

実験面では、問題の領域でのネオン構造の圧力依存性はもとより、熱電能、ポジトロン消滅、等の測定が問題の解明に大いに役立つものと期待される。

参 考 文 献

- 1) A. Jayaraman, R.C. Newton and J.M. McDonough, Phys. Rev. 159 (1967) 527
- 2) E. Rapoport, J. Chem. Phys. 46 (1967) 2891; Phys. Rev. Lett. 19 (1967) 345; J. Chem. Phys. 48 (1968) 1433.
- 3) T.G. Ramesh and S. Ramaseshan, Phys. Lett. 39A (1972) 308.
- 4) V.K. Ratti and A. Jain, preprint
- 5) R. Evans, B.L. Gyorffy, N. Szabo and J.M. Ziman,

第2回液体金属国際会議で(1972年9月, 於東京)での発表。

高 圧 下 の 融 解 現 象

— 斥力ポテンシャルの“やわらかさ”と融解曲線 —

九 大 理 吉 田 健
九 産 大 教 養 鎌 倉 史 郎

物質の融点は普通圧力を加えると増加するが、圧力の関数として融点に極大をもつものが、10年前頃から、アルカリ金属のセシウムを始めとしてかなりの物質で見つかっている。秩序—無秩序転移の観点で融解現象を調べることによって、対ポテンシャルの和で相互作用している多体系では、対ポテンシャルの斥力部分にある型の“やわらかさ”があれば、融点極大が現われることを私達は以前に示した^{1),2)}。この結論は、Lennard-Jones & Devonshire の model³⁾あるいはそれをいくらか拡張した model に基づいて得られたも

のである。しかし、それが一般的であるためには、満足できる融解理論がない現状においては、観点を変え、model のもつ欠点を除いても（そうすると別の欠点が現われるが）同じような結論が導かれることを示す必要がある。同時に、そのような作業は満足できる融解理論を作りあげていくためにも役立つものと考えられる。

私達が上述の model を採用したのは、液体も固体も同一 model で取り扱うので、液体と固体の関連が議論できるからであった。実際、その理論で融解曲線を大筋において決めているのは ordering energy Φ の体積依存性であるが、その Φ は液体と固体の両相の関連で定義されるものである。

一方、その理論の欠点の一つは液体にも格子を導入している点であり、もう一つは、自由体積の取り扱いを単純化したために、振動的な原子の運動をあからさまには無視したことである。したがって、ここでは液体を continuum model で取り扱い、固体での原子の振動的運動をあからさまに考慮して調べる。continuum な液体と長距離秩序をもった固体との関連がうまくつかめれば、満足できる融解理論となるが、それは目下できないので、液体と固体の自由エネルギーを別々に求めて、両者の化学ポテンシャルが等しいという条件から融解を議論することになるのは現段階ではやむを得ない。

対ポテンシャルとしては

$$\phi(r) = \exp \left[a(1-r) - b(1-r)^\ell \ln r \right]$$

の型を考える。 $a \geq 0$, $b > 3$, $\ell = 0, 2, 4, \dots$ で、 ϕ が単調かつ convex なものだけとる。〔対ポテンシャル $\epsilon \phi(r/r_0)$ において、以下長さの単位を r_0 , エネルギーの単位を ϵ にとる。温度 $t = kT/\epsilon$ 。〕 $a=0$, $\ell=0$ のとき ϕ は逆ベキポテンシャルで、 b を小さくすればポテンシャルはやわらかくなるが、前理論の ordering energy Φ はこのとき圧縮と共に常に単調に増大する。これに対して、たとえば $\ell=2$, $b=6$ に固定し a を小さくすることによってポテンシャルをやわらかくすれば、 Φ は単調なものから、極大・極小をもつものへと移行する。²⁾ これが融点極大を導く。

