

固相－固相転移とフォノンソフトモード

九大理 吉 田 健
福工大 山 根 敬 久

結晶構造の違う固相間の相転移を格子力学の観点からみると、ある特定のフォノンのソフト化という現象を伴う。そこでこのような構造相転移では、まずフォノンのソフト化、もっと一般的には格子の不安定をもたらす起源を探ることが問題となる。次に安定になった格子が構造を変えてどのように新しい格子として安定化するかという機構を探る問題がある。これらのほかに、あるいはこれらの問題を研究していくうえで、対称性の考察から枠を設定していくアプローチもある。これらは盛んに研究されてきた。しかし大体において転移が2次であるか、1次ではあっても2次に近い1次転移の場合である。融解現象との関係から言えば、1次の構造相転移に特に着目したい。十分に1次である構造相転移の問題は格子の微小変形を見るだけでは片づかない。融解現象も固相の方から見ると格子の不安定性の問題となるが、長距離秩序をもつどのような格子構造も安定には存在できなくなる点が重要である。液体状態は物質によらずに存在し、その意味で融解現象は普遍的である。どのような結晶構造の固体となるかは物質の類型にかなり依る。したがって固相間相転移は物質に即した研究が特に大切なことは言うまでもない。しかし、ある結晶状態の不安定が他の結晶構造で安定化するのか、あるいは融けて液体になってしまうのかは一体何が支配しているのだろうか。こういう問題意識で固相－固相転移をとりあげたい。

たとえば、対ポテンシャルが $\varphi = r^{-n}$ (長さエネルギーの単位は適当にとる) である逆べき斥力系のモデルでは、 $n > 3$ のときは絶対零度 ($T=0$) では fcc である。温度を上げると、 $n \lesssim 7$ では融解の前に bcc に相転移する。このモデルでは融解曲線に沿って Lindemann 比 δ は一定値をとる。すなわち融解の Lindemann 則を満たしている。しかし、値は違うはずだが fcc-bcc 転移曲線に沿っても δ は一定である。温度を上げて δ が大きくなる内部的なメカニズムは fcc → 液相と fcc → bcc ではどんな風に違っているのだろうか。

また、長波長横波弾性波のソフト化と結びつけて融解はしばしば議論される。しかし

1 次相転移だから熱力学的な相転移点で振動数が 0 になる必要はないが、ある固相間転移において長波長横波弾性波のソフト化を伴っても決しておかしくはない。

1 次相転移の場合、安定相や準安定相だけに着目すれば相から相へ不連続に飛ぶ。もちろん実際には何らかの過程で移る。現実の系では表面（境界）や不純物が何らかの形で効いている場合が多いであろう。しかし、統計力学的な相転移の理論では普通理想化を行い、まずこれらを見捨てる。代わりに対称破りの操作を行う。したがって、系全体の平均的な均一性は保ったまま過程を追うことになる。2 次相転移ではこれはよい。一方、この過程は核の生成や成長、転位の生成や運動、二相分離の過程等をあからさまには含まないから、1 次相転移ではこれでことすんだとは言い難い。しかし 1 次相転移理論の現状からすれば、この立場で追求しておくことも必要であると考え。ここではこの立場をとる。1 次の熱力学的相転移点は、この方法で求めた両相の化学ポテンシャルが等しいという条件で決めることになる。きちんと計算すれば、これはほとんど正しい値を与えるであろう。

準安定状態の統計力学的定義は必ずしも明確ではないが、上の立場では、相転移点を越えたところの均一状態を準安定相とみなす。準安定状態は両相から延びてくるが、これらはやがて不安定点に達する。どういうゆらぎに対して不安定かは一般には両相で異なる。両不安定点の間は不連続に飛ぶ。片方の不安定の性格からだけで出現してくる新しい相を予想できるかどうかは重要であるが、一般的には現在のところ不明である。ある結晶の不安定が他の構造の結晶への相転移となるのか、融けて液体となるかの決め手は不明である。両不安定点の間を連続的につなぐ均一状態は不安定状態である。これを仮想的にたどっていくことは、現実の過程とは違うので、もちろん問題はある。この立場の議論ではそれを暗黙の前提として両相を関連づけることになる。

