金属溶液の安定性と濃度ゆらぎ

下 地 光 雄*

1. ま え が き

熱力学的平衡状態はいくつかの熱力学的関数によって完全に記述される。微視的にはこれらの関数はその系を構成する粒子の集団の物理量の平均値であり、個々の粒子からの寄与は種々の値をとって分布し、ゆらいでいる。このゆらぎの問題は確率論におけるモーメントその他の量を用いて定量的に論ずることができる。ある変数 X の値の分布を考えると、その平均値 $\langle X \rangle$ は 1 次のモーメントであり、自乗の平均値 $\langle X^2 \rangle$ は 2 次のモーメントである。そして平均値からの偏差の自乗の平均 $\langle (\Delta X)^2 \rangle = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$ (1)

は分布の幅の尺度を示す量であり、分散量 (variance) と呼ばれる。その平方根 $\sqrt{\langle (\Delta X)^2 \rangle}$ が標準偏差であることはいうまでもない。

2 成分溶液の濃度を考えてみよう。このときの変数 X として成分 1 のモル分率 x_1 をとると、その分散量は (1) に従って $\langle (\Delta x_1)^2 \rangle$ と書ける。十数年前、Bhatia と Thornton⁽¹⁾ は、Einstein のゆらぎの理論を用いてこの濃度のゆらぎを示す量が

$$\langle (\Delta x_1)^2 \rangle = \frac{x_2 k_B T}{N (\partial \mu_1 / \partial x_1)_{T,p}} = \frac{k_B T}{(\partial^2 G / \partial x_1^2)_{T,p}} \quad (2)$$

を満足することを示した。 x_2 は成分 2 のモル分率、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温度、 p は圧力、 N はこの系の全粒子数、 μ_1 は成分 1 の化学ポテンシャル (粒子 1 個当り)、 G は系の Gibbs 自由エネルギーである。この式は 2. で示すように大正準集合 (grand canonical ensemble) の手法によって厳密に導ける結果でもある。ここで化学ポテンシャル μ_1 は純成分の場合の値を μ_1^0 、活量係数を f_1 とおくことにより

$\mu_1 = \mu_1^0 + k_B T \ln f_1 x_1$ (3) と書けることに注意すると、 $\langle (\Delta x_1)^2 \rangle$ の大きさは $1/N$ の程度であることがわかる。巨視的な系であれば N の値は極めて大きいので、平均濃度からのずれを示す分散量そのものは極めて小さく、実際上その効果を見捨て濃度を記述しても差し支えない。しかし、 N を乗じて得られる $N \langle (\Delta x_1)^2 \rangle$ は、次の例に見るように溶液の性質を示す重要な量の 1 つである。

まず第 1 に (2) において $N \langle (\Delta x_1)^2 \rangle$ は注目する 2 成分溶液の安定度 (3. 参照) を示す $(\partial \mu_1 / \partial x_1)_{T,p}$ に逆比例していることに注意されたい。安定度が増せば、 $N \langle (\Delta x_1)^2 \rangle$ は減少し、逆の場合は増加する。特に 2 液相分離の臨界点の近くでは $(\partial \mu_1 / \partial x_1)_{T,p}$ の値は零に近くなり濃度のゆらぎが極めて大きくなる。溶液の安定性を論ずることは、濃度ゆらぎの大小を論ずることに他ならない。

次いで相互拡散係数 D_{12} との関連に注目しよう。よく知られているように⁽²⁾⁻⁽⁵⁾ D_{12} は

$$D_{12} = (1 + \partial \ln f_1 / \partial \ln x_1) D_{12}^{\text{Id}} \quad (4)$$

と書ける。 D_{12}^{Id} は対象とする系を理想溶液とみなしたときの相互拡散係数である。(2)、(3) からこの式は

$$D_{12} = \frac{x_1 x_2}{N \langle (\Delta x_1)^2 \rangle} D_{12}^{\text{Id}} \quad (5)$$

と書けることが容易にわかる。あるいは後述の式 (42) で定義される $S_{cc}(0)$ を用いると

$$D_{12} = x_1 x_2 D_{12}^{\text{Id}} / S_{cc}(0) \quad (5')$$

ともあらわせる⁽²⁾。(5)、(5') は濃度ゆらぎが拡散過程で如何に重要な役割を演じているかを具体的に示している。実際の金属溶液の拡散におけるこの熱力学的因子すなわち濃度ゆらぎの影響に関する実験的検討については丹羽ら⁽⁶⁾によるものを始め、いくつかの研究⁽⁷⁾が報告されている。

この小稿の目的は、溶液のゆらぎと安定性についての基礎概念を説明し、金属溶液の研究におけるそれらの重要性を指摘することである。2. では大正準集合を用いた式 (2) の厳密な導出、3. では溶液の安定性とゆらぎの理論との関連、4. では静的、動的構造因子の定義とその特

