

1. 緒言

近年、金属および合金の液体状態の理論および実験面での研究発展は著しく、構成する原子（あるいはイオン）構造と電子状態とのかかわり合いで多くの物性が理解される様になって来ている。本研究は、この中で必ずしもこれまで十分な理解の得られていない液体遷移金属の熱力学的性質の理論解析と液体アルカリ金属および水銀合金（Hg-Cs, Hg-Tl系）の磁化率の実験的および理論的研究を行なう。たのでその研究成果について報告する。

2. 液体遷移金属の熱力学的性質の理論解析⁽¹⁾

3d 遷移金属の液体状態の熱力学的性質の理解のために簡単な一成分プラズマ (OCP) 模型の適用を試みた。まず、OCP 模型によるエントロピー S_{OCP} 、定積比熱 $G_{V,OCP}$ および圧縮率 χ_T^{OCP} の理論表現式を導出した。この時、エントロピーおよび定積比熱に対する電子ガスの寄与は 3d バンドの状態密度に対して“矩形”模型を想定して考慮した。比較のために剛体球 (HS) 模型によるエントロピー S_{HS} 、定積比熱 $C_{V,HS}$ および圧縮率 χ_T^{HS} の計算も行なった。

両モデルにそれぞれ固有なパラメータであるプラズマパラメータ Γ (OCP) および充填率 η (HS) として液体構造を良く記述するものとして決定された値を用いて計算されたエントロピー値を table 1 に示す。OCP 模型の場合のエントロピーの計算値は必ずながら HS 模型の計算値と比較して実験値と一致した結果を与えている。この場合、矩形模型で評価された電子ガスのエントロピーへの寄与は、 d 殻が完全に充填されていない 3d 遷移金属の場合に、完全に充填された Cu の場合に比較して著しく大きくなり重要となる。定積比熱についても OCP 模型に基づき計算値は、table 2 に見られる様に、HS 模型による計算値と比較して実験値に幾分近い値を与えている。この場合も、電子ガスの定積比熱への寄与 C_V^{el} が無視しえなくなる。圧縮率の計算は、table 3 に示す様に、3d 遷移金属の原子価 Z として $Z=1$ の場合とプラズマパラメータから算出される Z_p を採用した場合の 2通りの場合について行なった。OCP 模型の計算値は HS 模型の計算値と同程度の実験値との一致が得られる事が分かる。

以上、剛体球模型と同様に、一成分プラズマ模型は液体遷移金属の熱力学的性質を記述するために基本的に適合しており、今後さらに理論を精密化する際の一つの良い出発点を与えている事が判明した。

3. 液体水銀合金の磁気的性質について

液体水銀合金は溶質元素が稀薄な濃度領域に於いて熱電能の極小現象など特異な現象が知られている。著者らはこの現象の性質が 3 体以上の高次相関関数の異常に起因する事を

Table 1. Entropy S (in units of Nk_B) of liquid 3d metals. Z_Γ is the valence calculated from the plasma parameter Γ ; S_{cl}^{rec} is S_{cl} calculated using the rectangular model (equation (17)); S_{cl}^{AY} is S_{cl} calculated using the theoretical $N(E_F)$ of Asano and Yonezawa; S_{cl}^{solid} is S_{cl} calculated using the $N(E_F)$ obtained from solid band calculations (see Meyer *et al* 1976); experimental values S_{exp} are referred to Barin *et al* (1977).

