

学位申請論文

液体 Na - 多価金属合金系における

化合物形成

平成10年2月

松 永 茂 樹

目 次

第 1 章 総 論

第 2 章 液体 Na - Pb 合金系の EMF

2. 1 序 論

2. 2 EMF の原理

2. 3 EMF の実験方法

2. 4 EMF の実験結果

2. 5 熱力学的モデル

2. 6 電荷移動

第 3 章 液体 Na - Pb 合金系の電気抵抗

3. 1 序 論

3. 2 電気抵抗の測定方法

3. 3 電気抵抗の測定結果

3. 4 電気抵抗の phase shift による解析

第 4 章 液体 Na - Pb 合金系の磁化率

4. 1 序 論

4. 2 磁化率の測定方法

4. 3 磁化率の測定結果

4. 4 化学的な短距離秩序のモデル

4. 5 化学的な短距離秩序を持つ系の磁化率

目 次

第 1 章 総 論

第 2 章 液体 Na - Pb 合金系の EMF

2. 1 序 論

2. 2 EMF の原理

2. 3 EMF の実験方法

2. 4 EMF の実験結果

2. 5 熱力学的モデル

2. 6 電荷移動

第 3 章 液体 Na - Pb 合金系の電気抵抗

3. 1 序 論

3. 2 電気抵抗の測定方法

3. 3 電気抵抗の測定結果

3. 4 電気抵抗の phase shift による解析

第 4 章 液体 Na - Pb 合金系の磁化率

4. 1 序 論

4. 2 磁化率の測定方法

4. 3 磁化率の測定結果

4. 4 化学的な短距離秩序のモデル

4. 5 化学的な短距離秩序を持つ系の磁化率

液体金属の研究においては、単純液体金属の電気抵抗率が Nearly Free Electron 近似を用いた Ziman 理論¹⁾によって説明され、また合金の電気抵抗率は simple mixture である場合には、やはり Nearly Free Electron 近似を用いた Faber-Ziman 理論²⁾によってよく説明されることが示されて以来、多くの単純液体金属の電子物性や熱力学的性質、および構造についての研究がなされてきた。^{3)~6)}

近年、遷移金属や化合物形成液体合金、あるいは液体半導体と呼ばれるある種の二元合金系など、Nearly Free Electron 近似では説明できない系が注目され、熱力学的性質や電子物性、構造などの研究がなされてきた。⁷⁾

このうち、化合物形成液体合金系は $\text{Li}-\text{Pb}$ 、 $\text{Mg}-\text{Bi}$ 、 $\text{Cs}-\text{Au}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}$ 、 $\text{Na}-\text{Sn}$ 、 $\text{Cs}-\text{Sb}$ など多くの種類が知られている。これらの多くは熱力学的性質や電子物性において、化学量論的組成の近傍において理想直線からの大きなずれを示すという特徴を持つ。⁸⁾⁹⁾ また構造においては、構造因子の main peak の小角側に小さな pre-peak を持つなどの微細構造が見られる。¹⁰⁾ これらの異常は、液体状態になってもイオン（原子）が完全には無秩序にならずに、固体化合物と同様の構造が短距離秩序として残っているためと考えられている。

このような物性異常を示す系に液体 Na -多価金属、 Li -多価金属二元合金系がある。これらのうち $\text{Na}-\text{Hg}$ 系は約 33 at% Na に物性異常を持つ系として

知られているが、密度の測定^{1.1)}やE M F^{1.2)}、電気抵抗の測定^{1.1) 1.3)}などによってその振る舞いが明らかにされている。またアルカリ金属とIVB族との合金系としては、液体Li-Pb系の電気抵抗、熱電能^{1.4)}、構造^{1.5) 1.6)}などが測定されているが、約80at%Liにおいてそれらが異常な振る舞いを示し、液体状態において化合物Li₄Pbが形成されていると考えられている。また、液体Na-Pb合金系は固相において複数の金属間化合物を形成する系(図2.1)^{1.7)}であり、液体状態においても大きな体積収縮を示す(図2.2)^{1.8) 1.9)}ことが知られている。一方、液体Na-Sn系はE M Fの測定による熱力学的性質^{2.0)}と電気抵抗率^{2.1)}において、複数の組成において異常が認められる系である。また中性子による構造の測定^{2.2)}では、構造因子のmain peakより小角側に小さなpre-peakを持ち、またmain peakの後方に小さなshoulderを持つなどの特徴が見られる。これらの実験事実より、Na₃Sn及びNaSnという2種類の化合物が液体状態で形成されていると考えられている。

以上のような事実をふまえて、液体Na-Pb系および液体Na-Sn系という2元合金系が熱力学的及び電氣的物性においてどのような性質を示すかに興味を持ち、この系のE M F、電気抵抗、磁化率の測定および構造の解析を行った。また、得られた実験結果を化合物形成という観点から理解しようと試みた。

第2章 液体Na-Pb合金系のEMF

2.1 序 論

液体Na合金系の起電力(EMF)の測定による熱力学的性質の測定は、ガラスなどの種々の電解質を用いて多くの人々によって行われてきたが^{2,3,4}、近年Na合金系に対しては固体電解質Na-βアルミナを用いた精度の良い測定が行われてきた。

^{3,5,6} Na-βアルミナは $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ という組成を持つ一種の不純物含有アルミナである。構造はスピネル構造を持つ六方晶系であり、ナトリウムイオンは $[\text{NaO}]^-$ のような形が層状に分布する。^{3,9} これを加熱すると層内の Na^+ イオンが O^{2-} イオンの間を縫うようにして移動することができる特性を持つ。実験的には、 300°C で Na^+ イオンは容易に移動する。我々はNa-βアルミナを固体電解質として用いて、液体Na-Pb合金系のEMFの温度および組成依存性を測定した。^{4,10,11}

得られたEMFのデータより Bhatia および Thornton^{4,2}による濃度のゆらぎの長波長極限 $\text{Sec}(0)$ および混合の熱力学的諸量を得た。

2.2 EMFの原理

液体合金系のEMFを測定することにより、合金を形成する際の混合の Gibbs free energy ΔG 、混合の entropy ΔS 、混合の enthalpy ΔH 、および比熱の相加性からのずれ ΔC_p を求めることができる。測定に用いたcellは模式的に下のよう示される。

stainnless				stainnless
electrode	Pb-Na	Na-β アルミナ	pure Na	electrode
(E ₁ と略記)	alloy			(E ₂ と略記)
電位 Φ ^{E1}				電位 Φ ^{E2}

今、次のようにして定義される電気化学ポテンシアル $\overline{\mu}_j^\alpha$ を考える。 (4.3) (4.4)

$$\overline{\mu}_j^\alpha = \mu_j^\alpha + Z_j F \Phi^\alpha \quad (2.1)$$

ここで α 、 j はそれぞれ相と粒子の種類を表す添え字とし μ_j^α は化学ポテンシアル、 Z_j は粒子の荷数、 F は Faraday定数、 Φ^α は電位を表す。

接触平衡の条件は

$$\begin{aligned} \overline{\mu}_{e^-}^{E1} &= \overline{\mu}_{e^-}^{\text{alloy}} \\ \overline{\mu}_{Na^+}^{\text{alloy}} &= \overline{\mu}_{Na^+}^{\text{Na-βアルミナ}} = \overline{\mu}_{Na^+}^{\text{pure}} \\ \overline{\mu}_{e^-}^{\text{pure}} &= \overline{\mu}_{e^-}^{E2} \end{aligned} \quad (2.2)$$

また電気化学ポテンシャルの定義より

$$\begin{aligned} \mu_{Na}^{\text{pure}} &= \overline{\mu}_{Na^+}^{\text{pure}} + \overline{\mu}_{e^-}^{\text{pure}} \\ \mu_{Na}^{\text{alloy}} &= \overline{\mu}_{Na^+}^{\text{alloy}} + \overline{\mu}_{e^-}^{\text{alloy}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

(2.2), (2.3)式より

$$\begin{aligned} \overline{\mu}_{e^-}^{E2} - \overline{\mu}_{e^-}^{E1} &= \overline{\mu}_{e^-}^{\text{pure}} - \overline{\mu}_{e^-}^{\text{alloy}} \\ &= (\mu_{Na}^{\text{pure}} - \overline{\mu}_{Na^+}^{\text{pure}}) + (\mu_{Na}^{\text{alloy}} - \overline{\mu}_{Na^+}^{\text{alloy}}) \\ &= \mu_{Na}^{\text{pure}} - \mu_{Na}^{\text{alloy}} \quad (\because (2.2) \text{第2式}) \quad (2.4) \end{aligned}$$

また一方(2.1)より

$$\overline{\mu_{e^{-}}^{E1}} = \mu_{e^{-}}^{E1} + (-1)F\Phi^{E1}$$

$$\overline{\mu_{e^{-}}^{E2}} = \mu_{e^{-}}^{E2} + (-1)F\Phi^{E2}$$

今、電極E1とE2が同温、同圧、同組成であるから $\mu_{e^{-}}^{E1} = \mu_{e^{-}}^{E2}$

$$\overline{\mu_{e^{-}}^{E2}} - \overline{\mu_{e^{-}}^{E1}} = -(\Phi^{E2} - \Phi^{E1}) \cdot F = E \cdot F \quad (2.5)$$

ただし $E = \Phi^{E1} - \Phi^{E2}$

従って(2.4)、(2.5)より

$$-E \cdot F = \mu_{Na}^{alloy} - \mu_{Na}^{pure} \equiv \overline{\Delta G_{Na}}$$

となり、起電力Eを測定することによって混合のGibbs free energy の Naに対する部分mol量を求めることができる。

一方

$$d\mu_{Na} = \mu_{Na}^{alloy} - \mu_{Na}^{pureNa} \quad d\mu_{Pb} = \mu_{Pb}^{alloy} - \mu_{Pb}^{purePb}$$

と書くとき、Gibbs-Duhemの関係は

$$c \cdot d\mu_{Na} + (1-c) \cdot d\mu_{Pb} = 0$$

$$\begin{aligned} \therefore \overline{\Delta G_{Pb}} &= \mu_{Pb}^{alloy}(c) - \mu_{Pb}^{purePb} = - \int_0^c \frac{c'}{1-c'} \frac{\partial \mu_{Na}^{alloy}}{\partial c'} dc' \\ &= - \frac{c}{1-c} \mu_{Na}^{alloy}(c) + \int_0^c \frac{\mu_{Na}^{alloy}(c')}{(1-c')^2} dc' \end{aligned}$$

ここで

$$\int_0^c \frac{\mu_{Na}^{pureNa}}{(1-c')^2} dc' = \frac{c}{1-c} \mu_{Na}^{pureNa}$$

であることを用いて

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Pb alloy}}(c) - \mu_{\text{Pb pure Pb}} \\ = -\frac{c}{1-c} (\mu_{\text{Na alloy}}(c) - \mu_{\text{Na pure Na}}) + \int_0^c \frac{\mu_{\text{Na alloy}}(c') - \mu_{\text{Na pure Na}}}{(1-c')^2} dc' \end{aligned}$$

ここで

$$\overline{\Delta G_{\text{Na}}} = \mu_{\text{Na alloy}} - \mu_{\text{Na pure Na}}, \quad \overline{\Delta G_{\text{Pb}}} = \mu_{\text{Pb alloy}} - \mu_{\text{Pb pure Pb}} \quad \text{であったから}$$

$$\overline{\Delta G_{\text{Pb}}} = -\frac{c}{1-c} \overline{\Delta G_{\text{Na}}} + \int_0^c \frac{\overline{\Delta G_{\text{Na}}}}{(1-c')^2} dc'$$

従って

$$\begin{aligned} \Delta G &= c \cdot \overline{\Delta G_{\text{Na}}} + (1-c) \cdot \overline{\Delta G_{\text{Pb}}} \\ &= (1-c) \int_0^c \frac{-F \cdot E(c', T)}{(1-c')^2} dc' \end{aligned}$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_c = (1-c) \int_0^c \frac{F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{c'}}{(1-c')^2} dc'$$

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

$$\Delta C_P = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = (1-c) \int_0^c \frac{F \cdot T \cdot \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_{c'}}{(1-c')^2} dc'$$

このようにして、起電力の測定値E、その温度依存性 $\partial E / \partial T$ 、 $\partial^2 E / \partial T^2$ より、

この系の熱力学的性質を知ることができる。

一方 Bhatia および Thornton(1970)⁽²⁾ は 2 元合金系に対して、合金の局所
 的数密度および局所的濃度から成る 3 つの構造因子 $S_{NN}(q)$ 、 $S_{NC}(q)$ および $S_{CC}(q)$
 を提案している。これらは次のように定義されている。

$$S_{NN}(q) = \frac{1}{N} \langle N^*(q) N(q) \rangle$$

$$S_{CC}(q) = \bar{N} \langle C^*(q) C(q) \rangle$$

$$S_{NC}(q) = \text{Re} \langle N^*(q) N(q) \rangle$$

今、体積 V_1 中に N_1 個の粒子を含む 2 元合金系を考える。 $N_1 = N_{11} + N_{12}$ であって 1、
 2 は粒子の種類を表す。ここで体積 V ($V \ll V_1$)、粒子数 N ($N \ll N_1$) であるような部分系
 を考える。この部分系中にはそれぞれの種類に対して N_i ($i=1, 2$) 個の粒子が存在す
 る。 $(N = N_1 + N_2)$ このうち N_1 、 N_{11} 、 V_1 および V はすべて一定値であるが、 N と N_1 は時
 間とともに変化しうると仮定する。

この部分系の平均数密度および i 種の原子 (イオン) の平均数密度は

$$\bar{n} = \frac{N_1}{V_1} = \frac{\bar{N}}{V}, \quad \bar{n}_i = \frac{N_{1i}}{V_1} = \frac{\bar{N}_i}{V}$$

また、数密度 $n_1(r)$ 、 $n(r)$ は次のように書かれる。

$$n_1(r) = \sum_{v=1}^{N_1} \delta(r - R_{1v})$$

$$n(r) = n_1(r) + n_2(r) = \sum_{v=1}^N \delta(r - R_v)$$

これらを用いて、平均数密度からのずれ(deviation)を次のように定義する。

$$\delta n_i(\mathbf{r}) = n_i(\mathbf{r}) - \overline{n_i}$$

この Fourier 級数展開を行うと

$$\delta n_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} N_i(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$$

ここで $N_i(\mathbf{q})$ は次のようにして定義される。

$$\begin{aligned} N_i(\mathbf{q}) &= \int_V \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \delta n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\nu=1}^{N_i} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{i\nu}) - \overline{N_i} \cdot \delta_{\mathbf{q}, 0} \end{aligned}$$

同様にして $N(\mathbf{q})$ が部分系の総粒子数の局所的ずれの Fourier 変換を表すとする

$$N(\mathbf{q}) = N_1(\mathbf{q}) + N_2(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^2 \sum_{\nu=1}^{N_i} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{i\nu}) - \overline{N} \cdot \delta_{\mathbf{q}, 0}$$

ここで $\mathbf{q} \rightarrow 0$ とすると $N(\mathbf{q}=0) = N - \overline{N} \neq 0$ となり $N(\mathbf{q}=0)$ は体積 V 中における平均粒子数 \overline{N} からのずれを与える。 $N_i(\mathbf{q}=0)$ に対しても同様のことが成り立つ。

次に 1 の原子の平均濃度 $c=c_1$ を次のように書く。

$$c = \frac{N_{t1}}{N_t} = \frac{\overline{N_1}}{\overline{N}}$$

平均濃度 c からの局所的ずれは

$$\begin{aligned}\delta c(\mathbf{r}) &= c(\mathbf{r}) - c = \frac{V}{N} (n_1 - cn) \\ &= \frac{V}{N} [\{(1-c)\delta n_1 - c\delta n_2\} + \{(1-c)\bar{n}_1 - c\bar{n}_2\}]\end{aligned}$$

ここで第2項は $\bar{n}(1-c) \cdot c - \bar{n}c(1-c)=0$ であるから、結局

$$\delta c(\mathbf{r}) = \frac{V}{N} [\{(1-c) \cdot \delta n_1(\mathbf{r}) - c \cdot \delta n_2(\mathbf{r})\}]$$

ここでもし $\delta n_1(\mathbf{r})$ と $\delta n_2(\mathbf{r})$ がそれぞれの濃度すなわち c および $1-c$ に比例して変化すると仮定すると $\delta c(\mathbf{r})=0$ となる。 $\delta c(\mathbf{r})$ の Fourier 展開を行うと

$$\delta c(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$$

ここで $c(\mathbf{q})$ は次のように定義される。

$$\begin{aligned}c(\mathbf{q}) &= \frac{1}{V} \int_V \delta c(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} [(1-c)N_1(\mathbf{q}) - cN_2(\mathbf{q})]\end{aligned}$$

Bhatia-Thornton による構造因子はその長波長極限 $q \rightarrow 0$ において重要な意味を持っている。 $N(\mathbf{q})$ 、 $c(\mathbf{q})$ において $q \rightarrow 0$ とすると

$$N(0) = N - \bar{N} = \Delta N$$

$$c(0) = \frac{1}{N} [(1-c)\Delta N_1 - c\Delta N_2] = \Delta c$$

従って 長波長極限 $q \rightarrow 0$ における Bhatia-Thornton による構造因子は

$$S_{NN}(0) = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{N}$$

$$S_{CC}(0) = \bar{N} \langle (\Delta C)^2 \rangle$$

$$S_{NC}(0) = \langle \Delta N \cdot \Delta C \rangle$$

となり、 $S_{NN}(0)$ 、 $S_{CC}(0)$ はそれぞれ粒子数および濃度の熱的ゆらぎの平均 2 乗を与え $S_{NC}(0)$ はこれらの 2 つのゆらぎの相関を与える。

このうち $S_{CC}(0)$ は合金系が完全な order 状態では $S_{CC}(0)=0$ となり 2 層分離すると $S_{CC}(0) \rightarrow \infty$ となる量であって、液体合金中での化合物形成を調べるのに有効な指標の一つであると思われる。

実験的には、 $S_{CC}(0)$ は次式のように起電力の組成依存性と結びついている。^{4,5)}

4.5)

$$S_{CC}(0) = \frac{RT}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)_{p,T}} = - \frac{RT}{Z_{Na}F} \frac{(1-c)}{\left(\frac{\partial E}{\partial c} \right)_{p,T}}$$

(R : 気体定数、 F : Faraday 定数、 $c = c_{Na}$ 、 $Z_{Na} = 1$)

以上のように起電力の組成依存性から液体合金中の短距離秩序の存在を調べることができる。

2. 3 E M F の実験方法

測定に用いたセルの設定を図2.3に示す。Stainless のチューブの中に純粋な Na (純度 99.9at%) およびチューブ型の固体電解質 Na- β アルミナを入れる。Na- β アルミナの中にはあらかじめ純粋な Pb (純度 99.999at%) を入れておく。このセルを乾燥 Ar ガスを満たした電気炉内に入れ、液相線以上の温度 (70at% Na で融点 404°C) において Coulomb 滴定を行い、合金の組成を決定した。その際に流した電流は約 20mA である。Coulomb 滴定終了後、温度を十分にゆっくり (0.5 deg/min) 上下させて、液相線から約 550°C までの起電力の温度依存性を測定した。起電力、温度、および Coulomb 滴定時の電流はすべて 10^{-6} V の精度を持つ Schlumberger Solartron 7055 digital voltmeter で測定した。

2. 4 E M F の実験結果

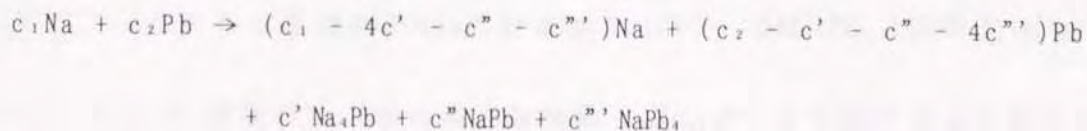
測定によって得られた液体 Na-Pb 合金系の E M F の組成依存性を図2.4に、温度依存性を図2.5に示す。これらの値は、これまでに行われたこの合金系の起電力の測定と良い一致を示した。³³⁾ これらのデータを用いて混合の熱力学的諸量 ΔG 、 ΔS 、 ΔH および ΔC_p 、さらに濃度のゆらぎ $S_{cc}(0)$ を得た。これらを図2.6 ~ 図2.8に示す。得られたグラフのうち、 ΔH は全組成に渡って負であり、この合金系が発熱系であるということを示している。 ΔS は約 78at% に深い極小、約 56

at% Na に変曲点を持っている。また、この系では $\Delta C_p \neq 0$ であって Kopp の法則 (比熱の相加性) の破れ⁴⁷⁾が見られるが、 ΔC_p のグラフは約 57at% Na と 約 76% Na とにピークを持っている。さらに $S_{ex}(0)$ のグラフは全組成に渡って ideal mixing からのずれが大きくなっているが、特に 78at% Na および 56% Na において極小を持ち、さらに 20at% Na に sholder を持っており、これらの組成での短距離秩序の存在を示唆している。これらの実験結果は、液体 Na-Pb 合金系が液相状態において Na_4Pb 、 NaPb 、 NaPb_4 の 3 種類の化合物を形成することを示すものと思われる。従って ΔC_p の大きな値はこれらの化合物が温度の上昇とともに解離してゆくことによるものと考えられる。

2. 5 熱力学的モデル

液体合金中の化合物の比率を推定する簡便な方法が Tamaki et al.⁴⁸⁾ によって提案されている。この章ではこの方法を液体 Na-Pb 合金系に対して適応する。

合金中の Na 原子と Pb 原子のモル分率をそれぞれ c_1 、 c_2 とする。この合金系に Na_4Pb 、 NaPb 、 NaPb_4 の 3 種類の化合物が存在するとすれば、次の化学方程式が成り立つ。



ここで、簡単のために化合物どうしの集合の大きさ $(\text{Na}_4\text{Pb})_{n_1}$ 、 $(\text{NaPb})_{n_2}$ 、 $(\text{NaPb}_4)_{n_3}$

は 1 であると仮定する。通常の多成分系の正則溶液モデル (regular solution model) を適応すると、上の方程式によって表されるこの系の混合の Gibbs の自由エネルギーは次のように書ける。

$$\Delta G = - \sum_{\alpha=3}^5 c_{\alpha} g_{\alpha} + RT \sum_{i=1}^5 c_i \ln \frac{c_i}{c_A} + \sum_{i < j} \frac{c_i c_j}{c_A} w_{ij}$$

$$c_A = \sum_{i=1}^5 c_i$$

ここで、サフィクス ($i=1 \sim 5$) は それぞれ成分 Na、Pb、Na₃Pb、NaPb、NaPb₄ を表す。 g_{α} ($\alpha=3 \sim 5$) は 化合物形成の際の自由エネルギーである。最後の項は成分 i と j の相互作用を表している。しかし、2 種類以上の化合物が形成されるような場合には、多成分の正則溶液モデルは測定された混合の Gibbs の自由エネルギーを再現するには若干不便である。というのは、相互作用のパラメーターを決める際に自由度が有り過ぎるからである。そのため、上の方程式の最後の項を次の表現に置き換える。

$$\sum_{i < j} \frac{c_i c_j}{c_A} w_{ij} \rightarrow c(1-c) \cdot w(c)$$

g_{α} の数値は合金の組成に対して不変であるが、 $w(c)$ の曲線と c_i の値は組成の関数である。これらは混合の Gibbs の自由エネルギー $\Delta G(c, T)$ 、活動度 (activity) $a_i(c, T)$ および 濃度のゆらぎの長波長極限 $S_{ee}(0, c, T)$ を再現するように決められている。これらは以下の式によって得られる。

$$\mu_{Na}^M - \mu_{Na}^0 = k_B T \ln a_{Na} = -ZFE(c_1, T)$$

$$\mu_{Pb}^M - \mu_{Pb}^0 = k_B T \ln a_{Pb} = \frac{\Delta G}{C_2} - \frac{C_1}{C_2} (\mu_{Na}^M - \mu_{Na}^0)$$

$$S_{cc}(0) = -\frac{RT}{Z_{Na}F} \frac{(1-c)}{\left(\frac{\partial E}{\partial c} \right)_{p,T}}$$

これらより得られた $g_i (i=1 \sim 5)$ の値は Table 2.1 に、 $c(1-c) \cdot w(c)$ 、 ΔG 、 $S_{cc}(0)$ の曲線は図 2.11~2.13 に与えられている。

$g_3 = 12.1 \pm 0.05 \text{ Kcal/mol}$	$g_4 = 9.9 \pm 0.05 \text{ Kcal/mol}$	$g_5 = 9.3 \pm 0.05 \text{ Kcal/mol}$
--	---------------------------------------	---------------------------------------

Table 2.1 液体 Na-Pb 合金系の温度 425°C における熱力学パラメーター

2. 6 電荷移動

EMF の測定により得られた濃度のゆらぎの長波長極限 $S_{cc}(0)$ から Faber-Ziman 型の partial structure factor ²⁾ の長波長極限を求め、これらを用いて液体合金中の電荷移動を議論することができる。⁵¹⁾

Bhatia-Thornton ⁴²⁾ による他の 2 つの構造因子 $S_{NC}(0)$ 、 $S_{NN}(0)$ はそれぞれ濃度と組成のゆらぎおよび組成のゆらぎの長波長極限であるが、これは $S_{cc}(0)$ と次のように結びついている。

$$S_{cc}(0) = - \frac{RT}{Z_{Na}F} \frac{(1-c)}{\left(\frac{\partial E}{\partial c} \right)_{p,T}}$$

$$S_{NC}(0) = - \delta \cdot S_{cc}(0)$$

$$S_{NN}(0) = \rho k_B T \cdot \kappa_T + \delta^2 S_{cc}(0)$$

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho v_s^2} + \frac{TV_M \alpha_p^2}{C_P}, \quad \delta = \frac{V_1 - V_2}{V_M}$$

ここで ρ は密度、 α_p は膨張係数⁴⁹⁾、 v_s は音速⁵⁰⁾、 V_M は molar volume、 V_1 と V_2 は Na と Pb に対する部分 mol 体積である。 C_P に対しては相加性からのずれを実験によって得られた ΔC_P によって補正する。

このようにして得られた Bhatia-Thornton による構造因子は、次のような線形変換によって Faber-Ziman による構造因子と結びついている。

$$c^2 a_{NaNa} = c^2 S_{NN} + 2c S_{Nc} + S_{cc} - c(1-c)$$

$$(1-c)^2 a_{PbPb} = (1-c)^2 S_{NN} - 2(1-c) S_{Nc} + S_{cc} - c(1-c)$$

$$c(1-c) a_{NaPb} = c(1-c) S_{NN} + \{(1-c)-c\} S_{Nc} - S_{cc} + c(1-c)$$

ここで a_{ij} は次式で定義される Faber-Ziman による部分構造因子の長波長極限である。

$$a_{ij}(q) = 1 + \frac{N}{V} \int (g_{ij}(r) - 1) \exp(iq \cdot r) dr$$

ここでNは体積V中の原子の総数である。上の式より得た a_{NaNa} 、 a_{NaPb} 、 a_{PbPb} のグラフを図2.14に示す。また、Stillinger および Lovett^{5.2)} による電荷中性の条件は次式で与えられる。

$$a_{NaNa}(0) - a_{PbPb}(0) = \frac{1}{C_{Pb}} - \frac{1}{C_{Na}}$$

実験より得られた $a_{NaNa}-a_{PbPb}$ のグラフを $1/C_{Pb}-1/C_{Na}$ のグラフとともに図2.15に示す。2つのグラフは約50at% Naから約80at% Naにかけて極めて接近していることが判る。

液体状態において大きな体積収縮を起こす2元合金系に対して、実験的に得られたFaber-Zimanによる部分構造因子から電荷移動を推定する試みが液体Hg-Na合金系に対してなされている。^{5.3)} この方法を液体Na-Pb合金系に対して適用する。

Na、Pbの価数をそれぞれ Z_A 、 Z_B とするとNaイオン、Pbイオンが周囲の他のイオンと電子によって完全にスクリーニングされる条件は

$$0 = Z_A + Z_A n_A \int g_{AA}(r) dr + Z_B n_B \int g_{AB}(r) dr - n_e \int g_{Ae}(r) dr$$

$$0 = Z_B + Z_B n_B \int g_{BB}(r) dr + Z_A n_A \int g_{AB}(r) dr - n_e \int g_{Be}(r) dr$$

ここで添え字A、B、eはそれぞれNa、Pb、電子を表し、 $g_{ij}(r)$ ($i, j = A, B, e$)

は部分2体分布関数である。 n_A 、 n_B 、 n_e はそれぞれNa、Pb、電子の数密度を表す。

また巨視的電荷中性条件は

$$n_A Z_A + n_B Z_B = n_e$$

であるが、上式を用いてスクリーニングの条件は次のように書かれる。

$$0 = Z_A + Z_A n_A \int (g_{AA}(r) - 1) dr + Z_B n_B \int (g_{AB}(r) - 1) dr - n_e \int (g_{Ae}(r) - 1) dr$$

$$0 = Z_B + Z_B n_B \int (g_{BB}(r) - 1) dr + Z_A n_A \int (g_{AB}(r) - 1) dr - n_e \int (g_{Be}(r) - 1) dr$$

また $N/V = n_A + n_B$ であることから Faber-Ziman による部分構造因子を用いて上式はさらに次のように変形される。

$$0 = Z_A + Z_A x_A (a_{AA}(0) - 1) + Z_B x_B (a_{AB}(0) - 1) - n_e \int (g_{Ae}(r) - 1) dr$$

$$0 = Z_B + Z_B x_B (a_{BB}(0) - 1) + Z_A x_A (a_{AB}(0) - 1) - n_e \int (g_{Be}(r) - 1) dr$$

ここで隣り合う2つのイオンの境界を、Aイオンからの距離 r_A におけるポテンシャルとBイオンからの距離 r_B におけるポテンシャルが等しくなる位置と定義し、次の条件を仮定する。

$$x_A \frac{4}{3} \pi r_A^3 + x_B \frac{4}{3} \pi r_B^3 = \frac{V_M}{N}$$

Aイオンの Wigner-Zeitzセル中の電荷が合金化することによって Z_A から $Z_A + \Delta Z_A$ へ変化したと仮定すると ΔZ_A が電荷移動として定義される。

このとき

$$\begin{aligned} n_e \int_0^\infty (g_{Ae}(r) - 1) dr &= n_e \int_0^{r_A} g_{Ae}(r) dr - n_e \int_0^{r_A} dr + n_e \int_{r_A}^\infty (g_{Ae}(r) - 1) dr \\ &\equiv Z_A + \Delta Z_A - n_e \frac{4}{3} \pi r_A^3 + \Delta_A \end{aligned}$$

$$n_e \int_0^\infty (g_{Be}(r) - 1) dr \equiv Z_B + \Delta Z_B - n_e \frac{4}{3} \pi r_B^3 + \Delta_B$$

とおくとスクリーニングの条件より

$$\begin{aligned} \Delta Z_A &= Z_A x_A (a_{AA}(0) - 1) + Z_B x_B (a_{AB}(0) - 1) + n_e \frac{4}{3} \pi r_A^3 - \Delta_A \\ &\equiv \Delta Z_A' - \Delta_A \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta Z_B &= Z_B x_B (a_{BB}(0) - 1) + Z_A x_A (a_{AB}(0) - 1) - n_e \frac{4}{3} \pi r_B^3 - \Delta_B \\ &\equiv \Delta Z_B' - \Delta_B \end{aligned}$$

となるが $\Delta_A \equiv \Delta_B \equiv \Delta$ と仮定し、微視的電荷中性条件

$$x_A \cdot \Delta Z_A + x_B \cdot \Delta Z_B = 0$$

に代入すると

$$\Delta = x_A \cdot \Delta Z_A' + x_B \cdot \Delta Z_B'$$

となって Δ が得られる。ここでポテンシャルとして Thomas-Fermiポテンシャル

を仮定すると、AイオンとBイオンの境界では

$$\frac{Z_A}{r_A} \exp\{-\beta (Z_A + \Delta Z_A)^{1/6} \cdot r_A^{1/2}\} = \frac{Z_B}{r_B} \exp\{-\beta (Z_B + \Delta Z_B)^{1/6} \cdot r_B^{1/2}\}$$

$$\beta = \left(\frac{12}{\pi}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}\right)^{-1/2}$$

が成り立つ。E M F から求めた $a_{ij}(0)$ ($i, j = A, B$) を用いると、これらは未知数 $\Delta Z_A, \Delta Z_B, r_A, r_B, \Delta$ に関する連立方程式となる。

これらは非線形連立方程式であるが、Newton法^{5,41)}によって数値的に求めた値を図2.16、図2.17に示す。⁴¹⁾ 電荷移動の方向は $Pb \rightarrow Na$ となるが、これは3.4節において示すようにPbのFermiエネルギーがNaのFermiエネルギーより大きいために生ずるものと考えられる。

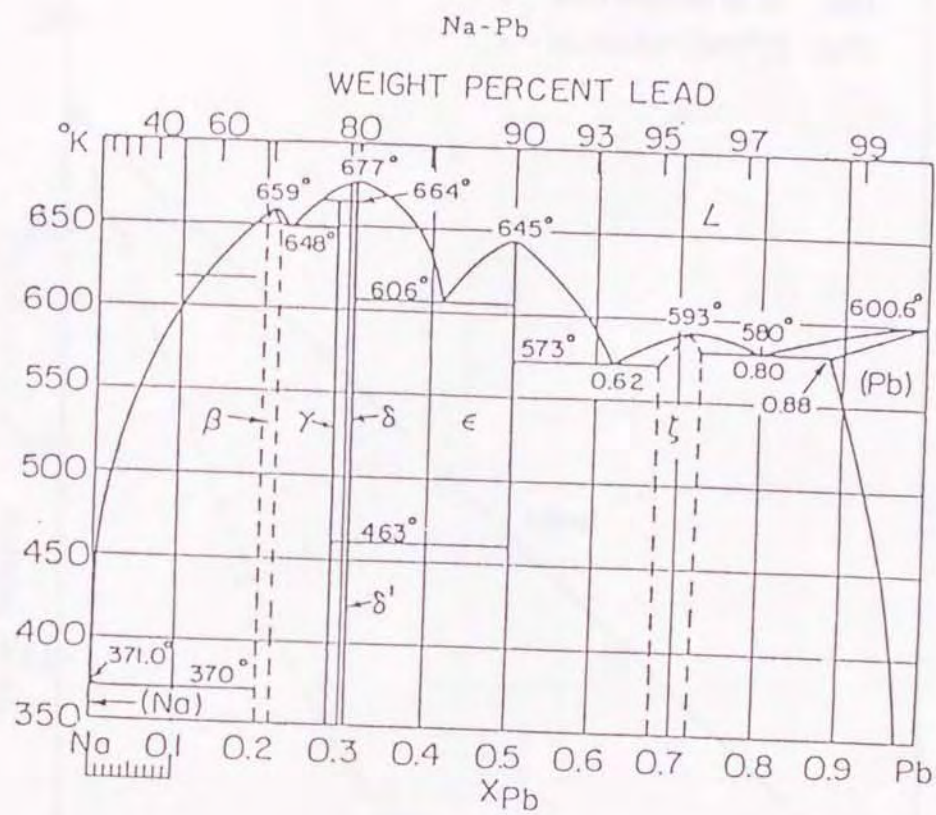


図 2. 1 Na-Pb 合金系の相図 (Hultgren et al. 1973)

