

形で fcc と bcc を結びつけたときにどうなるかを今調べている。

参 考 文 献

- 1) T.Yoshida and S.Kamakura: Prog. Theor. Phys. **52** (1974), 822.
- 2) 吉田 健; 物性研究 **26** (1976), B56.
T.Yoshida and S. Kamakura: Prog. Theor. Phys. **56** (1976), 330.

Kirkwood-Monroe の融解理論について

九大理 工 藤 宏 明
岡 本 寿 夫
吉 田 健

§ 1. はじめに

1 体と 2 体の分布関数を結ぶ微積分方程式を液体動径分布関数の近似を用いて解き、結晶様の周期解の発生で固相への相転移を論ずる Kirkwood-Monroe (KM) の融解理論¹⁾は、相転移点近くで重要と思われるゆらぎを考えに入れていないという点で分子場の理論である。解くべき方程式は分子場の考察からのちに Brout が出した方程式²⁾と全く同じ型である。一方、2 体分布関数に対して KM と同じ仮定のもとで論じた Kirkwood の液体不安定性 (Kirkwood Instability) の議論³⁾は間違っている。⁴⁾これは取り扱い方が間違っているということであって、Kirkwood の議論では液体不安定の存否、相転移の存否については何も結論されない。そうすると KM の理論が融解の分子場の理論なのかという疑問が当然に起る。KM は具体的にはアルゴンについて計算しているが、熱力学的量を算出してくる途中の取扱いで納得いきかねるような点も多い。さいわい KM 理論は剛体球系にも使え、剛体球系の状態方程式、動径分布関数、相転移等は計算機実験等によって現在ではかなり正確にわかっている。そこで剛体球系について KM 理論を検討してみよう。

§2. 理 論

分子間相互作用の対ポテンシャルを $\varphi(r)$ とするとき、1 体分布関数 $\rho(\mathbf{r})$ とするとき、1 体分布関数 $\rho(\mathbf{r})$ に対する微積分方程式は

$$\nabla_1 \ln \rho(\mathbf{r}_1) = -\beta \int_V d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \nabla_1 \varphi(r_{12}) \quad (1)$$

である。ここで、 $\beta = 1/k_B T$, $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, V は全体積である。KM 理論では 2 体相関関数 $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ を液体の動径分布関数で近似する： $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ 。このとき (1) を積分して

$$\chi \rho(\mathbf{r}_1) = \rho \exp \left[-\beta \int_V d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) \Psi(r_{12}) \right] \quad (2)$$

を得る。ここで、 $\rho = N/V$ (平均密度), $\Psi(r)$ は

$$\nabla \Psi(r) = g(r) \nabla \varphi(r)$$

あるいは、微分を $\varphi'(r)$ で表わして

$$\Psi(r) = -\int_r^\infty g(r) \varphi'(r) dr \quad (3)$$

で定義される一種の有効ポテンシャルである。 χ は積分数式で

$$\int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (4)$$

から決まる。

ある結晶構造を仮定し、位相空間をこの対称性をもつ範囲に限ると、 $\mathbf{K}$ を逆格子ベクトルとして、 $\rho(\mathbf{r})$ は

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (5)$$

$$\rho_{\mathbf{K}} = \int_{\Delta} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (6)$$

のように展開される。(6) の積分は単位胞について行う。(2), (4) は

$$\chi \rho(\mathbf{r}) = \rho \exp \left[\sum_{\mathbf{K}} \alpha_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \right] \quad (7)$$

$$\chi = \rho \int_{\Delta} \exp \left[\sum_{\mathbf{K}} \alpha_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \right] d\mathbf{r} \quad (8)$$

$$\alpha_{\mathbf{K}} = -\beta \rho \Psi_{\mathbf{K}} = -\beta \rho \int_V \Psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (9)$$

と書ける。(8), (7), (6) から

$$\partial \ell_n \chi / \partial \rho_{-\mathbf{K}} = \alpha_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} \quad (10)$$

