig. 5 に示す。

以上を総合するに、未だ定性的な観察段階にあるが、濃厚な斥力系で偏析が起ることは間違いない。この種の偏析はマクロ的に見れば混合系における相分離と見えるであろう。これらの偏析は、コアセルヴェーションを始めとする自然界の多様な相分離現象の“原型”でとみなすことができよう。

参 考 文 献

- 1) Hachisu, S., Kobayashi, Y., and Kose, A., J. Colloid Interface Sci. 42, 342 (1973).
- 2) Alder, B. J., and Wainright, T. E., Phys. Rev. 127, 359 (1962).
Alder, B. J., Hoover, W. G. and Young, D. A. J. Chem. Phys. 49, 3688 (1968).
- 3) Hachisu, S. and Kobayashi, Y. J. Colloid Interface Sci. 46, 470 (1974).

融 解 の 転 位 模 型

東大理 鈴木 秀 次

堅田の研究会で似た題目でお話ししたあと、私自身の研究に余り実質的な進歩がないので、この機会に液体の転位模型の発展の過程と現状の概要を述べることにしたい。

1. 1970年までの発展

液体の原子配列は微小領域内で結晶のそれに近いであろうということは Debye と Menke¹⁾ が液体の構造を X 線で調べた 1930 年の論文ですでに指摘されており、微結晶模型^{2~4)}と呼ばれるものへ発展していった。しかし、戦後転位論が盛んに研究されるようになってすぐ、結晶境界は転位の壁によって表わされることが指摘され、とくに転位模型によって計算された結晶境界エネルギー⁵⁾ は測定値とよく一致することが明らか

になった。微結晶模型を境界の原子配列にまで立入って考察するに従って、液体の転位模型に近付くのである。

Mackenzie と Mott^{6,7)} は融解エネルギーが、転位模型によって計算された微結晶の境界エネルギーとよく一致することを示し、大川⁸⁾ は微結晶模型によって計算される粘性係数が実験値の程度であることを指摘した。しかし、液体の転位論を始めて詳細に議論したのは Shockley⁹⁾ であった。1951年の Solvey 会議で Shockley は液体を、「転位が密につまった固体」とみなし、粘性係数についてとくに詳しい議論をした。

このあと Rothstein¹⁰⁾、Siol¹¹⁾ らの議論があるが、液体の転位論の発展にとって重要なのは1960年の水島¹²⁾ および大川¹³⁾ の論文である。刃状転位のエネルギーは単位長さ当り

$$E = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \log \frac{r_1}{r_0'} \quad (1)$$

である。ここに μ は剛体率、 b はバーガース・ベクトルの大きさ、 ν はポアッソン比、 r_1 は転位の平均間隔の $1/2$ 、 r_0' は転位のエネルギーの正しい値を与えるための切断半径で $b/3$ 程度の大きさをもっている。したがって、転位密度が高くなると単位長さ当りの転位のエネルギーは減少する。したがって、もし転位の単位長さ当りのエントロピーが、転位密度の増加とともに減少しなければ、ある温度以上で高密度の転位を含んだ状態、すなわち液体が安定になり、それより低温では転位をほとんど含まない状態すなわち固体が安定になる。

水島¹²⁾、大川¹³⁾ およびその後の研究者¹⁴⁾ はいずれも上述の考えに従って議論しているが、相異は転位のエントロピーの評価にある。水島は高密度の転位が網目構造を作っていると考え、網目を構成する各転位片のバーガース・ベクトルの異なる配置を異なった微視的状态として配置のエントロピーを計算した。この他、転位芯に含まれる原子の振動数が低下することによるエントロピー増加を加え合わせている。これに対して大川¹³⁾ は転位の強い歪場で非調和性によって格子振動数が低下するためのエントロピー増加を最も重要であると考えた。

鈴木秀次

2 最近の発展

液体の転位論は最近になって再び盛んになってきた。第一は二次元結晶の融解についてのKosterlitz ら¹⁶⁾の研究, 第二は計算機実験によって転位模型を検討しようとするCotterill^{18~20)}らの努力, 第三は液体ヘリウム, 凝固過程, 非晶質固体の生成, 液晶など液体に關するすべての問題を一貫して説明しようとする筆者^{21,22)}らの試みである。

二次元結晶の融解の転位論は三次元の場合にくらべて, 極めて簡単である。三次元結晶中の転位が長さをもち, 湾曲し, 他の転位とからみ合い, 枝分れするという複雑さがあるのに, 二次元結晶中の転位は粒子として取扱い得るからである。二次元結晶の融解の転位論はしたがって現在の物理の標準的な手法で完全に解くことができる。¹⁶⁾ただこれを黒鉛の(0001)面に吸着したHeの単原子層の相転移に適用する¹⁷⁾には, 下地のポテンシャルの周期性を完全に無視できるものかどうか疑問が残る。

