

不活性気体とアルカリ金属の融解曲線

金沢大・理 樋 渡 保 秋

(9月26日受理)

§ 1 はじめに

次のような分子間ポテンシアル・エネルギー U をもつ N 個の粒子系に熱力学的極限をとった後で $r \rightarrow 0$ としたものは「理想三相モデル」¹⁾ として知られている。

$$U = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (1)$$

$$\phi(r) = C/r^n - \alpha r^3 \exp(-r/r)$$

ここに $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ は i 番目, j 番目の分子の座標, n, C, α はモデルを規定するパラメーターで $n \geq 3, C > 0, \alpha \geq 0$ である。

このモデルによれば, 物質の質的な違いは, n の値に帰着される。そこで, 不活性気体の液体と液体金属の違いが, このような簡単なモデルで, どの程度理解し得るのかについてしらべる手初めとして, ここでは, このモデルから得られる融解曲線の式を導き, これを実験と比較する。尚 “melting curve maximum” については一切ふれないことにする。

§ 2 不活性気体とアルカリ金属

(1) を相互作用にもつ系に, 古典力学を適用し, $r > 0$ としておいて, $V/N = v$ を一定にしたまま $V \rightarrow \infty$ とし, 次に $r \rightarrow 0$ としたときの系の状態方程式は次のようにあらわされることが示されている。¹⁾

$$P = (kT) (kT/C)^{3/n} P_{A,n}^*(v^*) \quad (2)$$

$$P_{A,n}^*(v^*) = P_n^*(v^*) - A/v^{*2} \quad (3)$$

$$A = 8\pi\alpha C^{-3/n} (kT)^{-1+3/n} \quad (4)$$

$$v^* = (k T / C)^{3/n} v \quad (5)$$

ここで P は圧力, T は温度, k はボルツマン定数, $P_n^*(v^*)$ は n をパラメーターとする v^* のみの関数である。ただし (2) において $(\partial P / \partial v)_{T, N} > 0$ となるときは, Maxwell の等面積の法則によって補正するものとする。もし $\alpha = 0$ のときこのモデルが結晶になり得るとすれば, (2), (3), (4), (5) の関係式より, このモデルは, $\alpha \geq 0$ のとき, (i) どんな温度でも加圧によって結晶状態を得ること, (ii) $\alpha > 0$ ならば, 或有限の温度範囲に限って液体状態の存在し得ること, 即ち有限温度の臨界点, 三重点が存在し得ることが知られている。そこで臨界点は $d P_{A, n}^*(v^*) / d v^* = d^2 P_{A, n}^*(v^*) / d^2 v^{*2} = 0$ で与えられるから, この式をみたす v_c^* , A_c は n の値にのみ依存していることが分る。従って (4), (5) より

$$A_c = 8 \pi \alpha C^{-3/n} (k T_c)^{-1+3/n} \quad (6)$$

$$v_c = (C / k T_c)^{3/n} v_c^* \quad (7)$$

を得る。ここに T_c , v_c はそれぞれ臨界点の温度, 1 分子 (又は 1 モル) 当りの体積である。

三重点についても同種のことがいえ, (2), (3) 式から, 三重点をつくるような A_t , v_{tr}^* は, n の値にのみ依存している。従って (4), (5) より,

$$A_t = 8 \pi \alpha C^{-3/n} (k T_t)^{-1+3/n} \quad (8)$$

$$v_{tr} = (C / k T_t)^{3/n} v_{tr}^* \quad (9)$$

を得る。ここに T_t は三重点の温度, v_{tr} ($r = s, \ell, g$) はそれぞれ三重点での固相, 液相, 気相側の 1 分子 (又は 1 モル) 当りの体積である。

