銅合金液体における異常物性について

竹内 榮* 鈴木 謙爾* 三沢 正勝*
伊藤 文武* 村上 勝彦**

Sakae Takeuchi, Kenji Suzuki, Masakatsu Misawa, Fumitake Ito and Katsuhiko Murakami: On the Anomalous Physical Properties of Liquid Copper Alloys. The magnetic susceptibilities and electric resistivities of liquid copper alloys of Cu-Bi, Cu-Sn and Cu-In were measured as functions of compositions at temperatures in the neighborhood of 1000°C.

In the liquid Cu-Bi alloy, the observed magnetic susceptibility and electric resistivity were well explained under the assumption of a random distribution of Cu and Bi ions in an electron gas atmosphere consisting of their valence electrons.

In the liquid Cu-Sn and Cu-In alloys, an anomalous behaviour of magnetic susceptibility and electric resistivity was observed. It was shown that the observed deep valleys of diamagnetism in the magnetic susceptibility curves of both liquid alloys corresponded to the peaks of heat evolution in the heat of mixing curves for the same alloys observed in our previous report. From the comparison of the observed curves of magnetic susceptibility with theoretical curves calculated by taking account of a contribution from n_R pseudo-molecules, it was found that about two electrons were localized in the pseudo-molecule for both liquid alloys near 1100°C and the observed deep valley of diamagnetism corresponded to the distribution curve n_R of pseudo-molecules.

Electric resistivities for both liquid alloys are given by the sum of contributions from scattering by randomly distributed free ions and pseudo-molecules. The former contribution ρ_1 can be calculated using a hard sphere model with the Ashcroft potentials, and the latter contribution ρ_2 can be assumed to be in proportion to the distribution function n_R of the pseudo-molecule in the liquid alloy on the basis of its flexible structure.

For both alloys, such a proportional relationship was shown to be reasonable by comparing the n_R curve with a curve of $(\rho - \rho_1)$ which was obtained by subtracting ρ_1 from the observed total resistivity.

(Received May 8, 1973)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾においては Cu-Bi, Cu-Sb, Cu-Sn, Cu-Ge, Cu-In 系の多数の銅合金液体について混合熱 (1090°C) を測定し, Cu-Bi 合金液体では吸熱反応を示す拋物線型の組成依存性が得られ, Cu 及び Bi 原子は全く無秩序に混合分布すると考えることによって計算された理論曲線は実測値と非常によく一致した。これに対し Cu-Sb, Cu-Sn, Cu-Ge, Cu-In 合金系では混合に際し発熱反応を示し, それぞれの合金に特有の組成で発熱のピークをもつような混合熱の組成依存性が得られ, 混合にあずかる原子のある部分は無秩序に分布するがある部分はいくつかの異種原子が会合して $A_m B$ 型の分子状のクラスターを形成する, しかしてこのような分子はこれと相互作用を及ぼし合っている周囲の無秩序分布している自由な原子との間に解離平衡が成立し, したがってその寿命は長いものではなく且つ一定の固定した構造を

もつ分子とは異なり異種原子間の距離は殆んど一定であるが, 柔軟な構造を取る準分子 (pseudo-molecule) であると考えられ, このような準分子数 n_R の組成依存性を Cu-Sn および Cu-In 系合金液体について求め, これを用いて混合熱の組成依存性を計算し, 実験結果と非常によく一致することを示した。本報告ではこのような考えを Cu-Sn および Cu-In 合金液体の帯磁率および電気抵抗の測定結果に適用し準分子の構造を更に検討しようとしたものである。

II. Cu-Bi, Cu-Sn および Cu-In 合金液体の帯磁率

帯磁率は高感度の振り天秤法によって測定されたもので, Fig.1 は Cu-Bi 合金液体の 1100°C における質量帯磁率の組成依存性を示し, ○印が測定値で温度依存性は殆んど認められなかった。Fig.2 は Cu-Sn 系, Fig.3 は Cu-In 系合金液体の 1100°C および 900°C における測定結果である。Cu-Sn 合金では 20% Sn 附近に, Cu-In 合金では 25% In 附近にかなり強い反磁性の谷をもつ組成依存性を示し, この反磁性のピークの位置は前報で示した混合熱における

(1) 竹内 榮, 植村 治, 池田 晋: 金属学会誌, 37 (1973), 834.

