

Title	金属学と統計熱力学
Author(s)	森田, 善一郎; 田中, 敏宏; 飯田, 孝道
Citation	金属. 61(6) P.16-P.22
Issue Date	1991-06
Text Version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/26049">http://hdl.handle.net/11094/26049</a>
DOI	
rights	
Note	

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

## 特集●熱力学

## 金属学と統計熱力学

森田 善一郎・田中 敏宏・飯田 孝道

## 熱力学と統計熱力学

日常われわれが経験するいろいろな物理現象は運動方程式, Maxwell の方程式, 熱力学の第1法則, 第2法則などによって書き表すことができる。これらの基本法則はわれわれの普通の感覚による空間的な広がり, 時間的な連続性をもつ物理的な現象, すなわち巨視的世界に対して数多くの経験から導かれたものである。たとえば, 熱力学はいろいろな種類のエネルギー間の相互変換を取り扱うものであって, 熱が分子運動によるものであるなどという熱エネルギーの機構にあえて触れないのが熱力学の立場である。しかしながら, われわれが会おう巨視的世界における物質は, 多くの分子, あるいは原子から成り立っており, 物質が異なるとその構成要素の原子, 分子の種類あるいはそれらの状態が異なっている。そのためこれらの巨視的物質の物理的, 化学的性質を明らかにするためには, これらの分子, 原子の性質あるいはその状態から, それらの物質の性質が導き出されるはずであり, また導き出されることが望ましい<sup>1)</sup>。

われわれが実際に取り扱う物質は, きわめて膨大な数の原子あるいは分子から構成されている。たとえば0°C, 1気圧の気体1リットルのなかには, 実に $2.7 \times 10^{22}$ 個の分子が含まれている。古典力学の立場からいえば, ある時刻におけるこれらすべての粒子の位置と速度を与えることにより, その後の運動は運動方程式によって一義的に決定されるはずである。しかしながら, このような多数の分子の集まりに対して運動方程式を与え, それを連立的に解くことによって物質の物理的, 化学的性質を記述することは実際問題としてはとうてい不可能である。また仮に $10^{22}$ 個という多数の粒子の運動方程式を解いても, 多くの収穫は得られないであろう。それよりもむしろこのような場合に, 統計力学的取り扱い, すなわち基本仮説を導入し, この仮説に基づく確率論的考え方を通じて膨大な数の粒子から構成される物質系の巨視的な性

質を決定する本質について微視的な立場から簡明な理解を得ることの方が望ましい。統計力学は, 多数の粒子の集まりに対して統計的な考えを適用することによって, われわれに必要な巨視的な情報を微視的な立場から与えてくれる<sup>2)</sup>。

熱を分子運動として理解しようとする試みから発展した気体運動論は, Maxwell によって数学的にまとめられ, その後, Boltzmann, Gibbs によって一般的な統計力学に体系化された。統計力学には, 狭義の統計力学と運動論的方法を中心とする非平衡状態を取り扱う統計力学とがある。前者は熱平衡状態を取り扱う熱力学の体系に対応するもので, 統計熱力学として数学的にも非常に整理された体系をもっている<sup>3)</sup>。

## 金属学と統計熱力学との関わりの歴史

金属学の代表的な問題に統計熱力学が適用された歴史をまとめてみると, 表1に示すようになる。統計熱力学が体系化された直後の1930年頃に, 金属学の諸問題に適用され始めたことがわかる。ここでは表1のすべての項目について説明することはできないので, 協同現象(協同現象)と呼ばれる原子集団の挙動について, その一例として2元合金の秩序無秩序転移を取り上げ, 統計熱力学の考え方, 取り扱い方を簡単に示すとともに, 金属学に統計熱力学が適用される際に生じる問題点などに触れることにする。

## 秩序無秩序転移の統計熱力学

たとえば,  $\beta$ -真ちゅうでは, 低い温度でCuとZnとがほぼ1対1の割合で混合してCsCl型構造をとり(Cu原子もZn原子も単純立方格子をつくり), 図1(a)に示すような秩序のある原子配置を示すが, 高い温度では図1(b)のようにZnとCuが乱雑に混じり合う。このような原子配置の変化を秩序無秩序転移といい, この転移挙動の解析に統計熱力学を適用してみる。ただし以下では