* 北海道大学教授；理学部化学第二学科
Stability and Concentration Fluctuations in Metallic Solutions ; Mitsuo Shimoji (Faculty of Sci. Hokkaido Univ. Sapporo)
Keywords: stability, concentration fluctuations, interdiffusion coefficient, structure factor, metallic solutions, rapid solidification
1986 年 6 月 5 日受理

徴をそれぞれ述べる。5. では液体合金のモデルと濃度ゆらぎの関係を概観し、最後に 6. で平衡から著しくはずれた非平衡の場合の金属溶液の濃度ゆらぎの問題点について簡単に触れる。

2. 濃度ゆらぎの平衡統計熱力学

まず濃度ゆらぎと粒子数ゆらぎの関係を考える。2 成分系の成分 1, 2 の粒子数を N_1, N_2 とするとモル分率 x_1 は

$$x_1 = N_1 / (N_1 + N_2) \quad (6)$$

と書けるから、 x_1 は N_1, N_2 の関数である。従ってその全微分は

$$\begin{aligned} dx_1 &= (\partial x_1 / \partial N_1) N_2 dN_1 + (\partial x_1 / \partial N_2) N_1 dN_2 \\ &= \{N_2 / (N_1 + N_2)^2\} dN_1 - \{N_1 / (N_1 + N_2)^2\} dN_2 \end{aligned} \quad (7)$$

のようにあらわされる。 dx_1 を有限量 Δx_1 で書くと (7) から

$$\Delta x_1 = N^{-1} (x_2 \Delta N_1 - x_1 \Delta N_2) \quad (8)$$

を得る。ただし

$$\Delta N_1 = N_1 - \langle N_1 \rangle, \quad \Delta N_2 = N_2 - \langle N_2 \rangle \quad (9)$$

と定義する。 $\langle N_\alpha \rangle$ は成分 α の粒子数の平均値である。これより分散量 $\langle (\Delta x_1)^2 \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle (\Delta x_1)^2 \rangle &= N^{-2} \{x_2^2 \langle (\Delta N_1)^2 \rangle + x_1^2 \langle (\Delta N_2)^2 \rangle \\ &\quad - 2x_1 x_2 \langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle\} \end{aligned} \quad (10)$$

と書け、 $\langle (\Delta x_1)^2 \rangle$ は粒子数のゆらぎ $\langle \Delta N_\alpha \Delta N_\beta \rangle$ がわかればただちに求まることになる。

$\langle \Delta N_\alpha \Delta N_\beta \rangle$ の値は統計力学における大正準集合 (grand canonical ensemble) の方法を用いると容易に計算できる。温度 T , 体積 V 一定の条件下では

$$\langle \Delta N_\alpha \Delta N_\beta \rangle = k_B T (\partial \langle N_\alpha \rangle / \partial \mu_\beta)_{T, V, \{\mu_{\alpha \neq \beta}\}} \quad (11)$$

を得る⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。ここで添字 $\{\mu_{\alpha \neq \beta}\}$ は β 以外の成分の化学ポテンシャルを一定に保つことを意味しており、(11) は通常の実験条件としては不便な形であらわされている。これを $\{N_{\alpha \neq \beta}\}$ すなわち β 以外の成分の粒子数が一定という便利な条件に変更すると、次式が得られる⁽⁹⁾。

$$\langle \Delta N_\alpha \Delta N_\beta \rangle = k_B T |A|_{\alpha\beta} / |A| \quad (12)$$

ここで $|A|$ は行列式でその要素は

$$|A|_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial N_\beta} \right)_{T, V, \{N_{\alpha \neq \beta}\}} = \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial N_\beta} \right)_{T, p, \{N_{\alpha \neq \beta}\}} + \frac{v_\alpha v_\beta}{V k_B T} \quad (13)$$

である。 $|A|_{\alpha\beta}$ は $A_{\alpha\beta}$ の余因数、 $k_B T$ は等温圧縮率、 v_α は成分 α の部分原子体積である。当然 $V/N = \sum \alpha x_\alpha v_\alpha$ が成り立つ。

式(12)を用いると式(10)は

$$\begin{aligned} N^2 \langle (\Delta x_1)^2 \rangle &= k_B T \{x_2^2 A_{22} + x_1^2 A_{11} \\ &\quad + x_1 x_2 (A_{12} + A_{21})\} / |A| \end{aligned} \quad (14)$$

となる。 $\partial \mu_\alpha / \partial N_\beta$ をモル分率の微分に交換し、Gibbs-

Duhem の関係を用いることにより分母の行列式は

$$|A| = A_{11} A_{22} - A_{12} A_{21} = \frac{V}{N^3 x_2 k_B T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T, p} \quad (15)$$