を得る。こうして、 $\alpha_{\mathbf{K}}$ を input として (7) (8) から、あるいは (8) (10) から $\rho_{\mathbf{K}}$ を求める問題となる。 $|\rho_{\mathbf{K}}| \ll 1$ ($\mathbf{K} \neq 0$) として線型化すれば

$$(1 - \alpha_{\mathbf{K}}) \rho_{\mathbf{K}} = 0 \quad (11)$$

となり、 $\rho_{\mathbf{K}} \neq 0$ の解が $\rho_{\mathbf{K}} = 0$ の解から連続的に枝分れし得るのは $1 - \alpha_{\mathbf{K}} = 0$ においてである。

$\rho_{\mathbf{K}}$ が求まると、2体分布関数に同じ近似をして、状態方程式はビリアル定理から

$$PV/Nk_B T = 1 + (1/6) \sum_{\mathbf{K}} \beta_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} \rho_{-\mathbf{K}} \quad (12)$$

$$\beta_{\mathbf{K}} = -\beta \rho \int_V r \varphi'(r) g(r) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (13)$$

で求まる。

ここでは fcc を仮定する。立方体単位胞の一辺の長さを a ($a^3 = 4/\rho$) とすれば

$$\mathbf{K} = (2\pi/a) (n_1, n_2, n_3) \quad (14)$$

である。 n_1, n_2, n_3 は3つ共偶数か3つ共奇数である。回転対称性から $\rho_{\mathbf{K}}$ は n_1, n_2, n_3 について対称かつ偶の関数にとることができる。この対称性によって $\rho_{\mathbf{K}}$ が等しくなるような $\mathbf{K}$ で $\{\mathbf{K}\}$ を組分けし、その組を J で指定する。 J は $|\mathbf{K}|$ の小さなものから適当に番号付けられる。 J に属する $\mathbf{K}$ の個数を c_J とする。

$$\sigma_J = \rho_{\mathbf{K}}, \quad \alpha_J = \alpha_{\mathbf{K}} \quad (15)$$

とおけば、(7) (8) (10) (6) はそれぞれ

$$\chi \rho(\mathbf{r}) \equiv \chi \rho(x_1, x_2, x_3) = \rho \exp [\alpha_0 + \zeta(x_1, x_2, x_3)] \quad (16)$$

$$\chi = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 dx_1 dx_2 dx_3 \exp [\alpha_0 + \zeta(x_1, x_2, x_3)] \quad (17)$$

$$\partial \ln \chi / \partial \sigma_J = c_J \alpha_J \sigma_J \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \chi \sigma_J = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 dx_1 dx_2 dx_3 \exp [\alpha_0 + \zeta(x_1, x_2, x_3)] \\ \times \cos(n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3) \end{aligned} \quad (19)$$

となる。ここで

$$\zeta(x_1, x_2, x_3) = \sum_J \alpha_J \sigma_J \sum_{(n_1 n_2 n_3) \in J} \exp [2\pi i (n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3)] \quad (20)$$

である。 $J=0$ は $\mathbf{K}=0$ に対応し、 $\sigma_0=1$ である。 $\sigma_J \neq 0$ ($J \neq 0$) の解を持てば fcc の構造が現われる。

KM は、第 2 近接逆格子点以上 ($J \geq 2$) では $\alpha_J=0$ として (17) (18) を数值的に解き、 $\alpha_1 < 0.973$ では $\sigma_1=0$ という解 (液体に相当) しか存在しないが、 $\alpha_1 > 0.973$

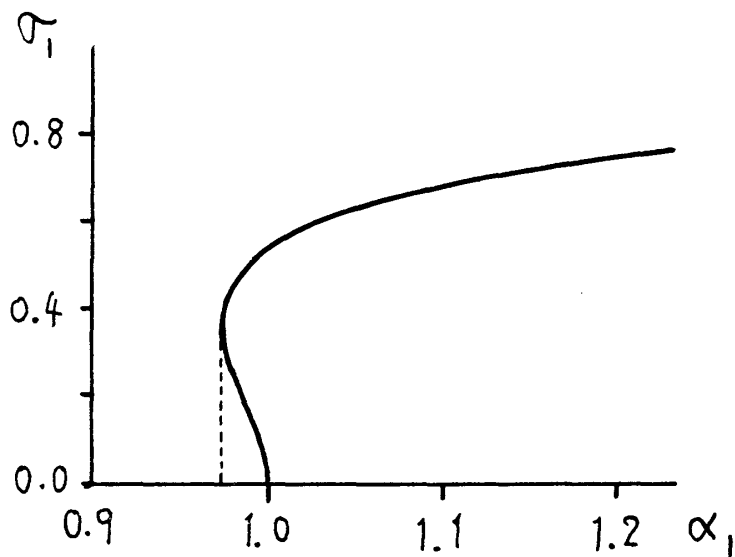


図 1

では σ_1 に 2 つの有限解が現われることを示した。よりくわしく計算すると図 1 の様になり、1 つの解は $\alpha_1 = 1$ [(11) 参照] で消える。 $J \geq 3$ で $\alpha_J = 0$ としたときの σ_1, σ_2 の現われ方は次節で述べる。