表1 金属学における統計熱力学の歴史

統計熱力学とその金属学への応用に関する主な研究	研究内容または金属学との関連事項
Maxwell による気体分子運動論の基礎の確立 (1860) [Phil. Mag., 19 (1860), 9, p. 19]	気体分子の速度分布という確率的な概念を物理学に導入した
Boltzmann による統計力学の確立 (1877)	Maxwell の論文は当時オーストリアで気体の粘性の式と取り組んでいた若き Boltzmann を感動させ、その後彼は《熱力学の第2法則と熱平衡についての諸定理に関する確率論の計算との関係について》と題する論文 [Wiener Berichte, 76 (1877), p. 373] で統計力学をほぼ完成させた <sup>33)</sup>
Gibbs によるアンサンブル理論の確立 (1902) [Elementary Principles in Statistical Mechanics developed with special reference to the Rational Foundation of Thermodynamics, Charles Scribner' Sons, (1902)] アンサンブル理論のほかに、Darwin & Fowler の鞍点法による熱平均の計算方法もある (1922) [Phil. Mag., 44 (1922), p. 450]*)	物理量の時間平均を統計的な集団平均で置き換えた。この物理量の統計的集団のことをアンサンブルという  *)たとえば、D. Ter Haar: Elements of Statistical Mechanics, Holt, Rinehart & Winston, New York, (1961) [田中, 池田, 戸田, 小口, 高野訳「熱統計学(I) (II)」(いすず書房)]
Weis による強磁性の分子場近似 (1907) [J. Phys., 6 (1907), p. 661]	フェロ磁性(狭義の強磁性)で自発磁化が形成される機構を初めて明らかにした
固体の比熱 Einstein の比熱式 (1907) [Ann. d. Physik, 22 (1907), p. 186] Debye の比熱式 (1912) [Ann. d. Physik, 39 (1912), p. 789]	アインシュタインの比熱のモデルを改良
Ising モデル (1925)	強磁性に対する理論
Fermi-Dirac 統計 (1926)	電子(の集合)はフェルミ-ディラク統計に従う
Hildebrand による正則溶体近似 (1929) <sup>13)</sup>	正則溶体近似と同様な内容はすでに Heitler [Ann. d. Physik., 80 (1926), p. 629] らによって提案されていた
Wagner & Schottky による固体中の欠陥の統計熱力学 (1930) [Zeits. physik. Chem., B11 (1930), p. 163]	固体中の欠陥の統計熱力学的な取り扱いを初めて展開
Bragg-Williams の近似 (1934, 1935) <sup>4)</sup>	合金の秩序無秩序転移の統計熱力学的取り扱い Tamman [Z. anorg. Chem., 107 (1919) p. 1] によって初めて原子の規則的配置の仮定が提案され、Johansson & Linde [Ann. d. Physik., 78 (1925), p. 439] により Au-Cu 合金において X 線で確認されていた
合金の秩序無秩序転移に対する Bethe 近似 (1935) <sup>6)</sup>	秩序無秩序転移の取り扱いに短範囲規則度を導入した
Fowler & Guggenheim による準化学的方法の概念 (1935, 1938, 1940) [Proc. Roy. Soc., A148 (1935), p. 304; A169 (1938), p. 134; A174 (1940), p. 189]	準化学的方法では、格子の中のすべての(原子)対が独立な化学結合のように扱われる。正則溶体の統計熱力学的解釈のために導入された
Kirkwood の液体の統計力学 (1935) [J. Chem. Phys., 3 (1935), p. 300; 6 (1938), p. 70]	重ね合わせの近似; 自由エネルギーの級数展開を与える方法を提案
Fowler による液体の表面張力の統計力学的取り扱い (1937) [Proc. Roy. Soc., A159 (1937), p. 229]	分布関数を用いて表面張力を論じている
Lennard-Jones & Devonshire <sup>20)</sup> による細胞模型 (1937, 1938, 1939)	液体を小さな細胞(セル)から成り立っていると仮定し、各原子または分子はその細胞に拘束されたり、他の細胞間を移動できるなどと考えるモデル