と計算される。また、(14) の分子の中括弧の中は同様の手続きで

$$x_2^2 A_{22} + x_1^2 A_{11} + 2x_1 x_2 A_{12} = V / (N^2 k_B T) \quad (16)$$

となる。(15), (16) を (14) に入れることにより、濃度ゆらぎと熱力学的関数の関係を示す前述の式(2)と同一の結果が得られる。

密度ゆらぎ (あたえられた体積中での粒子数のゆらぎ) $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ および密度・濃度ゆらぎ (粒子数と濃度のゆらぎの相関) $\langle \Delta N \Delta x_1 \rangle$ も同様の手続きで厳密に計算できる。

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle (\Delta N_1)^2 \rangle + \langle (\Delta N_2)^2 \rangle + 2 \langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle \quad (17)$$

であるから(12)を用いて

$$\begin{aligned} \langle (\Delta N)^2 \rangle &= k_B T [A_{22} + A_{11} - A_{12} - A_{21}] / |A| \\ &= N [n k_B T k_B T + N^2 \langle (\Delta x_1)^2 \rangle \{ (v_1 - v_2) / v \}^2] \end{aligned} \quad (18)$$

を得る。ただし $n = N/V = 1/v$ である。同じ手続きで次式が求められる。

$$\begin{aligned} \langle \Delta N \Delta x_1 \rangle &= x_2 \langle (\Delta N_1)^2 \rangle - x_1 \langle (\Delta N_2)^2 \rangle \\ &\quad + (x_2 - x_1) \langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle = k_B T [x_2 A_{22} - x_1 A_{11} \\ &\quad + x_2 A_{12} - x_1 A_{21}] / |A| = k_B T [\{ (v_2 - v_1) / v \} x_2 / \\ &\quad (\partial \mu_1 / \partial x_1)_{T, p}] \end{aligned} \quad (19)$$

これらの結果は次節で述べるゆらぎの理論にもとづいて導かれた Bhatia, Thornton⁽¹⁾ の表現と勿論一致している。

3. 溶液の熱力学的安定性とゆらぎの関係

平衡状態にある孤立系に生ずるゆらぎは常にそのエントロピー S の減少を伴うことが要請される。若し増大することがあれば、出発した状態が不安定であったことになり、熱力学の第 2 法則に従って、もっと安定な状態に移る筈だからである。従って熱力学的平衡の安定条件は、小さな任意の増分を記号 δ であらわし、式で書けばこの場合

$$\delta S \leq 0 \quad (20)$$

となる⁽¹¹⁾。ただし、この系のエネルギー、体積、粒子数は一定に保たれていると考えている。

エントロピー S をその平衡値 S_e のまわりで Taylor 展開すると

$$S = S_e + (\delta S)_e + \frac{1}{2} (\delta^2 S)_e + \dots \quad (21)$$

のように書ける。前述の孤立系の条件から 1 次の展開項は常に零である。従って安定条件(20)は微小の変化に対して

$$(\delta S)_e = 0 \quad (\text{平衡}) \quad (22)$$

$$(\delta^2 S)_e < 0 \quad (\text{安定性}) \quad (22')$$

と書ける。これはエントロピー S が極大となることを示している。

ここで孤立系を $a, b, c, \dots$ のような部分系に分け、それぞれの領域での熱力学的変数を上添字 $(a), (b), (c), \dots$ であらわし、温度、体積、粒子数の変化に対応してエントロピーがどのように変るかを調べよう。少し長い計算の後⁽¹²⁾、 $(\delta^2 S)_e$ として

$$\begin{aligned} (\delta^2 S)_e = & \sum_a \frac{1}{T} \left[-\frac{C_v}{T} (\delta T^{(a)})^2 - \frac{1}{V \kappa T} (\delta V^{(a)})^2 \right. \\ & - 2 \sum_a \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial V} \right)_{T, \{N\}} \delta N_a^{(a)} \delta V^{(a)} \\ & \left. - \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial N_\beta} \right)_{T, V, \{N_{\beta' \neq \beta}\}} \delta N_\alpha^{(a)} \delta N_\beta^{(a)} \right] \quad (23) \end{aligned}$$

を得る。ただし C_v は定容熱容量である。特に温度、体積が一定に保たれた場合この式は

$$(\delta^2 S)_e = - \sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha\beta} \delta N_\alpha \delta N_\beta / T \quad (24)$$

と書ける。 $A_{\alpha\beta}$ は式(13)で定義されており、 $\delta N_\alpha \delta N_\beta$ は各部分の $\delta N_\alpha^{(a)} \delta N_\beta^{(a)}$ の総和をあらわしている。

