

1. 融解現象の問題点

京大基研 松田博嗣

融解現象の理論の現状を概観し，超高圧において実測された融点降下現象に対する一つの理論的解釈を述べた。この報告は本誌次号掲載予定の基研研究会報告「液体は固体とどう違うか」における広池氏の項と筆者の項と内容的に重複する所があるので，ここでは簡単に報告の要点のみを記する。

Lindemann (1910) は固体原子の熱運動の振幅が原子間隔の 10% 程度に達すると融解が起ると仮定して実験事実がかなりよく説明されたとしたが，その統計力学的根拠は示されていない。融解現象を分子論的に解釈しようとする理論は，固相または液相の不安定性よりこれを捉えようとする一相理論と，二相の存在を共に考慮して相転移を理解しようとする二相理論に大別される。前者は平衡状態における融点の上限または下限しか与え得ないし，その理論的基礎も必ずしも明瞭ではない。一方後者は目下のところ取扱いが比較的特定のモデルに極限される困難をもつ。

§ 1. 固体の不安定性 [M. Born, J. Chem. Phys. 7 (1939), 591]

自由エネルギーの考察より，立方 Bravais 格子の安定性の必要条件として，弾性定数に対し，(a) $C_{11} + 2C_{12} > 0$ ，(b) $C_{11} - C_{12} > 0$ ，(c) $C_{44} > 0$ が得られる。(a) が破れると完全な不安定で昇華が起り，(b) が破れると伸長に対する不安定性としてゲル状態となり，(c) が破れると shearing stress に対する不安定として融解が起ると考えられる。bcc 格子に対し quasi-harmonic 近似を用いて分子間ポテンシャルより弾性定数を求め，融解曲線に対する数値計算が行なわれた。しかし実際の融解は $C_{44} = 0$ となるより低温で起っているであろうし， $C_{44} = 0$ となるような点で quasi-harmonic 近似が成立するかどうか問題である。従って固体の不安定はむしろ固体に対する一つの近似理論が自己矛盾を起す点と考えた方がよからう。

§ 2. 液体の不安定性 [J.G.Kirkwood et al. J.Chem. Phys. 9 (1941), 514]

原子間対ポテンシャルを $V(r)$, 一粒子, 二粒子分布密度関数をそれぞれ $\rho^{(1)}(x_1)$, $\rho^{(2)}(x_1, x_2)$ とし,

$$\left. \begin{aligned} \rho^{(1)}(x_1) &= \rho_\ell [1 + \phi(x_1)] \\ \rho^{(2)}(x_1, x_2) &= \rho^{(1)}(x_1) \rho^{(1)}(x_2) g(x_1, x_2) \\ g(x_1, x_2) &= g_\ell(x_{12}) + \chi(x_1, x_2) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

とおく。ここに ρ_ℓ は平衡状態での液体密度, $g_\ell(x_{12})$ は液体の動径分布密度関数, $\phi(x_1)$, $\chi(x_1, x_2)$ はそれぞれよりの微小なすれとし, これについて一次の範囲で,

$$\tilde{\phi}(k) = M(k) / [1 - G(k)] \quad (2)$$

ただし

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\phi}(k) &= \int \phi(r_1) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} d^3\mathbf{r}_1 \\ M(k) &= \frac{i}{k^2} \int \mathbf{k} \cdot \underline{\Delta}(\mathbf{x}_1) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_1) d^3\mathbf{x}_1 \\ G(k) &= \int g(r) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\ \underline{\Delta}(\mathbf{x}_1) &= \beta \nabla_1 V_0(\mathbf{x}_1) + \beta \rho_\ell \int \nabla_1 V(\mathbf{x}_{12}) \chi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d^3\mathbf{x}_2 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

なる関係式が導かれる。Kirkwood らは実数の k に対し (2) の分母が 0 になるとき, 液体の不安定が起るとした。

しかし最近 W.Kunkin と H.L.Frisch [J.Chem. Phys. 50 (1969), 1817] は hard core 系の場合

(i) 1次元でも上記不安定が起ること。

(ii) 2, 3次元で不安定の起る密度は, 数値実験の相転移密度より却って低いこと。

と云う矛盾のあることを指摘し, 更に外場 $\epsilon V_0(x)$ があるときの $\rho^{(1)}$ のずれ

を ϵ について一次まで求めると (2) のような不安定は起り得ない。従って (2) の分母が 0 になる所では分子も 0 の筈ということが判った。従って液体の不安定の問題は振り出しに戻った感がある。

§ 3. 二, 三のモデルの性質

(i) hard core モデル

Kirkwood らは液体の不安定性の理論にもとづいて, hard core モデルも相転移を示すことを予言した。これに対する理論的結論はまだ得られていないが, Alder らは計算機実験により, 例えば hard sphere の場合, 最充填密度の 60~65% のところで $p-v$ 曲線に平らな部分らしいのが現れることを指摘した。ただしこれを結晶一流体の転移と見做してよいかどうかは判らない。むしろ流体内での転移を示唆するものと考えられる。