Fowler & Guggenheim による“Statistical Thermodynamics” (1939) の出版 [Cambridge Univ. Press, Cambridge]	鞍点法を用いて種々の熱平衡物性を論じた著書で, 当時における統計熱力学研究の集大成
Eyring の液体の空孔模型 (1939) <sup>21)</sup>	液体の格子点 (または細胞の中) には分子を含まない空孔を混在していると仮定するモデル
Onsager による Ising モデルの厳密解 (1944) [Phys. Rev., <b>65</b> (1944), p. 117]	2次元の Ising モデルの厳密解
菊池によるクラスタ変分法 (1951) <sup>8)</sup>	広範囲の原子配列の相関を考慮するため, 適当な大きさの原子集団 (クラスタ) を用いて原子配置のエントロピーを計算する手法
Guggenheim による “Mixture” (1952) の出版 [Oxford Univ. Press, Oxford]	準化学的方法が詳しく取り上げられている
Prigogine & Defay* による理想会合溶液の概念と熔融合金への適用 (1954-) * [Chemical Thermodynamics, Longmans Green & Co., London (1954)] その後, 会合正則モデルなどの改良型が種々提案されている	Dolezalek [Z. Phys. Chem., <b>64</b> (1908) p. 727] が提出した概念, 金属液体に対しては Hogfeldt [Arkiv für Chemie, <b>7</b> (1954), p. 315] らが適用している
分布関数論に基づく金属液体の構造解析の発展 (1964-)	1930年にはすでに X線による液体金属の構造解析が行われているが, 本格的な研究は X線散乱強度測定技術の進歩ならびに中性子線回折技術の開発がなされ始めた1960年以降である <sup>26)27)</sup> (Ashcroft* <sup>1</sup> , Johnson & March* <sup>2</sup> , Harrison* <sup>3</sup> ら) *1 [Phys. Rev., <b>145</b> (1966), p.38] *2 [Proc. Roy. Soc. <b>A282</b> (1964), p.283] *3 [Phys. Rev., <b>136</b> (1964), p. A1107]
Mathieu による Surrounded Atoms モデルの概念 (1965) [J.Chim.Phys., <b>11-12</b> (1965), p. 1289]	細胞模型に準じた溶液モデル
Lupis <sup>14)</sup> による Central Atoms モデルの概念 (1967)	Surrounded Atoms モデルとほぼ同じ考え方の溶体モデル
Kubaschewski <sup>24)</sup> , Kaufman <sup>18)</sup> らによる計算状態図の取り扱い (1965-)	1970年代のコンピュータの発展によるところが大きい
Bhatia & Thornton による 2元溶液の濃度ゆらぎの取り扱い (1970) [Phys. Rev., <b>B2</b> (1970), p. 3004]	濃度ゆらぎは溶液の安定性を示す量で, 相互拡散係数の重要な因子. Darken [Trans. AIME, <b>239</b> (1967), p. 80] による Excess Staility と密接な関係がある
毛利ら <sup>10)</sup> による第1原理計算に基づく合金状態図の取り扱い (1985-)	クラスタ変分法 <sup>8)</sup> に基づいてエンロピー項を厳密に計算

