

融 解 現 象 の 理 論

名大工 本 田 勝 也

(1 0 月 1 7 日 受 理)

§ 1. はじめに

融解現象に関する分子論的取り扱い、多くの人々によって試みられているが、ここでは新たな試みを提示してみたい。

融点を統計力学的に決定するには、レナード・ジョーンズ、デボンシャイアー¹⁾(L J D) 模型のように、固相・液相を統一的に描く模型を設定して、両相のギブス自由エネルギーを比較する方法と、固相または液相の不安定性を論ずる一相理論とがある。固相と液相の統一的な模型は、いまのところL J D 模型またはその拡張²⁾があるが、果してL J D 模型が、液相をうまく説明できているか、には議論の余地がある。リンデマン³⁾の示唆によると、融点直下においてさえ、格子振動の振幅は、格子間隔の10%程度である。

そこで、我々は固相(結晶)の安定性から融解現象を取り扱う立場をとる。

融点直下の固体であろうと、固体である限り、固体を構成している粒子(原子、イオン、分子)は、その格子点のきわまりに束縛されている。しかも、リンデマンによればその束縛の度合は、かなり強いと考えてよいであろう。つまり、個々の粒子は、周囲の粒子との相互作用を通じて作られる有効ポテンシャルの底で、アインシュタイン型の調和振動をしていると考えられる。この有効ポテンシャル、また有効振動数は、当然温度や密度に依存し、低温では、深く大きい、温度が高くなるにつれて浅く小さくなる。融点になると、もはやこの有効ポテンシャルは存在しえなくなり、粒子は、格子点のまわりへの束縛から解放される。融点直下では、なまの相互作用による、格子振動の振幅は大きくなり、隣りの粒子のハードコアの影響を、もろにうけるようになる。したがって、有効ポテンシャルは、短距離相関を考慮に入れて、計算される必要がある。このあたりの事情は、原因は異なるが、量子固体の凝縮の問題と類似している⁴⁾。

§ 2. 表式化

先に述べた考え方を，表式化するために，ハイゼンベルグスピノ系などの問題で有効性を発揮している，クラスター変分法⁵⁾を用いる。

N体の系のヘルムホルツの自由エネルギーは，汎関数

$$\mathcal{F} = \text{Tr}^{(N)} \rho_N \{ U + kT \ln \rho_N \} \quad (1)$$

を，N体の分布関数 ρ_N でもって， $\text{Tr}^{(N)} \rho_N = 1$ の条件下で最小にすることによって得られる。今，古典系を考えているので，運動エネルギーの項は除いてある。ポテンシャルエネルギー U は，

$$U = \sum_{i < j} v(|r_i - r_j|) \quad (2)$$

で記述されるとする。また，

$$\text{Tr}^{(N)} \rightarrow \frac{1}{\Delta^N} \int dr_1 \cdots \int dr_N$$

であって， Δ はセルの体積で，積分 dr_i は i 番目のセル内で行う。

(1) をクラスター展開する。

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & \sum_{i < j} \frac{1}{\Delta^2} \int dr_i \int dr_j v(|r_i - r_j|) \rho_2(r_i, r_j) + \\ & + kT \sum_i \frac{1}{\Delta} \int dr_i \rho_1(r_i) \ln \rho_1(r_i) \\ & + kT \sum_{i < j} \left\{ \frac{1}{\Delta^2} \int dr_i \int dr_j \rho_2(r_i, r_j) \ln \rho_2(r_i, r_j) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{\Delta} \int dr_i \rho_1(r_i) \ln \rho_1(r_i) - \frac{1}{\Delta} \int dr_j \rho_1(r_j) \ln \rho_1(r_j) \right\} + \cdots \end{aligned} \quad (3)$$

ここで n 体の分布関数は

$$\rho_n(r_1, \cdots, r_n) = \frac{1}{\Delta^{N-n}} \int dr_{n+1} \cdots \int dr_N \rho_N(r_1, \cdots, r_N) \quad (n=1, 2, \cdots)$$

で定義されるから

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta} \int dr_j \rho_2(r_i, r_j) &= \rho_1(r_i) \\ \frac{1}{\Delta} \int dr_j \rho_1(r_j) &= 1 \end{aligned} \quad (4)$$

