

解説

バーチ・マーナハン状態方程式の平易な導出と、他の状態方程式との比較

A Plain Derivation of Birch-Murnaghan Equations of State, and Comparison with Other Equations of State

桂 智男^{1,2,*}

丹下 慶範³

Tomoo KATSURA^{1,2,*}

Yoshinori TANGE³

The Eulerian finite strain of an elastically isotropic body is defined by taking the state after compression as the reference state and expanding the squared length. The second-, third- and fourth-order Birch-Murnaghan equations of state are plainly derived based on the Eulerian finite strain. The key for the plain derivation is no use of differential or tensor because of isotropic, uniform and finite change in length. For better understanding, the finite strain in the Lagrangian scheme is defined by taking the state before compression as the reference state, and the Lagrange equations of state are derived in this scheme. In this scheme, pressure increases less significantly with compression than the Eulerian scheme. The different Eulerian strains are also defined by expanding the linear and cubed lengths instead of the squared length, and the first- and third-power Eulerian equations of state are derived in these schemes. Fitting of pressure-scale-free data to these equations indicates that the Lagrangian scheme is inappropriate to describe P - V - T relations of MgO, whereas three Eulerian equations of state have equivalent significance, and the Birch-Murnaghan equations of state does not have special meaning compared to the other Eulerian equations of state.

[*compression, high pressure, equation of state, finite strain, Eulerian scheme, Lagrangian scheme*]

1. はじめに

密度分布は、惑星内部を記述する最も基本的な特性の一つである。惑星内部の物質は高圧力下にあるため、惑星表面に存在する物質より高密度である。すなわち、同じ質量に対して体積が小さい。高圧力実験による体積測定では圧力範囲が制限されているために、得られた体積-圧力データをより高い圧力へ外挿しなければならないことが多い。この外挿には、実験データを適切に表現する体積と圧力の関係式が必要である。この式を「状態方程式」と呼ぶ。

圧縮が無限小の場合、物体の長さは圧力と共に直線的に減少する。しかし高圧力になると物質は縮みにくくなるため、この線形性は圧縮が大きくなると当てはまらない。その結果、非線形な圧縮を扱う枠組みが必要になってくる。この枠組を有限歪の弾性論と呼ぶ。3次のバーチ・マーナハン状態方程式は、もっとも頻繁に使用されている代表的な状態方程式であり、有限歪の弾性論の一つであるオイラーの有限歪の弾性論に基づいて構築されている。

歴史的に、オイラーの有限歪みの弾性論はまず Murnaghan [1] によって扱われた。そして Birch

¹ バイロイト大学バイエルン地球科学研究所
Bayerisches Geoinstitut, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

² 北京高圧科学研究中心
Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research, Bldg. # 8E, ZPark, 10 Xibeiwang East Rd, Haidian District, Beijing, 100094, P.R. China

³ 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1丁目 1-1 高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

* Electronic address: tomo.katsura@uni-bayreuth.de

[2,3]は Murnaghan [1]の理論を拡張して状態方程式を導き出した。これが2次のバーチ・マーナハン状態方程式である。彼らは3次元のテンソルを用いて状態方程式を導いたが、その導出は難解である。Poirier [4]は、3次元空間で長さの微分を展開することにより、オイラーの有限歪みとバーチ・マーナハン状態方程式を比較的平易に導出した。しかし、状態方程式の議論では、圧縮は有限であるので、微分で展開する必要はない。また、多くの状態方程式の議論では異方性・非一様性は無視されるので、3次元テンソルを用いる必要もない。従って、Poirier [4]よりもっと平易にバーチ・マーナハン状態方程式を導出することが可能であるはずである。

Katsura and Tange [5]は、オイラーの有限歪みとバーチ・マーナハン状態方程式を極めて簡明に導出した。また彼らは、異なる形式の有限歪みを定義することにより異なる状態方程式を導出し、バーチ・マーナハン状態方程式と比較している。バーチ・マーナハン状態方程式は、広く用いられているにもかかわらず、原典の難解さのために、その導出が理解されていることは必ずしも多くはない。また、この状態方程式が広く使われるべき根拠が何であるのか考えられることもあまりないと想像される。Katsura and Tange [5]はそれらについて論じている。本稿は、高圧力研究の入門者の方々がバーチ・マーナハン状態方程式を容易に理解できるよう、Katsura and Tange [5]を翻訳したものに基礎的な弾性論を加えたものである。

2. 基礎的な弾性論

ここでは初期の長さ L_0 の物体の等温無限小圧縮を考える。無限小の圧縮によって物体の長さは L_0 から $L_0 + \delta L$ に変化するとする。圧縮なので $\delta L < 0$ である。圧縮は一様なので、長さの変化 δL は物体の長さそのものに比例する。

$$\delta L = cL_0 \quad (1)$$

である。この比例定数 c を（無限小）歪みという。

次に体積変化を考える。一様な圧縮であるので、物体の体積は大きさの3乗に比例する ($V_0 \propto L_0^3$)。初期体積を V_0 、圧縮後の体積を $V_0 + \delta V$ とする。考えている圧縮は無限小であるので、体積変化 δV は、

$$\delta V \propto (L_0 + \delta L)^3 - L_0^3 = [(1+c)^3 - 1]L_0^3 \approx 3cV_0 \quad (2)$$

である。

経験が示すように、圧縮により物体中の圧力は増加する。無限小圧縮の場合、圧力増加量 δP は、体積変化 δV に比例すると近似できる。また、一様な圧縮の場合、体積減少量はその体積自体に比例する。従って、圧力増加量は体積減少量を全体の体積で規格化した量に比例する。すなわち、

$$\delta P = -K \frac{\delta V}{V_0} = -K(3c) \quad (3)$$

である。比例定数 K を体積弾性率と呼ぶ。圧力下で体積を減少させると物体に仕事をやる。この仕事によるエネルギー増加を内部エネルギーとして物体内に溜め込み温度が上昇する場合と、熱として放出して温度を一定に保つ場合では、圧力上昇量が異なる。すなわち体積弾性率が異なる。前者の場合の体積弾性率を断熱体積弾性率 K_S と呼び、後者を等温体積弾性率 K_T と呼ぶ。本稿では温度一定の場合を議論するので、以下の議論では、体積弾性率 K は常に等温体積弾性率 K_T である。

ここで、無限小歪みから外れて、物体の体積を有限量 ΔV だけ圧縮し、圧縮後の体積が $V = V_0 + \Delta V$ と変化する場合を考える。さらにそれを押し進めて体積零まで圧縮する。式(3)をそのまま適用すると、この場合の圧力上昇量 ΔP は K_T である。すなわち等温体積弾性率は、体積減少に対して一定の割合で圧力が上昇した場合の体積零に到達時の圧力である。この議論は現実から乖離していると共に、体積弾性率を定義する上での仮定、圧力上昇量は規格化した体積減少量に比例する、にも反している。圧縮に伴って規格化の基準となる全体の体積が減少するので、式(3)の V_0 は圧縮経路上の体積 V で置き換え、圧力増加と体積減少は微分で表さなくてはならない。すなわち、

$$dP = -K_T \frac{dV}{V}, \quad (T = \text{const.}) \quad (4)$$

である。もし等温体積弾性率が一定ならば、式(4)は

$$P = K_{T0} \ln \left(\frac{V_0}{V} \right), \quad (T = \text{const.}) \quad (5)$$

