

「配位相転移」の問題点

京大理 小 川 泰

「配位相転移」という言葉は確立されたものではないが、この研究会のいきさつから、配位秩序に関わる固相液相間の転移（融解・凝固）をより高い視点から理解したいという気持ちを込めて用いている。

近年、相転移を普遍的に捉えることが行われているが、これは主に二次転移の場合であり、また疑念のない単一の秩序度で記述できる場合である。一次転移と考えられる配位相転移は、現在のいわゆる相転移一般論では、序論で分類の対象となる外は、まだ十分に詳論の対象にはなっていない。

人類が相という概念を創り、その間の転移現象を初めて認識したのは、おそらく固・液・気という物質三態についてであろうが、この転移の近代物理学的解明はまだ不充分であることを以下に述べる。

こゝでまず第一に問題にしたいのは、「固液の区別は既に確立しているのか？」ということである。

勿論、気液の区別が共存を通じてのみ規定できる相対的なものであるのと比べれば、固液の区別は絶対的であると考えられる。平衡統計力学で用いられる固相の秩序度は、多くの場合に「配位の周期性」であり、この観点では静的結晶秩序の有無を問題にしているが、非結晶即液相と考えるのにはいささか疑問が残る。剛性、流動性という動的観的からは、固液の差は、時間尺度の量的な差異であって、質的な絶対的差異ではない。一次元や二次元の古典結晶が不安定であるという Landau – Peierls – Mermin – Fernandezらの議論はあくまでも結晶秩序の熱的安定性の問題としての話である。

さて、こゝで配位秩序概念の拡張可能性について、一つの問題提起を行いたい。問題はある粒子配置が与えられたとき、何を規準にして固相か否かを判断すべきか、ということである。固液転移は二相共存を伴う一次転移であるが、共存状態を陽に扱うには、無限に大きい結晶だけを考えていたのでは不充分であり、半無限結晶を含めてもまだ充分ではない。結晶化の初期段階を扱うためには、結晶概念の拡張が必要になる。実際、

soft-core 系の動力的計算機実験で、過冷却無秩序相を初期状態として観測された急激な圧力降下が、いかなる構造変化に起因するものかを解析すると、ある種の配位秩序が急成長していることが判る。

そこで次のような新しい秩序概念を提案する。各粒子に対して一般化した原子多面体、Voronoi 多面体を作ったときに、体心立方格子の原子多面体である Kelvin の 14 面体（正方形 6 ケ、正六角形 8 ケを面とする 14 面体、面心立方格子の第一 Brillouin 域）と「トポロジカルに」等しい 14 面体を相接して配列する領域を「Kelvin 配位秩序」をもつ領域と呼ぶことにしよう。この秩序概念は、微視的尺度で局所的であることに注意をしておこう。

次に、液体の理想像をいかに描くかということも重要である。理想気体という概念が Dalton による原子論復活と不可分であり、近代化学や統計力学の誕生への道を招いた。また完全な周期構造としての理想結晶は、電子の波動性を実証して量子論発展に寄与し、更に固体電子論の成功につながった。このように他の二態の理想像は大きな科学的役割を演じたが、広い分野に亘って大きな影響をもちうるような、全体像としての液体理想像というものが、いつの日にか描けるものと信ずる。勿論、模型というものは、性質の一部だけが説明できるのでも有意義ではあるが——。伝統的な分布関係は平均的一様性から出発する立場であるが、渦や断層といったような不均質性こそが液体にとって重要なかもしれない。

固液についての視点が定まれば、自由エネルギーの比較から転移点を決めることができるが、これで固液転移が理解できたことにはならないだろう。秩序度無限小の状態が準安定が不安定になってしまう一次転移では、二次転移での臨界現象の問題と対応して次の諸点が問題となろう。まず一様な状態について、

1. 準安定状態はどこまで続くのか？ spinodal が存在するのか？
2. spinodal があるのなら、その近傍での臨界現象はどんなものか？
3. spinodal より先の不安定な非平衡状態にガラス状態のような準平衡（準定常）状態が存在するか？ 統計力学的にはそれをどのように扱えばよいか。

一様性を破って考えたとき、界面の存在が現象を決定的に変えることはないか？ 広い意味での結晶成長の問題ということになるかも知れないが、界面を陽にとり入れた融解論も必要であろう。

質疑討論

- 戸田 Kelvin 多面体と f.c.c. や h.c.p. の原子多面体との関係は？
- 小川 今の場合結晶の相は f.c.c. である。f.c.c. を例えば (0,0,1) 方向に無限小だけひずませれば原子多面体は bcc と同じ (0608) になる。だから固体の f.c.c. とつながっていると考える。
- 本田 $(PV/kT) - \rho^*$ 図上ではどこで多面体の転移がおこるのか。
- 小川 Amorphous と crystal の中間。時間をかければ crystal の相にいくのかも知れない。
- 紀本 微粒子 (数十～数百 Å) の観察では 5 回対称の形がよく見られる。
- 吉田 Kelvin 多面体は long range order をつくりやすいが、5 回対称ではできないので微結晶にあらわれる。そうすると Kelvin 多面体を local, micro の秩序というものはどんなものか？
- 小川 結晶の芽ができるときは有効だと考えている。
- 小川 最密構造についてだが、f.c.c. は 2 次元的に close packed を作ってそれをつみ重ねる、しかし 1 次元的に close packed (らせん的なもの) をつくってそれをならべることも考えられる。このらせんどうしがどれだけ接近でき、どれだけ密な構造になるか興味深い。
- 松田 種村さんの話では粒子数 50 くらいの cluster だと成長しないが 70～80 をこえると不可逆的に生長する。
- 小川 今の話は (0608) の多面体とともに親類の (0446) も含めて cluster の size を数えている。
- 紀本 Minimum cluster size とは critical nucleus と同じか？
- 小川 そう考えたい。
- 松田 今の system では引力がないから結晶化ははやいだろう。