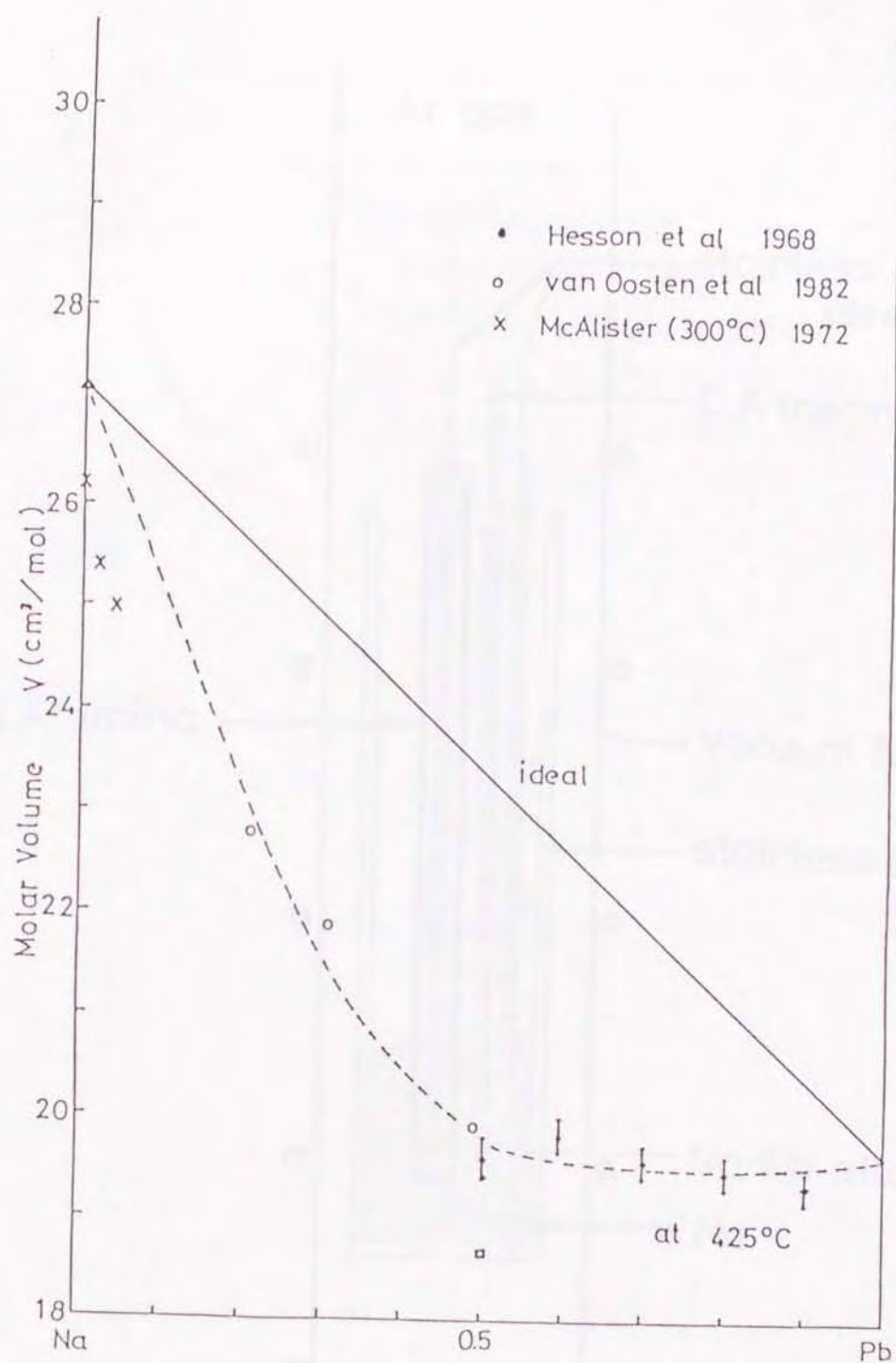


図 2. 2 液体 Na - Pb 合金系のモル体積の組成依存性

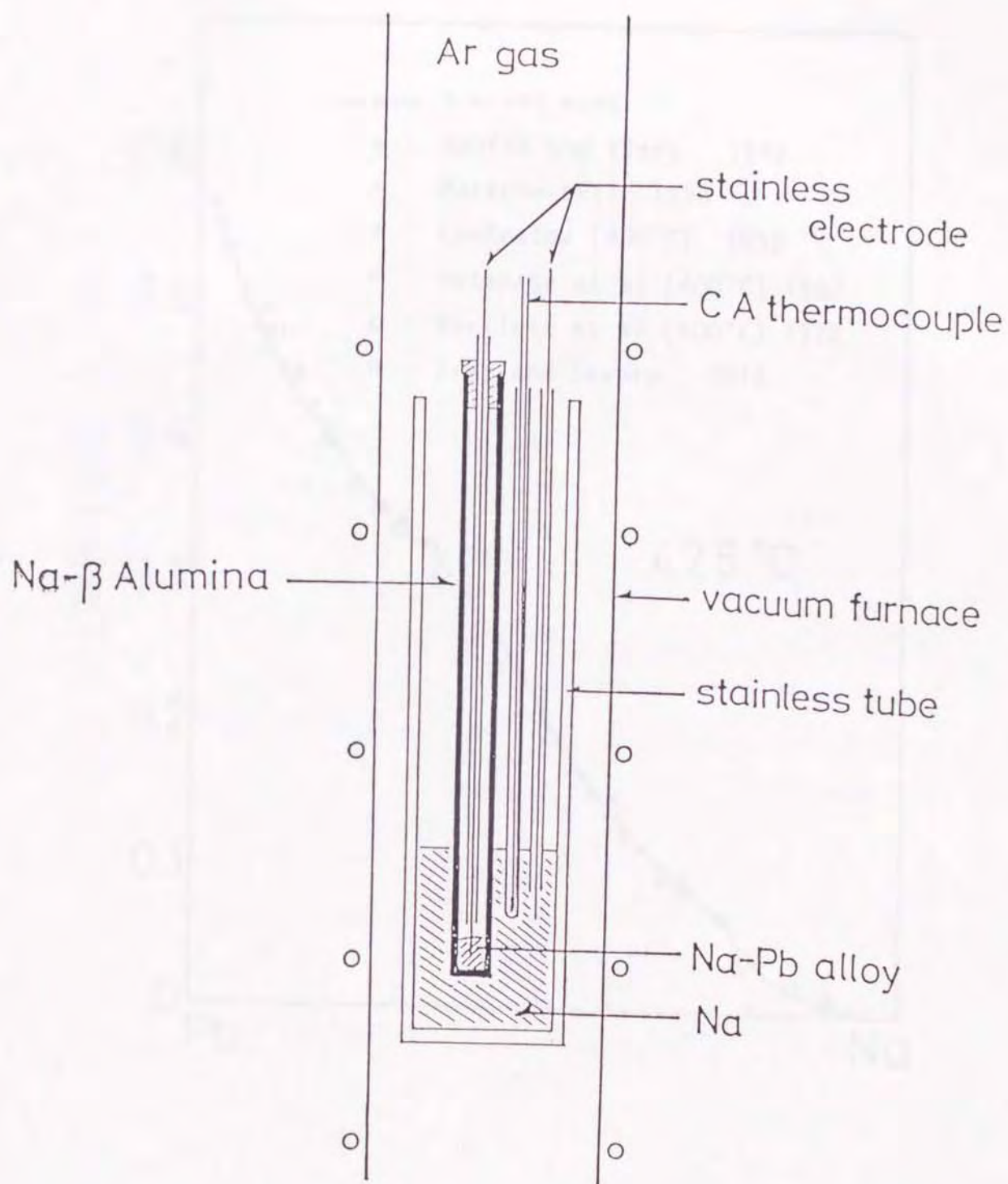


図 2 . 3 E M F 測定時の液体試料のセッティング

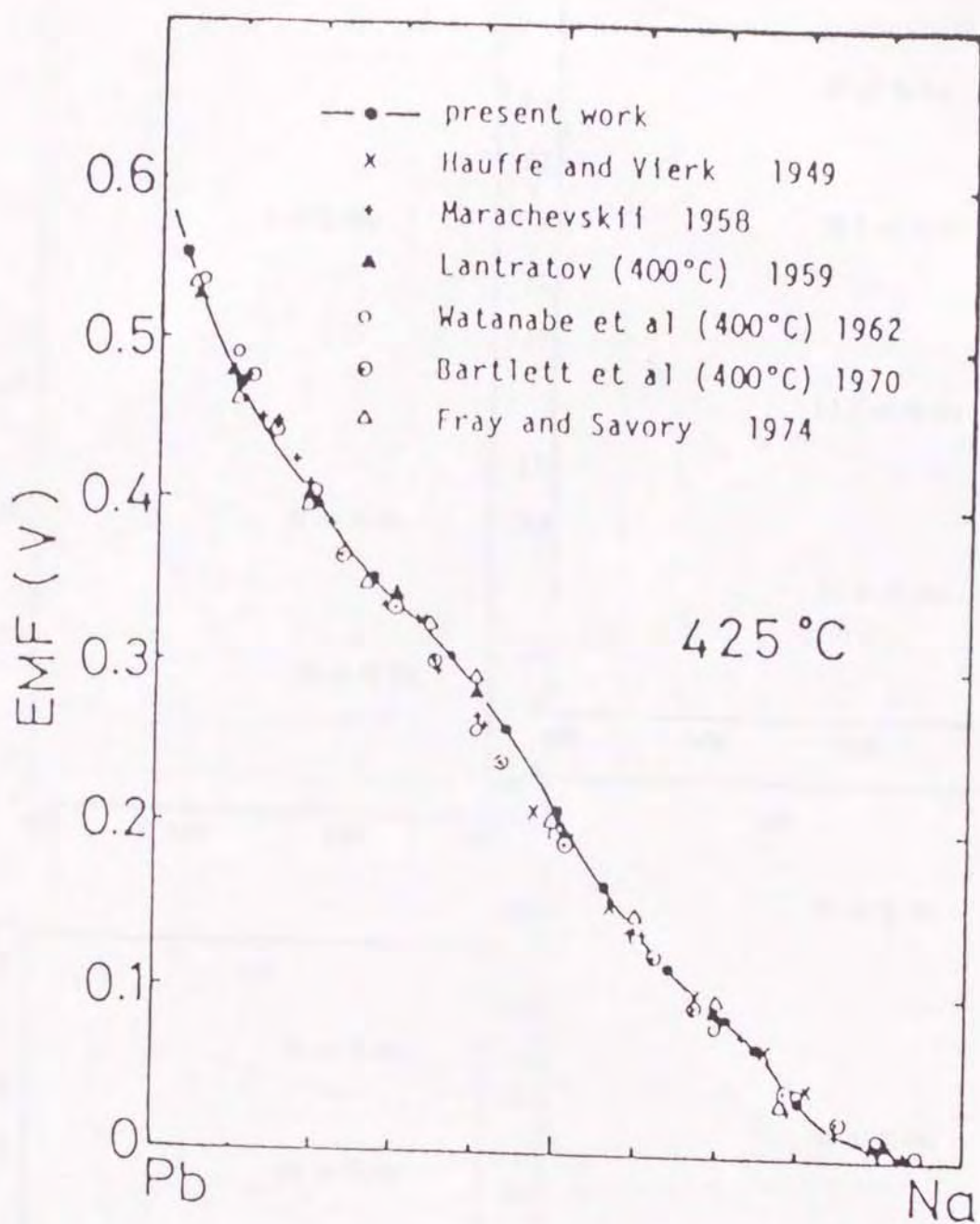


图 2. 4 Concentration dependences of EMF in liquid Na-Pb alloys.

References are cited in the paper of Matsunaga et al. ⁽¹⁾

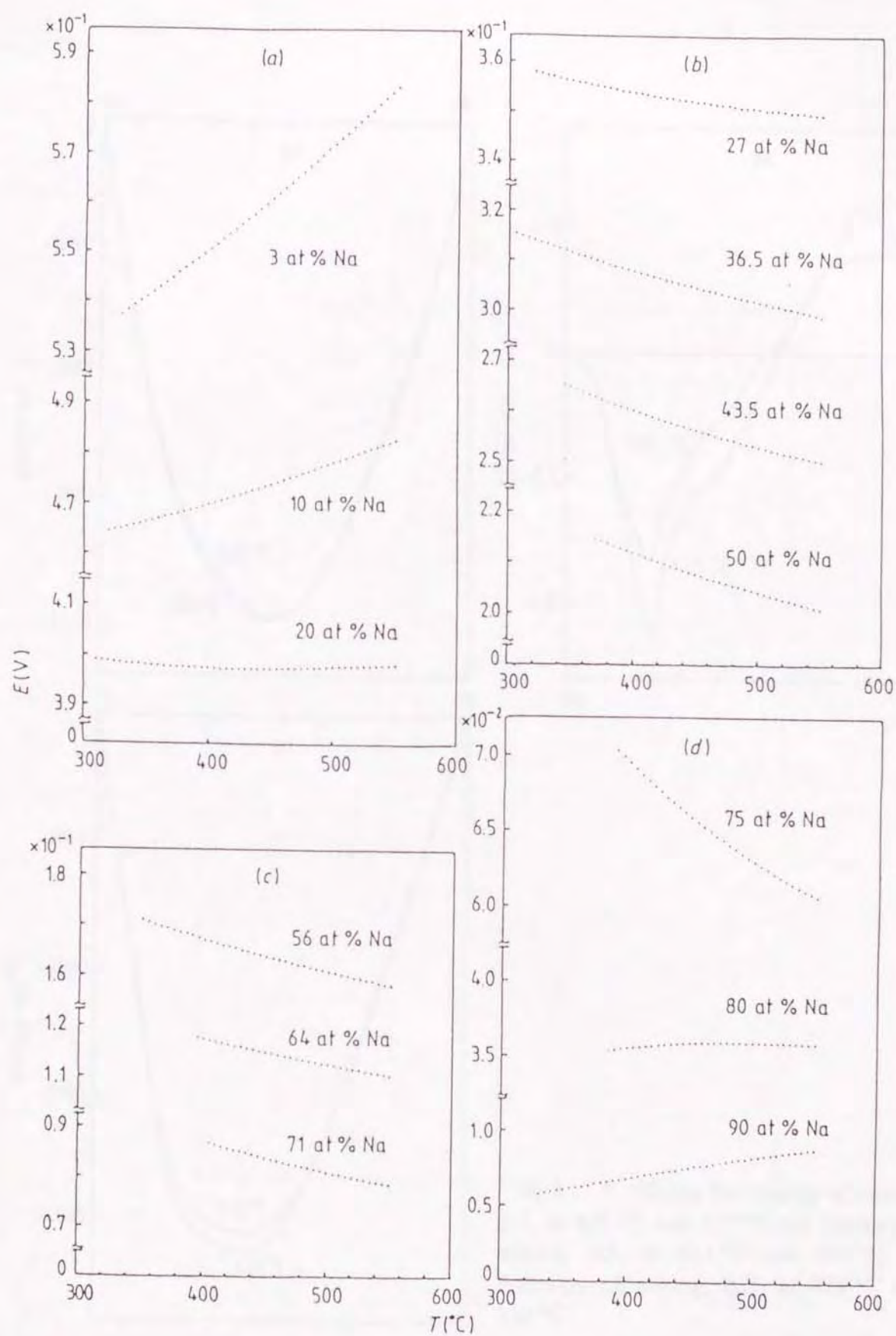


图 2. 5 观察到的 EMF 对于各种浓度的 Na 作为温度的函数。

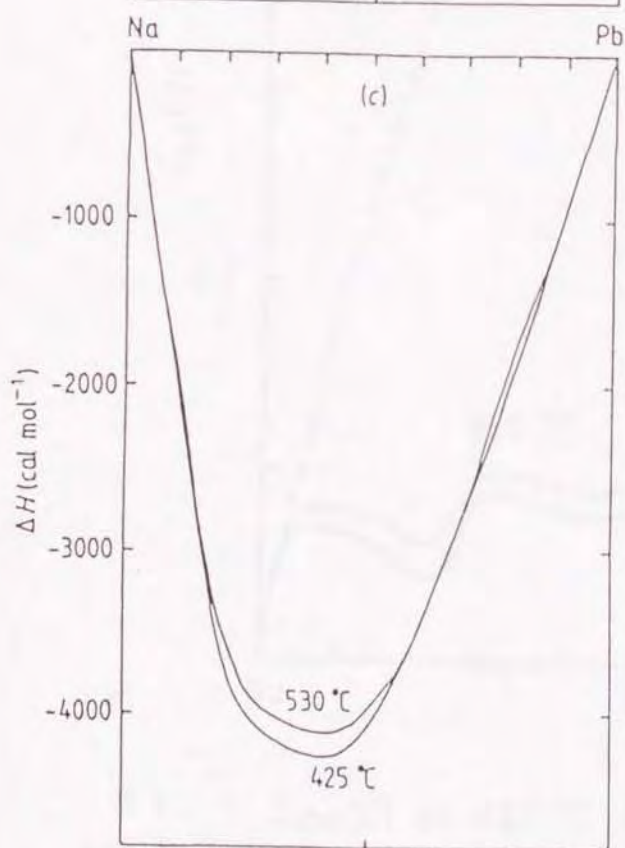
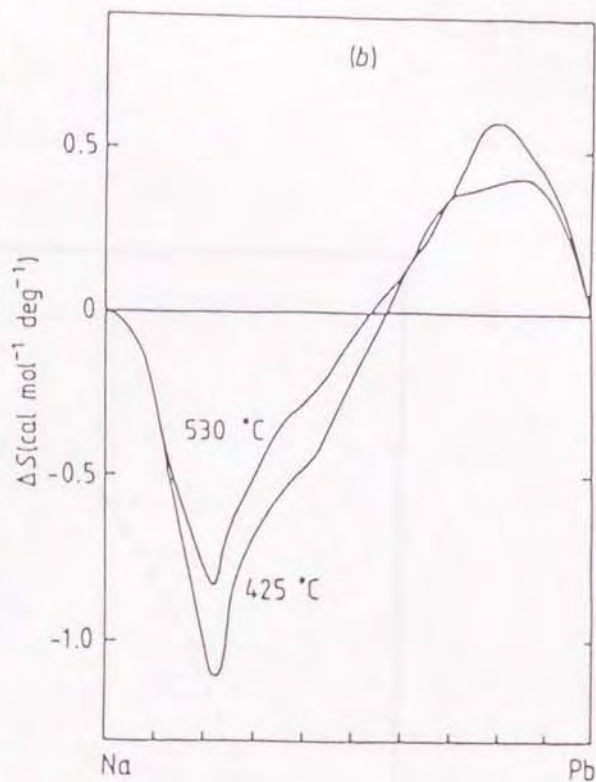
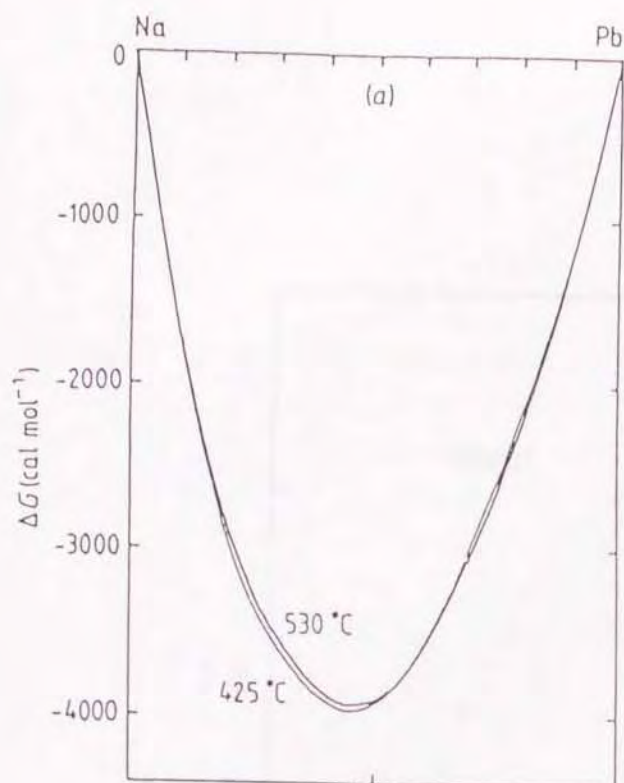


图 2. 6 Gibbs free energy of mixing, ΔG , at 425 °C and 530 °C. (b) Entropy of mixing, ΔS , at 425 °C and 530 °C. (c) Enthalpy of mixing, ΔH , at 425 °C and 530 °C.

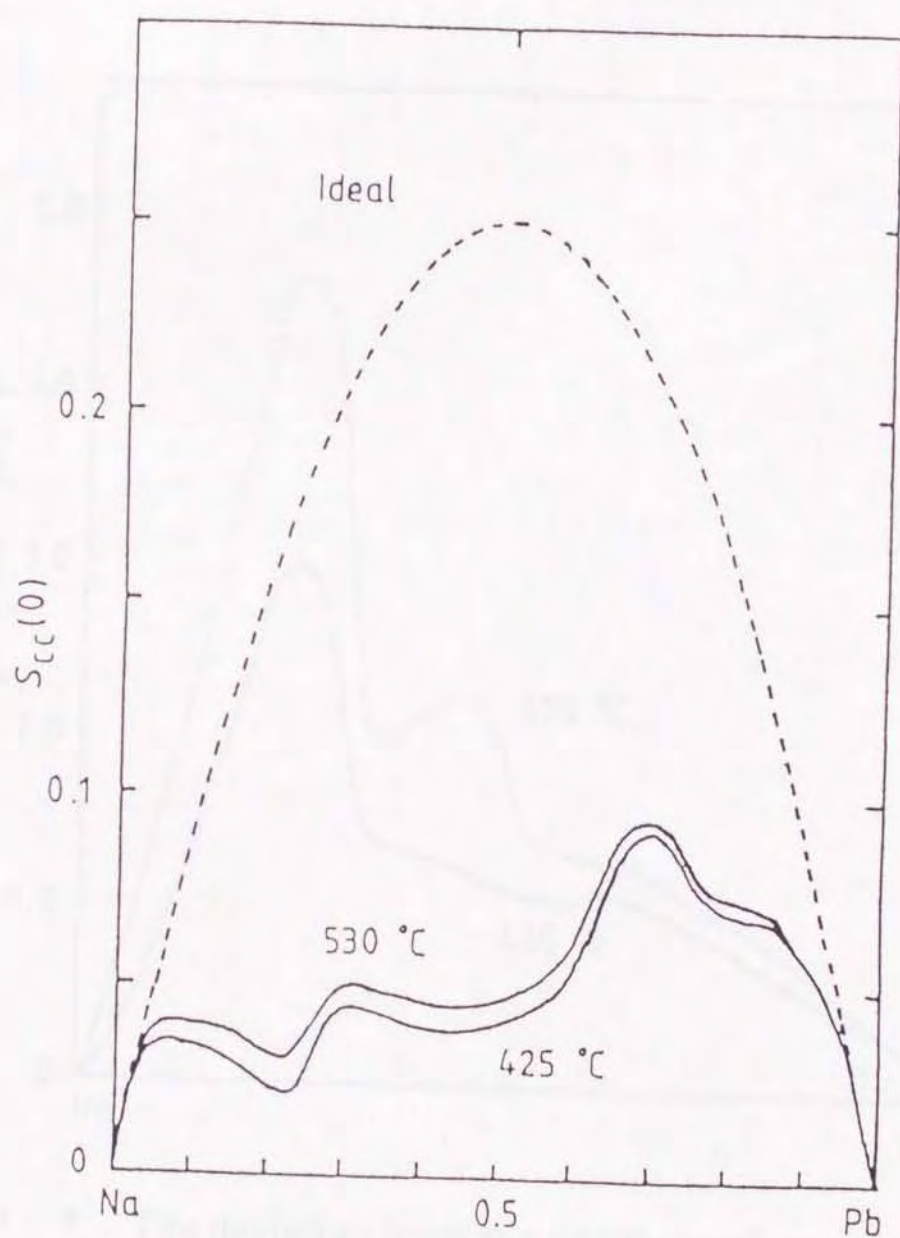


图 2. 7 $S_{cc}(0)$ at 425 °C and 530 °C for liquid Na-Pb alloys.

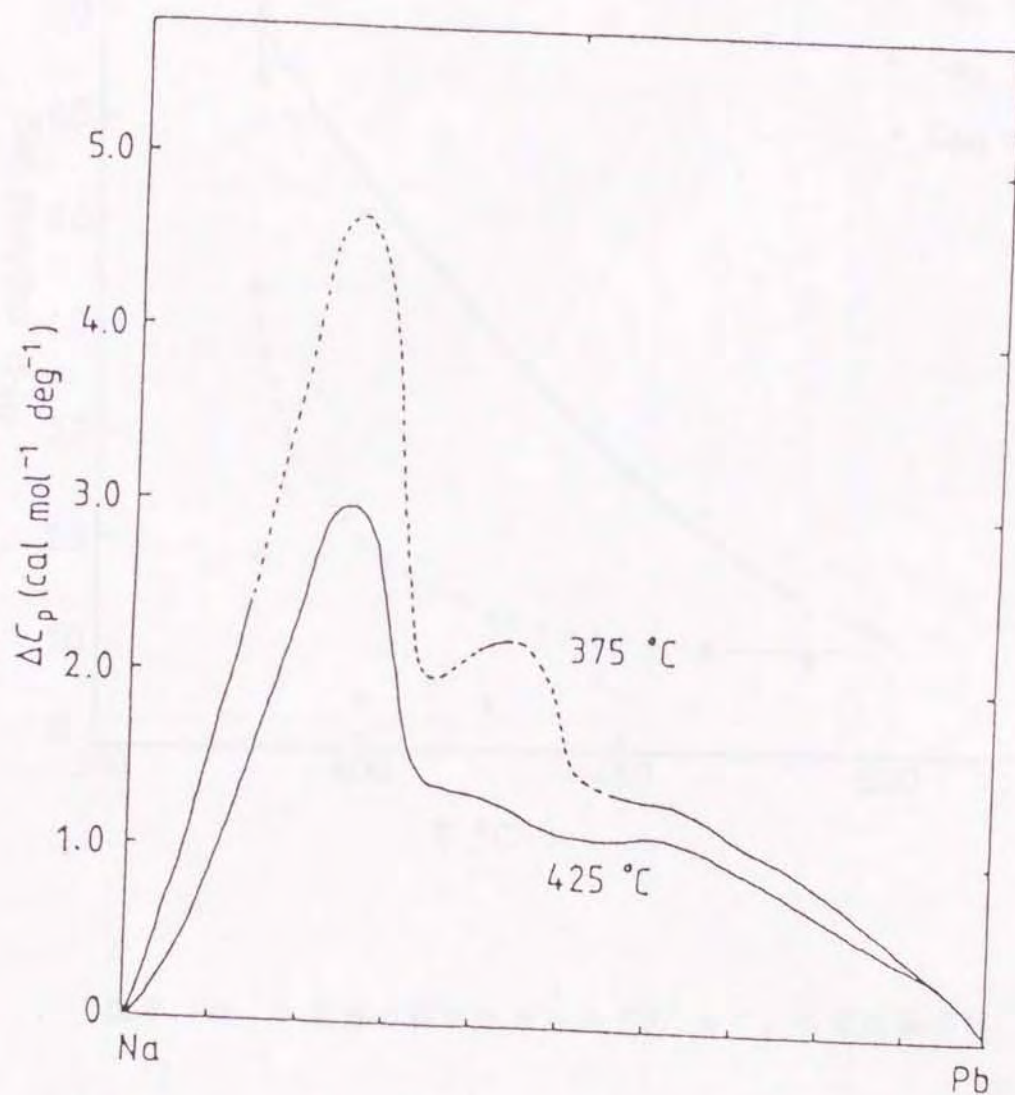


图 2. 8 The deviation from the additivity of specific heat, ΔC_p .

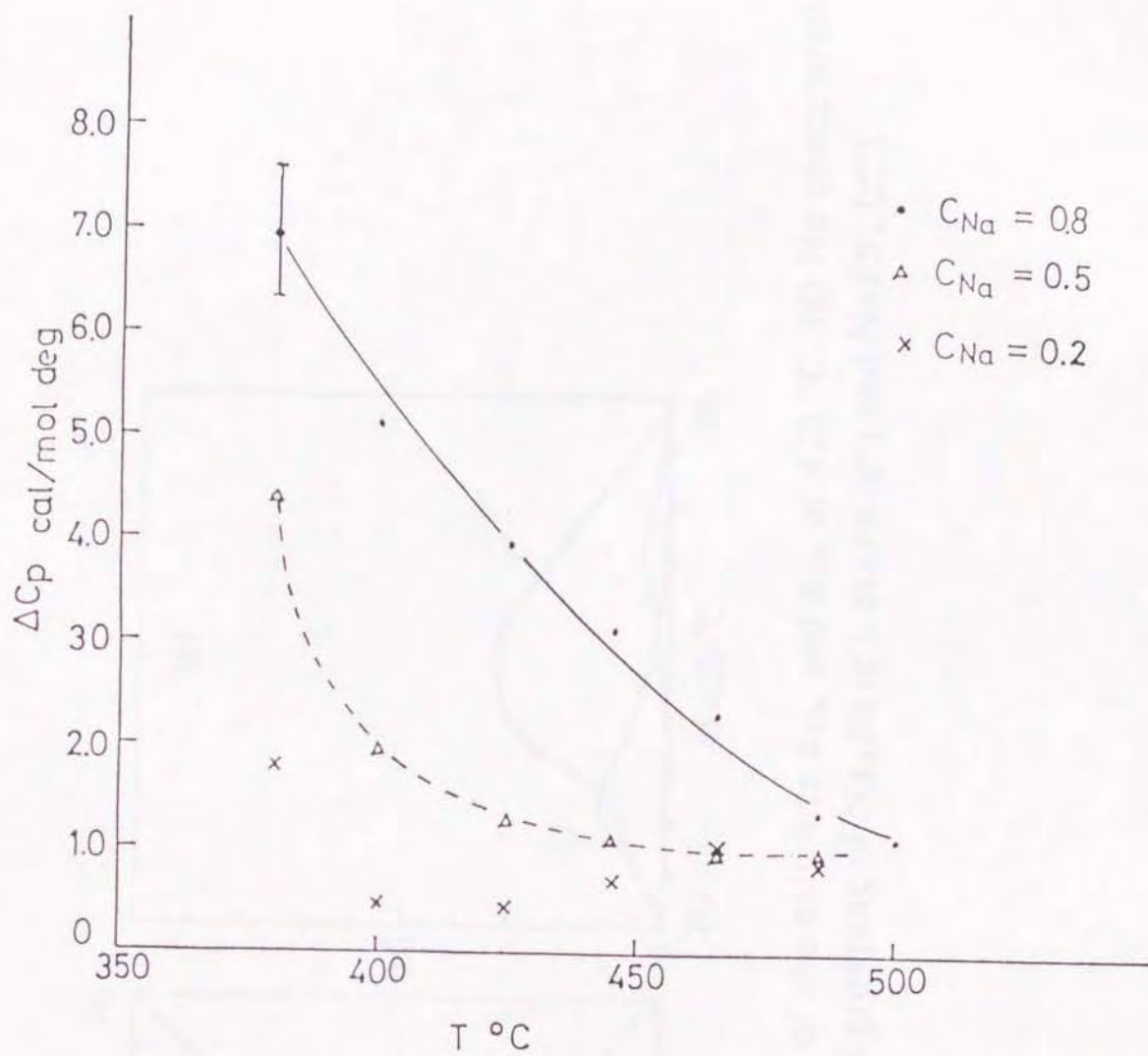


図 2. 9 比熱の相加性からのずれ ΔC_p の温度依存性

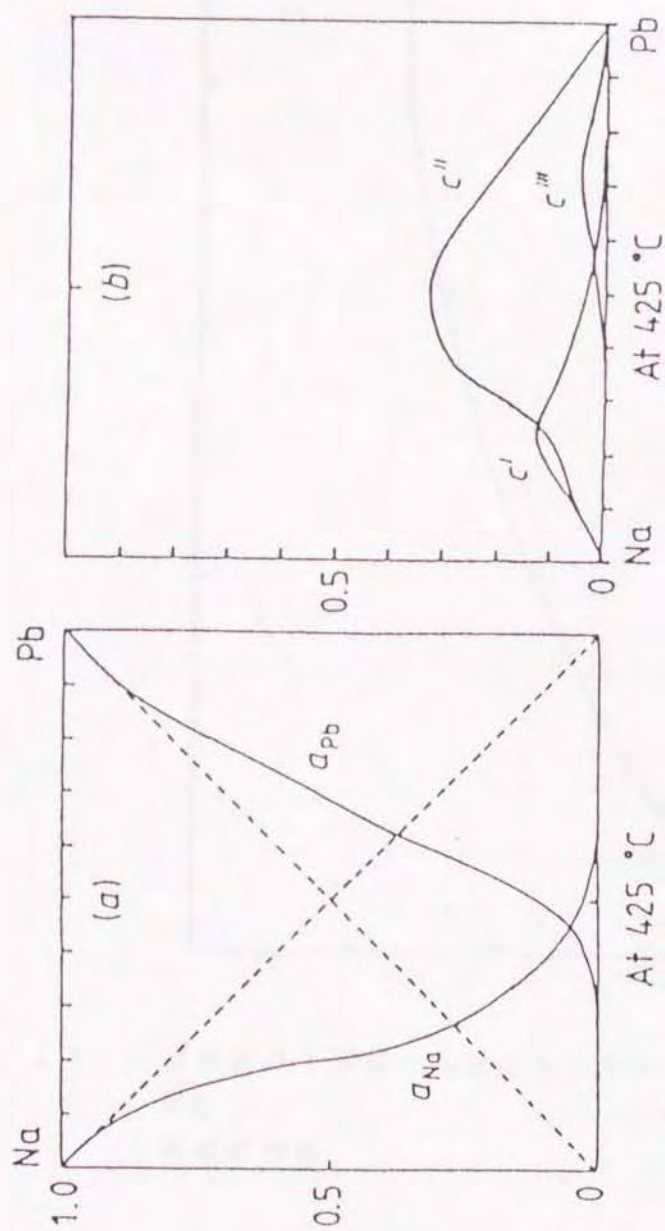


Fig. 2. 1.0 Obtained values of the activities a_{Na} and a_{Pb} at 425 °C. (b) Na concentration dependences for the portions of grouping of Na_4Pb (c'), $NaPb$ (c'') and $NaPb_4$ (c''').