Element	$T(K)$	Γ	Z_Γ	S_{OCP}	ζ	S_{HS}	S_{cl}^{rec}	S_{exp}	S_{cl}^{AY}	S_{cl}^{solid}
Sc	1833	100	1.42	11.87	0.43	11.48	0.92	12.05	—	—
Ti	1973	110	1.47	11.55	0.437	11.06	0.81	12.01	—	0.49, 1.81
V	2173	110	1.49	11.61	0.436	11.24	0.83	12.08	—	1.23
Cr	2173	120	1.52	11.34	0.445	10.95	0.80	11.58	0.75	~0.38
Mn	1533	120	1.30	10.87	0.449	10.41	0.67	12.05	—	—
Fe	1833	110	1.33	11.39	0.438	10.98	0.90	12.11	—	1.82
Co	1823	110	1.32	11.49	0.444	10.98	0.97	12.08	—	1.21-1.82
Ni	1773	110	1.30	11.56	0.442	11.08	1.09	11.69	1.51	1.92
Cu	1423	120	1.22	10.26	0.45	9.68	0.095	10.27	—	—

Table 2. Heat capacity at constant volume C_V (in units of Nk_B) of liquid 3d metals. The experimental values C_V^{exp} of liquid Fe, Co and Ni are calculated from the relation $C_V^{exp} = C_P^{exp} \chi_S^{exp} / \chi_T^{exp}$: χ_S^{exp} and χ_T^{exp} indicate the experimental values (Tsu and Takano 1981) of adiabatic and isothermal compressibility respectively; C_P^{exp} can be referred to Barin *et al* (1977).

Element	$T(K)$	C_V^{OCP}	$C_V^{HS} (\partial \xi / \partial T = 0)$	$C_V^{HS} (\partial \xi / \partial T \neq 0)$	C_V^{cl}	C_V^{exp}
Sc	1833	3.91	2.42	4.75†	0.92	4.39‡
Ti	1973	3.85	2.31	4.90†	0.81	3.53‡
V	2173	3.87	2.33	5.17†	0.83	4.15‡
Cr	2173	3.88	2.30	5.26†	0.80	3.90‡
Mn	1533	3.75	2.17	4.33†	0.67	4.56‡
Fe	1833	3.94	2.40	4.84	0.90	4.38‡
Co	1823	4.01	2.47	4.93	0.97	4.00
Ni	1773	4.13	2.59	4.99	1.09	4.46

† Derived from C_P^{exp} multiplied by the average value of $\chi_S^{exp} / \chi_T^{exp}$ of liquid Fe, Co and Ni, i.e. 0.824.

‡ Calculated using $(\partial \xi / \partial T)_V = -7.5 \times 10^{-5} K^{-1}$, that is, the average of the values of liquid Fe, Co and Ni.

Table 3. Isothermal compressibility χ_T ($10^{-11} m^2 N^{-1}$) of liquid 3d metals. χ_T^{exp} are referred to Tsu and Takano (1981).

Element	$T(K)$	$\chi_T^{OCP}(Z=1)$	$\chi_T^{OCP}(Z=Z_\Gamma)$	$\chi_T^{HS}(Z=1)$	$\chi_T^{HS}(Z=Z_\Gamma)$	χ_T^{exp}
Sc	1833	2.16	2.31	3.32	1.91	—
Ti	1973	1.41	1.56	2.33	1.28	—
V	2173	1.07	1.23	1.87	1.01	—
Cr	2173	0.87	1.01	1.56	0.82	—
Mn	1533	1.37	1.52	1.84	1.23	—
Fe	1833	1.11	1.26	1.59	1.02	1.04
Co	1823	1.09	1.23	1.50	0.98	0.97
Ni	1773	1.11	1.26	1.51	1.00	0.98

明きらかにしてきた。^{(2)~(4)} これら合金系の電子状態の情報を得る目的で液体Hg-Tl, Hg-Cs合金系の磁化率 χ の測定を行なった。

測定は7マラダの法により行ない、マイクロコンピュータと連結した電子天秤により室温より720Kまでの温度範囲に於いて、磁場勾配の有無による荷重変化を測定する事により磁化率を算出した。⁽⁵⁾

液体Hg-Tl系の磁化率は図1に示す様に直線則より正へ偏奇した。また、液体Hg-Cs系の磁化率は全体として負へ偏奇しているが、その中間濃度域で正への偏奇傾向が存在する事が図2より分かる("W" shape)。