ところで Einstein のゆらぎの理論では、ゆらぎを生ずる確率が

$$P_E = \text{const} \cdot \exp(\Delta S / k_B) \quad (25)$$

であるとする⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾。 ΔS はゆらぎに伴うエントロピー変化である。この ΔS が(21)で示される微小な変化 $S - S_e$ で記述できるときは、前述のように $(\delta S)_e = 0$ であるから、(24)より(δ を Δ で置き換えて) P_E は

$$P_E = \text{const} \cdot \exp \left[- \sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha\beta} \Delta N_\alpha \Delta N_\beta / (2k_B T) \right] \quad (26)$$

と書け、Gauss 分布の形をとる。いろいろの物理量に対してこの分布による平均値を計算することは容易である⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。事実、Bhatia ら⁽¹⁾はこの関数を使って $\langle (\Delta x_1)^2 \rangle$, $\langle (\Delta N)^2 \rangle$, $\langle \Delta N \Delta x_1 \rangle$ を計算し、(2), (18), (19)を得たわけである。なお、彼らの論文では $x_1 = c$, $x_2 = 1 - c$ とおかれている。従って $\langle (\Delta x_1)^2 \rangle$ は $\langle (\Delta c)^2 \rangle$ と書かれている。

また Hill⁽⁹⁾, Landau-Lifshitz⁽¹⁰⁾の教科書では溶質と溶媒の粒子数比、たとえば N_1/N_2 を c とおき溶媒粒子数を固定して $\langle (\Delta c)^2 \rangle$ を議論している。これは(7)でいうと ΔN_1 の影響だけを考慮することを意味する。この条件は希薄溶液では有効であるが、Bhatia-Thornton の式にくらべると一般性に欠けている。

次に温度、圧力一定のもとでのエントロピー変化の式を求めてみよう。式(24)を得た過程に類似した計算を行うことによって

$$\Delta S = - \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial N_\beta} \right)_{T, p, \{N_{\beta' \neq \beta}\}} \Delta N_\alpha \Delta N_\beta / T \quad (27)$$

を得る。この式と(20)あるいは(22')から2成分溶液が(2相分離を生ずることなく)熱力学的に安定に存在する条件は

$$\mu_{\alpha\beta} \equiv \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial N_\beta} \right)_{T, p, \{N_{\beta' \neq \beta}\}} \quad (27')$$

と置いて

$$\mu_{11} (\Delta N_1)^2 + \mu_{22} (\Delta N_2)^2 + 2\mu_{12} \Delta N_1 \Delta N_2 > 0 \quad (28)$$

と書ける。この不等式が常に成立するためには最終的に

$$\mu_{11} > 0, \text{ または } \mu_{22} > 0 \quad (29)$$

であればよい⁽¹³⁾。すなわち

$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial x_\alpha} \right)_{T, p} > 0, \text{ または } \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial x_\beta} \right)_{T, p} < 0 \quad (30)$$

この不等式は拡散に関する安定条件と呼ばれている⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。

Darken⁽¹⁴⁾は $(\partial^2 G / \partial x_\alpha^2)_{T, p}$ を安定度(stability)、過剰自由エネルギー G^{EX} の同様な2次微分係数

$$\left(\frac{\partial^2 G^{\text{EX}}}{\partial x_\alpha^2} \right)_{T, p} = \frac{1}{x_\beta} \left(\frac{\partial \mu_\alpha^{\text{EX}}}{\partial x_\alpha} \right)_{T, p} = -2Nk_B T \left\{ \frac{\partial \ln f_\alpha}{\partial (x_\beta^2)} \right\}_{T, p} \quad (31)$$

を過剰安定度(excess stability)と名付けた。上添字 EX は過剰量を示す。これらの量と濃度ゆらぎ、安定条件との関係は(2), (30)により明らかである。

まえがきで述べたように相互拡散係数 D_{12} は式(4)のように書ける。 D_{12}^{ld} は常に正であることに注意すると、式(2), (3)を参照して(30)の不等式が成立している場合(換言すれば $\langle (\Delta x_1)^2 \rangle$ が正のとき)にのみ D_{12} が正となることがわかる。この不等式が成立して始めて物質は濃度の高い方から低い方に流れて行くことができる。前述のようにこの式(30)を拡散安定条件と呼ぶことは自然である。

4. 濃度ゆらぎと静的、動的構造因子

これまで述べてきたゆらぎは巨視的観測によって見出されるゆらぎであった。これを進めて微視的なゆらぎを論ずることは、構成粒子の空間的、さらには時間的分布すなわち静的あるいは動的構造を知ろうとすることに他ならない。液体の静的構造の研究⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾はX線、中性子線回折実験によって行われており、これらの実験で得られる回折強度は散乱角 θ または散乱ベクトル

$$q = |\mathbf{q}| = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (32)$$

の関数としてあらわされる。 λ はX線または中性子線の波長である。この回折強度のうち構造に関連した寄与が構造因子と呼ばれる量であり、 α, β 2成分系の場合頂度実際の空間での2体相関関数 $q_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{R})$ を Fourier 変換した量

