高圧下におけるアルカリ金属の融点極大現象

大　阪　市　大　工　横田万里夫
日本ミニコンピューター　島　田　克　己

デバイ温度より高い温度一定の状態で圧力を加えてゆくと，固体の格子定数はへりはじめるが，それにともなって格子振動の振巾と格子定数の比が小さくなれば融点が上昇し，大きくなれば降下する。実際の固体では圧力のひくいところでこの比は圧力と共に小さくなるが，その小さくなり方は圧力の上昇と共にへって，遂に一定圧力の変化に対する格子定数のへる割合が振巾のへる割合と同じになるところが生ずる場合がある。このような状態になれば Lindeman の立場からは融点に極大現象があらわれたと考えられる。

一定温度下での格子定数の変化にともなう振巾の変化はデバイ温度の体積変化と関係ずけられるので，この現象をしらべるためにはグルュナイゼン定数を体積の関数として求めればよい。もしよい近似でグルュナイゼン定数が体積のみの関数として求まれば，上のような考え方から融点 $T_m(v)$ は体積の関数として

$$T_m(v) = T_m^0 \ \exp\left[2\int_v^1 \frac{r_m(v) - 1/3}{v} dv \right] \qquad (1)$$

であたえられる。ここで $v = \frac{V}{V^0}$ で A^0 は圧力０でのAの値である。さてここでの $r_m(v)$ は融解現象に関係してきめられるべきグルュナイゼン定数であるので必ずしもデバイ温度の体積変化から求まるものと等しい必要はないが，まず弾性的な性質と関連ずけて論じてみよう。

アルカリ金属では実験的に $\left(\frac{\partial B_s}{\partial T}\right)_V \simeq 0$ がほぼなりたっているのではないかと Rice は主張している[2)]。このことは Mocroscopicなグリュナイゼン定数は高温では充分よい近似で $<\gamma_k>$ に等しい[3)]（c.f.D.C. Walloce 19・62）ことから Wallace の定義した $<\xi_k> \equiv <V^2/\omega_k \cdot d^2\omega_k/dV^2> \simeq 0$ を意味している（c.f.D.C. Wallace 32.5）$<\xi_k> = 0$ は $\frac{d\gamma}{dv} = \gamma + \gamma^2$ or $\frac{d}{dv}\left(\frac{v}{\gamma}\right) = -1$ でこれより Riceの式 $\gamma(v) = v\left[\frac{\gamma_0 + 1}{\gamma_0} - v\right]^{-1}$ がみちびける。これがなりたつための micro な根拠をしらべるために $\frac{d\gamma_k}{dv}$ をなめらかな model potential を用いて計算した。この model potential は変

化しうるパラメーターを２つ含み,格子定数,結合エネルギー,３つの弾性定数があうように定めた。その結果＜ξ_k＞≃０である mode は横波の T_1 で次に T_2 かややそれに近いことがわかった。このことから（$\frac{\partial B_s}{\partial T}$)$_V$≃０がなりたちうる micro な根拠は定性的には理解できる。

次にこの Rice の式を $\gamma_m(v)$ に用いてみると Krant と Kennedy の実験で示された $T_m(v)$ と v との直線関係[4]，又 $T_m(max)$ の値などもよく説明できるので[1]，このことは $\gamma_m(v)$ は＜γ_k＞ではなく T_1 mode に大きな weight のかかった或平均値とに求められるべきと考えている。更に０度の γ_k を上で求めたパラメーターを用いて Mie-Grüneisen の状態方程式から T_m-P の関係を求めるが，これは Kennedy 達の実験[5]をかなりよく説明する。

1）K. Shimada and M. Yokota Phys. Letters 39A（1972）337.

2）M. H. Rice ：J. Phys. Chem. Solids 26（1965）483.

3）D. C. Wallace Thermodynamics of Crystals（John Wiley, New York, 1972）.

4）E. A. Kraut G. C. Kennedy ：Phys. Rev. 151（1966）668.

5）G. C. Kennedy, A. Jayaraman and R. C. Newton ：J. Geophys. Res. 67（1962）2559.

H. D. Luedemann and G. C. Kennedy ：J. Geophys. 73（1968）2795.