

## NaCl の状態方程式の再検討

## Reconsideration of NaCl Equation of State

# 住田 達哉[1], 米田 明[2]

# Tatsuya Sumita[1], Akira Yoneda[2]

[1] 産総研, [2] 岡大・固地研

[1] AIST, [2] ISEI, Okayama Univ.

NaCl (B1) の状態方程式 (EoS) に基づく圧力スケールは、高圧実験において非常によく利用されている。特に Decker (1971) の EoS は、過去に最も用いられているのであるが、計算される熱膨張係数 ( $\alpha$ ) や等圧比熱 ( $C_p$ ) は、実験値を満足する物ではなかった。近年、Brown (1999) により、 $\alpha$  の再現において大幅に改善された新たな EoS が提唱されたが、それでもなお  $C_p$  においては、実験値との不一致が認められる。上記の EoS は、何れもデバイモデルに基づいた Mie-Grüneisen の式で体積 ( $V$ ) と温度 ( $T$ ) の関数として熱圧力が記述されている ( $P_{th} = P_{th}(V, T)$ ) が、実験値との不一致は Mie-Grüneisen の式の限界を示している可能性がある。

今回は、Spetzler et al. (1972) により報告されている NaCl の高温高圧下 ( $\sim 800$  K,  $\sim 0.8$  GPa) における音速の測定実験の結果を再解析することで、Mie-Grüneisen の式を適用することが妥当か否かの再検討を行った。Spetzler 達自身によっても、音速データの解析は行われているが、彼らが解析で用いた  $C_p$  はモデル計算に基づくもので、実験で得られた値とは 7% 以上も異なっており、彼らが得た結論 ( $\alpha = \alpha(V)$ ;  $\alpha$ : グリューナイズンパラメータ) も間違いである可能性がある。今回の解析において用いた  $C_p$  は Archer (1997) によって解析された実験値を用いた。

Spetzler et al. (1972) では、超音波のトラベルタイムが圧力と温度の関数として与えられているので、高温高圧下でのサンプルの長さが分かれば、音速については断熱体積弾性率 ( $K_s$ ) を計算することができる。解析は、まず  $\alpha$  のデータから常圧下の体積を計算し、それからサンプルの長さ、 $K_s$  を計算する。次に  $C_p$  のデータをあわせて、 $\alpha = \alpha(V) * K_s / C_p$  および等温体積弾性率 ( $K_t = K_s / (1 + \alpha * T)$ ) を計算する。次に  $K_t$  から少し圧力を上げたときの  $V$  を計算し、サンプルの長さ  $L$  と  $K_s$  が計算される。高圧下の  $C_p$  は、 $(C_p / P)_T = -T(V) * (\alpha / T)_P$  を積分して求められるので、 $\alpha$  および  $K_t$  も計算できる。以上を繰り返せば、Spetzler et al. (1972) の実験範囲内で、 $\alpha$ ,  $V$ ,  $K_s$ ,  $K_t$ ,  $C_p$ ,  $C_v (= C_p / (1 + \alpha * T))$ ,  $\alpha$  の全てを計算することができる。

以上の解析の結果、Spetzler 達の得た結果  $\alpha = \alpha(V)$  は、1% の誤差の範囲では成り立っていないことが判明した。このことは、 $V$  が一定の下では  $\alpha$  が一定であることが要求される Mie-Grüneisen の式が、NaCl では成り立ち難い事を意味する。一方それに代わって、実験の誤差の範囲で  $K_t = K_t(V)$  が成り立っている事を確認することができた。 $K_t = K_t(V)$  仮説は、Birch (1986) においても提唱されているが、今回はそれをより高い精度で確かめたことになる。

$K_t = K_t(V)$  が全ての温度圧力で成り立っていると仮定すると、それを  $-\ln(V)$  で積分して得られる圧力は、 $P = P_v(V) + P_{th}(T)$  と表現できる。ここで重要な点は熱圧力が温度のみの関数となった点であり、常圧下で  $P_{th}$  を求めることができれば、それをそのまま高圧下でも利用できる事を意味する。しかし、常圧下では NaCl は 1073 K で融けてしまうため、より高い温度で  $P_{th}$  を求めることができないという問題がある。この問題は、以下のような解析で解消できる可能性が高い。

$K_t = K_t(V)$  と常圧下の  $\alpha$  が既知のとき、 $(\alpha / T)_P = 1 / (V * K_t)$  なので、 $V$  を一定の下で少し圧力を上げたときの  $T$  を推定することができる。推定した  $T$  と  $V$  の関係から  $\alpha$  が計算でき、 $K_t$  は  $V$  一定下で不変なので、 $(\alpha / T)_P$  が計算でき、これを繰り返して高温下の  $\alpha$  を推定することができる。  $\alpha$  と  $K_t$  が既知になると、 $(P_{th} / T)_V = \alpha * K_t$  よりそれを積分して高温下の  $P_{th}$  を計算することができる。発表においては、この解析結果についても言及したい。

## 参考文献

Archer, D.G. (1997) J. Chem. Eng. Data, 42, 281-292.

Birch, F. (1986) J. Geophys. Res., 91, 4949-4954.

Brown, J.M. (1999) J. Appl. Phys., 86, 5801-5808.

Decker, D.L. (1971) J. Appl. Phys., 42, 3239-3244.

Spetzler, H., Sammis, C.G., O'Connell, R.J. (1972) J. Phys. Chem. Solids, 33, 1727-1750.