

黒沢達美

ルロ法によって融点の近傍での分子配列を作り出し比較することを始めている。

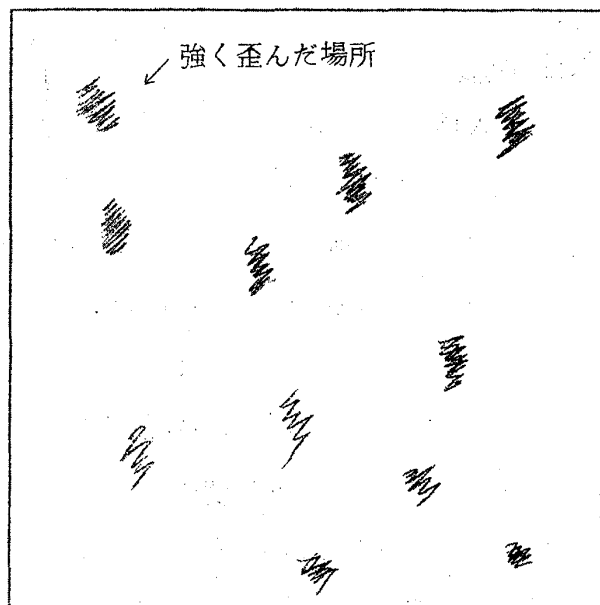


図1 $T < T_m$

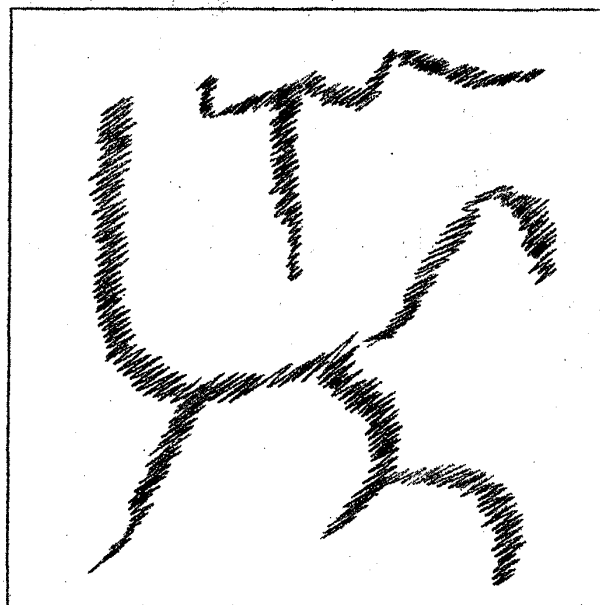


図2 $T > T_m$

結晶格子の安定性と融解現象

東大物性研 井田喜明

結晶格子が高温で不安定になることを定式化して融解現象との関連を議論する試みは、リンデマン以来種々行なわれているが、物理的に明確な意味づけを欠いていたり、融解の際の物質のふるまいを正しく説明できなかったりして、残された問題を多く持っている。こゝでは、格子の非調和性のために固体が安定でいられる温度に上限があることを示し、その臨界の温度を近似的に定式化して実測の融点と比較する。

固体の格子振動は、原子間隔に見かけ上の「伸び」をもたらす。それは主として横波的な振動の効果によるもので、数学的には伸びの割合 Q は次の様に計算される。

$$Q = \sum_i A_i^2 |\mathbf{a}|^{-2} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{f}_i \mathbf{a} \right) \left[1 - |\mathbf{a}|^{-2} (\mathbf{a} \cdot \mathbf{v}_i)^2 \right] \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{a}$ は着目する 2 原子の相対的な位置を表わすベクトル、 $A_i, \mathbf{f}_i, \mathbf{v}_i$ は、各々、 i 番目の基準振動の振幅、波動ベクトル、振動方向にそった単位ベクトルである。各モードのエネルギー ϵ_i は、角振動数 ω_i を用いて次の様に表わされる。

$$\epsilon_i = \frac{1}{2} m N \omega_i^2 A_i^2 \quad (2)$$

m は原子の質量、 N は原子数である。低温では温度 T の上昇、すなわち ϵ_i の増加は、(2)を通じて A_i を増加させる。注目すべき点は A_i の増加は(1)により Q を増加させるという点である。熱膨張の類推によれば、原子間隔が伸びると原子間ポテンシャルの 2 次の係数、すなわち力の定数は小さくなり、従って ω_i は減少する。これと同様な非調和的な効果で Q の増大が ω_i の減少をもたらすとすれば、(2)における A_i の増加は、全てが ϵ_i の増加として反映されずに、部分的に ω_i の減少によって打ち消されることになる。更に振幅が大きくなって、非調和的な効果が増してくると、 A_i が増加してもその分だけ ω_i が減少して ϵ_i は変わらないというようなことが起こるだろう。そういう状態では、ほんの少し温度が上昇しても、格子振動の振幅は非常に増大し、ついには、格子の規則的な配列をこわさずにはいないだろう。この様な意味で、結晶格子は非調和性のため高温で不安定になる。

数学的には、これは、与えられたエネルギーに対し、(1)、(2)及び Q と ω の間の非調和的關係の全てを満たす A と ω が存在するかどうかという問題に帰着する。このような A と ω が存在しなくなる最低のエネルギーが格子の安定性の上限に対応するものと考えられる。近似的な見積りのために、格子振動の分散関係を $\omega_i = C_s f_i$ (C_1, C_2 は縦波、横波の速度) と仮定し、非調和性の効果を $C_s = C_{s_0} \exp \left[-b(a - a_0)/a_0 - bQ \right]$ (a は原子間隔) と表現し、ミー・グリンナイゼンと類似の状態方程式を使えば、格子が安定でいる上限の温度 T_m は、

$$T_m = (3 a_0^3 K / 2 k b^2) M_1(z) \quad (3)$$

$$z = (a_0^3 K / 5 m b) (1 / C_{10}^2 + 4 / C_{20}^2)$$

井田喜明

と書ける。こゝで、 K は非圧縮率、 $M_1(z)$ は z に関するある定った函数である。非調和性を表現する定数 b はグリーンナイズンの定数 r と簡単な関係があることが見出されるので、種々の物質に対し上式を使って T_m を計算することができる。結果は、下に示す通り、実測の融点とかなりの相関が見られる。融解現象が格子の非調和性と何らかの関係を持っていることは明きらかであろう。

	T_m °K calc.	T_m °K obs.
Li	475	453
Na	393	371
Cu	1730	1356
Ag	1220	1234
Pb	618	600
Ta	4940	3300

	T_m °K calc.	T_m °K obs.
LiF	1560	1121
NaCl	1097	1073
KCl	1053	1043
MgO	3820	3073
TlBr	696	733
CaF ₂	1961	1633