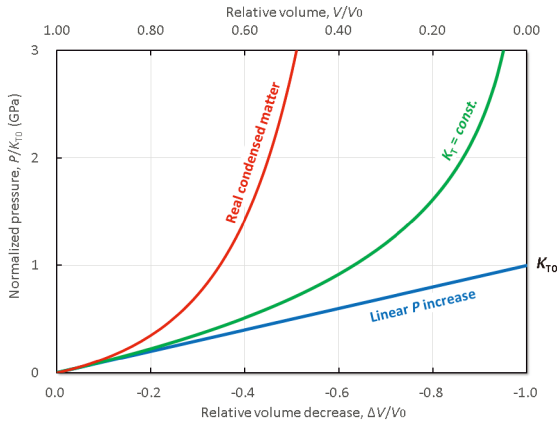


Fig. 1. (Color online) Pressure increase normalized by the isothermal bulk modulus due to volume decrease. Blue: pressure is assumed to increase linearly with volume decrease, green: pressure is assumed to increase at a constant isothermal bulk modulus, K_T , red: a typical real condensed matter.

となる。ここに K_{T0} は圧力零での等温体積弾性率である。またここでは初期圧力を零と置いている。これは以下の議論でも同様である。この状況を図示したのが Fig. 1 である。体積弾性率が一定の場合、体積減少に伴って圧力は無限大に向かって急激に増加する（緑線）。しかし、現実の物質では体積弾性率が圧力に伴って増加するため、圧力はさらに大きく増大する（赤線）。以下に述べる有限歪みの弾性論（式(4)の時点で既に有限歪みであるが）では、この体積弾性率の増加による圧力の急上昇を、低い圧力で得られた測定値を基に如何に正確に見積もるか、を目指している。

3. パーチ・マーナハン状態方程式の導出

3.1 オイラーの有限歪み

ここではまずオイラー形式による有限歪みを導出する。オイラー形式の本質的な点は、圧縮後の状態を基準として圧縮を定義することである。次に重要な点は、圧縮前と圧縮後の物体の長さの2乗を展開して圧縮を記述することである。

まず、長さ L_0 の物体を一様に圧縮し、物体の長さは有限量 ΔL だけ減少し、 L となる。オイラー形式では圧縮後の状態を基準とするので、この長さの減少は以下の式で表される。

$$L_0 = L - \Delta L \quad (6)$$

第1節で述べた様に、長さの2乗の圧縮による変化を展開する。圧縮後の状態を基準とするので、以下の形になる。

$$L_0^2 - L^2 = (L - \Delta L)^2 - L^2 = \Delta L^2 - 2L\Delta L \quad (7)$$

前節と同様に一様圧縮であるので、長さの減少量 ΔL は全体の長さ按比例し、その比例定数を c_E とすると、

$$\Delta L = c_E L \quad (8)$$

となる。オイラー形式では圧縮後の状態を基準とするので、右辺は $c_E L_0$ ではなく $c_E L$ である。式(8)を用いると、式(7)は、

$$L_0^2 - L^2 = c_E^2 L^2 - 2L c_E L = (c_E^2 - 2c_E) L^2 \quad (9)$$

となる。

ここに、オイラーの有限歪 f_{E2} を以下の様に定義する。

$$f_{E2} \equiv \frac{1}{2} c_E^2 - c_E \quad (10)$$

長さの2乗の変化(7)は f_{E2} を用いて、

$$L_0^2 - L^2 = 2f_{E2} L^2 \quad (11)$$

と表現される。

圧縮前の長さ L の圧縮後の長さ L_0 に対する比は、 f_{E2} を用いて、

$$\frac{L_0}{L} = (1 + 2f_{E2})^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

と表される。

圧縮前の体積 V_0 と圧縮後の体積 V の比も f_{E2} を用いて、

$$\frac{V_0}{V} = \left(\frac{L_0}{L}\right)^3 = (1 + 2f_{E2})^{\frac{3}{2}} \quad (13)$$

と表される。従って、 f_{E2} は体積比を用いて以下の様に表される。

$$f_{E2} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (14)$$

上記の議論では、圧縮なので $\Delta L < 0$ 、つまり $c < 0$ であるから、 $f_{E2} > 0$ である。通常の弾性論の議論

では、圧縮の場合の符号は負であるので、通常の議論とは符号が逆である。なお、この f_{E2} は長さの 2 乗を展開して得られたので、本稿後半では、2 乗オイラー有限歪みと呼ぶ。

3.2 2 次のバーチ・マーナハン状態方程式

等温状態方程式では、圧力 P を体積 V によって表す。以下の様に、熱力学では圧力はヘルムホルツの自由エネルギー F の体積 V での微分である。

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (15)$$

物質の F は圧縮と共に増加するので、ここでは F を f_{E2} によって展開する。

$$F = a_0 + a_1 f_{E2} + a_2 f_{E2}^2 + a_3 f_{E2}^3 + a_4 f_{E2}^4 + \dots \quad (16)$$

F の絶対値は任意であるので、式(16)の第 1 項は $a_0 = 0$ と置くことが出来る。また、圧縮されていない状態、すなわち $f_{E2} = 0$ では圧力零 $P = 0$ であるので、

$$\begin{aligned} P_{f_{E2}=0} &= - \left(\frac{\partial F}{\partial f_{E2}} \right)_{T, f_{E2}=0} \left(\frac{\partial f_{E2}}{\partial V} \right)_{T, f_{E2}=0} \\ &= - a_1 \left(\frac{\partial f_{E2}}{\partial V} \right)_{T, f_{E2}=0} = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

となり、 $a_1 = 0$ である。

さらに、式(16)において、 f_{E2}^2 より高次の項を打ち切ると、

$$F \cong a_2 f_{E2}^2 \quad (18)$$

となる。式(18)を式(15)に代入すると、

$$P = - \left\{ \frac{\partial}{\partial V} (a_2 f_{E2}^2) \right\}_T = - 2a_2 f_{E2} \left(\frac{\partial f_{E2}}{\partial V} \right)_T \quad (19)$$

となる。 f_{E2} の定義式(14)から、 f_{E2} の V での微分は、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f_{E2}}{\partial V} \right)_T &= \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right] \\ &= - \frac{1}{3V_0} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \end{aligned} \quad (20)$$

である。付録 A で証明しているように、係数 a_2 は圧力零での等温体積弾性率 K_{T0} と体積 V_0 を用いて以下の様に表すことが出来る。

$$a_2 = \frac{9}{2} K_{T0} V_0 \quad (21)$$

式(14)・(20)・(21)を式(19)に代入することにより、2 次のバーチ・マーナハン状態方程式が得られる。

$$\begin{aligned} P &= - 2 \frac{9}{2} K_{T0} V_0 \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \\ &\quad \times \left[- \frac{1}{3V_0} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \\ &= \frac{3}{2} K_{T0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \end{aligned} \quad (22)$$

