

結晶の不安定性と融解前駆現象

名大工 本田 勝也

融解前駆現象は融解の機構を理解する一つの鍵として興味深いものである。すでに、Forman と Lidard⁽¹⁾ は空孔の生成と関連させて説明しようとしているが、我々は、結晶の不安定性の前駆として、比熱の急激な増加が見られることを示す。ここで結晶が安定であるとは、原子を各々の格子点のまわりに束縛しておく有効な一体ポテンシャルが存在することと考える。この有効ポテンシャルをセルフコンシステントに求める方程式をクラスターバリエーション法⁽²⁾の2次までの近似で求める。

N 個の原子間の対ポテンシャルが $\phi(|r|)$ で表わされる系に対して、自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F = & \sum_{j>k} \int_{\Delta} dr_j \int_{\Delta} dr_k \phi(|r_j - r_k|) \rho_2(r_j, r_k) + \beta^{-1} \sum_j \int_{\Delta} dr_j \rho_1(r_j) \ln \rho_1(r_j) \\ & + \beta^{-1} \sum_{j>k} \left\{ \int_{\Delta} dr_j \int_{\Delta} dr_k \rho_2(r_j, r_k) \ln \rho_2(r_j, r_k) - \int_{\Delta} dr_j \rho_1(r_j) \ln \rho_1(r_j) \right. \\ & \left. - \int_{\Delta} dr_k \rho_1(r_k) \ln \rho_1(r_k) \right\} \end{aligned} \quad (1)$$

の $\rho_1(r_j)$, $\rho_2(r_j, r_k)$ に関する最小値として得られる。ここで $\rho_n(r_1 \cdots r_n)$ ($n=1, 2$) は

$$\begin{aligned} \rho(r_1, \dots, r_n) &= \int_{\Delta} dr_{n+1} \cdots \int_{\Delta} dr_N \rho_N(r_1, \dots, r_N) \text{ で定義される } n \text{ 体の分布関数で,} \\ \rho_n(r_1, \dots, r_n) &= \rho_{n-1}(r_1, \dots, r_{n-1}), \quad \rho_0 = 1 \end{aligned} \quad (2)$$

なる漸化関係を満たす。 $\int_{\Delta} dr_j$ は j 番目のセル内での積分を意味する。(1)式を(2)の条件下で最小にすると、

$$\begin{aligned} \rho_1(r_j) &= \exp \beta \left\{ f_j - \sum_{k \neq j} v_k(r_j) \right\}, \\ \rho_2(r_j, r_k) &= \exp \beta \left\{ f_j + f_k - \phi(|r_j - r_k|) - \sum_{l \neq j, k} (v_l(r_j) + v_l(r_k)) \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

と自由エネルギー $F = \sum_j f_j$ が得られる。 $\{f_j\}$, $\{v_k(r_j)\}$ は各々条件(2)に対するラグランジュの未定乗数であるが、 $f_j = f$ は一個当りの自由エネルギー、 $v_k(r_j)$ は k 番目と j 番目の原子の相互作用を通じて、j 番目の原子に働く有効ポテンシャルを意味してい

る。

$$W(r_j) = \sum_{k=j} \{ v_k(r_j) - v_k(R_j) \}$$

が、格子点 R_j に原子を束縛する有効ポテンシャルであり、これが一定であれば液体状態に相当する。しかしその時でも $v_k(r_j)$ は一定とは限らない。すなわち、 $v_k(r_j)$ は長距離秩序度と短距離秩序度とを合わせ含んでいる。

ここでは、これ以上の考察は控えて簡単のため、 $v_k(r_j)$ を格子点 R_j のまわりの調和振動子型に設定する。すなわち $v_k(r_j) = v_0 + a(r_j - R_j)^2$ (k と j が最近接)、 $= 0$ (それ以外) とおく。こうすると先に述べた短距離秩序は無視されてしまうので、液体状態、すなわち $a=0$ はセルフコンシステント方程式(2), (3)の解に含まれなくなってしまい、融点を決めることはできない。 $\phi(|r|)$ として図1のような簡単なものを採用