この研究の目的は、ある種の固相間相転移で上述の過程を追跡して、1 次相転移としての固相 — 固相転移の問題の所在およびそれと融解との関係を明らかにしようということである。ここでは対ポテンシャルで相互作用するモデルを対象とする。現実の固相 — 固相転移にあずかる役者とメカニズムは多種多様であって、性急にそれとの結びつきにとらわれない方が今はむしろよいと思う。

逆ベキ斥力系 ($3 < n \lesssim 7$) の fcc $\rightarrow$ bcc 転移は $T = 0$ での次の事情と関係している。静格子エネルギーは $n > 3$ で fcc が低い。この場合はポテンシャルのスケーリング性からすべての圧力 P ないしは体積 v の下で fcc が安定となる。弾性定数 $C_{11} - P$, C_{44}

$-P, (1/2)(C_{11}-C_{12})-P$ はいずれも正である。(斥力系だから常に圧力は加えておかなければならない。しかも、 C と P は同程度の大きさになり得る。) bcc でも $C_{11}-P, C_{44}-P$ はいつも正である。ところが $(1/2)(C_{11}-C_{12})-P$ は $3 < n \leq 7$ で正であるのに対し、 $n \geq 8$ では負となる。スケーリング性からすべての P あるいは v でそうなる。つまり $3 < n \leq 7$ では bcc は準安定に存在し得る。なお、sc では、 $n > 3$ で $C_{44}-P$ が負となりいつも不安定である。bcc では低い振動数をもった横波モードが fcc よりも数多くあって、それが温度を上げると bcc への転移へ導くと思われる。このモデルは簡単であるが、上述の過程を追うのはそう簡単ではないので後まわしにする。

逆ベキ系の様なスケーリング性がないときには $T = 0$ でも圧力を変えると固相間相転移が可能となる。たとえばちょっと変わった型だが

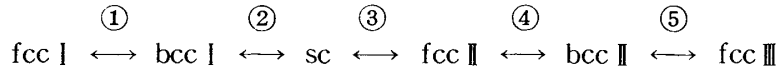
$$\varphi(r) = \exp [a(1-r) - 6(1-r)^2 \ln r]$$

の斥力ポテンシャルを考える。この φ は $r \sim 1$ で $e^{a(1-r)}$, $r \ll 1$ で r^{-6} , $r > 1$ では r^{-6} よりも short range である。パラメータ a は斥力の softness を表わす。圧縮率が常に正であることを保証するために φ としては convex なもの ($\varphi''(r) > 0$) に限ると、 $a > 1.8$ である。この系は $a \leq 4.3$ で融点極大を示す。¹⁾ $T = 0$ で仮りに fcc, bcc, sc, diamond の 4 つの構造に限って静格子エネルギーを比べると、 $1.8 < a \leq 2.6$ では上記 4 つの間で、 $2.6 < a \leq 3.6$ では fcc, bcc, sc の間で、 $3.6 < a \leq 6$ では fcc と bcc の間で相転移が起り、 $a \geq 6$ では fcc だけが現われる。²⁾ 一般にポテンシャルがかたくなる程 packing density の高い構造だけが現われることになる。

そこで、 $T = 0$ でまずこれらの構造の線型不安定性を調べる。次に一様変形でこれらの構造を関連づける。それは可能である。最後にその結果を念頭において $T \neq 0$ での相転移を逆ベキ系の場合も含めて調べるという順序で研究を進めていこうと考えている。

この研究会では $a = 3.3$ の場合について第 1 段階の結果の一部を、すなわち fcc, bcc, sc のそれぞれに対して弾性定数と $[100]$, $[110]$, $[111]$ 方向のフォノン分散曲線が系の体積を変えていくとどの様に変化するかという計算結果を報告した。くわしい図を掲げることは省略して、結果の概要を以下に述べる。

$a = 3.3$ では、系を圧縮していくと、静格子エネルギーでみれば



のように相転移する。1 原子当りの体積 v で示した存在領域は fcc I [$v \geq 2.6142$], bcc I [$2.5858 \geq v \geq 1.4894$], sc [$1.4179 \geq v \geq 0.9956$], fcc II [$0.9580 \geq v \geq 0.4884$], bcc II [$0.4878 \geq v \geq 0.4089$], fcc III [$v \leq 0.4085$] である。²⁾ 体積の飛びは化学ポテンシャル ($T=0$ ではエンタルピー) が等しい条件から決めたもの, すなわち 1 次転移による飛びである。