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院: 現在, 日本鋼管株式会社技術研究所 (Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address: Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., Kawasaki)

Fig.1 Magnetic susceptibility of liquid Cu-Bi alloy at 1090°C

Fig.2 Magnetic susceptibilities of liquid Cu-Sn alloy at 900°C and 1090°C

発熱のピークによく対応している。Cu-Bi 合金の場合とは異って図に示すように明らかな温度変化が認められる。

さて N_A 個の A 原子, N_B 個の B 原子から成る合金液体において無秩序に混合分布している A および B 原子の数をそれぞれ n_A, n_B , 1 個の B 原子と m 個の A 原子が会合して作る $A_m B$ 型の準分子の数を n_R とすると n_A, n_B, n_R の間には次の関係が成り立つ,

$$\left. \begin{aligned} n_A + m n_R &= N_A \\ n_B + n_R &= N_B \\ n_A + n_B &= N \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

これらの原子の価電子は自由電子ガスを形成するが、一部の価電子は準分子に局在しその結合にあずかっている。このような自由電子ガスの中に n_A, n_B 個の A, B イオンおよび n_R 個の準分子が無秩序に分布していると考えられる。したがってこのような合金液体の全帯磁率 χ は

$$\chi = \chi_e + n_A \chi_i^A + n_B \chi_i^B + n_R \chi_R \quad (2)$$

と書くことが出来る。ここで χ_e は自由電子ガスの常磁性

Fig.3 Magnetic susceptibility χ of liquid Cu-In alloy at 1090°C and 900°C

帯磁率, χ_i^A, χ_i^B はそれぞれ A, B イオンの反磁性帯磁率, また χ_R は準分子の反磁性帯磁率を表わす。

もし N_A, N_B 個の原子が全く無秩序に分布している場合には $n_R = 0$ であり, この場合の帯磁率を χ^0 とすれば,

$$\chi^0 = \chi_e^0 + N_A \chi_i^A + N_B \chi_i^B \quad (3)$$

(3) と (2) の差を作り

$$\begin{aligned} \Delta\chi &= \chi - \chi^0 \\ &= (\chi_e - \chi_e^0) + n_R (m \chi_i^A + \chi_i^B - \chi_R) \end{aligned} \quad (4)$$

ここで

$$\Delta\chi_e = \chi_e - \chi_e^0 \quad (5)$$

とおくと

$$\Delta\chi - \Delta\chi_e = n_R (m \chi_i^A + \chi_i^B - \chi_R) \quad (6)$$

かくして $\Delta\chi - \Delta\chi_e$ の値は n_R に比例することになる。ここでイオンの帯磁率 χ_i^A, χ_i^B はそれぞれ測定値があるが, しかし測定者によってかなり異った値を示すので, ここでは純金属液体 A および B の帯磁率は価電子の作る自由電子ガスによる常磁性帯磁率とイオンの反磁性帯磁率の和で与えられるとして, 純金属液体についての測定値から自由電子ガスによる帯磁率の計算値を差引いたものをイオンの帯磁率 χ_i^A, χ_i^B に取った。かくして全く無秩序に混合分布している場合の帯磁率 χ^0 は容易に計算され, それを Figs.1, 2 および 3 において曲線 II で示してある。Cu-Bi 合金液体では測定値と計算値 χ^0 はよく一致し, この意味においても Cu-Bi 合金液体では Cu および Bi 原子は全く無秩序に混合分布していると考えられる。しかし Cu-Sn, Cu-In 合金の場合には実測曲線 I と χ^0 曲線 II とは著しく異っている。 $\Delta\chi$ の値は図において曲線 I と曲線 II の差として求められる。

準分子の体積は

$$\Omega_R^0 = m \Omega_A + \Omega_B \quad (7)$$

で与えられるがもし準分子の結合にあずかる電子数が飽和

値に達しておれば準分子は完全に絶縁体となり自由電子は Ω_R^0 の中を通過することはないが、結合にあずかる電子数が飽和値に達していない場合には自由電子から見た準分子の体積は Ω_R^0 ではなくそれより小さい $\alpha \Omega_R^0$ としなければならない。したがって n_R 個の準分子が存在する場合の自由電子ガスの占める空間 V は、 V^0 を考えている合金液体の体積とすると、

$$V = V^0 - n_R \alpha \Omega_R^0 \quad (8)$$

また準分子の結合にあずかる電子数を $2p$ とすると空間 V を運動する自由電子数は z_A, z_B を A, B 原子の価電子数とすれば

$$n = z_A N_A + z_B N_B - 2p n_R$$

かくして考えている合金液体の中の自由電子ガスによる質量帯磁率 χ_e は

$$\begin{aligned} \chi_e &= 2 \times 0.623 \left(\frac{n}{V} \right)^{1/3} \frac{1}{\rho} \times 10^{-6} \\ &= 1.246 \times 10^{-6} \left(\frac{z - 2p \frac{n_R}{N}}{\bar{A} - \frac{n_R}{N} \alpha \Omega_R^0} \right)^{1/3} \left(\frac{\bar{A}}{\rho^0} - \frac{n_R}{N} \alpha \Omega_R^0 \right) \\ &= 1.246 \times 10^{-6} \rho^{0-2/3} \bar{A}^{-1/3} \left(z - 2p \frac{n_R}{N} \right)^{1/3} \\ &\quad \times \frac{\left(1 - \alpha \frac{\Omega_R^0}{\bar{A}} \frac{n_R}{N} \right)^{2/3}}{\left(1 - \alpha \frac{M}{\bar{A}} \frac{n_R}{N} \right)} \end{aligned}$$

