

1. 原子配列の規則性

液体合金における原子配列の規則性を論ずるためには Bhatia-Thornton¹⁾ により導かれた濃度のゆらぎが便利である。今系の中のある点 \vec{r} における A-B 合金の A の濃度が平均組成 \bar{c}_A から $S_{CC}(\vec{r}) = c_A(\vec{r}) - \bar{c}_A$ だけずれたとする。 $S_{CC}(\vec{r})$ の Fourier 展開 $S_{CC}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{CC}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ とかくとき次式で定義される量を濃度-濃度ゆらぎという。

$$S_{CC}(\vec{k}) = N \langle c_{CC}(\vec{k}) \cdot c_{CC}(\vec{k}) \rangle \quad (1)$$

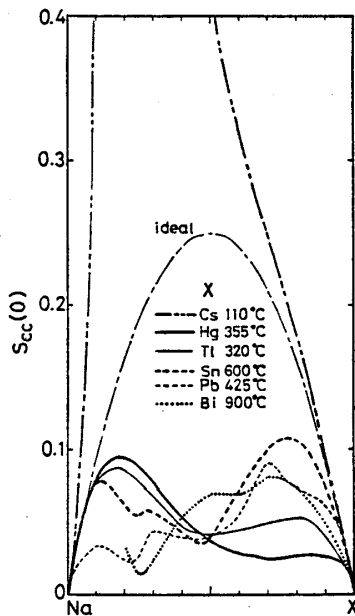
$k \rightarrow 0$ の長波長極限值を $S_{CC}(0)$ というが、系の自由エネルギー G と次のような関係にある。

$$S_{CC}(0) = N k_B T / \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right)_{P,T,N} = N k_B T / \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial c_A^2} \right)_{P,T,N} \quad (2)$$

ここで ΔG は混合のギブスの自由エネルギーである。

したがって ΔG を測定すれば $S_{CC}(0)$ がえられる。液体合金の ΔG を求めるには、金属 A | A イオンを含む電解質 | 合金 A-B のような電池を作つてその起電力を測定するか、あるいは合金系のいろいろな温度における蒸気圧を測定すればよい。

このようにしてえられた液体 Na-合金 (Na-Cs ²⁾, Na-Hg ³⁾, Na-Tl ⁴⁾, Na-Sn ⁵⁾, Na-Pb ⁶⁾ および Na-Bi ⁷⁾ 合金の $S_{CC}(0)$ を第1図に示す。



第1図 濃度のゆらぎ

Na-Cs 系を除いてそれぞれある組成 (Hg_2Na , NaTl , Na_3Sn , Na_2Sn , NaPb , Na_2Pb , Na_3Bi) で極小値を示し、その組成で強い short range order が存在することと意味している。特に液体 Na-Sn , Na-Pb 合金では SRO が一ヶ所だけない点が興味深い。

SRO が結合に関与する電子 (主として価電子) の状態の変化による場合を特に Chemical Short Range Order という。

CSRO が液体内で形成される場合には当然温度の上昇と共にその CSRO が部分的に分解してランダムな原子配列になる筈である。その際、ある分解熱を吸収するのでこれが比熱の増加分となつて測定される。実際、液体 Na-Sn , Na-Pb 合金の場合には $S_{CC}(0)$ が極小値をとる組成で比熱の増加分 ΔC_p が観測される。第2図に液体 Na-Sn 合金の場合を示す。この図からわかるように 600°C の増し分は

400°C での増し分より大きく、温度の上昇と共に分解する割合が増加していることを示している。

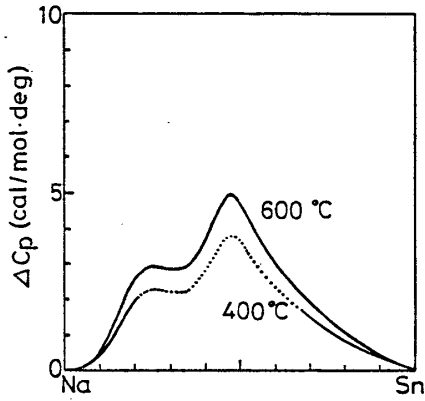
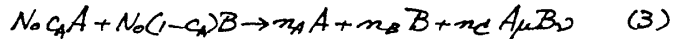