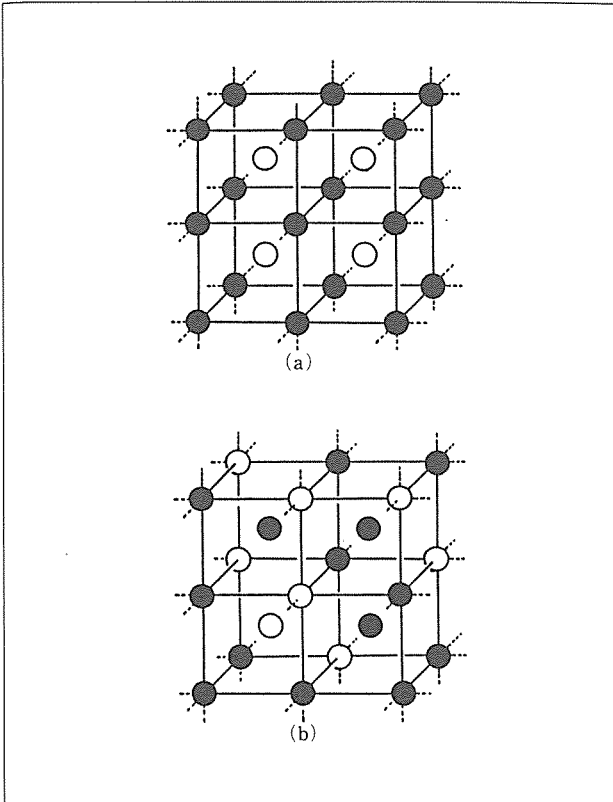


図1 CsCl型構造における原子配置

一般論として、A-B2 元系合金について述べる。いま  $N$  個の A 原子と  $N$  個の B 原子が結晶をつくっているものとする。原子間の位置エネルギーは、A-A 間では  $\phi_{AA}$ 、B-B 間では  $\phi_{BB}$ 、A-B 間では  $\phi_{AB}$  のように書くことにし、 $0 > \phi_{AA} = \phi_{BB} > \phi_{AB}$  とする。絶対0度では A の隣は必ず B、B の隣は必ず A がくるような結晶型をつくっている。その場合の A 原子の占有している格子点を  $\alpha$ 、B 原子の占有している格子点を  $\beta$  と名づける。最近接原子数を  $z$  とし、最近接原子間だけに働く原子間位置エネルギーを考え、第2近接以上は無視できるものとする。温度が上昇すると、原子の配置は多少乱れ、配置のエントロピーは増加する。多粒子系の体系は、できるだけエネルギー  $E$  は低く、エントロピー  $S$  は大きくなるように、その結果、自由エネルギー ( $F = E - TS$ ) が最も小さくなるように A 原子や B 原子の配置が決まる<sup>3)</sup>。

$\alpha$  格子点上にある A 原子の個数を  $A(\alpha)$  のように書くことにする。絶対0度では

$$A(\alpha) = B(\beta) = N, \quad A(\beta) = B(\alpha) = 0$$

であるが、温度が  $T$  になったときには

$$A(\alpha) = B(\beta) = pN, \quad A(\beta) = B(\alpha) = (1-p)N$$

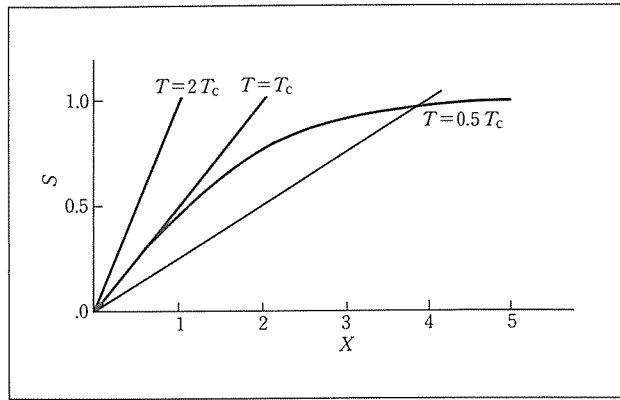


図2 長距離秩序度  $s$  と  $x$  の関係

とする。上式より、 $p=1$  は、 $\alpha$  格子点上に A 原子だけ、 $\beta$  格子点上に B 原子だけが存在する規則状態 (秩序)、 $p=1/2$  の時は  $\alpha$  と  $\beta$  格子点上にそれぞれ A、B 原子が  $1/2N$  ずつ存在する完全な不規則状態 (無秩序) を示している。

温度  $T$  の時、原子間結合が A-A である確率は、

$$K_{A-A} = p(1-p),$$

B-B である確率は、 $K_{B-B} = (1-p)p$ ,

A-B である確率は、 $K_{A-B} = p^2 + (1-p)^2$

である。

$\phi = (\phi_{AA} + \phi_{BB})/2 - \phi_{AB}$  とおくと、エネルギー  $E$  は

$$\begin{aligned} E(p) &= NzK_{A-A}\phi_{AA} + NzK_{B-B}\phi_{BB} + NzK_{A-B}\phi_{AB} \\ &= Nz\{(\phi_{AA} + \phi_{BB})/2 - \phi(1-2p+p^2)\} \cdots (1) \end{aligned}$$

となる。ここでの合金の問題では、 $\phi > 0$  と考える。

一方、配置のエントロピーは、 $N$  個の  $\alpha$  格子点に、 $Np$  個の A 原子と  $N(1-p)$  個の B 原子を分配する方法の数、および  $\beta$  格子点についても同様の分配の方法の数を求め、ボルツマンの原理 ( $S = k \ln W$ ;  $k$  はボルツマン定数、 $W$  は微視的世界において起こりうる状態の総数) およびスターリングの公式 ( $\ln x! = x \ln x - x$ ) により、次のようになる。

$$\begin{aligned} S(p) &= k \ln \{N! / (Np)! (N(1-p))!\}^2 \\ &= 2kN \{-p \ln p - (1-p) \ln (1-p)\} \quad (2) \end{aligned}$$

