

融 解 の 模 型 理 論

京大・理	小	川	泰
	小	倉	久
	種	村	正
			美

計算機実験の役割の一つは、その受験結果から直観的な概念や模型を作ること、あるいは直観的な模型理論に現われる諸物理量（現実の物理現象としては観測可能でない量も含めて）のふるまいを、計算機内の現象で確かめることにあるといってもよからう。その準備段階として次のような融解の模型理論の考察を行った。

現在までの融解理論は大雑把に言えば、(I) Lindemann 理論¹⁾と、(II) Lennard-Jones + Devonshire 理論²⁾に大別できよう。前者は格子点近傍での各粒子の振動を重視し、固相だけをみる一相理論で、基礎づけに不足する現象論だが経験的にはかなり良い結果を導き、大変便利でもあり、確かに真理の一面を把握していると思われる。一方、後者は液相もセル模型化して扱う二相理論で融解を秩序無秩序現象として把え、統計力学的には理解し易い面がある。固相液相転移に臨界点を導くなどの欠陥があるが、種々の改良が試みられており、最近では九大グループがどちらかといえばセル内の運動よりも秩序無秩序的側面を強調している（と我々には思われる）“Expandable Lattice Model” (ELM)³⁾を提唱している。

これら二つの理論はそれぞれ全く別の事柄を強調して融解現象の説明を試みているようだが、それらはいずれも融解現象の重要な側面であり、(I)の強調する振動は固体の励起を良く表現し、(II)の強調する秩序無秩序は拡散現象の表現とみなせる。液相はこれら二つの側面を確かに兼備しており、液体論乃至固相液相二相をみて統計力学的に融解を導こうとする立場では、液相におけるこれら二つの側面のかねあいを正しく求めることこそが課題であると思われる。我々はこのような観点からまず拡張したセル模型で剛体球系の融解現象、いわゆる Alder 転移⁴⁾を扱ってみる。また、本稿の最後では、このようなセル模型自体のもつ問題点について検討を行う。

§ 1. 模型の設定

直径 d の剛体球の N 粒子系が体積 V 、温度 T の状態にあるとする。同一セルに二粒子以上が同時には入れないような単純立方格子のセルに全系を分割する。古典系であるから分配関数は

$$Z = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} Z_{\text{conf}} \quad (1)$$

と配位分配関数 Z_{conf} を分離できるが、配位分配関数が次の二つの部分 (Z_{od} と Z_{fv}) の積で書き表わせるものとする。 Z_{od} はセルへの粒子配分の部分で剛体球格子気体模型^{5) 6)}の分配関数に等しい。また Z_{fv} はセル内での配位に関する寄与でいわゆる自由体積の部分であるが、各粒子はその周囲の状況に応じて種々の自由体積をとりうるものとし、 i 番目の粒子の自由体積を v_i として

$$Z_{\text{fv}} = \prod_{i=1}^N v_i \quad (2)$$

と書ける。 Z_{od} , Z_{fv} を決めるには更に模型化と近似を要するが、その方針を決めた上で、九大グループの ELM のように自由エネルギーを最小にするようなセルの大きさを選ぶことにする。その際九大グループとは違って我々は近似による制限として選ぶべきセルの大きさは自からある領域内に限られていると考える。そしてその領域内でのセルの大きさと F との微妙な関係に注意を向け、そのことが固相での体積変化が格子定数の変化によることや、液相での振動型・拡散型の二面のかねあいを保証していると考え

§ 2. 近似法の設定

Z_{od} としては最隣接格子点にのみ無限大の斥力が働く単純立方格子 ($\sqrt{2} a > d$) の剛体球格子気体の Bethe 近似解⁶⁾を採用する。最稠密状態を 1 とする密度を ρ 、格子気体模型としての密度に相当するセル当りの粒子数を x とすると、剛体球であるから

$$x \equiv \sqrt{2} \left(\frac{a}{d} \right)^3 \rho \leq \frac{1}{2} \quad (3)$$