これらの χ の組成依存性についてTimbie and White⁽⁶⁾による"ほとんど自由な電子"模型による解析を試みた。電子磁化率 χ^{el} はこの理論により次式の様に表わされる。

$$\chi^{el} = \frac{3}{2} \chi_0^e (1 - \Delta_p + \delta_{ex-cor})^{-1} - \frac{1}{2} \chi_0^e (1 + \Delta_L) \quad (1)$$

ここで χ_0^e は自由電子ガスの磁化率を表わし、 Δ_p , Δ_L はそれぞれ電子-イオン相互作用による補正効果を表わし、 δ_{ex-cor} は電子ガスの交換相互作用によるPauli常磁性のエンハンスメント効果を表わす。Hg-Tl, Hg-Cs両系とも $\Delta_p = \Delta_L = 0$ を仮定して δ_{ex-cor} の効果のみを考慮した解析は自由電子模型に比較して実験値との一致は向上するが、Hg-Tl系の正の偏奇傾向およびHg-Cs系のW shapeなど特徴的な組成依存性は再現出来ず、電子-イオン相互作用の効果 Δ_p , Δ_L の正当な評価が不可欠である事が推察される。特に、Hg-Cs合金は合金化による体積収縮が30%を越える特異な体系であるが、図2に示す様に、この体積収縮もこの系の全体としての負の偏奇傾向の一因となっている事が分かる。なお、最近、著者らはHg合金系について電子-イオン相互作用を詳細に考慮する事により χ の組成依存性の特色の定性的な説明に成功している⁽⁷⁾。

図3に示す χ の温度依存性 $d\chi/dT$ の組成依存性に注目すると、Hg-Cs系では顕著でないがHg-Tl系ではTl 5at%付近に極大傾向が存在する。これは Δ_p , Δ_L の理論表現に含まれる液体構造因子の温度依存性の異常、すなわち、従来より著者らがその存在を主張する高次相関効果^{(2)~(4)}が電子構造に密接に関連する磁化率にも反映している事を示唆している。

4. 液体アルカリ金属の磁化率とその温度依存性の研究⁽⁸⁾

液体Naおよび液体Csの融点近傍の磁化率 χ の温度依存性の精密測定を行ない、液体Naは温度の上昇と共に増加するのに対して液体Csの場合は逆に減少する事を見出した。更に、文献調査によりアルカリ金属の融点近傍の磁化率の温度依存性は2種類に分類され、K, Rbの χ は温度の増加と共に増加するNa型となり、Liの χ は温度の上昇と共に減少するCs型である事が判明した。この様な χ の温度依存性のアルカリ元素による差異を前述したTimbie and Whiteの"ほとんど自由な電子"の模型(1)式による解析を試みた。この場合、電子-イオン相互作用の効果 Δ_p , Δ_L を電子に対するイオンの散乱ポテンシャルとしてAshcroftのempty coreポテンシャルを採用する事で考慮し、液体構造の情報としては