ここで z は 1 原子当りの平均の価電子数、 $\bar{A}$ は平均の原子量、 ρ^0 は合金液体の密度、 $\bar{\Omega}$ は 1 原子当りの平均の体積、 M は準分子の質量である。今

$$q(n_R) = \frac{\left(1 - \alpha \frac{\Omega_R^0}{\bar{A}} \frac{n_R}{N} \right)^{2/3}}{\left(1 - \alpha \frac{M}{\bar{A}} \frac{n_R}{N} \right)} \quad (9)$$

とおくと

$$\begin{aligned} \Delta\chi_e &= \chi_e^0 - \chi_e \\ &= 1.246 \times 10^{-6} \rho^{0-2/3} \bar{A}^{-1/3} \left[\bar{z}^{1/3} - \left(z - 2p \frac{n_R}{N} \right)^{1/3} \cdot q(n_R) \right] \end{aligned} \quad (10)$$

ここで、 p と α を指定すれば $\Delta\chi_e$ の値が求められる。 p の値は Cu-Sn 合金液体では $p \leq 4$ 、Cu-In 合金液体では $p \leq 3$ である。さて問題は (6) 式により $\Delta\chi - \Delta\chi_e$ は $\frac{n_R}{N}$ に比例しなければならないはずである。そこで $\alpha = 0, 0.40$ および 0.45 の場合について、 $p=1, 2, 3, (4)$ として $\Delta\chi - \Delta\chi_e$ を計算すると、Cu-Sn および Cu-In 合金液体共に α の値に無関係に $p=1$ の場合は $\Delta\chi - \Delta\chi_e$ の組成依存性は $\frac{n_R}{N}$ 曲線に相似となることがわかった。すなわち Cu-Sn 合金では $\Delta\chi - \Delta\chi_e$ 曲線のピークは 20% Sn に、Cu-In 合金では 25% In に存在し、その組成依存性は前報で求めた $\frac{n_R}{N}$ 曲線に相似であるが、 $p=2, 3, \dots$ となると共に $\Delta\chi - \Delta\chi_e$ 曲線のピークの位置は上記の組成より高濃度側にずれ、その形

状も $\frac{n_R}{N}$ 曲線からずれてくる。Fig. 4 は Cu-Sn 合金液体の 1100°C における $\Delta\chi - \Delta\chi_e$ 曲線で、 $\alpha=0.4$ に取り $p=1, 2, 3, 4$ の場合を示す。図中の $\odot$ 印は 1090°C の $\frac{n_R}{N}$ 曲線を $\beta (=32 \times 10^{-8})$ 倍したものであり、 $p=1$ の曲線とよく一致している。

Fig. 4 $(\Delta\chi - \Delta\chi_e)$ curves with $p=1, 2, 3$ and 4 for liquid Cu-Sn alloy at 1090°C

(6) 式に従って $\chi_i^{\text{Cu}} = -16 \times 10^{-8}$ e. m. u. $\chi_i^{\text{Sn}} = -13.2 \times 10^{-8}$ e. m. u. であるから

$$\chi_R = -109.2 \times 10^{-8} \text{ e. m. u.} \quad (1090^\circ\text{C})$$

が得られる。この値は共有結合をもった単純な物質の帯磁率の値と比較し合理的な値である。Fig. 5 は Cu-In 合金液体に対する $\Delta\chi - \Delta\chi_e$ 曲線で $\alpha=0.45$ に取り $p=1, 2, 3$ の場合を示した。また $\otimes$ 印は同様前報で求めた Cu-In 合金液体に対する $\frac{n_R}{N}$ 曲線を $\beta (=34.8 \times 10^{-8})$ 倍したもので $p=1$ 曲線とよく一致している。 $\chi_i^{\text{In}} = -15.62 \times 10^{-8}$ e. m. u. であるから、したがって