が満されねばならない。

短距離相関を考慮に入れるため、2体相関まで取り入れた汎関数(3)を、(4)の条件下で $\rho_1(r_i)$ 、 $\rho_2(r_i, r_j)$ に関して最小にすると、自由エネルギー F 、1体、2体の分布関数 $\rho_1(r_i)$ 、 $\rho_2(r_i, r_j)$ は、

$$F = \sum_i f_i$$

$$\rho_1(r_i) = \exp \beta \{ f_i - \sum_{j \neq i} U_j(r_i) \} \quad ; \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\rho_2(r_i, r_j) = \exp \beta \{ f_i + f_j - v(|r_i - r_j|) - \sum_{k \neq i, j} (U_k(r_i) + U_k(r_j)) \} \quad (5)$$

と求められる。ただし、 f_i 、 $U_j(r_i)$ は(4)式に対する、ラグランジュの未定乗数であり、(5)式を(4)式に代入して決められるものであるが、(5)式をみると、 f_i は1個あたりの自由エネルギー、 $U_j(r_i)$ は、 i 番目の粒子と j 番目の粒子との相互作用により、 i 番目の粒子に働く有効ポテンシャルと理解される。ここで、 $v(|r_i - r_j|) \equiv 0$ であるような、遠いセル間では、 $U_j(r_i) = U_i(r_j) \equiv 0$ であることは容易に示される。

このままでは、(4)、(5)式を解くことが出来ないので、次の簡単化、もしくは仮定を行う。

- (1) 結晶は、単一粒子で構成され、立方対称をもつとする。

$$f_i \rightarrow f$$

- (2) 相互作用は、最近接セル内の粒子間のみに働くとする。

$$U_j(r_i) \rightarrow U(r)$$

- (3) 有効ポテンシャルを調和振動の形に近似する。

$$U(q) = c + a q^2 \quad q = |r - R| \quad (6)$$

R はセルの中心の位置

- (4) f 、 a 、 c をモーメント法で求める。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta} \int dr \rho_1(r) &= 1 \\ \frac{1}{\Delta^2} \int dr \int dr' \rho_2(r, r') &= 1 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{1}{\Delta^2} \int dr \int dr' (r-k)^2 \rho_2(r, r') = \frac{1}{\Delta} \int dr (r-k)^2 \rho_1(r)$$

(7) 式の上2つの式から, $f = f(a)$ を求めて, $\partial f / \partial a = 0$ となる a を求めることと, (7) 式とは同等である。

(6), (7) 式から, 得られる結果は, 次のようである。

$$\begin{aligned} \frac{F}{N} &\equiv f = f_1 + \frac{z}{2} (f_2 - 2f_1) \\ \beta f_1 &= -\ell n \frac{1}{\Delta} \int dr e^{-\beta H_1(r)} \\ \beta f_2 &= -\ell n \frac{1}{\Delta^2} \int dr \int dr' e^{-\beta H_2(r, r')} \\ H_1(r) &= z a r^2 / d^2 \\ H_2(r, r') &= v(|r-r'|) + (z-1) a \{r^2 + (r'-d)^2\} / d^2 \end{aligned} \quad (8)$$

ここで, z は最近接格子点の数, d はその距離である。パラメーター a は, $\partial f / \partial a = 0$ から求めるが, 低温からいって, もはや $\partial f / \partial a = 0$ となる a が求まらなくなる点を融点と考える。

§ 3. 具体的計算の結果

具体的な数値計算は, 面心立方格子で, レナード・ジョーンズポテンシャル

$$v(r) = 4\epsilon \{ (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \}$$

の場合について行った。比熱と, 一体分布関数の半値巾 δ についての結果 (Fig. 1, Fig. 2) は, 融解前駆現象と, リンデマンの法則を, 説明していると思われる。

しかし, 定量的によく合わないことも, さりながら, 融点の体積依存性など, 定性的にも事実を説明できない事柄も出ているので, 検討を進めている。

§ 4. 結 語

我々は, 一種の自由体積理論に基づいて, 融解現象を論じた。その結果, 短距離相関を考慮に入れることにより, 融解前駆現象を説明することができた。このように, 物理