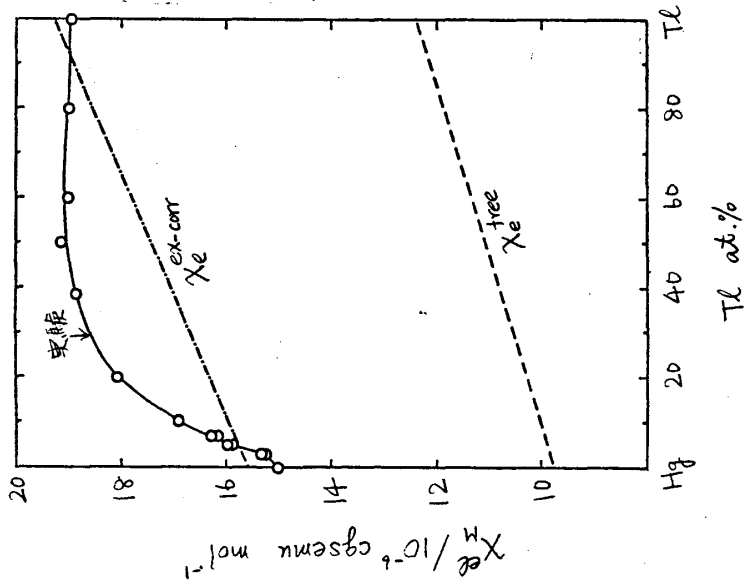


図1. 液体Hg-Tl系のモル電子磁化率 χ_M^{el} の組成依存性

○: 実験
 χ_e^{free} : $\Delta p = \Delta L = \delta_{ex-corr} = 0$ の場合 (自由電子模型)

$\chi_e^{ex-corr}$: $\Delta p = \Delta L = 0, \delta_{ex-corr} \neq 0$ の場合

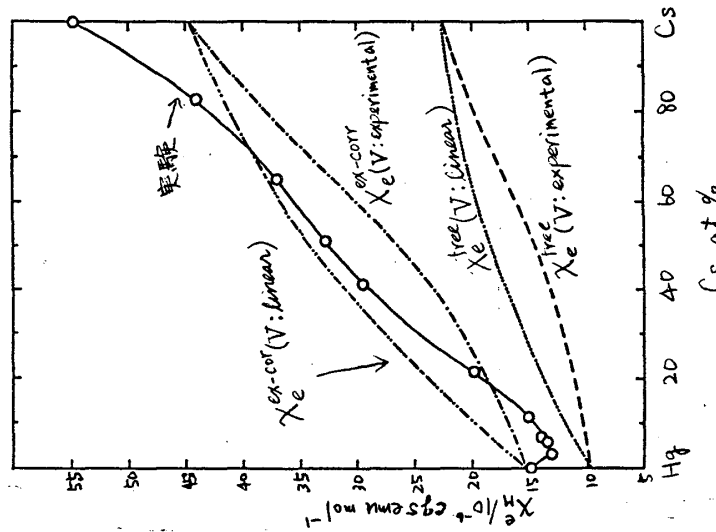


図2. 液体Hg-Cs系のモル電子磁化率 χ_M^{el} の組成依存性

○: 実験

χ_e^{free} (V: experimental) $\Delta p = \Delta L = \delta_{ex-corr} = 0$, 原子容積線形近似

χ_e^{free} (V: linear) $\Delta p = \Delta L = \delta_{ex-corr} = 0$, 原子容積線形近似

$\chi_e^{ex-corr}$ (V: experimental) $\Delta p = \Delta L = 0, \delta_{ex-corr} \neq 0$