Cotterill ら¹⁸⁾は高密度の転位を結晶に入れ, 弾性論の解の原子変位を与え, 表面層以外の各原子の位置を緩和させて動径分布関数を求めた。転位密度がある値になると計算された動径分布関数は測定値とよく一致した。動径分布関数の転位模型による計算はKostze ら¹⁵⁾によって異なった方法で行われたことがある。Cotterill らは次に液体の熱力学的量¹⁹⁾を計算し, また融解時の転位の発生過程²⁰⁾を示したりしている。液体中の転位は平均3~4原子間距離ごとに並んでいると考えられるので, 境界条件の影響を受けないようにするためにはかなり大きな結晶から出発する必要がある。Cotterill らの計算に用いられた結晶は小さ過ぎるようであり, とくに転位の発生を示す結晶は厚さが6原子面であるために特殊な転位が出来やすいと考えられる。

3 今後の問題

転位論はもともとほとんど完全な結晶中の転位を対象に作られたものである。したがって, 幾つかの点で液体のように乱れた構造を論ずる上に不都合がある。とくに転位のエネルギー・エントロピーなどでこれまで正確な議論ができていなかった転位芯部分の寄与が最も重要になる。またバーガス・ベクトルの保存則も修正を受けなければならない。このため転位は強い相関をもつ多数粒子の集団運動を表わす座標であるという考

えに立って、液体を論ずるのに適した転位論を作る必要があると思われる。

三次元液体の転位論はこのような事情からまだ極めて定性的なものに過ぎないが、液体に関するすべての問題を見まわすと、最も見通しのよい液体の理論のように筆者には思えるのである。

参 考 文 献

- 1) P. Debye und Menke ; Phys. Z., **31** (1930) 797.
- 2) R. W. Gurney and N. F. Mott ; Trans. Faraday Soc., **35** (1939) 364.
- 3) A. Ookawa ; J. Phys. Soc. Japan, **2** (1947) 108.
- 4) A. Ookawa ; J. Phys. Soc. Japan, **3** (1948) 295.
- 5) W. T. Read and W. Shockley ; **78** (1950) 275.
- 6) J. K. MacKenzie and N. F. Mott ; Proc. Phys. Soc. London, **A63** (1950) 411.
- 7) N. F. Mott ; Proc. Roy. Soc. **A215** (1952) 1.
- 8) A. Ookawa ; J. Phys. Soc. Japan, **7** (1952) 543.
- 9) W. Shockley ; L'État solide, Report of the 9th International Solvay Conference, Brussels, 1951, Stoops, (1952), p. 431.
- 10) J. Rothstein ; J. Chem. Phys., **23** (1955) 218.
- 11) M. Siol ; Z. Phys., **164** (1961) 93.
- 12) S. Mizushima ; J. Phys. Soc. Japan, **15** (1960) 70.
- 13) A. Ookawa ; J. Phys. Soc. Japan, **15** (1960) 2191.
- 14) D. Kuhlmann-Wilsdorf ; Phys. Rev., **140** (1965) A1599.
- 15) J. A. Kostze and D. Kuhlmann-Wilsdorf ; Phil. Mag., **23** (1971) 1133.
- 16) J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless ; J. Phys., **C6** (1973) 1181.
- 17) R. L. Elgin and D. L. Goodstein ; Monolayer and Submonolayer Helium Films, Plenum Press, New York, (1973) p. 35.
- 18) E. J. Jensen, W. Damgaard Kristensen and R. M. J. Cotterill ; Phil. Mag., **27** (1973) 623.
- 19) W. Damgaard Kristensen, E. J. Jensen and R. M. J. Cotterill ; Phil. Mag., **30** (1974) 229.
- 20) R. M. J. Cotterill, W. Damgaard Kristensen and E. J. Jensen ; Phil. Mag., **30** (1974) 245.

- 21) 鈴木秀次； 固体物論, 9 (1974), 409.
- 22) 鈴木秀次； 日本金属学会会報, 13 (1974) 773.

ガラス転移と融解（転位モデル）

東大理 二 宮 敏 行

液体を非常に多くの転位を含む結晶と見る立場（転位モデル）は、歴史的には決して新しくはないが、最近、また、新しい目で見られつつある。このモデルの基本的立場は固相線に近い領域では液体は固体とあまり異らない密度を持っており、そのようなところでは、原子の結合のずれを起こす運動は転位の動きという形で起こるのが最も容易であると考えるところにある。また、1) 転位を含むことにより long range order はこわれるが short range order は残される。2) 原子の運動は転位の運動およびフォノンの形で行われ、前者は物質の shear flow と結びつく、3) 転位には正負のものがあるため plasma 的である、などの特長がある。

ここでは、転位を含む結晶の free energy から融解の条件を与え、次に、液体中の原子の拡散、液体の構造が凍結されたと考えられるガラスの比熱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。

まず、液体の free energy であるが、格子の非調和性を考えると、膨脹により格子振動数、弾性定数が変わるので、free energy を与える際に膨脹を explicit に考慮して行くと、 $3n$ ケの転位を含む系について（単位体積あたり）

$$F = \frac{1}{2} \mu \epsilon^2 + 3n E_d + 3 \left\{ N - \frac{n}{b} \right\} k T \ell_n \frac{\hbar \omega}{k T} \\ + \frac{3n}{b} k T \ell_n \frac{\alpha \hbar \omega}{k T} + F_b$$

となる。ここで第一項は格子の一樣な膨脹 ϵ によるエネルギー増加（簡単のため bulk