この方程式には、 V_0/V の $7/3$ 乗と $5/3$ 乗の項の差が含まれている。この冪乗の差 $7/3 - 5/3 = 2/3$ は f_{E2} の定義式(14)のためである。また、第 2 項が $5/3$ 乗であるのは、 f_{E2} の体積微分(式(20))のためである。我々が実験で用いる変数は比体積 V/V_0 であるので、式(22)では分母と分子を逆転させ、指数を負にした方が便利である。しかし、それはオイラー形式の思想に反している。本稿ではゆえにオイラー形式である限り状態方程式は V_0/V を変数とする。

3.3 3 次のバーチ・マーナハン状態方程式

3 次のバーチ・マーナハン状態方程式は、2 次のバーチ・マーナハン状態方程式とほぼ同じ方法で導かれる。唯一の違いは、 F の f_{E2} による展開を f_{E2}^3 まで保持することである。

$$F \cong a_2 f_{E2}^2 + a_3 f_{E2}^3 \quad (23)$$

式(23)を式(15)に代入すると式(24)が得られる。

$$\begin{aligned} P &= - \left\{ \frac{\partial}{\partial V} (a_2 f_{E2}^2 + a_3 f_{E2}^3) \right\}_T \\ &= - (2a_2 f_{E2} + 3a_3 f_{E2}^2) \left(\frac{\partial f_{E2}}{\partial V} \right)_T \\ &= - 2a_2 f_{E2} (1 + \xi_1 f_{E2}) \left(\frac{\partial f_{E2}}{\partial V} \right)_T \end{aligned} \quad (24)$$

ここで $\xi_1 = 3a_3/2a_2$ である。付録 B で証明しているように、定数 ξ_1 は、等温体積弾性率の圧力微分 K_{T0}' を用いて以下の様に表される。

$$\xi_1 = \frac{3}{2} (K_{T0}' - 4) \quad (25)$$

f_{E2} の定義式(14)、その V での微分(式(20))、係数 a_2 (式(21))、定数 ξ_1 (式(25))を式(24)に代入

することにより、3次のバーチ・マーナハン状態方程式が得られる。

$$\begin{aligned}
 P &= -2 \left(\frac{9}{2} K_{T_0} V_0 \right) \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \\
 &\quad \times \left[1 + \frac{3}{2} (K_{T_0}' - 4) \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right] \\
 &\quad \times \left[-\frac{1}{3V_0} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \\
 &= \frac{3}{2} K_{T_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \\
 &\quad \times \left[1 + \frac{3}{4} (K_{T_0}' - 4) \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right] \quad (26)
 \end{aligned}$$

2つ目の大括弧の中の第2項は F を f_{E_2} を3次まで残したために生じた。中括弧の中の式は f_{E_2} の定義式(14)に由来する。

3次の状態方程式(26)は、

$$K_{T_0}' = 4 \quad (27)$$

のとき2次の状態方程式(22)と等しくなる。他方、 K_{T_0}' を $K_{T_0}' = 0$ とおいて無視しようとしても、3次の状態方程式は2次とは等しくならない。

3.4 4次のバーチ・マーナハン状態方程式

4次の状態方程式では、式(16)を4次で打ち切る。

$$F \cong a_2 f_{E_2}^2 + a_3 f_{E_2}^3 + a_4 f_{E_2}^4 \quad (28)$$

これより、 P は次のように表される。

$$\begin{aligned}
 P &= - (2a_2 f_{E_2} + 3a_3 f_{E_2}^2 + 4a_4 f_{E_2}^3) \left(\frac{\partial f_{E_2}}{\partial V} \right)_T \\
 &= -2a_2 f_{E_2} (1 + \xi_1 f_{E_2} + \xi_2 f_{E_2}^2) \left(\frac{\partial f_{E_2}}{\partial V} \right)_T \quad (29)
 \end{aligned}$$

ここに、 $\xi_2 = 2a_4/a_2$ である。付録Cで証明しているように、定数 ξ_2 は、等温体積弾性率 K_{T_0} とその1次圧力微分 K_{T_0}' と2次圧力微分 K_{T_0}'' を用いて

$$\xi_2 = \frac{9K_{T_0}'' - 63K_{T_0}' + 9K_{T_0}K_{T_0}'' + 143}{6} \quad (30)$$

と表すことが出来る。低次の状態方程式と同様の計算により、以下の4次のバーチ・マーナハン状態方程式が得られる。

$$P = \frac{3}{2} K_{T_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right]$$

$$\begin{aligned}
 &\times \left[1 + \frac{3}{4} (K_{T_0}' - 4) \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right] \\
 &\quad + \frac{1}{24} (9K_{T_0}'' - 63K_{T_0}' + 9K_{T_0}K_{T_0}'' + 143) \\
 &\quad \times \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\}^2 \quad (31)
 \end{aligned}$$

この4次の状態方程式(31)は、以下の場合に3次の状態方程式(26)と等しくなる。

$$K_{T_0}'' = -\frac{1}{9K_{T_0}} (9K_{T_0}'' - 63K_{T_0}' + 143) \quad (32)$$

言い替えれば、 $K_{T_0}'' = 0$ と近似して K_{T_0}'' を無視しようとしても、4次の状態方程式は3次とは等しくならない。

4. 異なる定義の有限歪みに基づく状態方程式

バーチ・マーナハン状態方程式を導出すると、二つの疑問が浮んでくる。一つ目は、なぜ、圧縮前ではなく圧縮後を基準状態としたのか、である。圧縮前を基準状態とする形式をラグランジュ形式と呼ぶが、なぜ、オイラー形式はラグランジュ形式より本質的と考えられたのか。二つ目は、なぜ、長さの2乗を展開して有限歪みを定義したのかである。なぜ、1乗や3乗ではいけないのか。Murnaghan [1]では、3次元空間で議論しているのだから、ピタゴラスの定理から長さの2乗を考えるのが幾何学的には自然であるが、物理学的理由は全く見出せない。これらの疑問を検討するために、ここでは次の三つの枠組みで状態方程式を導出してみる。

1. ラグランジュ形式。長さの2乗で展開。ここでは2乗ラグランジュ状態方程式と呼ぶ。
 2. オイラー形式。長さの1乗で展開。ここでは1乗オイラー状態方程式と呼ぶ。
 3. オイラー形式。長さの3乗で展開。ここでは3乗オイラー状態方程式と呼ぶ。
- この定義では、バーチ・マーナハン状態方程式は2乗オイラー状態方程式である。