と上限があり、格子定数 a は領域

$$\frac{d}{\sqrt{2}} < a < \frac{d}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\rho}\right)^{1/3} \quad (4)$$

に限られる。このとき自由エネルギーに対する秩序無秩序寄与は

$$\begin{aligned} F_{od} &= -k_B T \ln Z_{od} \\ &= \frac{N k_B T}{x} \left[x \ln x + 3(1-2x) \ln(1-2x) \right. \\ &\quad \left. - \frac{5}{2}(1-x) \ln \{ (1-x)^2 - \sigma^2 x^2 \} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

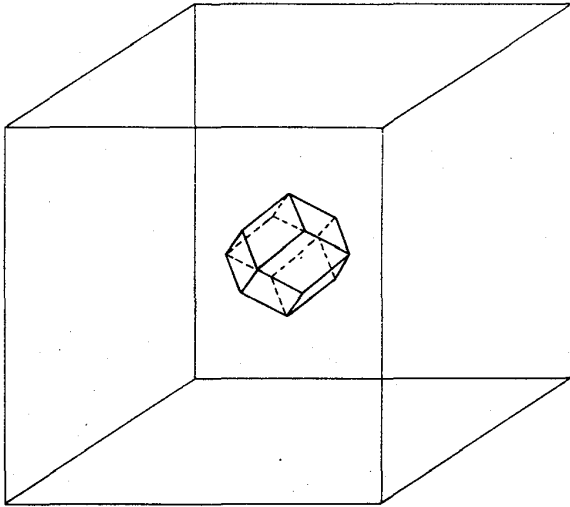
但し、 σ は部分格子を区別する秩序度であり、無秩序相では $\sigma = 0$ である。セル内自由度のない純粋な剛体球格子気体の問題では、各部分格子の化学ポテンシャルが等しいという条件から x と σ の間に次のような関係があり、

$$\sigma^2 = \frac{2\sqrt{16x^2 - 16x + 5} - 5(1-2x)}{x^2(5-6x)} (1-x)^2 \quad (6)$$

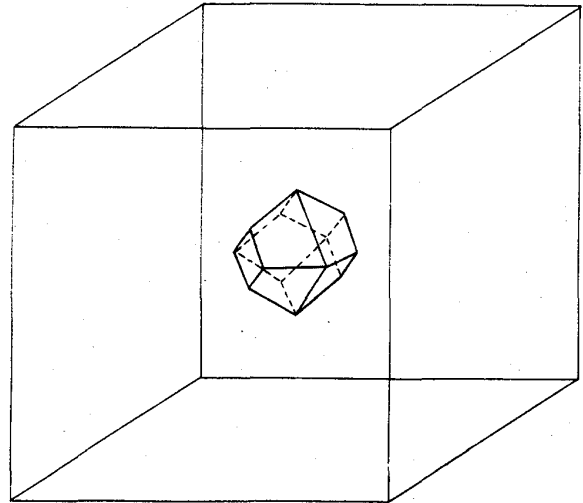
$x_c = 1/3$ で二次相転移が起って、 $x > x_c$ では固相 ($\sigma \neq 0$) になる。しかし我々の問題ではセル内自由度まで含めて化学ポテンシャルが決っており、自由体積の寄与まで含めての全自由エネルギーを最小にするように秩序度も決めるべきなので、無秩序相の安定性は大幅に変わり、転移も一次転移になる。簡単に説明すれば、仮想的に部分格子の粒子密度に差別が生じたとき、希薄な方の部分格子での自由体積の方がもう一方の部分格子での自由体積よりも大きくなって、希薄な方の部分格子に粒子が移動する傾向が現われる。これが無秩序相を安定化する復元力の役割を果す。

