

デル化できる万能性をもつことを予見していただければ幸いである。

配位数はアルカリハライドでは4～5箇という少数になり，幾何学的にも単純な話題である。今後一層，理論家の関心が高まることを望みたい。

#### 参 考 文 献

- 1) 古川・大野：物性研究 19 No.5 (1973) B35
- 2) " " " 24 No.1 (1975) A51
- 3) K. Furukawa: Dis. Far. Soc. 32 (1962) 51.
- 4) J. W. E. Lewis, K. Singer, L. V. Woodcock: J. Chem. Soc. Far. Trans. II, 71 (1975) 301.
- 5) M. Dixon & M. J. L. Sangster: J. Phys. C. Solid St. Phys. 8 (1975) L8.
- 6) 古川・大野・岩本・網脇・梅咲：金属学会 (1975, 10) 予稿 IS<sub>3</sub>7;  
学振第140委資料(1976, 1)

B 15

### 金属微粒子の融解の理解

京大理 松 原 武 生

金属微粒子の融点が，Bulk 金属の融点よりも低いことは以前から知られており熱力学的な理論はあるが<sup>1)</sup>，微視的理論は今までに試みられたことはないように思われる。この報告では Self-consistent phonon theory の一つの応用として，高温近似で非調和性も考慮した“self-consistent Einstein model”により金属微粒子の融解の理論を試みる。

半径  $R$  の金属微粒子中の原子は一定の Bravais 格子  $\{\mathbf{R}_i\}$  を組んでいるものとする。原子間のポテンシャルを  $v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  とすると， $i$  番目の原子の振動数  $\omega(i)$  は

$$m \omega^2(\ell) \equiv \phi(\mathbf{R}_i) = \sum_{\ell'} \langle v_{xx}(\mathbf{R}_L + \mathbf{u}(\ell) - \mathbf{R}_{\ell'} - \mathbf{u}(\ell')) \rangle \quad (1)$$

によって計算される。ただし， $m$  は原子質量， $\mathbf{u}(\ell)$  は  $\mathbf{R}_L$  点にある原子の変位で，そ

の分布は  $\omega(\ell)$  を振動数とする調和振子の温度  $T$  におけるカノニカル分布を用いて

(1) 式右辺の平均をとるものとする。  $v(r)$  のフーリエ成分を  $V_q$  とすれば、高温近似で (1) は  $\phi(r)$  をきめる次の方程式になる：

$$\phi(R_L) = -\frac{1}{3} \int d\mathbf{q} V_q q^2 \sum_{\ell'} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_L - \mathbf{R}_{\ell'})} \exp \left[ -\frac{kT}{2} q^2 \left( \frac{1}{\phi(\mathbf{R}_L)} + \frac{1}{\phi(\mathbf{R}_{\ell'})} \right) \right] \quad (2)$$

まず簡単のために  $\phi(\mathbf{R})$  は位置によらないとすると、(2) はさらに簡単化されて、  
( $\mathbf{R}_L = 0$  に選んで)

$$\phi = -\frac{1}{3} \int d\mathbf{q} q^2 V_q e^{-\frac{kT q^2}{\phi}} \left( \sum_{\ell'} e^{-i\mathbf{q} \mathbf{R}_{\ell'}} \right) \quad (3)$$

となる。ここで  $\ell'$  についての和は半径  $R$  の球内にある格子点についてとるものとする。微粒子結晶の X 線回折理論でよく知られているように<sup>2)</sup> この和は結局

$$\sum_{\ell'} e^{-i\mathbf{q} \mathbf{R}_{\ell'}} = \sum_{\mathbf{h}} \sigma(\mathbf{q} - \mathbf{B}_h) \frac{1}{V_c} \quad (3)$$

$$\sigma(q) = 4\pi R^3 \left[ \frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right] \quad (4)$$

の形に帰着できる。ここで  $\{\mathbf{B}_h\}$  は  $\{\mathbf{R}_L\}$  に対応する逆格子ベクトル、 $V_c$  は単位格子胞の体積である。  $kT/\phi = A$  とおけばわかるように (3) は、

$$\frac{kT}{A} = f(A) \quad (5)$$

の形で  $f(A)$  は  $A$  の減少関数であるから、 $Af(A)$  はある  $A$  の値で極大値を持ち、ある温度  $T_m$  以上になると (3) 又は (5) は解を持たなくなる。このことを元の変分問題にさかのぼって調べると、自由エネルギーの極小が消滅する点にあたり出発点に仮定した Bravais 格子  $\{\mathbf{R}_L\}$  が不安定になることを示している。勿論この温度  $T_m$  は融点に対応しないが、融点にほぼ比例すると仮定すれば、Bulk 金属と微粒子金属の融点の比を求めることは可能になる。 $V_q$  としては簡単のため