以上より、自由エネルギー  $F(p) = E(p) - TS(p)$  が求められたが、ここで改めて長距離秩序度と呼ばれるパラメータ  $s$  を次のように定義する。

$$p = (s+1)/2$$

$s=1$  のとき  $p=1$  であるから、この状態を完全秩序、 $s=0$  のとき  $p=1/2$  であるから、この状態を完全無秩序とよぶことにする。 $s$  を導入することにより、自由エネルギー  $F$  は温度  $T$  をパラメータとして含み、 $s$  の関数と

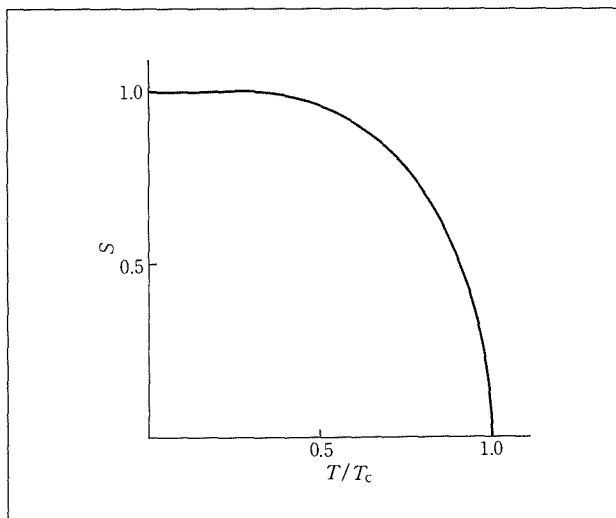


図3 長距離秩序度  $s$  の温度依存性

して表すことができる。 $F(s, T)$ が最小値をとる状態が最も安定であるから、合金の温度  $T$  が決まれば、原子配置の秩序度  $s$  は  $\{dF(s, T)/ds\}=0$  を  $s$  について解けば決定される。これより次式が得られる。

$$\ln\{(1+s)/(1-s)\} = z\phi s/KT$$

ここで、左右両辺を  $x$  に等しいとおくと、両式はともに  $s-x$  の関係であり、両式の間をそれぞれ図2のように温度  $T$  をパラメータとして描き、その交点から、 $s$  と  $T$  の関係が得られる。これから図3が得られる。同図において  $T_c = z\phi/2k$  であり、 $T=T_c$  のとき、 $s=0$  になる。すなわち、 $T_c$  以上の温度では、A原子とB原子の配列が全くでたらめになる。このような状態を完全無秩序といい、 $T_c$  を転移温度という。転移温度付近における秩序状態から無秩序状態への急激な移行は、無秩序配置をする原子が増すとそれにつられて多くの原子がますます無秩序に配置するという、いわば相互関連的なものであり、これを協力現象（協同現象）という。

以上の取り扱いにおいては、(1)式において原子間に相互作用があるにもかかわらず、各原子の隣の位置に他の原子がくる確率は、全体の格子位置の数と原子の数でできる平均的な確率に等しいという仮定をおいている。これを Bragg-Williams の近似という<sup>9)</sup>。しかしながら、原子間に相互作用があれば、A-B間の結合が、A-A間およびB-B間の結合よりも安定である場合には、平均的な確率よりもA原子のまわりにはB原子が、またはB原子のまわりにはA原子が配置する確率が大きいと考えられる。さらに、あるA原子を中心とするそのまわりの

