

物質状態の秩序について

九大理 松田博嗣

広辞苑によると、「別る」、「分る」、「判る」は同一項目にあり、「区別がはっきりして明らかになる」という説明がある。けだし、物質を適切に分類して眺めることは、物質理解のための第一歩であろう。

物質における原子（分子）の集合状態は、通常長距離秩序と短距離秩序について、これを眺めることが出来る。先ず、長距離秩序について考える。

十分大きい領域内にある物質を考え、観測時間内において座標 $\mathbf{r}$ に原子を見出す確率密度の時間平均を $\rho(\mathbf{r})$ とする。もし、領域内の $\mathbf{r}$ について

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{a}_\alpha)$$

をみたすような、互に一次独立なる3つのベクトル $\mathbf{a}_\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$) があり、その各々の長さを0に近づけることが出来ないとき、物質は結晶状態にあるという。

Landau¹⁾は自由エネルギーが、物質内各点の微小要素の変位の解析的な関数であると仮定して、3次元の結晶状態は統計熱力学的に安定であり得ることを示した。この考え方によると、上のような一次独立な $\mathbf{a}_\alpha$ が2つある場合はやはり安定であり得るが、1つだけの場合は不安定となる。しかし、smectic液晶は後者の場合に対応すると考えられるにもかかわらず実在し、一方前者のような秩序状態は現存しないようである。これは一体どのように考えるべきであろうか、よく判らない。

このような座標空間での長距離秩序、すなわち、系の座標表示における diagonal long-range order (DLRO) の他に、運動量空間のそれがある。いま、 $\psi(\mathbf{r})$ を第2量子化された波動関数とし、 $\langle A \rangle$ を A のカノニカル平均とすると、 $\langle \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \rangle \not\rightarrow 0$ ($|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$) ならば、系は off-diagonal long-range order (ODLRO) をもつといい、このとき運動量が0である粒子数は全粒子数 N のオーダーに達する。かくて、結晶状態は DLRO をもつが、無定形状態はこれをもたず、超流動状態は ODLRO をもつとされる。

Andreev と Lifshitz²⁾ は結晶内に局在した格子欠陥を作るには有限のエネルギーを要す

るが、もしトンネル効果により、原子が空格子点へ jump すると、これによって格子欠陥の励起エネルギーはバンド巾をもつことになる。この素励起を defecton と呼ぶと、バンド巾が十分大きくなって励起エネルギーが 0 となることがあろう。すると、十分低温では defecton の Bose 凝縮が起こるのではないかと考えた。これは、DLRO と ODLRO を共有する、いわゆる超流動結晶の存在を示唆したものであるが、現実の物質、例えば He においては、実験的にこのような状態は見られないようである。

松田と恒藤³⁾は量子力学的格子模型を用いて、分子場近似によってこれを調べ、超流動結晶存在の条件を求めた。それによると、2 原子が結晶の格子定数程度離れているとき、対ポテンシャルが斥力的であることが必要で、しかも超流動結晶は圧力を変化させて、結晶から超流動無定形状態へ移る中間相としてのみ存在し得ることになる。He においては、この条件はみたされないようであるが、金属重水素のように超高密度状態にあつて結晶から加圧により量子力学的融解を起こす Bose 粒子よりなる物質には或はこのような超流動結晶が存在するかも知れない。

われわれは、物質状態の秩序を理解する一つの接近法として、対ポテンシャル $\phi(r) \propto r^{-n}$ ($n > 3$) なる圧力ポテンシャルをもつ粒子系 (soft-core model) を一つの標準物質と考え、その性質を徹底的に調べることを試みている。

この系においては、2 つの独立なパラメタである密度、温度の任意の値の組に対する平衡状態は、scaling により、1 つのパラメタ (例えば還元密度) に対する平衡状態に帰着せしめ得る。引力の効果を Kac ポテンシャルによって取入れ、Hoover らの計算機実験の結果と現実物質の統計力学的振舞とを比較すると、不活性気体については、 $n \simeq 12 \sim 15$ 、アルカリ、アルカリ土類金属については $n \simeq 4$ とすることより、現実物質をよく近似し得ることが判った⁴⁾ 従って、soft-core model の性質振舞が解明されれば、それと現実物質の類似性や相違を解析することによって、現実物質の特性を理解し、その振舞を予測することが可能になるであろう。

例えば、soft-core model の融点は圧力の単調増加関数である。従って Cs のように fcc 結晶が圧力の関数として融点が極大をもつような物質の原子間相互作用は soft-core model のそれとは、かなり質点な差をもつことが予想される。小倉らは、Rapoport⁵⁾によって導入された two-species model について、モンテカルロ法により、その融解曲線を求め、実際にこのモデルは融点極大をもつこと、さらに融解のエントロ