ここでは、固体は簡単に Einstein model を使う。まわりの原子は結晶の格子点上にあるとして、一つの原子に働く力を harmonic 近似で求めたときの force constant K は体積の関数である。逆ベキポテンシャルでは K は圧縮と共に常に単調に増加するのに対し、 a を小さくしてポテンシャルをやわらかくすれば、 K は Φ と同様に極大・極小をもつものへと移行する。この近似で固体の自由エネルギーを求め、かりに圧縮率が

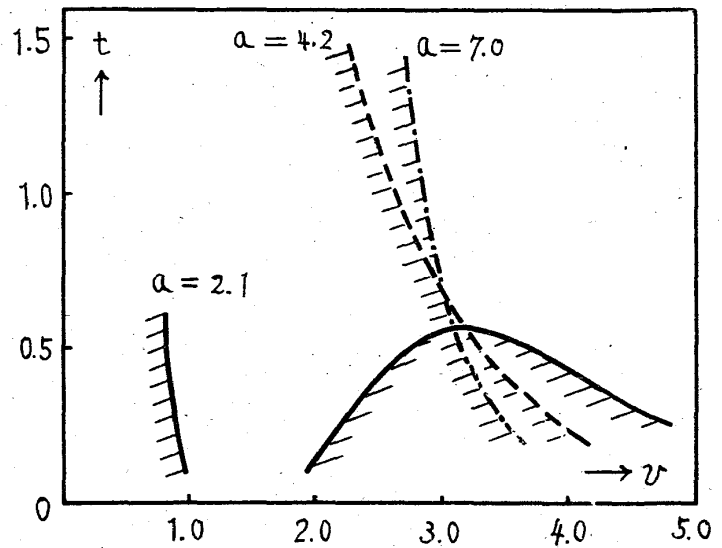
無限大であるという条件で固体の不安定点を決めると、安定ないしは準安定な固体の存在領域は図1のようになり、 a が小さいとき融点に極大が現われることを示唆している。かりに Lindemann's law を適用すれば、 a が小さいとき融点極大が導かれる。Lindemann fraction $\delta = (\text{変位の2乗の平均})^{1/2} / (\text{最短原子間距離})$ は等温圧縮によって図2に示すように変わる。 K は固相だけで求めた量であるが、液相固相の両方を考えて定義された Φ と類似のふるまいをしている点は注意すべきであろう。

液体の自由エネルギー f は Mansoori-Canfield の方法⁴⁾ で求める。いま、直径 d の剛体球から成る系の自由エネルギーを f_0 、動径分布関数を $g_0(r)$ とすると

$$f \leq f_0 +$$

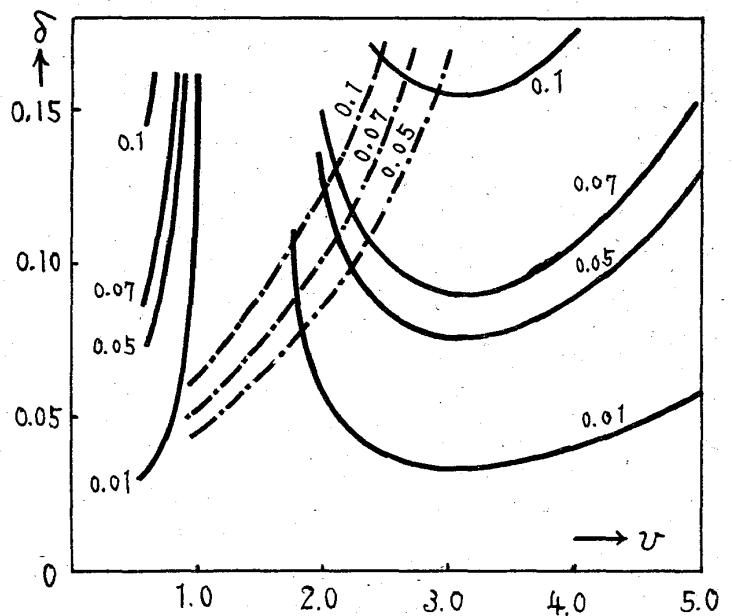
$$\frac{2\pi}{v} \int_d^\infty \phi(r) g_0(r) r^2 dr$$

