

金・白金の熱膨張に対する電子の寄与

Contributions of electron to thermal expansions of gold and platinum

土屋 卓久[1], 河村 雄行[2]

Taku Tsuchiya[1], Katsuyuki Kawamura[2]

[1] 東工大院理工, [2] 東工大・理・地球惑星

[1] Earth and Planetary Sci., TITech, [2] Earth and Planetary Sci., Tokyo Inst. Technology

地球内部物質の高温高压その場観察実験において、金や白金の P-V-T 状態方程式が圧力スケールとしてよく用いられている。しかし、これら金属の状態方程式を圧力スケールとして用いた場合、圧力を実際より低く見積もってしまうという指摘がある。というのも、高温下で重要になると予想される伝導電子の熱膨張への効果が従来の状態方程式では考慮されていないからである。

しかし、現在のところ金や白金の電子熱圧力の大きさ、またその圧力依存性についての研究は皆無で、これらが地球下部マントル程度の温度圧力条件下でどの程度重要となるかまったくわかっていない。本研究では、固体電子論に基づき金及び白金の熱圧力に対する伝導電子の寄与を理論的に予測し、その温度圧力依存性を求めた。これらの結果を用いて、従来の状態方程式の改良に関し検討した。

金属電子論によれば、伝導電子による熱圧力は電子の自由エネルギーの体積依存性により表される。この量はフェルミ準位における電子の状態密度と体積の関係に関連付けられる。状態密度は金属結晶の電子構造から計算が可能であり、本研究では密度汎関数理論および局所スピン密度近似を用いて、金および白金の電子構造を計算した。第5周期以降の重元素では価電子の相対論効果が無視できなくなるので、完全相対論計算を行いスピン-軌道相互作用を考慮した。圧力は計算された静的格子エネルギーと体積を3次の E-V パーチ・マーナガン方程式で回帰して決定した。

金と白金の電子熱圧力として、それぞれ

$$[26.6 - 1.55 \ln(V/V_0)] (V/V_0)^{-0.2 - 0.04 \ln(V/V_0)} T^2 \text{ Pa (金)}$$

$$[221.4 - 463.5 \ln(V/V_0)] (V/V_0)^{0.05 - 2.2 \ln(V/V_0)} T^2 \text{ Pa (白金)}$$

が得られた。この結果は、金、白金ともに温度・圧力増加に伴い電子熱圧力は増加し、高温高压下では電子熱圧力の補正を施す必要があることを示している。しかし、金の電子熱圧力は白金に比べ 1/10 と小さく、1500K 24GPa において白金の電子熱圧力が 0.56GPa に達するのに対し金のそれは 0.06GPa 程度にすぎない。白金では 5d 軌道がすべて充満されず d 電子がフェルミ準位を形成するのに対し、金では 5d 軌道がすべて充満され主に s 電子がフェルミ準位を形成し自由電子的な挙動を示すことが小さな熱圧力の原因である。白金と金の熱圧力の差は 1500K, 24GPa で 0.5GPa となり、Hirose et al. (2001) の実験結果と良く対応する。今回の計算結果によれば、白金を圧力スケールとして用いた場合、電子熱圧力の補正は必須である。しかし、金を用いた場合はそれほど重要ではない。