自由体積は次のようにして決める。粒子Aの運動は粒子Bの存在によって妨げられるので、粒子ABをそれぞれのセルの中央において、線分AB上に $BC = \sigma$ なる点Cをとり、Cを通過してABに垂直な面についてBの側はAの自由体積から除外すべきであると考え。他粒子に全く妨げられない場合の自由体積はセルの体積に等しく a^3 である。第1セル（以下ある粒子に着目したときに近いセルから順に第1セル、第2セル……と名付けることにする）には粒子が来られない模型をとっているので12個の第2セルの全てに粒子がある場合が最も自由体積が小さいが、この場合には、fccのWigner-Seitzセルと相似な斜方12面体（第1図）の体積 $16b^3$ が自由体積である（ $b \equiv$

$a - d/\sqrt{2}$)。第2セルの一つに空席が出来ても第2セルに関連した面だけで閉じた多面体(第2図)になり、その体積は $(52/3)b^3$ である。しかし、第2セル中に3個



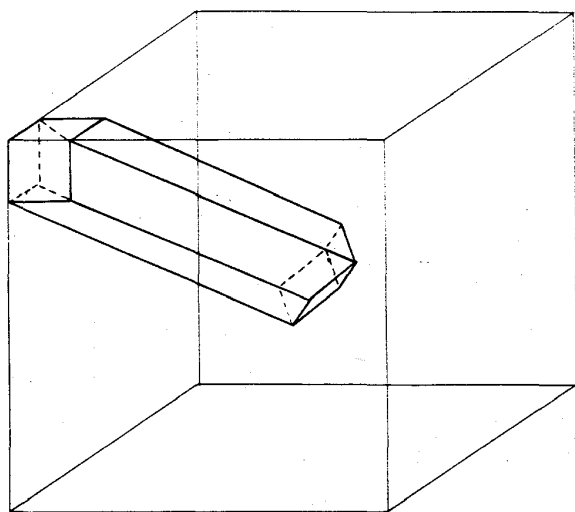
第1図



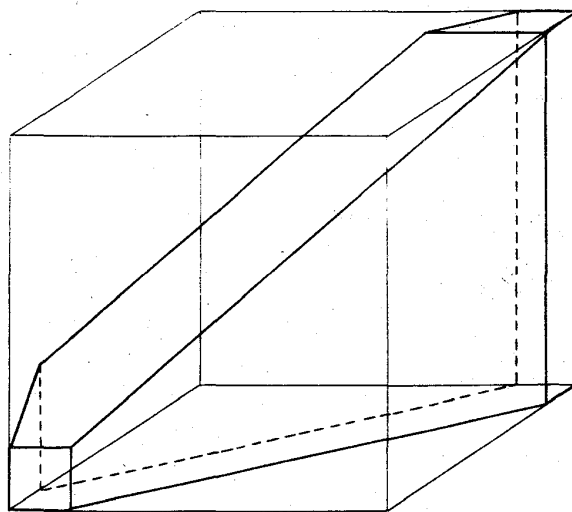
第2図

以上の空席が出来たときには第2セルに関係した面だけでは閉じた多面体にはならない場合があり、このときには第3セルに粒子がいるか否かで自由体積が異なる。そして自由体積は最早 b^3 の程度ではなく、 $a b^2$ の程度になる(第3図)。このような環境にある粒子は細い筒状の空間内を動けることを意味している。更に $a^2 b$ の程度の自由体積(第4図)をもって薄い層状の空間内を動ける粒子、自由体積が a^3 の程度(第5図)で三次元的自由度について解放された粒子等あり、 a 乃至は $c \equiv a - d/\sqrt{3}$ に対して b という振動の振巾程度の長さを無視できるとした場合には162種類の自由体積(形が違っても同じ体積をもつものは一種類と勘定して)を想定できる。

これらの自由体積をとる粒子の数については次のような考えで決める。Bethe 近似は $z+1$ 個のセルで起る 2^{z+1} (剛体球の場合には 2^z+1) 個の状態の実現比が、その近似の範囲内で確定しているから、 $z+1$ 個のセルのうちの一部についての情報を指定したとき他の部分で起ることに対する条件確率についても情報を含んでいると考えられる。この条件確率を使って確率過程論的に次から次へと遠いセルについての相関も勘定していける(この場合三次元空間に対し、一次元的に順序づけできることが前提になっているが)この考えに従うと Bethe 近似の無秩序相である粒子の第2セルにも同時



