

固相の不安定性，融解，固相－固相転移

九 大 理 吉 田 健
九産大教養 鎌 倉 史 郎

液相－固相転移は典型的な一次転移で，それゆえに，分子の空間配置についての長距離秩序（特定の結晶構造）が完全にあるとした固相と，それが完全になかったとした液相の自由エネルギーと，それぞれの相に適した方法で別々に計算し，熱力学的な二相共存条件で相転移点を求める「二相共存理論」はそれなりに大変有効である。しかし，液体状態での分子集団が，ある温度と圧力の下で，どうして特定の結晶構造をもった固相へ自発的に転移するのかというメカニズム，あるいは，凝固点を越えた準安定な液体は更に温度を下げると何らかの不安定点に達するのかどうか，達するとすればそれは結晶化といかに関係するのか，についてはほとんど明らかではない。これは融解理論にとって本質的な問題であるが，その解明の糸口をわれわれはまだつかみかねている。

一方，温度を上げたり圧力を下げたりすれば，結晶の長距離秩序がどこかでくずれることは確実であろう。そのメカニズムはいろいろ想像されるが，それらが一次転移としての融解とどのように関係するのかを調べておくことも必要であると思われる。 u を分子の平衡位置からの変位， a を格子間隔とすると，逆ベキ斤力系では融解曲線に沿って $\delta \equiv \sqrt{\langle u^2 \rangle} / a$ は一定値をとるが，ベキ n が $3 < n \leq 7$ のときは $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$ 転移が起り，¹⁾ その転移線に沿っても δ は一定値になる。この場合，温度を上げて δ が大きくなる内部的なメカニズムは， $\text{fcc} \rightarrow$ 液相と $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$ とでは当然違っているであろう。したがって，Lindeman の melting criterion も内部メカニズムに立入って調べなければならぬことになる。そこで手始めに，弾性波のソフト化と融解，固相－固相転移の関連を調べてみようと思う。

点 x における変位を $u(x)$ ， $u_{ij} \equiv \partial u_i / \partial x_j$ ($i, j = 1, 2, 3$) としたとき， $\eta_{ij} = (1/2)(u_{ij} + u_{ji} + u_{ki} u_{kj})$ は Lagrangian strain parameters で，自由エネルギー密度は， η_{ij} ，温度 T ，密度 ρ の関数となる。これを $\eta = 0$ のまわりで展開して

$$\rho f(T, \rho, \eta) = \rho f(T, \rho, 0) + C_{ij}(T, \rho) \eta_{ij} + (1/2) C_{ijkl}(T, \rho) \eta_{ij} \eta_{kl} + \dots$$

等方的な圧力 P だけがかかっているときは $C_{ij} = -P \delta_{ij}$ である。 C_{ijkl} は 2 次の

isothermal elastic constants である。弾性波の運動方程式は線型近似では

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = A_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l}$$

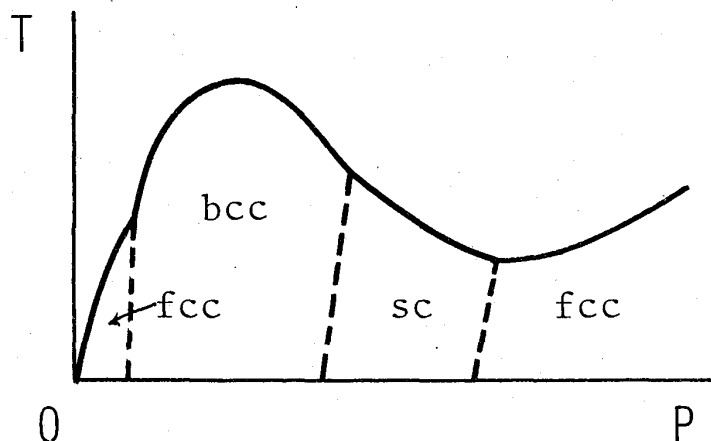
$$A_{ijkl} = C_{ijkl} - P \delta_{ik} \delta_{jl}$$

となる。 $ij = 11, 22, 33, 23(32), 31(13), 12(21)$ を $\alpha = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ で表わして, $C_{\alpha\beta}^T = C_{ijkl}$ とすると, 立方構造のときは $C_{11}^T, C_{12}^T, C_{44}^T$ だけが独立で, 等温圧縮率は $\kappa_T = 3/(C_{11}^T + 2C_{12}^T + P)$ で与えられる。構造が弾圧波に対して安定であるためには, $\kappa_T, C_{11}^T - P, C_{44}^T - P, (1/2)(C_{11}^T - C_{12}^T) - P$ がいずれも正でなければならない。普通はまず横モードのソフト化, すなわちあと二つのうちの少なくとも一つがまず 0 に近づくと考えられる。以前に Born は $C_{44}^T = 0$ で融解を議論した²⁾。

ここでは, 対ポテンシャル

$$\phi(r) = \exp[a(1-r) - b(1-r)^l \ln r]$$

の斥力系を考える。ただし, $a > 0, b > 3, l = \text{偶数}$ で, これらは ϕ が単調で convex であるように選ぶ。 b, l を固定し, a を小さくしていくと融解曲線が単調なものから融点極大をもつものへ移行していくことを二相共存理論で以前に示した³⁾。固相—固相転移にも二相共存理論を使うと, a が小さいときには, 立方構造だけに限っても低温で fcc, bcc, sc 間の多様な相転移が起る。ただし, 自由エネルギーは cell 模型で計算した。液相とこれらの固相との転移点も, 前と同様の計算を行い³⁾, 二相共存理論で求めた。 $a = 3.3, b = 6, l = 2$ のときの相図を一例として略図で示す。零点運動を除け



固相の不安定性，融解，固相—固相転移
 ば， cell 模型による内部エネルギー，圧力の計算は絶対零度で厳密である。 C_{11}^T ， C_{12}^T ， C_{44}^T も $T=0$ では厳密に計算できる。こうして， $T=0$ で圧力を加えていったときに起る fcc $\leftrightarrow$ bcc 転移はそれぞれの相の $(1/2)(C_{11}^T - C_{12}^T) - P$ モードに対する不安定を，fcc, bcc $\leftrightarrow$ sc 転移はそれぞれの相の $C_{44}^T - P$ モードに対する不安定を伴っていることがわかった。 $f(T, \rho, \eta)$ を cell 模型で計算して，有限温度での C_{11}^T ， C_{12}^T ； C_{44}^T を近似値に求めることができる。この計算は始めたばかりで，液相—固相転移と固相—固相転移とで弾性波のソフト化との関係の仕方の違いなどまだ結果は出ていないが，これからおいおい報告していくつもりである。何かモードのソフト化がきっかけになって，それが他のモードのソフト化を続々に誘い，どんな結晶構造も保てなくなるのが融解であろうという見方ができるが，今後の問題である。

- 1) W. G. Hoover, D. A. Young and R. Grover, J. Chem. Phys. 56 (1972), 2207.
- 2) M. Born, J. Chem. Phys. 7 (1939), 591.
- 3) 吉田 健，鎌倉史郎，物性研究 vol. 19(1973), No. 5, B 11.