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \delta_{\alpha, \beta} + \frac{N(x_\alpha x_\beta)^{1/2}}{V} \int [q_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{R}) - 1] \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) d^3R \quad (33)$$

になっている。2成分系の場合には α, β 、さらに α, β の三種の部分構造因子が定義される。 $i^2 = -1$ であり、 $\delta_{\alpha\beta}$ は $\alpha = \beta$ のとき1、 $\alpha \neq \beta$ のとき零となる。構造因子では位置ベクトル $\mathbf{R}$ の代りに、長さの逆数の次元を持つ $\mathbf{q}$ を用いてその挙動が記述される。また動的構

造の研究でも時間 t に依存するゆらぎは、時間の逆数の次元を持った角振動数 ω を使って論ぜられることが多い。

成分 α の粒子数密度 n_α は N_α/V で定義され、平均数密度 $\langle n_\alpha \rangle$ は $\langle N_\alpha/V \rangle$ で与えられる。従って場所 $\mathbf{R}$ 、時刻 t における (数) 密度の偏差は

$$\delta n_\alpha(\mathbf{R}, t) = n_\alpha(\mathbf{R}, t) - \langle n_\alpha \rangle \quad (34)$$

と書ける。これを Fourier 展開の形であらわすと

$$\delta n_\alpha(\mathbf{R}, t) = (1/V) \sum_{\mathbf{q}} N_\alpha(\mathbf{q}, t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) \quad (35)$$

$$N_\alpha(\mathbf{q}, t) = \int \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) \delta n_\alpha(\mathbf{R}, t) d^3R \quad (36)$$

となる。式 (8) にならうと、局所的な濃度の偏差を示す $\delta x_1(\mathbf{R}, t)$ は

$$\delta x_1(\mathbf{R}, t) = (V/N) [x_2 \delta n_1(\mathbf{R}, t) - x_1 \delta n_2(\mathbf{R}, t)] \quad (37)$$

の形に書け、その Fourier 変換は

$$\begin{aligned} x_1(\mathbf{q}, t) &= (1/V) \int \delta x_1(\mathbf{R}, t) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) d^3R \\ &= N^{-1} [x_2 N_1(\mathbf{q}, t) - x_1 N_2(\mathbf{q}, t)] \end{aligned} \quad (38)$$

となる。

Bhatra, Thornton⁽¹⁾ はこの $x_1(\mathbf{q}, t)$ を用いて濃度ゆらぎの動的構造因子 $S_{cc}(\mathbf{q}, \omega)$ を次のように定義した。

$$S_{cc}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int e^{-i\omega t} \langle x_1(-\mathbf{q}, 0) x_1(\mathbf{q}, t) \rangle dt. \quad (39)$$

この式の $\langle x_1(-\mathbf{q}, 0) x_1(\mathbf{q}, t) \rangle$ は変数 $x_1(\mathbf{q}, t)$ の時間相関関数であって、平均 $\langle \dots \rangle$ は熱平衡におけるアンサンブル (ensemble) 平均、あるいは $t=0$ 以前についての長時間平均をあらわしている。

時間 t 、あるいは角振動数 ω に依存しない濃度ゆらぎの相関をあらわす関数は $S_{cc}(\mathbf{q}, \omega)$ をすべての ω について積分することによって得られる。Dirac のデルタ関数に対する数学的な関係

$$\int e^{-i\omega t} d\omega = 2\pi \delta(t) \quad (40)$$

を使うといわゆる静的構造因子として

$$S_{cc}(\mathbf{q}) = \int S_{cc}(\mathbf{q}, \omega) d\omega = N \langle x_1(-\mathbf{q}) x_1(\mathbf{q}) \rangle \quad (41)$$

を得る。なお、前節までに述べたゆらぎは巨視的なものであり、 $\mathbf{q}$ としては零に近づく極限、すなわち長波長極限で観測されるものとみることができる。この極限では、 $x_1(\mathbf{q}, t)$ は式 (8) の Δx_1 に近づくから

$$S_{cc}(0) = N \langle (\Delta x_1)^2 \rangle = \frac{x_1 x_2}{1 + (\partial \ln f_1 / \partial \ln x_1)_{T, p}} \quad (42)$$

が得られ、熱力学的表現 (2) に帰着する。 f_1 の濃度変化が精密、正確に実験的に分っている限り、この式を用いて $S_{cc}(0)$ を求めることは容易である⁽¹⁸⁾。

