

11. ハライドイオンを含む水銀の比抵抗と熱電能

北大・理 市川和彦
下地光雄

金属製液体にハライドイオンが入った時、電気的性質がどのように変化するかを実験ならびに理論的な面から定量的に検討してきた(1)。この報告はこれらの仕事に引き続き、水銀と水銀ハライド ($\text{Hg} + \text{HgX}_2$: $\text{X} = \text{Cl} \cdot \text{Br} \cdot \text{I}$) 系の均一な溶液の比抵抗と熱電能の実験及びその解析に関して述べたものである。

水銀の精製法, HgX_2 の純度は前報(1)通りである。測定用セルは蒸発による壁への凝固防止を考慮して作製したものである。電極はタングステン。熔融 $\text{Hg} + \text{HgX}_2$ 系の比抵抗・熱電能の温度依存性を Figs. 1, 2 に示す。

Fig. 1 から明らかな様に、ハライドイオンの添加に伴い比抵抗は増加している。ある濃度に対し、 $\text{Cl} \cdot \text{Br} \cdot \text{I}$ の順に比抵抗の増加分 $\Delta\rho [= \rho(\text{Hg} + 1.5 \text{ atom \% X}) - \rho_0(\text{pure Hg})]$ が増している。また、絶対熱電能 S は負の値を持ち、添加元素に対する序列は比抵抗の場合と同様の傾向を示している。さらに興味あることに、 $\text{Bi} + \text{BiX}_3$ 系に対する比抵抗・熱電能の実験結果は前系と同じ傾向を示している(1, 2)。

液体水銀及びその合金の異常な電気的性質は所謂 Ziman の理論では説明することはできない。しかしながら以下では水銀の純粹状態の議論はさておき、ハライドイオンに伴う増加分に

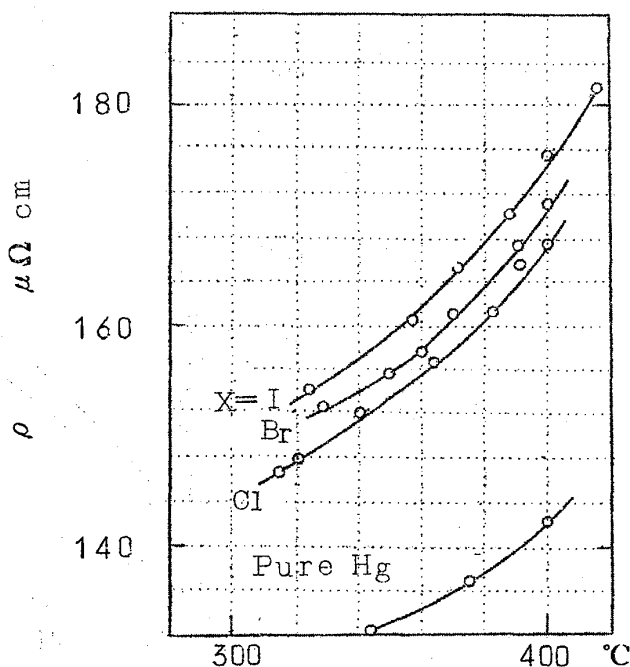


Fig. 1 Resistivity $\rho \mu \text{ ohm cm}$ of $\text{Hg}-1.5 \text{ atom \% X}$ solutions