図2 比熱の増加分

測定された ΔG を用いて CSRO の割合を求めるときにはこれより次のような方法がとられた。⁴⁾

一般に液体 A-B 合金が数原子間距離の程度で $A_\mu B_\nu$ なる組成の CSRO を形成するとしよう。このとき、この系の化学表示は



ここで $n_A = N_0 (c_A - \mu c)$, $n_B = N_0 (1 - c_A - \nu c)$, $n_C = N_0 c$ であり、 n_C は CSRO の形成される割合を表わす。

(3) 式を表わすギブスの自由エネルギーの最も簡単な理論は擬三元系正則溶液の理論であり、これによれば

$$\Delta G = -n_C \Delta g + RT \sum_{A,B,C} \frac{n_i}{N} \ln \frac{n_i}{N} + \frac{1}{2} \sum_{A,B,C} \frac{n_i n_j}{N} w_{ij} \quad (4)$$

で与えられる。ここで $\Delta g \equiv \mu G_A^{(0)} + \nu G_B^{(0)} - G_{A_\mu B_\nu}^{(0)}$ である。 $G_i^{(0)}$ は物質 i の純粋状態のギブスの自由エネルギーである。また w_{ij} は i-j 間の有効イオン間相互作用による項である。もし、 $\Delta g \approx \text{constant for } T$ と仮定すると、 $\Delta g = \Delta h$ となり、温度上昇による比熱の上昇は Schottky 比熱程度の大きさとなり、実験値を説明できない。また、分解したモノマー A, B と CSRO の割合が温度の上昇と共に飽和値に近づく。しかし、温度上昇から予想されることは CSRO の全部分の分解であり、この点 $\Delta g \approx \text{constant for } T$ の仮定は正しくない。むしろ正しい描像は CSRO が漸次分解してモノマーの混合体に転移 (= 次型相転移) とみるべきと考えられる。

2. 短範囲規則性をもつ液体合金の原子構造

液体合金における原子配列が CSRO を形成するかどうかをみる直接の方法は液体の構造を調べることである。

A-B 合金系の場合、A 原子のまわりの A もしくは B 原子の分布の確率は一部分分布関数 $g_{AA}(r)$, $g_{AB}(r)$ で与えられる。同様に $g_{BB}(r)$ も必要である。これらは部分構造因子のフーリエ変換 $a_{ij}(q)$ により与えられる。二元系で与えられる三つの $a_{ij}(q)$ としくは $g_{ij}(r)$ がそれぞれ異なる場合には、規則性があると考えられる。また、部分構造因子の導出が困難であっても、測定された合金の構造因子が母金属のそれと著しく異なる場合もある種の規則性があると考えられる。

液体 Hg_2Na 合金の構造因子は液体 Hg のそれと極めて近い。⁵⁾ この系はそれにも拘らず $S_{CSO}(0)$ が Hg_2Na の組成で極小値をもつ規則性がある。したがって、両者が矛盾なく説明されるためには Na が Hg に入るとき Hg 原子の占める位置と置換型に入ると同時にこの分布に規則性があることを示している。

一方、規則性が A-B 原子間の電荷移動による強いイオン性により誘起される液体 $CsAu$, $NaSn$ 合金の場合には測定された構造因子は $a(q)$ の $q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に小さいピークが現れる。このピークは正負電荷の規則正しい配列 — charge-charge correlation

functionの結果によるものであることが知られている。

液体 Li-Pb 合金は価電子が Li 側から Pb 側に移動したイオン性液体だとする理論もあるが、しかし上記のようなピークは存在しない。この系の規則性はむしろ方向性の強い電子分布の形成によるものと理解している。事実、正四面体の頂点に Li を置き、その中心に Pb を配位した擬分子 Li_4Pb の部分と Li の分解したモノマー(Li , Pb)との混合物として計算した構造因子は実験値をよく説明している。液体 Na-Pb 合金の熱力学的性質は Li-Pb 系のそれとよく似ているので、 Na-Pb のCSROは Li-Pb のそれに類似していると考えられる。

