

Title	アルカリ金属における融解温度の圧力効果(液体は固体とどう違うか,基研研究会報告)
Author(s)	能智, 紀台
Citation	物性研究 (1970), 13(6): F29-F32
Issue Date	1970-03-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/87282
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

部分とを分け、厳密な議論で何がいたかを注意し、殊に Kirkwood instability の議論は適用範囲を注意する必要があるであろうと述べた。1939年の Kirkwood の直観的な取扱いはやはり3次元で次の形の式を導いている。

$$1 + \frac{\lambda}{Z^3} (\sin Z - Z \cos Z) = 0$$

1次元、2次元ではこの種類の議論は通用しないにちがいないが(1次元では相変化は実際ないから)、3次元では Kirkwood instability は意味があるのではないか、Kunin Frisch の議論は相変化のない場合、すなわち摂動に比例する変化だけをひろっている場合で本質的な相変化の否定にはなっていないのではないか。最後に金属の場合を主として計算機実験をすることが示唆された。

(戸田盛和)

アルカリ金属における融解温度の圧力効果

阪大基礎工 能智紀台

最近固体に圧力 P をかけてゆくと融解温度 T_m が極大値を持つ実験が報告されている。これを説明するためにアルカリ金属に限り、リンデマンの式を修正した半径験式を導いてみる。リンデマンの融解公式は

$$\frac{\langle \text{格子の熱振巾} \rangle}{\text{Wigner-Seitz-Cell の半径}} = \chi_m \quad (1)$$

である。但し χ_m はある定数を示す。Simon は(1)を用いて T_m の圧力効果を調べたが極大は得られなかった。そこで最隣接原子間の距離を r_{\min} 、イオン半径を r_i とし、 $\langle \text{熱振巾} \rangle$ と $r_{\min} - 2r_i$ の比が一定値 q に達した状態を融解点と仮定した。即ち

$$\frac{2 \langle \text{熱振巾} \rangle}{r_{\min} - 2r_i} = q \quad (2)$$

である。ここでは ion core は固いものとして、 P により変わらないと仮定する。

能智紀台

(2)で $r_i = 0$ とおくと (1) と同じ形になる。Bardeen は Wigner-Seitz の理論を用い結晶のエネルギーが

$$E(v) = A \frac{v_0}{v} + B \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\frac{2}{3}} - C \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

となるのを示している。(3)式から圧力 P , 圧縮率 κ が求められ

$$Pv_0 = y^4 (y-1) \left[2A + \frac{2}{3}B + A(y-1) \right], \quad \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\frac{1}{3}} = y \quad (4)$$

$$\frac{1}{\kappa} = v \frac{d^2 E}{dv^2} = \frac{1}{v_0} \left(2y^6 - \frac{4}{3}y^4 \right) A + \frac{1}{v_0} \left(\frac{10}{9}y^5 - \frac{8}{9}y^4 \right) B \quad (5)$$

となる。ところで (2) の <熱振巾> は

$$\langle \text{熱振巾} \rangle = \sqrt{\frac{9\hbar^2 T_m}{Mk \theta_D^2}} \quad (6)$$

で示される。上式の T_m は融解温度, M は原子の質量, θ_D はデバイ温度である。

又, θ_D は次式から求められる。

$$\theta_D = \left(\frac{9}{4\pi v} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\frac{1}{\left\{ \frac{\kappa \rho (1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right\}^{\frac{3}{2}} + 2 \left\{ \frac{2\kappa \rho (1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right\}^{\frac{3}{2}}} \right]^{\frac{1}{3}} \frac{h}{k} \quad (7)$$

但し σ はポアソン比, ρ は密度。

(2), (5), (6), (7)式から

$$T_m = J (1 - Dy)^2 \left\{ 2Ay^3 + \frac{10}{9}By^2 - \left(\frac{4}{3}A + \frac{8}{9}B \right) y \right\} \quad (8)$$

$$\text{但し } J = \left[(6\pi)^{\frac{2}{3}} \times \frac{1}{4} \right]^2 \times \frac{1}{\left[\left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} + 2 \left\{ \frac{2(1+\sigma)}{(1-\sigma)} \right\}^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{2}{3}}} \frac{q^2}{k}$$

$$D = \frac{r_i}{\sqrt{\frac{3}{4}} \sqrt[3]{2v_0}}$$

$P-T_m$ 曲線は (4), (8) から得られるがこの際 A, B, C は (3) 式が $v=v_0$ の所で最低値を与え $E(v_0)$ の値が実測値と一致しかつ圧縮率 κ_0 が実測値と一致す

るように定められる。即ち

$$\frac{C}{3} = A + \frac{2}{3}B, \quad -E(v_0) = 2A + B, \quad \frac{3}{\kappa_0} = 2A + \frac{2}{3}B \quad (9)$$

である。Jは上式の様に与えられるが $P=0$ つまり $y=1$ の時の T_m の実験値から求めることにする。

以上の考えに従って、Cs, Rb, K について $P-T_m$ 曲線を描いたのが Fig. 1 である。Li, Na は現在の所、実験が最後まで行われていないので省いてある。