4.1 2乗ラグランジュ状態方程式

3.1と同様に、長さ L_0 の物体を一樣に圧縮し、物体の長さを ΔL だけ減少させ、 L にする。ラグランジュ形式では圧縮前の状態を基準とするので、この長さの減少は以下の式で表される。

$$L = L_0 + \Delta L \quad (33)$$

長さの2乗の変化は、

$$L^2 - L_0^2 = 2L_0\Delta L + \Delta L^2 \quad (34)$$

である。長さの変化 ΔL を圧縮前の長さ L_0 で表すと、

$$\Delta L = c_L L_0 \quad (35)$$

である。 c_L は比例定数である。 $L \cong L_0$ でなければ、つまり長さの減少が有限である場合、 $c_L \neq c_E$ である。

式(35)を用いると式(34)は、

$$L^2 - L_0^2 = (2c_L + c_L^2)L_0^2 \quad (36)$$

となる。ここでラグランジュの有限歪み f_{L2} を以下の様に定義する。

$$f_{L2} \equiv -\frac{1}{2}c_L^2 - c_L \quad (37)$$

負号を付けたのは、オイラー形式と符号を合わせるためである。2乗で展開したので、本稿では特に2乗ラグランジュ有限歪みと呼ぶ。オイラー形式と同様に f_{L2} を体積比を用いて表すと、

$$f_{L2} = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (38)$$

となる。ラグランジュ形式では、圧縮前の状態を基準とするので、体積比がオイラー形式とは逆となっている。

上記の f_{L2} を基に、2次2乗ラグランジュ状態方程式を導出する。2次2乗オイラー状態方程式の場合と同様に、 F を f_{L2} により2次の項まで展開する。

$$F \cong a_2 f_{L2}^2 \quad (39)$$

ラグランジュ形式での圧力の表現はオイラー形式と同様である。

$$P = -2a_2 f_{L2} \left(\frac{\partial f_{L2}}{\partial V} \right)_T \quad (40)$$

2乗ラグランジュ有限歪みの体積微分は、

$$\left(\frac{\partial f_{L2}}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{3V_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \quad (41)$$

である。ラグランジュ形式での定数 a_2 は、オイラー形式の式(21)と同様である。以上により、2次の2乗ラグランジュ状態方程式は以下ようになる。

$$P = \frac{3}{2} K_{T0} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (42)$$

3次の2乗ラグランジュ状態方程式を得るには、 F を f_{L2} により3次の項まで展開する。

$$F \cong a_2 f_{L2}^2 + a_3 f_{L2}^3 \quad (43)$$

式(43)を体積で微分すると、圧力が得られる。

$$P = -2a_2 f_{L2} (1 + \xi_1 f_{L2}) \left(\frac{\partial f_{L2}}{\partial V} \right)_T \quad (44)$$

付録Aで証明しているように、 f_{L2} に対する ξ_1 の式は、 f_{E2} と異なっており、以下の様になる。

$$\xi_1 = \frac{3}{2} K_{T0}' \quad (45)$$

式(21)・(38)・(44)・(45)から、3次2乗ラグランジュ状態方程式が得られる。

$$P = \frac{3}{2} K_{T0} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \times \left[1 + \frac{3}{4} K_{T0}' \left\{ 1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} \right\} \right] \quad (46)$$

3次の状態方程式(46)は、

$$K_{T0}' = 0 \quad (47)$$

の時、2次の状態方程式(式(42))と等しくなる。オイラー形式と異なり、 K_{T0}' を $K_{T0}' = 0$ として無視することは、式(39)の様に F の展開を2次で打ち切ることと等しい。

4.2 1乗オイラー状態方程式

式(6)と(8)から、オイラー形式での長さの1乗の変化は以下の様に表される。

$$L - L_0 = \Delta L = c_E L \quad (48)$$

これより、1乗オイラー有限歪み f_{E1} を以下の様に定義する。

$$f_{E1} \equiv -c_E \quad (49)$$

2乗の場合と同様に、 V_0/V の関数として f_{E1} を表現すると

$$f_{E1} = \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (50)$$

であり、 f_{E1} の V による微分は、

$$\left(\frac{\partial f_{E1}}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{3V_0} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{4}{3}} \quad (51)$$

となる。 f_{E1} の定数 a_2 は、 f_{E2} と f_{L2} の場合と同じであるので、2次1乗オイラー状態方程式は

$$P = K_{T0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{4}{3}} \right] \quad (52)$$

となる。 f_{E1} の定数 ξ_1 は、

$$\xi_1 = \frac{3}{2} (K_{T0}' - 3) \quad (53)$$

であるため、3次1乗オイラー状態方程式は

$$P = 3K_{T0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{4}{3}} \right] \times \left[1 + \frac{3}{2} (K_{T0}' - 3) \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right\} \right] \quad (54)$$

となる。

4.3 3乗オイラー状態方程式

式(6)と(8)から、オイラー形式での長さの3乗の変化は以下の様に表される。

$$L^3 - L_0^3 = (3c_E - 3c_E^2 + c_E^3)L^3 \quad (55)$$

そこで3乗オイラー有限歪み f_{E3} を

$$f_{E3} \equiv -c_E + c_E^2 - \frac{1}{3} c_E^3 \quad (56)$$

と定義する。2乗の場合と同様に体積変化 V_0/V を用いると、 f_{E3} は

$$f_{E3} = \frac{1}{3} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right) - 1 \right] \quad (57)$$

と表され、 f_{E3} の体積微分は以下の様になる。

$$\left(\frac{\partial f_{E3}}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{3V_0} \left(\frac{V_0}{V} \right)^2 \quad (58)$$

他の f と同様の方法で、2次3乗オイラー状態方程式は

$$P = K_{T0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^3 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^2 \right] \quad (59)$$

と得られる。定数 ξ_1 は次の式で与えられ、

$$\xi_1 = \frac{3}{2} (K_{T0}' - 5) \quad (60)$$

従って、3次3乗オイラー状態方程式は以下の式となる。

$$P = K_{T0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^3 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^2 \right] \times \left[1 + \frac{1}{2} (K_{T0}' - 5) \left\{ \frac{V_0}{V} - 1 \right\} \right] \quad (61)$$

5. 議論

5.1 異なる次数のバーチ・マーナハン状態方程式の比較

Fig. 2 では、よく使われる圧力標準物質である B1 構造の NaCl, Au, MgO について、2次・3次・4次のバーチ・マーナハン状態方程式に基づいて、圧力 P を圧縮 V/V_0 に対してプロットしている。また、これらの物質の K_{T0} , K_{T0}' , K_{T0}'' の値を Table 1 に示している。これらのパラメータは、最新の超音波測定によって得られた値を採用している [6,7,8]。

NaCl と Au の場合、圧縮が大きいと、2次・3次・4次のバーチ・マーナハン状態方程式はお互いにかなり異なる圧力を与える。これは K_{T0}' の値が 4 より遥かに大きいためである。例えば $V/V_0 = 0.75$ では、NaCl の場合、2次と3次の状態方程式は 12.1 GPa と 14.3 GPa を与え、Au の場合は 85 GPa と 112 GPa を与える。すなわち 3 次の状態方程式は 2 次の状態方程式よりそれぞれ 18% と 32% 大きな圧力を与える。Birch [9] は、彼の状態方程式の正しさの根拠を、多くの物質では 2 次と 3 次の状態方程式が等しくなる、つまり $K_{T0}' \cong 4$ であることに置いた。しかし、Bass [10] の表 11 が示しているように、今日の実験データを見ると多くの物質では K_{T0} は 4 よりかなり大きい。従って、Birch [9] の議論をそのまま受け入れることはできない。