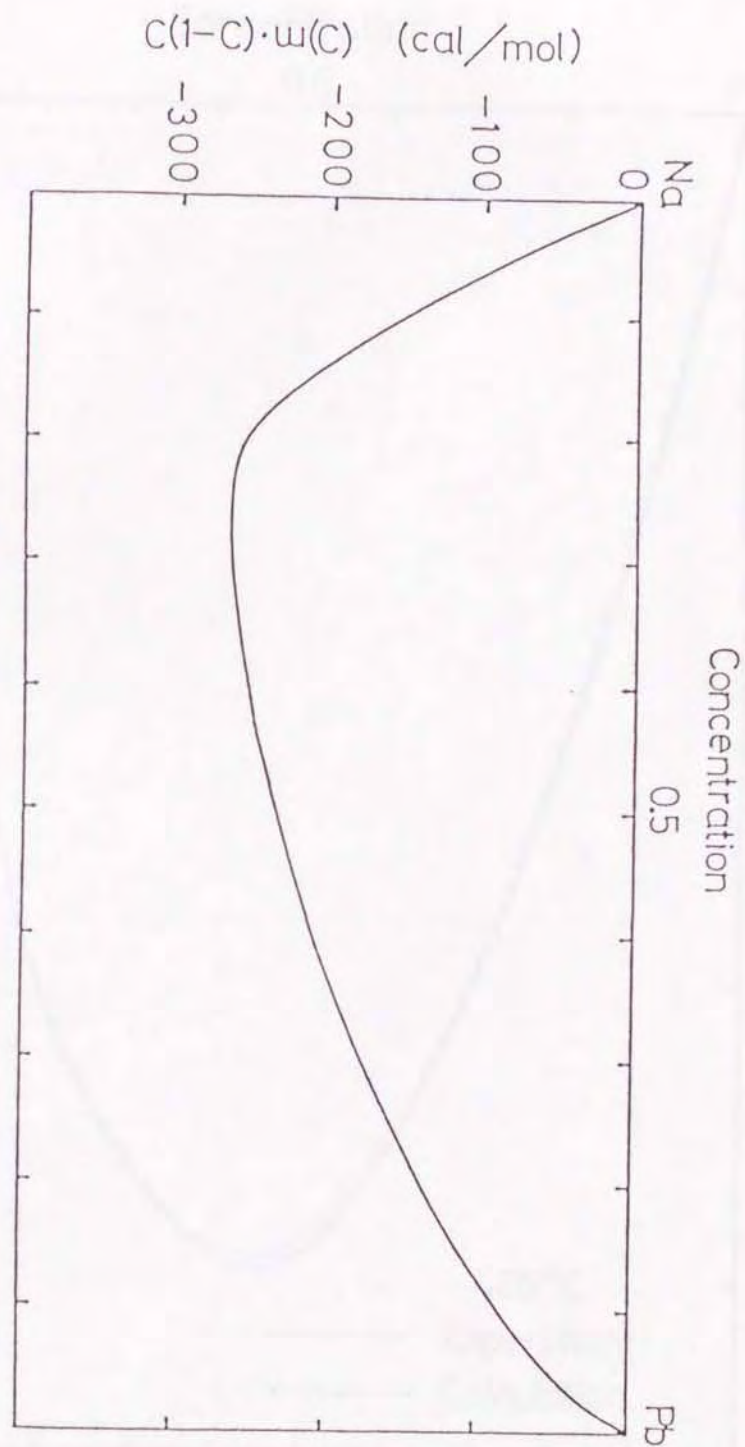


図 2 . 1 1 混合の G i b b s の自由エネルギーにおける成分間の相互作用の組成依存性

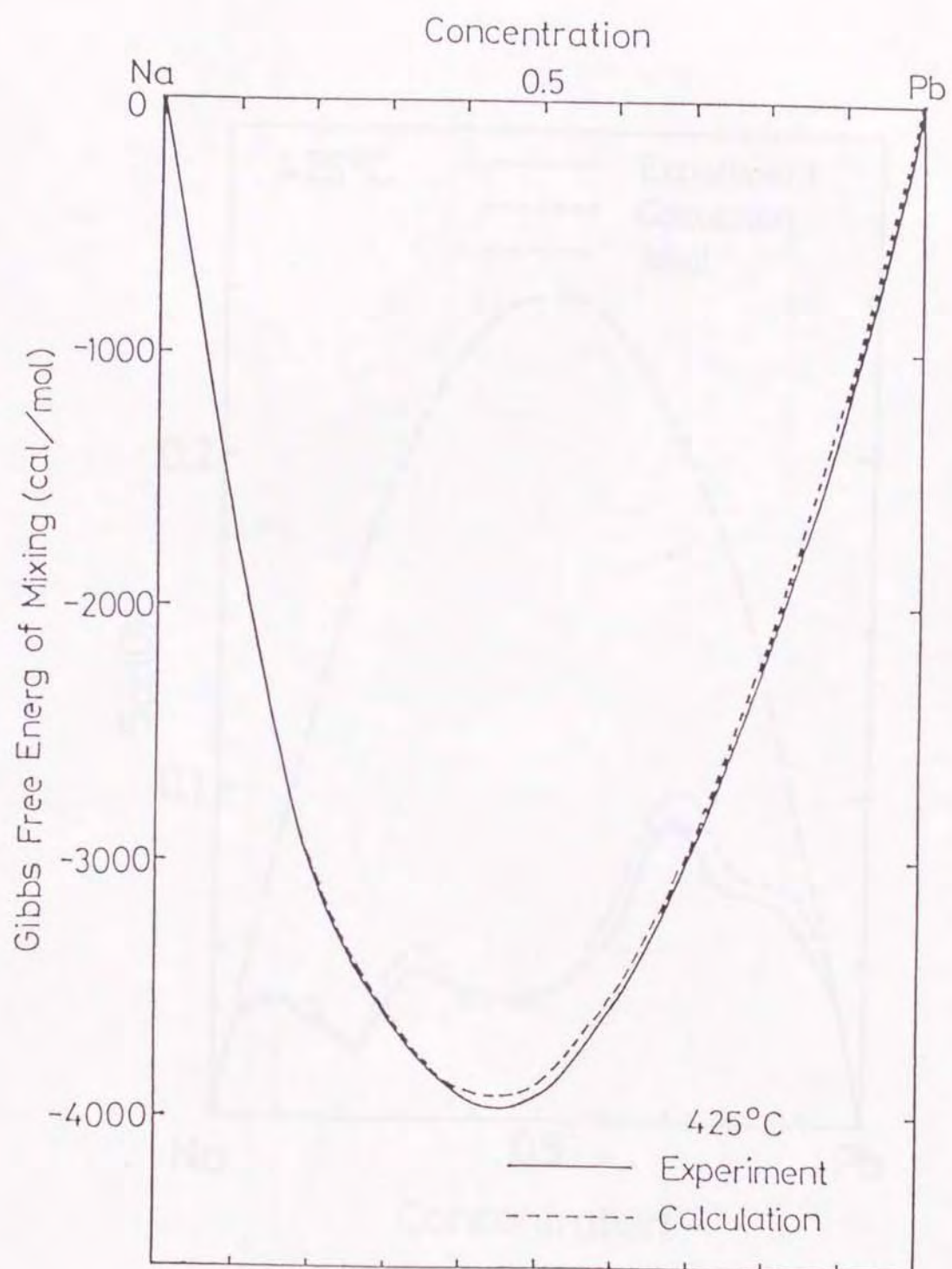


図 2 . 1 2 混合の G i b b s の自由エネルギーの実験値および計算値

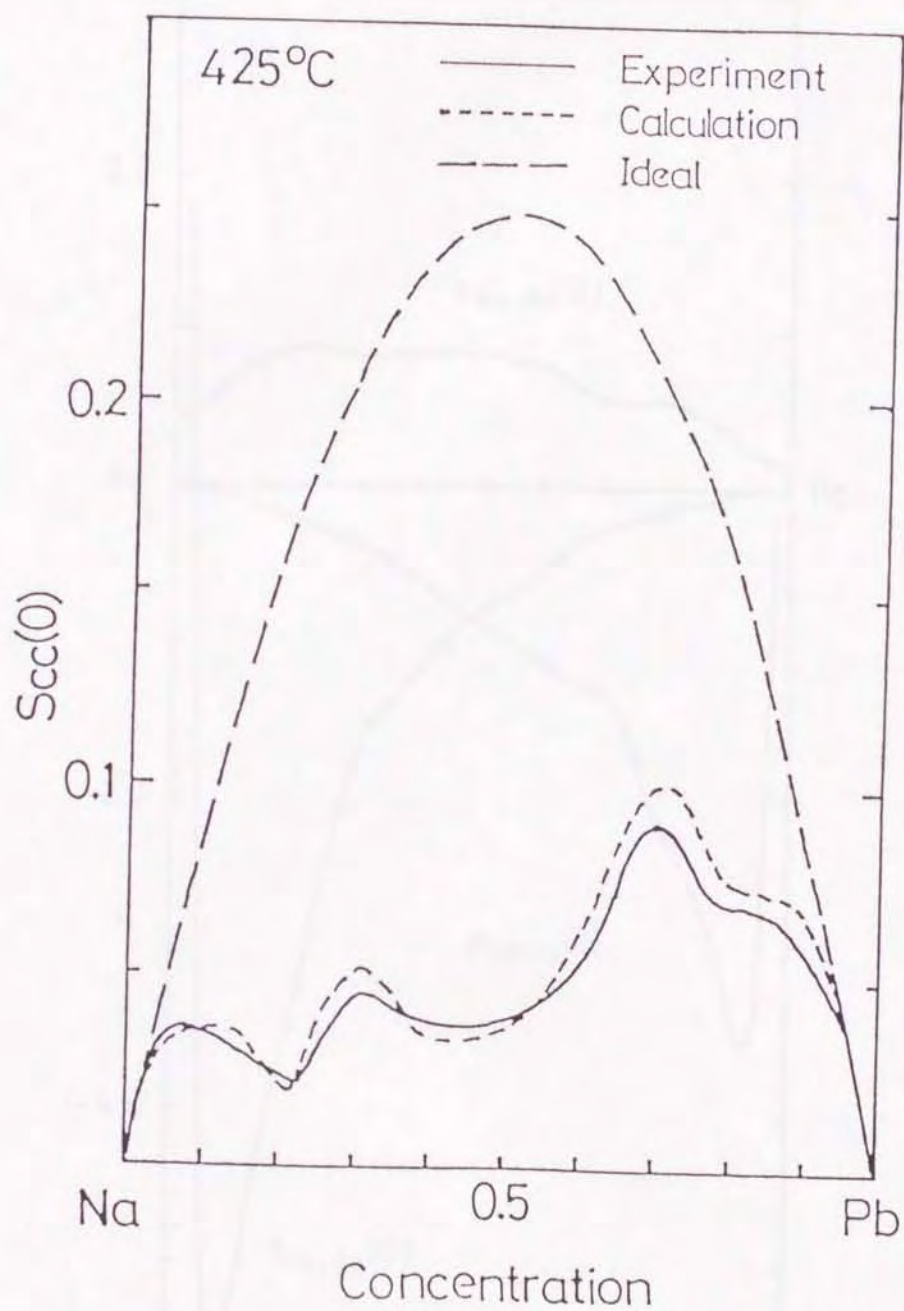


図 2. 1 3 $S_{cc}(0)$ の実験値および計算値

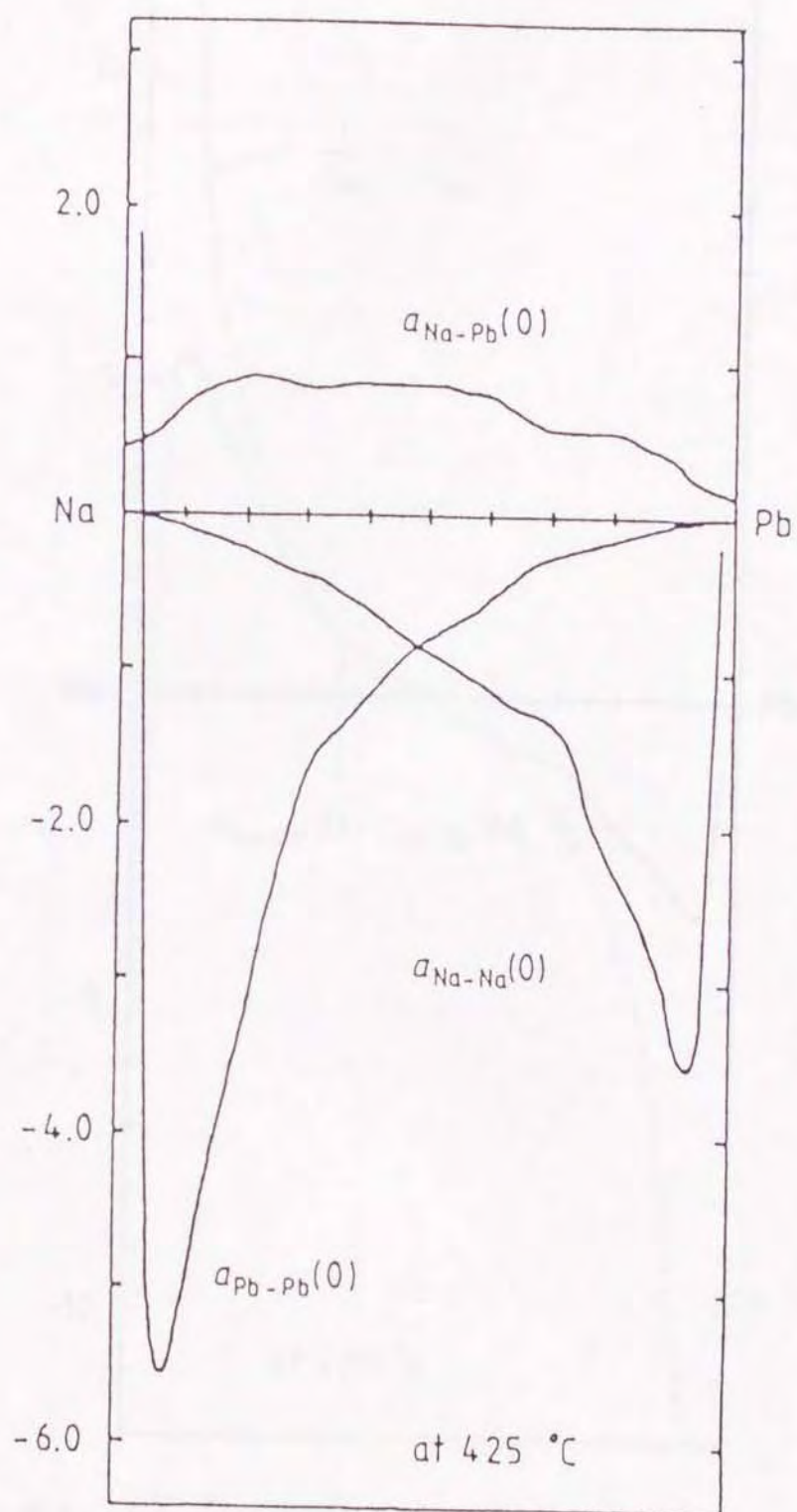


图 2. 1 4 Estimated values of $a_{ij}(0)$ ($i, j = \text{Na, Pb}$).

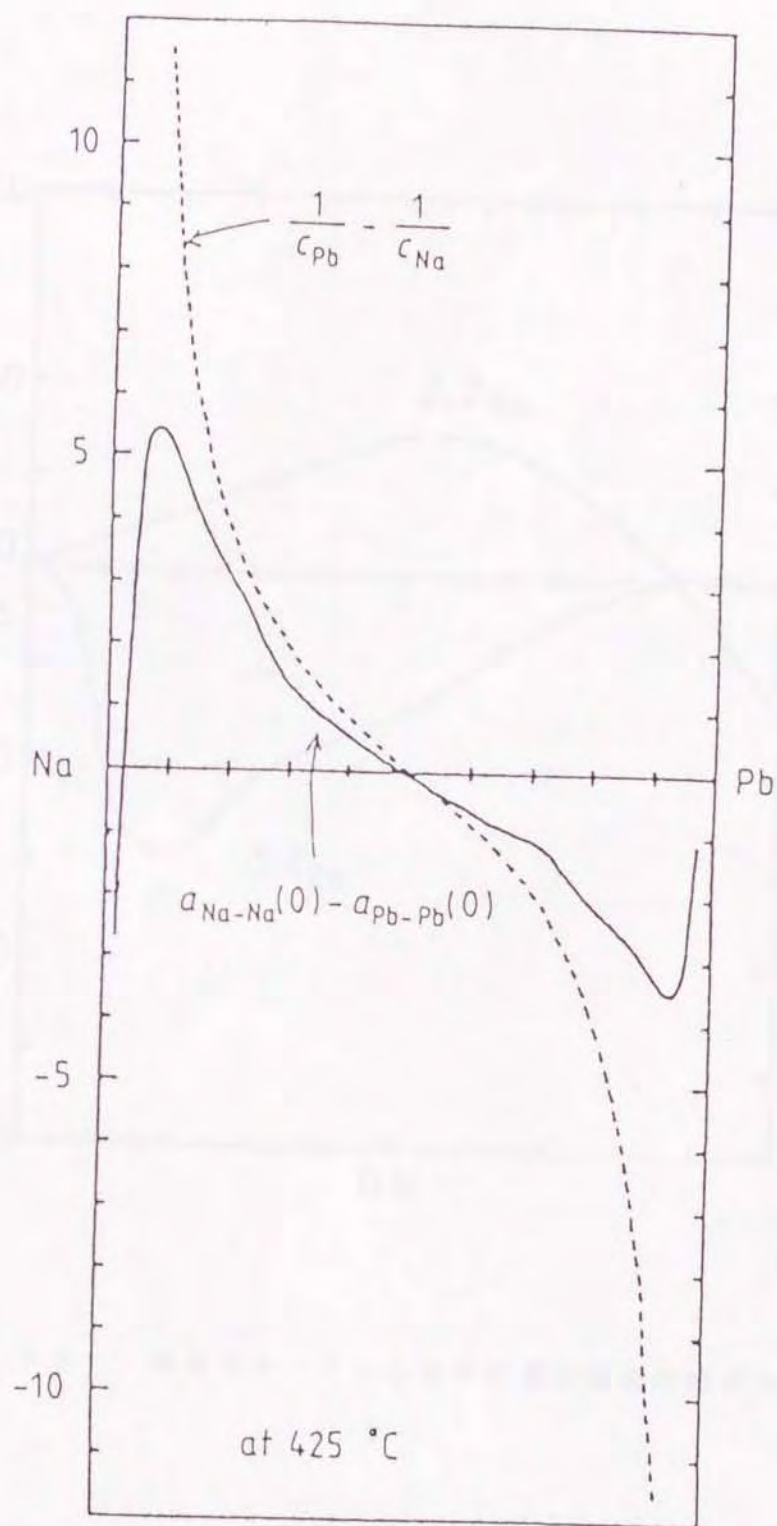


Fig. 2. 15 Na concentration dependence of $((1/c_{Pb}) - (1/c_{Na}))$ and estimated $(a_{Na-Na(0)} - a_{Pb-Pb(0)})$.

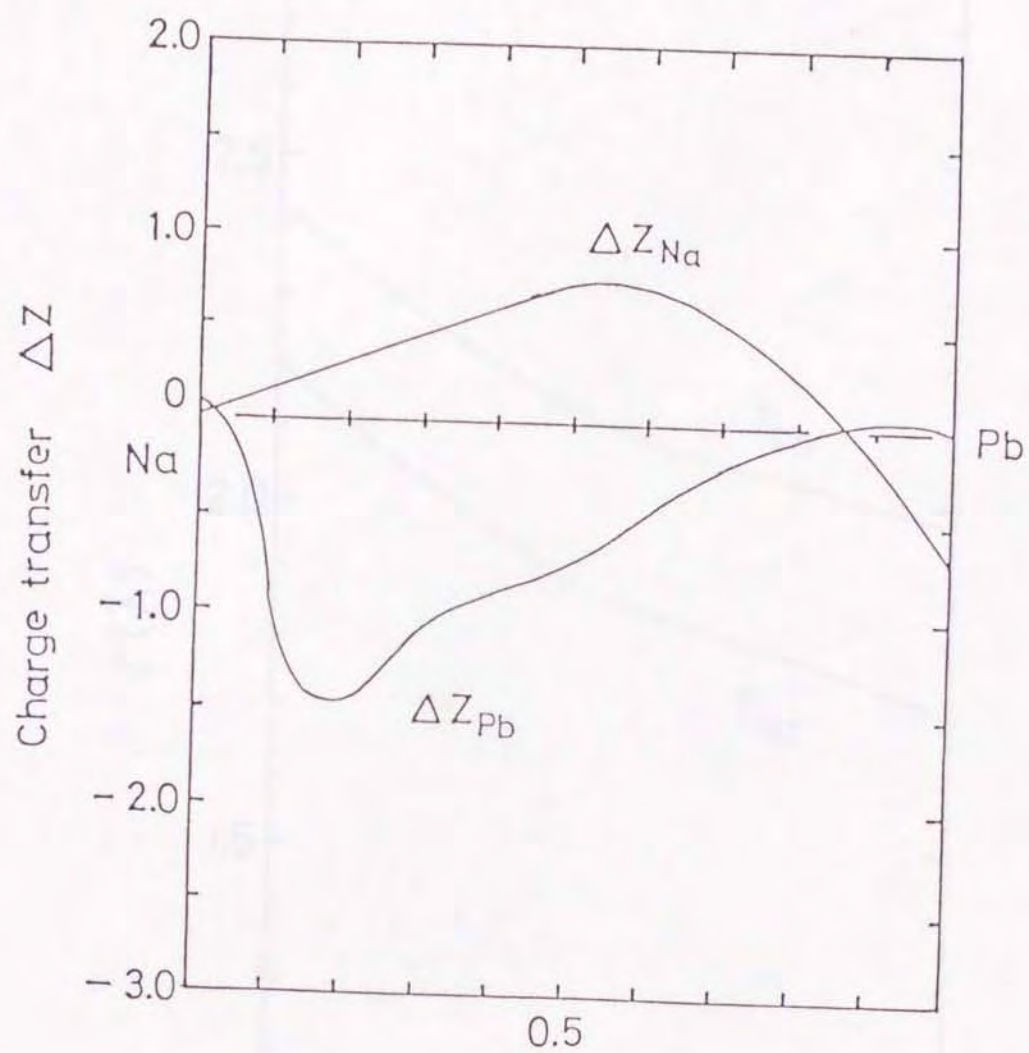


図 2. 16 液体 Na - Pb 合金系の電荷移動の組成依存性

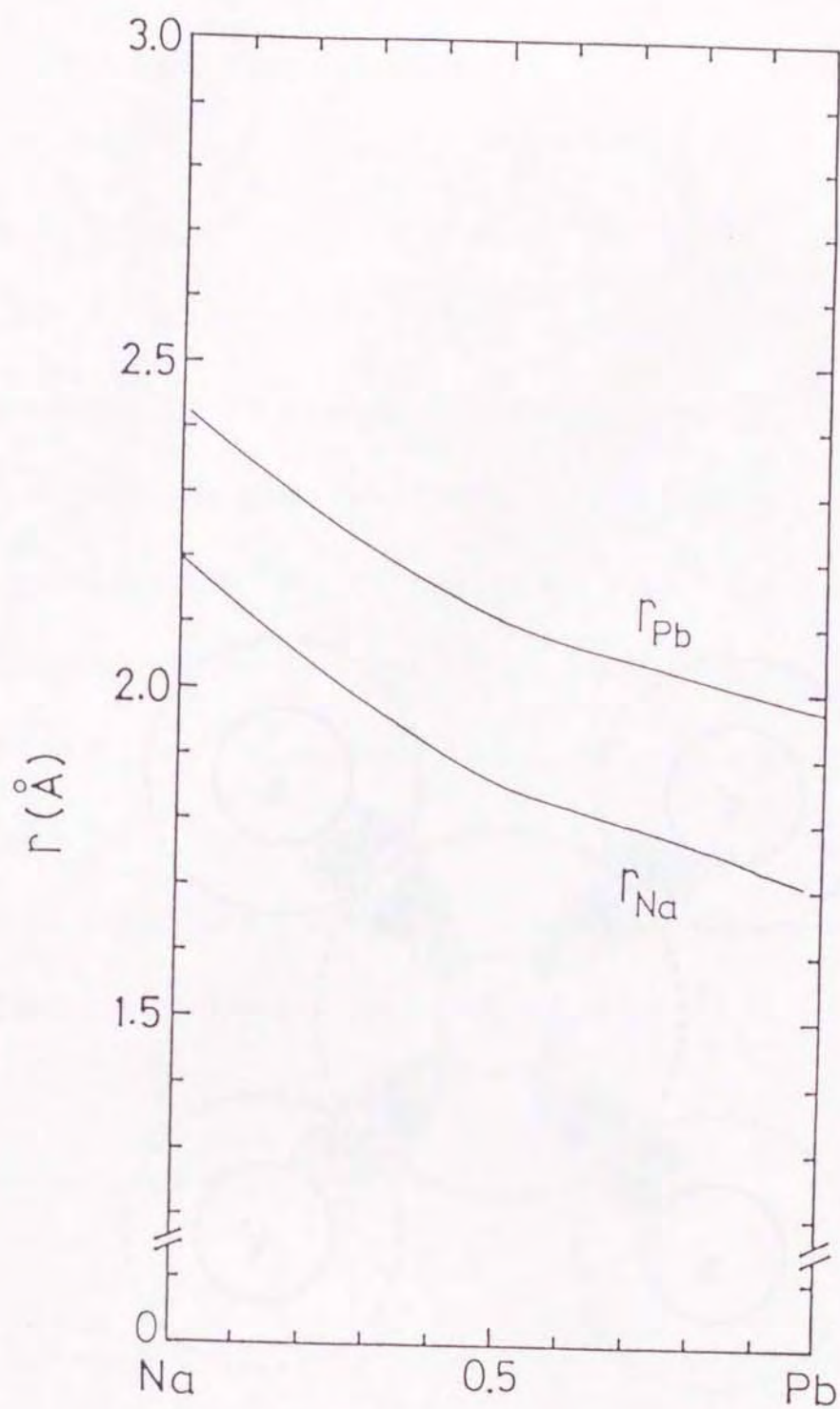


図 2. 17 液体 Na - Pb 合金系の Wigner-Zeitz セルの半径の組成依存性

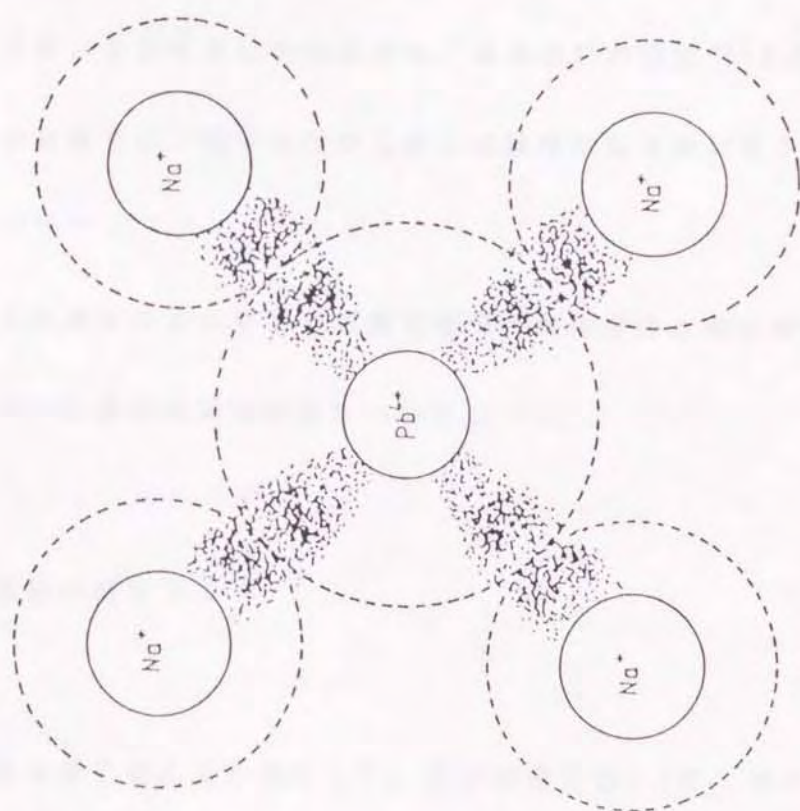


Fig. 2. 18 Schematic figure of the valence electron distribution in liquid Na_4Pb . Full circles indicate the ion size and dotted ones are the respective Wigner-Seitz spheres.

第3章 液体Na-Pb合金系の電気抵抗

3.1 序 論

EMFの測定によって得られた熱力学的性質から、液体Na-Pb合金系は化合物様の原子集団 Na_4Pb 、 NaPb 、 NaPb_2 が液体状態で形成されていることが示唆された。この実験結果から、熱力学的性質に対応して液体Na-Pb系の電子物性がどのような振る舞いを示すかに興味を持ち、電気抵抗の測定⁵⁵⁾を行った。他の化合物形成液体合金系では、電子物性がしばしば異常な振る舞いを示すことが知られている。^{21) 56) 57)}

この章においては液体Na-Pb系の電気抵抗の測定方法と測定結果、および化合物形成に基づいた実験結果の解析について述べる。

3.2 電気抵抗の測定方法

電気抵抗は直流4端子法により測定した。測定回路を図3.1に、セル本体および電気炉内の配置を図3.2に示す。回路に流れる電流は、標準抵抗器の両端の電位差(V_s)で測定した。標準抵抗器の値は、測定されるサンプルの電位差 V が $V \div V_s$ となる 0.01Ω を用いた。電圧の測定には、 10^{-6}V の精度を持つデジタルボルトメーター (Schlumberger Solartron 7055 digital voltmeter) を用いた。

電気抵抗の測定に用いたセルは図3.2に示すように、これまでの測定^{5,6)}に用いられたものと基本的に同じであるが、Na合金系であるためパイレックスで作り、また測定精度を上げるために全体に多少大きめに作ったが、セル係数自体はこれまでのものとほとんど変わらないようにした。(約 100cm^{-1}) セル係数の測定は室温において水銀を用いて行った。

PbとNaの精度はそれぞれ 99.999 および 99.9at% である。サンプルは直径約15mmのパイレックス管に入れ、Ar雰囲気中であらかじめ合金化しておく。測定前は試料は電気炉下部にあるが、十分温度が上がり試料が解けた後、試料を支えている金属棒を押し上げ、セルが試料の中に入るようにする。

温度測定にはアルメルクロメル熱電対を用いた。また、電極にはタングステン線を用いた。測定は酸化と試料の蒸発を防ぐためにAr雰囲気中において融点から約 450°C まで十分ゆっくりと温度を上下させながら(0.5deg/min) $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 間隔で測定した。その際、熱起電力の影響を取り除くため各温度ごとに電流を反転させて測定値の平均を取っている。

3. 3 電気抵抗の測定結果

測定した電気抵抗率の温度依存性を図3.3および図3.4に示す。また液層線上 10°C と 70°C における電気抵抗率の組成依存性およびこれらの温度における電気抵抗率の温度係数をそれぞれ図3.5と図3.6に示す。液体Naの電気抵抗率の値は文献⁴⁹⁾

から取った値を用いた。これらの図において、電気抵抗率の測定値は約75at% Naにおいて極大となる。また温度係数 $-1/\rho \cdot d\rho/dT$ は約80at% Na すなわち Na₄Pbの組成において極大となる。これらは E M F の測定による熱力学的性質から予想された化合物 Na₄Pbの組成に対応している。温度係数がこの組成の近傍で大きな正の値を取ることは、温度の上昇による熱的動揺によって、この化合物の安定性すなわち life time が減少することにより、化合物のmol分率が減少し、1原子あたりの有効伝導電子の数が増加することによるものと思われる。熱力学的性質において異常の見られた50および20at% Naには大きな異常は認められなかった。

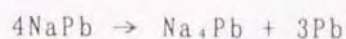
3. 4 電気抵抗の phase shift による解析

前節において述べたように、液体 Na-Pb系の温度一定における電気抵抗率は鋭い極大を持ち、加えて温度依存性も約80at% Naにおいて大きな極小を持っている。このような性質は液体 Li-Pb合金系¹⁴⁾においても見られたものであり、そこでは液体状態において化合物 Li₃Naが形成されているといわれている。従って、液体 Na-Pb系の電気抵抗の測定結果は、液体状態において Na₄Pbが形成されるという仮説を支持している。

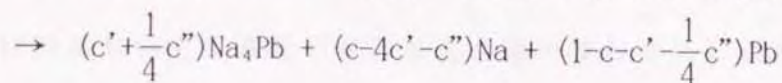
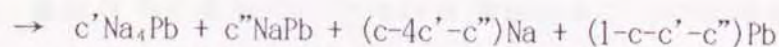
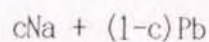
液体状態における Na₄Pbという化合物は、後で第4章において述べるように磁化率のデータから ionicな化合物とはかなり異なるものと考えられる。有力な結合の可能性の一つは、Pbの4つの価電子 ($6s^2, 6p^2$) と Naの1個の価電子 ($3s^1$) が

共有結合を作るというモデルである。化合物 Na_4Pb の構造としては Pb を中心に持つような正四面体の構造が考えられる。

液体中の化合物は熱的動揺のために有限な life time を持つが、EMF の測定による熱力学的性質において 50at% Na を中心に大きなモル分率を仮定した化合物 NaPb が Na_4Pb と同じような構造を持つためには、閃亜鉛鉱構造 (zinc blend) のような構造の中で解離集合を繰り返し、平均としては Na_4Pb と Pb とに分かれているものと考えられる。すなわち



従って、液体 2 元合金 $\text{Na}_c\text{Pb}_{1-c}$ ($c=c_{\text{Na}}$) に対して次のような化学方程式を仮定する。