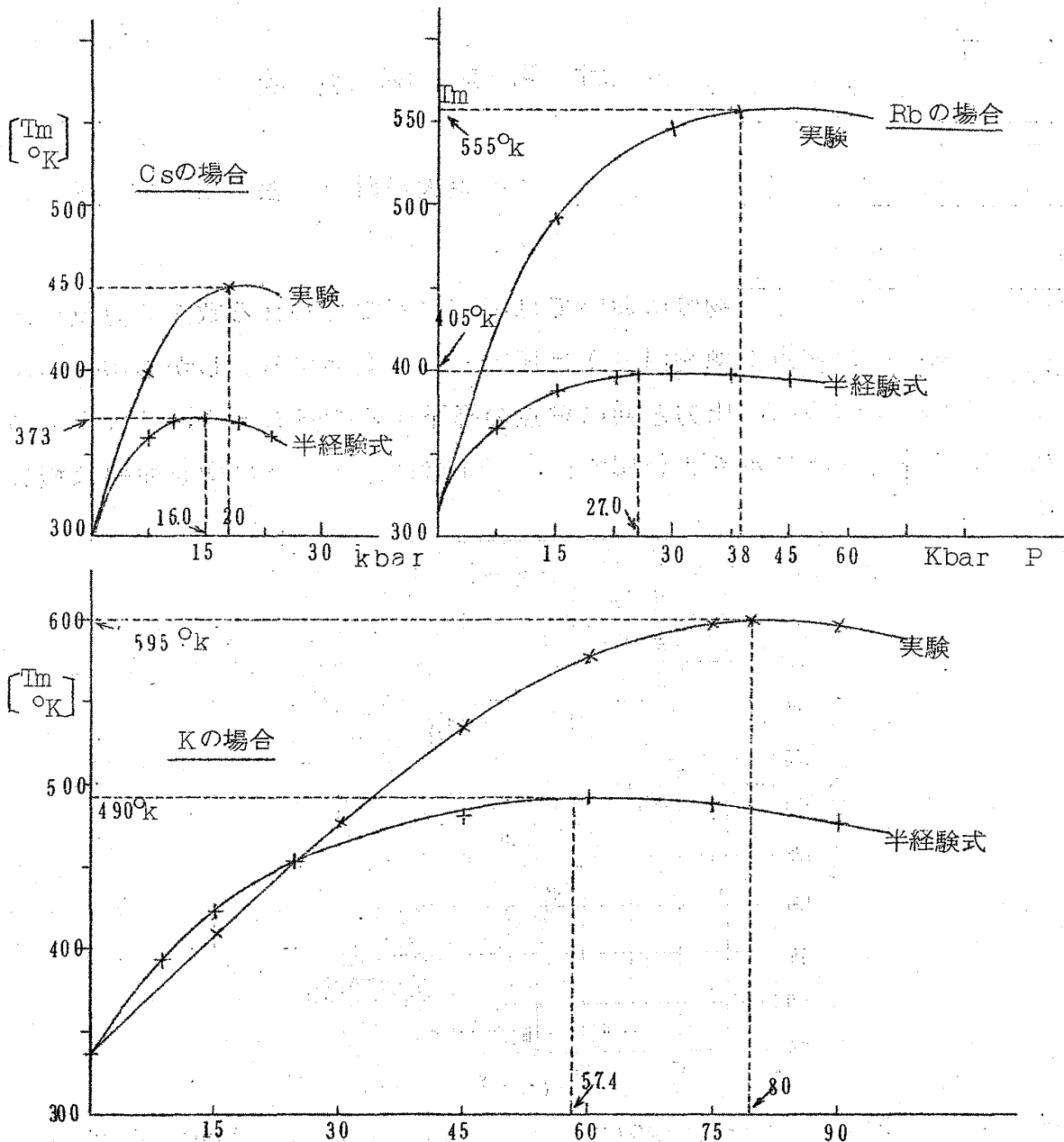


Fig. 1 Cs, Rb, K における $P-T_m$ 曲線
 P ; 圧力, T_m ; 融解温度

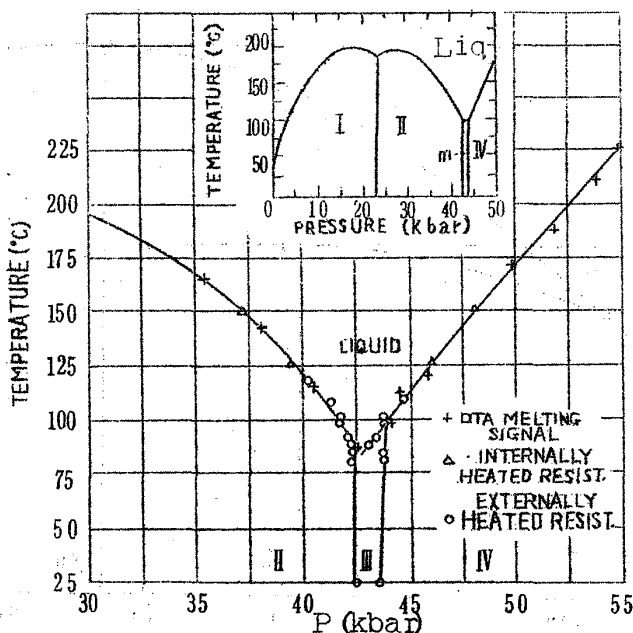
以上の理論は定性的には実験を説明出来るが定量的にはあまりよい一致は得られていない。エネルギーを計算する際に0°Kの電子のエネルギーのみしか考慮していないこと、parameter A, B, CはT=0, P=0の時に決めたものを高圧の部分まで用いていること、イオン半径を圧力によらず一定としている事等多くの疑問点を含んだまま、半経験式を導いた所に問題があるようである。

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.