

Title	高圧における融解現象(液体は固体とどう違うか,基研研究会報告)
Author(s)	松田, 博嗣
Citation	物性研究 (1970), 13(6): F32-F42
Issue Date	1970-03-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/87281
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

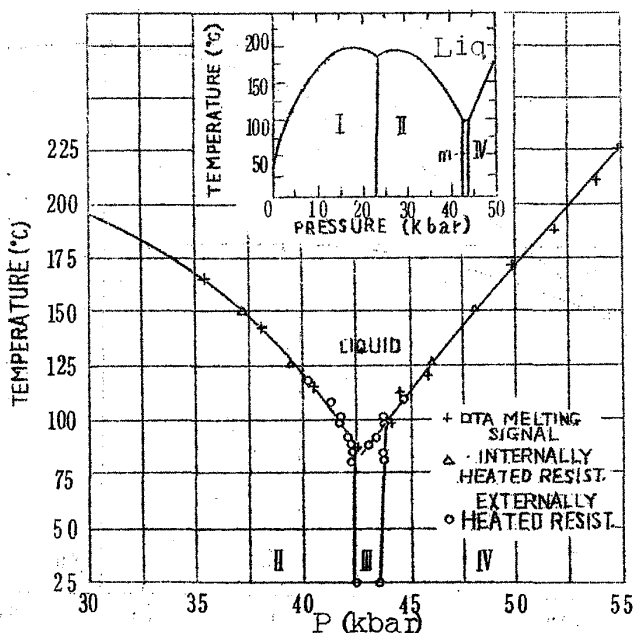
以上の理論は定性的には実験を説明出来るが定量的にはあまりよい一致は得られていない。エネルギーを計算する際に0°Kの電子のエネルギーのみしか考慮していないこと、parameter A, B, CはT=0, P=0の時に決めたものを高圧の部分まで用いていること、イオン半径を圧力によらず一定としている事等多くの疑問点を含んだまま、半経験式を導いた所に問題があるようである。

高圧における融解現象

京大基研 松田博嗣

§ 1. まえがき

不活性気体を含む多くの物質においては、実験室で行われる数10万気圧以下の測定では、その融点(融解温度)は圧力と共に上昇する。しかしSi, Ge, Ce乃至はH₂Oのように、圧力と共に融点の降下する物質もあり、Cs, Rbのように原子量の大きいアルカリ金属では、第1図に示すように融解曲線は極大



第1図 Pressure-temperature stability diagram for cesium in the range 30-55 kbar and 25-225°C. The insert shows the fusion curve and phase fields to 50 kbar, modified from Kennedy et al.

をもつ。¹⁾特に Cs は固相が最充填構造の fcc である場合でも、圧力と共に融点の降下が生じる領域があり、一方 fcc の固相において、結晶構造は不変のまま、^{2), 3)} 10% 程度の密度変化を伴う等、構造的相変化を起すことが知られている。

このように最充填構造の結晶でも圧力と共に融点降下が生じることは、たとえ数 10 万気圧以下では圧力と共に融点の上昇する通常の物質においても、更に高圧を加えることによって、融点の降下を来すのではないかとの問題を提起しているように思われる。⁴⁾もしそうならば、その物質が固相として存在するためには、圧力に無関係に温度が或値以下でなければならぬことになり、この問題は物質の存在様式に対して、一つの基本的な問い掛けを提供していることになる。

更に融点 T_m の圧力 P - 依存性を与える Clausius - Clapayron の式

$$dT_m/dp = \Delta V / \Delta S \quad (\Delta V, \Delta S \text{ は融解による体積, エントロピーの変化})$$

によれば、 $dT_m/dp < 0$ の領域では、液相の方が固相より密度が高いことを示すが、このような高圧における液相が、どのような構造や物性をもつかは、ほとんど未開拓の領域である。