このような条件のもとで、 Na と Pb から供給される伝導電子の有効電子密度 n_{eff} は次のように定義される。

$$n_{\text{eff}} = \frac{Z_{\text{eff}}}{V_M}$$

ここで、 V_M は測定されたモル体積のデータ⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾を用いる。 Z_{eff} は次式で書かれるような伝導電子の有効数である。

$$Z_{eff}(c, c', c'') = (c - 4c' - c'')Z_{Na} + (1 - c - c' - \frac{1}{4}c'')Z_{Pb}$$

Z_{Na} と Z_{Pb} は、それぞれNaとPbから供給される伝導電子の数であるが、Naの3s電子およびPbの6sと6p電子の全ての電子を考えて、 $Z_{Na}=1$ 、 $Z_{Pb}=4$ と仮定する。

このような前提のもとに、一定温度における電気抵抗率の組成依存性の解析を試みる。もし液体状態における化合物形成がなければ、電気抵抗率の相加性からのずれ、すなわち

$$\Delta\rho = \rho_{obs} - \{c\rho_{Na} + (1-c)\rho_{Pb}\}$$

はもっと平たい $c(1-c)$ に比例するような形になるか、あるいは ρ が直線になるはずである。⁷⁾ 従って、実験から得られた $\Delta\rho_{obs}$ がこれらより大きく隔たっていることは、液体状態において化合物が形成されることによる効果として理解できる。液体状態において伝導電子がある化合物のまわりにしばらく滞在して共有結合を作っては有限な時間の後に去ってゆくという描像を考えれば、これはSnなどの金属中にFe、Co、Niなどの3d遷移元素を加えた場合のs-d共鳴散乱に類似している。⁵⁹⁾ 従って、液体Na-Pb系に対しても phase shift による解析を行うことは妥当であると考えられる。^{56), 60)~63)} 共鳴散乱による伝導電子の位相のずれを用いて、電気抵抗率の増分 $\Delta\rho$ は次のように表される。⁶⁴⁾

$$\Delta\rho = \frac{2\hbar n_i}{ne^2 k_F} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\eta_l - \eta_{l+1})$$

ここで、 n は $n = N \cdot Z_{eff} / V_M$ で定義される伝導電子の数密度であり、 n_i は散乱に寄与する化合物の数密度であるが、今の場合は次式のようになる。

$$n_i = \frac{N}{V_M} (c' + \frac{1}{4}c'')$$

Na₄Pbの正四面体構造における結合は、いわゆる sp³混成によって作られるものと考えられるが、ここでは共有結合状態への散乱が p-state への散乱に近いものと仮定し、phase shift からの主要な項は $l=1$ の項から来るものとして他の項を無視できるとすると

$$\Delta\rho = \frac{6\hbar n_i}{ne^2 k_F} \sin^2 \eta_1$$

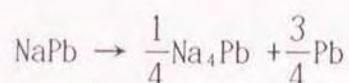
を得る。ここで次の関係式を用いる。⁶⁵⁾

$$\tan \eta_1(E_F) = \frac{\Gamma}{2(E_p - E_F)}$$

ここで E_F はFermiエネルギー、 E_p は virtual bound state である p-state のエネルギーレベル、 Γ はその巾である。これを用いて結局 $\Delta\rho$ は

$$\Delta\rho = \frac{6\hbar(c' + \frac{1}{4}c'')}{Z_{eff}e^2 k_F} \cdot \frac{\Gamma^2}{4(E_p - E_F)^2 + \Gamma^2}$$

で与えられる。ここで散乱体の数は c' と c'' の2種類を用いているが、NaPbからの寄与は前に述べたように



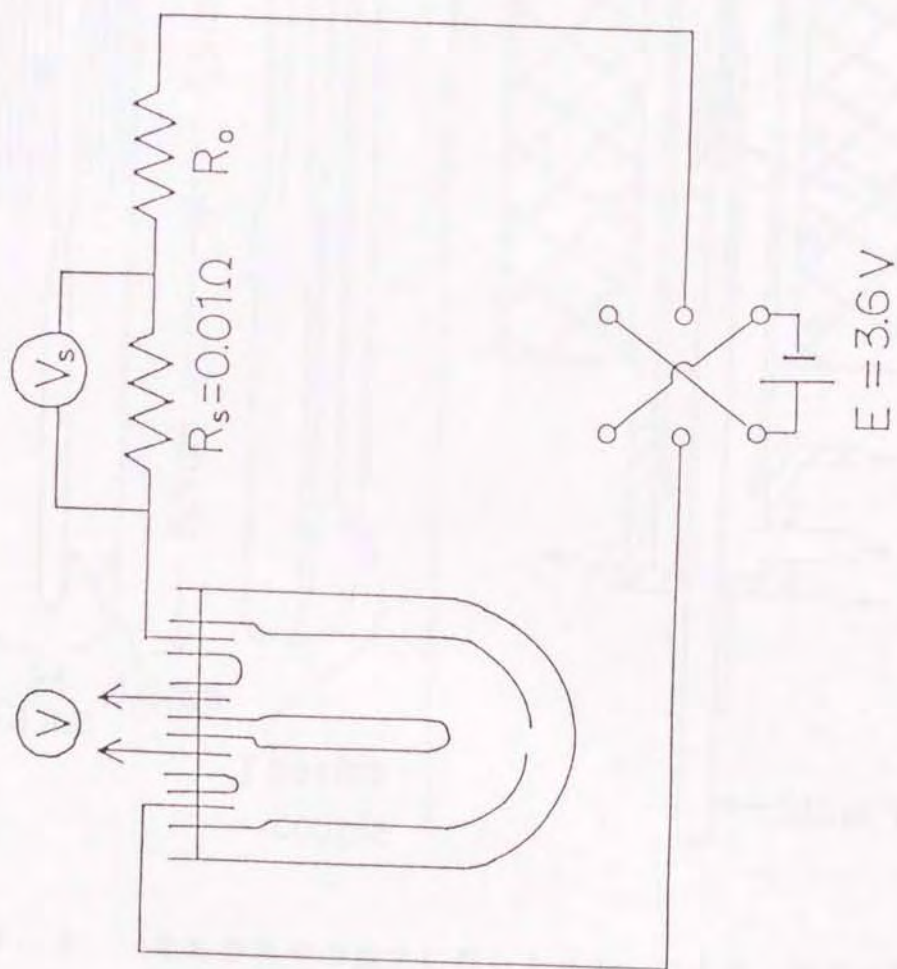
として Na_4Pb の形で寄与すると考えているので、 E_p は c' と c'' に対して共通であると考ええる。また、 E_p は一般に組成の関数と考えられるが、少なくとも Fermi レベル E_F のすぐ下にあるものと思われる。そうでないと、 Na_4Pb の結合に寄与する電子は伝導電子のように振る舞うと考えられるからである。

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{8\pi^2 m}$$

として得た E_F を図 3.7 に示す。

今 $E_p - E_F \equiv \Delta E = 0.2 \text{ eV}$ 、 $\Gamma = 2.5 \text{ eV}$ と仮定し、 c' と c'' として熱力学のデータから得た分布 (図 2.10) を用いて得た $\Delta\rho$ の計算値を図 3.8 に示す。 $\Delta\rho_{\text{cal}}$ は $\Delta\rho_{\text{obs}}$ をある程度再現しているが Pb 側で多少ずれている。

$\Delta\rho_{\text{obs}} - \Delta\rho_{\text{cal}}$ を ρ_{obs} と重ねてプロットしてみると、図 3.9 に示すように上に凸のなめらかな曲線となり、これは Nordheim 則⁶⁶⁾ による寄与が現れていると見ることができる。従って共鳴散乱を仮定した計算値 $\Delta\rho_{\text{cal}}$ と Nordheim 則からの寄与との和は、実験値を良く再現するものと思われる。以上より、液体 Na-Pb 合金系の電気抵抗の $\Delta\rho$ の大きな値は、伝導電子の伝導バンドから化合物 Na_4Pb の virtual covalent bound state への共鳴散乱の効果に帰せられるものと考えられる。



R_o : ダイヤル抵抗器
 $R_s: 0.01\Omega$ 標準抵抗器
 $R = \rho \frac{l}{S} = \rho \beta$
 β : セル係数

図 3. 1 電気抵抗測定回路図

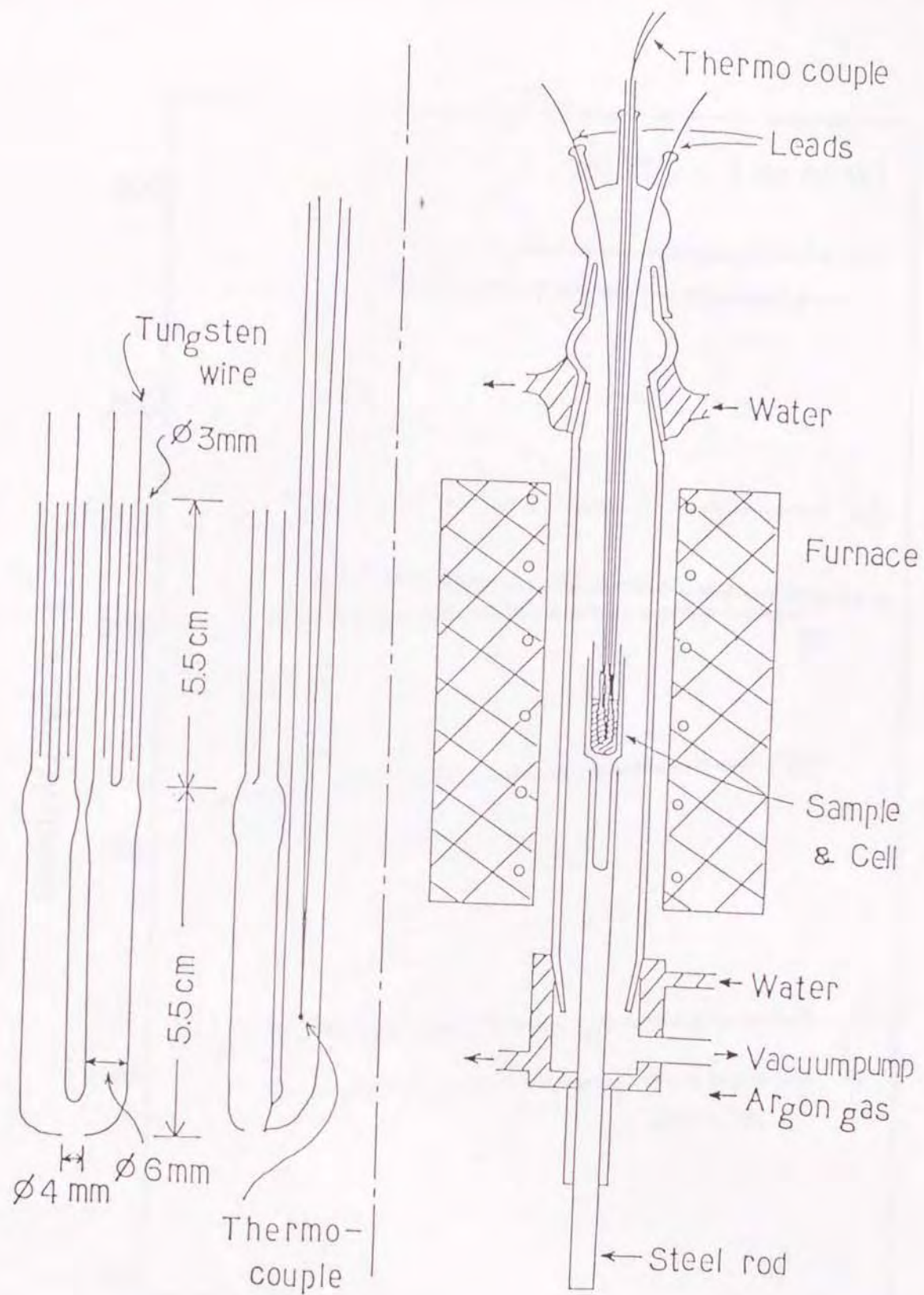


図 3. 2 電気抵抗率の測定に用いたセル および 測定の際の配置図

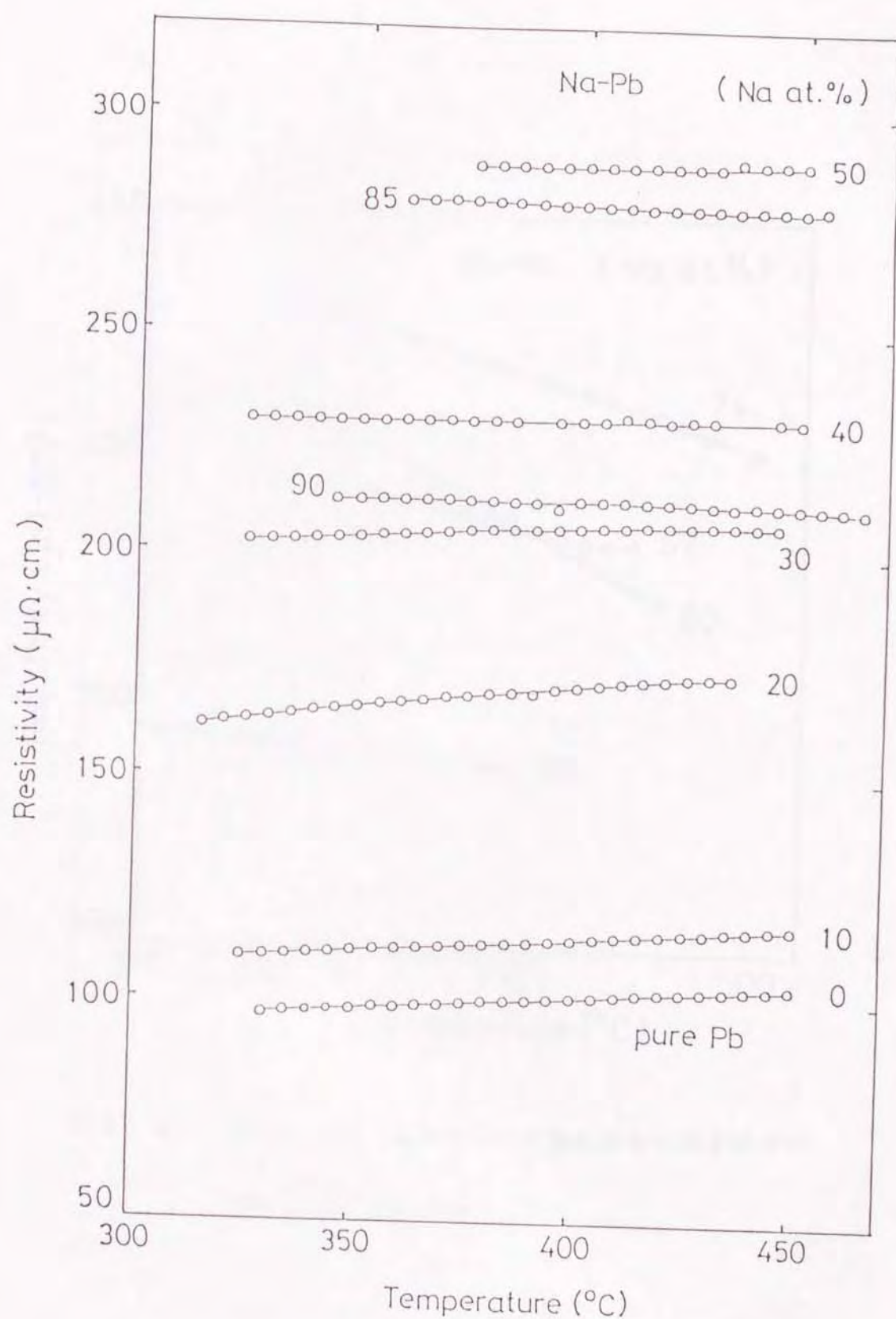


図 3. 3 液体 Na - Pb 合金系の電気抵抗率の温度依存性
(pure Pb ~ 50 at % Na, 85 ~ 90 at % Na)

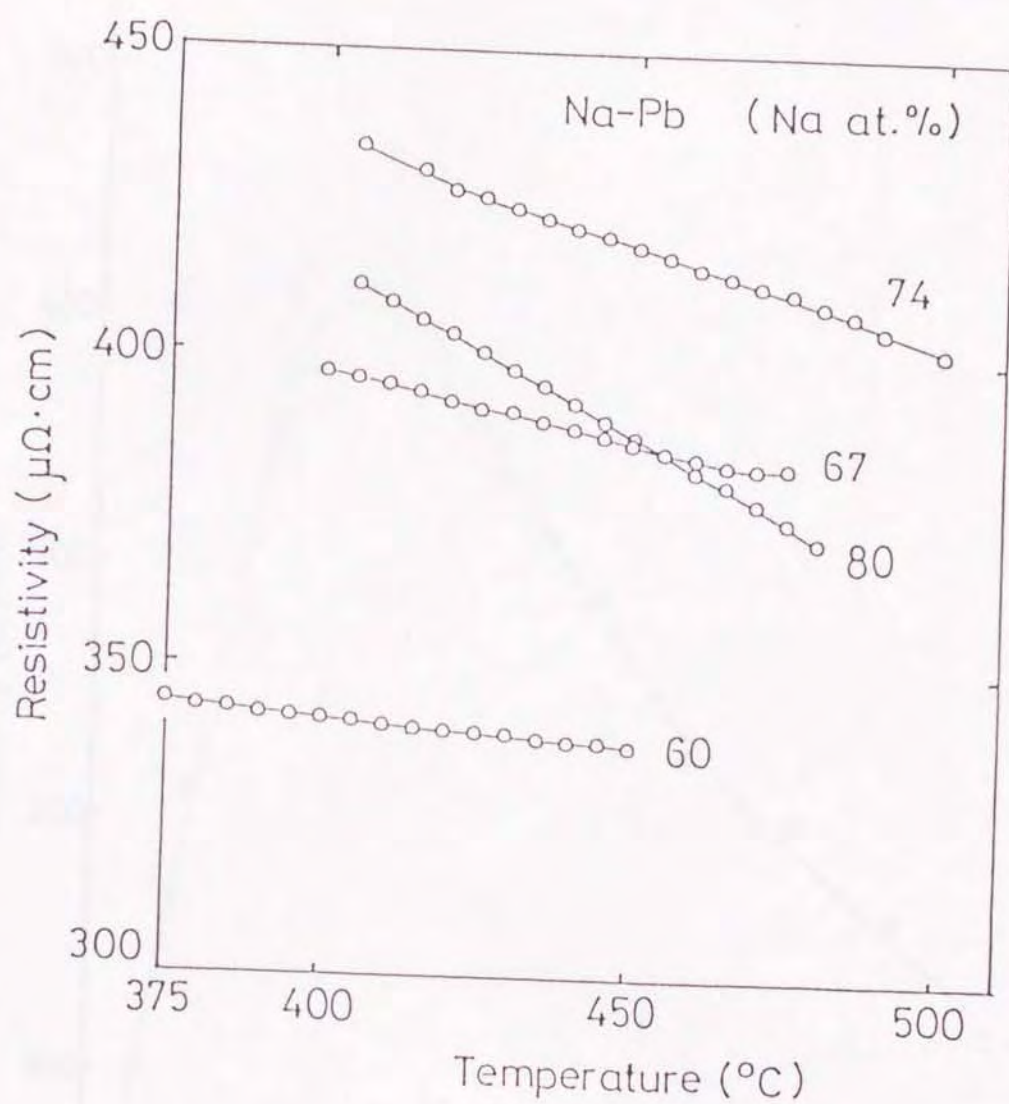


図 3. 4 液体 Na - Pb 合金系の電気抵抗率の温度依存性
(60at% Na ~ 80at% Na)

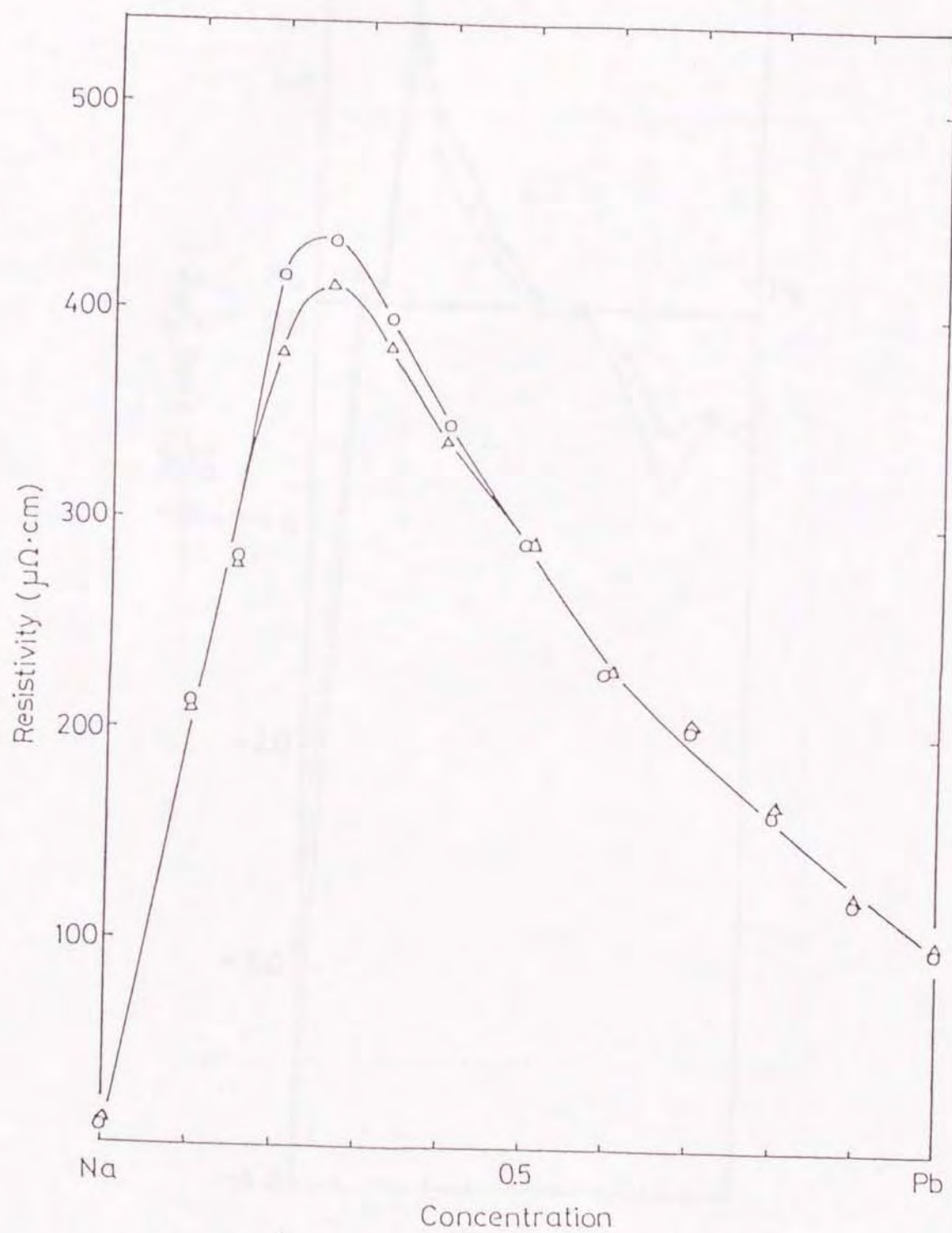


図 3. 5 電気抵抗率の組成依存性；液相線上10°C (○) および70°C (△)

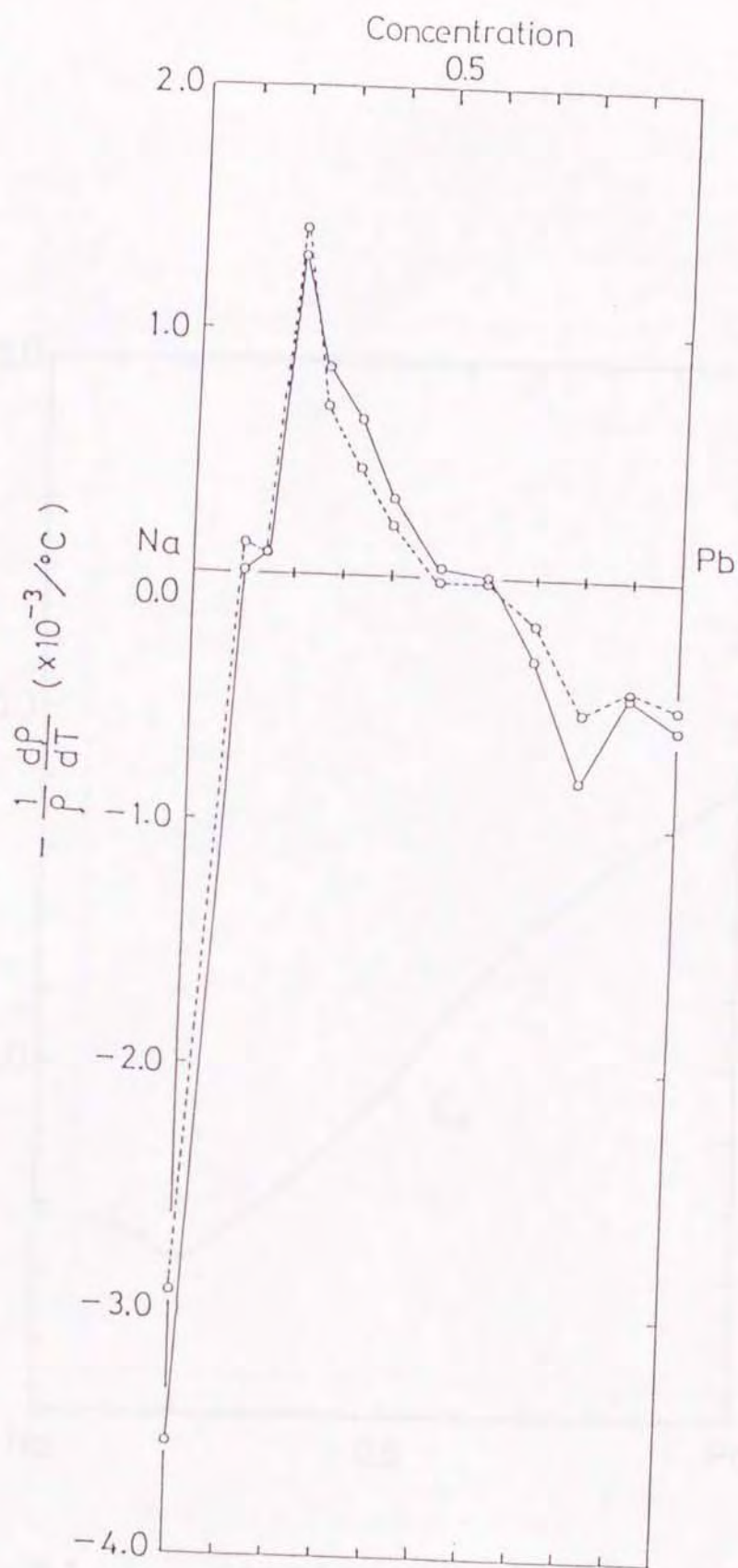


図 3. 6 $-\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$ の 組成依存性
液相線上10°C (実線)、液相線上70°C (破線)

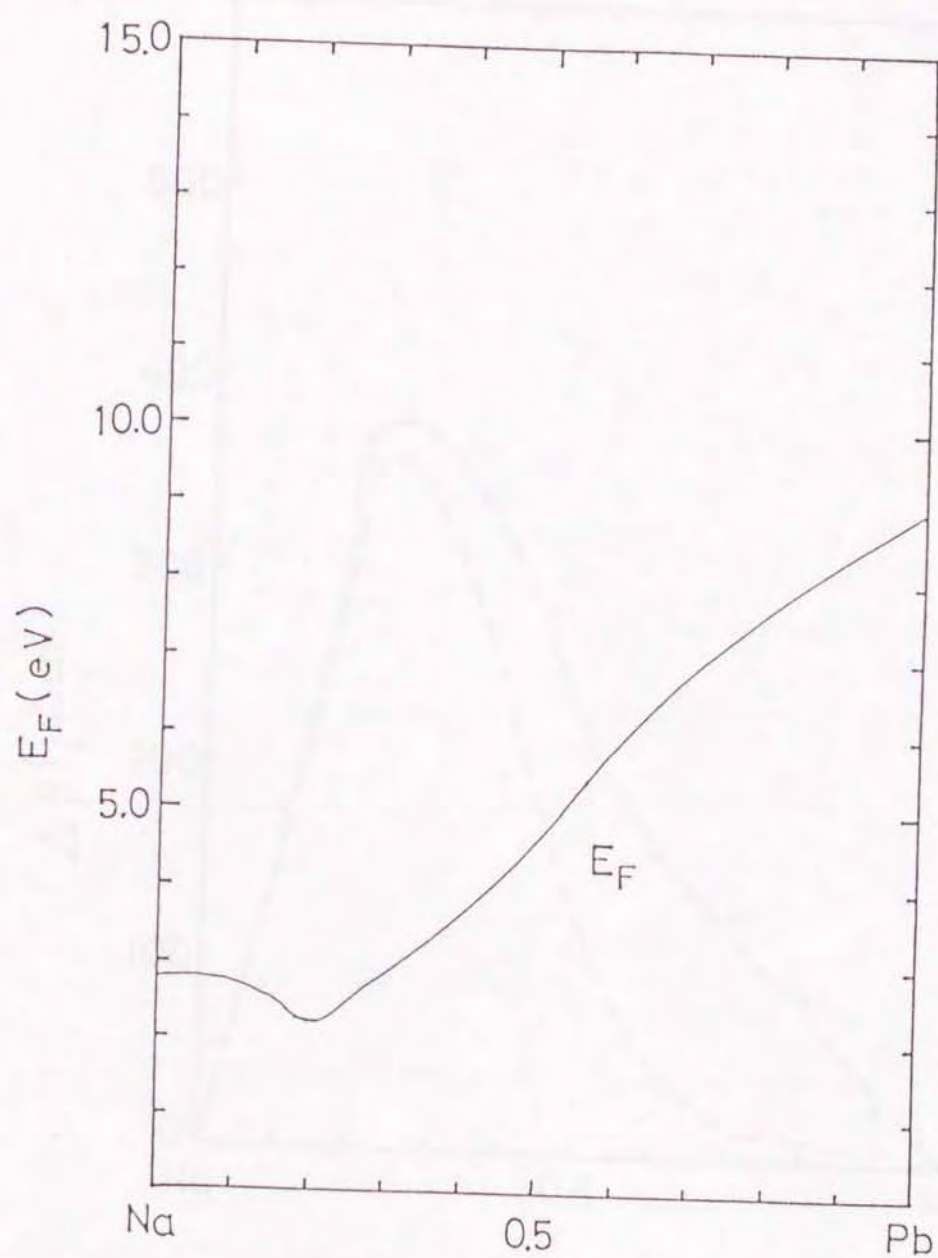


図 3. 7 Fermiエネルギー E_F の組成依存性

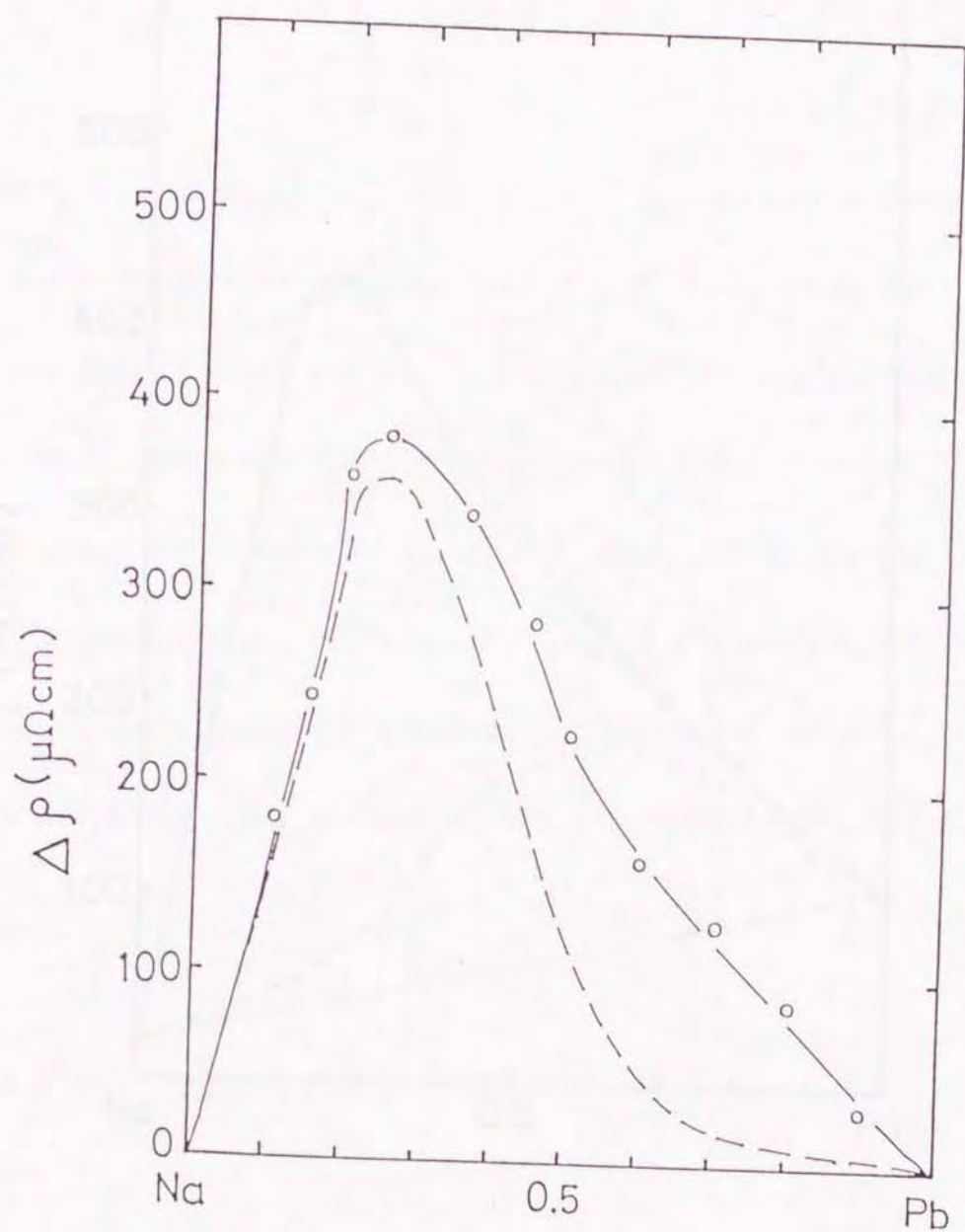


図 3. 8 電気抵抗率の相加性からのずれ $\Delta\rho$

測定値（実線）、計算値（破線）

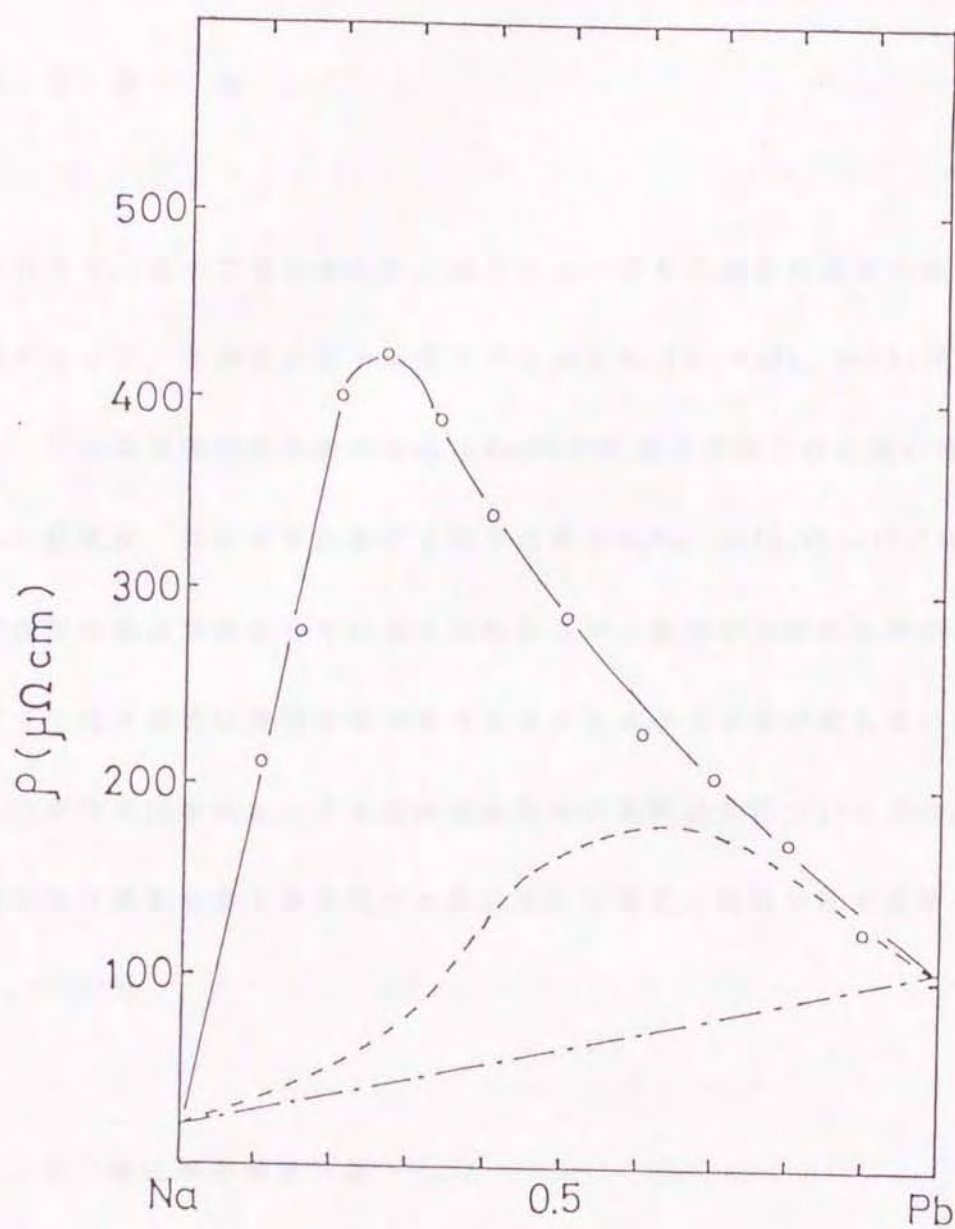


図 3. 9 電気抵抗率の測定値 (実線) および $\Delta\rho_{\text{obs}} - \Delta\rho_{\text{cal}}$ (破線)