$S_{cc}(\mathbf{q}, \omega)$ は $q \rightarrow 0, \omega = 0$ の条件下で Lorentz 型すなわち

$$S_{cc}(\mathbf{q}, \omega) = S_{cc}(0) \frac{q^2 D_{12}}{\pi \{ \omega^2 + (q^2 D_{12})^2 \}} \quad (43)$$

の形に書け⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、熱力学的要素 $S_{cc}(0) = N \langle (\Delta x_1)^2 \rangle$

と輸送現象にかかわる要素 D_{12} を用いてあらわされることに注意しよう。

(31) - (39) の各式から $S_{cc}(\mathbf{q}, \omega)$ および $S_{cc}(\mathbf{q})$ は部分構造因子 $S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ 、 $S_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ を使ってあらわすこともできる。たとえば

$$S_{cc}(\mathbf{q}) = x_1 x_2 [x_2 S_{11}(\mathbf{q}) + x_1 S_{22}(\mathbf{q}) - 2(x_1 x_2)^{1/2} S_{12}(\mathbf{q})] \quad (44)$$

しかし、実際の液体合金系ではこれら部分構造因子の実験的知識は精度的に必ずしも十分とはいえない。今後の研究課題である。ただし、Li₄Pb 合金については例外的に $S_{cc}(\mathbf{q})$ および $S_{cc}(\mathbf{q}, \omega)$ の直接測定の結果が報告されている⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾。Li-Pb 合金のこの組成では、各原子核の中性子散乱のパラメーター (干渉性散乱長) の平均値が零となり、観測される中性子散乱強度が直接 $S_{cc}(\mathbf{q})$ 、 $S_{cc}(\mathbf{q}, \omega)$ の知識をあたえるという幸運に恵まれているためである。また式 (47) によって定義される $S_{cc}(0)$ すなわち $N \langle (\Delta x_1)^2 \rangle$ の熱力学的測定値⁽²⁴⁾ は Li₄Pb 組成で著しく小さく、ゆらぎが極端に減少していることを示している。このほか多くの物性値の異常が見出だされており、この系は化合物形成傾向の強い典型的な合金系である。しかし中性子非弾性散乱実験による $S_{cc}(\mathbf{q}, \omega)$ の結果⁽²³⁾ はピコ秒をこえる長寿命の化合物の存在を支持していない。

5. 液体合金のモデルと濃度ゆらぎ

溶液の各成分の化学ポテンシャル μ_α または活量係数 f_α の濃度変化を示す理論式があたえられれば、熱力学的意味での濃度ゆらぎは式 (2) または (42) を用いてただちに計算できる。最も簡単な理想溶液では活量係数は 1 に等しいから濃度ゆらぎは

$$S_{cc}(0) = N \langle (\Delta x_1)^2 \rangle = x_1 x_2 \quad (45)$$

となる。また正則溶液 (regular solution) では $\ln f_1 = w(1 - x_1)^2 / k_B T$ (ただし、 w は定数) が成り立っているから濃度ゆらぎとして

$$S_{cc}(0) = N \langle (\Delta x_1)^2 \rangle = \frac{x_1 x_2}{1 - 2x_1 x_2 w / (k_B T)} \quad (46)$$

を得る。この式 (46) はいわゆる conformal solution の理論⁽²⁵⁾ によっても得ることができる (この理論は相応状態の原理を溶液系に拡張したもので、適当な参照液体の状態量を使って溶液の熱力学的諸量の相互関係が記述される。この立場から 2. で述べたゆらぎの統計熱力学の関係をj用いて金属溶液の w その他の量の相互関係を論ずることもできる⁽²⁶⁾。しかし、分子性液体の場合と異なり、金属性液体では伝導電子の存在の故に相応状態の概念が有効とはいえず⁽²⁷⁾、原理的には疑問が残る。

このほか、金属溶液の統計熱力学的研究としては大別して固体的アプローチ (準結晶模型およびその改良型)、流体的アプローチ (分布関数法) の 2 つがある。前者では

液体が適当な配位数を持った結晶あるいは短範囲秩序の集合体として扱われ、その構造模型に基づいて粒子間の相互作用エネルギーが評価され、熱力学的な量が計算される。このやり方は現実の液体の構造を必ずしも忠実に反映するモデルといえない。しかし、溶液論においては溶液と純液体それぞれにおける量の差が問題となるので（ある意味ではこの差を考える際、液体構造固有の問題が相殺するともいえる）、定性的な傾向を知るには有効なアプローチである⁽²⁸⁾⁻⁽⁴⁶⁾。ただし、液体金属中の原子間ポテンシャルの距離（あるいは体積）依存性は通常の分子性液体の場合と大きく異なることに注意をはらわなければならない⁽³⁰⁾⁽³²⁾⁽³⁵⁾⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾。