Fig. 2a は、NaCl の場合 4 次の状態方程式は 3 次の状態方程式より少し低い圧力を与えることも示している。 $V/V_0 = 0.75$ では、4 次の状態方程式が示す圧力値は 13.7 GPa であるが、この圧力は 3 次の

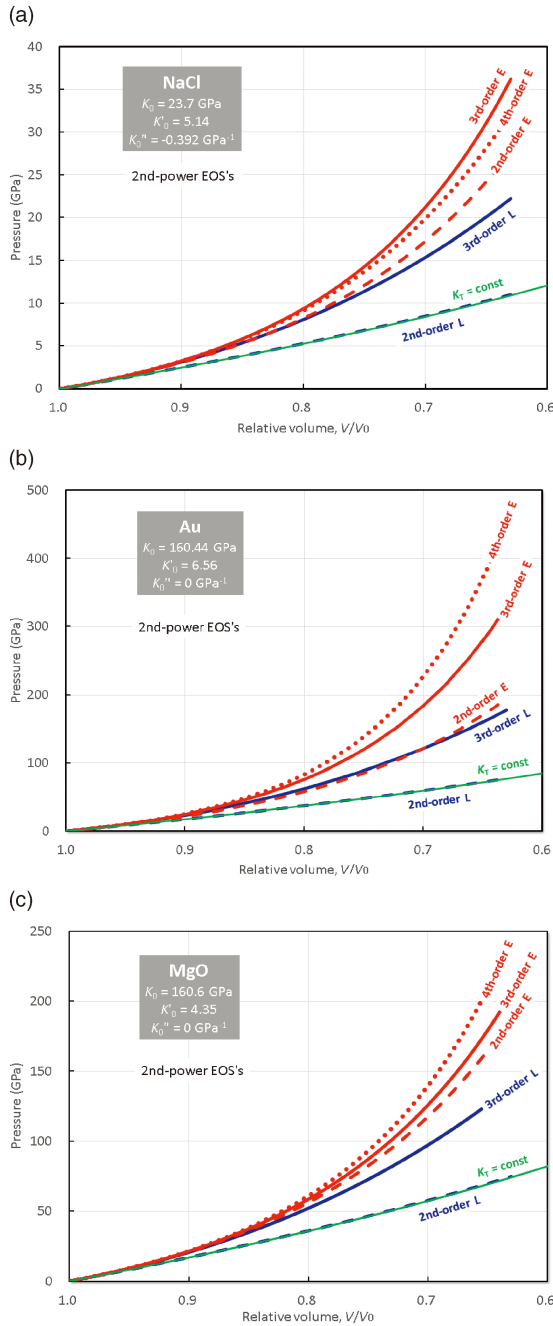


Fig. 2. (Color online) Pressures given by the second-, third- and fourth-order Birch-Murnaghan equations of state. (a) NaCl (B1) data are from Matsui *et al.* [6]; (b) Au data are from Song and Yoneda [7]; (c) MgO data are from Kono *et al.* [8]. Red and blue colors denote the Eulerian and Lagrangian schemes, respectively. The dashed, solid, and dotted curves are of the second-, third- and fourth-order EOSs, respectively. The green solid curve denotes the pressure-volume relation obtained by integration of the definition of the bulk modulus (Eq. (5)).

Table 1. Bulk moduli and their pressure derivatives of frequently used pressure standard materials.

Material	K_{T0} (GPa)	K_{T0}'	K_{T0}'' (GPa ⁻¹)	Reference
NaCl	23.7	5.14	-0.392	[6]
Au	160.44	6.56	0*	[7]
MgO	160.9	4.35	0*	[8]

*: No experimental datum is available. The value of 0 is arbitrarily assumed.

状態方程式より4%低い。これは、NaClの K_{T0} と K_{T0}' の場合、3次と4次の状態方程式は、式(32)により $K_{T0}'' = -0.392$ のとき等しい圧力を与えるが、測定値は $K_{T0}'' = -0.267$ GPa⁻¹であるからである。Fig. 2bと2cは、等温体積弾性率の2次圧力微分を $K_{T0}'' = 0$ とおいた場合のAuとMgOの4次のバーチ・マーナハン状態方程式は3次の状態方程式によって得られる圧力よりかなり大きな圧力を与えることも示している。 $V/V_0 = 0.75$ では、Auの場合、3次の状態方程式は圧力120 GPaを与え、4次の状態方程式は138 GPaを与える。MgOの場合、3次の状態方程式は圧力87 GPaを与え、4次の状態方程式は93 GPaを与える。このように、 F を f_{E2} で表現するときに3次の項で打ち切ることと、 $K_{T0}'' = 0$ において体積弾性率の高次微分を無視することは等価ではない。

5.2 オイラー形式とラグランジュ形式の比較

オイラー形式とラグランジュ形式の形式上の違いは、体積比の分母と分子が逆となっていることである(式(14)と(38))。オイラー形式では圧縮後が基準状態であるので、圧縮後の体積が分母に来ているが、ラグランジュ形式では圧縮前が基準状態であるので、圧縮前の体積が分母に来ている。Fig. 3に示しているように、ラグランジュの有限歪みは、 V/V_0 に対して $V/V_0 = 0.2$ まではほぼ線形に増加し、更なる圧縮($V/V_0 \rightarrow 0$)では有限の値(0.5)に近づいていく。その結果、ヘルムホルツの自由エネルギーとその体積微分、すなわち圧力は、圧縮に対して急激には上昇しない。但し、 $V/V_0 \rightarrow 0$ に対して圧力は無限大に発散する。これは、有限歪みの体積微分が V/V_0 の $-1/3$ 乗に比例するからである。

対照的に、オイラーの有限歪みは圧縮 V/V_0 に対して急激に上昇し、 $V/V_0 \rightarrow 0$ では無限大に発散する(Fig. 3)。その結果、ヘルムホルツの自由エネル

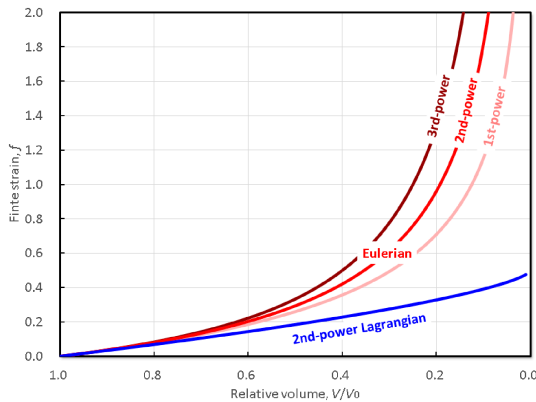


Fig. 3. (Color online) Finite strains derived by expansion of the powered length as a function of relative volume V/V_0 in the Eulerian and Lagrangian schemes. The light red, red, and dark red curves denote the finite strains by expansion of the linear, squared, and cubed lengths in the Eulerian scheme, respectively, and the blue curve denotes those of the squared lengths in the Lagrangian scheme.