(6), (8) より, T_c / T_t は次のように与えられ, その値は n の値のみに依存している。

$$T_c / T_t = (A_c / A_t)^{n/(3-n)} \quad (10)$$

この式と (7), (9) より

$$v_c/v_{tr} = (A_c/A_t)^{3/(n-3)} (v_c^*/v_{tr}^*) \quad (11)$$

$$r = s, \ell, g$$

となり、やはりこの値は n の値のみによっている。不活性気体、アルカリ金属の臨界点^{注)}、三重点での実測値を用いて、(10), (11) の値を求めた結果を表 1 に示す。

表 1

物 質	T_t/T_c	$(v_c/v_{ts})^{-1}$	$(v_{t\ell}/v_{ts})^{-1}$
A	0.557	0.327	0.875
Kr	0.553	0.323	0.871
Xe	0.557	0.312	0.869
Na	0.132	?	0.975
K	0.137	?	0.975
Rn	0.142	?	0.975

注) アルカリ金属の臨界温度は、実測値ではなく概算値²⁾を用いた。

この表から見る限りでは、不活性気体の物質、アルカリ金属の物質は、それぞれ同じ n をもっているとしてよさそうである。

実際、後程のべるように (表 3), n の値は融解曲線を用いて求めることが出来て、不活性気体の物質については、およそ $n = 12$, アルカリ金属の物質については、およそ $n = 4.8$ となる。従ってここでは、不活性気体の物質は $n = 12$ をもった同族物質 (等しい n をもった物質族をこのようによぶことにする。), アルカリ金属の物質は $n = 4.8$ をもった同族物質とみなすことにする。

(6) ~ (9) より, 同族内の任意の物質 a, b のポテンシアル・パラメータ C, α の間に次の関係が成立する。

$$C(b)/C(a) = (v_s(b)/v_s(a))^{n/3} (T_s(b)/T_s(a)) \quad (12)$$

$$\alpha(b)/\alpha(a) = (v_s(b)/v_s(a)) (T_s(b)/T_s(a))$$

ここに添字 s は臨界点 (c), 三重点 (t) の固相 (ts), 液相 (tl), 気相 (tg) を区別するものとする。

ここで右辺に実験値を用いれば, 同族物質内のポテンシアル・パラメータの比を求めることが出来る。結果を表 2 に示す。

次に融解曲線について
考察する。

表 2

	b	$C(b)/C(a)$	$\alpha(b)/\alpha(a)$
$a = A$	A	1	1
	Kr	2.9	1.7
	Xe	9.9	3.0
$a = Na$	Na	1	1
	K	2.8	1.7
	Rb	3.8	2.0

このモデルは $\alpha = 0$ のときに固相の存在を仮定しているので, $P_n^*(v^*)$ は図 1 のようになっている。 $P_{A,n}^*(v^*)$ は (3) 式で A の効果をうけて, 同じ図の中に表示されているような曲線になっているであろう。この曲線に maxwell の等面積の法則を適用すると, reduced melting pressure $\bar{P}_m$, volume v_{ms}^* (固相), v_{ml}^* (液相) が求まる。これは一般には面倒であるが, A

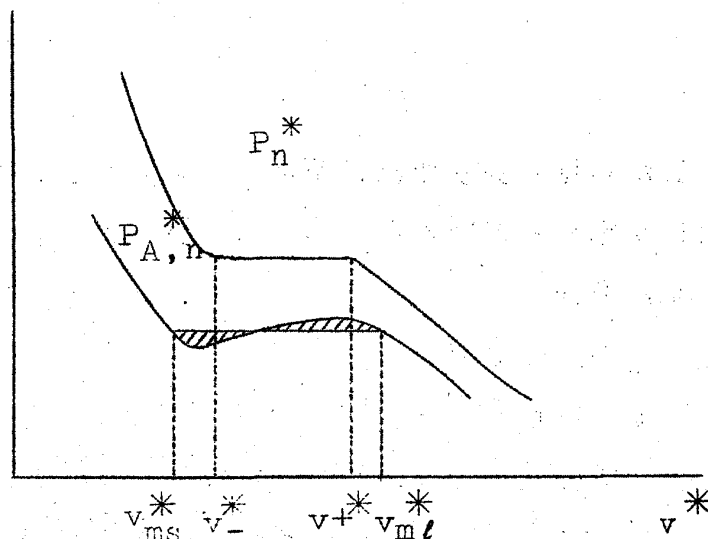


図 1

の値が小さいときは, $\bar{P}_m$, v_m^* ($= v_{ms}^*$, v_{ml}^*) を A について展開することによって可能である。そこで $P_n^*(v^*)$ に次の仮定をおく。