§ 3. 剛体球系への応用

剛体球系 (直径 = d) では

$$\beta g(r) \varphi'(r) = -g(d) \delta(r-d)$$

だから、 α_J は充てん率 $\eta = (\pi/6) \rho d^3$ のみの関数となり、(3) (9) (14) (15) から

$$\alpha_J(\eta) = \lambda(\eta) (Kd)^{-3} [Kd \cos(Kd) - \sin(Kd)] \quad (21)$$

$$Kd = (12 \pi^2 \eta)^{1/3} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \quad (22)$$

を得る。ここで、

$$\begin{aligned} \lambda(\eta) &= 4\pi\rho d^3 g(d) \\ &= 6(P_l V / Nk_B T - 1) \end{aligned} \quad (23)$$

で、 P_l は液体ブランチの圧力である。Carnahan-Starling⁵⁾ の状態方程式を使えば

$$\lambda(\eta) = 12\eta(2-\eta)/(1-\eta)^3 \quad (24)$$

となる。また (13) から次式を得る。

$$\begin{aligned} \beta_J(\eta) &= \beta_K \\ &= \lambda(\eta) \sin(Kd)/Kd \end{aligned} \quad (25)$$

$\alpha_1(\eta)$ は η に対して図 2 のように変わるの、 $\alpha_J = 0$ ($J \geq 2$) とする

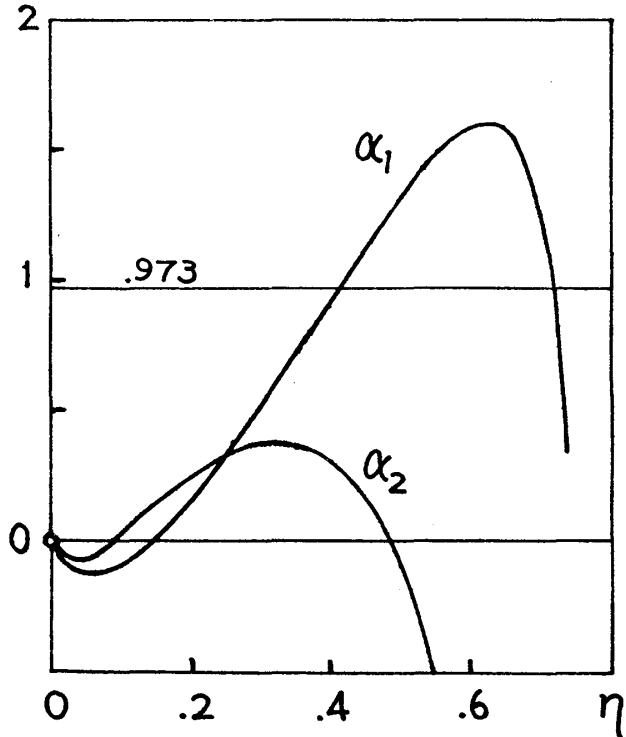


図 2

近似では $\eta = 0.4162$ で2つの有限解が現われ始め、その1つは $\eta = 0.4229$ で消える。図4の一点鎖線を参照。消えない方が安定な固体に対応していると思われるが、奇妙なことに、この解(解I)に対応する圧力は図3の P_s のようになって液体ブランチの圧力 P_l より大きく、状態方程式でみると相転移は起らない。 σ_j ($j \geq 2$) は解 σ_1 を(19)に入れて求まる。圧力の計算にはこれが一般には $\neq 0$ であることに注意しておかなければならない。