第4章 液体Na-Pb合金系の磁化率

4.1 序 論

これまで、述べてきたように、液体Na-Pb合金系の混合の熱力学的諸量の測定によって、3種類の原子の集合すなわち Na_4Pb 、 NaPb 、 NaPb_4 が見いだされた。一方、この系の電気抵抗率の曲線は Na_4Pb の組成の近傍だけに鋭い極大を持つ。これらの結果は、液体状態における原子の集合 NaPb 、 NaPb_4 については、何らかの短距離秩序の構造が存在していると思われるが、顕著に化学的な秩序というものはなく、電気抵抗に有効な寄与を与えないということを示唆している。

この章では液体Na-Pb合金の磁化率の実験結果について述べ、この合金系の電子的な状態を第1章で述べた熱力学的な性質と関連づけて説明することを試みる。⁽⁶⁷⁾⁽⁶⁸⁾

4.2 磁化率の測定方法

磁化率の測定の手順を以下に述べる。資料はpyrexのアンブルの中に、純度99.9%のNaと純度99.999%のPbを用いて真空封入して作成された。磁化率の測定は、通常の磁気天秤⁽⁴⁸⁾⁽⁶⁹⁾を用いて行った。実際に記録されるのは、磁場中の資料に作用する力による、ワイヤーの捻れを相殺するのに要するフィードバック電流で

ある。これを、デジタルレコーダーを用いて記録した。資料を加熱する電気炉はシリコニット炉を用い、実験中の温度コントロールにはPIDサイリスターレギュレーターを用いた。標準サンプルとしては、純度99.9%のAg(室温での磁化率は -0.181×10^{-6} CGS \cdot emu/g \cdot atm)を用いた。磁化率の測定誤差は $\pm 0.1 \times 10^{-6}$ CGS \cdot emu/g \cdot atm)である。

4. 3 磁化率の測定結果

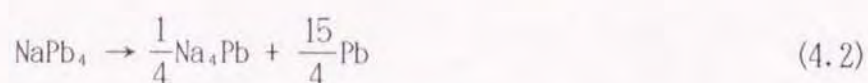
磁化率の測定は組成を変化させて、融点から約500°Cまでの測定を行った。磁化率 χ の温度依存性は図4.2~4.3に示されている。図の中の純粋な液体Naのデータは Takeda, Matsunaga および Tamaki⁷⁷⁾によるものである。また、純粋な液体Pbのデータは以前に報告された他のデータと良い一致を示している。⁷⁰⁾ 図4.2~4.3に示されているように、液体Na-Pb合金系の磁化率は、全ての組成の範囲に渡って、温度の上昇に伴ってほぼ直線的に増加している。磁化率の425°Cにおける温度係数 $d\chi/dT$ は図4.5に組成の関数として表されている。その曲線は80at% Naの近傍で広い極大を持つ。この曲線から、温度の上昇による電子の状態密度の変化がNa,Pbの組成の近傍で大きいことを見て取ることができるが、この事実は液体状態における化学的な合成物Na,PbがNaとPbの原子に解離していく過程と関連づけられるであろう。

次の節において、この結果の熱力学的なモデルについて考察する。425°Cにおけ

る等温磁化率は図4.4において、Naの組成に対してプロットされている。理想的な直線の内挿からの反磁性側へのずれは、Pbを多く含む側よりもNaを多く含む側の方が大きい。

4. 4 化学的な短距離秩序のモデル

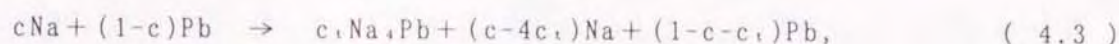
これまでの見たように、液体Na-Pb合金系に Na_4Pb という一種の化学的な短距離秩序が存在することは疑いがないものと思われる。一方、熱力学的性質において見いだされた NaPb および Na_4Pb という組成に対応した一種の短距離秩序は、何ら特有の化学結合を生じてはいない。と言うのは、この合金系の電気抵抗や磁化率はこれらの組成において何ら異常な振る舞いをしないからである。従って、我々は液体 NaPb および NaPb_4 合金の性質が、基本的には Na_4Pb 化合物およびPb原子の性質によって以下のように決められるものと仮定する。



NaPb および NaPb_4 の組成における合金はある種の短距離秩序を持っているということ指摘することは重要であろう。構造的な短距離秩序 NaPb および NaPb_4 またはその一方と化学的な短距離秩序 Na_4Pb との関係は、もし我々が液体 NaPb および

NaPb₄ またはその一方が短距離秩序として閃亜鉛鉱構造 (zinc blend structure) を持っているとは仮定するならば説明ができるであろう。というのは、Na₄Pbのような正四面体の結合を部分的に形成することは可能だからである。この系の構造については第5章において述べる。

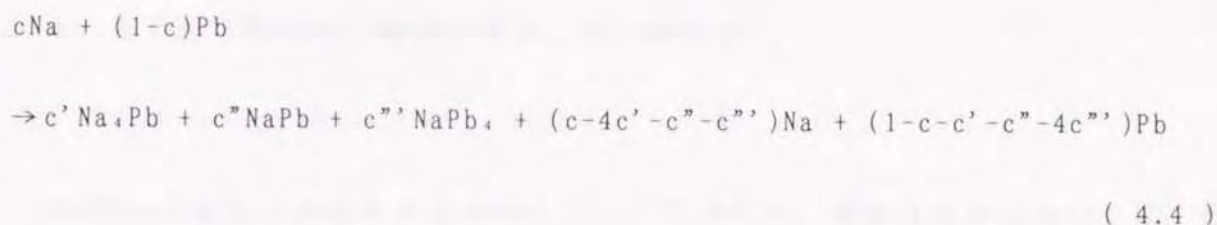
上述のような状況では、液体 Na-Pb 合金系は化学的には次式のように表現される。



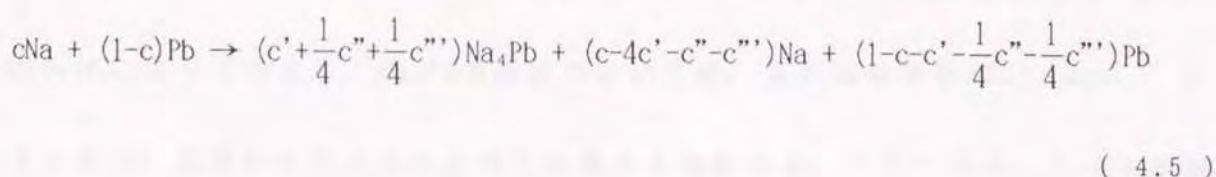
ただし $c=c_{\text{Na}}$ である。

ここで c_1 は化学的な短距離秩序 Na₄Pb の組成比率であり、これは温度と組成の関数である。

この系の熱力学的表現は以下のような形に書ける。



方程式 (4.1) (4.2) を用いて方程式 (4.4) は以下のように書ける。



方程式 (4.5) は方程式 (4.3) と等価であるので、後者の c_1 は以下のように書ける。

$$c_t = c' + \frac{1}{4}c'' + \frac{1}{4}c'''$$

方程式 (4.3) で表される系に対しては、測定された 1 モル当たりの磁化率は以下のように書ける。

$$\chi = (c-4c_t)\chi_{Na^+} + (1-c-c_t)\chi_{Pb^{4+}} + c_t\chi_{Na_4Pb} + \chi_e(c, c_t) \quad (4.6)$$

ここで χ_{Na^+} および $\chi_{Pb^{4+}}$ はそれぞれ Na^+ および Pb^{4+} イオンの 1 モル当たりの反磁性の大きさである。次の節において、測定された磁化率を方程式 (4.6) に基づいて解析する。

4. 5 化学的な短距離秩序を持つ系の磁化率

Na_4Pb の 1 g 原子の磁化率を次のようにして求める。有限な温度においては、化合物 Na_4Pb の比率は、解離しているものもあるため、1 ではない。解離しているものがない場合には、化合物の比率は 1 であって、液体 Na_4Pb の磁化率は以下のような外挿によって求まる。 Na_4Pb の組成においては、電気伝導率が $2700 (\Omega cm)^{-1}$ 以下であり、温度の上昇とともに電気伝導率も増加する。このことは、この系が強散乱の領域 (strong scattering regime) にあることを示している。良く知られているように、電子による磁化率は Fermi レベルにおける状態密度 $N(E_F)$ に比例す

る。この事実は $\chi \propto \sigma^{1/2}$ という関係^{71) 72)}を導く。実際に、我々は図4.6に示されているように、液体Na₄Pbにおける χ と $\sigma^{1/2}$ の直線的な関係を得た。

磁化率の $\sigma=0$ への外挿より、1 g 原子の磁化率 $\chi_{\text{Na}_4\text{Pb}}$ は $-4.12 \pm 0.6 \times 10^{-6}$ (CGS·emu/g-atm) として得られる。

第2章で得られた熱力学のデータと, HurdおよびCoodin⁷³⁾によってHermanおよび Skillman⁷⁴⁾の動径波動関数を用いて算定されたNa⁺およびPb⁴⁺の反磁性の磁化率の値を用いて、電子による磁化率 χ_e が組成の関数として得られる。その結果を図4.7に示す。直線による内挿からの大きなずれが全組成に渡って見られるが、特に Na₄Pbの組成において著しい。このような直線からの大きなずれは 化合物Na₄Pbが全ての組成で部分的に形成されていることを示している。

測定された液体状態でのNaの磁化率 χ_e は自由電子の値よりも約2倍大きい。Tinbie とWhite⁷⁵⁾はこの電子の磁化率の値の食い違いを Pauli-Landau の電子の磁化率への enhancement factor を考慮に入れることで説明をした。これは、以下のように表される。

$$\chi_e = \chi_p + \chi_L$$

$$\chi_p = \frac{3}{2} \chi_R (1 - \Delta_p + \delta_{\text{ex+corr}})^{-1}$$

$$\chi_L = -\frac{1}{2} \chi_R (1 + \Delta_L)$$

$$\chi_R \equiv \frac{2}{3} \chi_p^{\text{EF}}$$

ここで χ_p^{EF} は Pauli 常磁性の自由電子による値である。 Δ_p および Δ_L は系の構造因子およびイオンの有効ポテンシャルに関する相関項である。これらの相関項の厳密な式は Timbie および White の論文^{7.5)}に与えられている。

$\delta_{ex+corr}$ は多電子の相互作用による補正であり、主に液体 Na の χ_e の補正に寄与する。ここで Timble および White によって得られた値 $\Delta_p = 0.017$ および $\Delta_L = -0.024$ 、および $\delta_{ex+corr} = 0.36$ を用いれば、 χ_e の値は約 16.3×10^{-6} CGS·emu/g·atm と見積もられるが、これは測定値に近い値である。

一方、液体 Pb の測定された χ_e の値は自由電子の値にきわめて近く enhancement factor は必ずしも考慮する必要がない。

以上の結果より、enhancement factor は Na 側から Pb 側へ行くにつれて次第に減衰していくものと考えられる。ここで、この合金系の電子の磁化率の enhancement 効果が単独の Na イオンの数に比例すると仮定すると、方程式 (4.3) で表される合金系の χ_e は以下のように書ける。

$$\chi_e = \frac{3}{2} \chi_R [1 - (c - 4c_i)(\Delta_p + \delta_{ex+corr})]^{-1} - \frac{1}{2} \chi_R (c - 4c_i) \Delta_L \quad (4.7)$$

図 4.7 に示されているように、得られた χ_e の曲線は、熱力学的に得られた c_i の値を用いて得られた実験値と定性的に一致する。

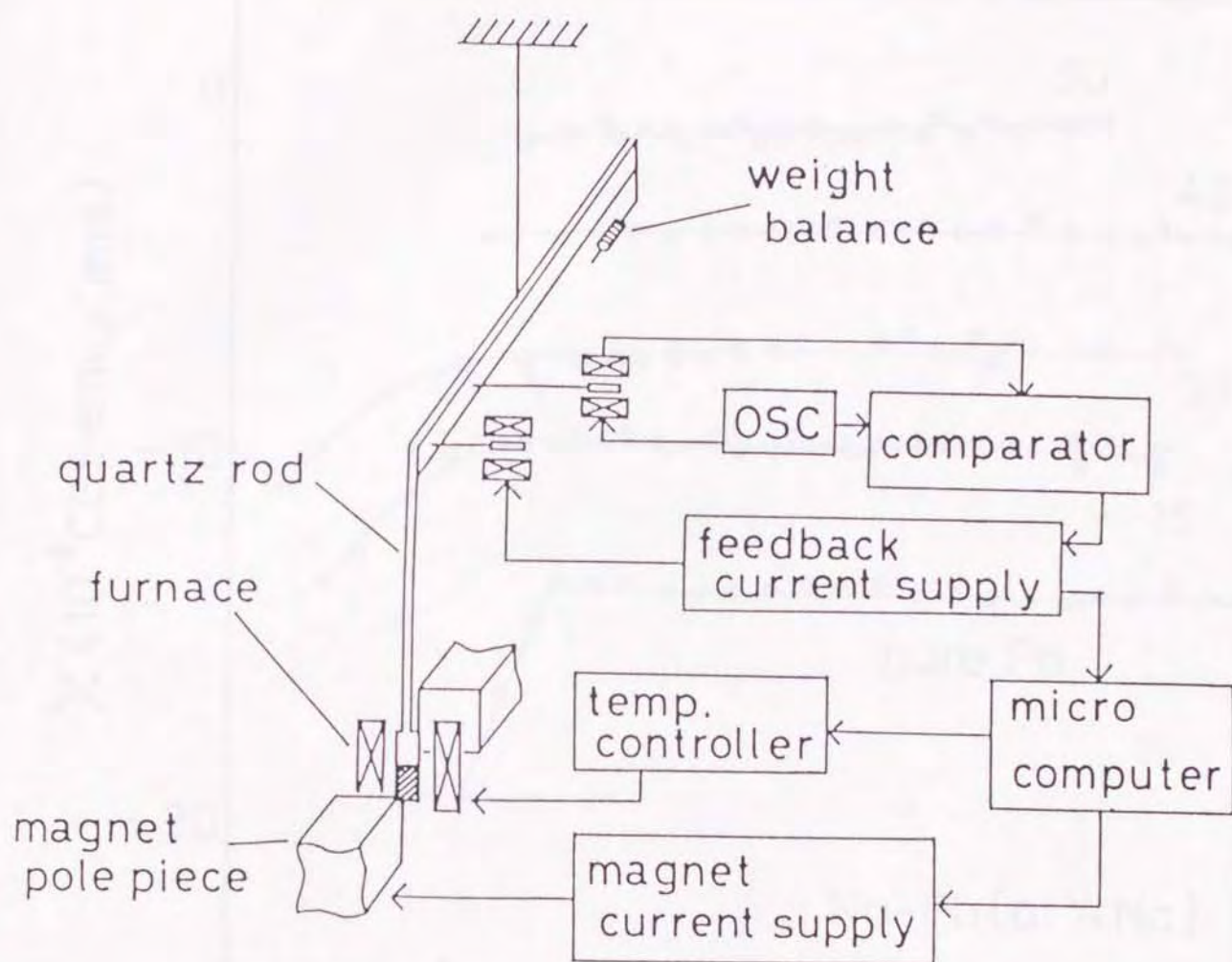


图 4 . 1 块状图 of the apparatus for the measurement of magnetic susceptibility.

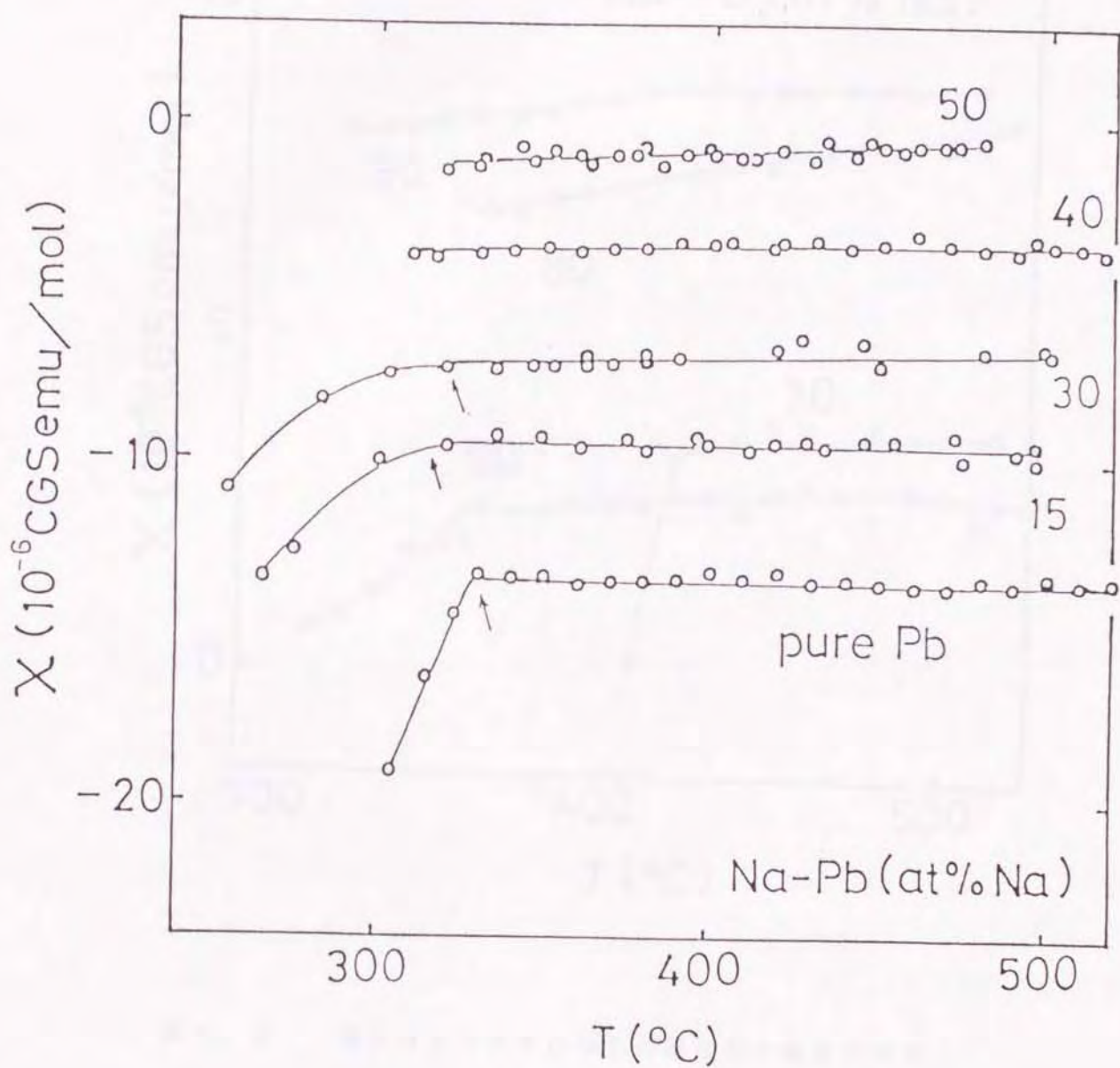


図 4. 2 液体 Na - Pb 合金系の磁化率の温度依存性
(pure Pb ~ 50 at% Na)

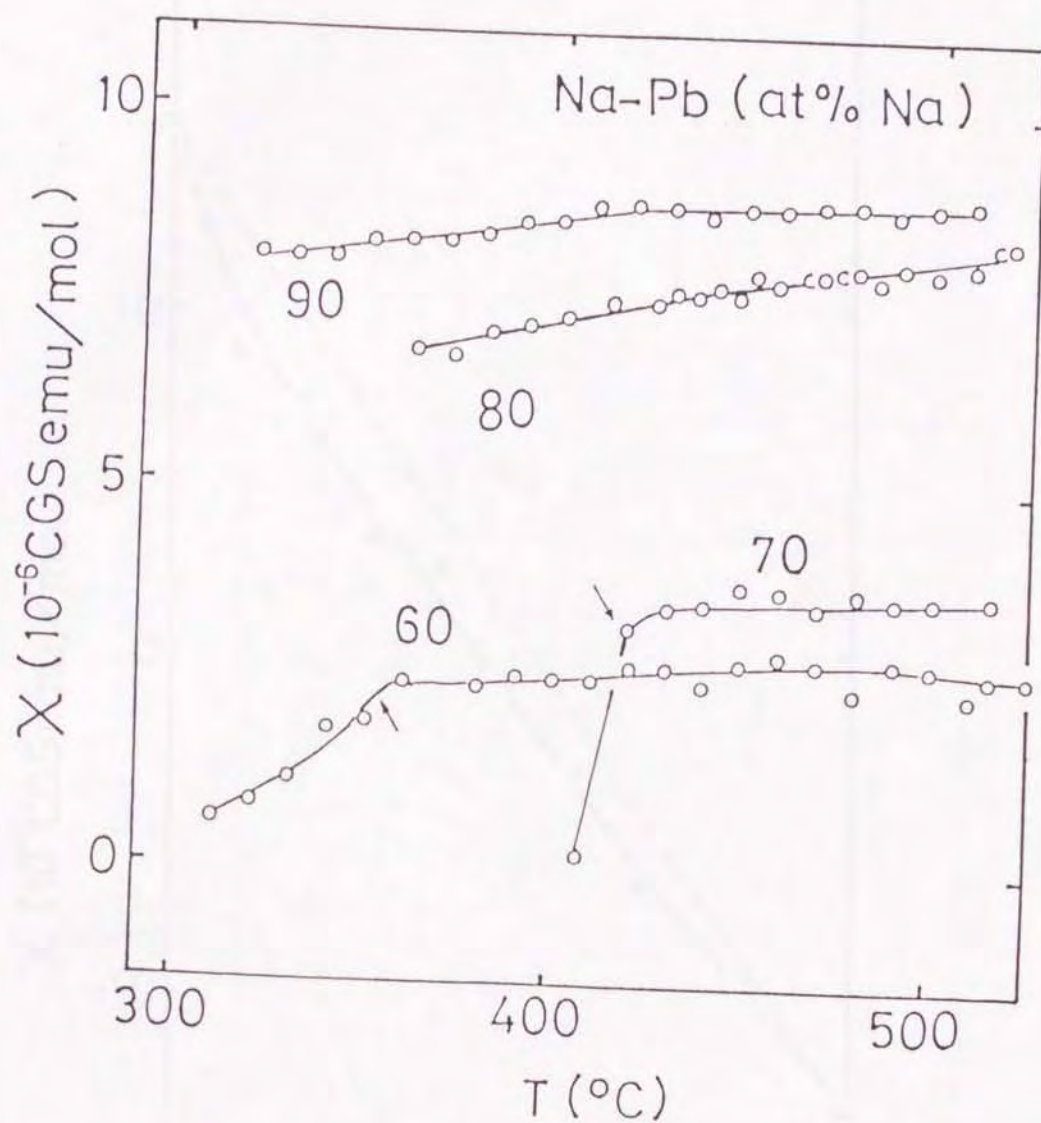


図 4. 3 液体 Na - Pb 合金系の磁化率の温度依存性
(60at% Na ~ 90at% Na)

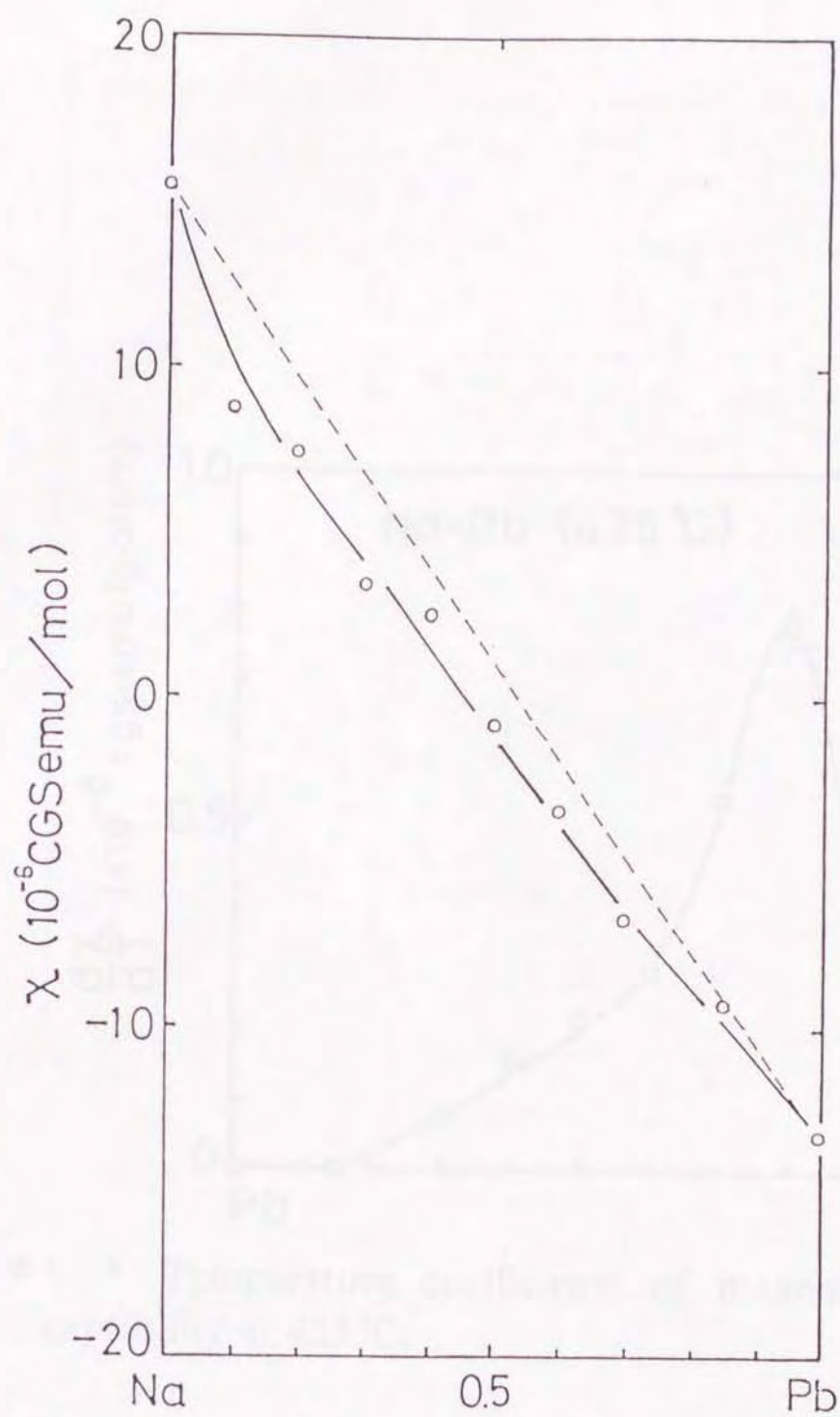


図 4. 4 液体 Na - Pb 合金系の磁化率の組成依存性

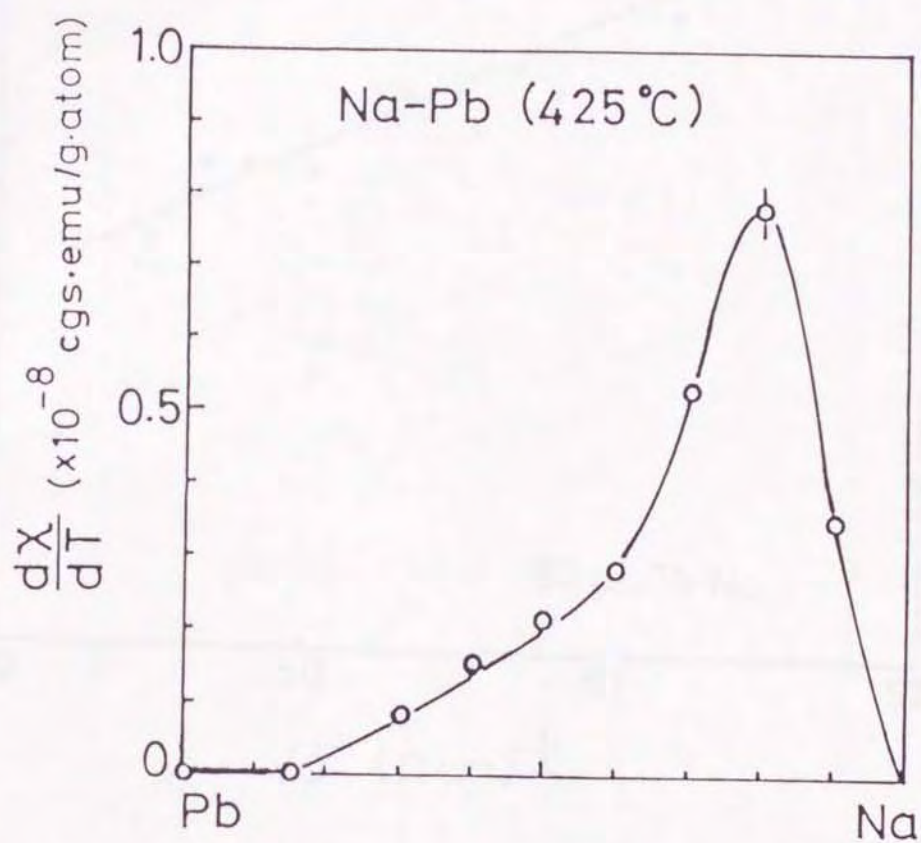


图 4.5 温度系数 of 磁 susceptibility 在 425°C.

