

図 6.

### Ⅲ - 2. 高圧下における融点降下現象

九大理 吉田 健

アルカリ金属の  $Rb$ <sup>1)</sup> や  $Cs$ <sup>2)</sup> などを実験的に見つかっている、高圧下での融点降下現象に対する一つの考え方を述べる。加圧につれて、電子遷移など電子的構造上の変化が起って、それが融解や固体間の相転移に関係してくるはずであるが、ここでは、かなりの物質でみられるこの現象<sup>3)</sup> が、熱力学的あるいは統計力学的にみてどういうことで起るのかという観点で、しかも静的な範囲内で考える。

自由エネルギー、内部エネルギー、エントロピーを  $f$ ,  $u$ ,  $S$  (固体には「s」、液体には「ℓ」の添字をつける) で表わし、 $f$  の差

$$f_{\ell}(v, T) - f_s(v, T) = U_{\ell}(v, T) - U_s(v, T) - T \{ S_{\ell}(v, T) - S_s(v, T) \}$$

において、次の2つの仮定をおく。(1)  $U_l - U_s$  への主な寄与は体積  $v$  だけの関数である。(2)  $S_l - S_s$  は  $v, T$  についてゆるやかに変る。原子の運動のモードは両相で違ってはいるが、それらの熱運動からの内部エネルギーへの寄与の差は、体積  $v$  での原子の平均的な配置の違いからくる差にくらべて小さいというのが(1)であり、(2)は、簡単な系では、 $S_l - S_s$  はいつもボルツマン定数  $k$  を単位にして、1程度の大きさをとっているであろうということからきている。それらの妥当性の議論は省略する。

そうすると、もし  $U_l - U_s$  が図 1(a) のようであれば、融解曲線は図 1(b) のようになる。 $v_t$  が温度  $T$  での固・液転移が起る体積の目安を与える。圧縮していくと  $f$  の主要項は  $v$  だけの関数になると考えられ、たとえばそれが  $1/v^n$  であれば、 $p \sim 1/v_t^{n+1}$  と図 1(a) から得る  $T \sim 1/v_t^n$  から  $v_t$  を消して、融解曲線は  $p \sim T^n$  となる。これはサイモン方程式の高圧極限の場合である。全ポテンシャルエネルギーが  $1/r^m$  ( $r$  は原子間距離,  $m > 3$ ) の型の2体ポテンシャルの和で表わせる系では、融解曲線は厳密にこの型になる。<sup>4)</sup>

そこで、融点極大が現われるのは図 2 の場合であろう。原子(あるいはイオン)が固体の配置をとったときのエネルギー極小が鋭く、それが圧縮と共に強調されるのが図 1 の場合であり、系のポテンシャルエネルギーは圧縮と共に単調に増大するが、斥力部分が適当にやわらかくてエネルギー極小の鋭さは単調には増さないのが図 2 の場合である。このやわらかさが、ミクロには電子状態の遷移などに関係していると思われる。

上述の議論は、一次転移であることを想定した最もあらいものであり、2次微係数まで含めれば、もっと正しい議論になるであろうが、液体や固体の不安定性などに関連してむづかしいことになるかも知れない。

一般に、融解の機構は統計力学的にみて未だ十分にはわかっていない。液体の表現における不十分さは特に著しいが、原子の空間的な配置の違いに着目し、レナード・ジョーンズ-デボンシャ-模型<sup>5)</sup>で考えるとき、相互作用は2体ポテンシャルの和で与えられるとして、その斥力部分が適当にやわらかければ、図 2(b) のような融解曲線が導かれる<sup>6)</sup>。格子模型はとるが、その格子間隔は自由エネルギー最小という条件で決めるように模型を改めて議論しても、本質的

には同じ事情になり，やわらかさを変えることによって，図1の型から図2の型への移行がみられる7)。

参 考 文 献

- 1) F. P. Bundy: Phys. Rev. 115(1959)274.
- 2) G. C. Kennedy, A. Jayaraman and R. C. Newton: Phys. Rev. 126  
(1962)1363.
- 3) N. Kawai and Y. Inokuti: Japan. J. appl. Phys. 7(1968)  
989.
- 4) H. Matsuda: Progr. theor. Phys. 42(1969)140.
- 5) J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire: Proc. Roy. Soc.  
A 169(1939)317; A 170(1939)464.
- 6) T. Yoshida and H. Okamoto: Progr. theor. Phys. 45(1971)  
663.
- 7) 吉田健・鎌倉史郎: 1971年春の分科会予稿集 2, p. 152.

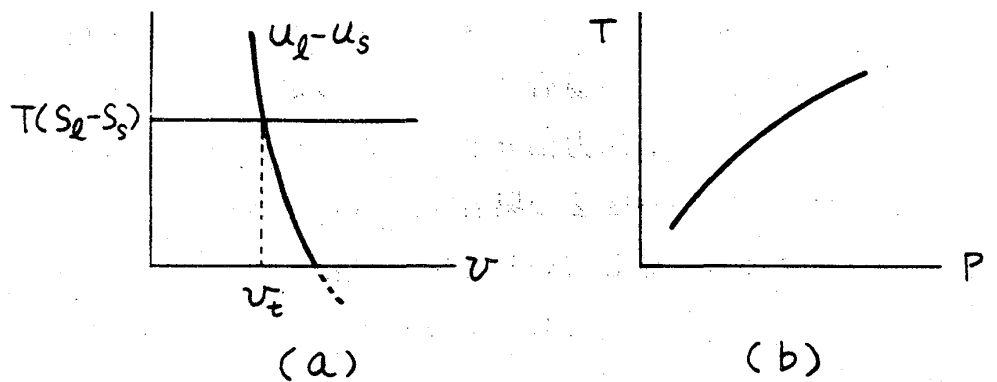


図 1.

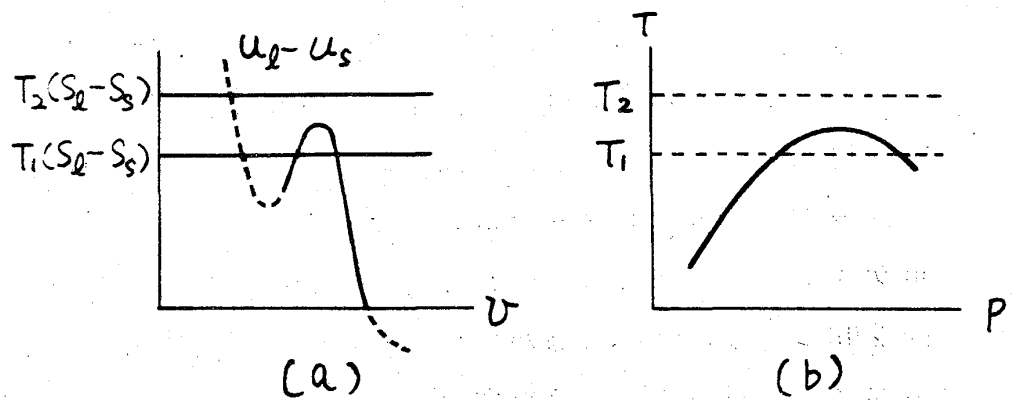


図 2.