Fig. 5 $\Delta\chi - \Delta\chi_e$ curves with $p=1, 2$, and 3 for liquid Cu-In alloy at 1090°C

$$\chi_R = -98.42 \times 10^{-8} \text{ e.m.u. } (1090^\circ\text{C})$$

このようにして Cu-Sn 合金液体および Cu-In 合金液体における準分子内に局在して結合に寄与する電子数は共に約 2 個であることが明らかになったのである。この事は Cu-Sn 或いは Cu-In 合金液体内に存在する準分子のすべてが皆 2 個の局在電子をもつというよりも平均して約 2 個の局在電子が存在すると考えるべきであろう。換言すれば局在電子数は温度によって多少変るであろうと思われる。なお α の値はホール係数、電気抵抗等の現象を説明するよう選ばれたものである。

以上のように準分子に局在して結合に寄与する電子数は約 2 個で前報⁽¹⁾で予想した如く飽和値 ($2m$ 個) より少なく、したがってこれらの分子内では異種イオン間の距離、例えば Cu-Sn 合金では Cu と Sn イオン間の距離、はほぼ一定であっても Cu イオン間の距離はある程度まで変化する、換言すれば結合角はある程度まで変化し得るものであると考えねばならない。この点では通常の固定した原子配置をもった構造の分子とは異っており柔軟な構造をもつと考えられるのでその意味で準分子と名付けたのである。

前報⁽¹⁾で示したように Cu-Sn 合金液体では 20% Sn の組成で準分子数 n_R/N は最大値を取り準分子の構成にあずかる原子数は 70% 近くにも達するので、準分子 (Cu₄Sn) 内では Sn イオンの周りの Cu イオンは上述のようにいろいろの配置を取り得るから、準分子内での Cu と Sn イオンの分布は準分子を取り囲んでいる自由イオン Cu および Sn の無秩序分布とそれ程大きな相違はないということが出来よう。このような事情は 20% Sn 附近よりずれても n_R/N がある程度の大きさをもつ組成範囲では成り立つものと考えられる。また Cu-In 合金の場合についても同じことがいえる。よく知られているように X 線或いは中性子線散乱により Cu-Sn 合金液体の構造因子を求めると第 1 ピークの位置は Cu 側のかなり広い組成範囲にわたって殆んど一定であり、この外には特に異ったピークは観測されていない^{(2)~(4)}。これは準分子の周囲に無秩序に分布している自由なイオンの中で互いに隣接する Cu と Sn イオン間の平均距離は大体準分子内の Cu と Sn イオン間の距離に近くこれが隣接する Cu イオン間のそれにほぼ等しいためであろうと考えられる。要するにこれらの合金液体において準分子の濃度が高い組成範囲では X 線或いは中性子線から見れば無秩序に分布している異種イオンの集団と殆んど同様で唯隣接する異種イオン間の平均距離が隣接 Cu イオン間のそれに殆んど等しいと考えることが出来る。もし Cu イオンと Sn イオンが単に全く無秩序に分布しているものであれば Cu イオンと Sn イオンとはそのイオン半

径が異なるから、大いさを異にした 2 種類の剛体球の集団と考えれば、その構造因子の第 1 ピークの位置は組成と共に移動することになるのである。また準分子がイオン配置の固定した構造の分子であるとすれば当然分子間の干渉によるピークが分子内イオン間の干渉による第 1 ピークの位置より小さい散乱角の側に認められるはずであるが、上述の如く第 1 ピークが組成によりその位置を殆んど変えないということ以外には特別のピークは認められてないのである。

しかし一方伝導電子の散乱の立場から見れば、準分子は無秩序に分布している自由なイオン A および B とは異った特別の散乱の中心となるから、したがって準分子の存在は電気抵抗に大きく寄与するはずである。

III. Cu-Bi, Cu-Sn および Cu-In 合金液体の電気抵抗

Cu-Bi 合金液体では Cu および Bi イオンは全く無秩序に分布していると考えられるから、半径を異にした 2 種類の剛体球の集の如く考えて構造因子 $a(K)$ を求め、散乱ポテンシャルとしては Cu および Bi イオンに対してモデルポテンシャルを設定しこの合金液体の電気抵抗を計算し実験結果と比較することが出来る。2 元合金液体に対する電気抵抗 ρ は Ziman-Faber の式⁽⁵⁾を用いると次の如く表わされる。

$$\rho = \frac{3\pi}{\hbar e^2} \frac{1}{v_F^2} \frac{N}{V} \langle x_1 U_1^2 + x_2 U_2^2 + x_1^2 U_1^2 \{a_{11}(K) - 1\} + x_2^2 U_2^2 \{a_{22}(K) - 1\} + 2 x_1 x_2 U_1 U_2 \{a_{12}(K) - 1\} \rangle \quad (11)$$

ここに $\langle \rangle$ は

$$\langle F(K) \rangle = \int_0^1 F(K) 4 \left(\frac{K}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{K}{2k_F} \right)$$

