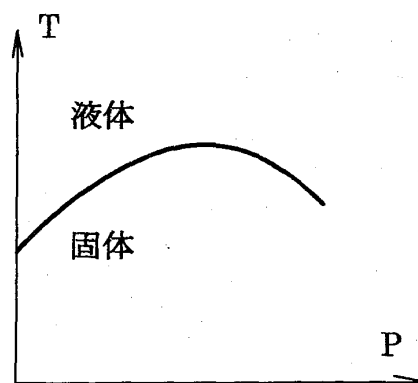


- 4) G.A.Mansoori and F.B.Canfield, J.Chem. Phys. 51 (1969), 4958.
- 5) N.F.Carnahan and K.E.Starling, J.Chem. Phys. 51 (1969), 635.
- 6) M.S.Wertheim, Phys. Rev. Letters 10 (1963), 321.
- 7) W.G.Hoover and F.H.Ree, J.Chem. Phys. 49 (1968), 3609.

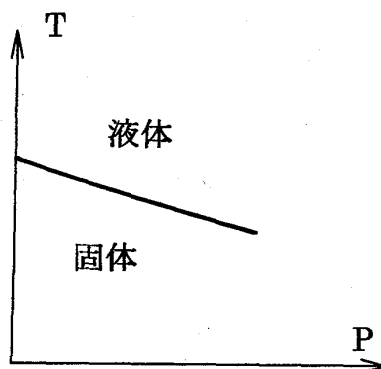
高圧下の融解現象

九大理 蔵本由紀
古川 浩

高圧下における融解温度 maximum の出現の原因については今までにもいろいろ議論されてきているけれども、依然として判然としないことが多い。そこでこの問題をもう一度初心に戻って考え直してみよう。問題を単体だけに限ると、1図の様な融解曲線をもつ物質としては Rb, Cs, Ba, C, As, Te, Eu 等が見つかっている。勿論これらの物質とを融点 maximum に対応する圧力以上で融解温度が下りっぱなしというわけではなく、たいていは固体-固体転移を起した後再び $\frac{dT}{dP} > 0$ となる領域がある。一方融点 maximum はなくても2図の様に常圧ですでに $\frac{dT}{dP} < 0$ となっている一群の物質がある。Ga, Sb, Bi, Si, Ge, Ce 等がこれに属する。これらは負の圧力で融点 maximum が存在するとも考えられる。上記二群の物質はともに $\frac{dT}{dP} < 0$ の領域をもつという点で我々の興味の対象である。これはクラペイロン・ク



1 図

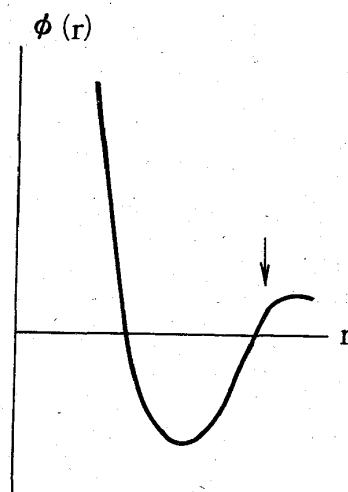


2 図

ラウジウスの関係式

$$\frac{dT}{dP} = \frac{V_l - V_s}{S_l - S_s} \text{ を用いれば } V_s > V_l \text{ すなわち同一圧力下で液体が固体より密であるよ}$$