第3図



第4図

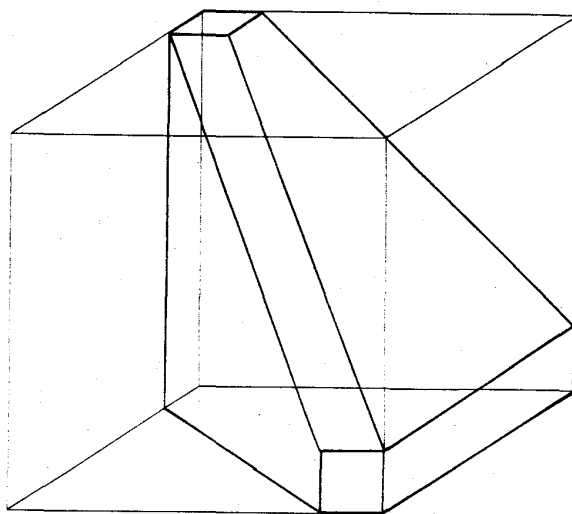
に粒子が来る確率は

$$p_2 = \frac{x}{1-x} \quad (7)$$

であり、Bethe 近似では第2セル同志は独立にこの確率で粒子が来るとしたことになる。従って12個の第2セルのうち n 個に粒子が来る確率 $P_2(n)$ は二項分布で

$$P_2(n) = \left(\frac{12}{n}\right) p_2^n (1-p_2)^{12-n} \quad (8)$$

である。(この表式では異なる自由体積に相当する配位についても含めているが、各自由体積毎の表式も当然全く同じ考え方で導ける) 第2セルのうち並んで3個が空席のとき、第3セルに粒子が来る確



第5図

率 p_3 も同様の考察から

$$p_3 = \frac{x(1-x)^2}{x(1-x)^2 + (1-2x)^3} \quad (9)$$

である。

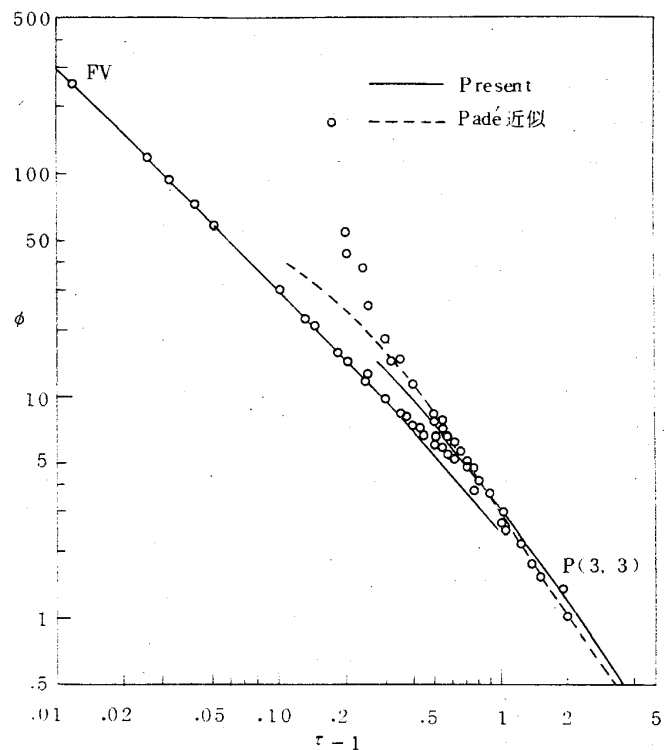
§ 3. 結果の一部

固相における秩序度は (6) 式の直後に述べたように、これに代る式で決めるべきであるが、多くの場合の結果から推測して、安定な固相は $\sigma = 1$ と初めからとってしまっても状態方程式に関する限り大きな誤りはなさそうである。 $\sigma = 1$, $x = 1/2$ とした完全結晶を仮定してしまうと、体積変化によって格子点は相似的に変化するが自由体積の相似比はこれとは異なり、自由体積の変化による圧力が求まる。このときの状態方程式は