また $x_1 = \frac{N_A}{N}$, $x_2 = \frac{N_B}{N}$, U_1, U_2 はそれぞれ A, B イオンの散乱ポテンシャル, $a_{11}(K)$, $a_{22}(K)$, $a_{12}(K)$ はそれぞれ部分構造因子である。

構造因子 $a(K)$ はこの Cu-Bi 合金液体を直径 $\sigma_A = 2.26 \text{ \AA}$ (Cu), $\sigma_B = 2.90 \text{ \AA}$ (Bi) の剛体球の 2 元混合集団⁽⁶⁾と考え、その充填度 η

$$\eta = \frac{\pi}{6} \frac{(N_A \sigma_A^3 + N_B \sigma_B^3)}{V} \quad (12)$$

を指定することにより、求めることが出来る。また散乱ポテンシャルとして Ashcroft のポテンシャル⁽⁷⁾⁽⁸⁾

$$U(y) = - \frac{\lambda^2 \cos sy}{y^2 + \lambda^2 f(y)} \quad (13)$$

$$y = \frac{K}{2k_F}, \lambda^2 = \frac{1}{\pi a_0 k_F} \cdot (a_0 \text{ はボーア半径}), s = 2k_F R_c$$

$f(y)$: Lindhard の遮蔽函数

- (2) J.E.Enderby, D.M.North and P.A.Egelstaf: Phil. Mag., **14**(1966), 961.
- (3) N.C.Halde, D.M.North and C.N.J.Wagner: Phys. Rev., **177**(1969), 47.
- (4) D.M.North and C.N.J.Wagner: Phys. Chem. Liquids., **2**(1970), 87.

- (5) T.E.Faber and J.M.Ziman: Phil. Mag., **11**(1965), 153.
- (6) N.W.Ashcroft and D.C.Langreth: Phys. Rev., **156**(1967), 685.
- (7) N.W.Ashcroft: Phys. Letters, **23**(1966), 48.
- (8) N.W.Ashcroft and D.C.Langreth: Phys. Rev., **159**(1967), 500.

を用い($R_C^A=0.410 \text{ \AA}$, $R_C^B=0.810 \text{ \AA}$), 純 Cu 液体では $\eta=0.45$, 純 Bi 液体では $\eta=0.334$ と取って Cu-Bi 合金液体の電気抵抗を計算した結果を実測曲線と共に Fig. 6 に示した. 理論曲線は実験曲線とかなりよく一致している.

次に Cu-Sn 合金液体の電気抵抗を考えよう. この合金液体では Fig. 7 に示すように 20% Sn 附近の電気抵抗は負の温度係数をもち高温程抵抗は低くなるのである. この合金の場合にも Cu-Bi 系の場合のように Cu および Sn 原子が全く無秩序に混合分布していると仮定して, 直径 $\sigma_A=2.26 \text{ \AA}$ (Cu), $\sigma_B=2.84 \text{ \AA}$ (Sn) の剛体球の混合集団を考え, 純 Cu および純 Sn 液体での充填度 η を $\eta_A=0.450$, $\eta_B=$

0.384 に取り構造因子 $a(K)$ を計算し, また散乱ポテンシャルとしては (13) 式の Ashcroft ポテンシャル($R_C^A=0.410 \text{ \AA}$, $R_C^B=0.7255 \text{ \AA}$)を用いて計算した電気抵抗の計算値は Fig. 7 に示す如く実測値からは著しくずれている. この結果は当然予想されている所であって, Cu-Sn 合金液体の場合には準分子による寄与を取り入れなければならない. すなわち散乱の中心としては A, B イオンの外に準分子の 3 種を考えねばならない. 換言するならば, Ω_R^0 の体積をもつ n_R 個の準分子が体積 V^0 の中に無秩序に分布し, n_A , n_B 個の A, B イオンが残りの $V^0 - n_R \Omega_R^0$ の体積に分布していると考えると電気抵抗 ρ は

$$\rho = \frac{3\pi}{\hbar e^2} \frac{1}{v_F^2} \frac{N_s}{V^0} \left\langle x_1 U_1^2 + x_2 U_2^2 + x_1^2 U_1^2 (a_{11} - 1) + x_2^2 U_2^2 (a_{22} - 1) + 2 x_1 x_2 U_1 U_2 (a_{12} - 1) + x_3 U_3^2 + 2 x_1 x_3 U_1 U_3 (a_{13} - 1) + 2 x_2 x_3 U_2 U_3 (a_{23} - 1) + x_3^2 U_3^2 (a_{33} - 1) \right\rangle \quad (14)$$

と書かれる. ここで N_s は散乱中心の総数で

$$N_s = n_A + n_B + n_R, \quad x_1 = \frac{n_A}{N_s}, \quad x_2 = \frac{n_B}{N_s}, \quad x_3 = \frac{n_R}{N_s}$$