$\alpha_2(\eta)$ を図2に示す。

$\alpha_j = 0$ ($j \geq 3$) として、 σ_1 と σ_2 についての連立方程式の解を η に対して図示すれば図4の実線となる。 $\eta = 0.3606$ で2組の有限解が現われ始め、 $\eta = 0.4229$ で1組は消える。消えない方の解(解II)に対応する圧力を図3の×印で、また $P_s - P_l$ を図5に示す。周期解が発生してしばらくは P_s が P_l より小さく相転移が期待されるが、密度を上げてゆくとやがて再び液相にもどってしまう。

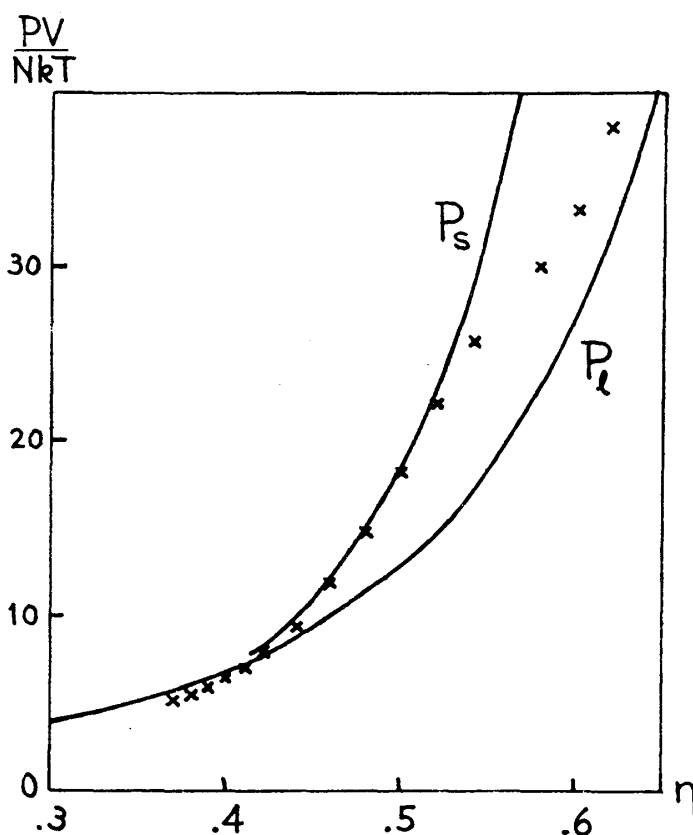


図 3

§4. 検 討

解I および解II が表わす分

布 $\rho(\mathbf{r})$ を(16) から求め、 $[100]$ 方向に代表させてそれぞれ $\eta = 0.416$, $\eta = 0.4$ の場合について図6に示す。解I は方向によって分布が幾分異なる。充分結晶に見えるが Lindemann 比 δ は約0.2である。解II は方向による違いはわずかであり、解I に比べてはるかに鋭い分布を示す。 δ は0.122で、融点付近としてよい値を与えている。しかし、この解に対応する圧力もより高密度の $\eta = 0.5$ あたりでは解I の圧力と一致してくる。