ピーは、通常の固体と異なり、加圧と共に増加することを見た。これは現実の Cs の振舞と質的に一致し、two-species model の現実性に対して興味ある示唆を与えているように思われる。

われわれの行なった $n = 12$ の soft-core model についての分子力学法の結果をみると、還元密度の領域によって、短距離秩序に特徴が見られ、還元密度の小さい順に無定形状態は気体的、液体的、ガラス的状态に区分が可能のようである⁶⁾。すなわち、気体的領域では、2体分布関数はピークを1つしかもたず、自己速度相関関数は非振動的に減衰する。液体的領域では、2体分布関数は2つ以上のピークをもち、自己速度相関関数は振動的減衰を示す。最近、樋渡らは各原子の第 ν 近接原子 ($\nu = 1, 2, \dots$) の分布関数を計算機実験の解析により求めているが、 $\nu = 12$ と 13 との間に、液体的領域では、その分布関数のピークの位置に跳びが現れるが、気体的領域ではこれが見られないことを指摘している。ガラス状態では、液体的状態とは不連続的に、原子拡散が、非拡散的になることが期待される。

soft-core model は恐らく最も結晶化が容易で、ガラス化が困難な物質の一つである。しかし、計算機では、ガラス化のための急冷、急圧縮が思いのまゝ出来るので、ガラス状態の普遍的存在の有無の問題や、結晶化の分子過程を追求するのに最適のモデルであろう。

周期的境界条件下での計算機実験において、原子数 $N = 32$ のとき、われわれは最初ガラス状態が得られたと考えたが、原子数を増すと、ガラス状態よりはむしろ結晶化が見られるようである。この実験結果を解析し、小川、種村らは Voronoi 多面体の幾何学的結晶成長と共に変化することを指摘した。すなわち、結晶的環境に置かれた原子を含む Voronoi 多面体は、6個の4角形と8個の6角形よりなる14面体であることが多いようである。今後、 N を増すなど、この種の解析を進めることにより、Voronoi 多面体の振舞を追求すれば、結晶成長における核生成の過程や、局所的な結晶状態と無定形状態との区別が、Voronoi 多面体に現れる短距離秩序の差異としてうまく捉えられるのではないかと期待される。

最近、環境科学ということをよく耳にするが、統計力学における短距離秩序は分子の環境科学である。液体やガラス状態のような高密度無定形状態や、結晶成長過程におけるような不均一状態における秩序を理解するためには、例えば上に述べたように、通常

理論の対象となった枠をこえて、短距離秩序として何を見れば分子系の特徴をよりよく捉え得るか、そして現実はどうなっているかについてもっと知りたいものである。

文 献

- 1) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, '*Statistical Physics*' (Pergamon, 1964) 第 13 章
- 2) A. F. Andreev and I. M. Lifshitz, Zh. Eksp. i Teor. Fiz. **56** (1969), 2057; Soviet Phys. JETP **29** (1969), 1107.
- 3) H. Matsuda and T. Tsuneto, Prog. Theor. Phys. Suppl. No.46 (1970), 411.
- 4) Y. Hiwatari and H. Matsuda, Prog. Theor. Phys. **47** (1972), 741.
Y. Hiwatari, Prog. Theor. Phys. **53** (1975), 915.
戸田盛和・松田博嗣・樋渡保秋・和達三樹・"液体の構造と性質" 第 5 章 (岩波 1976)
- 5) E. Rapoport, J. Chem. Phys. **46** (1967), 2891; **48** (1968), 1433.
- 6) Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda, Prog. Theor. Phys. **52** (1974), 1105.

質疑討論

二宮 圧力だけの系で ideal liquid はあるのか。

松田 気体と液体の区別はできない。箱に入れれば引力はあってもなくてもそうかわらないと思う。

二宮 Hard sphere では packing fraction の変化がずい分大きい。

松田 Inert gas. イオン結晶などでは体積変化は割に大きい。ポテンシャルのベキと関係している。

上羽 2次元Coulomb系の計算機実験でドメインの形成と共に λ 転移的な比熱のピークが出る。またグラファイトに吸着させた ^4He の単原子相では同様の比熱のピークが見られ結晶化と考えられている。2次元結晶で log 発散がでるという一般的説明はあるのか。

戸田 Ring motion で考えると log 発散になる。2次元の Alder 転移ははたして 1 次相転移か？