

1. 液体金属および合金の熱力学的性質

北大理 下 地 光 雄

この報告では、液体金属の熱力学的性質がおもに pseudo potential理論の立場からどの様に説明されるかについて述べる。一般的な review および non-simple metalsについては物性研研究会での Nakamura のレポート¹⁾、実験法に関してはこの会の Yazawa の報告²⁾を参照されたい。

§ 1. 純 金 属

融解の問題を別にすれば、純金属の熱力学的量としては、蒸発エネルギー（凝集エネルギー）、熱容量（比熱）、エントロピー、状態方程式、圧縮率、熱膨張率などが対象となろう。

pseudopotential 理論に従えば、金属の全エネルギー（原子単位）は、原子一個当り

$$U = U_0 + U_s \quad (1)$$

のように、構造に無関係な密度依存項 U_0

$$U_0 = Z \left[\frac{1.105}{r_s^2} - \frac{0.458}{r_s} + U_c - \frac{0.9z}{R_a} + \frac{3z}{2R_a} \left(\frac{R_M}{R_a} \right)^2 - A_0 \left(\frac{R_M}{R_a} \right)^3 \right] \quad (2)$$

と構造に依存する項 U_s とにわかれる。³⁾ Z はイオン電荷， R_a は原子球半径， A_0 は model potential の井戸の深さ， R_M はその半径， $r_s = R_a Z^{1/3}$ ， U_c は自由電子の相関エネルギーである。固体金属の凝集エネルギーおよび圧縮率は、この(2)式およびその体積二次微分を計算することにより、大体の大きさが説明されてしまう。⁴⁾ 液体金属の場合も、凝集エネルギーについては、零近似では、大体(2)式で説明がつくものと思われる。

構造に依存する項⁵⁾ は、pair potential $U(R)$ の和（積分）または Fourier 表現を用いてあらわすことができる。たとえば

$$U_s = 2\pi\rho \int g(R)U(R)R^2 dR, \quad (3)$$

または

$$U_s = \frac{1}{2N} \sum_{q \neq 0} u(q) \left\langle \sum_{i,j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \right\rangle \quad (4)$$

$$u(q)\Omega = \frac{8\pi Z^2}{q^2} + \frac{q^2}{8\pi} \left[\frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right] |u_b(q)|^2 \quad (5)$$

と書ける。 ρ は数密度, $g(R)$ は二体相関関数, $u_b(q)$ は pseudo potential(電子-イオン)の Fourier 変換, $\epsilon(q)$ は遮蔽関数である。Johnson 等⁶⁾は、回折曲線に B-G などの積分方程式を適用して得られた $u(R)$ を使って(2)式を計算しているが、その値は非常に小さく、例えば Na で B-G 値の場合 $-4 \text{ kcal. / g. atom}$ 以下である。

圧力や圧縮率 κ_T 計算では、この U_s の効果は重要である。極端な近似として Ascarelli⁷⁾が行なったように、この U_s の寄与を剛体球による相互作用でおきかえることもできる。すなわち

$$\frac{1}{\kappa_T} = \rho k_B T \left[\frac{(1+2\eta)}{(1-\eta)^4} + \frac{2}{15} \frac{Z E_F}{k_B T} - \frac{4}{3} \frac{(1+\eta+\eta^2)}{(1-\eta)^3} \right] \quad (6)$$

E_F は Fermi energy, η は packing fraction である。m.p. 近傍での回折曲線を再現する η として 0.45 をとり、 κ_T ならびに音速を計算した結果によれば、多くの系で実験結果との一致はかなりよい。Hasegawa - Watabe⁸⁾は κ_T に対するもっと本格的な計算を行っており、その最終式は、(2), (4)式は体積で2度微分したものに相当する項を含んでいる。これらの項の数値計算の結果は、前記 Ascarelli の主張するような簡単なモデルの有効性が疑わしいことを示している。なお、実験との比較では、アルカリ金属の場合は一致がよいが、多価金属では pseudopotential の評価に問題があるせいか必ずしもよくない。ほかに電子ガスの挙動のみに注目した理論⁹⁾もある。

比熱に関しては、Bratby, Gaskell, March¹⁰⁾の研究がある。液体金属の C_p と C_v の比 r は m.p. で 1.2~1.3 の程度で、Ar の場合の 2.2 とは著しい対

照を示す。Na の場合に Schofield¹¹⁾の理論式に Paskin- Rahman Potential¹²⁾を用いた計算によれば、理論的には $\gamma \leq 1.2$ なる不等式が得られている。(Ar のときの理論値 $\gamma \leq 3.5$)。これは金属の potential が soft で long range であることによると考えられる。また液体金属の C_v が $3 k_B$ よりも大きいことは phonon picture が液体金属に対して有効であることを示唆しているとされている。