$$P_n^*(v^*) = \bar{P}_0 + \alpha_0 (v_-^* - v^*), \quad \alpha_0 > 0, \quad v_-^* > v^*$$

$$P_n^*(v^*) = \bar{P}_0 - \beta_0 (v^* - v_+^*), \quad \beta_0 > 0, \quad v^* > v_+^*$$

これを用いて $\bar{P}_m$ を A の 2 次まで求めた結果は

$$\bar{P}_m = \bar{P}_0 - A / (v_-^* v_+^*) + A^2 \left(\frac{b}{v_+^*} - \frac{a}{v_-^*} \right) / (2 v_-^* v_+^*) \quad (13)$$

である。但し

$$a = \frac{1}{\alpha} \{ (v_-^*)^{-2} - (v_-^* v_+^*)^{-1} \}, \quad b = \frac{1}{\beta} \{ (v_-^* v_+^*)^{-1} - (v_+^*)^{-2} \}$$

である。従って (13), (2) より P-T 平面での融解曲線は

$$P_m = C_1 T^{1+3/n} - C_2 (1 - \Delta A) T^{6/n} \quad (14)$$

ここに

$$C_1 = k^{1+3/n} C^{-n/3} \bar{P}_0$$

$$C_2 = 8 \pi k^{6/n} \alpha C^{-6/n} (v_-^* v_+^*)^{-1}$$

$$\Delta = \left(\frac{b}{v_+^*} - \frac{a}{v_-^*} \right) / 2$$

である。

v-T 平面での融解曲線は (5) より

$$T_m = (C/k) (v_m^* / v_m)^{n/3} \quad (15)$$

を得る。 v_m として固相測を考え

$$v_m = v_m^0 \left(1 - \frac{\Delta v_m}{v_m^0} \right) \quad (16)$$

逡渡保秋

とにおいて、 v_m^* の温度依存性を無視すれば、比例定数を T_0 として (15) は

$$T_m = T_0 \left(1 - \frac{\Delta v_m}{v_m^0} \right)^{-n/3} \quad (17)$$

となる。ここで $\Delta v_m / v_m^0$ および n が充分小さいとすれば上式は

$$T_m = T_0 \left(1 + \frac{n}{3} \frac{\Delta v_m}{v_m^0} \right) \quad (17')$$

となって、Kraut, Kennedy の融解曲線の公式³⁾ と一致する。(17) または、^{注)} (17') に実験値を用いれば、パラメーター n の値を求めることが出来る。

注) アルカリ金属の場合は isothermal volume compression $(\Delta v) / v_0$ を用いた。

結果を表3に示す。

表 3

P - T 平面での融解曲線は (16) で与えられるが、 $P_n^*(v^*)$ の v^* 依存性が分っていないので、理論的にこの曲線をきわめることは出来ない。ここでは実験値からパラメーター C_1 , C_2 , Δ の値を決めることにする。その際 (16) を次のように変形しておく、同族内の任意の物質の融解曲線は同一曲線上にあらわれる。