① fcc I を圧縮すると $(1/2)(C_{11}-C_{12})-P$ が $v = 2.26$ で 0 となって不安定となる。フォノンでも最初に振動数が 0 となるのはブリルアン域中心の $[110]$ 方向の T_1 モードである。bcc I を膨脹させていくと $v = 3.18$ でやはり $(1/2)(C_{11}-C_{12})-P$ が 0 となる。

② bcc I を圧縮すると $v = 1.52$ で $C_{44}-P$ が 0 となる。フォノンでも $[100]$ 方向の横波と $[110]$ 方向の T_2 モードがブリルアン域中心で最初に 0 となる。sc を膨脹させると $v = 1.43$ で $C_{44}-P$ が 0 となる。フォノンでも上と同様である。

③ sc を圧縮すると $C_{44}-P$ が $v = 1.00$ で 0 となる。フォノンでも $[100]$ 方向の横波と $[110]$ 方向の T_2 モードがブリルアン域中心で最初に 0 となる。fcc II を膨脹させると $v = 0.91$ で $C_{44}-P$ が 0 となる。フォノンでも上と同様である。

④ fcc II を圧縮しても弾性定数やフォノン振動数は 0 とはならないが, $(1/2)(C_{11}-C_{12})-P$ のふるまいに異常がみられる (単調でない)。bcc II を膨脹させると $v = 0.62$ で $(1/2)(C_{11}-C_{12})-P$ が 0 となる。フォノンでは T_1 モードが域中心で最初に 0 となる。

⑤ bcc II を圧縮すると弾性定数もフォノン振動数も 0 とはならないが, $(1/2)(C_{11}-C_{12})-P$ はやはり異常性がある。fcc III を膨脹させたときも同様である。

こうして, fcc $\longleftrightarrow$ bcc では $(1/2)(C_{11}-C_{12})-P$ が 0 となるか, その異常なふるまいを伴っており, bcc $\longleftrightarrow$ sc, fcc $\longleftrightarrow$ sc では $C_{44}-P = 0$ を伴っていることがわかる。ただし, sc が関係したところでは静格子エネルギーは sc が fcc, bcc よりも低いにもかかわらず $C_{44}-P < 0$ となる領域がある。これは他の結晶構造を考えに入れなければならないことを示している。

以上が今までの結果の概略であるが, hcp 等他の結晶構造を含めること, Bain の変

形で fcc と bcc を結びつけたときにどうなるかを今調べている。

参 考 文 献

- 1) T.Yoshida and S.Kamakura: Prog. Theor. Phys. **52** (1974), 822.
- 2) 吉田 健; 物性研究 **26** (1976), B56.
T.Yoshida and S. Kamakura: Prog. Theor. Phys. **56** (1976), 330.

Kirkwood-Monroe の融解理論について

九大理 工 藤 宏 明
岡 本 寿 夫
吉 田 健

§ 1. はじめに

1 体と 2 体の分布関数を結ぶ微積分方程式を液体動径分布関数の近似を用いて解き、結晶様の周期解の発生で固相への相転移を論ずる Kirkwood-Monroe (KM) の融解理論¹⁾は、相転移点近くで重要と思われるゆらぎを考えに入れていないという点で分子場の理論である。解くべき方程式は分子場の考察からのちに Brout が出した方程式²⁾と全く同じ型である。一方、2 体分布関数に対して KM と同じ仮定のもとで論じた Kirkwood の液体不安定性 (Kirkwood Instability) の議論³⁾は間違っている。⁴⁾これは取り扱い方が間違っているということであって、Kirkwood の議論では液体不安定の存否、相転移の存否については何も結論されない。そうすると KM の理論が融解の分子場の理論なのかという疑問が当然に起る。KM は具体的にはアルゴンについて計算しているが、熱力学的量を算出してくる途中の取扱いで納得いきかねるような点も多い。さいわい KM 理論は剛体球系にも使え、剛体球系の状態方程式、動径分布関数、相転移等は計算機実験等によって現在ではかなり正確にわかっている。そこで剛体球系について KM 理論を検討してみよう。