

高圧下の融解現象

東工大・工材研 尾崎 義治

融解温度の圧力依存性は高圧物理学の分野を招いた Bridgman の膨大な実験中でもかなりの量を持って研究された。⁽¹⁾ 融解温度は Clapeyron-Clausius 式, $(dT/dP) = \Delta V / \Delta S$ に従って圧力と共に変化する。彼の行った全ての実験に於いて, 融解曲線の傾き dT/dP は固相に相転移が存在しなければその符号を変えることはなかった。しかし, 最近の高圧技術の進歩により高温高圧での実験が可能になり, いくつかの物質で $dT/dP = 0$, 即ち最大融解温度を持つ融解曲線が観測されている。これ等実験での融解点の検出は電気抵抗法, 示差熱分析法を用いて行われており, 融解点附近での各種物理量, 体積, 圧縮率, 熱膨脹率, 比抵抗等の固液両相のデータは皆無に近い。筆者等の実験室では以前最大融解温度を示す KNO_3 の融解曲線を 40 Kb 迄の圧力領域で決定した。⁽²⁾ (図. 1.) これに関しては, Dwens が液相の圧縮率を 10 Kb 迄測定している。⁽³⁾ 無機化合物で最大融解温度を示す物質が KNO_3 , KNO_2 , NaClO_3 等で知られている。これ等の構造はいずれも NaCl 構造を歪ませた rhombohedral であり, その固相に於いて強誘電性を示すことは最大融解温度出現の機構を考える上で重大な役割りを果していると思われる。従って当然最大融解温度附近の液相にも異常な融解曲線の振舞いの影響により異常熱膨脹, 異常圧縮率等の観測が期待される。そこで Owens の実験データを用いてこれ等の値を計算してみた。彼の実験では技術的な原因により 500 気圧以下の圧縮値が求められないので, 1000 気圧の体積に対する相対的な体積変化が測定されている。従って筆者はデータの処理に当って, 彼の 5500 気圧以下のデータを

(1) P.W.Bridgman "The Physics of High Pressure" (London) G.Bell & Sons Ltd. 1958).

(2) 斉藤, 他 工化誌 69, 1701(1966).

(3) B.B.Owens, J.Chem,Phys, 44, 3918(1966).

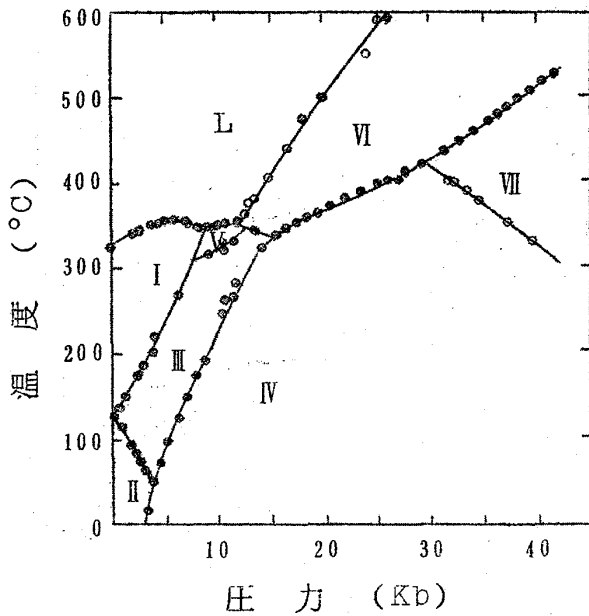


図1 KNO₃の状態図

● 著者 ○ Bridgman
○ Rapoport

融解に伴う体積変化は非常に高い圧力では零(即ち、そこでは $(dV/dP) = 0$)になるだろう、しかし圧縮率の差がそれ以前の圧力で零になるだろうと考えた。

$$P = a + \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right) b +$$

$$\left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right)^2 c$$

にあてはめ、各圧力に於ける体積の絶対値を求めた。計算された $P-V$, $P-\kappa$, $P-\alpha$ 図が図2~4に示してある。図より KNO₃ の融点附近の液相の圧縮率、熱膨脹率の異常な挙動がわかる。即ち等温圧縮率に関しては高温の液体と低温の液体では圧力の増加により、その大小が逆転する。Bridgman は数多くの融解曲線の測定より融