χ_e^{free} (V: linear) $\Delta p = \Delta L = 0, \delta_{ex-corr} \neq 0$

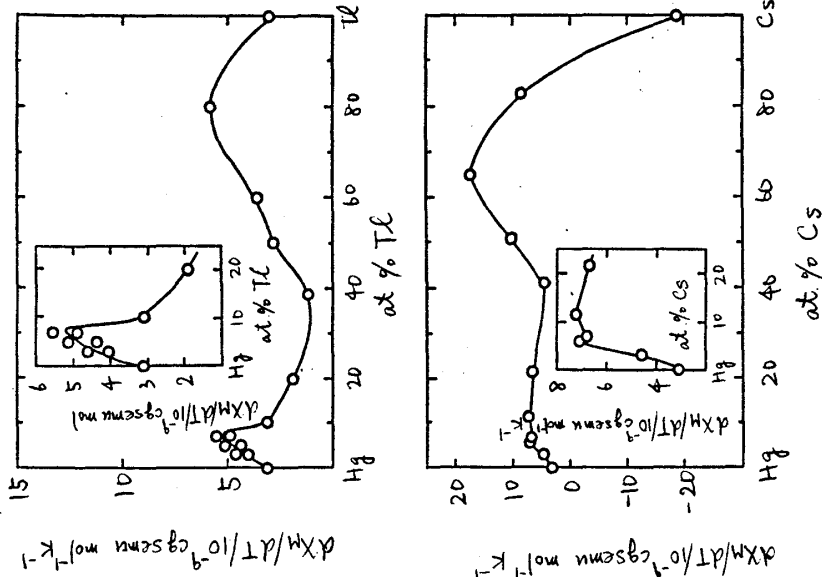


図3. 液体Hg-Tl, Hg-Cs合金のモル磁化率 χ_M の温度依存性

○: 実験

χ_e^{free} (V: experimental) $\Delta p = \Delta L = \delta_{ex-corr} = 0$, 原子容積線形近似

χ_e^{free} (V: linear) $\Delta p = \Delta L = \delta_{ex-corr} = 0$, 原子容積線形近似

$\chi_e^{ex-corr}$ (V: experimental) $\Delta p = \Delta L = 0, \delta_{ex-corr} \neq 0$

χ_e^{free} (V: linear) $\Delta p = \Delta L = 0, \delta_{ex-corr} \neq 0$

X線又は中性子線回折より得られている液体構造因子を採用した。Ashcroftポテンシャルのコア・パラメータは各温度でZiman理論による電気抵抗 ρ の計算値が実験値と合う様に決定した。この様にして計算された磁化率の計算値は図4, 図5に示す様にNa, KおよびRbの場合は温度の上昇と共に増加し, LiとCsの場合は温度の上昇と共に減少し, 完全に計算値の温度依存性はアルカリ金属の磁化率の温度依存性の実験値と定性的に一致した。また, 交換相関相互作用の効果 δ_{ex-cor} および電子-イオンポテンシャルの誘電関数のいずれの形状も, table 4 および図4に見られる様に, 磁化率の値それ自身への影響は見られるが温度依存性には効かず, 液体構造の温度による変化が $\Delta\rho$, ΔL を介して磁化率の温度依存性を発生させている事が分かる。すべてのアルカリ金属の磁化率の温度依存性もこの様な立場で説明しえた事は磁化率の“ほとんど自由な電子”の模型による取り扱いが有効である事を強く示唆しているものと考えられる。

<参考文献>

- (1) T.Itami and M.Shimoji, J. Phys. F: Met. Phys., 14 (1984), L15-L20.
- (2) T.Itami, T.Wada and M.Shimoji, J. Phys. F: Met. Phys., 12 (1982), 1959.
- (3) T.Itami, T.Takahashi and M.Shimoji, J. Phys. F: Met. Phys., 13 (1983), 1225.
- (4) T.Itami, S.Takahashi and M.Shimoji, J. Phys. F: Met. Phys., 14 (1984), 427.
- (5) T.Itami, T.Sato and M.Shimoji, to be published.
- (6) J.P.Timble and R.M.White, Phys. Rev., B1 (1970), 2409.
- (7) T.Itami, K.Shimokawa, T.Sato and M.Shimoji, to be published.
- (8) K.Shimokawa, T.Itami and M.Shimoji, submitted in J. Phys. F: Met. Phys.

Table 4. The electronic susceptibility χ_e calculated using various theories for

δ_{ex+cor}

Metal	T (K)	$(10^{-6} \chi_e \text{ cgs emu mol}^{-1})$					
		A	B	C	D	E	F
Na	373	19.29	19.74	19.29	24.45	27.17	18.7
	473	19.71	20.16	19.72	25.09	28.01	19.0
Cs	303	56.03	54.58	58.40	84.21	132.16	60.5
	338	55.92	54.40	58.30	84.09	132.00	58.8
	373	55.19	53.63	57.55	82.91	129.61	57.4
	423	55.01	53.35	57.37	82.80	129.57	55.8