$$\frac{pV_0}{Nk_B T} = \frac{1}{v - v^{2/3}}, \quad v \equiv \frac{V}{V_0} = \frac{1}{\rho} \quad (10)$$

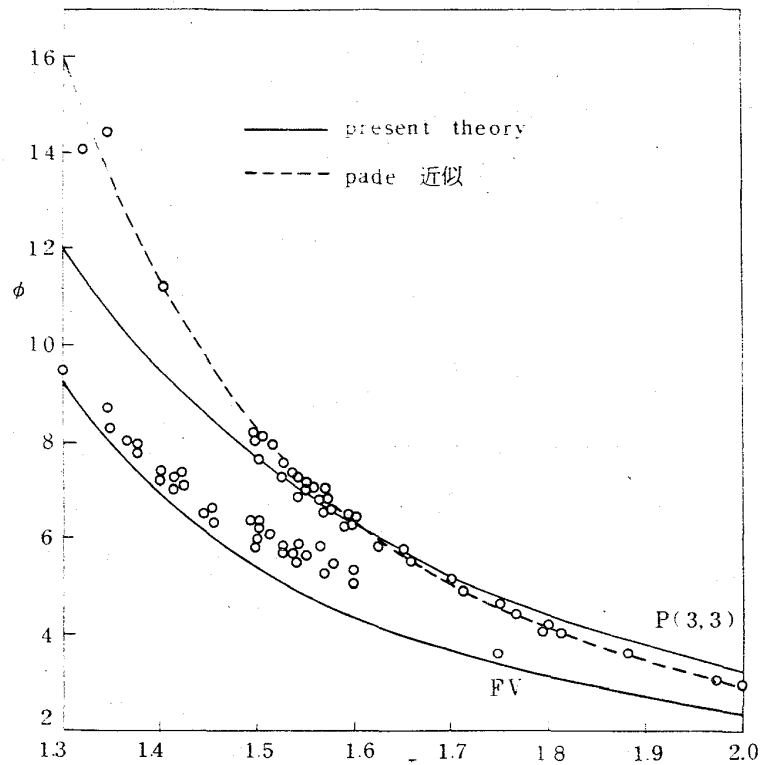
となって、Wood の概説⁴⁾に導かれている別の表現と同内容で、第 6 図に示すように、計算機実験の結果を著しく良く再現している。(このような考えで導いた固相の状態方程式は逆巾ポテンシャルに対しても素晴らしく良い結果を与える)。

流体相に対して、§ 2 で述べた自由体積計算法を用いた結果は第 7 図のように $v \geq 1.5$ (凝固点付近) 計算機実験の結果を導いたといえそうである。しかし、 $v \lesssim 1.5$ の過冷却領域では圧力が少し小さ過ぎる傾向がある。このことの原因は次のように考えられよう。元来空席の方は粒子と同じ大きさに限定され理由がなく、もっと小さな隙間に細分可能な筈なのに、我々のとったようなセル模型ではこのことが考慮されておらず、高密度領域では自由体積の種類も僅か数種に限られて、セル化によっ



第 6 図

て持込まれた不連続性はこの領域で最も顕著に効くのであろう。我々の模型での液相は、使っている近似の性格から、配位数（凝固点付近の流体相で約9）とか、振動拡散の両傾向のかねあい（凝固点付近で各粒子が並進自由度3をもつうちの約2.9は振動的、残りの0.1が拡散的、つまり、約10個に1個の粒子はある許された一方向に限ってセルの一边位の距離移動可能である）。空間的な相間々数等も計算可能であり、このような模型化の妥当性を計算機実験で確かめることもできよう。



