Osaka University Knowledge Archive

Title	1次元モデルによる相転位と等温線のふるまいに関する熱力学的研究
Author(s)	栗岡, 静
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37666
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【67】

氏　　名	栗　岡　　静（くりおか しずか）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　10048　号
学位授与年月日	平成4年2月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	**1次元モデルによる相転移と等温線のふるまいに関する熱力学的研究**
論文審査委員	（主査）教　授　池田　和義 （副査）教　授　興地　斐男　　教　授　志水　隆一　　教　授　中島　信一

論文内容の要旨

剛芯と矩形状ポテンシャルによる短距離斥力，それにポテンシャル－2a／L（aは正の定数，Lは系の長さ）で表される長距離引力を合わせもつ1次元気体のモデルについて，相転移や等温線のふるまいなどの熱力学的性質を調べた。

まず，P－L図，P－T図（Pは圧力，Tは温度）を描き，次の三つの型の相転移が起こることを確かめた。すなわち，(1)斥力に対して引力が十分弱いとき，十分低い温度で気体－液体，液体－個体の二つの相転移が起こる。液体－固体の相転移は，絶対零度では有限の圧力で起こる。(2)引力が適当に強いとき三重点T_tが存在する。T_tより低い温度では気体－液体の相転移が，またT_tより上，それほど高くない温度で気体－液体，液体－個体の二つの相転移が起こる。(3)引力が十分強いとき，ファン・デル・ワールス気体に見られるような一つの相転移しか起こらない。そして，これら三つの型の相転移における臨界量を定量的に調べた。なお，3相が現れる場合，高密度側の相をここでは固相とみなした。

このような相転移を分子間力の圧力への寄与という観点から考察した。とくに液体－個体の相転移には，低温における短距離斥力の効果が顕著に現れることを示した。

つづいて，液相の等温線の交わりや負の熱膨張率など，P－L－Tの異常なふるまいを現象論的に詳細に記述する方法を1次元モデルにおいて示した。T－L平面で，圧力の温度係数が負となる領域Rの概念を導入し，これに基づきT－L，P－T，P－Lの三つの平面の対応関係や等温線の交わる条件などを熱力学的解析によって明らかにした。

さらにP－L－Tの異常なふるまいに関する1次元モデルでの理論的取扱いを，実験データに基づいて水に適用した。ここでもT－V平面（Vは体積）で圧力の温度係数が負となる領域Rを厳密に解析す

ることによって，T－V，P－T，P－Vの三つの図の対応関係，あるいは等温線の交わり，等温線と相共存領域との関係などについて知見を得た。

最後に1次元モデルの分子間力の立場から，水の構造と1次元モデルの関連を探った。モデル，水ともに系の伸びた状態がエネルギーの低い状態に対応し，その効果が顕著に現れる密度，また低温において領域Rが出現することを推論した。

論文審査の結果の要旨

本論文は，矩形状ポテンシャルで表される斥力と無限遠距離の無限に弱い引力と剛芯とをもつ1次元モデルについて，相転移や等温線のふるまいなどを統計熱力学的に調べたものである。このモデルの引力は分子場に相当するので，次元によらない性格をもち，したがって得られた結果は3次元の実在物質について近似的に成り立つ。主な成果は次のとおりである。

(1) 斥力・引力の強さを表すパラメータの値を変えることにより，次の三つの型の相転移が起こることを結論している。

(a) 斥力に比べて引力が十分弱ければ，十分低い温度で気体－液体，液体－個体の二つの相転移が起こり，絶対零度における液－固転移は有限の圧力で起こる。

(b) 引力が適当に強ければ，三重点が存在し，これよりも低い温度では気－固転移が起こり，三重点よりも高くてあまり高すぎない温度では気－液転移と液－固転移が起こる。

(c) 引力が十分強ければ，ファン・デル・ワールス気体のように一つの相転移のみが起こる。

上記の (a) はヘリウムの場合に相当し，(b) はアルゴンのような普通の物質を表し，各種の物質の斥力・引力の大きさの違いにより，臨界点や三重点の移動や消失が起こることが示されている。(c) は自然界に実在しない場合である。

(2) このモデルにおいて斥力・引力を表すパラメータの値が特別の範囲内にある場合には，液相の等温線の交差，負の熱膨張率という異常な熱力学的現象が起こることを見いだし，この異常性の原因と機構を温度－体積，圧力－温度，圧力－体積の関係を示す平面上のグラフの考察により明らかにしている。更に異常性の起こる場合について等温線の交わる条件などを熱力学的に解析している。

(3) 上記のような異常性は自然界では水などに見られるので，実験データに基づいてこのモデルを水に適用し，その熱力学的性質を解析している。

(4) 分子間力の立場から水の構造と1次元モデルの関連を考察している。

以上により，本論文は，自然界の各物質について気体，液体，個体の熱力学的性質，それらの間の相転移，三重点を1個の状態方程式から総括的に導出し，分子間力と相転移の関係について新たな知見を得ており，更に斥力・引力のパラメータの値の特別な範囲内で，水などにおけるような熱力学的異常性を導くなどの成果を得ている。これらの成果は各種物質の熱力学的性質を利用する工学の分野での有用性が極めて高く，本論文が工学，特に応用物理学に寄与するところは大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。