A: Brueckner and Sawada (1958), B: Singwi et al (1970), C: Shastri et al (1974),
D: Wilk et al (1979), E: Hamann and Overhauser (1966); Dupree and Geldart
(1971); Pizzmeti et al (1971); Lam (1972); Vashishta and Singwi (1973),
E: 実験値

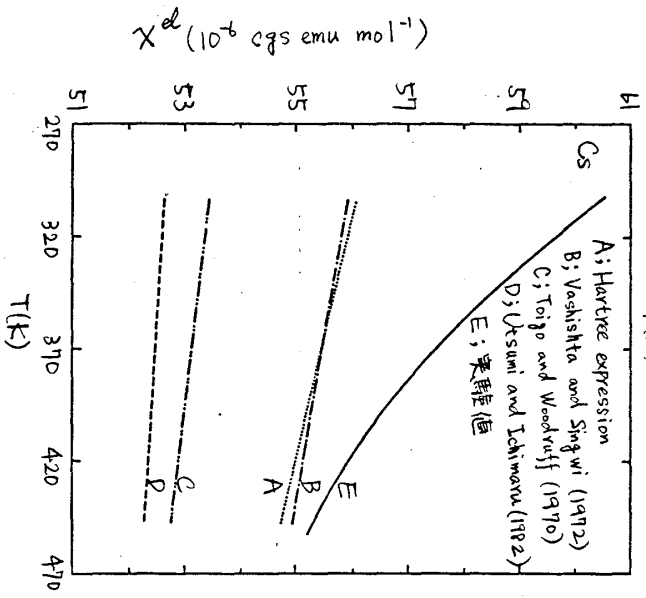
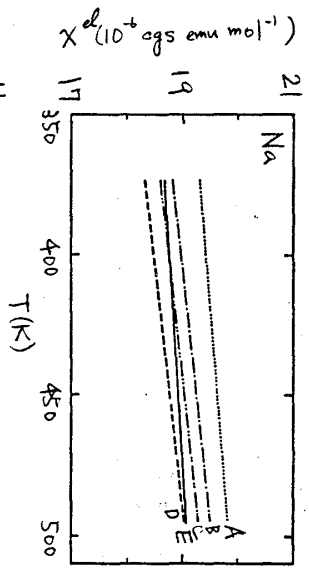


図4. 液体Na, Li, K, Csの電子磁化率 χ^{el} に対する
Hartree式と実験値の比較

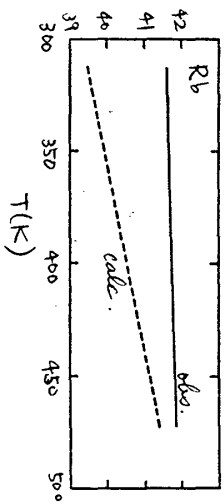
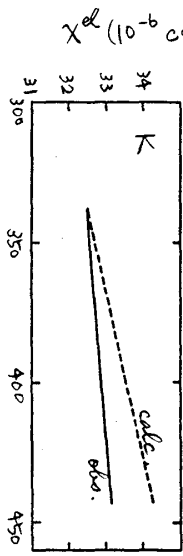
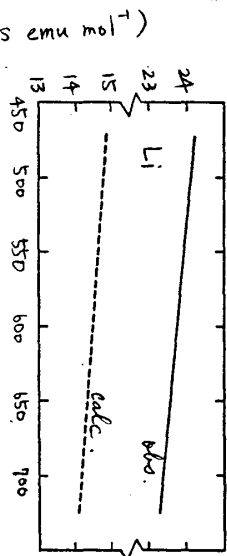
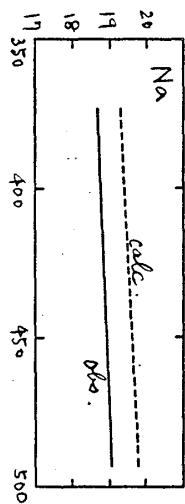


図5. 液体Na, Li, KおよびRbの電子磁化率 χ^{el}
の計算値と実験値の比較