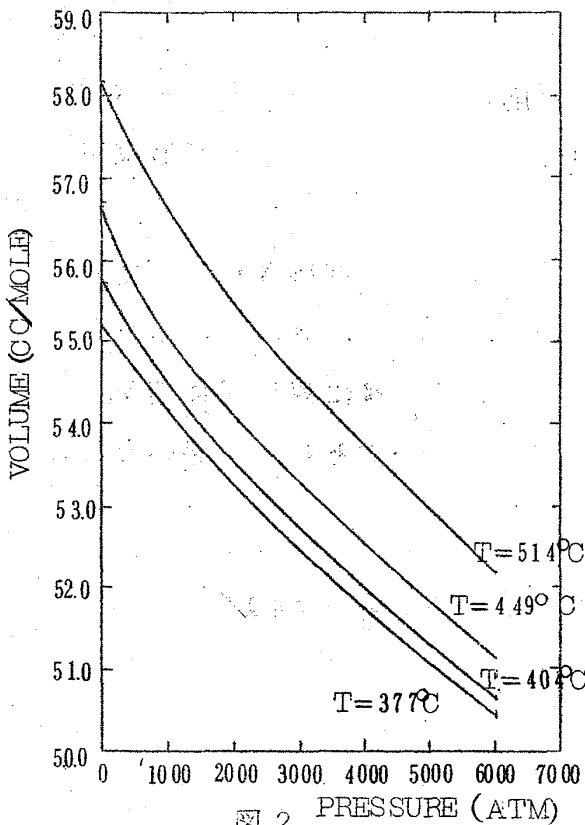


図2

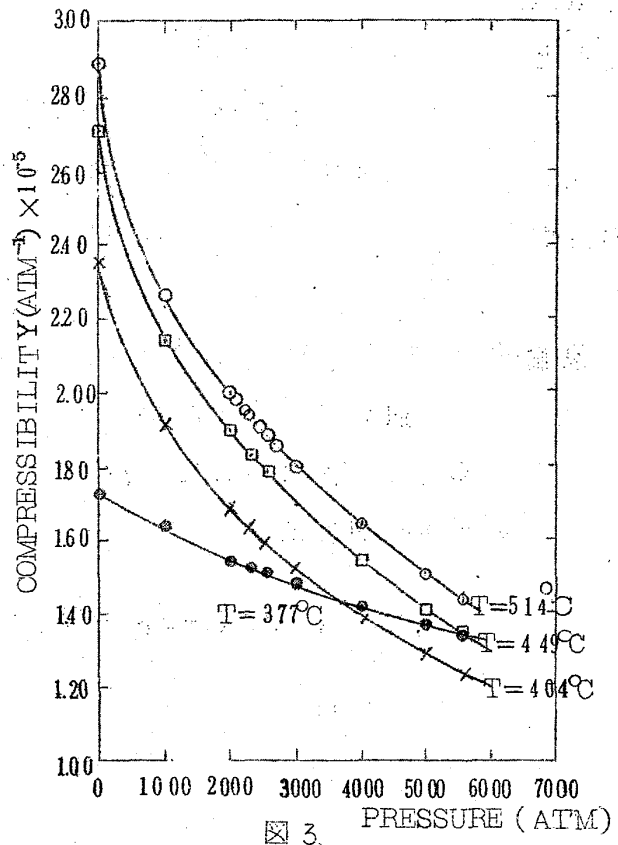


図3

尾崎義治

KNO_3 の計算結果から、固液相転移に伴うのではなく液相にこの様な現象が存在しているのは大変興味深い。膨脹率は一般の液体と同様、圧力増加と共に低圧領域では減少するが、ある圧力以上ではほとんど変化せず高温液体ではある圧力領域では増加する様子さえ示している。これ等の計算結果から液体と固体の違いを明確な像を持って描くことは大変難しいが、凡そ、次の様に考えられるのではないだろうか。第一に液体についてのX線から得られた情報から融点に近い液体では相当に固体に類似

しているということ。第二に金属は別として KNO_3 の様なイオン性結晶ではその電気的中性を保つ為、数個の分子集団を液中で形成しているだろう。この様な点と KNO_3 の rhombohedral 単位格子、アルカリ金属のイオン半径、イオン性からして、わずかの格子間距離の変化に対応して単位胞の体積はその電気的性質からある程度大きな変化をし、液体中において局所的に歪んだ単位格子の出現を許すだろう。そしてこの様な格子の割合は K^+ イオン、 NO_3^- イオンの大きな圧縮性から考えて、圧力に強く依存することが期待される。従って現象論的には歪んだ格子と歪んでない格子の状態を各々 α 、 β とし、各分子は二つの状態を独立にとることが出来るとするなら、状態 α に対して体積 V_α 、エネルギー E_α 、状態 β に対して V_β 、 E_β とすれば圧力 P 一定として N 個の分子に対する系の分配関数は

$$Z(T, P, N) = \left\{ \exp(-E_\alpha + PV_\alpha) / kT + \exp(-E_\beta + PV_\beta) / kT \right\}^N$$