このような融解現象に統計力学的に接近するには、先ず「固相と液相とで原子間ポテンシャルはどう違うか。」と云う問に答えねばならないことになる。この問にまともに答えることは難しいが、非金属においては断熱ポテンシャルを与える電子が各原子に局在していること、金属においては、融解による密度変化は高々数%に過ぎないことから、先ず第一近似として融解による原子間ポテンシャルの変化を無視することにしよう。更に取扱いを簡単にするために、通常行なわれるように、原子間ポテンシャルは、原子間距離の関数である対ポテンシャルの和で表わし得るものとし、これを有効対ポテンシャルと呼ぶことにする。

このように仮定すれば、融点の圧力依存性の特徴は、原子間対ポテンシャルのその反映として捉えられるであろう。この関係を理解するために、先ず § 2. において、融点が増加し、融解曲線が極大をもち得ない対ポテンシャルをもつモデルを提出する。§ 3. においては § 2. とは対称的な対ポテンシャルをもつモデルを考察し、このモデルにおいては融解曲線は極大をも

つことを示す。§ 4.ではこれらの結果と固相における Cs の振舞より、Cs のように最充填構造をもつ固体が、その融解曲線に極大をもつのは、対ポテンシャルが原子間距離の関数として変曲点をもつことによるのではないかと云うことを指摘し、この仮定の下に、Lennard-Jones と Devonshire (LJD) の cell 理論的考えにもとずいて、Cs で実測された融解曲線と固相の低温における状態方程式より、有効対ポテンシャルを求める。このようにして得られた有効対ポテンシャルより、高圧における融点近傍において Cs が示すと考えられる体積剛性率、熱膨脹係数の異常性に関する予想を行なうことにする。なお量子効果は一切無視して論ずる。

§ 2. 理想三相モデル⁷⁾

次のような原子間ポテンシャルをもつ 3 次元 N 粒子系を考える。

$$U = \sum_{i < j} \left[C / r_{ij}^n - \alpha r^3 \exp(-r / r_{ij}) \right] \quad (2.1)$$

ここで r_{ij} は i 番目と j 番目の原子間距離で、 C 、 α 、 r と $n (> 3)$ は正定数である。(0) 今 $\alpha = 0$ としたとき、或温度でこの系は安定な結晶固相をもつとする。すると $r \rightarrow 0$ の極限で、任意の α の系において、任意の温度で十分大きい圧力の下では固相が存在することが証明される。

証明の概要は次の通りである。体積 $V = vN$ の立方体に閉じこめられた、このような N 粒子系の配位分配関数は $\alpha = 0$ とすると

$$Z = V^N / N! \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp \left[- (Nv^*)^{-n/3} \sum_{i < j} \sigma_{ij}^{-n} \right] d^3 \sigma_1 \dots d^3 \sigma_N \quad (2.2)$$

と書ける。ただし

$$\sigma_{ij} = |\sigma_i - \sigma_j|, \quad v = (C/kT)^{3/n} v^* \quad (2.3)$$

である。これより熱力学的極限の存在を仮定すると、圧力は

$$p_0 = (kT) (kT/C)^{3/n} p_0^*(v^*) \quad (2.4)$$

と書けることが導かれる。ここに $p_0^*(v^*)$ はモデルを特徴づけるパラメータ、 n および C を除いては、還元された体積 v^* だけの関数である。

次に $\alpha \neq 0$ のときは $r \rightarrow 0$ の極限では、圧力は (2.4) の表式において

$p_0^*(v^*)$ を

$$p_A^*(v^*) = p_0^*(v^*) - A/v^* \quad (2.5)$$

でおきかえさえすればよい。⁶⁾ たゞし

$$A = 8\pi\alpha C^{-3/n} (kT)^{-1+3/n} \quad (2.6)$$

である。

さて最初の仮定(0)により、(2.4)で与えられる等温線は $\alpha = 0$ のときの二相共存に対応して直線部分をもたねばならぬので、

$$p_0^*(v^*) = \bar{p}_m^* \quad \text{for} \quad v_s^* < v^* < v_f^* \quad (2.7)$$