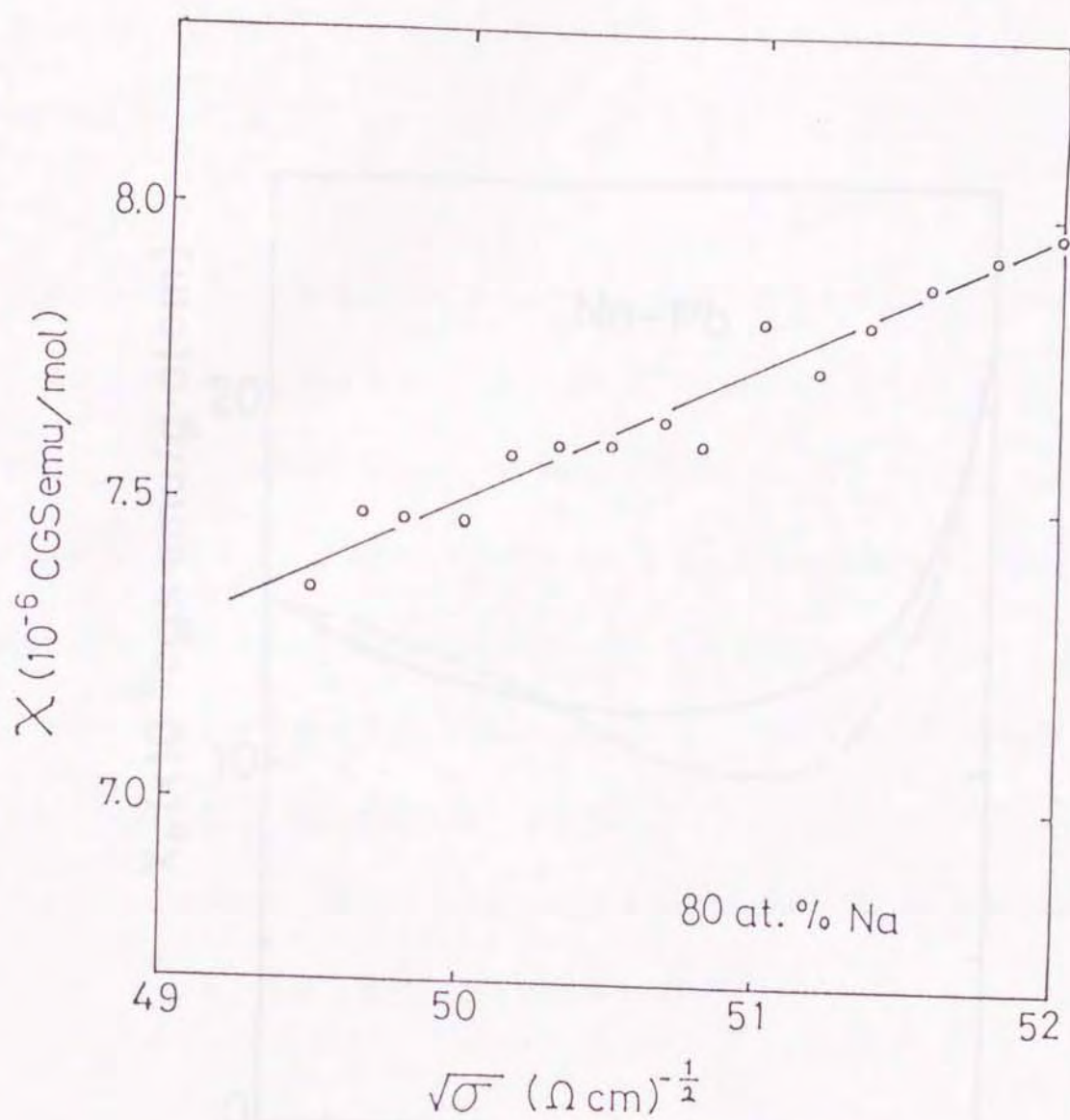


図 4. 6 $X - \sqrt{\rho}$ プロット (80at%Na)

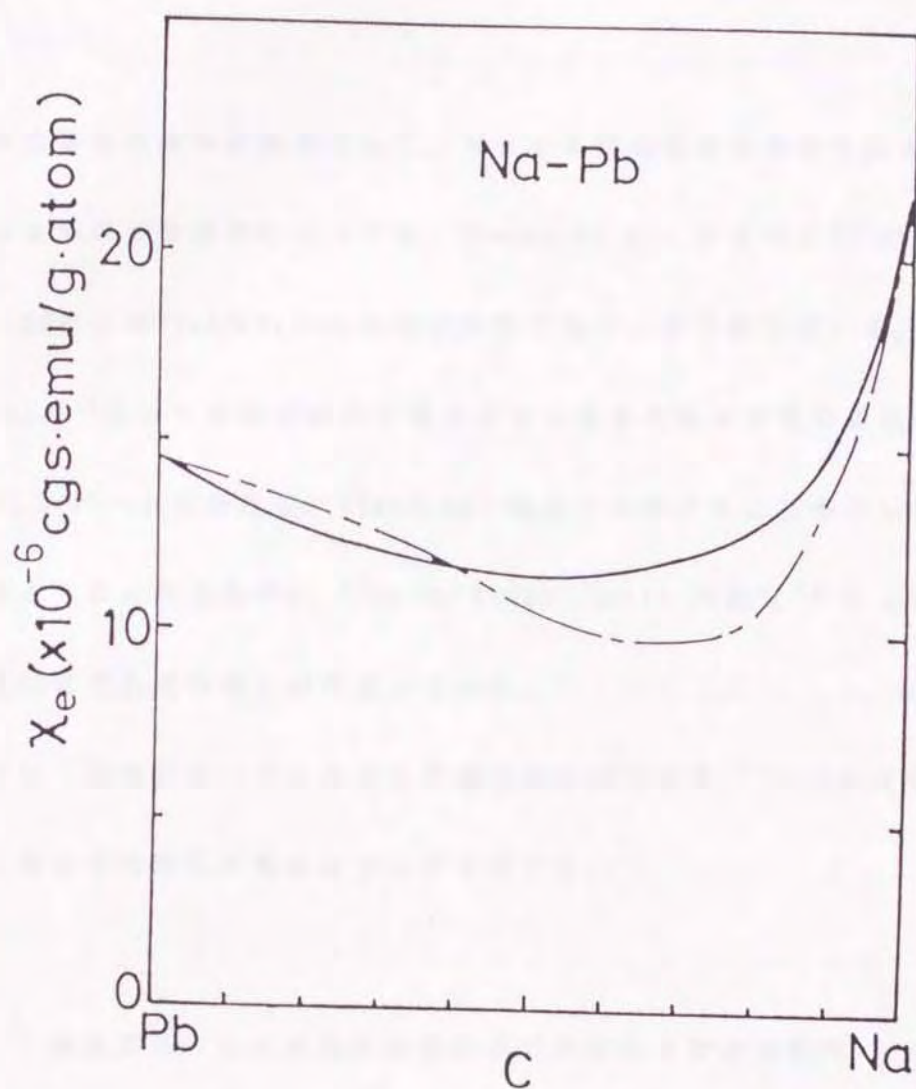


Fig. 4. 7 Concentration dependence of electron susceptibilities: — — —; observed electron susceptibility with the help of thermodynamically obtained values of c_i 's. —; calculated by eq. (4.7).

第5章 液体Na-Sn合金系の磁化率

5.1 序 論

近年、化合物形成液体合金系として、Na-多価金属合金系が注目されているが、液体Na-Sn合金系については、Tamaki et al. がEMF^{3,6)}の測定について報告し、50および75at% Naに化合物が存在することを示唆している。van der Marel et al.^{2,1)}によって報告された液体Na-Sn合金系の電気抵抗率は、57at% Naに著しいピークが存在し、77at% Naに極大が存在することを示している。また、液体Na-Sn合金系中の²³NaのKnight shiftの測定^{7,8)}によれば、58および77at% Naにそれぞれ極小が存在している。

この章では、液体Na-Sn合金系の磁化率の測定結果^{7,7)}について報告し、電気的性質と熱力学的性質の関係について考察する。

5.2 液体Na-Sn合金系の磁化率の測定および測定結果

サンプルは石英ガラスまたはバイレックスアンプル中に真空封入して作成された。用いられたNaおよびSnの純度はそれぞれ99.9%および99.999%である。磁化率の測定は磁気天秤を用いた。測定の方法は第4章で述べたものと同様である。

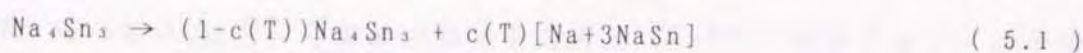
磁化率の測定は、液層線の約50°C下から約150°C上までの温度範囲に渡って行われた。磁化率 χ の温度依存性は図5.1および図5.2に示されている。図5.1および図5.2に示されているように、液体Na-Sn合金の磁化率は、50atNa%から70at% Naの組成領域を除いては、温度の上昇とともにおおむね直線的に増加している。一方、50atNa%から70at% Naの組成領域での合金の磁化率 χ の温度依存は直線的ではなく、磁化率 χ の値が増加する割合は温度の上昇につれて減衰している。

磁化率の温度係数 $d\chi/dT$ の温度依存性は、580°Cにおいて組成の関数として図5.3に示されている。曲線は 57atNa% の組成の周りに高く鋭いピークを持ち、75atNa% の周りに低く広いピークを持つ。一方、505°C、550°C、600°Cにおける等温磁化率は、図5.4に示されているように、Naの組成に対してプロットされている。理想的な直線による内挿からの最も大きな反磁性側へのずれは、57atNa%の組成の周りで液層線の温度の直上で起こっている。この組成における磁化率の温度依存性は大変大きいですが、NaSnの組成における温度依存性はそれほど大きくはない。また、57atNa%における窪みの深さは温度の上昇とともに急速に減少し、その結果として600°Cにおいては大きな反磁性側へのずれは50at% Naの近傍で起こっている。

5. 3 熱力学的モデル

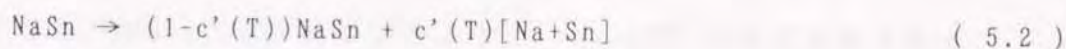
van der Marel et al.²⁴⁾による液体Na-Sn合金系の電気抵抗の測定によれ

ば、明白なピークが約57at%Naの組成の付近に存在する。また、その組成に顕著な負の温度依存性が存在することが報告されている。このように大きな負の温度依存性は、通常の金属の電気伝導の理論によって説明されないだけでなく、固体の半導体の電気伝導の理論によっても説明されない。というのは、この組成における温度係数は温度の上昇とともに急激に減衰するからである。⁷⁸⁾ 前の節で言及したように、液体Na-Sn合金の等温磁化率は液層線の直上で、57at%Na [Na₄Sn₃]の組成において明瞭な極小を持つ。また、この極小は、温度の上昇とともに50at%Na [NaSn] へとシフトする。このような結果から我々は、Na₄Sn₃の組成における磁化率の顕著な温度依存性は以下のような部分的な解離によって起こるものと考えた。



ここで、 $(1-c(T))$ は Na_4Sn_3 の集団の中の一部である。

一方、この液体合金系の NaSn の組成における磁化率は、温度の上昇につれてほとんど直線的に変化している。しかし、測定された組成依存性のグラフは直線による内挿から大きくずれている。この事実は、温度の上昇につれて次のような解離のプロセスが起こることを示しているものと思われる。



ここで、 c' は解離した部分の割合である。多成分系の 正則溶液モデル (regular solution model) では、 $c'(T)$ は次の形で与えられる。³⁸⁾

$$\frac{c'(T)^2}{1-c'(T)^2} = \exp[(\Delta g/RT)] \quad (5.3)$$

$$\Delta g = G_{\text{NaSn}}^{(0)} - G_{\text{Na}}^{(0)} - G_{\text{Sn}}^{(0)} \quad (5.4)$$

ここで、 $G_i^{(0)}$ は純粋な状態の成分*i*の1 mol当たりのギブスの自由エネルギーである。以前の熱力学の測定によれば、 $\Delta g = -8.0 \text{ kcal/mol}$ と推定されている。

Δg および方程式 (5.3) より、 $C'(T)$ の温度依存性は図5.5に示されているような形に得られる。またこれは、測定している温度範囲では、温度変化はほぼ直線的であるということを示している。

5. 4 考 察

組成 50at% Na における解離の過程を方程式 (5.2) で仮定すると、ある温度 T における測定された磁化率は近似的に以下のように書くことができるであろう。

$$\chi_{\text{NaSn}}^{\text{obs}}(T) = (1 - C'(T))\chi_{\text{NaSn}}(T) + \frac{1}{2}C'(T)[\chi_{\text{Na}}(T) + \chi_{\text{Sn}}(T)] \quad (5.5)$$

ここで、 $\chi_{\text{Na}}(T)$ および $\chi_{\text{Sn}}(T)$ はそれぞれ純粋な液体 Na と Pb の磁化率である。

$\chi_{\text{Na}}(T)$ 、 $\chi_{\text{Sn}}(T)$ および $C'(T)$ として測定値を入れると、 $\chi_{\text{NaSn}}(T)$ を温度の関数として得る。図5.6に示されているように、 $\chi_{\text{NaSn}}(T)$ はほぼ直線である。この絶対温度 0 K への外挿によって得られる値は約 $-24.0 \times 10^{-6} \text{ cgs emu/mol}$ となる。この値はイオン化合物 Na^+Sn^- の 1 mol あたりの磁化率の値に近い。ここで Sn^- の磁化率は Hurd および Coodin^{7,3)} によって得られた Sn^+ および Sn^{4+} の磁化率を原子価に対

してプロットした直線を外挿した値から求めた。したがって、絶対零度における化合物NaSnの性質は、液体CsAuと同様に、イオン化合物の性質に近いものである。

原子の周囲の電子の配置という観点からすれば、 Sn^- は Sn^{2-} や Sn^0 よりも不安定であろう。従って、 Sn^- という状態よりもむしろ $\text{Sn}^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}^0$ という共鳴状態が存在すると考えられる。（これ以後 $[\text{Sn}^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}^0]$ という形で引用する。）この共鳴状態が熱振動による影響を受けるとすれば、化合物 $\text{Na}_4[\text{Sn}^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}^0]$ は、温度の上昇とともに金属の性質を持つて行くであろう。液体Na-Sn合金系の中性子回折による研究^{7,9)}によれば、液体NaSnは短距離秩序という意味において一種の正四面体構造を持つ。我々はまた、電子配置という観点から、液体NaSnの短距離構造は一種の閃亜鉛鉱構造 (zinc blend) または正四面体の構造であると予想した。というのは、液体Na-Sn合金系の電気抵抗は鋭いピークを持ち、このピークはの形は液体Pb-Te合金系の正四面体結合の共鳴散乱のモデル^{8,10)}を思い起こさせるからである。 Na_4Sn_3 の構造は、これは容易に部分的に解離して $(\text{Na}+3\text{NaSn})$ になり得るが、液体NaSnと同様の構造か、または正四面体を含むような逆尖晶石構造 (inverse spinel-type) が予想されるであろう。液体 Na_4Sn_3 に対して逆尖晶石構造 (inverse spinel-type) の短距離秩序を仮定すると、極限状態の電子は位置は同様に $\text{Na}_4[\text{Sn}^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}^0]$ に等しいであろう。この化合物の磁化率の数値はHurdおよびCoordinの方法^{7,11)}によれば $-25.28 \times 10^{-6} \text{ cgs} \cdot \text{emu/mol}$ となるが、この値は図5.2において測定された $\chi_{\text{Na}_4\text{Sn}_3}$ の曲線を室温の領域まで外挿することで容易

に理解できる。実際、固体における $\chi_{\text{Na}_4\text{Sn}_3}$ の値は約 $-26.3 \times 10^{-6} \text{ cgs} \cdot \text{emu/mol}$

であり、これは $\text{Na}^+_4[\text{Sn}^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}^0]$ の 1 mol あたりの磁化率にきわめて近い。

同様に、方程式 (5.5) の場合には、方程式 (5.1) で表される磁化率の測定値は近似的に以下のように書ける。

$$\chi_{\text{Na}_4\text{Sn}_3}^{\text{obs}} = (1-C(T))\chi_{\text{Na}_4\text{Sn}_3} + C(T)\left[\frac{1}{7}\chi_{\text{Na}} + \frac{6}{7}\chi_{\text{NaSn}}\right] \quad (5.6)$$

ここで、 $\chi_{\text{Na}_4\text{Sn}_3}(T)$ は温度 T における $1/7(\text{Na}_4\text{Sn}_3)$ の 1 mol あたりの磁化率である。また、方程式 (5.2) のような二次的な解離の過程は無視している。ここで、 χ_{Na} 、 χ_{Sn} 、および χ_{NaSn} はそれぞれ純粋な Na、純粋な Pb および化合物 $1/2(\text{NaSn})$ の 1 mol あたりの磁化率を表している。640°C 以上の温度では、測定された磁化率は温度に対してほとんど飽和しているので、 $C(T)=0.707$ と置くことは妥当であろう。ここで測定された純粋な Na と、NaSn および Na_4Sn_3 の組成における 1 mol あたりの磁化率を方程式 (5.6) に代入すると

$$\chi_{\text{Na}_4\text{Sn}_3}(650^\circ\text{C}) = 3.07 \times 10^{-6} \text{ cgs} \cdot \text{emu/mol}$$

を得る。これはまたイオン化合物 $\text{Na}^+_4[\text{Sn}^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}^0]$ の磁化率の値とも異なる。

これらより、液体化合物 NaSn および Na_4Sn_3 の電子的な構造は、温度の上昇とともに、イオンによる結合から金属的な結合へと変化するということが明確となった。熱力学的な観点から見ると、これらの興味深い特徴は、これらの化合物のエンタルピー $H_{\text{NaSn}}^{(0)}(T)$ および $H_{\text{Na}_4\text{Sn}_3}^{(0)}(T)$ が温度とともに変化することに相当しており、このことが電子状態を変化させるものと思われる。

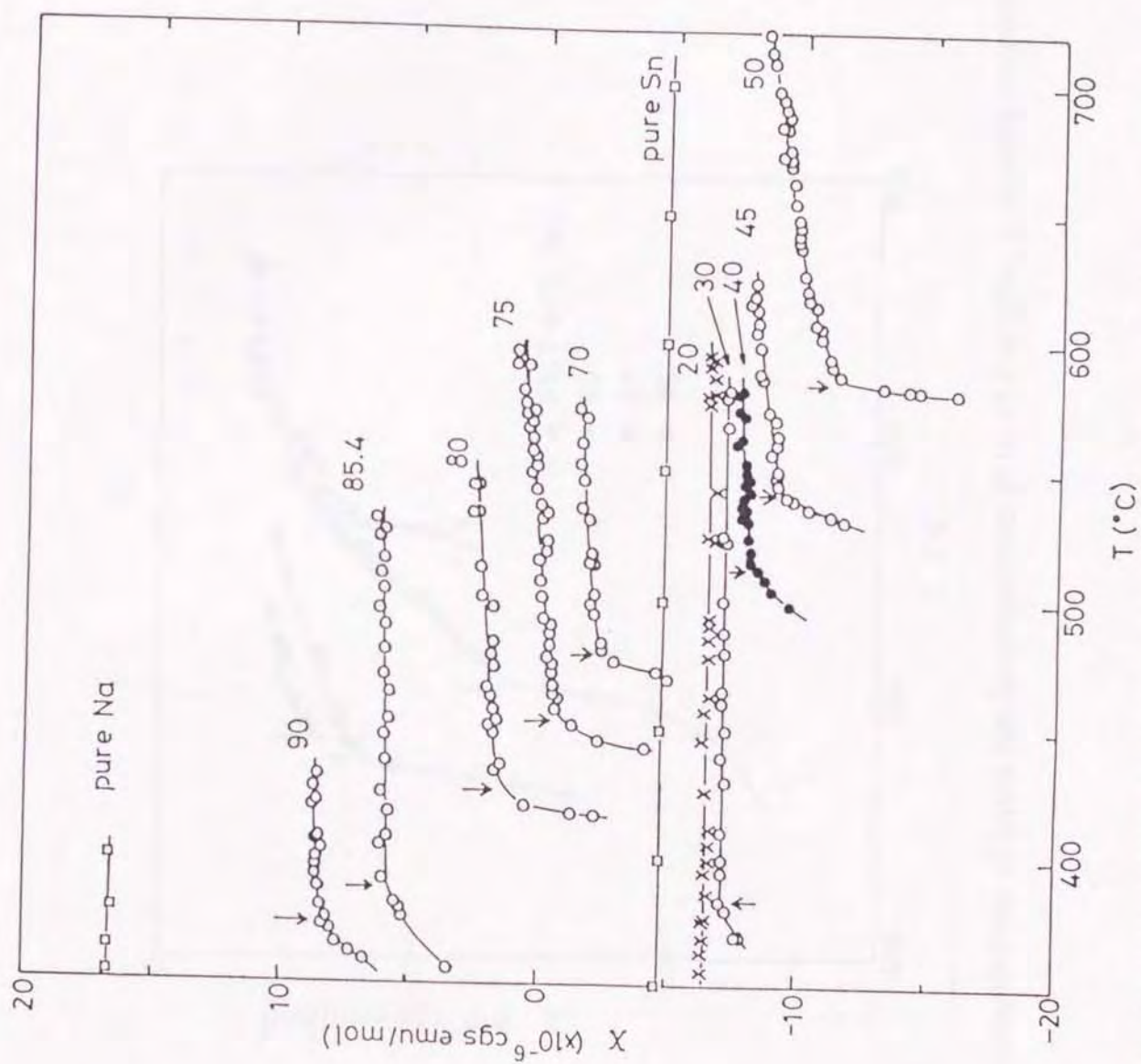


Fig. 5. 1 Magnetic susceptibilities of liquid Na-Sn alloys containing more than 70 at%Na and less than 50 at%Na. \downarrow ; liquidus temperature.

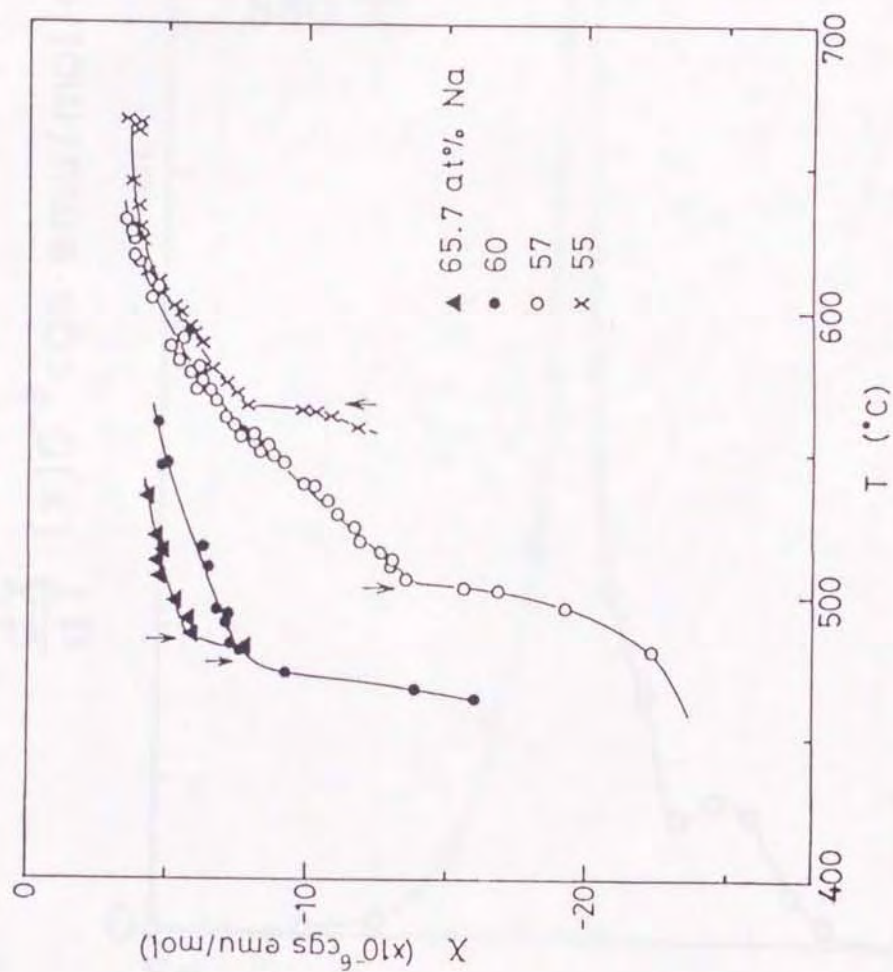


图 5 · 2 2 磁性的 Na-Sn 合金的液体 55 到 65.7 at%Na, ↓; 液相温度.

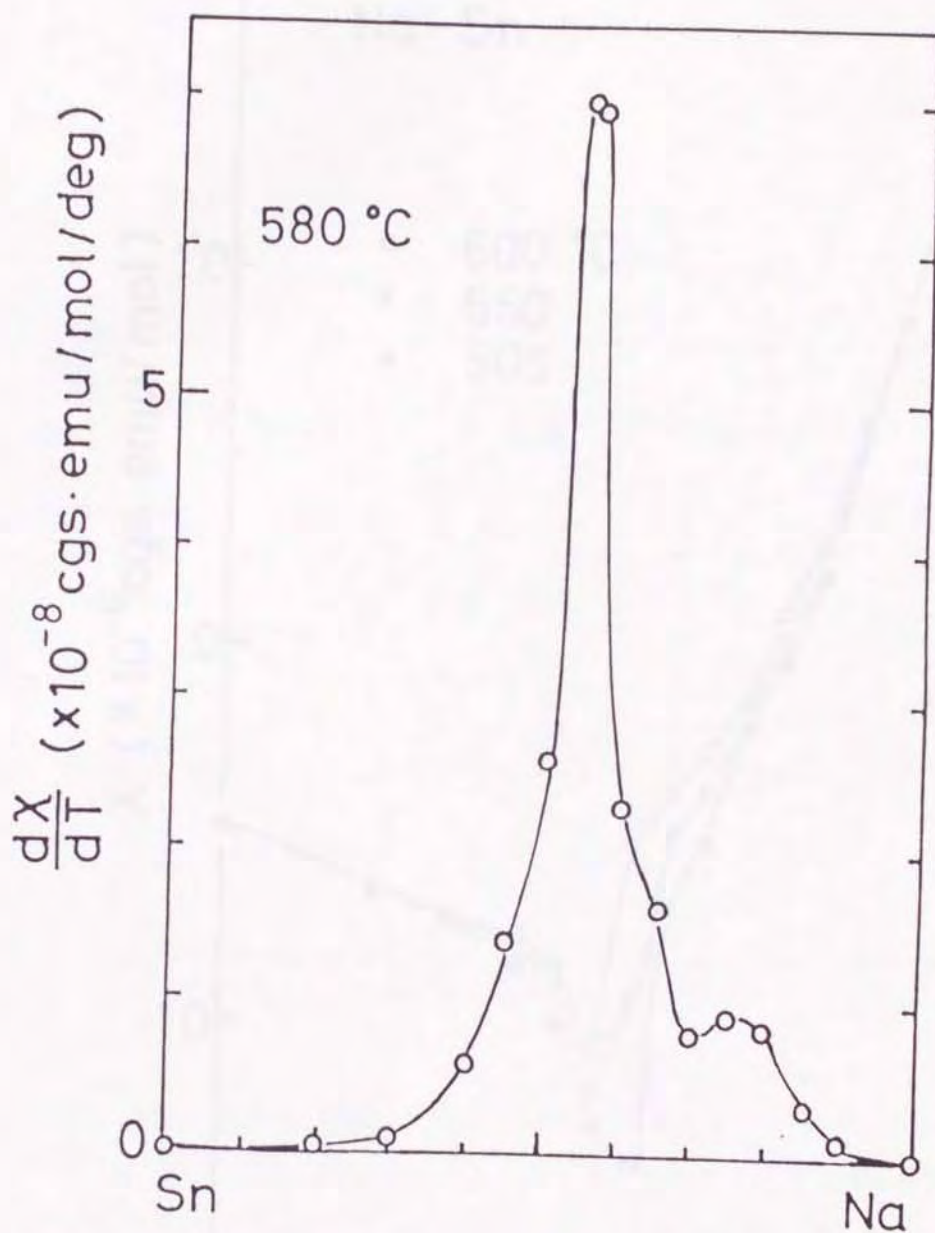


Fig. 5. 3 Temperature coefficients of magnetic susceptibility at 580°C plotted as a function of concentration.

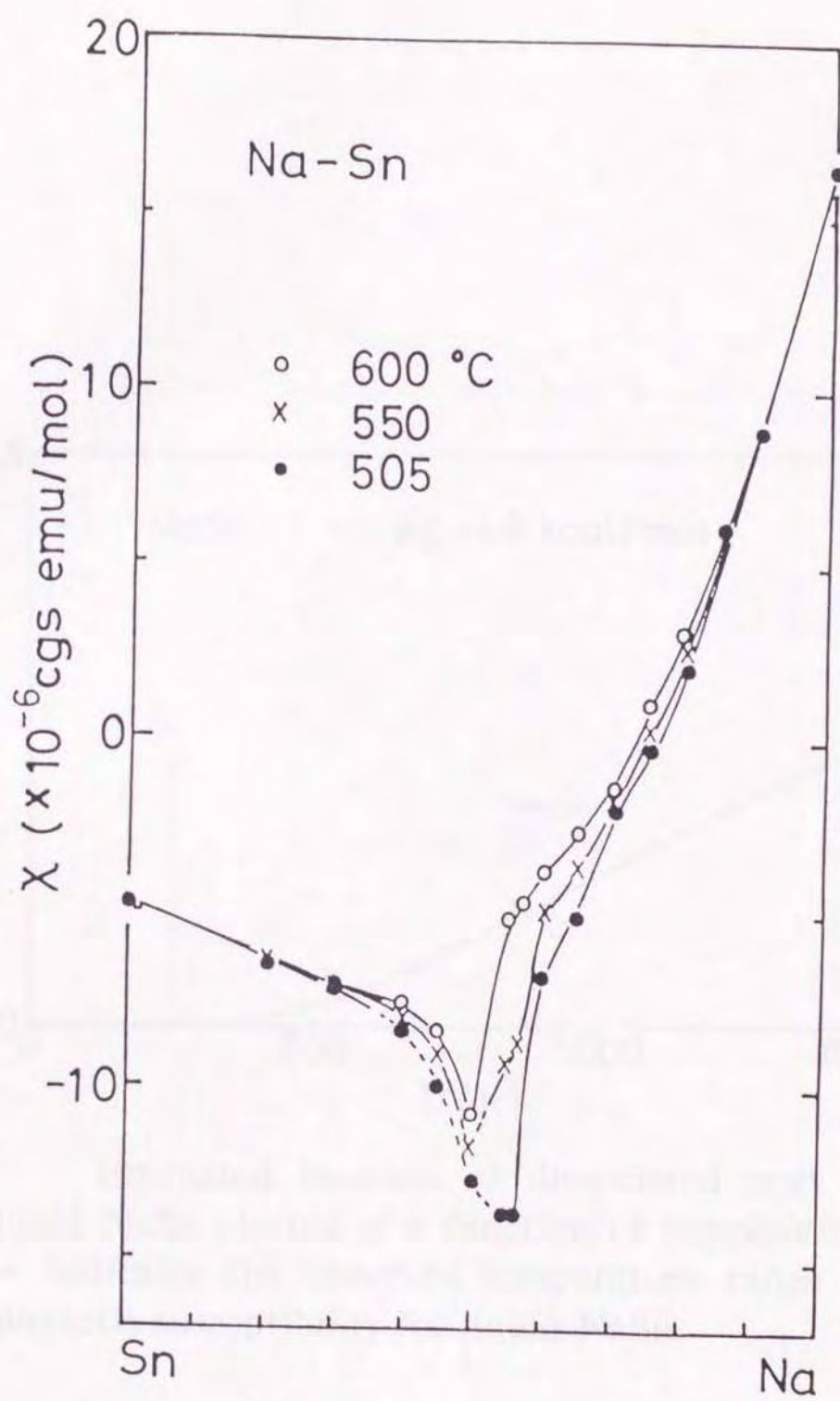


图 5.4 若干 Na-Sn 合金液相等温磁化率随成分变化的曲线。505 和 550 °C 的虚线表示 extrapolated 值。

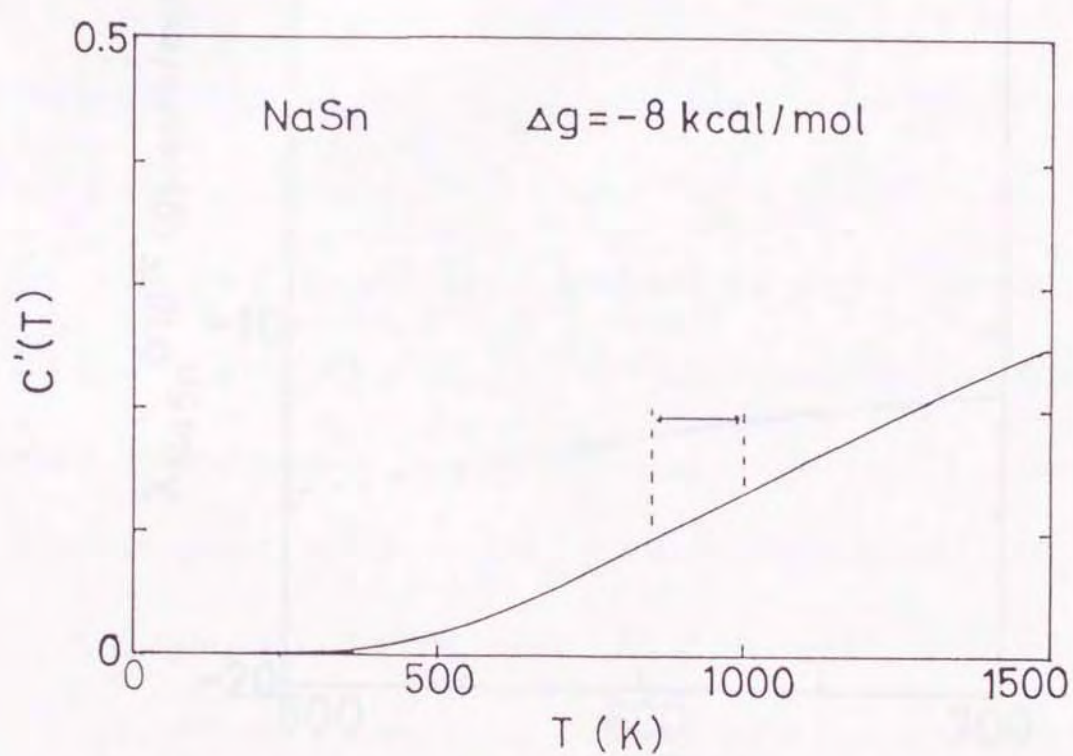


Fig. 5. 5 Estimated fraction of dissociated part of liquid NaSn plotted as a function of temperature. \leftrightarrow indicates the observed temperature range of magnetic susceptibility for liquid NaSn.