物 質	$n/3$
A	3~5
K _r	4~5
X _e	~4
N _a	~1.6
K	~1.6
R _b	~1.6

即ち (5), (14), (16) より,

$$y = C_1(a) - C_2(a)x + C_3(a)x^2 \quad (18)$$

となる。ここに

$$y = \frac{P_m^0}{(C_1(b)/C_1(a)) T_m^{1+3/n}}$$

$$x = \frac{T_m^{-1+3/n} (C_2(b)/C_2(a))}{(C_1(b)/C_1(a))}$$

$$C_3(a) = 8 \pi k^{-1+3/n} C_2(a) \Delta \alpha(a) C(a)^{-3/n}$$

であり, $C_1(b)/C_1(a)$, $C_2(b)/C_2(a)$ の値は (14) と同じようにして, 次の式に従って求めることが出来る。

$$C_1(b)/C_1(a) = (v_s(b)/v_s(a))^{-1} (T_s(b)/T_s(a))^{-3/n}$$

$$C_2(b)/C_2(a) = (v_s(b)/v_s(a))^{-1} (T_s(b)/T_s(a))^{1-6/n}$$

前と同じように $a = \text{Argon}$ ($n = 12$), Sodium ($n = 4.8$) として, 融解温度, 圧力の実験値を⁴⁾用いて x , y を求め, それをあらわしたものが図2, 図3である。