なる正定数 \bar{p}_m^* 、 v_s^* 、 v_f^* が存在することになる。従って(2.4)、(2.7)より $\alpha = 0$ のとき圧力 P での融点 T_m は、関係式

$$p = (kT_m) (kT_m/C)^{3/n} \bar{p}_m^* \quad (2.8)$$

で与えられ、どんなに高温でも、圧力が高ければ二相共存が起り、固相が存在することになる。因みに(2.8)は融点の圧力依存性を与えるSimonの実験式⁸⁾の高温高圧の極限形になっている。

$\alpha > 0$ のとき、(2.8)は成立しないが、(2.5)を調べると、やはりどんなに温度が高くても、圧力を加えることにより、固相が得られることになり、 Cs の振舞とは質的に異なるようである。

因みに(2.5)は適当な濃度領域で $p-v$ 面の等温線は、固体、液体、気体の三相の存在を与えていることを示すことが出来る。最初の仮定である $\alpha = 0$ のときの或温度での固相の存在自体を証明することはまだ出来ないが、これを認める限り、(2.1)によって特徴づけられるこのモデルは、物質の三態を与える一つの理想的なモデルと云えるのではなからうか。この意味で、この節の表題を理想三相モデルとし、以下これをこのモデルの名前とすることにしたい。

§ 3. 反強磁性的格子モデル

前節で述べたように理想三相モデルは、Cs 等に見られる融点降下現象を示さない。ここでは融点降下を示す一つのモデルとして、次のような原子間ポテンシャルをもつ系を考える

$$U = \sum_{i < j} \sum u_{ij} n_i n_j \quad (3.1)$$

ここで i, j は仮想的な単純立方格子の unit cell の番号で、各 cell は原子を高々 1 個含み、もし i 番目の cell に原子が存在すれば、 $n_i = 1$ 、さもなければ $n_i = 0$ とする。

このような格子模型に対応して、Hamiltonian

$$H = \sum_{i < j} \sum u_{ij} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i \quad (3.2)$$

をもつ同一格子の Ising モデルを考える。よく知れているように、格子モデル(3.1)の熱力学的性質は次の対応関係により、同じ温度 T における Ising モデル(3.2)の性質より得られる。

$$\sigma_i = 1 - 2n_i \quad (3.3)$$

$$p(\rho, T) = \int_{\sigma(H, T) = 1 - 2\rho}^{\infty} [1 - \sigma(H, T)] dH \quad (3.4)$$

ここに $p(\rho, T)$ は密度 ρ 、温度 T における圧力で、 ρ は格子模型の cell 当りの粒子数、 $\sigma(H, T)$ は温度 T で磁場 H が掛けられたときの σ_i の平衡値である。今

$$u_{ij} = \begin{cases} u > 0 & (i, j \text{ が最近接 cell のとき}) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases} \quad (3.5)$$

とすると、対応する Ising モデルは反強磁性的である。反強磁性的 Ising モデルにおいては、Neel 温度 T_N より低温では、磁場が十分小さいときは反強磁性的秩序をもち、磁場が十分大きければ、この秩序は失われて常磁性的になり、この境で相変化が起る。しかし T_N より高温では常に常磁性的で相変化はない。 $H \rightarrow \infty$ では σ_i の期待値は 1 に近ずき、対応(3.3)により、これは低密

度の極限，すなわち流体（気体，液体の総称）状態に対応する。一方，反強磁性的秩序のある場合，原子は長距離秩序をもって配列することになるので，固体（結晶）に対応させられる。かくて反強磁性，常磁性の転移は融解に対応させられ，第2図に図式的に示されるように，融解曲線は極大をもつことになる。