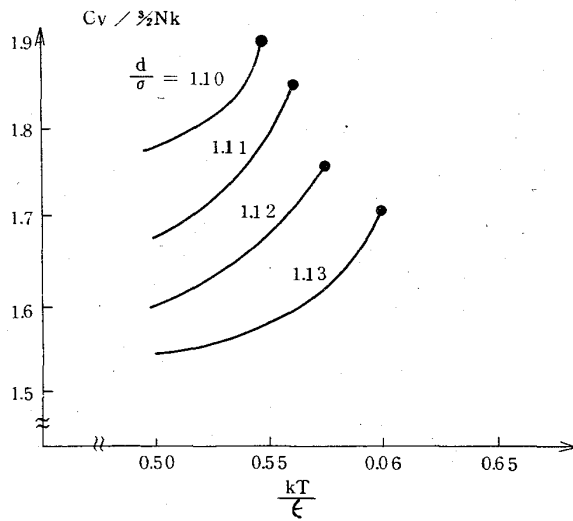


Fig. 1

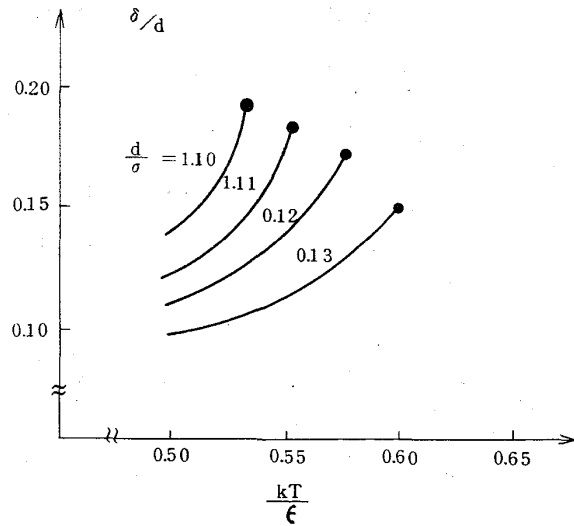


Fig. 2

量の温度依存性を定性的に説明することができたが、体積依存性については、事実とそぐわない結果がでている。

また、我々の理論では、剛体球はもとより、斥力ポテンシャルシステムの場合、固体が安定な状態として存在し得ない。これらは、計算機実験の結果と矛盾している。

これらの原因として、

- (1) 最近接セル内の粒子間の相互作用のみ取り入れていること。
- (2) なんらかの、秩序—無秩序転移を取り入れる必要がある。

などが考えられる。今後、検討を進めていきたい。

参 考 文 献

- 1) J.E.Lennard-Jones and A.F.Devonshire : Proc. Roy. Soc. A, 163 ('37) 53; 165 ('38) 1; 169 ('39) 317; 170 ('39) 464
- 2) H.Mori, H.Okamoto and S.Isa: Prog. Theor. Phys. 47 ('72) 1087
- 3) F.A.Lindernann : Phys.Z. ; 11 ('10) 609

本田勝也

- 4) F. Iwamoto and H. Namaizawa ; Prog. Theor. Phys. Suppl. 37 and 38 ('66) 234
- 5) T. Morita and T. Tanaka ; Phys. Rev. 145 ('66) 288

多種の自由体積を考慮した 液体および融解のセル理論

京大理 小 川 泰

(1 0 月 1 7 日 受 理)

モレキュール型研究として本誌7月号に既に報告したものとの重複を避けて、主に統計力学の問題として述べることにする。研究会当日岡本氏の発表に対して久保先生がなさった質問と関連した事柄である。

問題は球対象な二体力 $\phi(r)$ が働く体積 V , 温度 T の N 粒子系の状態和を如何にして求めるかということであるが、連続空間でそのまま正直に求めることは到底不可能なので、一つには計算の実行可能性という理由と、もう一つには各粒子の並進自由度を振動型と拡散型に分類して、完全な周期構造と微小振動という理想的な固相と理想気体の両極の間を内挿した形で液相領域を把えようという物理的あるいは直観的な理由とから適当なセルを導入して模型化を行う。模型は各セルに粒子を配分する秩序無秩序あるいは格子統計の問題と、セル内運動の問題に分けられ、更にそれらを統合する問題で完結する形になっている。

前者は可付番自由度の格子統計問題、後者は粒子毎に環境が異なるので自由体積が多種あるとして一般化した Einstein 模型といってもよい。この二つの問題は絡み合って結合し、全体として解かねばならない。

この段階で模型は一応十分に定義されているといえよう。ある形の L 個のセルを導入すると L 個のセル自由度 (各々、粒子の有無を表わす二状態可能) と $3N$ 個のセル内並進自由度からなる問題で、セルの形を ξ という添字で表わせば

$$Z_{\xi, L} = Z_1, Z_2, \quad (1)$$