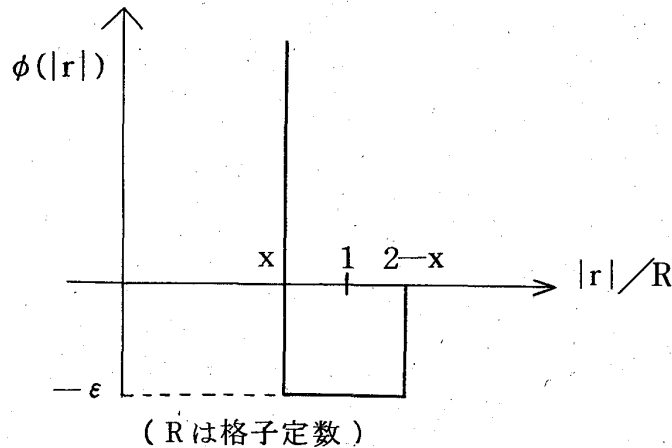


図1 モデルポテンシャル

する。(2), (3)で f, v_0 を消去した後 a を決める方程式は、

$$\tau = \frac{\{ (2-k)x^2 + (1-k) \} \phi + (6/z) \{ (1-k)\phi + x(1-\phi) \}}{-(6/z)(2\phi-1) + 2x^2\phi} \quad (4)$$

と得られる。ここで z は最近接格子点の数、 $x = (1-k)\sqrt{(z-1)\beta a}$ 、 $\tau = \exp\beta\epsilon$ 、

$\phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x du e^{-u^2/2}$ と $\phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-x^2/2)$ である。(4)式の右辺は図2のように

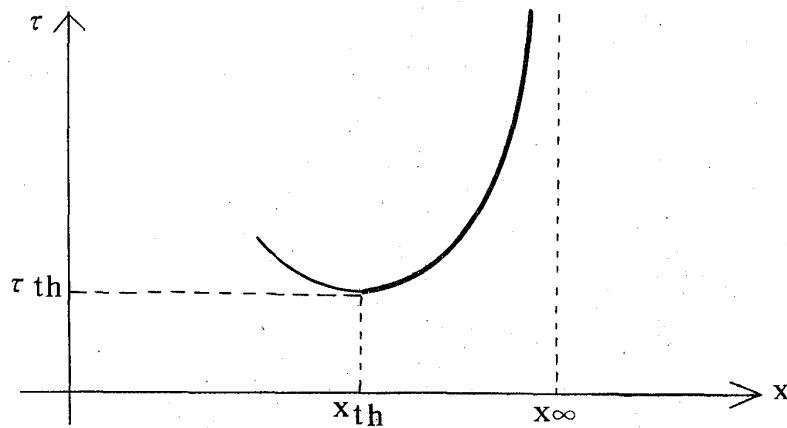


図2 (4)式のグラフ ($z = 12$, $k = 0.9$)

なり, $\tau < \tau_{th}$ では根が求められない。したがって τ_{th} が結晶の安定領域のしきい値である。その値は 2.36 で, 温度に直すと $k_B \tau_{th} / \epsilon = 1.16$ である。図2で $x > x_{th}$ の分枝(太線)が自由エネルギー最小に対応していることから, $x/\sqrt{B}$ に比例する有効振動数が温度と共に減少していくことが知られる。