エントロピーに関する検討はまだ行なわれていないが、比熱、圧縮率の場合と同じく、相関関数、potential に関して精度の高い知識を必要とするであろう。なお密度依存項を全く含まない形の剛体球模型¹³⁾ もしばしば液体金属の状態方程式の議論では使用されていることを附記しておこう。

§ 2. 合 金

合金では混合によって生ずる熱力学的諸量の変化、($\Delta H, \Delta S, \Delta G$ 等)が問題となる。

混合熱については、原理的には(1)式のエネルギー変化を計算すればよい。

$$\Delta H \simeq \Delta U = U(\text{alloy}) - (x_A U_A^0 + x_B U_B^0) \quad (7)$$

U_i^0 は成分 i の純粋状態の値をあらわす。 x_i は原子分率である。pseudo-potential 理論による計算としては、Tamaki と Shiota¹⁴⁾ の Na-K 系に対する仕事があり、実験値¹⁵⁾ に似た ΔU : 濃度曲線が得られている。またアルカリ金属の稀薄溶液での混合熱が Hayes と Young¹⁶⁾ によって同様の立場から議論されているが、pseudopotential に含まれる不正確さのために、(6)式のように大きな量の差として定義される小さな大きさの ΔU を純理論的に定量的計算を行なうのは困難であるとしている。また不純物元素のまわりの振動型電荷分布の議論¹⁷⁾ や APW 法による計算¹⁸⁾ もある。

半径論的な方法としては、cell model などにもとづくいくつかの試みがある。¹⁹⁾ ΔH に対する寄与を大きく分けると、size factor と electrochemical factor の二種になり、このうち前者は比較的容易に計算できるが、後者の評価は困難である。所謂電気陰性度を持込んで議論することもできるが、²⁰⁾ よ

り基本的には, Christman¹⁸⁾が A P W 法でアルカリ合金の ΔH を議論したように各原子の電子再分布を量子論的に計算する必要がある。Inglesfield が固体合金に対して展開した方法²¹⁾は, pseudopotential 理論によるこの効果の研究に対して教訓的なものである。

混合エントロピーの計算を, pseudopotential 理論の立場から行なった試みはまだないようであるが, pseudopotential そのものばかりでなく相関関数に関する精密な知識がなければ, 形式論はともかく実際の評価は非常に困難であろう。しかし average potential model²²⁾のように, cell model による試みはある程度有効である。cell field の変化, 過剰体積等がこの場合は重要な寄与をもたらす。²³⁾

§ 3. 界 面

液相の金属が, 気相または固相と接する界面の研究もまた重要である。純金属の表面張力に関しては, Johnson ら⁶⁾が

$$\sigma = \frac{1}{8} \pi \rho^2 \int g(r) u'(r) r^4 dr \quad (8)$$

に従って, みずからの (J H M) potential を用いて計算しており, 実験値との一致もかなりよい。

同様な試みは合金でも可能であるが, より正確には partial structure factor, およびその (表面に対する) 垂直方向の変化量, pseudopotential 値などの詳細な知識を必要とするもので, 電子分布の考察を含めて今後の発展にまたねばならない²⁴⁾。

§ 4. 臨界点および液—気転移

実験的に評価した液体金属の $P_c V_c / R T_c$ の値²⁵⁾をみると, Na: 0.144, K: 0.166, Rb: 0.226, Cs: 0.202, Hg: 0.5~0.36 であって, 一定していない。これは所謂状態方程式に対して相応状態の原理を適用し得る条件を満足していない, あるいはエネルギーがたとえば

$$u(r) = \epsilon f(r/a)$$

のように、 ϵ と a を使って物質群特有の共通関数 $f(r/a)$ で表わし得ないことを示している（体積一定の場合を除く）。液体金属の U は(1)式に見る如く U_0 を含んでいることを注意すれば当然のことである。この液—気転移の現象は metal — nonmetal transition の観点からみても興味深い現象^{26), 27)}である。