が成り立つ。 v は一原子当りの体積。温度と体積を与えたとき、右辺が最小となる $d (=d^*)$ を求め、右辺のその最小値をポテンシャルが ϕ である系の自由エネルギー



安定ないしは準安定な固体の存在領域。 $a = 2.1, 4.2, 7.0$ なるポテンシャルについて示してある。

図 1



等温圧縮のときの Lindemann fraction のふるまい。—— は $a = 2.1$ 、--- は $a = 7.0$ のポテンシャルの場合、数字は温度を示す。

図 2

一にとるのがこの方法である。 d^* は上記変分原理の意味での有効剛体球直径である。 f_0 としては, Carnahan-Stirling⁵⁾ が求めた状態方程式から得られるものを, $g_0(r)$ としては Percus-Yevick 方程式の Wertheim⁶⁾ による解を用いて実際の計算は行なった。

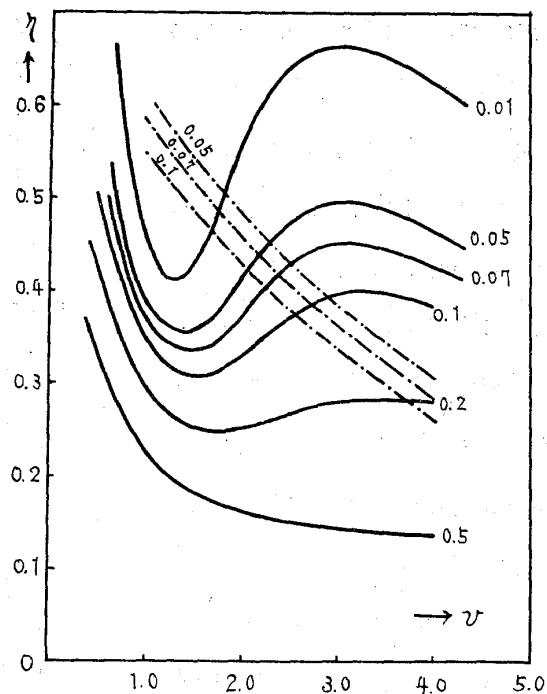
液体の凝固を剛体球の packing の問題とみたとき, その目安は packing fraction と呼ばれる $\eta = \pi d^{*3} / (6v)$ なる量で与えられる。Computer simulation によれば剛体球の体系は $\eta \simeq 0.49$ で凝固している。⁷⁾ したがって, 等温的に系を圧縮したときの η の

ふるまいは興味がある。逆ベキポテンシャルでは, η は体積減少と共に常に単調に増大し, 上述のポテンシャルでも a が大きいときは同様である。 a が小さいときは高温では単調であるが, 温度を下げると極大・極小をもつようになる。図3を参照。かりに, $\eta = \text{一定}$ という条件で凝固曲線を求めれば, この場合それに極大が現われることになる。つまり, 液体の側からみても, a を小さくしてポテンシャルをやわらかくすれば融点極大の出現が示唆されることになる。

最終的にはすでに述べたように両相の化学ポテンシャルが等しいとい

う条件で融解曲線を

求めた。図4に略図で示したように, たとえば $a = 7.0$ では単調に増加する。 $a = 2.1$ では極大をもった融解曲線が導かれた。



等温圧縮のときの packing fraction のふるまい。—— は $a = 2.1$, --- は $a = 7.0$ のポテンシャルの場合, 数字は温度を示す。

