

Packing の問題としての結晶化

九大理 吉 田 健

液体の相転移としての結晶化を、packing の問題という観点からみたときの free-zing criterion について前回の研究会(1974年8月22日~24日)で報告した。その後、この考え方でクーロン系についても調べたので合わせて報告をする。

液相がある結晶構造の固相へ相転移する際に、まず重要な役割をするのは、分子間の強い斥力による排除効果であろうと思われる。それが純粹に現われるのが剛体球系である。ところで、配置空間での分子の配置に関する平均的な情報は一般に excess entropy $s_e(T, v)$ [$= (S - S_{id})/Nk$, S は entropy, S_{id} は対応する理想気体の entropy, N は全粒子数, k はボルツマン定数, T は温度, v は1粒子当りの体積] で表わされる。剛体球系でのこの量は packing parameter η [$= \pi d^3/6v$, d は剛体球の直径] だけの関数であって、それを $s_h(\eta)$ と書く、 s_h は剛体球斥力による排除効果を平均的に表わし、圧縮と共に単調に減少する。計算機実験によれば、 $\eta = 0.494$, $s_h = -4.86$ で剛体球系は固相へ一次の相転移をする。¹⁾

現実の単純液体でも、少なくとも凝固点近くでは、 s_e に対する寄与は斥力による排除効果からのものが大きいであろう。そこで effective な剛体球を考え、

$$s_e(T, v) = s_h(\eta) \quad (1)$$

とおくと、excess Helmholtz free energy は

$$F_e/NkT = -s_h(\eta) + (1/2kTv) \int \varphi(r) g(r) dr \quad (2)$$

と書ける。 φ は単純液体の対ポテンシャル、 g は動径分布関数である。さらに、 g を剛体球系の $g_h[=g(r/d, \eta)]$ でおきかえると次の不等式 (Gibbs-Bogoliubov の不等式²⁾) が成り立つ。

$$F_e/NkT \leq -s_h(\eta) + (12\eta/kT) \int_1^\infty \varphi(xd) g(x, \eta) x^2 dx. \quad (3)$$

特に、クーロン系 $\varphi = (Ze)^2/r$ [電荷 Ze のイオンが反対電荷の uniform background の中を運動している系] では、 g を $g-1$ でおきかえて

$$F_e/NkT = -s_h(\eta) + 6\Gamma\eta^{\frac{2}{3}}G(0, \eta), \quad (4)$$

$$\Gamma = \frac{(Ze)^2}{kT} \left(\frac{4\pi}{3v}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (5)$$

$$G(\kappa, \eta) = \int_0^\infty [g(x, \eta) - 1] x e^{-\kappa x} dx, \quad (6)$$

となる。 η あるいは d は (3), (4) の右辺が与えられた T, v のもとで最小になるように求める。一般にそれは唯ひとつ存在する。それを $\eta_e(T, v)$ と書き, effective packing parameter と呼ぶ。effective hard-sphere diameter d_e は $\eta_e = \pi d_e^3/6v$ で決まる。 $\eta = \eta_e$ のときの (3), (4) の右辺で free energy を近似すると, entropy は

$$s_e(T, v) = s_h(\eta_e) \quad (7)$$

で, 状態方程式は (3) のとき

$$Pv/kT = 1 - (4\eta_e/kT) \int_1^\infty x d_e \varphi'(x d_e) g(x, \eta_e) x^2 dx, \quad (8)$$

(4) のとき

$$Pv/kT = 1 + 2\Gamma\eta_e^{\frac{2}{3}}G(0, \eta_e) \quad (9)$$

で与えられる。

s_h として Carnahan-Starling³⁾ の表式

$$s_h(\eta) = -(4\eta - 3\eta^2)/(1 - \eta)^2 \quad (10)$$

を, g_h として Percus-Yevick 方程式の厳密解⁴⁾ を使って, 逆ベキ 12 乗斥力系 [$\varphi = \epsilon(r_0/r)^n$, $n = 12$] およびクーロン系で数値計算した結果を, それぞれの

計算機実験の結果と並べて表 I, II に示した。なお, G は閉じた形

$$G(0, \eta) = -\frac{10 - 2\eta + \eta^2}{20(1 + 2\eta)} \quad (11)$$

となる。 Pv/kT ではクーロン系の方が, s_e では 12 乗の系の方がよいが, 使った g_h の不十分さも考えに入れると第 1 近似としては満足できる。