ギーも、その体積微分も、 $V/V_0 \rightarrow 0$ に対して急激に上昇する。この急激な増加は、多くの凝集体の性質と良く合っている。Fig. 3 はまた、低圧縮ではオイラー形式とラグランジュ形式の有限歪みの上昇率はほとんど同じであることを示している。すなわち、無限小歪みでは両者は等しい。

Fig. 2a から Fig. 2c には、2 次と 3 次の 2 乗ラグランジュ状態方程式で得られる圧力も示している。また、等温体積弾性率の定義式を積分して得られる、式(5)による圧力も示している。既に議論したように、ラグランジュ形式の有限歪みは、オイラー形式の有限歪みより遥かに緩やかに上昇する。状態方程式が与える圧力値も同様である。また、2 次 2 乗ラグランジュ状態方程式は、等温体積弾性率一定の積分で得られる状態方程式(5)とほぼ同じ圧力を与える。このことは、2 次 2 乗ラグランジュ状態方程式には、圧縮による体積弾性率の増加が入っていないことを示す。また、3 次 2 乗ラグランジュ状態方程式において、 $K_{T0}'=0$ とおくと 2 次 2 乗ラグランジュ状態方程式に等しくなることと合致する。対照的に、2 次 2 乗オイラー状態方程式は、式(5)の状態方程式より遥かに高い圧力を与える。このことは、3 次 2 乗オイラー状態方程式は、 $K_{T0}'=4$ とおくと 2 次 2 乗オイラー状態方程式になることと合致する。これは、オイラー状態方程式では 2 次においても等温体積弾性率が圧縮と共に増加する効果が織り込ま

れていることを表している。

ラグランジュ状態方程式とオイラー状態方程式が与える圧力は、 F の級数展開の次数を上げると近づいて行く。しかし、次数を上げて両状態方程式の圧力値の差は劇的には小さくならない。このことは、より少ない級数展開の次数でヘルムホルツの自由エネルギーを表現できるか否かが、扱いやすい有限歪の選択の判断に使えることを示している。

5.3 異なる冪乗展開で得られる状態方程式の比較

Fig. 3 には、長さの 1 乗・3 乗展開で定義したオイラー有限歪み ($f_{E1} \cdot f_{E3}$) も V/V_0 の関数として示している。Fig. 4a から Fig. 4c には、式(54)・(26)・(61)で与えられる、3 次 1 乗・3 次 2 乗・3 次 3 乗オイラー状態方程式が与える圧力を V/V_0 の関数として示している。前述の様に、2 乗オイラー状態方程式がバーチ・マーナハン状態方程式である。高い冪数ほど有限歪みは急激に上昇し、それを反映して、高い冪数の状態方程式ほど高い圧力値を与える傾向にあるが、その差は小さい。

上に述べたように、Birch [9] は、多くの物質で $K_{T0}' \cong 4$ であるという当時の実験結果に基づき、この場合バーチ・マーナハン状態方程式は 3 次の方程式が 2 次と一致することにより、バーチ・マーナハン状態方程式を正当化した。しかし、 $K_{T0}'=4$ は MgO では良い近似であるが、NaCl と Au では、 $K_{T0}'=5.14 \cong 5$ と $K_{T0}'=6.56 \cong 6$ であるのでこの正当化は成り立たない。Birch [9] の論法に立つならば、3 次 3 乗オイラー状態方程式は $K_{T0}'=5$ で 2 次 3 乗オイラー状態方程式と等しくなるので、NaCl では 3 乗オイラー状態方程式の方がバーチ・マーナハン状態方程式より適切ということになる。さらに、本稿では導出していないが、4 乗オイラー状態方程式では $K_{T0}'=6$ で 3 次と 2 次が等しくなるので、Au には 4 乗オイラー状態方程式が適切ということになる。次の節では、このような議論に本当に意味があるのか否かを、実験データを用いて議論する。

5.4 圧力スケールに依らない熱弾性データを用いた状態方程式の吟味

この節では、3 次 2 乗ラグランジュ・3 次 1 乗オイラー・3 次 2 乗オイラー (バーチ・マーナハン)・3 次 3 乗オイラーの各状態方程式の有効性を、MgO を作業物質として Tange ら [11] の方法に基づき議

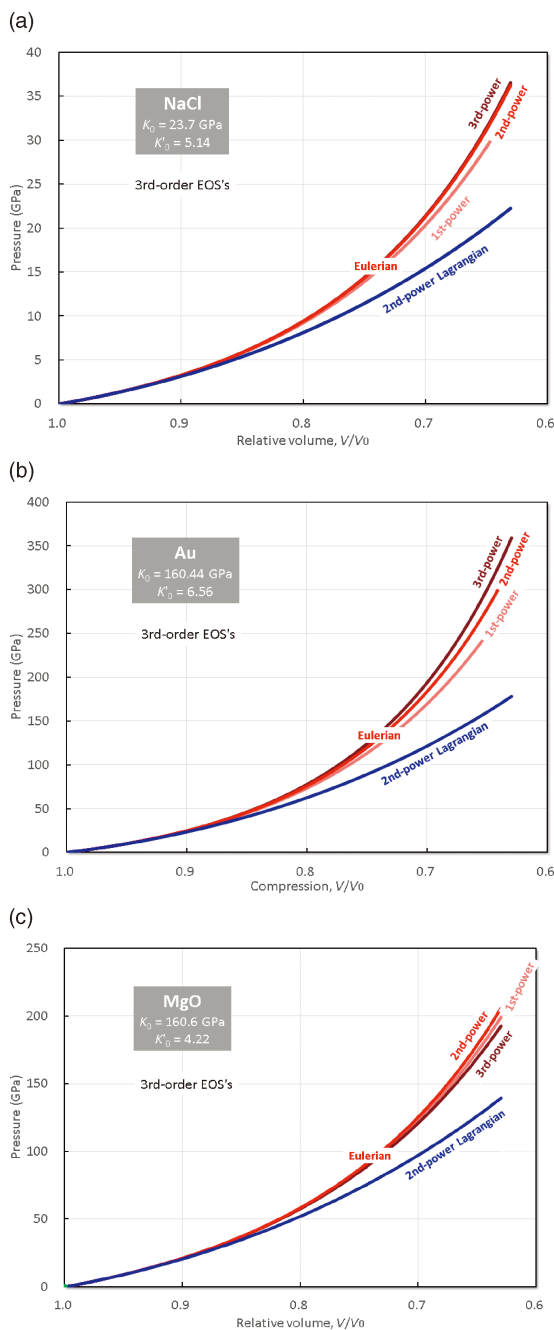


Fig. 4. (Color online) Pressures given by the second- (light red), third- (red) and fourth- (dark red) power Eulerian and the second-power Lagrangian (blue) third-order equations of state. (a) NaCl; (b) Au; (c) MgO.

論する。Tangeら[11]が採用した方法で最も重要な点は、圧力計の定式化に起因する問題を受け継ぐことを避けるために、圧力計を用いずに得られた実験

Table 2. Parameters obtained by fitting pressure-scale-free data to various EOSs.