一方、分布関数法⁽⁴⁸⁾に基づく理論の代表としてはいわゆる熱力学的摂動論がある⁽⁴⁹⁾⁻⁽⁵⁴⁾。参照液体として剛体球系を選び、原子間相互作用は擬ポテンシャル理論を用いて摂動論的に計算されたものを用いる。Helmholtz 自由エネルギーは剛体球系の自由エネルギーと（その2体配置分布関数を用いて書き下された）原子間相互作用エネルギーの和として表わされる。この方法による熱力学的計算はかなりの成功を収めている。

しかし、Li-Pb のように、異種原子間に強い化学的相互作用が働いていると考える系では、単純な剛体球系を参照液体とすることは適当ではない。そこで溶解塩、あるいは電解質溶液の理論計算における MSA (mean spherical approximation)、すなわち剛体球 (Hard Sphere) ポテンシャルに湯川 (Yukawa) 型 (指数関数型遮閉を伴った) 静電ポテンシャルを加えたいわゆる HSY 型相互作用の粒子系を構造モデルとすることが試みられている⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾。Li₄Pb 系の実測の $S_{cc}(q)$ をこのモデルを用いて再現するためには、Li, Pb 原子の見掛けの電荷がそれぞれ約 0.5, -2 の程度であればよく、同様の $S_{cc}(q)$ の計算結果は剛体球ポテンシャルを指数関数型斥力ポテンシャルに置換した場合でも見出だされている⁽⁵⁵⁾。この 50% 程度の電荷移動は熱力学的⁽⁵⁷⁾、および電子的性質⁽⁵⁸⁾の計算でも予想されていた程度の量である。しかし、この HSY 型ポテンシャルの溶液を参照系とする熱力学的計算は、まだ定量的に満足すべき段階にはない⁽⁵⁶⁾。前述のように、この合金の電気抵抗値は非常に大きく、伝導電子の平均自由行路は平均原子間距離の程度までに低下しており、この電子系の挙動が必ずしも通常のほぼ自由な電子ガスとして扱い得ないことによるものであろう。

化合物形成傾向の強い液体合金に対してよく用いられるアプローチにいわゆる会合モデル⁽³⁰⁾⁽⁵⁹⁾⁻⁽⁷²⁾がある。これはいわゆる Raoult の法則より著しく負に偏倚する溶液系に対して提案されてきた（ある意味では古典的な）模型であるが⁽³⁰⁾、濃度ゆらぎを意識した適用は Bhatia,

Hargrove⁽⁶⁰⁾が最初である。A-B 2 成分の合金溶液中に、適当な組成の化合物 $A_\mu B_\nu$ (μ, ν は小さい整数) の存在を仮定し、A, B, $A_\mu B_\nu$ の 3 種の成分から出来ているとして自由エネルギーの式を書き（ここで必要ならば活量係数に対応する相互作用を考慮する）、その化合物の濃度はこの自由エネルギーが極値をとるという条件および自由エネルギーそのものの測定値から決められる。このようにして計算される $S_{cc}(0)$ の値は Tl-Te, Mg-Bi, Ag-Al, Cu-Sn 等の場合実験結果とよく一致している。このアプローチはさらに各種の系について展開され⁽⁶⁰⁾⁻⁽⁷²⁾、かなり実験結果を説明しているといえる。しかし、このモデルの難点は、この種の化合物の微視的構造、寿命に対する定量的解明と実証がまだ十分ではないことである。前述したように Li₄Pb 系に対する中性子非弾性散乱の結果⁽²³⁾では、今の所化合物形成を示すような秩序度の寿命は高々 10^{-12} 秒程度であり、安定な化学種の寿命としては短か過ぎるようである。

ここで、構造因子 (微視的なスケールでのゆらぎ) の温度あるいは圧力変化は、原子配置の高次相関と密接に関連していることを注意しておこう⁽⁷³⁾。それは水銀合金等に見出だされる特異な挙動の原因と考えられるものである。

6. 非線型非平衡過程における濃度ゆらぎ

平衡状態から発生するゆらぎは時間の経過と共に減少、消滅し、もとに戻ってしまう。これまで述べて来たゆらぎはこの種のものであった。その大きさは小さく、熱力学、平衡および線型非平衡統計力学によって少なくとも原理的にはその本質が理解されているといっていよう。残る問題はいかに現実の物質系の平衡状態若しくはその近傍での挙動を定量的に説明、あるいは予言し得るかということである。今後もこのような研究は活発に進められていくことであろう。