計算機実験によれば, $\rho^* = (\epsilon/kT)^{\frac{3}{n}} \cdot r_0^3 / \sqrt{2} v$ として, 12 乗の系の fcc 固相への凝固点は $\rho^* = 0.813$ である。⁵⁾ クーロン系では background の寄与を考慮して, 化学ポテンシャルが両相で等しいという条件から凝固点が求まるわけであるが, 凝固に伴う体積変化は普通小さい。⁶⁾ したがって, 凝固点は両相のヘルムホルツ自由エネルギーが交わる点に大変近いところにある。計算機実験によれば, 固相を bcc としてこの交点は $\Gamma = 155 \pm 10$ である。⁶⁾ $n = 9, 6, 4$ の逆ベキ斥力系の凝固点は, 固相を fcc として, 計算機実験によるとそれぞれ $\rho^* = 0.943, 1.54, 3.92$ である。⁷⁾ これらの凝固点での (3) による η_e の値はそれぞれ $\eta_e = 0.454, 0.463, 0.475$ となる。また, Lennard-Jones ポテンシャルの系のように引力があっても, 凝固点で (3) による η_e の値は 0.45 に近い値となる。種々の系の凝固点で η_e がいずれも近い値をとることは, 液体の結晶化を考えると, effective な packing という概念が大変有効であることを示している。

(3) や (4) の近似の程度は考える系のポテンシャルにもよるはずである。そこで近似計算から離れて, s_e として (計算機) 実験による値を用い (1) を満たす η を求めてみる。ただし, (10) を使う。表 I, II では η_e の実験値の欄にそれを示した。これらの表および前回の研究会報告に掲げた表からわかるように, この η_e は種々の系の凝固点ではるかにばらつきの少ない $\eta_e = 0.44 \sim 0.45$ という一定値をとっている。したがって, 前回にも述べたようにこれは凝固の criterion になり得る。 d_e で長さを scale すると, 凝固点近くでこれらの系はみな similar にみえると思われるが, 剛体球系での $\eta = 0.494$ との違いの意味, 固相の結晶構造が決まってくる機構との関連など, 今後追求すべき問題は多い。

表 I. 逆ベキ 1 2 乗斥力系

実験は Hoover 達による計算機実験⁵⁾

ρ^*	Pv/kT		s_e		η_e	
	理 論	実 験	理 論	実 験	理 論	実 験
0.20	2.221	2.121	-0.683	-0.626	0.141	0.131
0.40	4.818	4.557	-1.572	-1.434	0.265	0.249
0.60	9.942	9.460	-2.698	-2.465	0.370	0.352
0.70	13.977	13.469	-3.355	-3.079	0.416	0.398
0.80	19.362	18.762	-4.077	-3.749	0.457	0.439
0.813	20.178	19.62	-4.175	-3.84	0.462	0.444

表 II. ク ー ロ ン 系

実験は Hansen 達による計算機実験⁶⁾

Γ	Pv/kT		s_e		η_e	
	理 論	実 験	理 論	実 験	理 論	実 験
20	-4.432	-4.550	-2.201	-1.355	0.329	0.239
40	-10.281	-10.415	-3.078	-2.019	0.398	0.312
60	-16.174	-16.315	-3.696	-2.491	0.436	0.354
80	-22.089	-22.232	-4.188	-2.866	0.463	0.383
100	-28.016	-28.157	-4.603	-3.180	0.483	0.405
120	-33.952	-34.088	-4.967	-3.453	0.499	0.422
140	-39.895	-40.023	-5.293	-3.695	0.512	0.436
155	-44.355	-44.476	-5.518	-3.861	0.520	0.446
160	-45.842	-45.961	-5.589	-3.913	0.523	0.448

参 考 文 献

- 1) W. G. Hoover and F. H. Ree, J. Chem. Phys. **49** (1968), 3609.
- 2) A. Isihara, J. Phys. **A1** (1968), 539.
- 3) N. F. Carnahan and K. E. Starling, J. Chem. Phys. **51** (1969), 635.
- 4) M. S. Wertheim, Phys. Rev. Letters **10** (1963), 321.
- 5) W. G. Hoover, M. Ross, K. W. Johnson, D. Henderson, J. A. Barker and B. C. Brown, J. Chem. Phys. **52** (1970), 4931.
- 6) J. P. Hansen, Phys. Rev. **A8** (1973), 3096.
E. L. Pollock and J. P. Hansen, Phys. Rev. **A8** (1973), 3110.
- 7) W. G. Hoover, S. G. Gray and K. W. Johnson, J. Chem. Phys. **55** (1971), 1128.

コロイド系による物質構造の研究

東教大光研 蓮 精

§ 1. ま え お き

コロイド粒子は free space において熱運動しているという一点において、原子や分子とよく似ている。ゆえに、コロイド系は、その統計力学的性質の多くのものを原子系と共有している筈である。そして、ある種のコロイド粒子は数千 Å の径を有し、顕微鏡で直接、水中に suspend したままの状態、観察できる。このような粒子系は、目に見える原子系ということができ、原子系を研究する上での絶好のモデル系である。特に、協同現象が重要な役割を演ずる濃厚系の研究に、その特徴を発揮するであろう。

しかし、一般のコロイド系は構成粒子が形と大きさにおいて、余りにも不揃いであって原子や分子とは似てもつかぬ乱雑なもので、到底、この目的には使用できない。

この目的に使用し得るような、単分散（粒が揃っている）の、しかも高い粒子濃度においても十分に安定なコロイド系は極く稀である。その中で、ここで主として述べるのは、① 単分散ラテックス（粒子は塊）、② 単分散金コロイド（粒子は球に近い多面体、