原子配置を考える際、A原子のまわりに配置する原子の存在確率は、中心の原子とそれらの原子との相互作用のみならず、Aのまわりに配置する個々の原子を中心と考え、それらのまわりの原子配置にも影響される。このように、ある原子を中心とした場合、そのまわりの原子配置はその中心原子との直接ならびに間接的影響を受けるため、かなり広い範囲にわたる原子間の相関が存在する。このように、ある原子に着目し、そのまわりの原子配置をさらにその原子のまわりの環境（ポテンシャルエネルギー、およびそのまわりの原子配置）を考慮することによって決定する方法として、代表的なものに、準化学平衡法<sup>9)</sup>、Betheの近似<sup>10)</sup>、高木の方法<sup>7)</sup>、菊地<sup>8)</sup>によるクラスタ変分法などがある。これらの中で、菊地によるクラスタ変分法は、原子間の相関を広い範囲にわたって考慮したもので、したがって実際の計算はきわめて複雑であるが、近年の計算機の発達とともに種々の合金系の主として規則相の生成域の計算に用いられ、他の計算法の追随を許さない状況にあり、将来の発展が期待されている<sup>9)10)</sup>。以上の取り扱いは、同じように強磁性の問題にも適用され、Bragg-Williams 近似に相当する Weis の分子場の近似<sup>11)</sup>や Ising 模型、Heisenberg 模型などが提案されている<sup>12)</sup>。

## 溶体の統計熱力学

以上の取り扱いは、協力現象の解析に統計熱力学を応用した例であるが、これらの取り扱いは、溶体の熱力学量、たとえば活量、自由エネルギーなどの濃度・温度依存性などの説明にも応用されている。これらの取り扱いとしては、Hildebrandによる正則溶体モデル<sup>13)</sup>、Guggenheimの準化学平衡法<sup>5)</sup>、LupisのCentral Atomsモデル<sup>14)</sup>などさまざまなモデルが提案されている<sup>15)</sup>。しかし、これらの溶体に対する統計熱力学の一般的取り扱いでは、種々の原子の配置や運動を考慮に入れ、それらの1つ1つの原子配置や運動に対して、エネルギーの値を知らなければ実際の計算を進めることができない。たとえば、先に述べた Bragg-Williams 近似においても、(1)、(2)式から得られる自由エネルギー  $F$  の絶対値を計算する場合にエネルギーパラメータ  $\phi$  の値が必要となる。

ところが、従来の統計熱力学の計算では、微視的な立場から原子の配置や運動などを考慮に入れつつもエネルギーの値は未知であるため、最終的には問題となっている熱力学量の実験値に合うようにエネルギーパラメータの値を決定している場合が多い。この際、未知のエネル

ギーパラメータが1つだけの場合には、大きな問題は生じないが、2つ以上ある場合には、個々のパラメータを独立に決定することは困難な場合が多く、また、複数のパラメータをまとめて新たな1つのパラメータとみなし、実験値を再現するように決定する場合もある。このような扱いでは、計算結果の再現性は問題ないが、最初に考慮した合金の微視的な描写が、その計算結果にどこまで反映されているかを明確に述べることは不可能である。とくに高温の熱力学量を取り扱う金属学の分野では、統計熱力学のモデルで現れる個々のエネルギーパラメータを独立に求めることは非常に困難であり、上記のような問題が生じる。個々のモデルの考え方がいかに優れていても、金属学上の実際の問題に統計熱力学を適用する際、これらの問題が生じては統計熱力学の本来の力を十分に利用することができない。従来溶体論に対する統計熱力学の取り扱いでは、このような問題がしばしば生じていたように思われる。一方、比較的低温で気体を主として取り扱う分野では、それらの微視的描写で現れるパラメータを、その物理的意味を失うことなく独立に分光学的方法など種々の手段により決定し、工業的規模で扱われる種々の物質の物性値の推算に、統計熱力学が有効に利用されている<sup>16)17)</sup>。また、上で紹介したクラスタ変分法による規則相の生成域の計算<sup>10)</sup>では、原子間のポテンシャルを実験値によらず、量子力学を用いた第1原理から計算で求め、さらにエントロピー項の計算を厳密に行っているところにこの一連の研究の発展の理由があるように思われる。しかし、上で述べた溶体の統計熱力学は、近年平衡状態図の熱力学計算の分野に多大なる貢献をし、この分野の大発展をもたらした<sup>9)18)19)</sup>。これらの研究では、エネルギーパラメータは、熱力学量と相平衡の実験値の両方を満足するように決定されているため、個々のパラメータの値と微視的状态を明確に対応づけることはできないが、これまで蓄積されたデータは膨大な数にのぼり、今後、熱力学データベースとしての独自の発展も期待されている。