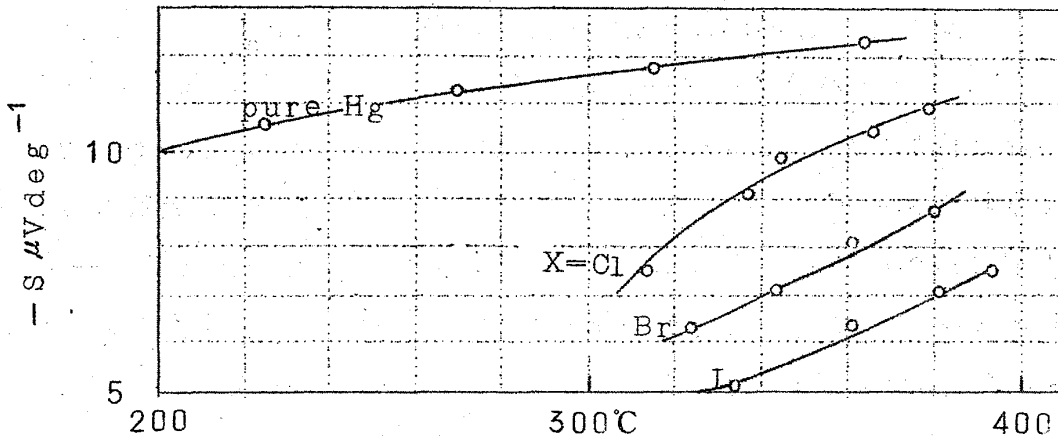


Fig. 2 Absolute thermoelectric power $S \mu V \text{ deg}^{-1}$ of Hg-1.5 atom % X solutions.

のみ注目して Feber-Ziman 理論 (3) を適用してみる。そこで ρ 及び S はそれぞれ

$$\rho = \frac{3\pi}{\hbar e^2} \frac{1}{v_F^2 N_{\text{ion}}} \left\{ (1-x) \langle S_{00} v_0^2 \rangle + x \langle S_{11} v_1^2 \rangle + 2 [x(1-x)]^{\frac{1}{2}} \langle S_{01} v_1 v_2 \rangle \right\}$$

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 |e|} \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon = \epsilon_F}, \quad \langle A \rangle = 4 \int_0^1 A \left(\frac{K}{2k_F^3} \right) d \left(\frac{K}{2k_F} \right)$$

ここで添字 0 及び 1 は陽イオン・陰イオンを表わしている。注目している系の 2 体相関関数 S_{ij} の実験結果がないので 2 種類の剛体球液体に対する Percus-Yebick の式の解 (4) によって S_{ij} は与えられた。尚イオン電荷の差異にもとづくイオン配列の影響は希薄濃度であることと遮蔽効果より見て極めて少いと考えられる。陽イオンの pseudo-potential として Animal-Heine potential (5) による値に組成・温度変化による効果を補正したのを使用した。陰イオンは負に帯電している為伝導電子は強く反撥され、その挙動はイオン殻の内部の構造に敏感でなく点電荷の仮定で充分と思われる (1)。計算による $\Delta\rho$ の値と実験値との比較を表に示す。Hg-X 系の場合、原子容及び充填率 η の違いのみで陰イオンによる $\Delta\rho$ の差が求められなかった (1) が、二

種類のイオン種の大きさの違いが二種類の剛体球の直径 ($=\sigma_0, \sigma_1$) の比 $\alpha (= \sigma_0/\sigma_1 < 1)$ なるパラメーターとして入ることにより, ハライドイオンの相互間の相違 (極めて僅かであるが) も矛盾のない対応を示している。点電荷としてみなされない異種金属を添加した場合は今回の報告の結果と異なり, $\Delta\rho$ の値に非常に差が認められる (6) ことは注意しておく必要がある。一方 S のハライドイオン添加に伴う変化は実験値では増加しているにもかかわらず, 理論値はほんの僅かだが減少した。この点については尚検討を要する段階にある。

Comparison between experimental and theoretical
changes in resistivities of Hg + 1.5 atom% X
solutions, $\Delta\rho [= \rho - \rho_0 \text{ (pure metal)}] \mu \text{ ohm cm.}$

°C	X	theory	α	η	Exptl.
350	Cl	17.8	0.895	0.43	19
	Br	19.4	0.89		20
	I	22.1	0.887		22
400	Cl	26.3	0.88	0.425	26
	Br	27.8	0.88		28
	I	32.1	0.865		32

文 献

- (1) Ichikawa and Shimoji, 1969, Phil. Mag., 19, 33.
- (2) Ichikawa and Shimoji, 1969, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 73, 302.
- (3) Faber and Ziman, 1965, Phil. Mag., 11, 153.
- (4) Ashcroft and Langreth, 1967, Phys. Rev., 156, 685.
- (5) Animalu, 1965, Solid State Theory Group, Cavendish Laboratory, Technical Report No.3.
- (6) Ichikawa and Shimoji, 1969, Phil. Mag., in press.