3. 短範囲規則性をもつ液体合金の電子物性

前述のように熱力学的性質や構造の知見から液体合金においても固体における金属間化合物のような存在を考えたことが必要となる場合がある。このような場合を化学物形成とかChemical Short Range Order (CSRO)をもつ系という。

このようなCSROをもつ液体合金の電子状態をしらべるために電気抵抗や磁化率の測定が有効である。

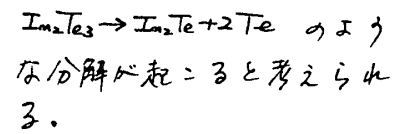
液体 Hg-Na 合金は Hg_2Na の組成で大きな規則性をもつにも拘らずこの系の磁化率の組成依存性はほぼ直線的変化を示し、電子的な特別の変化は見当たらない。したがってこの規則性は電子状態にあまり変化のない例えば固体合金におけるOrder-Disorder型の規則性を考えればよい。実際、この系の電気抵抗の組成依存性をみると Hg_2Na の点で極小値をもち、ordered stateにあると考えられる。

液体 Na-Tl 合金もSec(0)が NaTl の組成で極小値をもつ系であるが磁化率の値は直線的であり、 Hg-Na 系と同じようにOrder-Disorder型の規則性があると考えられる。

一方、液体合金の中の異種原子間で電荷移動を生ずるかあるいは結合に関与する価電子の分布に方向性が生じて原子配列に規則性が誘起される場合の電子物性を考えてみよう。このとき、NFE合金の場合とは異なり一般に伝導電子が局在したり、状態密度が減少したりして伝導に有効な体積が小さくなり電気抵抗が増大する。またこれに対応して磁化率も反磁性側に大きくずれる。したがって電気抵抗の組成依存性は、CSROを形成する所で極大値をもつし、磁化率のそれは直線性から反磁性側におかれ極小値をもつ。さらに温度が上昇するとCSROが分解していくため電気抵抗や磁化率の値が大きく変化する。

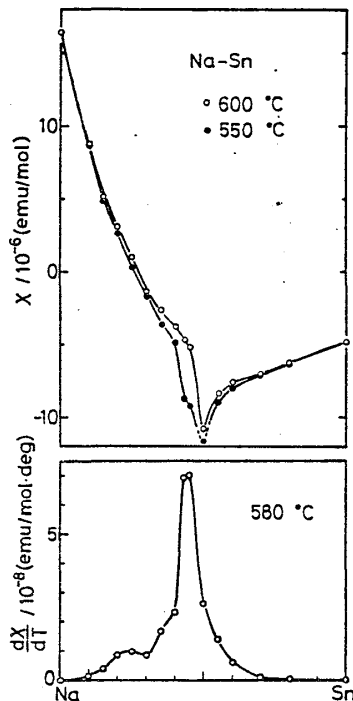
液体 Na-Sn 合金ではSec(0)の極小値は50at% Naと75at% Na 近くにあるが、その組成での磁化率の値は直線的組成依存性から大きく反磁性側にずれる。これを第3図に示す。この図は興味深い内容をもっている。即ち、 $d\chi/dT$ のピークは Na_3Sn_3 の組成の所にある。しかし、 χ が直線性からもっともずれる組成は NaSn の組成のところにある。このことは次のように考えられる。まず、比較的低い温度の合金系では Na_3Sn_3 の組成をもつCSROが形成されるが、温度の上昇と共に $\text{Na}_3\text{Sn}_3 \rightarrow 3\text{NaSn} + \text{Na}$ のように分解され、 NaSn が安定なCSROとして残る。温度を更に上げれば $\text{NaSn} \rightarrow \text{Na} + \text{Sn}$ のようにモノマーに分解される。このように分解が二段階であることは Na-Sn だけに限ったことではな

12)
 い。実際液体 In-Te 系の場合も低い温度では第4図に示すように In_2Te_3 の CSRO が存在するが高温で安定に存在する CSRO は In_2Te の組成である。したがって、この系では