§ 4. LJD 型 cell モデル — Cs の有効対ポテンシャル

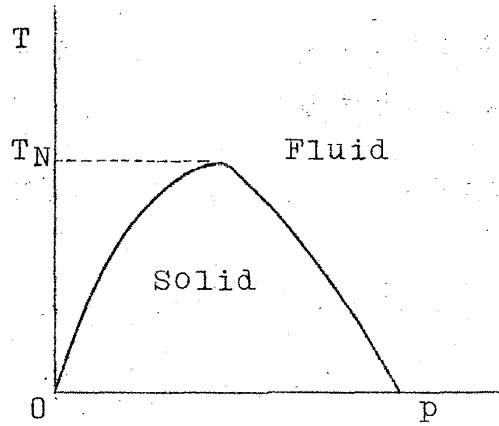
前に述べたように，Cs は fcc の固相において，加圧により等構造的相変化を起すことが観測されているが，もし 0°K でもこの相変化が起るとすると，有効対ポテンシャルは変

曲点をもたない理想三相モデルが融点降下現象を示さず，これと対称的な反強磁性的格子モデルがこの現象を示すことと，上の Cs の振舞とを考え合わせ，Cs に対して変曲点をもつような有効対ポテンシャルを仮定することにする。

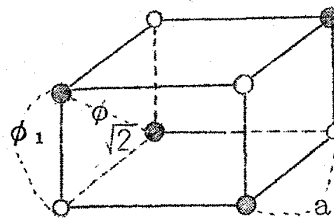
以下融解を秩序無秩序現象として捉える Lennard-Jones, Devonshire の cell モデル⁵⁾ によりこの有効対ポテンシャルを推定しよう。第3図に示すような単純立方格子を考え，格子定数を a ，格子点数を $2N$ とする。各格子点を中心とする unit cell には原子は 1 個又は 0 個存在し， i 番目の cell に含まれる原子数を n_i で表わす。

自由エネルギーを， a を通じて全体積の関数として求めるための有効 Hamiltonian として

$$H = \phi_0 N + \sum_{i < j} \phi(i, j) n_i n_j \quad (4.1)$$



第 2 図



● A 格子点
○ B 格子点

第 3 図

をとる。ここに $N = \sum_i n_i$, $\phi(i, j)$ と ϕ_0 は有効対ポテンシャル $\phi(r)$ より次のように求められる。

$$\phi(i, j) = \phi(|\underline{R}_i - \underline{R}_j|) \quad (\underline{R}_i \text{ は } i \text{ 番目の格子点の座標}) \quad (4.2)$$

ϕ_0 は各格子点を中心とする unit cell 内で, 原子が格子点より外れて位置し得るために生ずる自由エネルギーへの寄与を与える部分で, 次のように与えられるものとする。

$$\exp(-\phi_0/kT) = \int_0^{r_0} r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \exp[-W_i(r)/kT],$$

$$\left(\frac{4}{3} \pi r_0^3 = a^3 \right) \quad (4.3)$$

$$W_i(r) = \sum_j \{ W_{ij}(r) - W_{ij}(0) \} \langle n_j \rangle, \quad (\langle n_j \rangle \text{ は } n_j \text{ の期待値})$$

$$\left. \begin{aligned} W_{ij}(r) &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \phi(r') \sin \theta d\theta, \\ r' &= (r^2 + R_{ij}^2 - 2rR_{ij} \cos \theta)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

$$R_{ij} = |\underline{R}_i - \underline{R}_j|$$

単純立方格子を A, B 部分格子に分け, 0°K においては fcc 構造に対応して原子はすべて A 部分格子点上にあるとする。簡単のため, ϕ_0 は粒子の配列には依存せず, 温度と密度のみの関数とする。 $\phi(i, j)$ は i, j が最近接格子点のときは, $\phi(a) \equiv \phi_1$, 第 2 近接格子点のときは, $\phi(\sqrt{2}a) \equiv \phi_{\frac{1}{\sqrt{2}}}$, それ以外のときは 0 とする。

