

NaClの熱圧力モデルへの自由体積理論の適用 Application of free volume theory to the model of thermal pressure for NaCl

住田 達哉^{1*}
SUMITA, Tatsuya^{1*}

¹ 産業技術総合研究所 地質調査総合センター

¹ Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

近年 NaCl や MgO などの圧力標準物質や地球内部に存在する珪酸塩鉱物について状態方程式を構築する際、Mie-Gruneisen の式で表現することが多い。Mie-Gruneisen の式は、等温圧縮曲線の項と熱圧力の項からなり、等温圧縮曲線の項では、等温体積弾性率 (K_T) やその圧力微分値 (K'_T, K''_T 等) が、また熱圧力の項については、デバイ温度や Gruneisen パラメータ (γ) とその体積微分値などがパラメータとなる。Slater の式 [1] など古くから等温圧縮曲線と γ には、密接な関係があることは知られている。Barton と Stacey [2] は、分子動力学計算と原子間ポテンシャルの考察から、自由体積理論 [3] を発展させた式 (以下、Barton-Stacey の式) で、等温圧縮曲線から γ を算出することを提案している。しかしながら、Barton-Stacey の式を積極的に利用して状態方程式を構築した例は未だ無い。Barton-Stacey の式の利用は、 γ の体積依存性について理論的裏付けをもたらすだけでなく、状態方程式全体の独立なパラメータ数を減らせる点でも大変有用である。

一方、NaCl (B1 相) については、真性非調和を考慮した熱圧力モデル [4] が提出されており、 γ と比熱について、高精度に実験値が再現されている。この熱圧力モデルでは、絶対零度下の γ として、冪乗則が使われている。本研究では、冪乗則に代えて Barton-Stacey の式を適用することに取り組んだ。絶対零度下での等温圧縮曲線は、住田 [5] の方法で求め、Keane 式 [6] によるフィッティングパラメータを用いた。Barton-Stacey の式では、等温圧縮曲線のパラメータの他に、隣り合う原子の角度方向の振動の寄与のパラメータ (f) が必要であるが、試行錯誤したところ、Vashchenko と Zubarev [3] の γ ($f=2$ に相当) を使って f を推定すると良いことが判明した。本研究により、 γ と比熱の再現精度を損なうことなく、状態方程式の独立なパラメータを 1 つ減らすことに成功した。

References

- [1] J.C. Slater: Introduction to Chemical Physics, McGraw-Hill, New York (1939)
- [2] M.A. Barton, F.D. Stacey: Phys. Earth Planet. Int., 39, 167 (1985)
- [3] V.Ya. Vashchenko, V.N. Zubarev: Sov. Phys. Solid State, 5, 653 (1963)
- [4] T. Sumita, A. Yoneda: Phys. Chem. Minerals, 41, 91 (2014)
- [5] 住田達哉: 第 55 回高圧討論会講演要旨集 2A03 (2014)
- [6] A. Keane: Australian J. Phys., 7, 323 (1954)

キーワード: 状態方程式, 熱圧力, 自由体積理論, グリューナイゼンパラメータ, 熱力学, 塩化ナトリウム (B1 相)

Keywords: equation of state, thermal pressure, free volume theory, Gruneisen parameter, thermodynamics, NaCl-B1 phase