

高圧下での液体の状態方程式についての新しいアプローチ

A new approach for the equation of state of liquids under high-pressures

唐戸 俊一郎 [1]

Shun-ichiro Karato[1]

[1] イェール大 地質地物

[1] Yale University, Department of Geology and Geophysics

液体の状態方程式は色々な地球科学的問題で重要となる。例えば液体の密度はある条件下では固体の密度より大きくなる(「密度逆転」)ことが予測されているがこの場合、溶けた状態からの地球の進化はこの「密度逆転」が起こらない場合と違って来る。また、最近の研究によると液体のグリユナイゼン定数(状態方程式の温度依存性を表す定数)は圧力(密度)とともに増加する。これは固体と全く反対であるが、もしグリユナイゼン定数が圧力とともに増加するとマグマの海内の温度分布は大きな影響を受ける。このように液体の状態方程式を理解することは地球科学上大変に重要である。ところが今までの研究を見てみると液体の状態方程式の議論の殆どが固体の状態方程式にもとづいたものであることが分る。例えばグリユナイゼン定数が圧力とともに増加することは Stixrude-Karki によれば固体とのアナロジーで説明されている。ところが液体についての多くの観察事実をまとめると、液体の圧縮メカニズムは固体のそれとは根本的に異なり、固体とは全く違った状態方程式の理論が必要であることが示される。液体の圧縮、状態方程式に関しては次の観察が重要である。(1) ケイ酸塩などの複雑液体では短距離秩序は見られるが長距離秩序は存在しない、(2) ケイ酸塩(や酸化物)が圧縮される時、個々の原子間の距離はそれほど変化しない、(3) ケイ酸塩メルトの非圧縮率はメルトの組成によらず略同一である、(4) ケイ酸塩メルトの熱膨張率は固体より遥かに大きく、圧力によってあまり変化しない、(5) 殆どすべての液体でグリユナイゼン定数は圧力(密度)とともに増加する。観察事実(1,2)は液体の圧縮の主要部分がが固体で考えられているような原子間距離の変化、つまり内部エネルギーの変化によるのではなく個々の原子(集団)がその配置を変えることによる「幾何学的」な機構(配置エントロピー)によるのであろうと示唆している。固体の状態方程式では原子間ポテンシャルの変化による内部エネルギーの変化が重要でここでは Birch-Murnaghan 状態方程式などが重要な役を果たす。れられている。まず、固体では圧縮の主な部分は内部エネルギー変化による。内部エネルギーは中心力ポテンシャルを考えるかぎり、原子間距離にのみ依存する。従ってこのような固体では Birch の法則(固体の性質は密度にのみ依存する)が成り立つ。また容易に示せるようにこの法則が成り立つこととグリユナイゼン定数が圧力(密度)とともに減少することとは等価である。配置エントロピーが重要になると全く異なったアプローチが必要にある。配置エントロピーが重要な代表的な物質は理想気体である。そこで、ここでは理想気体の状態方程式から出発した液体の状態方程式を検討する。このようなモデルとして剛体球モデルがあり、まずそのモデルの特徴を調べる。このモデルでは系の自由エネルギーは剛体球の配置換えにのみよるもので内部エネルギーの変化は考えない。気体と違う液体の特徴は「排除体積効果」を通してのみ取り入れられている。液体の剛体球モデルではエントロピーが主役を果たすので Birch の法則は成り立たない。実際、剛体球モデルによれば常にグリユナイゼン定数が圧力とともに増加することが示せる。また他の観測事実(非圧縮率が物質にあまり依存しないこと、熱膨張率が大きく、圧力にあまり依存しないこと)もこのモデルでうまく説明できる。ただし、このモデルでは圧縮率は原子のパッキングに非常に敏感で上記の観測事実(3)はうまく説明できない。この観測事実をも説明するには剛体球モデルを变形可能な球のモデルに拡張する必要がある。このモデルを含め、液体の状態方程式の定式化について論じる。