A 部分格子の格子点当りの粒子数を n とし,

$$n = \frac{1}{2} (1 + s)$$

により長距離秩序度 s を定義すると, 分子場近似により s は

$$s = \text{th}(Bs/kT) \quad (4.5)$$

より定まり，内部エネルギーは

$$E = N(A - Bs^2) \quad (4.6)$$

で与えられる。ここに

$$\left. \begin{aligned} A &\equiv \frac{3}{2}(\phi_1 + 2\phi_{\sqrt{2}}) + \phi_0, \\ B &\equiv \frac{3}{2}(\phi_1 - 2\phi_{\sqrt{2}}); \end{aligned} \right\} \quad (4.7)$$

(4.5)より融点 T_m は

$$T_m = B/k \quad \text{である。} \quad (4.8)$$

圧力は(4.6)より，

$$T > T_m \quad \text{では} \quad p = -\frac{\partial A}{\partial v} \quad (4.9)$$

$$T < T_m \quad \text{では} \quad p = -\frac{\partial A}{\partial v} + s^2 \frac{\partial B}{\partial v} \quad (4.9)'$$

となる。ただし $v = V/N = 2a^3$ である。

$\phi_1, \phi_{\sqrt{2}}$ は(4.10)より v の関数と考えられ， $\phi_1(v) = \phi_{\sqrt{2}}(v/2\sqrt{2})$ なる関係がある。 0°K の固相において， C_s は圧力 p_t において fccより fcc への相変化が起り， v が v_+ から v_- に不連続的に変化するとし，

$$\phi_{\sqrt{2}} \approx \begin{cases} \phi_+ - \frac{p_t}{6}(v - v_+) + \frac{\phi_+''}{2}(v - v_+)^2 \\ \text{for } 0 < v - v_+ \ll v_+ \\ \phi_- - \frac{p_t}{6}(v - v_-) + \frac{\phi_-''}{2}(v - v_-)^2 \\ \text{for } 0 < v - v_- \ll v_- \end{cases}$$

とおく。これを(4.7) - (4.11)に代入して，実験式^{3), 11)}

$$T_m \approx 358 - 13.8(p - p_t) - 0.557(p - p_t)^2,$$

低温固相で， $p \approx 42.5 - 125(v - v_+)/v_0$ for $0 < p_t - p \ll p_t$,

$$v_+ \approx 0.5 v_0, \quad v_- \approx 0.45 v_0, \quad v_0 \approx 1.1 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

を用いる。ただし圧力の単位は kbar で、 v_0 は低温固相、 $p = 0$ での原子容積である。

$$\begin{aligned} \text{これより} \quad \phi_+ &\approx 7.57 \times 10^{-13} \text{ erg}, \\ \phi_- &\approx 7.96 \times 10^{-13} \text{ erg}, \\ \phi_+'' &\approx 2.14 \times 10^{32} \text{ erg cm}^{-6} \\ \phi_-'' &\approx 1.95 \times 10^{33} \text{ erg cm}^{-6} \end{aligned}$$

と推定される。

また(4.7)の A, B を v の関数として v_+ の近傍で、($v > v_+$)

$$A \approx A_0 + A_1 (v - v_+) + \frac{A_2}{2} (v - v_+)^2$$

$$B \approx B_0 + B_1 (v - v_+) + \frac{B_2}{2} (v - v_+)^2$$

と展開すると、 $A_1 \approx -40.4 \text{ kbar}$, $A_2 \approx 136/v_0 \text{ kbar cm}^{-3}$, $B_0 \approx 358 \text{ k}$, $B_1 \approx 2.14 \text{ kbar}$, $B_2 \approx -10.8/v_0 \text{ kbar cm}^{-3}$ と推定される。