また $a_{11}, \dots, a_{33}$ はそれぞれ部分構造因子である. $a_{11}(K)$ は無秩序に分布している自由な A イオン同志の間の相関, a_{22} は同様な B イオン同志の間の相関である. 一つの自由な A イオンに隣接する他の A イオンの分布はある程度の揺らぎの範囲内で一定であると考えることが出来るため, 互いに隣接する自由な A イオン同志からの散乱波の位相の間にはある程度の相関が存在し a_{11} は 1 とは異った値を取る, B イオンについても同様である. ところで a_{33}, a_{31}, a_{32} は準分子を自由な A イオン或いは B イオンの如く質点もしくは剛体球の如く考え, 準分子同志或いは準分子と自由なイオンとの間の相関を表わすものと仮定して形式的に書いたものである. しかし準分子の場合には自由なイオンの場合と異ってかなり大きい空間的広がりをもつが分子内イオン配置がいろいろと変化し得る柔軟構造をもつため定まった形をもたずしたがって剛体球の如く近似することが出来ない. 一つの準分子に隣接する準分子の数が相当多い場合でも隣接の仕方には著しい多様性があるため, 互いに隣接する準分子からの散乱波の位相の間には平均して殆んど相関が存在し得ないであろうと考えられる, すなわち $a_{33}=1$ と近似することが出来る. また準分子と自由なイオンとの間の相関も殆んど存在しないであろうと考えられ, したがって $a_{31}=1, a_{32}=1$ と近似することが出来る. そこで (14) 式を 2 つの部分に分けて

$$\rho = \rho_1 + \rho_2,$$

$$\rho_1 = \frac{3\pi}{\hbar e^2} \frac{1}{v_F^2} \frac{N_s}{V^0} \left\langle x_1 U_1^2 + x_2 U_2^2 + x_1^2 U_1^2 (a_{11} - 1) + x_2^2 U_2^2 (a_{22} - 1) + 2 x_1 x_2 U_1 U_2 (a_{12} - 1) \right\rangle \quad (15)$$

$$\rho_2 = \frac{3\pi}{\hbar e^2} \frac{1}{v_F^2} \frac{N_s}{V^0} \left\langle x_3 U_3^2 \right\rangle \quad (16)$$

と書くことが出来る.

Fig. 6 Electric resistivity of liquid Cu-Bi alloy at 1100°C

Fig. 7 Electric resistivities of liquid Cu-Sn alloy at 1100°C and 900°C

さて ρ_1 は $V^0 - n_R \Omega_R^0$ の体積に n_A, n_B 個の A, B イオンが無秩序に分布している場合の電気抵抗と考えると, これを σ_A, σ_B の直径をもった 2 種類の剛体球の混合集団からの電気抵抗と近似することが出来よう. 但しこれらのイオンの間の構造因子を求めるに当っては Fig. 7 に計算した場合とは異なり, 充填度 η は

$$\eta = \frac{\frac{\pi}{6} (n_A \sigma_A^3 + n_B \sigma_B^3)}{V^0 - n_R \Omega_R^0} = \frac{\frac{\pi}{6} \{N_A \sigma_A^3 + N_B \sigma_B^3 - (m \sigma_A^3 + \sigma_B^3) n_R\}}{V^0 - n_R \Omega_R^0} \quad (17)$$

と取らなければならない.

一方準分子内では前述の如く結合に寄与する局在電子数は飽和値に達していないから完全な絶縁体ではない, したがって伝導電子はある程度まで分子内に侵入し散乱を受けるから伝導電子から見た準分子の有効体積は Ω_R^0 より小さく, これを $\alpha \Omega_R^0 (\alpha < 1)$ とすれば, 伝導電子が運動する空間は $V^0 - n_R \alpha \Omega_R^0$ で与えられるから, また準分子内の局在電子数は 2 個であるから, k_F は

$$k_F = \left\{ 3\pi^2 \left(\frac{z_A N_A + z_B N_B - 2 n_R}{V^0 - n_R \alpha \Omega_R^0} \right) \right\}^{1/3} \quad (18)$$

で与えられる. 今 Cu-Sn 合金液体の場合について α をパラメーターとして k_F を組成の函数として図示すると Fig. 8 に示す如くで α の大きさがかなりの影響を与える. さてこの k_F を用い, また A イオン (Cu イオン), B イオン (Sn イオン) に対する散乱ポテンシャルとして Fig. 7 の計算に用いた Aschcroft ポテンシャルを取り, α をパラメーターとして ρ_1 を計算すると Fig. 9 の曲線 I ($\alpha=0.4$), II ($\alpha=1.0$) で示される. なお同図には実測の全抵抗 ρ も示してある.