$$V_q = -A e^{-\alpha^2 q^2} \quad (6)$$

の形をとり，さらに (4) 式の  $\sigma(R)$  を分散値  $\bar{R}$  をもつガウス分布ですりかえると  $q_{\perp}$  積分は容易に実行できて  $f(A)$  の形はきまる。それは結局，

$$T/T_{\infty} = X \exp(\theta + 1) \exp \left[ -\sigma \left( \frac{\theta + X}{\theta + X + \sigma} \right) \right] \left[ \frac{\sigma}{\theta + X + \sigma} \right]^{5/2} \left[ \frac{3}{2\sigma} \frac{\sigma}{\theta + X + \sigma} \right] \quad (7)$$

となる。ただし逆格子点についての和を最小の逆格子ベクトル  $G=2\pi/a$  だけに止め、

$$X = G^2 \frac{kT}{\phi}, \quad \sigma = G^2 \bar{R}^2, \quad \theta = G^2 \alpha^2 \quad (8)$$

$$k T_{\infty} = 16 A \pi^2 \frac{1}{a^3} \exp (-(\theta+1))$$

とにおいてある。(7)式右辺の極大値を求めれば、 $T_m(R)/T_\infty$ を与えるはずである。 $\theta = 0.5$ としたときの $T_m(R)/T_\infty$ を $\bar{R}$ の関数として画いたものが図1の実線である。この図には $S_n$ 微粒子の融点 $T_m$ の実験値も $\bar{R}^{-1}$ の関数として示してある。<sup>3)</sup>理論曲線は適当に $\bar{R}$ を選べば、実験値を殆んど完全に再現できることがこの図からわかる。この理論と実験の一致は少しよすぎるが、結果は $\theta$ の値に余りよらないこと、また基礎

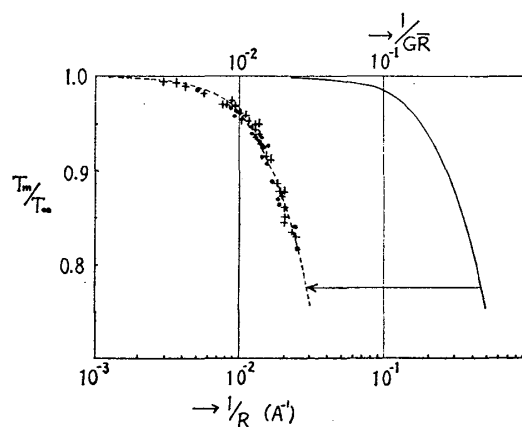


图 1

方程式 (3) を出すとき無視した  $\phi(R)$  の  $R$ -依存性は  $\bar{R}$  のスケーリングにくりこませられることが確かめられている。この簡単な理論と熱力学的な理論の関係は、現在検討中である。

## 参 考 文 献

- 1) M. Takagi: J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 359  
 今までの熱力学的理論の簡単なレビューが最近の次の論文の中にある。  
 S. J. Peppiatt & J. R. Sambles: Proc. Roy. Soc. A 345 (1975) 387
- 2) A. Guinier: *X ray Diffraction* (Freeman Co. 1963) p.90
- 3) 実験値は次の論文から取った。  
 C. R. M. Wronski: Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 1731

## B 16

## 非平衡状態にある流体の計算機実験

東大教養 内 藤 豊 昭  
 小 野 周

剛体球系の粘性係数及びその Shear-rate に対する依存性を、非平衡分子力学により Couette flow を Simulate する事により求めた。粒子数  $N$  は 108, 及び 256 にとり一辺  $L$  の立方体を基準領域にとり、その各辺に平行に  $x, y, z$  軸にとる。局所的な速度の  $x$  成分が  $z$  軸方向に一定な傾き  $D$  を持つような系を考える。計算機実験での最も基本的な境界条件としては、平衡状態で用いられている周期的境界条件を定常流が存在する系を取り扱えるように拡張した。基準領域を、それに合同な領域で囲んだ時、基準領域に対して、上側に接する領域では  $DL$ , 下側に接する領域では  $-DL$  だけ大きい重心速度の  $x$  成分を持つ。従って、基準領域にある速度  $(U_i, V_i, W_i)$  を持つ粒子  $i$  の上側の領域への像  $i'$  の速度、座標として

$$U_{i'} = U_i + DL ; \quad V_{i'} = V_i ; \quad W_{i'} = W_i \quad (1)$$

$$X_{i'} = X_i + DLt ; \quad Y_{i'} = Y_i ; \quad Z_{i'} = Z_i \quad (2)$$

ととる。  $i$  の下側の領域への像  $i''$  の位置、速度は、(1), (2) で  $+$  を  $-$  に換えた