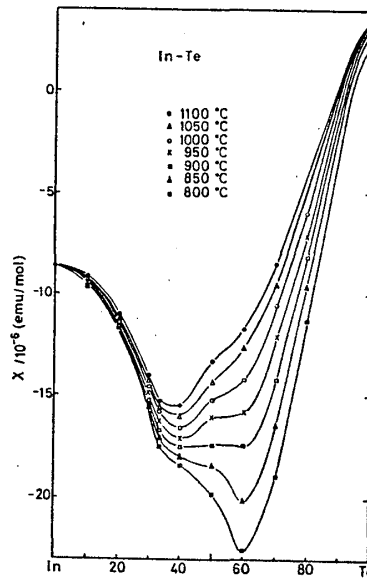


当然この分解では吸熱を必要とするので ΔC_p が大きくなる。これを第5図に示す。分解が最も促進される温度が $750^\circ C$ 位であることがわかる。図の中の数値に関する議論については別の論文と参照されたい。

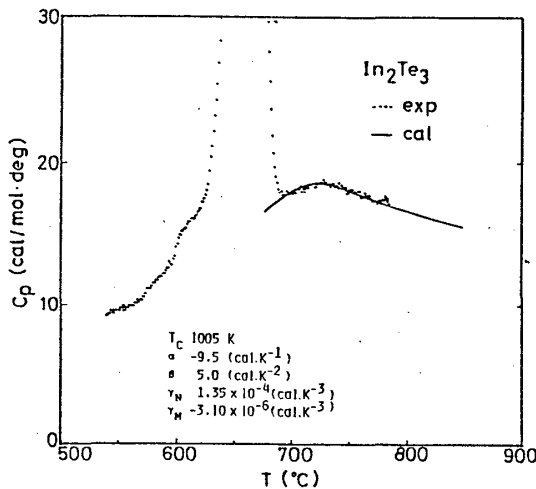
とにかく Na-Sn 合金では Na_3Sn の CSRO が安定に形成される。またその反磁性値が大きくなることを説明するためには次のように考えることが必要である。



第4図 磁化率の温度依存性



第5図 液体 In-Te 系の等温磁化率



第6図 比熱の温度依存性

まず電気陰性度の大きさから考えて、Na 側から Sn 側に電子が移動したと考えてよいであろう。しかし、Na から 1ヶの電子が Sn 側に移動して局在した場合、電子配置の観点から考えると Sn^{II} イオンは常磁性を示さねばならない。この矛盾を解決するためには次のようなことが考えられる。すなわち第二隣接間に位置する原子同士の間に Na から移動した電子 2ヶを共有する軌道を作れば反磁性的になる。この共鳴現象は隣接する Sn 原子間で次々と起こりうる。このような状態では原子のまわりの電子分布に大きなゆらぎを伴うものと思われる。このことはあとでもう一度議論する。

いづれにしても、 $NaCl$ のようなイオン性液体の場合と異なり、数個の原子で数個の電子を共有することが特徴である。このように考えると、イオン性の結合の割には液体は小さい電気抵抗の値を示す ($\rho_{max} \approx 850 \mu\Omega \text{cm}$)。

液体 Na-Pb 合金の磁化率は直線的依存性から全体的に反磁性側にくぼんでいるだけで、 $S_{cc}(0)$ が極小値をとる 50at%Na で極小値をとることはないが、磁化率の温度依存性及び

電気抵抗率の組成依存性は Na_xPb 組成近傍で極大値を示す。従ってこの組成での CSRO が考えられる。この組成での磁化率の測定値が $7 \times 10^{-6} \text{ CGSemu/atom}$ 程度であり、この値からはイオン性の結合は考えられず、むしろ Na と Pb の原子間に電子を共有していると考えるのが妥当である。

4. CSRO と電荷中性の条件

前に述べたように Bhatia-Thornton⁽¹⁾ の理論によると二元合金における等温圧縮率 χ_T 、モル体積の変化率 δ 、及び $S_{cc}(0)$ とから Faber-Ziman⁽¹⁴⁾ 型の部分構造因子の長波長極限值 $a_{ij}(0)$ が求まる。

A-B合金では、

$$a_{AA}(0) - a_{BB}(0) - \left(\frac{1}{c_B} - \frac{1}{c_A}\right) = \frac{S_{cc}(0)}{c_A c_B} \left(2\delta + \frac{1}{c_B} - \frac{1}{c_A}\right) \quad (5)$$