(ii) Lindemann 式に対する相応状態の原理

[C. Domb, Nuovo Cim. Suppl. 9 (1958), 9]

対ポテンシャルが

$$\phi(r) = \epsilon_0 f(r/r_0)$$

で表わされる系を考える。ここで ϵ_0 , r_0 はエネルギーと長さの単位を与えるパラメータで, f は還元された原子間距離 r/r_0 の universal function である。

このとき融解温度 T_m と Debye 温度 θ は

$$k T_m = \alpha \epsilon_0$$

$$k \theta = h \sqrt{r \epsilon_0 / m r_0^2}$$

と表わされる。ここに α , r は還元された体積 $u = v/v_0$ ($v_0 = r_0^3$) のみの関数である。従って

$$T_m / (m v_0^{2/3} \theta^2) = C(u)$$

となり, Lindemann 定数 $C(u)$ は reduced volume のみの関数と云う意義をもつ。

(iii) 理想三相モデル [H. Matsuda, Prog. Theor. Phys. 42

(1969), 140]

対ポテンシャルが,

$$\phi(r) = C/r^n - \alpha r^3 \exp(-rr) \quad (\alpha > 0, C > 0, n > 3)$$

で表わされる系を考える。ただし $r \rightarrow 0+$ の極限を考える。

相応状態の考えと Kac potential に対する理論より, 圧力 p と原子容 v との関係は universal function $p_0^*(v^*)$ を媒介として

$$p = (kT) (kT/C)^{3/n} p_A^*(v^*),$$

$$p_A^*(v^*) = p_0^*(v^*) - A/v^{*2}$$

$$A = 8\pi\alpha C^{-3/n} (kT)^{-1 + \frac{3}{n}}$$

$$v = (C/kT)^{3/n} v^*$$

によって与えられる。これより $\alpha = 0$ のとき, 或温度で融解が起るとすると, 任意の $\alpha \geq 0$ に対して適当な圧力を加えれば, どんな温度でも融解が起ることが示される。従ってこのようなモデルでは融解温度は圧力の関数として最大値をもち得ない。

(iv) 融点降下現象と異常対ポテンシャル

Cs のように, 高圧において最充填固体の融点が圧力と共に降下するのは, Cs が高圧固相において同型転移をすること, (iii) の結論から見て, その原因を対ポテンシャルの異常性に求めるのが自然のようである。

Lennard-Jones と Devonshire (1939) の cell モデルに従い, 原子の位置する場所を A, B 二つの部分格子よりなる単純立方格子の格子点で特徴づけ, 0°K では原子は A 部分格子のみに位置し, 融点は二つの部分格子が同等となる温度とする。原子間相互作用として第二近接格子間まで考え, その体積依存性と, 実測された融解曲線より, 変曲点をもつ (異常) 対ポテンシャルの形が定められ, これより融点近傍での圧縮率, 熱膨張係数の異常性を予想し得る。詳しくは次号掲載予定の研究会報告を参照されたい。

これにより一応融点降下現象は理解し得るが, cell model の適否, 異常

対ポテンシャルの有効性，後者の電子論的基礎については，なお今後の問題を残している。

2. 液体金属の構造について

東北大・工 田 中 実

表題に関する最近 2, 3 年の実験的知見と，それ等を対象にした理論的研究のまとめを試みた。

液体金属，あるいは広く凝縮系の熱平衡状態の構造をここでは次のように考えたい。

液体系が熱平衡状態にあることは，巨視的に空間に関しては均質等方的であり，時間的には定常的であることで特徴づけられる。今微視的スケールで液体系を考察する時に上記の性質はやはり液体系を規定づける *a priori assumption* と考えたい (Debye, Kirkwood)。従ってこのような特徴の系では，十分大きな体系を想定すれば，系内の特定の場所に (特定の時刻に) 液体の構成粒子を絶対的に見出す確率は，平均密度 ρ に比例し何等空間的・時間的構造といったものを知る手がかりにならない。そこで，特定の時刻に特定の場所に居る粒子を基準にとり，相対的に或る時刻に或る場所に粒子が見出される条件付確率が考えられ， $\rho_2(\mathbf{r}, t; 0, 0)$ ， $\rho_3(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t'; 0, 0)$ 等が定義されよう。これ等の量の平均は必ずしも trivial ではない。 ρ_2 (local density) は液体による光の散乱の考察に Debye が導入したものであり，また Van Hove の時空相関関数 $G(\mathbf{r}, t)$ に即座に結びつけられる。

次にこれ等 ρ_2 ， ρ_3 ，或いは正しくはその熱平衡系における平均を観測することを考えてみよう。先ず仮に各粒子が電磁波等を放射しているとすれば，任意の 2 個または 3 個等からの放射波を合成した波の，波数及び周波数特性はまさに ρ_2 ， ρ_3 等の特徴で定まる。実際には X 線，電子線，光，或いは中性子線