ρ_2 は前述の如く準分子からの散乱による電気抵抗への寄与を表し (16) 式から

Fig. 8 Composition dependence of k_F (1100°C) for liquid Cu-Sn alloy

Fig. 9 Observed electric resistivity ρ_{exp} (1100°C) and ρ_1 for liquid Cu-Sn alloy

$$\rho_2 = \frac{3\pi}{\hbar e^2} \frac{1}{v_F^2} \frac{n_R}{V^0} \langle U_3^2 \rangle = \frac{3\pi m^2}{\hbar^3 e^2} \frac{\bar{n}_0}{k_F^2} \frac{n_R}{N} \langle U_3^2 \rangle \quad (19)$$

ここで $\bar{n}_0$ は合金液体の平均の数密度 $\frac{N}{V^0}$ である. ところで準分子に対する散乱ポテンシャル $U_3(K)$ は知られていないから ρ_2 を直接計算することは出来ない. しかし測定された全抵抗 ρ から上に計算した ρ_1 を差引くことによって

$$\rho_2 = \rho - \rho_1$$

から ρ_2 を求め (19) 式の右辺と比較しよう. (19) 式の右辺の $\langle |U_3|^2 \rangle$ は次の如く書かれる.

$$\begin{aligned} & \left\langle \left| U_3 \left(\frac{K}{2k_F} \right) \right|^2 \right\rangle \\ &= \int_0^1 4 \left| U_3 \left(\frac{K}{2k_F} \right) \right|^2 \left(\frac{K}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{K}{2k_F} \right) \end{aligned}$$

この積分の値は主として $K=2k_F$ 近くの $\left| U_3 \left(\frac{K}{2k_F} \right) \right|^2$ の値によって定まるから

$$\left\langle \left| U_3 \left(\frac{K}{2k_F} \right) \right|^2 \right\rangle \propto \left| U_3 \left(\frac{K}{2k_F} \right) \right|^2_{K=2k_F}$$

と近似出来よう. かくして (19) から

$$\frac{k_F^2}{\bar{n}_0} (\rho - \rho_1) \propto \frac{n_R}{N} \left| U_3 \left(\frac{K}{2k_F} \right) \right|^2_{K=2k_F} \quad (20)$$

$\left| U_3 \left(\frac{K}{2k_F} \right) \right|^2_{K=2k_F}$ の組成依存性は電気抵抗の外に熱起電力の測定値があれば求めることが出来る.

$\left| U_3 \left(\frac{K}{2k_F} \right) \right|^2_{K=2k_F}$ の組成依存性は k_F の組成依存性によって引き起されるもので, Cu-Sn 合金の場合には Fig. 8 から見る如く $\alpha=0.4$ では k_F の値は 20% Sn 以上では組成によってあまり変化してない. したがってここでは $\left| U_3 \left(\frac{K}{2k_F} \right) \right|^2_{K=2k_F}$ は組成にあまり依存しないで一定で

あると仮定する. この仮定が許される場合には(20)式は

$$\frac{k_F^2}{\bar{n}_0} (\rho - \rho_1) \propto \frac{n_R}{N} \quad (21)$$

と近似することが出来る.

そこで Fig.9 から $\rho - \rho_1$ を求め $\frac{k_F^2}{\bar{n}_0} (\rho - \rho_1)$ と $\frac{n_R}{N}$ を比較して見よう. Fig.9 の曲線 I ($\alpha=0.4$) および曲線 II ($\alpha=1.0$) から求められる二つの $\frac{k_F^2}{\bar{n}_0} (\rho - \rho_1)$ 曲線はいずれも 20% Sn にピークをもち, また $\frac{n_R}{N}$ 曲線も前報⁽¹⁾ で与えてある如く 20% Sn にピークをもつ故, 比較のためこれら三つの曲線の 20% Sn における値を 1 に規格化して図示すると Fig.10 に示す如くである. この図から明らかのように $\alpha=1$ の曲線 II は $\frac{n_R}{N}$ 曲線 (○印) とはピークの位置は一致するが, その形状は $\frac{n_R}{N}$ 曲線から多少ずれており, しかるに $\alpha=0.4$ の曲線 I はピークの位置ならびにその組成依存性共に殆んど $\frac{n_R}{N}$ 曲線に一致する. したがって (21) 式の関係が実際に成立つことが明らかになったのである. かくして伝導電子から見た準分子の有効体積は $0.4 \Omega_R^0$ と取るべきであろう. このようにして Cu-Sn 合金液体の電気抵抗の組成依存性が異常な形を示すのは準分子による散乱が大きな寄与をしていることは明らかである. なお (19) 式から $\langle U_3^2 \rangle$ を求めると

$$\langle U_3^2 \rangle = 11.4 \text{ Ryd}^2$$

この値は

$$\langle U_2^2 \rangle + 4 \langle U_1^2 \rangle = 5.8 \text{ Ryd}^2$$

より当然大きく, 予想される所である.