従って系の体積 V は

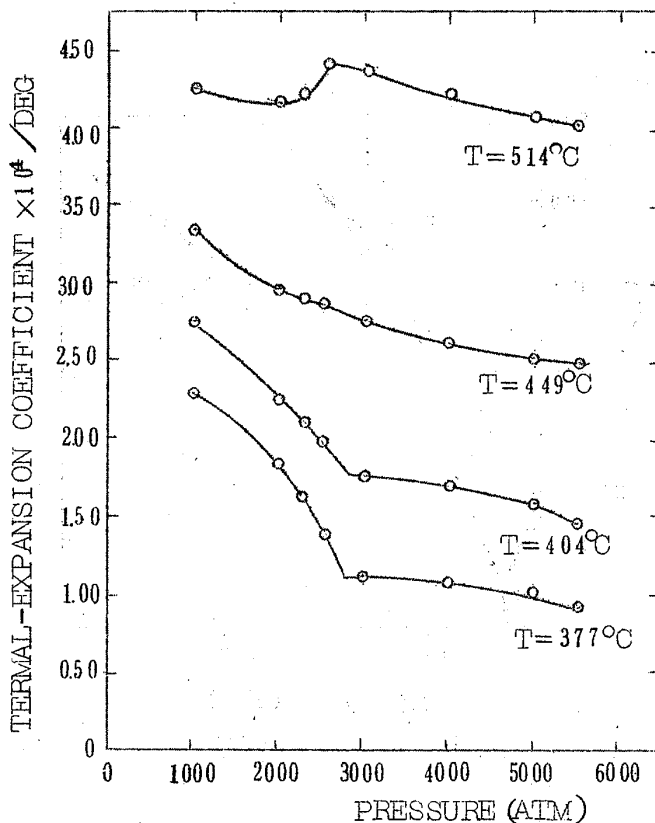


図 4

$$V(T, P, N) = N \cdot \frac{V_{\alpha} \exp(-\Delta E + P\Delta V) / kT + V_{\beta}}{\exp(-\Delta E + P\Delta V) / kT + 1}$$

(但し $\Delta E = E_{\alpha} - E_{\beta}$, $\Delta V = V_{\alpha} - V_{\beta}$)

で表わされる。従って圧縮率, 膨脹率の異常は $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ として上式より決定出来る。上記の考えに基づいた計算と実測との比較は別の場所で行う予定である。最後に熱力学的には分子間の相互作用による凝集力の大きさを見積るものとして内部圧 $(\partial E / \partial V)_T$ があり, これは次の関係によって測定された熱力学定数を使って表わされる。

$$P_i = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T \cdot \frac{\alpha}{\kappa} - P$$

上式によって計算された P_i を表 1 に示した。一般に P_i は外圧 P の増加と共に少しづつ減少し, κ と α の性質からある P の値からは急激に減少する。

KNO_3 の低温での挙動は一般的であるが, 高温では圧力と共に増加し異常である。それと共に注目に値するのは低温で $P_i = 0$ 即ち $T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = P$ の点が存在し, その圧力より低圧側では巨視的分子間力は引力であり, 高压側では斥力になることである。

現象を理解するには実験資料が不足であり, 融点を横切って超高波等による直接的な弾性率の測定が必要である。

表 1

圧力 (atm)		0	1000	2000	3000	4000	5000	5500
内部 歪 P'_2	377°C	14360	8100	5410	1820	970	-180	-1100
	404°C	11100	8720	6900	4760	4040	3180	2410
	449°C	10400	10400	9730	9400	8830	8250	7820
	514°C	10990	14600	16100	1850	18400	18900	19100

研究会報告

第3日目(10月1日)は融解現象とまとめとに当てられた。

川井直人(阪大基礎工)は融点と圧力との関係について、広い実験をした紹介と推論とについて述べられた。普通の物質は圧力を増大させると融点上がる。しかし、水、Si, Ge, ダイヤモンド, 活字合金では圧力を増大すると融点下がる。この二つの現象は普通別々の現象とされているが、一つの $T_m \sim P$ 曲線の部分ではないだろうか。実際、Rbにおいては $T_m \sim P$ 曲線(縦軸 T_m , 横軸 P)は小さな P のときは P と共に T_m が増し、或る点で山を持って、より大きな P に対しては P の増大と共に T_m が小さくなることが知られた。Simon は融点が P と共に高くなって臨界点があると考えたが、 T_m がある値に漸近する可能性もある。しかし多くの実験によれば $T_m \sim P$ は一つの山を持つのが一般であり、重い物質の T_m は高いが早く山に達し、軽い物質は P の小さいときの融点は低い、大きな圧力で高い山に達するという一般的なことがいえる。このように一般に原子番号と融解曲線の山とは密接な関係がある。いくつかの山を持つものもある。Cs では T_m が谷をもち、電気抵抗は一つの階段的な山をもつが、これは相変化を表わすものであり、5d 電子が6sへ移る現象であるかも知れない。

その後、能知紀台(阪大基礎工)はLindemannの理論と T_m の max との関係アルカリ金属を主として論じた。

松田は引力のない或るポテンシャルで固体、液体の相変化があるとするとき、引力を考慮しても相変化が導かれることを用いて、 T_m の max 現象を考察した。さらに格子気体的な取扱いでCsの場合を具体的に説明する試みについて述べた。

黒沢達美(中大理工)は金属の格子欠陥の空孔がDebye-Huckel流の作用ででき易くなり、10%近くできて融解が生じることを注意、金属について非線型の協力現象として融解を考えることを示唆した。

井田喜明(東大物性研)はanharmonicityと格子の不安定さとからBornの理論に近い計算を述べた。

これらについては別のそれぞれの記述を次に掲載する。

まとめは、時間が足りなくなって充分の議論をつくせなくなった。戸田は、はじめの日の議論をふり返って、Kirkwoodの理論の厳密な部分と、近似的な

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、Kunkin 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。