## 液体金属の統計熱力学

統計熱力学の金属学への適用を考えると、近年とくに発達したものと液体金属の分野があげられる。この適用方法としては、大別して固体的アプローチ（準結晶モデルおよびその改良型）と流体的アプローチ（分布関数法）がある<sup>15)</sup>。前者では液体が適当な配位数をもった結晶あるいは短範囲秩序の集合体として扱われ、Lennard-

JonesとDevonshireらによる細胞模型<sup>20)</sup>、Eyringら<sup>21)</sup>による空孔模型やその改良モデルなどが発表されたが、この方法は現実の液体の構造を正確に反映するモデルとはいえず、純粋液体の取り扱いに対しては無理があり、その後著しい発展をみないまま今日にいたっている。しかしながら、溶液論の場合には溶液と純液体のそれぞれにおける量の差が問題となるので（ある意味ではこの差を考える際、液体構造固有の問題が相殺するともいえる<sup>15)</sup>）溶液論には前述の各種モデルが適用されてきた。また最近、細胞模型を溶液論に適用し、先に述べたエネルギーパラメータの絶対値をとくに問題にせず、それらのエネルギーパラメータを含む各種熱力学量の相関関係の説明に統計熱力学が利用されている<sup>22)23)</sup>。たとえば、溶融2元系希薄合金において、溶質の部分モル溶解熱 $\Delta H_M$ と部分モル過剰エントロピー $\Delta S^{EX}$ の間にある種の相関関係の存在することが古くから経験的に知られていたが<sup>14)24)</sup>、この場合、無限希薄域では溶質原子と溶媒原子の配置によるエントロピーの寄与はきわめて小さいと考えられるため、原子の振動のエントロピーへの寄与を考慮し、 $\Delta H_M$ と $\Delta S^{EX}$ の相関関係が求められた。計算に必要なパラメータはすべて合金を構成する純金属の物理量が用いられている<sup>22)23)</sup>。これにより、 $\Delta H_M$ と $\Delta S^{EX}$ の相関関係の温度依存性が明らかにされた<sup>22)23)</sup>。また、エネルギーパラメータとして、Miedemaの半経験則<sup>25)</sup>による $\Delta H_M$ の値などを用いる場合には、 $\Delta S^{EX}$ および過剰自由エネルギー、さらには無限希薄域の活量係数の値の推算も可能であり、測定値の少ない溶鉄中の希土類元素や、各種トランプエレメントの活量係数の推算に利用できる。

一方、分布関数法に基づく理論の代表としてはいわゆる熱力学的摂動論がある。参照液体として剛体球を選び、原子間相互作用は擬ポテンシャル理論を用いて摂動論的に計算されたものを用いる。自由エネルギーは剛体球系の自由エネルギーと原子間相互作用エネルギーの和として表される。この方法による熱力学的計算は、かなりの成功を収めている<sup>15)26)27)</sup>。さらに、化合物形成傾向の強い液体合金に対してよく用いられるアプローチにいわゆる会合溶液モデルがある<sup>28)</sup>。これは溶液の構成成分間の強い相互作用を液体中に適当な組成の化合物分子の存在を仮定することによって、熱力学量の組成および温度依存性などを説明するモデルである。

液体状態は固体や気体の中間的な特徴を備えているため、その微視的状态を表現することが困難であり、これが気体や固体の分野に比べてその物理学的、化学的性質

の解明を遅らせた理由の1つである。液体金属の分野への統計熱力学の適用のためには、液体状態における種々の物理量の微視的描写に関する情報が重要であり、これについては戸田<sup>29)</sup>、下地<sup>30)</sup>、早稲田<sup>27)</sup>、飯田<sup>31)</sup>らの著書に詳しく述べられている。液体の統計熱力学は、ゆらぎ、非平衡、不可逆過程の統計熱力学などとともに今後の大きな課題の1つである。

## まとめ

以上述べたように、統計熱力学がその本来の力を発揮するためには、現実の微視的世界をできるかぎり精密に描写したモデルを構築し、問題としている物理的、化学的性質の実験値を回帰する手段を用いず、別の手段で評価されたエネルギーパラメータを用いて厳密解を得る方法を確立する必要がある。幸いにして近年、第1原理に従った計算によるエネルギー値の計算も可能になりつつあり、また微視的描写の手助けにもなる各種分析機器を種々のエネルギーパラメータの決定のために利用しうる状況にある。さらに今後の計算機の発展により、微視的な世界をモデルを用いて、より厳密に再現できる可能性を考えると、統計熱力学による金属学の研究は新たな時代を迎えつつあるといえよう。

