

液 体 の 転 位 模 型

東大・理 鈴 木 秀 次

液体の転位模型は微結晶模型⁽¹⁾にその萌芽をみることができるが、水島⁽²⁾、大川⁽³⁾、Kuhlmann-Wilsdorf⁽⁴⁾によって行われた。これらの論文はそれぞれ書かれた時代に重要な意味をもっていたと思われるのに、その後の液体論の発展にほとんど影響を与えなかったことは残念である。しかし、筆者には転位は液体状態の最も本質的な部分をなしているように思われてならないのである。以下その理由を述べるとともに、液体の転位模型を簡単に説明しよう。

1. 乱れた原子配列の静的動的表現

結晶とほとんど変わらない密度に保ったまま原子配列を乱すとき、主として原子間の斥力の影響を受けて、原子がでたらめな配列をとることはできない。乱れの小さいときには原子空孔、格子間原子、転位などの要素的な乱れ、すなわち、格子欠陥が結晶中に分布しているとして原子配列を表わすことができる。また原子の並進運動はこれらの格子欠陥の運動によって記述される。原子空孔や格子間原子は局所的な乱れを与えるだけであるが、転位は結晶の長範囲の秩序を乱すという特別な性質をもっている。これらの格子欠陥は幾何学的に可能な乱れのすべてを尽している。したがって原子密度が結晶と大差ないとき、どのような乱れでも格子欠陥の組合せによって表現でき、またその運動によって原子の運動を記述できる。

格子欠陥の密度が高くなると、格子欠陥が重なり合って、乱れた原子配列に対応する格子欠陥の分布が一意的にきまらない場合がある。このような場合には同一の原子配列を与える幾つかの格子欠陥の分布は同等であると考えて、バーガース・ベクトルの保存則などを書き換えればよい。

2. 融 解

音波のうち縦波は大きな振巾になっても復元力が働らくから音波として伝わるものが

できる。しかし、横波は振巾を増して、隣接する 2 枚の原子面の相対変位が原子間距離の $\frac{1}{2}$ を越えると、1 原子距離変位した位置が安定になる。このような変位が局部的に起これば転位の輪が作られたことになる。もちろん、完全に近い結晶中に力学的に安定に存在できるほど大きな転位の輪を作るには非常に大きなエネルギーを必要とするので、熱的ゆらぎで形成されることはない。しかし、高密度の転位があると、横波は転位の運動に変わり、高温では運動する転位はその長さを増して、転位の消滅を補って平衡を保つことができる。液体の転位模型では熱力学的平衡状態で高密度の転位を含む結晶を液体と考えるのである。

ところで高密度の転位を含む結晶の単位体積当りの自由エネルギーは、転位を含まない結晶を基準にして近似的に次のように書ける。

$$F = \frac{3n \mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \log \frac{1}{2n^{\frac{1}{2}} r'_0} - 3n^{\frac{3}{2}} kT \left[\log \left(\frac{2\pi m^* k \Theta_D^2 V^{\frac{2}{3}} 3^{\frac{2}{3}}}{h^2 b N^{\frac{2}{3}} T n^{\frac{1}{2}}} \right) + \frac{1}{3} \right] \\ - \frac{3nkT}{b} \log 3 + \left(\frac{3N}{V} - 6n^{\frac{3}{2}} \right) \langle \log \frac{\omega'}{\omega} \rangle \quad (1)$$

この式の右辺第 1 項は転位の歪エネルギーで n はこの結晶の一つの面と交わる転位の密度であり、 μ は剛性率、 b はバーガース・ベクトルの大きさ、 ν はポアッソン比、 r'_0 はこの式が正しいエネルギーを与えるように入れた切断半径で、 $\frac{1}{3}$ 程度の大きさをもっている。転位は 3 次元的に網目構造を作っていると考えられるが、網目構造をつくる各転位片は単に振動するだけでなく、半円以上に彎曲してすべり面上を自由粒子のように運動し、他の転位と反応すると考えられる。第 2 項はこれら転位片が二次元的な自由粒子として運動することによる自由エネルギーと、この自由度に転化したフォノンの自由エネルギーの差である。 m^* は転位片の有効質量で、

$$m^* = n^{-\frac{1}{2}} \frac{\rho b^2}{4\pi(1-\nu)} \log \frac{1}{2n^{\frac{1}{2}} r'_0} \quad (2)$$

ここに ρ は密度である。また Θ_D はデバイ温度、 V は 1 モル当りの体積である。第 3 項は原子空孔の流れによって転位が種々の形をとることによるエントロピー項である。第 4 項は転位の存在による振動数変化によるものである。 $n^{\frac{1}{2}} b = 3$, $\langle \log \frac{\omega'}{\omega} \rangle = -0.1$ とおくと $F = 0$ の条件から融点について

$$\frac{RT_m}{\mu V} = 0.0718 \quad (3)$$

の関係が得られる。これはデバイ近似を用いると Lindemann の式と一致する。なお(3)式の μ , V には融点における値を用いなければならないことを注意しておきたい。

3. 粘性係数

原子空孔や格子間原子は圧力勾配に比例した速度で流れるので、境界条件によらない粘性係数 η を一意的に定義できない。これに対して、転位のすべり運動はせん断応力成分だけに依存するから、粘性係数は境界条件に無関係に定まる。計算の結果

$$\eta = \frac{\sqrt{2} \pi}{3} \frac{N h T}{V \Theta_D} \exp \left(-\frac{E_0}{k T} \right) \quad (4)$$

となる。ここに N はアボガドロ数、 h はプランクの定数であるから、(4)式で調節できるパラメーターは、転位片が並進運動をするために越えなければならないエネルギー障壁の高さ E_0 だけである。 E_0 の値はまだ計算されていないので、 η/T を $T \rightarrow \infty$ に外挿した値と比較すると、(4)式はかなり良く測定値と一致する。

転位模型に筆者がとくに新しく付け加えたいのは「液体を特徴づける原子の運動は、転位片の並進運動であらわされる集団運動である」ということである。融点以下では転位が掃き出されて結晶化するが、転位の動き難い結晶では急冷すると高密度の転位が残される。ある温度以下では転位の並進運動が凍結されて非晶質状態になる。

参 考 文 献

- 1) P. J. W. Debye and H. Menke : Phys. Z., 31 (1930) 797; Ookawa : J. Phys. Soc. Japan, 2 (1947), 108; J. K. Mackenzie and N. F. Mott : Proc. Phys. Soc. (London) A63 (1950), 411; N. F. Mott : Proc. Roy Soc. A215 (1952), 1.
- 2) S. Mizushima : J. Phys. Soc. Japan, 15 (1960), 70.
- 3) A. Ookawa : J. Phys. Soc. Japan, 15 (1960), 2191.
- 4) D. Kuhlmann-Wilsdorf : Phys. Rev. 140 (1965), A1599.