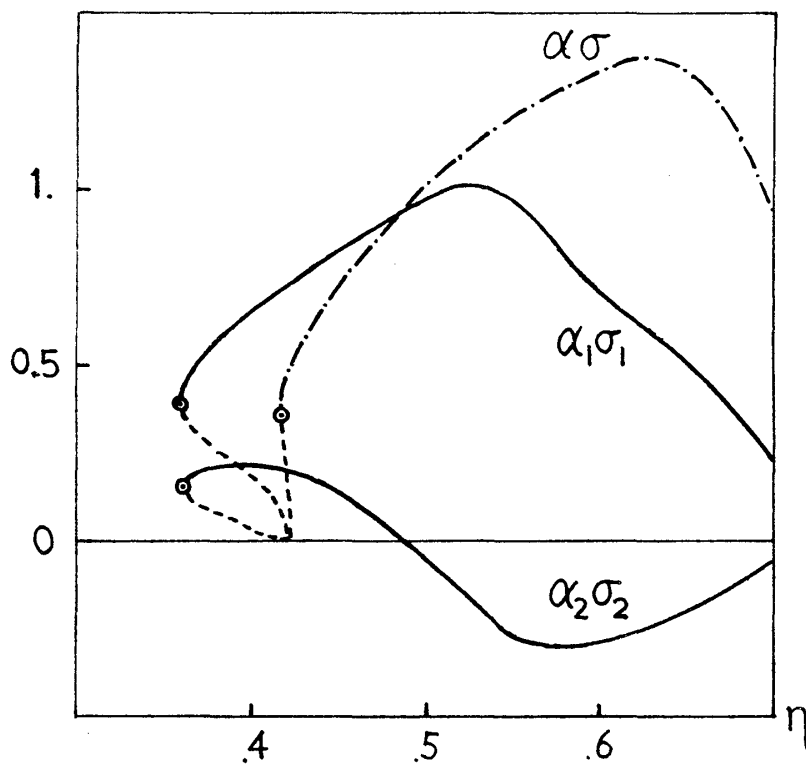


図 4

周期解は充分結晶らしいにもかかわらず、何故に状態方程式では相転移が現われないのであろうか。圧力を与える (12) の右辺の和は $\sum_J c_J \beta_J \sigma_J^2$ と書けるが、 P_s が P_l よりも大きく出たのは主に $\beta_1 \sigma_1^2$ が正となることによる。そうするとビリアルの式で圧力を求めるのが今の場合ふさわしくないのかも知れない。圧縮率の式から圧力を求める方法もある。これはまだくわしい計算をしていないが、しかしそう大きく結果が違ってくると思えない。 $\alpha_3, \alpha_4, \dots$ と考慮

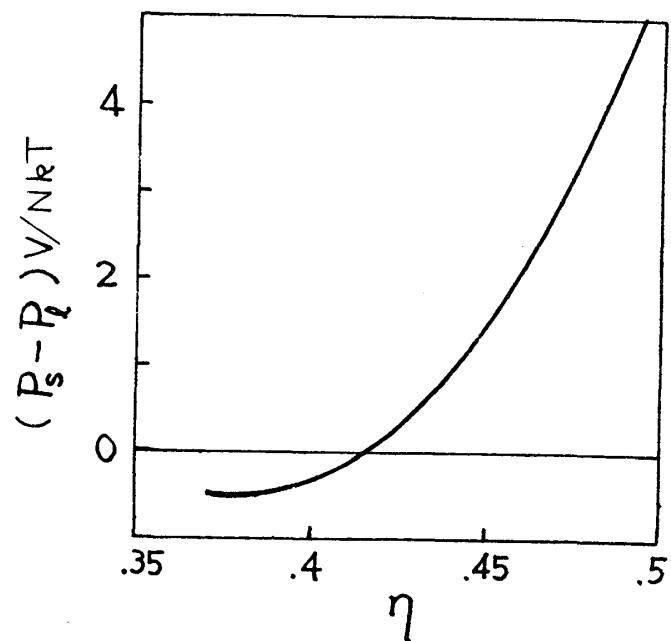


図 5

に入れていくとよくなる可能性がないわけではない。しかし、あまり大きな $|K|$ に対する α_K を考えるのは物理的にも意味がないし、理論的にも望ましいことではない。こうして、現在のところでは KM の最初の仮定 $\varphi(r_1, r_2) = \varphi(|r_1 - r_2|)$ に一番問題があると考えている。なお充分な検討が必要であるし改良の方法を目下さぐっている。

最後に、周期解の現われ方で興味ある点を指摘しておきたい。低密度ではすべての J について $1 - \alpha_J > 0$ である。密度を上げていくと最初に $1 - \alpha_J = 0$ となるのは、当然のことながら、

$J=1$ すなわち最近接逆格子ベクトルに対してである。したがって、 $\sigma_1 = 0$ からの有限解の連続的な枝分れは $\alpha_1 = 1$ に対応する $\eta = 0.4229$ で起る。 $1 - \alpha_2$ は常に正であるが、 σ_1 との結合によって σ_2 も $\eta = 0.4229$ で $\sigma_2 = 0$ から枝分れしてくる。この η の近くでは他のすべての J について $1 - \alpha_J > 0$ であるが、 σ_1 との結合を通してこれらの σ_J もこの η の点で枝分れするはずである。すなわち、KM 理論では液相は $\eta = 0.4229$ まで準安定に存在し得ることになる。ただし、この点で 0 から連続的に枝分れした周期解に対応する状態は不安定だと考えられる。一方、特定の結晶構造の逆格子ベクトル K ではなく、 k を任意として $1 - \alpha_k$ が最初に 0 となる点は Kirkwood Instability の点で、剛体球系では $\eta = 0.397$, $kd = 5.76$ である。計算機実験による剛体球系の凝固点は $\eta = 0.494$ で⁶⁾、上記の η の値はいずれもよくない。これは $\varphi(r_1, r_2) = \varphi(|r_1 - r_2|)$ に由来している。しかしこの点は別にして、上記 2 つの η の値の違いは、結晶の長距離秩序と液体での短距離秩序やゆらぎとの関係が 2 次相転移とは違った様相をもつことを示唆しているようである。