これらの結果を用いて、高温液相 ($s = 0$)、融解前駆領域 ($0 < s \ll 1$)、低温固相 ($s = 1$) における等温剛性率 $B_T = -(\partial p / \partial \ln v)_T$ と、熱膨脹係数 $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ を求めると、それぞれ次のようになる。

$$B_T \approx \begin{cases} A_2 v_+ \approx 68 \text{ kbar} & (s = 0) \\ (A_2 - 3B_1^2/B_0) v_+ \approx 53 \text{ kbar} & (0 < s \ll 1) \\ (A_2 - B_2) v_+ \approx 73 \text{ kbar} & (s = 1) \end{cases}$$

$$\alpha \approx \begin{cases} -\frac{1}{A_2} \left(\frac{\partial A_1}{\partial T} \right) & (s = 0) \\ -\frac{1}{A_2 - 3B_1^2/B_0} \left(\frac{\partial A_1}{\partial T} + 3k \frac{B_1}{B_0} \right) & (0 < s \ll 1) \\ -\frac{1}{A_2 - B_2} \left(\frac{\partial A_1}{\partial T} \right) & (s = 1) \end{cases}$$

$$\alpha(s=1)/\alpha(s=0) \simeq 0.927,$$

$$\alpha(0 < s \ll 1) \simeq 1.3 \{ \alpha(s=0) - 2.7 \times 10^{-14} \} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

¹²⁾ 実測によれば $\alpha(s=0)$ は 20°K , 20 kbar では $\approx 2 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ であるので、上より融解前駆領域で熱膨脹係数は負となり、体積剛性率も極小となることになる。このような特異性の存否についての今後の実験的研究は、Cs等の融解の機構を探る上に興味深い。

§ 5. おわりに

このように、Csの高圧における融点降下現象は、変曲点をもつ原子間有効対ポテンシャルの存在を仮定し、LJD型cellモデルに分子場近似を用いることによって、一応理解し得ることが判った。

しかしここでは、融解は2次相転移として捉えられており、融解における体積変化は導かれていない。今後はこの改良が必要である。また、ここで仮定したような有効対ポテンシャルが、他の物理量、たとえば液相における原子対分布関数、固相における格子振動等を導く上にもやはり有効であるか、どうかを調べねばならない。SternheimerはCsの固相の等構造的相転移を価電子の6sバンドから5dバンドへの転移として説明したが、このような電子転移が、有効対ポテンシャルの特異性にどう結びついているかは、今後の興味ある問題であろう。

文 献

- 1) W.Klement, Jr. and A.Jayaraman "Progress in Solid State Chemistry" vol.3 (Pergamon, Oxford and New York, 1966) p.289.
- 2) P.W.Bridgman, Phys. Rev. 72(1947), 533.
- 3) A.Jayaraman, R.C.Newton and J.M.McDonough, Phys. Rev.

- 159 (1967), 527.
- 4) N.Kawai and Y.Inokuti, Japanese J.Appl. Phys. 7 (1968) 989.
 - 5) Lennard-Jones and Devonshire, Proc. Roy. Soc. A 163 (1937), 53 ; A 165 (1938), 1.
 - 6) J.L.Lebowitz and O.Penrose, J.Math. Phys. 7 (1966), 98.
 - 7) H.Matsuda, Prog. Theor. Phys. 42 (1969), 140.
 - 8) F.Simon, Trans. Faraday Soc., 33 (1937), 65.
S.E.Babb, JR., Rev. Mod. Phys. 35 (1963), 400.
 - 9) H.Matsuda, Prog. Theor. Phys. 42 (1969), 414.
 - 10) T.D.Lee and C.N.Yang, Phys. Rev. 87 (1952), 410.
 - 11) P.W.Bridgman, Phys. Rev. 72 (1947), 533.
 - 12) M.S.Anderson et al. J.Phys. Chem. Solids 30 (1969), 1587.
 - 13) R.Sternheimer, Phys. Rev. 78 (1950), 235.

結晶の融解について

中大理工 黒沢達美

結晶が高温で融けることは極めてありふれた現象であるが、それがどのような機構によるものかということは余りよく分っていない。しかし大雑把にいえば、温度の上昇とともに結晶の中に或る種の乱れが発生し、融点に達するとそれが急激に成長して、融解がおこる、と考えてよかろう。

すると次に問題となるのは

- (1) 乱れとは具体的にはどのようなものか？
- (2) それが温度の上昇と共に、単に連続的に成長するのではなく、融点で不連続的に成長するのは何故か？