図 3

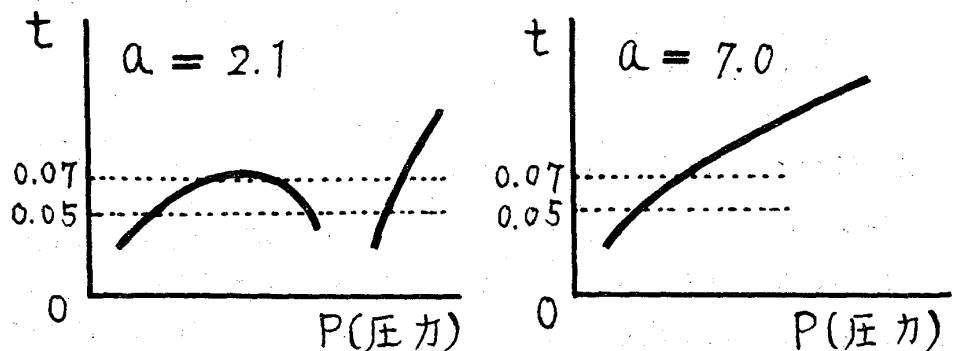


図 4

融解曲線概念図

表 I に 2 つの温度での凝固点における η および融解点における δ がかけられている。結果的には、融点極大が存在したり、圧力と共に融点降下が起る場合でも、Lindemanns law および液体側からみたそれに対応する関係、すなわち凝固曲線上で $\eta = \text{一定}$ という関係は大体成り立っているとみてよい。

表 I

ポテンシャル	温 度 t	圧 力 p	凝固点での η	融解点での δ
$a = 2.1$ $b = 6.0$ $\ell = 2$	0.05	0.1886	0.440	0.0999
		1.632	0.419	0.1130
		10.08	0.450	0.1036
	0.07	0.393	0.438	0.0950
		1.205	0.419	0.1024
		11.45	0.437	0.1112
$a = 7.0$ b, ℓ 同上	0.05	0.337	0.434	0.1103
	0.07	0.581	0.436	0.1079

等温的に圧縮したとき d^* は体積と共に単調に減少するが、融点に極大が現われる場合には、その体積範囲のところで d^* の変化の仕方が急である。 d^* の実体的な意味についてはなお考察が必要であるが、この点は大変興味深い。

セシウム等にみられる実際の現象との関連を更に追うこともまだ必要であろう。また、一つの相の不安定の問題と融解との関係を追求するのは、融解を理解する上で欠けないが、融点に極大がある場合はそれがより調べやすいのではないと思われる。

参 考 文 献

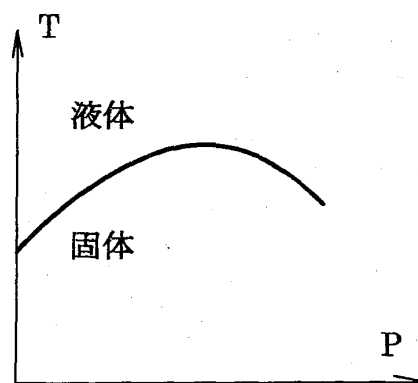
- 1) T.Yoshida and H.Okamoto, Prog. Theor. Phys. 45 (1971), 663.
T.Yoshida and S.Kamakura, Prog. Theor. Phys. 47 (1972), 1801.
- 2) S.Kamakura and T.Yoshida, Prog. Theor. Phys. 48 (1972), No 6.
- 3) J.E.Lennard-Jones and A.F.Devonshire, Proc. Roy. Soc. A 170 (1939), 464.

- 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.

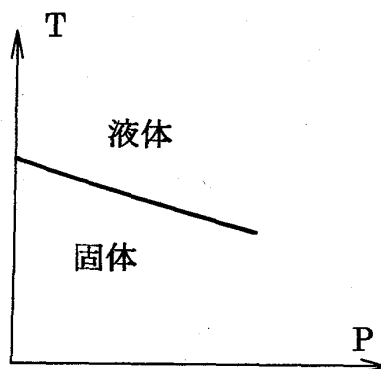
高圧下の融解現象

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