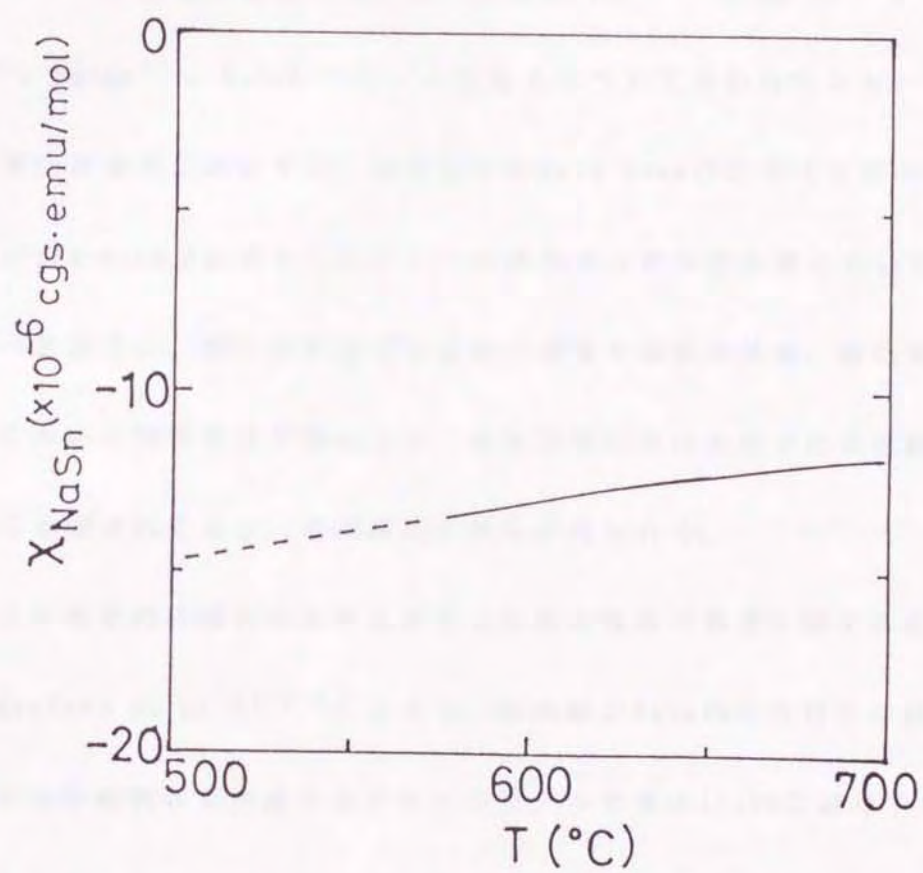


图 5.6 Estimated temperature variation of magnetic susceptibility of χ_{NaSn} .

第6章 液体Na-Pb合金系の構造

6.1 序 論

化合物形成液体2元合金系の構造の測定は、液体Li-Pb^{15) 16)}、Mg-Bi⁸¹⁾、Cs-Au⁸²⁾、Li-Sn⁸³⁾、Na-Sn⁸⁴⁾、Cs-Pb⁸⁵⁾などの合金系について行われてきた。これらのいくつかの液体合金系においては、構造因子のmain peakの前方(Qが小の側)に付加的な小さいpre-peakが認められている。液体Na-Pb合金系においても、第4章までに述べたように、熱力学における混合の諸量や電気抵抗率、磁化率などの電子的性質において物性異常が認められ、液体状態における化学的な近距離秩序の存在が強く示唆されており、その構造に興味を持たれる。

一方、このように化学的に強い相互作用をする液体合金系の構造に関する理論的な研究は、Copestake et al.^{86) 87)}によって、剛体球がYukawa型の相互作用をすることによって短距離秩序を形成するイオンのモデルを液体Li₄Pbに適用することによって始められた。このモデルに基づいて、Hafner et al.⁸⁸⁾は液体Na-Pb系の理論的構造因子を得た。このような背景の中で、中性子回折を用いた液体Na-Pb合金系の構造の測定がTakeda et al.(1987)⁸⁹⁾によって行われた。

この章の目的は、測定によって得られた構造のデータから2体分布関数、部分構造因子、部分2体分布関数などを得て、これらに3種類の剛体球の混合モデルを適用し、構造の特徴を化合物形成という観点から説明することである。⁹⁰⁾

6. 2 中性子回折の測定によって得られた構造因子と二体分布関数

始めに、Takeda et al.^{8,9)}による液体Na-Pb合金系の中性子回折の実験の概略を述べる。サンプルは6NのPbと99.8%のNaの、何れも化学的に純粋なものが用いられた。合金は0, 30, 50, 60, 70, 80 at% Naのものをpyrexの容器内にアルゴン雰囲気中で作成し、 10^{-5} Torrの真空中でpyrex円筒容器内に封入された。容器は内径が13.0mm、厚さが1.0mmのものを用いた。中性子回折の計測は東京大学物性研究所のJRR-2のhigh flux reactorに設置された2軸回折計によって行われた。加速器の中性子スペクトルから波長 $\lambda = 1.00 \text{ \AA}$ のビームを選び出すために pyrolytic graphite crystal の(022)面の反射が用いられた。 $6.0^\circ \leq 2\theta \leq 40.0^\circ$ の範囲では 0.5° の間隔で、 $41.0^\circ \leq 2\theta \leq 90.0^\circ$ では 1.0° の間隔で計測が行われた。first peakの付近でのカウント数は 4.5×10^4 であり、この実験における構造因子の誤差は2%程度と推定され。^{9,1) 9,2)}

Takeda et al.によって得られた構造因子 $S(Q)$ を Waseda^{9,3)}による純粋Naの構造因子とともに図6.1に示す。我々は、始めに2体分布関数 $g(r)$ の形を確認した。

$g(r)$ は次の方程式によって定義されている。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty [S(Q)-1] Q \sin(Qr) dQ$$

ここで、 ρ_0 は実験データより取られた平均原子数密度である。^{18) 19)} 図6.2に示

すように、得られたそれぞれの組成の $g(r)$ は、以前の結果^{8,9)}と良い一致を示している。これらの構造の概形は純粋 Pb の構造と類似しているが、微細な構造の相違が見られる。

6. 3 部分構造因子と部分二体分布関数

構造の特徴的な振る舞いの理解を深めるために、通常の濃度変化法（いわゆる Halder-Wagner の方法）^{9,4)}を用いて、2 元合金系を特徴づける Faber-Ziman²⁾による部分構造因子 $a_{ij}(Q)$ と部分二体分布関数 $g_{ij}(r)$ を求めた。Faber-Ziman による部分構造因子 $a_{ij}(Q)$ は全構造因子 $S(Q)$ と次の形の式で結びつけられている。

$$S(Q) = w_{11}a_{11}(Q) + 2w_{12}a_{12}(Q) + w_{22}a_{22}(Q) \quad (6.1)$$

上式において $w_{ij} = c_i c_j b_i b_j / \langle b \rangle^2$ および $\langle b \rangle^2 = (\sum c_i b_i)^2$; ここで c_i 、 b_i は、それぞれ種類 i の原子の組成および中性子の干渉性散乱振幅である。Faber-Ziman 型の部分構造因子は次の一般式によって与えられる。

$$a_{ij}(Q) = 1 + \rho_0 \int_0^\infty 4\pi r^2 (g_{ij}(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (6.2)$$

部分構造因子は、原理的には合金の濃度に依存する。しかし、ある組成の範囲

ではしばしば、液体合金の全構造因子の変化が緩やかであったり、単調であったりすることがあり得る。このような場合には、部分構造因子の組成依存が小さいと考えられ、このような仮定が第一近似として受け入れられるものと考えられる。

50, 60, 70 at% Naの合金については、この条件に適合するであろう。部分構造因子が合金の組成に依存しないと仮定すると、方程式(6.1)の係数 w_{ij} が単に組成 c の変数になる。その結果、直ちに連立方程式を解くことができ、3種類の部分構造因子を得る。

全構造因子の誤差は、2.0%程度と見積もられているので、3つの部分構造因子の誤差は5.0%程度であると思われる。⁸⁹⁾

得られた部分構造因子は図6.3に示されている。また、2体分布関数 $g_{ij}(r)$ は方程式(6.2)によって部分構造因子 $a_{ij}(Q)$ のFourier変換として得られ、図6.4に示されている。液体NaとPbの構造因子および2体分布関数が比較のために図6.3および図6.4に示されている。

図6.3に示されているように、部分構造因子 $a_{PbPb}(Q)$ の基本的な概形は純粋なPbの構造に近い。しかし、 $a_{NaNa}(Q)$ のピークは純粋なNaの構造のピークよりも Q の値が大きな位置の側にある。図6.4に示されているように、部分2体分布関数 $g_{PbPb}(r)$ の基本的な概形は純粋なPbの2体分布関数ときわめて類似している。一方、 $g_{NaNa}(r)$ のピークは純粋なNaの2体分布関数のピークよりも r の値が小さな位置の側にある。さらに、 $g_{NaPb}(r)$ の第1ピークの位置は r が約2.9 Åの距離にあるが、これは $g_{NaNa}(r)$ および $g_{PbPb}(r)$ の第1ピークの位置がそれぞれ約3.3、約

3.4であるのに比較すると r が小さい位置にある。

6. 4 剛体球モデルによる構造因子と部分構造因子

第4章までに述べたように、この系の観察された熱力学的および電子的性質は、液体Na-Pb合金系におけるある種の化学的短距離秩序の存在を強く示唆している。液体Na-Pb合金系が、原子の集合Na,Pbとその解離であるNaとPbの混合であると仮定して、Takeda et al.^{8,9)}はこの系の構造因子の組成依存をHosino^{9,5)}による剛体球混合モデル^{9,6)}を用いて再現した。ここでは、液体Na-Pb合金系のF-2型の部分構造因子が得られているので、これらに対して3種類の剛体球混合モデルを適用して解析する。構造因子 $S(Q)$ は、3種類の剛体球混合モデルでは、次の方程式によって表現される。

$$S(Q) = [x_1 b_1^2 S_{11}(Q) + x_2 b_2^2 S_{22}(Q) + x_3 \{ \langle \Phi_3 \rangle^2 (S_{33}(Q) - 1) + \langle \Phi_3(Q)^2 \rangle \} \\ + 2\sqrt{x_1 x_2} b_1 b_2 S_{12}(Q) + 2\sqrt{x_1 x_3} b_1 \langle \Phi_3(Q) \rangle S_{13}(Q) + 2\sqrt{x_2 x_3} b_2 \langle \Phi_3(Q) \rangle S_{23}(Q)] / \langle b^2 \rangle \quad (4)$$

ここで $S_{ij}(Q)$ ($i, j=1, 2, 3$; 1; Na, 2; Pb, 3; Na,Pb)は、次式によって定義される

Ashcroft および Langreth^{9,7)}による部分構造因子である。

$$S_{ij}(Q) = \delta_{ij} + (c_i c_j)^{1/2} \rho_0 \int [g_{ij}(r) - 1] \exp(-iQ \cdot r) dr$$

および

$$\langle \Phi_3(Q) \rangle = \left\langle b_1 \sum_{j=1}^4 \exp(iQ \cdot l_j) + b_2 \right\rangle = 4b_1 \frac{\sin(Ql_0)}{Ql_0} + b_2$$

$$\langle \Phi_3^2(Q) \rangle = \left\langle \left| b_1 \sum_{j=1}^4 \exp(iQ \cdot l_j) + b_2 \right|^2 \right\rangle = b_1^2 \left(4 + 12 \frac{\sin(Ql_1)}{Ql_1} \right) + b_2^2 + 8b_1b_2 \frac{\sin(Ql_1)}{Ql_1}$$

ここで l_0 および l_1 は、それぞれ分子間における Na と Pb および Na と Na の距離であり、 $l_1 = \sqrt{(8/3)}l_0$ という正四面体内の幾何学的関係がある。ブラケット $\langle \rangle$ は角度についての平均を表し、 $\langle b^2 \rangle$ は次のように表される。

$$\langle b^2 \rangle \equiv x_1 b_1^2 + x_2 b_2^2 + x_3 (4b_1^2 + b_2^2)$$

$$= (c_1 b_1^2 + c_2 b_2^2) / n$$

$$x_1 = n_1 / n$$

ここで、 $n_1 = c_1 - 4n_3$, $n_2 = c_2 - n_3$, $n = 1 - 4n_3$ であり c_1, c_2 は通常の Na と Pb の濃度である。このモデルでは Na_4Pb の分子は有効半径が $\sigma_{\text{Na}_4\text{Pb}}$ の剛体球と近似されているので、 Na_4Pb , Na, Pb の間の方向による相関は無視されている。

ここで Na, Pb, Na_4Pb のそれぞれの比率は、この系の熱力学的解析によって決められている。剛体球の半径は全構造因子および実験で得られた Faber-Ziman 型の部分構造因子の第 1 ピーク、第 2 ピークを再現するように決められている。

剛体球モデルで得られたAshcroft-Langreth型^{9,1)}の構造因子 $S_{ij}(Q)$ は次の式によって容易にFaber-Ziman型²⁾の部分構造因子 $a_{ij}(Q)$ に変換される。^{9,3)}

$$a_{11}(Q) = [S_{11}(Q) - c_2]/c_1$$

$$a_{22}(Q) = [S_{22}(Q) - c_1]/c_2$$

$$a_{12}(Q) = S_{12}(Q)/(c_1 c_2)^{1/2} + 1$$

この合金系における充填率が、通常の0.45という値と比較して、若干大きい値が取られているのは、液体Na-Pb合金系においてかなり大きな体積収縮が起きている事実に関連して、むしろ現実的であると思われる。これらの剛体球の半径、充填率、それぞれの比率などここでの計算に用いた値は、Table 6.1に示されている。図6.5および図6.6には計算で得られた全構造因子およびFaber-Ziman型の部分構造因子が実験で得られたものと比較されてそれぞれ示されている。

6. 5 結果と考察

全構造因子と部分構造因子における第1および第2ピークの計算と実験の一致は図6.5および図6.6に認めることができる。 $S(Q)$ における Q が大きい領域の振動の様子も観察された $S(Q)$ と位相がそろっているが、化合物形成の特徴の一つであるpre-peak^{8,4)}は再現されなかった。細部においていくつかの違いが見られるものの、簡単な剛体球混合モデルは、この系の特徴的な性質を大まかに表すのには適当であると考えられる。

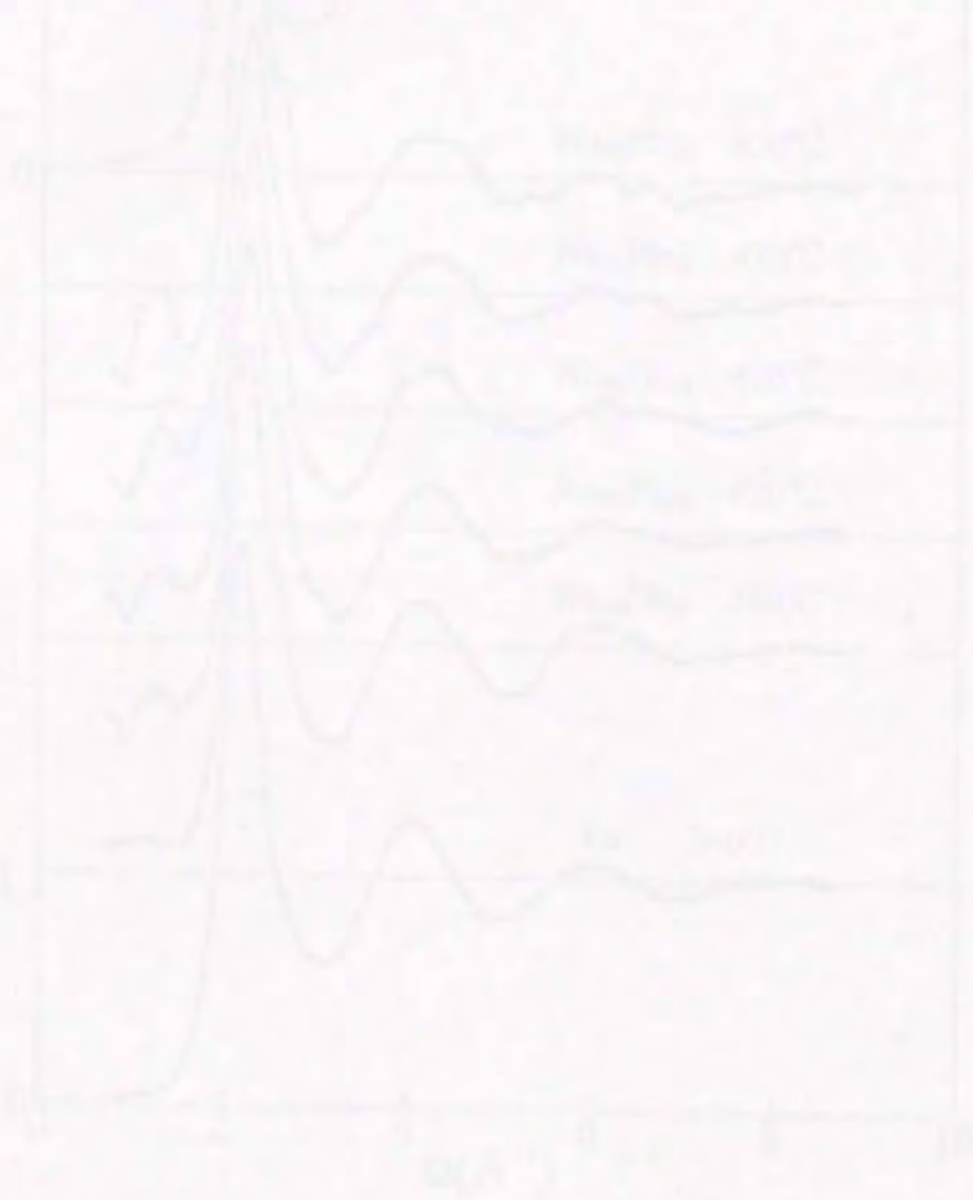
推定されたNaとPbの剛体球の半径の組成依存性は図6.7に示されている。この合金系におけるNaの剛体球の半径は、すべての組成の範囲においてPbの剛体球の半径よりも小さい。Pbが希釈である組成の領域において、剛体球の半径の組成依存が起こるのは、体積収縮が起こるからであろう。この傾向は、この系のWigner-Seitz球の半径の組成依存性の傾向と良い一致を示している。^{9a)}

測定された液体Na-Pb合金系の構造因子には、全ての組成にわたって $Q=1$ 、 25\AA の近傍にpre-peakが存在する。Misawa⁹⁾は、正四面体の分子または2原子の分子が形成される際に、分子内の原子間距離に対する分子の間の原子間距離の比が増大するときに、 Q 小の領域において小さいpre-peakが現れることを示した。今、我々は合金中に正四面体の「分子」の存在を仮定し、正四面体内の原子間距離に対する正四面体の間の原子間距離の比を推定することを試みる。 Q 小の領域におけるFourier変換より見積もられる、80at.%における $S(Q)$ のpre-peakの $g(r)$ への寄与は図6.8に示されている。グラフの第1ピークは約 $r=4.37\text{\AA}$ に存在する。これは、分子間の距離と考えられる。正四面体の配置の模式図が図6.9に示されている。ここで分子内の原子間距離を $l=3.1$ と仮定すると、分子間の距離 L と分子内の原子間距離 l の比は1.41となる。

Alblas et al.⁸⁴⁾は液体Na-Sn合金系においては、Sn原子のcluster同士の中間的な相関が $S(Q)$ のpre-peakの原因となっていることを、剛体球モデルを用いて指摘している。液体Na-Pb合金系においてもこの解析はやはり有効であるが、構造のデータの精度がこれ以上の解析を行うためには未だ十分ではない

ので、今後の課題として残される。

結論として、測定された全構造因子から新たにHalder-Wagnerの方法によって部分構造因子が得られた。Na、Pb、Na₄Pbを剛体球と近似した3元混合モデルは、実験で得られた全構造因子、部分構造因子の特徴的な性質を再現しているように思われる。



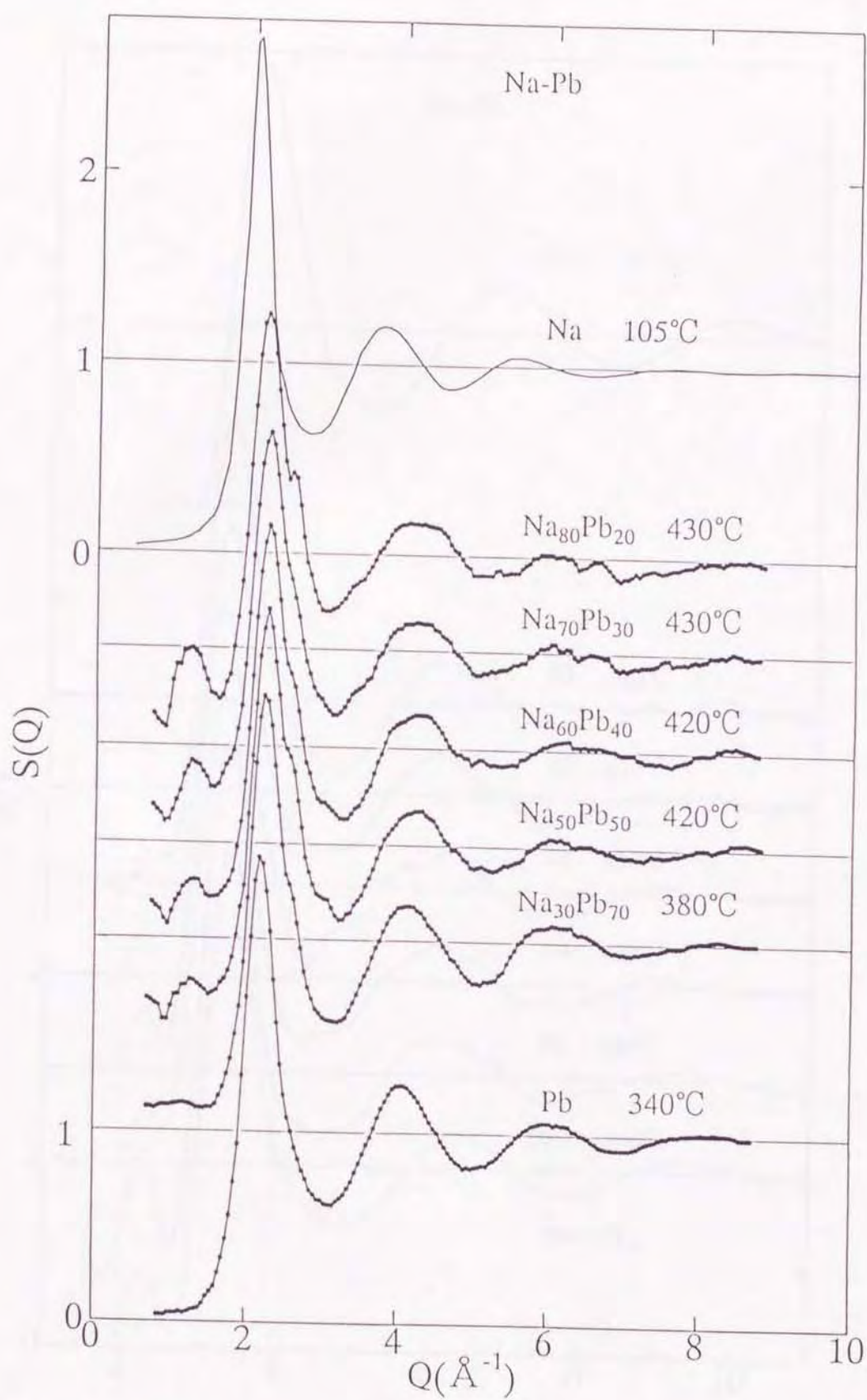


Fig 6.1. Structure factors of liquid Na-Pb alloys due to Takede et al(1987), together with that of pure Na taken from Waseda(1980)

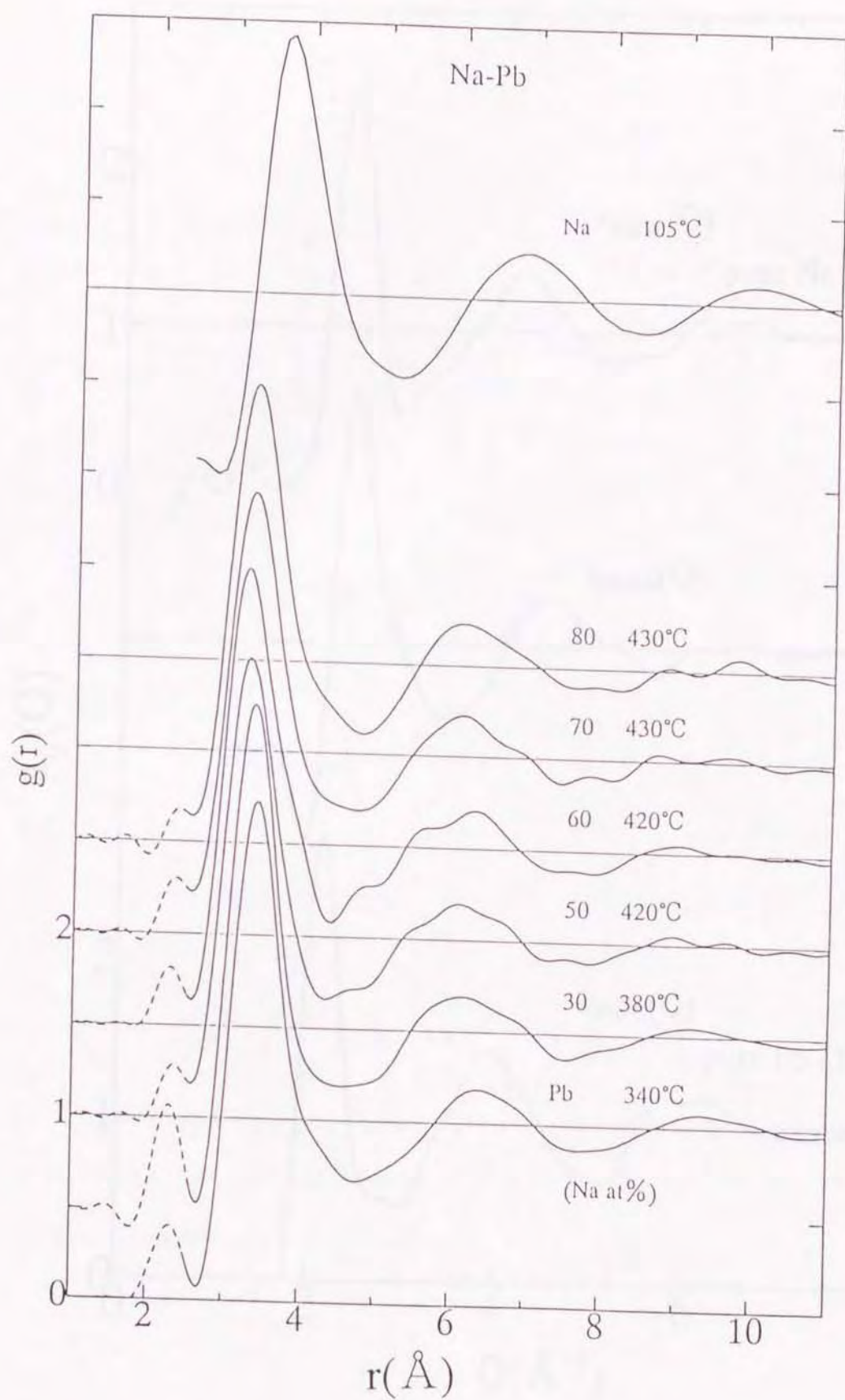


图 6.2. 液相 Na-Pb 合金的 pair distribution functions.

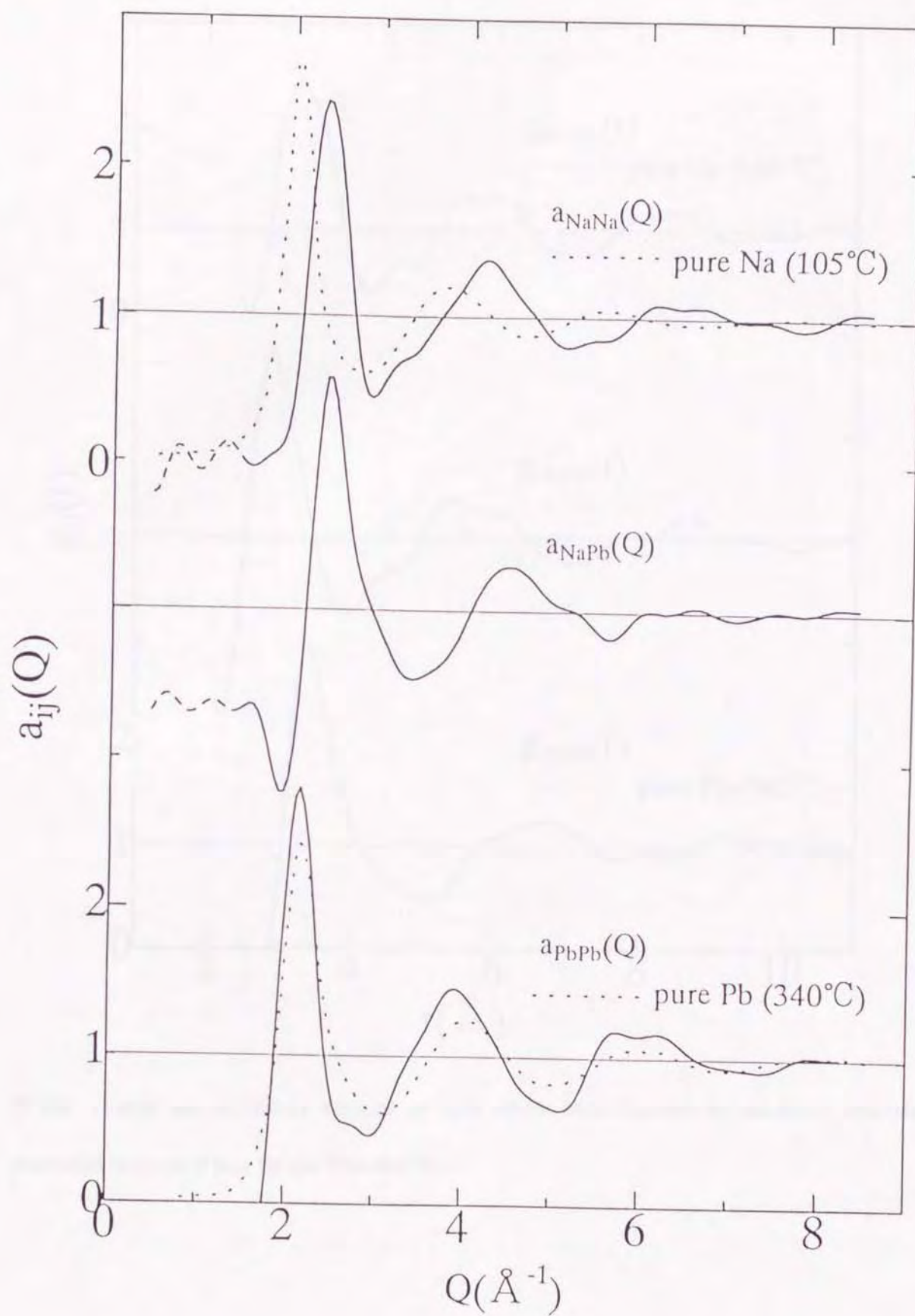


Fig. 6.3. Partial structure factors of liquid Na-Pb alloys. Experimental results (full line); Total structure factors of pure Na and Pb (dotted line).

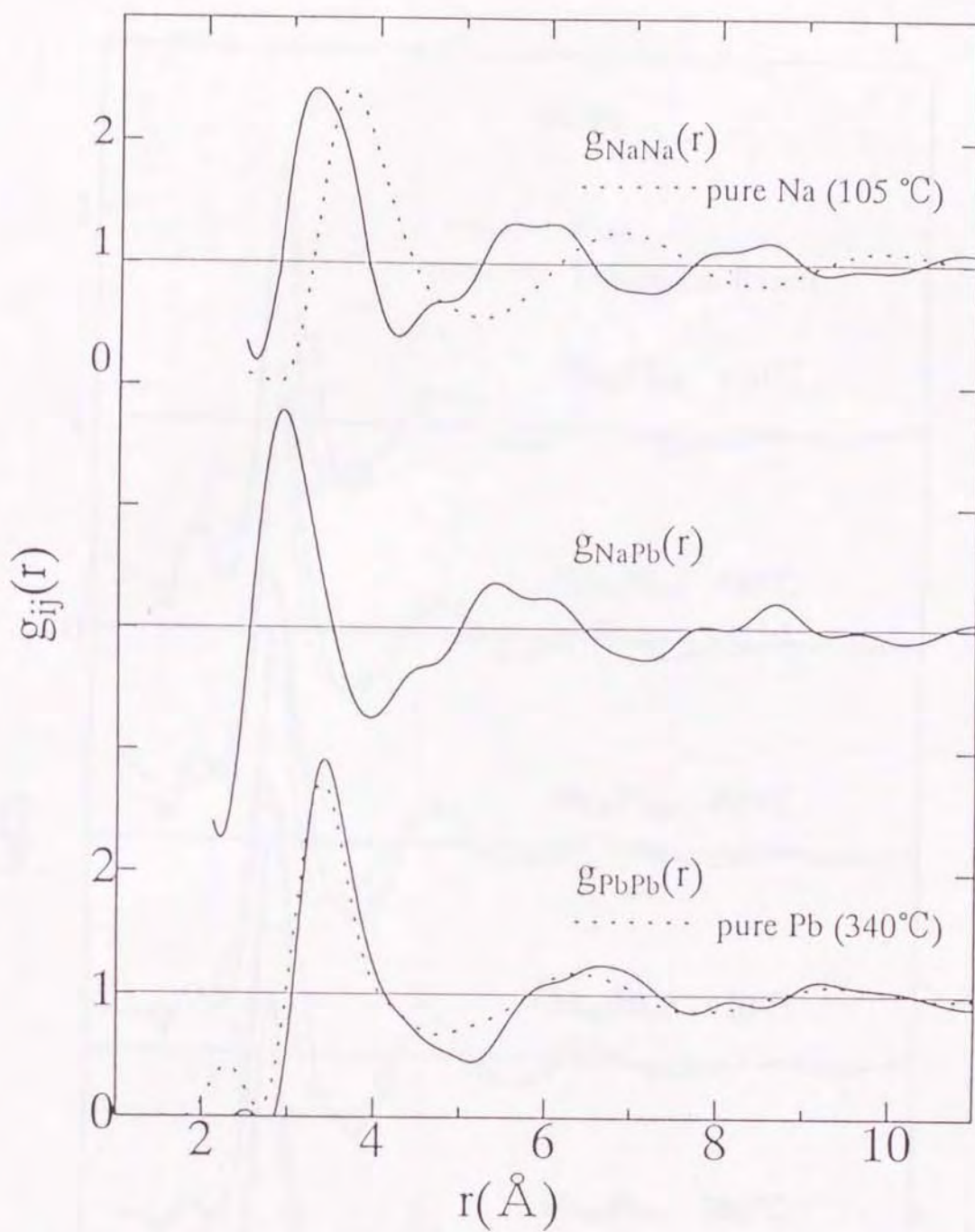


图 6.4. 部分对分布函数 of 液体 Na-Pb 合金. 实验结果(实线); 总分布函数 of 纯 Na 和 Pb(虚线).