参 考 文 献

- 1) 中村, (液体金属の構造と物性, 物性研短期研究会報告, 昭和46年6月), 物性研究 16 (1971) 738
- 2) 矢沢, 本研究会
- 3) V.Heine, in "Physics of Metals, 1. Electrons" (J.M.Ziman, ed.), Cambridge Univ. Press, 1969, p.1.
- 4) D.Weaire, quoted in V.Heine and D.Weaire, in "Solid State Physics vol.24" (H.Ehrenreich, F.Seitz and D.Turnbull ed.) Acad.Press, 1970, p.249 and reference 3).
- 5) W.A.Harrison, "Pseudopotentials in the Theory of Metals" Benjamin, 1966.
- 6) M.D.Johnson, P.Hutchinson and N.H.March, Roy. Soc., A 182 (1964), 283.
- 7) P.Ascarelli, Phys. Rev., 173 (1968), 271.
- 8) M.Hasegawa and M.Watabe, preprint.
- 9) D.Bohm and T.Staver, Phys.Rev.84 (1952) 836;
時田, 横田, 片山, in reference (1) 597.
- 10) P.Bratby, T.Gaskell and N.H. March, Phys. Chem. Liquids, 2 (1970) 53.
- 11) P.Schofield, Proc.Phys. Soc. 88 (1966) 149.
- 12) A.Paskin and A.Rahman, Phys. Rev. Letters 16 (1966) 300.

- 13) 例えば, R.G.Ross, Phil. Mag. 22 (1970) 573.
- 14) S.Tamaki and I.Shiota, Phys. kondens. Materie 7 (1968) 383.
- 15) T.Yokokawa and O.J.Kleppa, J. Chem. Phys. 40 (1964) 46.
- 16) T.M.Hayes and W.H.Young, Phil. Mag. 22 (1970) 583.
- 17) A.Blandin and J.L.Déplante, J.Phys. Radium, Paris 23 (1962) 602; M.Shimoji, Adv. Phys. 16 (1967) 705.
- 18) J.R.Christman and H.B.Huntington, Phys. Rev. 135, (1965) 83; J.R.Christman, Phys. Rev., 153 (1967) 217; *ibid.* 153 (1967) 225; *ibid.* 159 (1967) 108.
- 19) 例えば, review; K.Niwa and M.Shimoji, in " Proceedings of the Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds " (NPL Symposium) Her Majesty's Stationary Office, London (1959).
- 20) M.Shimoji and K.Niwa, Acta Met. 5 (1957) 496; B.W.Mott, Phil. Mag. 2 (1957) 259; 古川, 日本金属学会誌 23 (1959) A-322; 和田, 齊藤, *ibid.* 25 (1961) 159.
- 21) J.E.Inglesfield, J.Phys. C 2 (1969) 1285; *ibid.* 2 (1969) 1293.
- 22) I.Prigogine, " The Molecular Theory of Solutions " North - Holland, 1957.
- 23) 例えば, Y.Okajima and M.Shimoji, Trans. JIM 9 (1968) 279.
- 24) N.D.Lange and W.Kohn, Phys. Rev. B1 (1970) 4555; P.A. Eegelstaff and B. Widom, J.Chem.Phys. 53 (1970) 2667; Y.Oguchi and M.Shimoji, to be published.
- 25) R.G.Ross and D.A.Greenwood, Prog. Materials Science (ed. B.Chalmers and W.Hune - Rothery) " Liquid Metals and Vapours under Pressure " , 14 (1969) No. 4. Pergamon.
- 26) J.A.Krumhansl, in " Physics of Solids at High Pressures

(C.T.Tomizuka and R.M.Emrick ed.) Academic Press, 1965.

- 27) Rev. Mod. Phys., 40 (1968) No. 4. Proceeding of the International Conference on Metal - Nonmetal Transitions.

2. 溶融金属に関する熱力学的データの測定と解析

東北大学選鉱製錬研究所 矢 沢 彬

熱力学的データにはいろいろあるが、こゝではもっとも一般的で基本的なものとして、自由エネルギー(活量)と熱量の測定をとりあげ、溶融合金系を対象として述べることにする。

I 熱量測定

比熱、溶融熱、溶解熱、混合熱などの熱的データは、理学的にも工学的にも重要性を増しているが、溶融金属の場合には、一般に高温であることと、対象が液体であるために、測定上種々の困難が招来される。いま温度 T_j なるジャケットで囲まれた水当量 W 、温度 T_c の熱量計で、 dt なる時間に dQ なる熱が発生し、 $d\theta_c$ だけ温度が上がったとすると、

$$dQ = Wd\theta_c + K(T_c - T_j) dt$$

K は交換係数で 1°C の温度差があるとき 1 秒間に交換される熱量を示し、内容的には $T_c^4 - T_j^4 \doteq 4T^3 \Delta T$ に比例する輻射損失と、 $T_c - T_j$ に比例する伝導損失から成る。もっとも普遍的な等温壁型熱量計では、上式の 2 つの項を共に評価しなければならないが、高温になると輻射の項が T^3 に比例して急増するため、精確な見積りの難かしい K の値が非常に大きくなり、これと関連して W の実験的検定も不正確になるので、熱量測定が難しくなる。他方断熱型熱量計では一応 $T_c = T_j$ に制御して第 1 項だけの評価で済ませる建前をとるが、高