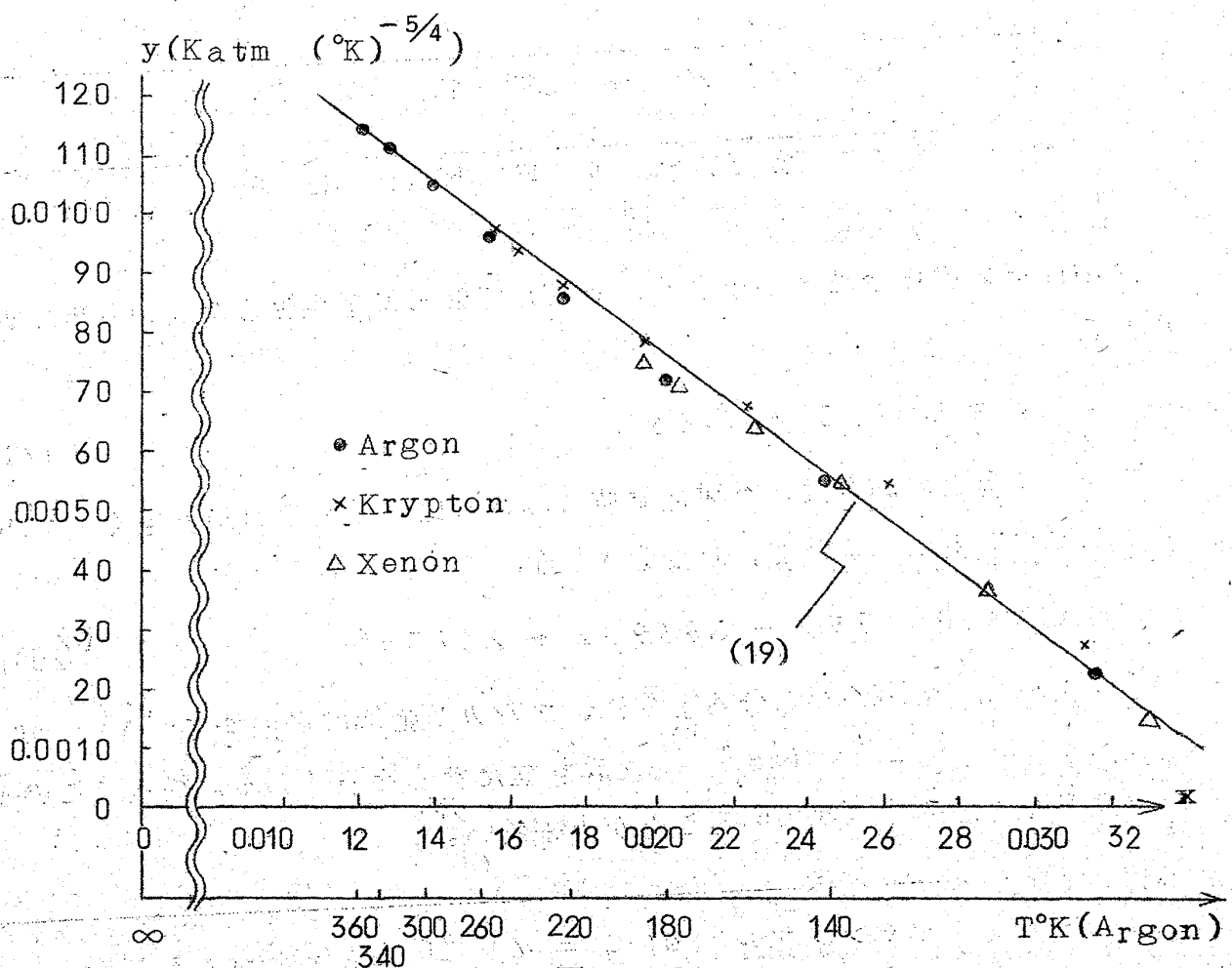


図 2

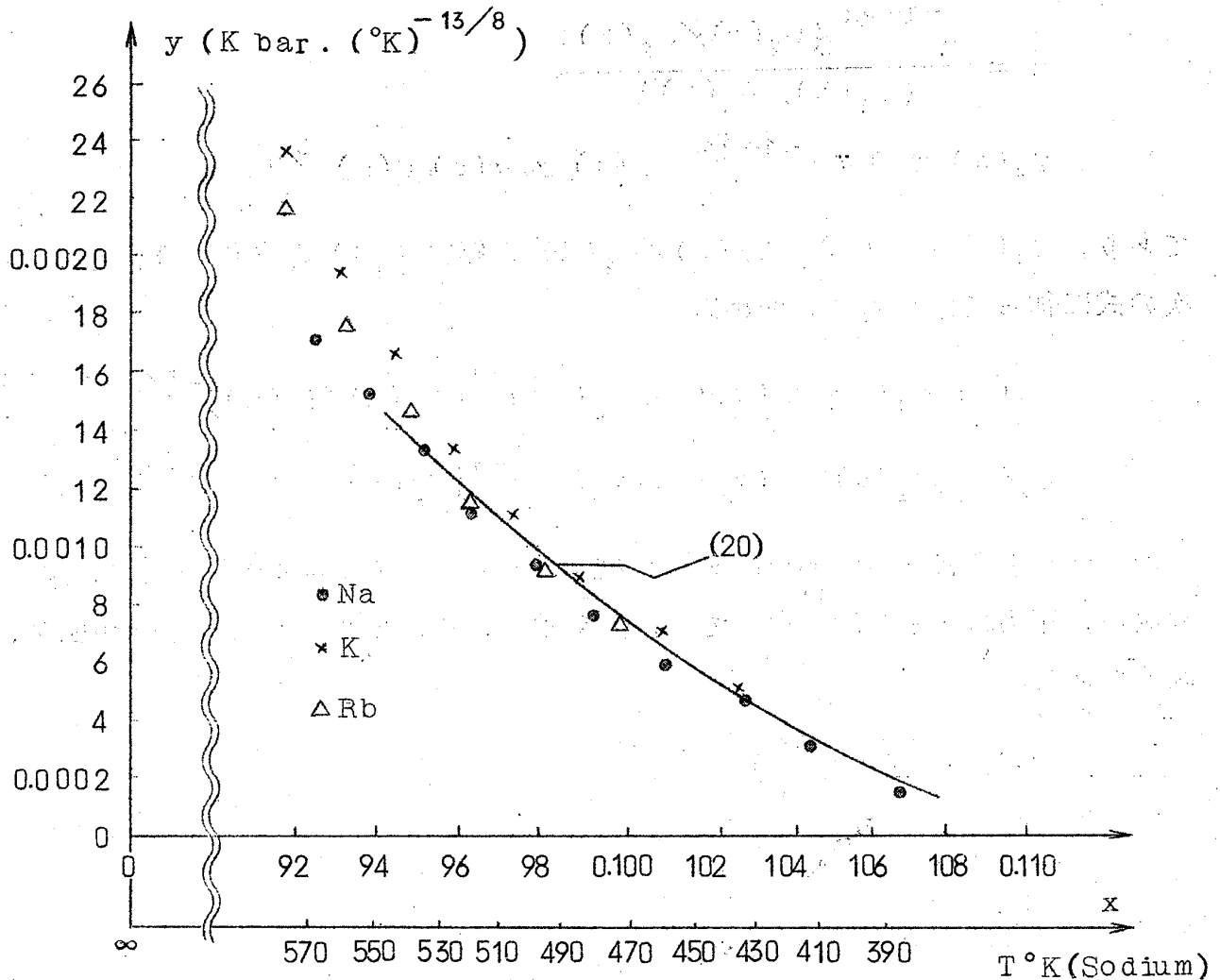


図 3

不活性気体の場合は x が小さく, (18) で第三項を無視した次の直線で近似される。

$$y = 0.0170 - 0.463x \quad (19)$$

アルカリ金属の場合は, 不活性気体の場合に比べて x の値が大きく, (18) で第三項は無視出来ないで, およそ

$$y = 0.03792 - 0.6390x + 2.675x^2 \quad (20)$$

で近似される。尚図3から分るように, アルカリ金属は高温側で “law of corresponding states”⁵⁾ が成り立たなくなっている。従ってこのモデルはそこではそこでは用いることが出来ない。^{注)}

注) (1) のポテンシャルは $\phi(r) = a r_0^{-3} [(r_0/r)^n - (r/r_0)^3] \times$

$\exp(-r_0 r / r_0)$ と変形することによって、 $r/r_0 \rightarrow 0$ の極限で、“law of corresponding states”をみたす事が分る。

これはK, Rb等の物質が，“melting curve maximum”⁶⁾をつくる為に、この辺の温度で既にその影響を受けているのではないかと予想される。しかし、ここではこのことについては触れないことにする。

§ 3 おわりに

理想三相モデルの特長は、一つには、物質の質的な違いを、ミクロに見た場合、(1)のポテンシャルにあらわれるパラメーター n の値によるところにある。実際、このモデルによれば“liquid range”^{注)}の大きさ^{注)}は n の値のみに依存している。

注) $T_c/T_t = 1.8$ (Argon), $= 7.5$ (Sodium)