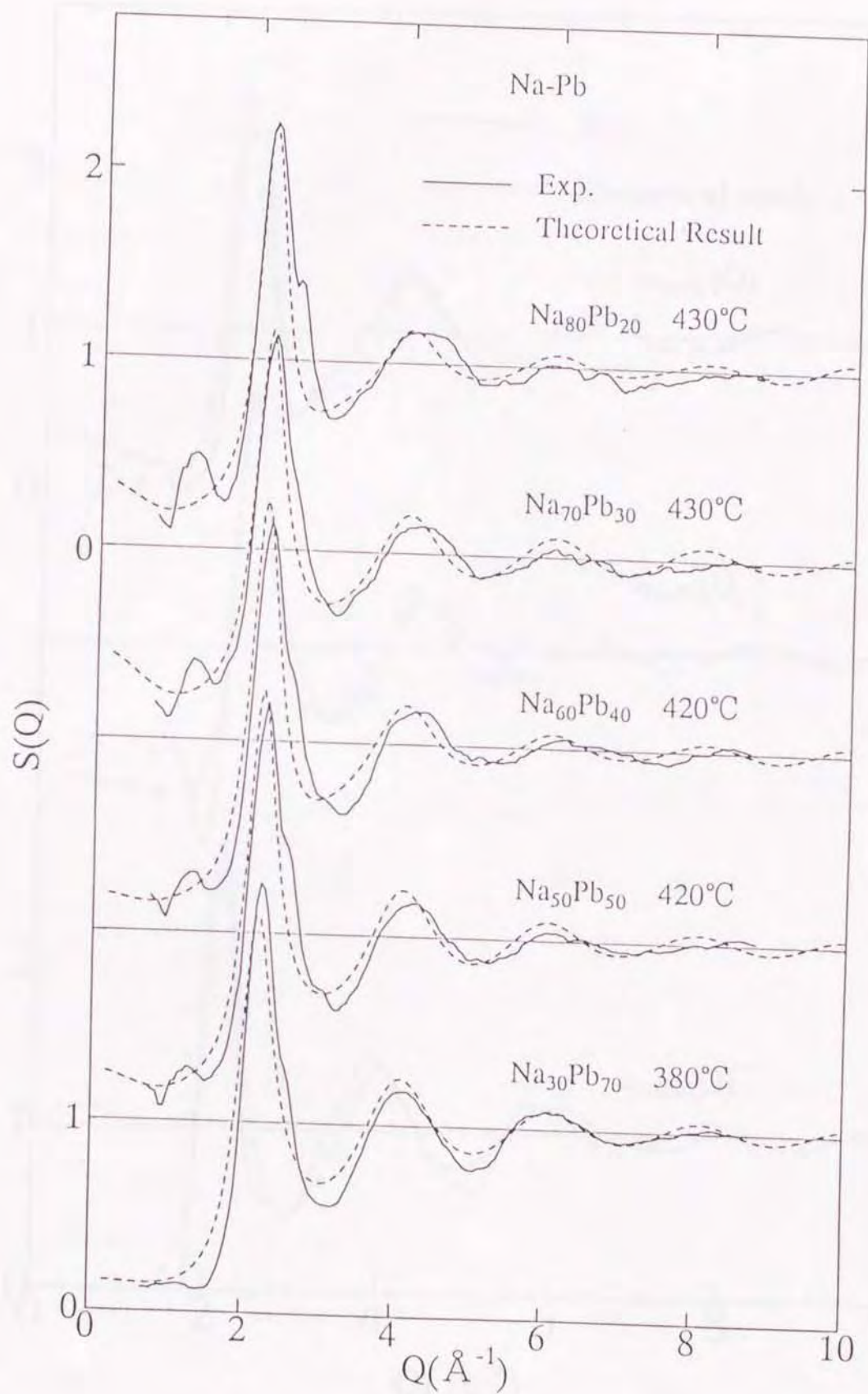


图 6.5 几种 Na-Pb 合金的结构因子 $S(Q)$ 。实验结果(实线);理论结果(虚线)。

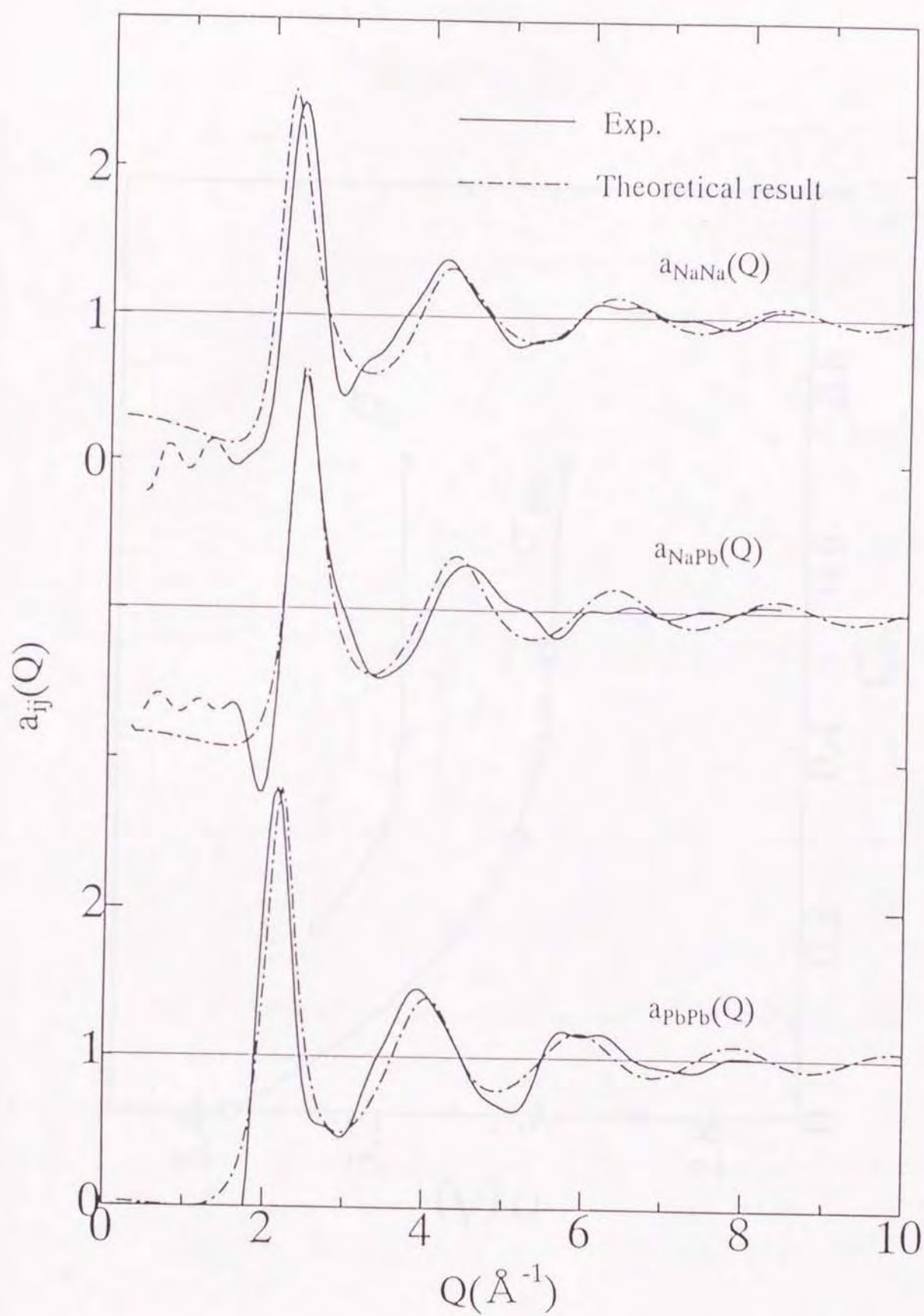


图 6.6. 偏结构因子. 实验结果(实线); 理论结果(点线).

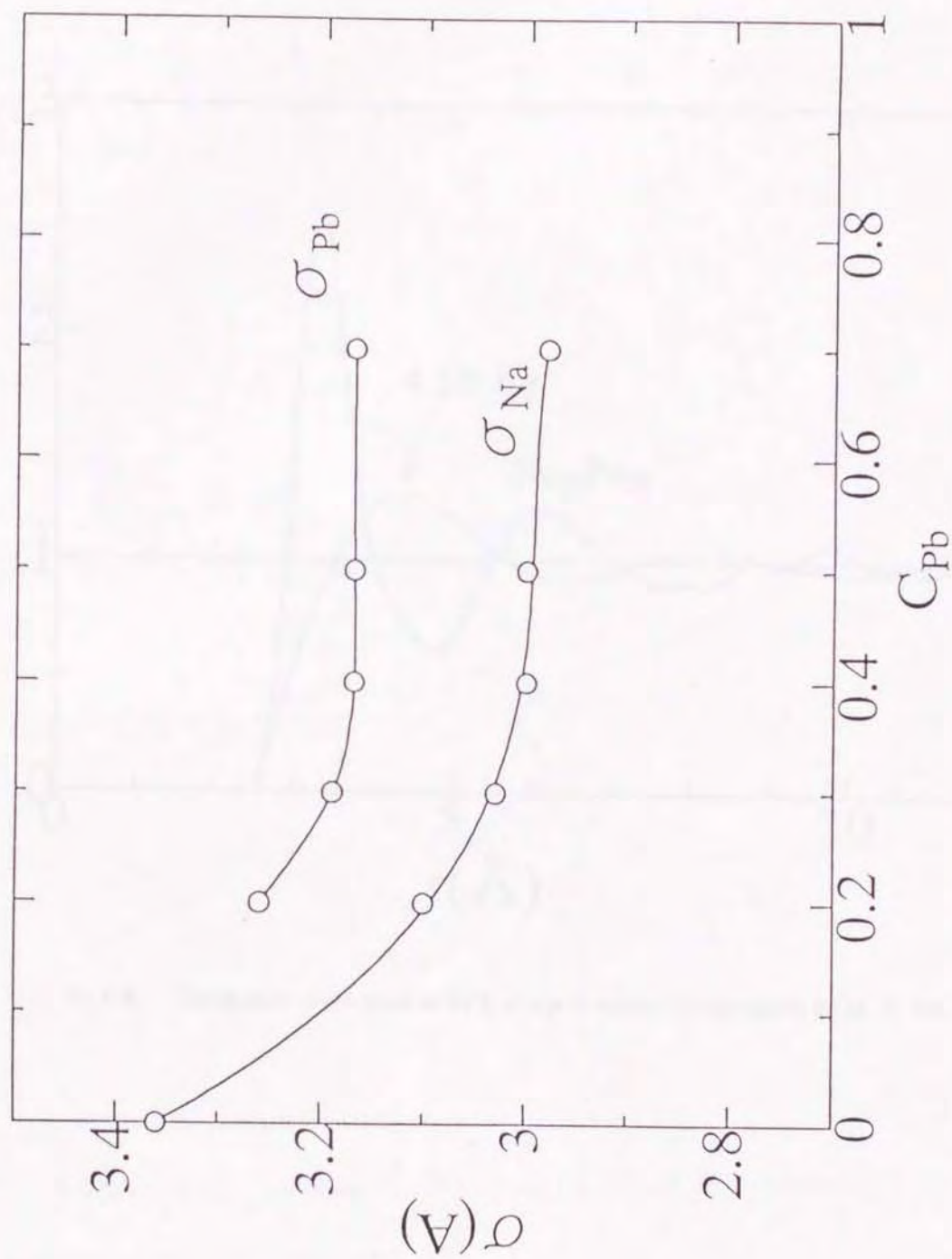


Fig 6.7 Concentration variations in the hard sphere diameter of Na and Pb.

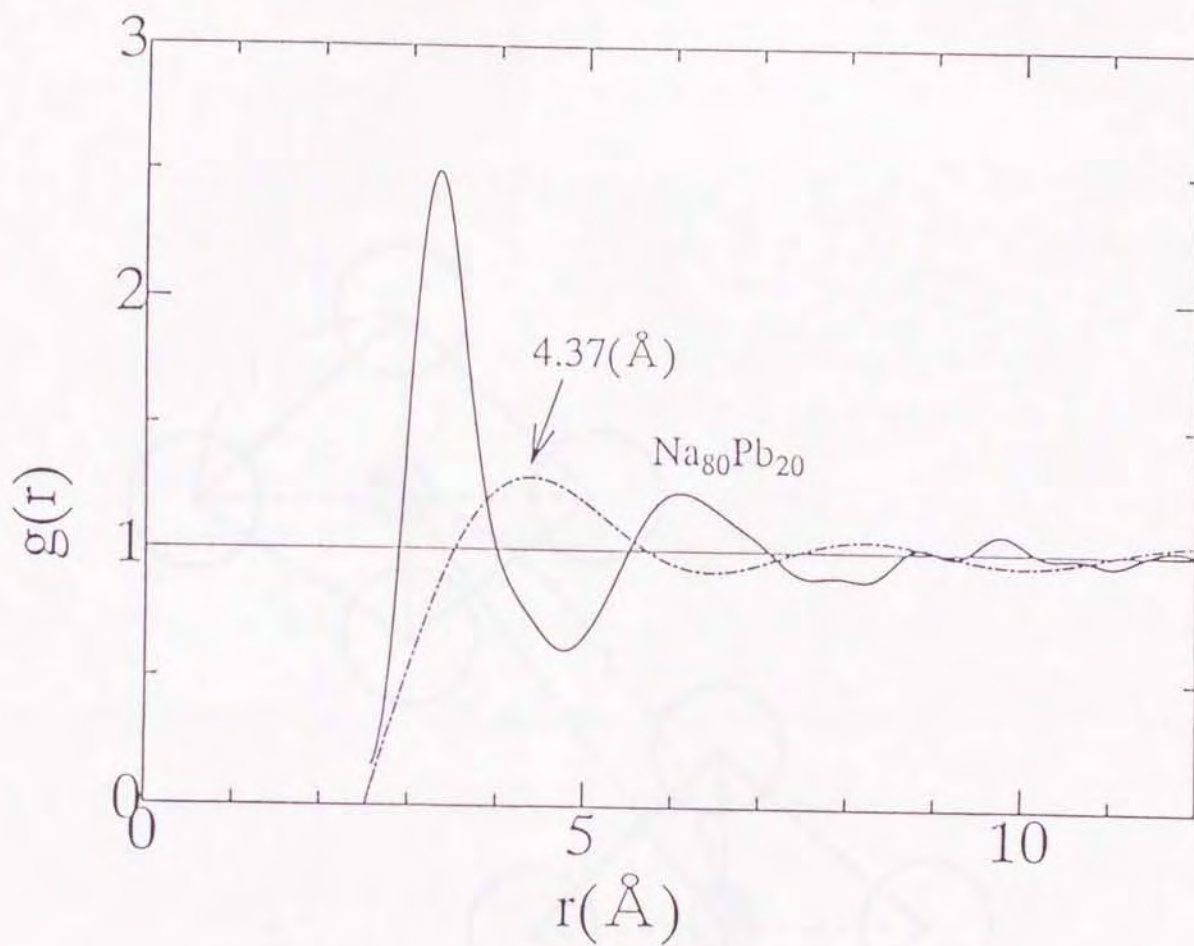


Fig. 6.8 Contribution of pre-peak of $S(Q)$ at low Q region to total $g(r)$ at 80 at. % Na.

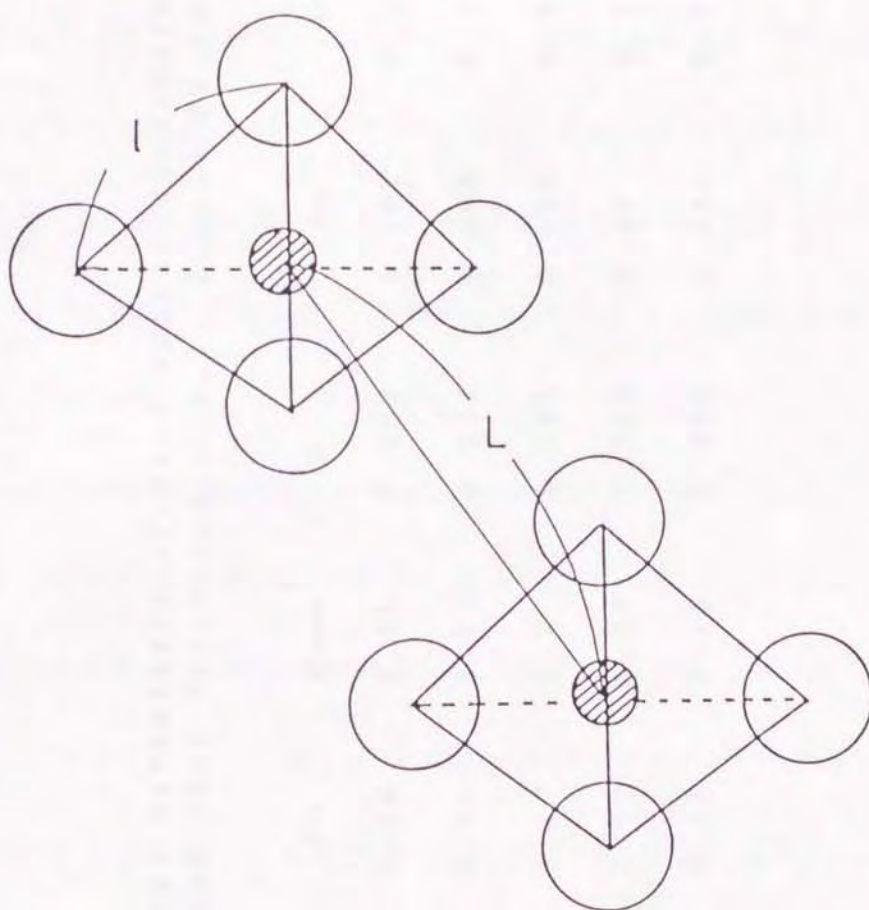


Fig. 6.9 Schematic figure of the tetrahedral configuration. The ratio ξ of the intermolecular spacing L to the intramolecular spacing l are 1.41 for Na₄Pb.

Table 6.1 Several parameters of hard sphere diameters, σ_i 's, packing fractions, η_i 's, and each fractions, x_i 's, in liquid Na-Pb alloys.

	σ_{Na}	σ_{Pb}	σ_{Na4Pb}	η	x_{Na}	x_{Pb}	x_{Na4Pb}
$Na_{80}Pb_{20}$	3.1	3.26	5.25	0.508	0.762	0.190	0.048
$Na_{70}Pb_{30}$	3.03	3.19	5.2	0.511	0.645	0.309	0.046
$Na_{60}Pb_{40}$	3.0	3.17	5.2	0.521	0.526	0.428	0.046
$Na_{50}Pb_{50}$	3.0	3.17	5.15	0.520	0.44	0.530	0.030
$Na_{30}Pb_{70}$	2.98	3.17	5.15	0.498	0.255	0.729	0.016

本研究によって、固相において複数の金属間化合物を形成するNa-Pb合金系が、液体状態においても複数の組成において短距離秩序を形成することが、EMFの測定によって得られた混合の熱力学的諸量のデータから見いだされた。特に比熱に関しては、他の液体Na合金系、例えばNa-Sn、Na-Hg系などと同様に化合物を形成すると考えられる組成において大きな相加性からのずれが認められ、比熱が液体状態における化合物形成を調べるための良い指標となることが示された。実験的に得られた液体Na-Pb系の熱力学的諸量は、多種類の化合物が形成されることを仮定した熱力学的モデルによって良く再現された。

液体Na-Pb合金系の電気抵抗は80at% Naの組成の近傍において極大を持ち、電気抵抗の温度依存性もその組成で極小を持った。この事実から液体状態におけるNa₄Pbという化合物がこの系の電気抵抗に大きく寄与するものと思われる。この化合物は熱力学のデータからもその存在が予想されたものである。また、熱力学からNaPbという組成で予想された化合物はNa₄PbとPbとの組み合わせで存在しているものと考えられる。電気抵抗のこのような振る舞いは、伝導電子の伝導バンドから化合物Na₄Pbの virtual bound state への共鳴散乱の効果であると考え、p-resonance を仮定した phase shift による解析を行った。再現された電気抵抗率は特にNa側において良く実験を再現している。Pb側における実験値と計算値のずれは、 $c(1-c)$ に比例する形の共鳴散乱以外の寄与があるものとして理解できる

ものと考えられる。

液体Na-Pb合金系のEMFおよび電気抵抗において見られた相加性からの大きなずれは、磁化率においては僅かであった。各組成において行った測定は、この系が強散乱の領域 (strong scattering regime) にあることを示唆しているが、80 at% Naにおいて $\chi - \sqrt{\sigma}$ プロットの結果から求めた $\chi_{\text{Na+Pb}}$ の値と熱力学から得られた化合物のモル分率を用いて伝導電子による磁化率 χ_e の組成依存性を得ることができた。

液体Na-Sn合金系の磁化率は、液相線近くの温度において、 Na_4Sn_3 の組成の周りで著しい極小値を持った。また、同じ組成で著しい温度依存性が観察された。磁化率の極小値は温度の上昇とともに Na_4Sn_3 から NaSn の組成へとシフトしていったが、このような温度による磁化率の大きな変化は、液体合金中の化合物の部分的な解離によって説明された。

液体Na-Pb合金系の構造については、中性子回折によって測定された全構造因子は全ての組成において第1ピークの左側 (Q が小の側) にpre-peakを持ち、液体状態における短距離秩序の存在を強く示唆している。本研究において、測定された全構造因子から新たにHalder-Wagnerの方法によって部分構造因子が得られた。部分構造因子のFourier変換によって得られた部分二体分布関数は液体状態で正四面体構造の化合物 Na_4Pb が形成されていることを強く示唆している。また、液体Na-Pb合金系をNa、Pb、 Na_4Pb の3種類の成分の混合と考え、これらを剛体球で近似した3元混合モデルは、実験で得られた全構造因子、部分構造因子の特徴的な

性質を良く再現している。

以上述べたように、液体 Na-多価金属合金系についての実験を熱力学および電子的性質の両面から系統的に行うことによって、化合物形成という観点からこの系の性質をより詳しく理解できた。また、化合物が形成されることを仮定したモデル計算はこの系の熱力学的性質、電子的性質、および構造の特徴を良く再現できた。液体 Na-多価金属合金系について残された興味ある問題の一つは、イオン伝導と電子伝導とが共存する場合についてであろう。¹⁰⁰⁾ 全電気伝導度のうちイオン伝導の割合がどの程度なのかを知ることは、液体中の化合物の性質を理解する上で興味ある問題である。

今後、他の物理的性質の測定や他の化合物形成液体合金系との比較、およびモデル計算などによって液体 Na-多価金属合金系の性質がより明らかになっていくものと思われる。

謝 辞

液体Na-多価金属合金系という興味深いテーマについて実験および解析法についてご指導をいただき、また本論文をまとめるにあたり、貴重なご指導をいただきました田巻繁先生に深く感謝いたします。

九州大学理学部教授 武田信一先生、長岡技術科学大学工学部助教授 石黒孝先生には実験や解析の方法などについて親切にご指導いただきました。新潟大学の岡崎秀雄先生、長谷川彰先生、原田修治先生、広島大学総合科学部教授 星野公三先生にはゼミナールはもとよりいろいろな機会に指導啓蒙していただきました。また、本論文をまとめるにあたって、小石貴裕さんをはじめ田巻研究室の皆様に多くのご協力をお願いしました。以上の皆様に心から感謝いたします。

文 献

- 1) Ziman JM: Phil.Mag.,6(1961) 1013
- 2) Faber TE and Ziman JM: Phil.Mag.,11(1965)153
- 3) Advances in Phys.,16 (1967)
- 4) Proc. 2nd Int. Conf. Liquid Metals (1973) ed. Takeuch S
(Taylor and Fracis Lit.,London)
- 5) Proc. 3nd Int. Conf. Liquid Metals (1977)
ed. Evans R and Greenwood DA (Institute of Physics,Bristol)
- 6) Proc. 4nd Int. Conf. Liquid and Amorphous Metals (1980)
ad. Cyrot-Lackman F: J.Phys.(France),41(1980)c-8
- 7) Faber TE: "Introduction to the Theory of Liquid Metals"
(1972)(Cambridge University Press,London)
- 8) Endeby JE and Barnes AC: Rep.Prog.Phys.,53(1990)85
- 9) Tamaki S: Can.J.Phy.,65(1987)286
- 10) Takeda S, Harada S, Tamaki S, Matsubara E and Waseda Y:
J.Phys.Soc.Jpn.,56(1987)3934
- 11) 石黒 孝 修士学位論文 (1982) (新潟大学)
- 12) Isiguro T, Takeda S and Tamaki S : J.Phys.F:Met.Phys.,12(1982)845
- 13) Muller P: Metallurgie, 7(1910)730

- 14) Nguyen VT and Enderby JE (1977) Phil.Mag., 35 1013
- 15) Ruppertsberg H and Egger H: J.Chem.Phys., 63(1975)4095
- 16) Ruppertsberg H and Reiter H: J.Phys.F(Met.Phys.), 12(1982)1311
- 17) Hultgren R, Desai PD, Haukins DH, Gleiser M and Kelley KK:
"Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys"
(American Society of Metals, 1973)
- 18) McAlister SP: Phil.Mag., 10(1972)1853
- 19) Hesson JC, Shimotake H and Tralmer JM: J.Metals, 20(1968)6
- 20) Tamaki S, Ishiguro S and Takeda S: J.Phys.F(Met.Phys.), 12(1982)1613
- 21) Van der Marel C, Van Oosten AB, Geertsma W and Van der Lugt W
J.Phys.F(Met.Phys.), 12 (1982)2349
- 22) Alblas BP, van der Lugt W, Dijkstra J, Geertsma W and van Dijk C:
J.Phys.F(Met.Phys.), 13(1984)1995
- 23) Seith VW and Kubaschewski O: Z.Electrochem., 43(1937)743
- 24) Hauffe V and Vierk AL: Z.Electrochem., 53(1948)151
- 25) Porter B and Feinleib M: J.Electrochem.Soc., 103(1956)300
- 26) Alabyshev AF and Morachevskii AG: Puss.J.Inorg.Chem., 2(1957)669
- 27) Morachevskii AG: Zh.Phriklad.Khim., 31(1958)1266
- 28) Lantratov MF: Puss.J.Inorg.Chem., 4(1959)927

29) Watanabe M, Fukushima S and Koh CH:

東北大学銑鉍精錬研究所報告, 18(1962)101

30) Chudakov IP and Morachevskii AG: J.Appl.Chem.USSR, 39(1966)1534

31) Bartlett HE, Neethling AJ and Crowther P: J.Chem.Thermodyn., 2(1970)583

32) Hubberstey P and Castleman AW Jr: J.Electrochem.Soc., 119(1972)963

33) Fray DJ and Savory B: J.Chem.Thermodyn., 7(1975)485

34) Thompson JC, Ichikawa K and Granstaff SM Jr: Phys.Chem.Liq., 5(1976)167

35) Rivier M and Pelton AD: J.Electrochem.Soc., 125(1978)1377

36) Tamaki S and Cusack NE: J.Phys.F(Met.Phys.), 9(1979)403

37) Gray P, Tamaki S, Tsuchiya Y and Cusack NE:

J.Phys.Chem.Liquids, 9(1980)307

38) Tamaki S, Ishiguro T and Takeda S: J.Phys.F(Met.Phys.), 12(1982)1613

39) Boilot JP et al.: Electrochimica Acta, 22(1977)741

40) Thermodynamic properties of liquid Na-Pb alloys

Matsunaga S, Ishiguro T and Tamaki S

Journal of Physics.F: Metal Physics, 13(1983)587~595

41) Thermodynamic properties of liquid Na-IV B Alloys

Tamaki S, Matsunaga S, Ishiguro T and Takeda S

Journal of Non-Crystalline Solids, 61~62(1984)225~230

42) Bhatia AB and Thornton DE: Phys.Rev., B2(1970)3004

- 43) Guggenheim EA: "Mixtures" (Oxford U.P. London, 1952)
- 44) Kirkwood JG and Oppenheim I: "Chemical Thermodynamics"
(McGraw-Hill, NY, 1962)
- 45) Tamaki S, Tsuchida Y, Cusack NF, Waseda Y and Jacob KT:
J.Phys.F:Met.Phys., 10(1980)L109
- 46) Hill TL "Statistical Mechanics" (McGraw-Hill, NY)
- 47) Ishiguro T and Tamaki S: J.Phys.F(Met.Phys.), 11(1981)L199
- 48) Tamaki S, Waseda Y, Takeda S and Tsuchiya Y:
J.Phys.F(Met.Phys.), 12(1982)1101
- 49) Lyon RN (ed): Liquid Metals Handbook
(US Government Printing Office, Washington D.C., 1950)
- 50) Webber GMB and Stephens RWB: Physical Acoustics vol.4B
(Academic: New York)
- 51) Tamaki S, Tsuchiya Y and Waseda Y: J.Phys.F(Met.Phys.), 11(1981)1865
- 52) Stillinger FH Jr and Lovett R: J.Chem.Phys., 49(1968)1991
- 53) Ishiguro T and Tamaki S: J.Phys.F(Met.Phys.), 13(1983)51
- 54) McCalla TR: "Introduction to Numerical Methods and FORTRAN
Programming", (Jhon Wiley & Sons, NY, 1972)

- 55) Compound-Forming Effect in the Resistivity of Liquid Na-Pb alloys
Matsunaga S and Tamaki S
Journal of the Physical Society of Japan, 52(1985)1725~1729
- 56) Takeda S, Akasofu T, Tuchiya Y and Tamaki S:
J.Phys.F(Met.Phys.)13(1983)109
- 57) Cutler M: "Liquid Semiconductors", (Academic Press, 1977)
- 58) 赤祖父 亨 (1981) 修士学位論文 (新潟大学)
- 59) Tamaki S: J.Phys.Soc.Jpn.25(1968)1596
- 60) Enderby JE and Simmons CJ: Philos.Mag., 20(1969)125
- 61) Scaich W and Aschroft NW: Phys.Lett., 31A(1970)174
- 62) Ratti VK and Bhatia AB: J.Phys.F(Met.Phys.), 5(1975)893
- 63) Hoshino K and Young WH: J.Phys.F(Met.Phys.), 10(1980)L193
- 64) Kittel C: "Quantum Theory of Solids" (Jhon Wiley & Sons, NY, 1963)
- 65) Messia A: "MECANIQUE QUANTIE" (Dunod, Paris, 1959)
- 66) Nordheim L: Ann.Phys., (5)9(1931)607
- 67) Magnetic Susceptibilities of Liquid Na-Pb Alloys
Matsunaga S, Takeda S and Tamaki S
Journal of the Physical Society of Japan, 53(1984)4362~4366

- 68) Magnetic Susceptibilities of Liquid Na-IV B Alloys
Takeda S, Matsunaga S and Tamaki S
Journal of Non-Crystalline Solids, 61~62(1984)29~33
- 69) 近角 聡信: "実験物理学講座17.磁気" (共立出版)
- 70) Takeda S, Tuchiya Y and Tamaki S: J.Phys.Soc.Jpn,45(1978)47
- 71) Mott NF and Allgaier RS: Phys.Stat.Sol.,21(1967)343
- 72) Mott NF and Davis EA: "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials" (Clarendon Press,Oxford,1979)
- 73) Hurd CM and Coodin P: J.Phys.Chem.Solids,28(1966)523
- 74) Herman F and Skillman S: "Atomic Structure Calculations"
(Prentice-hall,Englewood Cliffs,1963)
- 75) Timbie JP and White RM: Phys.Rev.,B1(1970)2409
- 76) van der Marel C,Stein PC,van der Lugt W: Phys.Lett.,23(1983)451
- 77) Magnetic Susceptibilities of Liquid Na-Sn Alloys
Takeda S, Matsunaga S and Tamaki S
Journal of the Physical Society of Japan, 53(1984)1448~1452
- 78) van der Marel C: Ph.D.thesis, University of Groningen,1981
- 79) Alblas BP: Ph.D.thesis, University of Groningen,1982
- 80) Akasofu T,Takeda S,Tamaki S: J.Phys.Soc.Jpn.,52(1983)2485
- 81) Weber M,Steeb S and Lamparter P: Z.Naturforsch.,a34(1979)1398

- 82) Martin W, Freyland W, Lamparter P and Steeb S: Phys. Chem. Liq. 10(1980)61
- 83) Alblas BP, Van der Lugt W, Dijkstra J and Van Dijk C:
J. Phys. F (Met. Phys.), 13(1984)1995
- 84) Alblas BP, Van der Lugt W, Dijkstra J, Geertsma W and Van Dijk C:
J. Phys. F (Met. Phys.), 13(1983)2465
- 85) Lamparter P, Martin W, Steeb S and Freyland W:
Z. Naturforsch., a38(1983)329
- 86) Copestake AP, Evans R and Telo da Gamma MM: J. Phys. Coll. 41(1980)145
- 87) Copestake AP, Evans R, Ruppersberg R and Schirmacher W:
J. Phys. F (Met. Phys.), 13(1983)1993
- 88) Hafner J, Pasturel A and Hicter P: J. Phys. F (Met. Phys.) 14(1984)2279
- 89) Takeda S, Harada S, Tamaki S, Matsubara E and Waseda Y:
J. Phys. Soc. Jpn., 56(1987)3934
- 90) Structural Study of liquid Na-Pb Alloys by hard-sphere model
Matsunaga S, Tamaki S and Takeda S:
in press J. Chem. Phys. Liq. (1997)
- 91) Takeda S, Tamaki S, Waseda Y and Harada S:
J. Phys. Soc. Jpn., 55(1986)184
- 92) North DM, Enderby JE and Egelstaff PA: J. Phys., c1(1968)1075

- 93) Waseda Y: "The Structure of Non-Crystalline Materials"
(McGraw-Hill, New York, 1980)
- 94) Halder NC and Wagner CN: J.Chem.Phys., 47(1967)4385
- 95) Hoshino K: J.Phys.F(Met.Phys.), 13(1983)1981
- 96) Bhatia AB and Ratti VK: J.Phys.F(Met.Phys.), 6(1976)927
- 97) Ashcroft NW and Langreth DC: Phys.Rev. 159(1967)500
- 98) Takeda S and Tamaki S: J.Phys.F(Met.Phys.), 16(1986)285
- 99) Misawa M: J.Chem.Phys., 93(1990)6774
- 100) 田巻 繁: 日本物理学会誌, 52(1996)903