なお、本文で述べることはできなかったが、統計熱力学の関与する原子、分子の世界は量子力学に支配されており、当然のことながら、量子統計力学について触れる必要がある。しかしながら、ここでは巨視的世界の熱力学と金属学との関わりを中心とする分野、しかも主として著者らが現在関心をもっている分野だけに話を限った。量子統計力学は、金属学における超伝導、磁性をはじめとする電子が関与する物理的性質の解明のために多大なる貢献をしてきた。これについては、種々の成書をご覧頂きたい。また、統計熱力学を金属学に適用する際に役立つ成書が下地により系統的にまとめられている<sup>32)</sup>。

## 参考文献

- 久保亮五：統計力学，改訂版，共立全書，(1971)
- 竹内 栄：統計熱力学，金属物性基礎講座，日本金属学会編，丸善（昭和48年），p. 1
- 都筑卓司：物性物理学，森北出版，(1985)，p. 129
- W. L. Bragg & E. J. Williams：Proc. Roy. Soc. London, **A145** (1934), p. 699；**A151** (1935), p. 540
- E. A. Guggenheim：Mixture, Oxford Univ. Press, Oxford, (1952)
- H. A. Bethe：Proc. Roy. Soc. London, **A150**, (1935), p. 552
- Y. Takagi：Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, **23** (1941), p. 44
- R. Kikuchi：Phys. Rev., **81** (1951), p. 988
- 西沢泰二：日本金属学会会報，**26** (1987)，p. 600
- T. Mohri, K. Terakura, T. Oguchi & K. Watanabe：Tech. Report of ISSP, Ser. A, (1986), No. 173
- P. Weis：J. Phys., **6** (1907), p. 661
- 近角聰信：強磁性体の物理（上），裳華房，(1978)
- J. H. Hildebrand & R. L. Scott：The Solubility of Nonelectrolytes, 3rd ed. Van Nostrand Reinhold, New York, (1950)
- C. H. P. Lupis and J. F. Elliott：Acta Met., **15** (1967), p. 265
- 下地光雄：日本金属学会会報，**25** (1986)，p. 746
- 小島和夫：入門化学統計熱力学，講談社サイエンティフィック，(1990)
- 斉藤正三郎：統計熱力学による平衡物性推算の基礎，補訂版，培風館，(1983)
- L. Kaufman & H. Bernstein：Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, New York, (1970)
- 石田清二：日本金属学会セミナーテキスト・状態図の基礎から応用まで，(1987)，p. 49
- J. E. Lennard-Jones & A. F. Devonshire：Proc. Roy. Soc. London, **A163** (1937), p. 53；**A165** (1938), p. 1；**A169** (1939), p. 317；**A170** (1939), p. 464
- F. Cernuschi & H. Eyring：J. Chem. Phys., **7** (1939), p. 547
- T. Tanaka, N. A. Gokcen & Z. Morita：Z. Metallkunde., **81** (1990), p. 49
- T. Tanaka, N. A. Gokcen & Z. Morita：Z. Metallkunde., **81** (1990), p. 349
- O. Kubaschewski & C. B. Alcock：Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergamon Press, New York, (1979)
- A. K. Niessen, F. R. de Boer, R. Boom, P. F. de Chatel, W. C. M. Mattens & A. R. Miedema：CALPHAD, **7**(1983) p. 51
- I.H. Umar, A. Meyer, M. Watabe & W. H. Young：J. Phys. F；Metal Phys., **4** (1974), p. 1691
- Y. Waseda：The Structure of Non-crystalline materials, McGraw-Hill, New York, (1980)
- 和才京子，向井楠宏：日本金属学会誌，**45**(1981)p. 593
- 戸田盛和，松田博嗣，樋渡保秋，和達三樹：液体の構造と性質，岩波書店，(1976)
- M. Shimoji：Liquid Metals, Academic Press, London, (1977)
- T. Iida & R. I. L. Guthrie：The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, (1988)
- 下地光雄：日本金属学会会報，**16** (1977)，p. 859
- 小林謙二：熱統計物理学 I，朝倉書店，(1983)

(もりた・ぜんいちろう，たなか・としひろ，  
いいた・たかみち／大阪大学工学部材料開発工学科)