比熱は, この結果を用いて計算されその結果は図3に示されている。図2で $\tau > \tau_{th}$

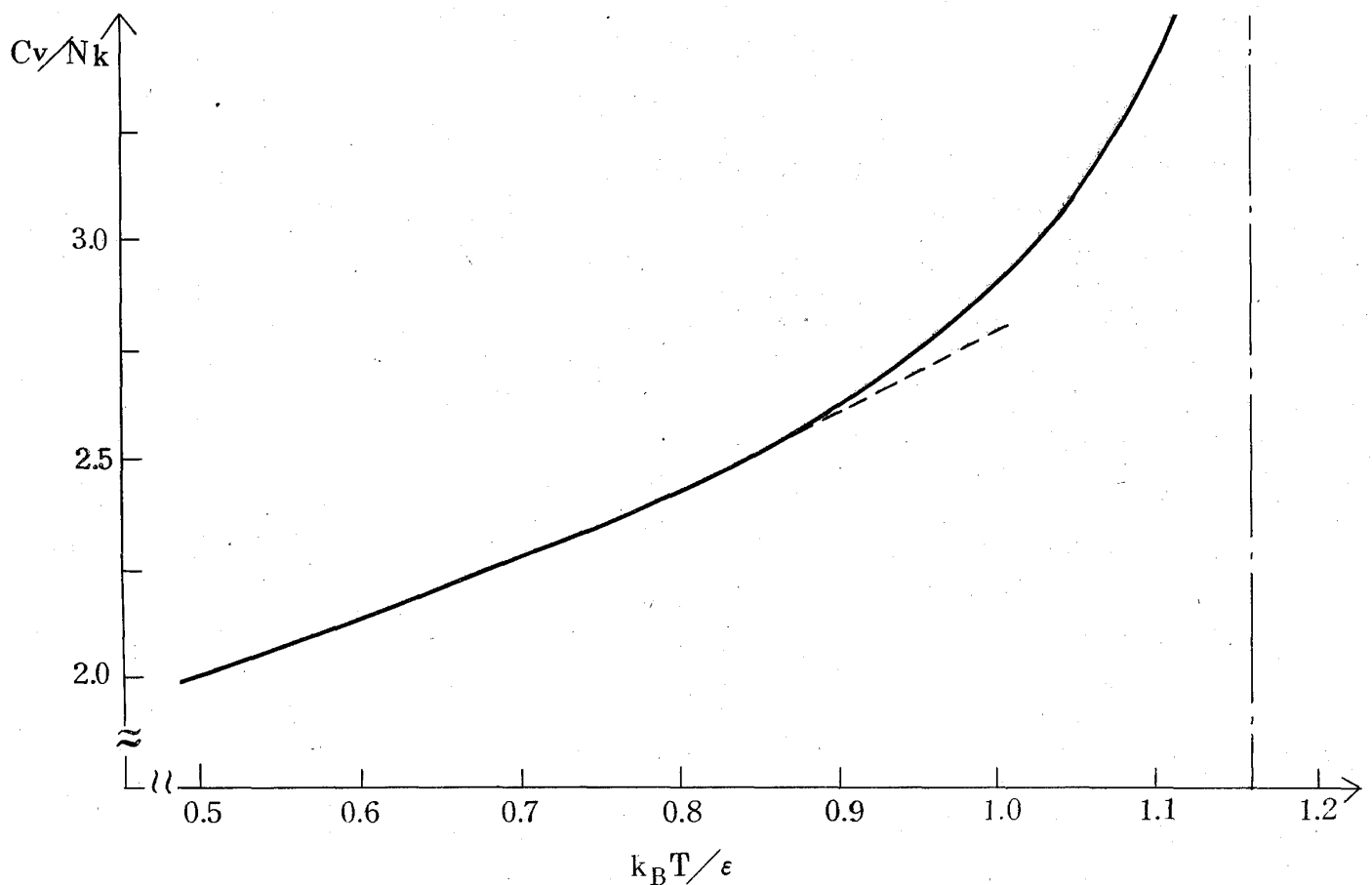


図3 比熱の温度依存性

で、 x が $(x-x_{th})^{1/2}$ のように増加することから、比熱は $\tau \gtrsim \tau_{th}$ で $(\tau-\tau_{th})^{-1/2}$ のように発散する。融点 τ_m は τ_{th} より必らず大きくて、それほど違わないと考えられるので融点での比熱は有限に留まり、しかも τ_{th} での発散の前駆として、相当の低温から直線からはずれて上昇し始める。これが融解前駆現象の原因の一つと考えられる。同様の議論を液体の安定性について行えば、Ar, Kr 等に見られる after melting 現象⁽³⁾ を説明できると思われる。

文 献

- (1) A. J. Forman and A. B. Lidiard : Phil. Mag. 8 (1963) 97
- (2) T. Morita and T. Tanaka : Phys. Rev. 145 (1966) 288
- (3) G. Borelius : Solid State Physics 15 (1963) 1