Fig.10 Comparison of $\rho_2 = \rho - \rho_1$ with $\frac{n_R}{N}$ for liquid Cu-Sn alloy at 1100°C

次に同様の方法で Cu-In 合金液体の電気抵抗の計算を行った. Fig.11 は実測値 ρ と準分子を除いた部分の電気抵抗の計算値 ρ_1 (曲線 I は $\alpha=0.45$, II は $\alpha=0.8$) を示す. この図から $\rho_2 = \rho - \rho_1$ を求めるといづれも 25% In の組成

Fig.11 Observed electric resistivities ρ_{exp} of liquid Cu-In alloy at 1100°C and 900°C, and contribution from free ions ρ_1

でピークをもつ曲線が得られる. これらの曲線の 25% In の値を 1 に規格化して図示したのが Fig.12 である. 図の曲線は $\alpha=0.45$ に取った場合で○印で示した $\frac{n_R}{N}$ 曲線と一致しているということが出来る.

この場合もし $\left| U_3 \left(\frac{K}{2k_F} \right) \right|^2_{K=2k_F}$ の組成依存性が熱起電力と電気抵抗の比較から求めることが出来れば (20) 式の関係が (21) 式よりもっとよく適合するであろうと思われる. この事は実際に後報で示されるであろう.

以上のように Cu-Bi 合金液体ではイオンの分布は無秩序であると考えて帯磁率および電気抵抗の組成依存性がよく説明することが出来るが, Cu-Sn および Cu-In 合金液体においては帯磁率ならびに電気抵抗は準分子の存在を考慮することによって始めて合理的に説明されるものであることが示された. なお本論文でパラメーター α の値を Cu-Sn 合金液体では $\alpha=0.4$, Cu-In 合金液体では $\alpha=0.45$ と取ったが, これらの値はこれらの合金液体のホール係数を測定することにより直接決定出来るもので, 上記の値が

Fig.12 Comparison of $\rho_2 = \rho - \rho_1$ with $\frac{n_R}{N}$ for liquid Cu-In alloy at 1100°C

これらの合金液体のホール係数をよく説明するものであることを次報で示そう。

IV. 総 括

(1) Cu-Bi, Cu-Sn および Cu-In 合金液体の帯磁率, 電気抵抗の組成依存性が 1100°C 附近で測定された。

(2) Cu-Bi 合金液体の帯磁率の組成依存性は Cu^+ および Bi^{+5} イオンが伝導電子の作る電子気体の中で無秩序に分布しているとして計算した結果とよく一致する。

(3) Cu-Sn 及び Cu-In 合金液体の帯磁率の組成依存性はそれぞれ 20% Sn および 25% In 附近で深い反磁性の谷をもつ曲線を示し且つ低温になる程反磁性の谷は深くなる傾向を示す。これらの合金液体の場合には Cu-Bi 系とは異って準分子の存在を考慮する必要がある。自由なイオンと準分子が伝導電子気体の中に無秩序に分布し、電子気体の密度は準分子に局在する電子数および準分子の濃度 $\frac{n_R}{N}$ に依存することを考慮に入れた理論式と実測の帯磁率を比較、準分子に局在する電子数は Cu-Sn および Cu-In 合金

液体においていずれも 1100°C 附近では約 2 個となることを示し、帯磁率曲線の反磁性の谷は主として準分子の反磁性によるものであることを明らかにした。

(4) Cu-Bi 合金液体の電気抵抗は、散乱の中心として直径の異なる 2 種類の剛体球を考え、これが無秩序分布しているとして構造因子を算出し Ashcroft のポテンシャルを用いて理論計算した結果とかなりよく一致する。

(5) Cu-Sn, Cu-In 合金液体において上記と同様の計算結果は実測値から著しく偏寄する。これらの合金の電気抵抗 ρ は、散乱の中心として自由な Cu, Sn (或いは In) イオンおよび準分子の 3 種類を取り、自由なイオンによる電気抵抗への寄与 ρ_1 と準分子からの散乱による寄与 ρ_2 の和で与えられる。この中 ρ_2 は準分子数 $\frac{n_R}{N}$ に比例することが要求される。 ρ_1 は剛体球モデルにより計算することが出来、実測の電気抵抗 ρ から ρ_1 を差引いた $\rho - \rho_1 = \rho_2$ を求め $\frac{k_F^2}{n_0} (\rho - \rho_1)$ の組成依存性を計算すると $\frac{n_R}{N}$ 曲線とよく一致することが示された。