が得られる。もし SRO が殆んど完全に存在するときには

$$a_{AA}(0) - a_{BB}(0) = \frac{1}{c_B} - \frac{1}{c_A} \quad (6)$$

となる。これを Stillinger-Lovett⁽¹⁵⁾ の条件といい、局所的な電荷中性の条件と与えている。(6)式の左辺と右辺を比較したのが図である。Na-Hg, Na-Pb 液体合金の場合には(6)式が Hg_2Na 及び Na_2Pb 近くでほぼ成立するのに対し、Na-Sn 液体合金の場合は単に交点でのみ成立する。これは液体 Na-Sn 合金の場合には電荷が Na から Sn へと移動するが、Sn のまわりではおでに述べたように電子分布が大きくゆらぐためと考えられる。電子分布のゆらぎが大きい場合当然(6)式の局所的電荷中性の条件を成立しなくばると考えられる。

5 おわりに

液体中で CSRO が形成される原因は何だろうか。電気陰性度の小さいアルカリ金属とその値が大きい遷移金属の組合わせでは当然電子の移動が起り、CSRO が形成される。しかし、Na に対して同じ程度の電気陰性度をもつ Hg, Tl, Sn, Pb でそれぞれ異なる SRO をしくは CSRO を形成するのは何故だろうか。これは答えるに値は更に多くのデータと積みあげ、系統的に整理することが望まれる。

研究協力者の武田信一博士(新潟大学、医療短大)に深く感謝します。

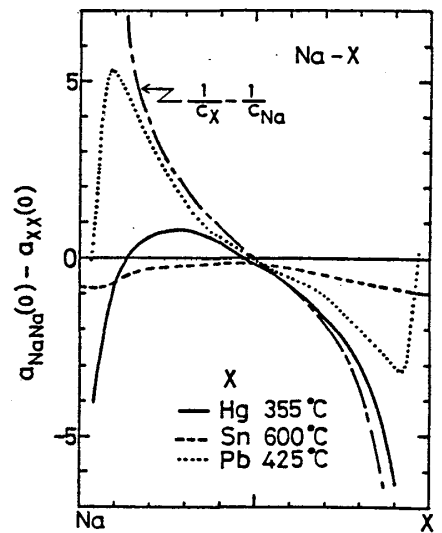


図6 Stillinger-Lovettの条件

References

- 1) A. B. Bhatia and D. E. Thornton ; *Phys. Rev.*, B2 (1970) 3004.
- 2) F. E. Neale and N. E. Cusack ; *J. Phys. F: Metal Phys.*, 12 (1982) 2839.
- 3) T. Ishiguro, S. Takeda and S. Tamaki ; *J. Phys. F: Metal Phys.*, 12 (1982) 845
- 4) P. Gray, N. E. Cusack, S. Tamaki and Y. Tsuchiya ; *J. Phys. Chem. Liquids* 9 (1980) 307.
- 5) S. Tamaki, T. Ishiguro and S. Takeda ; *J. Phys. F: Metal Phys.*, 12 (1982) 1612.
- 6) S. Matsumaga, T. Ishiguro and S. Tamaki ; *J. Phys. F: Metal Phys.*, 13 (1983) 587.
- 7) T-S Yih and J. C. Thompson ; *J. Phys. F: Metal Phys.*, 12 (1982) 1625.
- 8) S. Tamaki, Y. Waseda, S. Takeda and Y. Tsuchiya ; *J. Phys. F: Metal Phys.*, 12 (1982) 1102.
- 9) W. Martin, W. Freyland, P. Lamparter and S. Staeb ; *J. Phys. Chem. Liquids* 10 (1980) 61.
- 10) B. P. Albras, W. vander Lugt, J. Dijkstra, W. Grootema and C. van Dijk ; *J. Phys. F: Metal Phys.*, 13 (1983) 2465.
- 11) K. Hoshino ; *J. Phys. F: Metal Phys.*, 13 (1983) 1981.
- 12) 田巻 繁, 武田信一 ; *日本金属学会報* 23 (1984) 175.
- 13) S. Takeda, H. Okazaki and S. Tamaki ; *Phys. Rev.* B31 (1985) 7452.
- 14) T. E. Foner and J. M. Ziman ; *Phil. Mag.* 11 (1965) 153.
- 15) F. H. Stillinger and R. Lovett ; *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 1991.