うな圧力領域があるということを示す。但しここでは $S_l > S_s$ は常に仮定されている。これが成立たなくなるということはまず考えられない。ところでこれら二群の物質の結晶構造を見ると $\frac{dT}{dP} < 0$ の領域で殆んどが loosely packed な構造をもっている。唯一の例外は Cs でこれは fcc 構造の下で $\frac{dT}{dP} \leq 0$ となる。 Cs は一応別に考えることにして、loosely packed な構造の場合に $\frac{dT}{dP} \leq 0$ となる原因についてはかなり理解し易い。上記の物質は金属ないしはそれに準ずるものが殆んどあることにまず注目する。そうすると与えられた圧力の下での体積は原子間ポテンシャルには余り依存せず volume dependent energy によって大体決ってしまう。原子間ポテンシャルの主な役割はそのようにして大雑把に決ってしまった体積の下で原子配置がどのようになるかを決定することである。したがってその体積の下で close packed な構造をとろうとすると 3 図の矢印のように最隣接原子の位置が potential minimum から遠くずれたところに行ってしまうということもありうる。その時には energy を下げる為に loose な構造をとろうとする傾向がでてくる。しかしながら液体状態では原子間距離が規則性をもつ必要はないからポテンシャルエネルギー的には結晶状態よりむしろ有利になりうる点をもっている。通常は融解に際して原子配置の乱雑化に伴う体積増加が見られるが、上の様な事情があるとその体積増加は打消される傾向をもち、



3 図

かえって融解が体積の減少をもたらすことも可能と考えられる。圧力をましてゆくと 3 図の矢印は左にずれてゆき、固体はやがて稠密な構造をとる方が energy 的に有利になるであろう。たしかに実験的にも前記の物質のほとんどについて、より稠密な構造への相転移が見つかっている。このように loosely packed 構造の物質の場合には $\frac{dT}{dP} < 0$ の原因が物理的にも理解できるし、あとは各物質について原子間ポテンシャルと volume dependent energy を求めて（これは擬ポテンシャル理論によってかなり可能である）液相固相の自由エネルギーを正確に計算すればよい。擬ポテンシャル理論を用いての融解理論は

最近 Stroud と Aschcroft によって Na に関して行われ、まだ端緒についたばかりであるが、上に述べたような事情が理論的に裏づけされる日も遠くないであろう。上のようなメカニズムが正しいとすればこの現象は下に述べる Cs の場合と違って電子遷移を考りよする必要もなく、原子間の多体力も本質的な役割を果しているとは思われない。次に Cs について考えよう。我々はこの場合にむしろ興味をもっている。注意しなければならないのは loosely packed の結晶の場合にも Cs と類似のメカニズムによって $\frac{dT}{dP} < 0$ が起る物質もありうるということであるが、少なくとも Cs の場合には前記のようなメカニズムでは理解できないのは確かである。Cs が 40kb あたりで fcc $\rightarrow$ fcc 相転移を示すことから考えて、この物質では高圧で急激な core の縮小が起ることが考えられる。Cs の電子構造との関連で、これがおそらく 6s $\rightarrow$ 5d 電子遷移に伴うものであろうことは今までにもしばしば指摘されている。

また Cs の融解降下現象が固体と液体における電子遷移の急激さの違いによるのだろうということも容易に推察される。問題はどのような模型をとることによってこれが具体化され、端的に融点降下現象を把握できるかということである。我々はまず Rapoport の考えに基いて理想化された two species model を作った。詳しくは Prog. Theor. Phys. 47 (1972), 1069 を参照されたい。ポイントは各原子の内部状態を表わす自由度を導入する点にある。適当な近似の結果、計算された相図は期待通り融点 maximum や固体-固体相転移等 Cs にみられる基本的特徴を備えているが、更に興味深いのは内部自由度を許容した結果として融点 maximum 近傍で比熱にピークがあらわれることである。それが実際に観測されるとすれば大変面白いが実験はまだない。イオン配置の自由度以外に別の自由度を導入すれば、それは電子状態の自由度と考える以外にない。したがって比熱異常は電子比熱の異常と考えなければならないかもしれない。そうだとすれば、このような模型は与えられたイオン配置の下で電子は常に基底状態にあるという近似で行われる普通のやり方とは相容れないものになる。もう少し電子状態をあらわにとり入れた two species model を作ることも可能であるが、紙数の関係上省略させていただく。