従ってポテンシャルの引力の部分⁷⁾には依存しないことになる。勿論(10)の右辺の値が理論的に計算されていない現段階で結論は下せないが、このモデルはKraut, Kennedyの融解曲線の公式を与え、そしてその解析から得られる n の値が不活性気体とアルカリ金属とで数倍違うこと、又我々の融解曲線の公式(18)は両物質族については比較的実験結果をよく説明することなどから、少くともdenseなところでは、良いモデルになり得るのではないと思われる。

いづれにせよ $P_n^*(v^*)$ の関数形を知ることは今後の興味ある問題である。

最後に、著者が基研にアトム型研究員として滞在中この研究に関して終始御指導下さいました松田博嗣先生に深く感謝致します。その外有意義な議論をして下さいました諸氏にお礼申し上げます。

文 献

- 1) H.Matsuda : Prog. theor. Phys. 42 (1969) 140
H.Matsuda : 物性研究 13 (1970) F-32
- 2) 例えば "Melting and Crystal Structure" by Ubbelohde
Oxford, Clarendon Press 1965
- 3) E.A.Kraut and G.C.Kennedy : Phys. Rev. Letters 16
(1966) 608
E.A.Kraut and G.C.Kennedy : Phys. Rev. 151 (1966)
668
- 4) P.H.Lahr and W.G.Eversole : J. chem. engng. Data 7
(1962) 42
R.C.Newton, A.Jayaraman and G.C.Kennedy : J.Geophys.
Res. 67 (1962) 2559
- 5) 例えば "Statistical Theory of Liquids" by I.Z.Fisher,
Univ. Chicago Press 1964, p.17
- 6) 例えば N.Kawai and Y.Inokuti : Japan. J. appl. Phys.
7 (1968) 989
- 7) 例えば "An Introduction to the Liquids State"
by Egelstaff, Academic Press 1967, p.3