Parameter	2nd-Power Eulerian EOS (Birch-Murnaghan)	2nd-Power Lagrangian EOS	1st-Power Eulerian EOS	3rd-Power Eulerian EOS
V_0 (Å ³)	74.698 (fixed)	74.698 (fixed)	74.698 (fixed)	74.698 (fixed)
K_{T0} (GPa)	160.64	160.55	160.64	160.63
K_{T0}'	4.221	4.909	4.293	4.347
θ_0 (K)	761	761 (fixed)	761 (fixed)	761 (fixed)
γ_0	1.431	1.496	1.436	1.440
a	0.29	0 (fixed)	0.20	0.14
b	3.5		4.4	5.5

V_0 : lattice volume at 300 K and 0 GPa; K_{T0} : isothermal bulk modulus; K_{T0}' : pressure derivative of the bulk modulus; θ_0 : Debye temperature; γ_0 : Grüneisen parameter; a , b : parameters to express volume dependence of the Grüneisen parameter given in Equation (62).

データのみを使用したことである。圧力計に依らないデータは、具体的には、常圧高温での熱膨張、常圧高温での断熱体積弾性率、体積の関数とした常温での断熱体積弾性率、衝撃圧縮のデータで、これらは、Tangeら[11]のTable 2に示されている。熱圧力はミィ・グリュナイゼン・デバイの熱状態方程式を用いて算出したが、その際グリュナイゼンパラメータの体積依存性には、 a と b の2つの定数を用いた次の式を使用した。

$$\gamma(V) = \gamma_0 \left\{ 1 + a \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^b - 1 \right] \right\} \quad (62)$$

常温常圧下でのデバイ温度と体積は 761 K と 4.698 Å³ に固定し、常温常圧での等温体積弾性率とその圧力微分、常温常圧でのグリュナイゼンパラメータ、式(62)の定数 a と b を回帰変数として決定した。

回帰によって得られた各パラメーターの値をTable 2に、またそれらの値を用いて再現したユゴニオをFig. 5に示す。オイラー状態方程式を基に再現したユゴニオは全てMarsh[12]とDuffy and Ahrens[13]のデータセットと良い一致を示す。それに対し、ラグランジュ状態方程式を基に再現したユゴニオは、 $b > 0$ と仮定する限り、実験値とは一致しない。 $b < 0$ を許容すると、グリュナイゼンパラメータが圧縮と共に増大することになり、これは一般的な理解に反する。このような食い違いが生じ

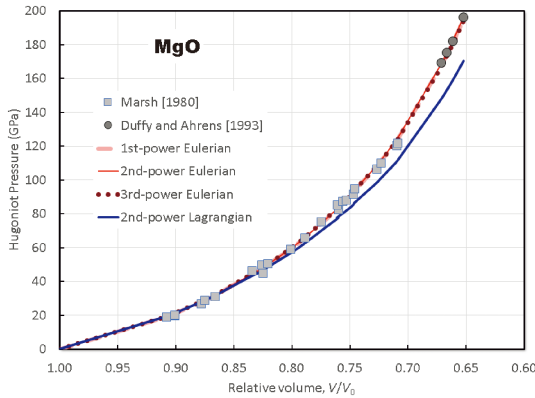


Fig. 5. (Color online) Hugoniot curves of MgO reproduced by the various EOSs using pressure scale-free data following Tange *et al.* [11]. The dashed light-red, thin-solid red, dotted dark-red, and solid blue curves are obtained from the first-, second- and fourth- Eulerian and second-power Lagrangian EOSs, respectively. The light-gray square and dark-gray circle are experimental data obtained by Marsh [12] and Duffy and Ahrens [13], respectively.

る理由は、ラグランジュ状態方程式の与える圧力が同じ体積弾性率であっても低いため、それを補い衝撃圧縮データを再現するためには、高圧力で非常に大きな熱圧力が必要となるためである。

以上の議論から次のことが結論される。第一に、ラグランジュ形式と異なり、オイラー形式は高圧力での圧縮を表現するのに適した枠組みである。第二に、長さの2乗で展開して有限歪みを定義することに特別な意味はない。状態方程式として2乗オイラー状態方程式(26)ではなく、1乗オイラー状態方程式(54)や3乗オイラー状態方程式(61)を用いても特に不都合はない。Birch [9]の議論に従うのであれば、 K_{T0} が4より有意に大きな物質については3乗オイラー状態方程式(61)の方がより適切であることになるが、物理的な意味のある議論であるとは著者は思わない。

謝 辞

本稿を執筆するに際し、European Research Council (ERC) の European Union's Horizon 2020 research and innovation programme (申請書番号 787 527) と German Research Foundation (DFG) (課題番号 KA343/9-1) による補助を受けた。

参考文献

- [1] F.D. Murnaghan: *Am. J. Math.*, **59**, 235 (1937).
- [2] F. Birch: *J. Appl. Phys.*, **9**, 279 (1938).
- [3] F. Birch: *Phys. Rev.*, **71**, 809 (1947).
- [4] J.P. Poirier: *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 2000), p. 312.
- [5] T. Katsura, Y. Tange: *Minerals*, **9**, 745 (2019).
- [6] M. Matsui, Y. Higo, Y. Okamoto, T. Irifune, K. Funakoshi: *Am. Min.*, **97**, 1670 (2012).
- [7] M. Song, A. Yoneda, E. Ito: *Chin. Sci. Bull.*, **52**, 1600 (2007).
- [8] Y. Kono, T. Irifune, Y. Higo, T. Inoue, A. Barnhoorn: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **183**, 196 (2010).
- [9] F. Birch: *J. Geophys. Res.*, **57**, 227 (1952).
- [10] J.D. Bass: in *AGU Reference Shelf 2 Mineral Physics and Crystallography A Handbook of Physical Constants*, ed. T. Ahrens (American Geophysical Union, Washington DC, 1995, ISBN 0-87590-852-7), pp. 45-63.
- [11] Y. Tange, Y. Nishihara, T. Tsuchiya: *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **114**, B03208 (2009).
- [12] S.P. Marsh: *LASL Shock Hugoniot Data* (University California Press, Berkeley, 1980) pp. 312-313.
- [13] T.S. Duffy, T.J. Ahrens: *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1103 (1993).