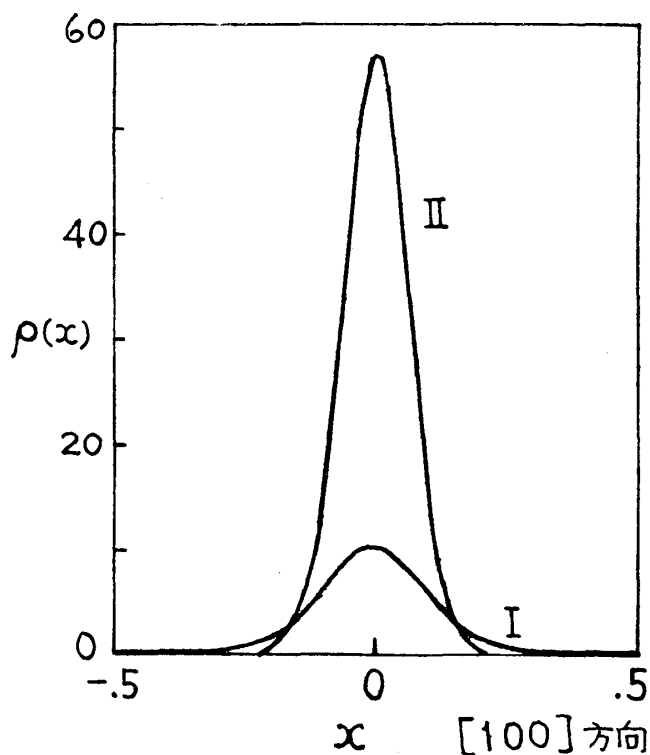


図 6

参 考 文 献

- 1) J.G.Kirkwood and E.Monroe: J. Chem. Phys. **9** (1941), 514.
- 2) R.H.Brout: *Phase Transitions* (Benjamin, New York, 1965) p.76.
- 3) J.G.Kirkwood: *Phase Transformations in Solids*, ed. by R. Smoluchowski, J.E.Mayer and W.A.Weyl (John Wiley & Sons, New York, 1951) p.67.
- 4) W.Kunkin and H.L.Frisch: J. Chem. Phys. **50**(1969), 1817.
T.Naitoh and K.Nagai: J. Stat. Phys. **11**(1974), 391.
- 5) N.F.Carnahan and K.E.Starling: J. Chem. Phys. **51**(1969), 635.
- 6) W.G.Hoover and F.H.Ree: J. Chem. Phys. **49**(1968), 3609.

“ 融 解 現 象 の 統 計 理 論 ”
(二 次 元 系)

名大・工 中 野 藤 生
本 間 重 雄

2 体 Potential $\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ で表わされる分子間力が作用し合う N 粒子系の融解現象を統計力学的に論じよう。与えられた結晶の周期性をもつ(仮想)外場 $\tilde{\eta}(\mathbf{r})$ を導入し、次の状態和を作る。

$$Z = \int \cdots \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_N \exp \left[\sum_{i=1}^N \tilde{\eta}(\mathbf{r}_i) - \beta \sum_{i < j}^N \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \quad (1)$$

(1) から, 汎関数微分

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\delta \ln Z}{\delta \tilde{\eta}(\mathbf{r})} \quad (2)$$

によって点 $\mathbf{r}$ に於る密度 $\rho(\mathbf{r})$ が求まる。

$\int d^3 \mathbf{r} \tilde{\eta}(\mathbf{r}) = 0$ であるように $\tilde{\eta}(\mathbf{r})$ を定義し直すことにより, order parameter $\sigma(\mathbf{r})$ として, 平均密度よりのずれを次式で定義出来る。