第7図

§ 4. セル理論の前提とその検討

セル理論では固相になぞらえたような液相模型をとっているため、固相の方の安定性あるいは安定な結晶構造は暗々裡に前提としてしまっている。だから高压下の融点極大現象⁷⁾等をセル模型的に扱おうとするなら尚更のこと、固相はいつ不安定になったのか、初めから不安定だったのではないかといったことを検討する必要がある。ここでは固相の安定性について論じる。当然のことながら粒子を周期的に配置させたときに、各粒子が他粒子の作る場の極小点にないならばこの系の基底状態はこのような周期構造ではないことになる。そのようなことが起らないための固相の安定条件は二体力ポテンシャルを $\phi(r)$ 、格子点間の距離を r_i としたとき

$$\sum_i \left[\frac{2}{r_i} \phi'(r_i) + \phi''(r_i) \right] > 0, \quad (11)$$

である。更に強い条件として、この和をとらずに、最隣接距離 a を用いた

$$2 \phi'(a) + a \phi''(a) > 0, \quad (12)$$

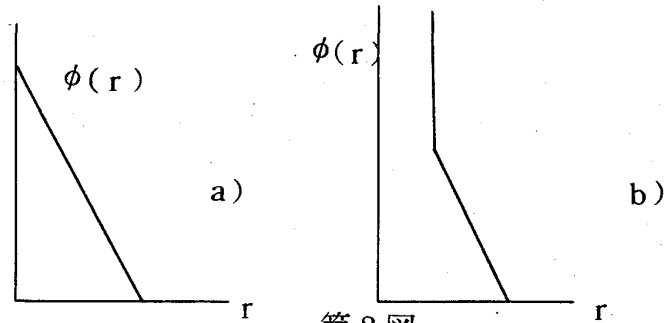
を安定条件とすべきかも知れない。第8図のように一定勾配の直線で表わせる斥力ポテ

ンシャル，あるいはそれと無限大の斥力で表わせるような二体力の系では，これらの条件を満足せず，驚くべきことにこのような系では等方的な結晶は絶対零度でも不安定である。指数関数型斥力ポテンシャル

$$\phi(r) = e^{-\kappa r} \quad (13)$$

の場合にも

$$\kappa a \leq 2 \quad (14)$$



第8図

で(12)式の安定条件は満たされなくなる。このようなセル理論の前提の破れを見逃さないためには，自由体積を注意深く計算すべきであることの外，ポテンシャルが球対称であってもセルの変形に対する安定性も検討する必要がある。このことはずれ応力についての安定性の問題と密接に関連している。

文 献

- 1) F.A.Lindemann, Z.Phys. 11 (1910) 609.
- 2) J.E.Lennard-Jones and A.F.Devonshire, Proc. Roy. Soc. A169 (1939), 317; A170 (1939), 464.
- 3) H.Mori, H.Okamoto and S.Isa, Prog. Theor. Phys. 47 (1972), 1087. 及び preprint
- 4) B.J.Alder and T.E.Wainwright, J.Chem. Phys. 33 (1960), 1439
その他
B.J.Alder and W.G.Hoover, Physics of Simple Liquids, edited by H.N.V.Temperley, J.S.Rowlinson and G.S.Rushbrooke (North-Holland, Amsterdam, 1968), p.79.
W.W.Wood, ibid, p.115.
- 5) D.S.Gaunt and M.E.Fisher, J.Chem. Phys. 43 (1965) 2840. その他
- 6) D.M.Barley, Proc. Phys. Soc. 77 (1961), 451.
- 7) N.Kawai and Y.Inokuti, Japan. J. Appl. Phys. 7 (1968), 989.
T.Yoshida and H.Okamoto. Prog. Theor. Phys. 45 (1971), 663.
T.Ogawa. H.Ogura and M.Tanemura. Prog. Theon Phys. 47 (1972) 1785.