[2020年3月29日受付, 2020年11月9日受理]
© 2020 日本高圧力学会

付録 A. 定数 a_2 の導出

まず等温体積弾性率 K_T の定義から出発する。式(3)ではなく通常形で書くと、

$$K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{A-1})$$

である。これより圧力零 $P=0$ での圧力 P の体積 V による微分は

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,P=0} = -\frac{K_{T0}}{V_0} \quad (\text{A-2})$$

である。次に、 P の V による微分を有限歪み f の体積微分により表す。この f は、本稿で導出した全ての有限歪に対して共通である。

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left\{ -2a_2 f \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T \right\} \right]_T$$

$$= -2a_2 \left[\left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T^2 + f \left(\frac{\partial^2 f}{\partial^2 V} \right)_T \right] \quad (\text{A-3})$$

$P=0$ では、零歪み、つまり $f=0$ である。これにより $P=0$ での圧力の体積微分を式 (A-3) から求めると以下の様になる。

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,P=0} = -2a_2 \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{T,P=0}^2 \quad (\text{A-4})$$

式 (20) · (41) · (51) · (58) より、零圧力での有限歪みの体積微分は全て等しく、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{T,P=0} = -\frac{1}{3V_0} \quad (\text{A-5})$$

である。

式 (A-2) と (A-4) を等しいと置き、式 (A-5) を代入すると、式 (21) が得られる。

付録 B. 定数 ξ_1 の導出

K_T の定義式 (A-1) を微分して、 P の V による二次微分を得る。

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = \frac{K_T}{V^2} (K_T' + 1) \quad (\text{B-1})$$

$P=0$ では、式 (B-1) は、

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T,P=0} = \frac{K_{T0}}{V_0^2} (K_{T0}' + 1) \quad (\text{B-2})$$

となる。次に、2 乗オイラー・2 乗ラグランジュ・1 乗オイラー・3 乗オイラーの各定義に基づいて、有限歪みの体積二次微分は

$$\left(\frac{\partial^2 f_{E2}}{\partial V^2} \right)_T = \frac{5}{9V_0^2} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{8}{3}} \quad (\text{B-3a})$$

$$\left(\frac{\partial^2 f_{L2}}{\partial V^2} \right)_T = \frac{1}{9V_0^2} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{4}{3}} \quad (\text{B-3b})$$

$$\left(\frac{\partial^2 f_{E1}}{\partial V^2} \right)_T = \frac{4}{9V_0^2} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} \quad (\text{B-3c})$$

$$\left(\frac{\partial^2 f_{E3}}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2}{3V_0^2} \left(\frac{V_0}{V} \right)^3 \quad (\text{B-3d})$$

となる。 $P=0$ 、すなわち $f=0$ では、

$$\left(\frac{\partial^2 f_{E2}}{\partial V^2} \right)_{T,P=0} = \frac{5}{9V_0^2} \quad (\text{B-4a})$$

$$\left(\frac{\partial^2 f_{L2}}{\partial V^2} \right)_{T,P=0} = \frac{1}{9V_0^2} \quad (\text{B-4b})$$

$$\left(\frac{\partial^2 f_{E1}}{\partial V^2} \right)_{T,P=0} = \frac{4}{9V_0^2} \quad (\text{B-4c})$$

$$\left(\frac{\partial^2 f_{E3}}{\partial V^2} \right)_{T,P=0} = \frac{2}{3V_0^2} \quad (\text{B-4d})$$

となる。

3 次までの有限歪みの多項式 (式 (23) · (44)) を V で微分し、 P の V による微分を f とその V による微分によって表す。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial V} \left\{ -2a_2 f (1 + \xi_1 f) \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T \right\} \right]_T \\ &= -2a_2 \left[(1 + 2\xi_1 f) \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T^2 \right. \\ &\quad \left. + (f + \xi_1 f^2) \left(\frac{\partial^2 f}{\partial V^2} \right)_T \right] \quad (\text{B-5}) \end{aligned}$$

式 (A-10) をさらにもう一度微分し、次の式を得る。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T &= -2a_2 \left[(3 + 6\xi_1 f) \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial^2 f}{\partial^2 V} \right)_T \right. \\ &\quad \left. + 2\xi_1 \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T^3 + (f + \xi_1 f^2) \left(\frac{\partial^3 f}{\partial V^3} \right)_T \right] \quad (\text{B-6}) \end{aligned}$$

$P=0$ 、すなわち $f=0$ では、式 (B-6) は以下の様になる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T,P=0} &= -2a_2 \left[3 \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{T,P=0} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial^2 V} \right)_{T,P=0} \right. \\ &\quad \left. + 2\xi_1 \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{T,P=0}^3 \right] \quad (\text{B-7}) \end{aligned}$$

式 (B-2) と (B-7) を等しいと置き、式 (A-5) と (B-3a~d) を代入すると、2 乗オイラー・2 乗ラグランジュ・1 乗オイラー・3 乗オイラーの各定義に対して、式 (25) · (45) · (53) · (60) が得られる。

付録 C. 定数 ξ_2 の導出

式 (B-1) を V で微分して、以下の式を得る。

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T = -\frac{K_T}{V^3} (K_T'^2 + 3K_T' + 2 + K_T K_T'') \quad (\text{C-1})$$

$P=0$ では式 (A-13) は

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T,P=0} = -\frac{K_{T0}}{V_0^3} (K_{T0}'^2 + 3K_{T0}' + K_{T0}K_{T0}'' + 2) \quad (\text{C-2})$$

となる。 f_{E2} の V による 3 次微分は、式(B-3a)を微分して以下の式で表される。

$$\left(\frac{\partial^3 f_{E2}}{\partial V^3}\right)_T = -\frac{40}{27V_0^3} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{11}{3}} \quad (\text{C-3})$$

この式は $P=0$ では、

$$\left(\frac{\partial^3 f_{E2}}{\partial V^3}\right)_{T,P=0} = -\frac{40}{27V_0^3} \quad (\text{C-4})$$

となる。式(29)から、 P の V による 3 次微分を f_{E2} で表すと、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T &= -2a_2 \left\{ 6\xi_2 \left(\frac{\partial f_{E2}}{\partial V}\right)_T^4 + 6(2\xi_1 + 6\xi_2 f_{E2}) \right. \\ &\quad \times \left(\frac{\partial f_{E2}}{\partial V}\right)_T^2 \left(\frac{\partial^2 f_{E2}}{\partial V^2}\right)_T \\ &\quad \left. + 3(1 + 2\xi_1 f_{E2} + 3\xi_2 f_{E2}^2) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\times \left(\frac{\partial^2 f_{E2}}{\partial V^2}\right)_T^2 + 4(1 + 2\xi_1 f_{E2} + 3\xi_2 f_{E2}^2) \\ &\times \left(\frac{\partial f_{E2}}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial^3 f_{E2}}{\partial V^3}\right)_T \\ &+ (f_E + \xi_1 f_{E2}^2 + \xi_2 f_{E2}^3) \left(\frac{\partial^4 f_{E2}}{\partial V^4}\right)_T \quad (\text{C-5}) \end{aligned}$$

となる。 $P=0$ 、すなわち $f=0$ では、式(A-17)は

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T,P=0} &= -2a_2 \left\{ 6\xi_2 \left(\frac{\partial f_{E2}}{\partial V}\right)_{T,P=0}^4 \right. \\ &\quad + 12\xi_1 \left(\frac{\partial f_{E2}}{\partial V}\right)_{T_0}^2 \left(\frac{\partial^2 f_{E2}}{\partial V^2}\right)_{T,P=0} \\ &\quad + 3 \left(\frac{\partial^2 f_{E2}}{\partial V^2}\right)_{T,P=0}^2 + 4 \left(\frac{\partial f_{E2}}{\partial V}\right)_{T,P=0} \\ &\quad \left. \times \left(\frac{\partial^3 f_{E2}}{\partial V^3}\right)_{T,P=0} \right\} \quad (\text{C-6}) \end{aligned}$$

となる。式(C-2)と(C-6)が等しいと置き、式(A-5)、(B-4a)、(C-4)を代入すると、式(30)が得られる。