しかし、平衡から著しく離れた状態で生ずるゆらぎの性質は事情が全く異なってくる。そこではゆらぎが時間と共に減少せずに反対に成長して行く場合があり（終局的には、そのゆらぎが消滅してしまうにせよ）、非平衡状態特有の構造があらわれる可能性がある。いわゆる散逸構造 (dissipative structure) の出現である。この問題は線型非平衡過程の熱力学および統計力学の枠をこえている。現在の段階ではそれを統一的、効果的に記述する基礎原理が確立されているとはいいい難いが、ここでこのような条件下での金属溶液の濃度ゆらぎの例について少し触れておくことにする。1 つは融体精錬反応浴のガス攪拌、もう 1 つは金属の急速凝固である。

(1) 反応浴のガス攪拌

現代の精錬反応被置においては、融体浴中にガスを吹

き込み反応の促進を図ることが多い。このとき(慣性力と粘性力の比で表される)Reynolds 数が増加してある限界を越えれば融体は乱流状態となり、空間的、時間的に極めて不規則な流れを示す⁽⁷⁴⁾。その中で物質移動速度は勿論前節で述べた拡散係数で記述することができず、“乱流輸送係数”とでもいうべき量が経験的に定義されることになる⁽⁷⁵⁾。実際問題としては、反応の促進のために炉内融体の濃度を速やかに均一にする必要があり、種々の観点から均一混合に要する時間と攪拌エネルギー密度との関係などが、水槽を用いたモデル実験によって検討されている⁽⁷⁵⁾⁽⁷⁶⁾。

更に詳しく考察するためには、流動の時間的、空間的变化と局所的なエネルギー散逸の関係を知らなければならない。乱流に対する統計理論の立場からは、位置 $\mathbf{R}$ 、時刻 t での速度 $\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)$ またはその Fourier 変換 $\mathbf{v}(\mathbf{q}, \omega)$ の分布を知り、その分布関数を用いて局所的なエネルギー密度を求める検討が進められる。勿論この分布関数は平衡状態または線型統計力学で微視的に定義されるものとは異なり、乱流発生条件下での巨視的な速度のアンサンブルを扱うものである。実験的にはまず液中に流速計を設置して速度をサンプリングし、それから速度分布、あるいはその変動速度(平均速度からのずれ)の自乗のアンサンブル平均、すなわち空間的あるいは時間的变化のスペクトル密度 $P(\mathbf{q}), P(\omega)$ が求められる。渡辺ら⁽⁷⁷⁾は水モデル実験によってこれらのスペクトル密度を決定し、エネルギー散逸を論じている。その結果、 $P(\omega)$ について周波数 1 Hz 附近に鋭いピーク構造を見出し、さきに加藤ら⁽⁷⁶⁾が水モデル実験から見出した底吹き転炉内の鋼浴振動と対応するものとしている。濃度のゆらぎもそれに追従している筈である。非平衡状態特有の振動現象の 1 つであるといえよう。

融体精錬反応では、このような単なる流動、攪拌のほかに化学反応が附随し、しかもそれから著しく平衡から離れた状態から出発することが多い。ミクロ的に見たそれらの過程は非常に興味深い問題である。

(2) 金属の急速凝固

凝固が迅速に進行する場合、固・液界面で熱平衡もしくはそれに近い状態が保たれず、熱力学的に安定とはいえない構造の固相の出現を見ることがある。過冷却の程度、冷却速度などの差異によって種々の準安定固相、アモルファス固体⁽⁷⁸⁾、あるいは準結晶⁽⁷⁹⁾などを得ることが可能である。この急速冷却は新材料開発の観点からも大変注目されている問題である。新宮、石原⁽⁸⁰⁾⁽⁸¹⁾が強調しているように、この急冷凝固過程の支配因子は過冷却液体と種々の固相の間の自由エネルギー差であり、それは古典核生成理論の立場からも容易に理解される所である。このことを溶液のゆらぎの観点からいうならば、過

冷却液中に生じるゆらぎの中に固相の embryo も含まれ、それらは生成、消滅を繰返し、ある臨界的な大きさに生成した embryo のみが固相成長の核として作用することが許される。この過程の速度論的解明には、前記の自由エネルギー差に加えて、いくつかの非平衡論の要素に対する考慮が必要である。しかし、過冷却溶液でのゆらぎの時間的、空間的变化についての具体的な研究はまだ始まったばかりである⁽⁸²⁾。一方、固相における非平衡 1 次相転移の研究は最近急速に発展している。そこでは濃度ゆらぎが Fourier 変換された量として定義され、その値は実験的にも中性子の小角散乱の測定によって求められつつある⁽⁸³⁾。そしてそれがいわゆる動的スケールング則⁽⁸⁴⁾に従うことも徐々に明らかになってきている。将来実験技術の進歩によって過冷却液体合金の相転移についても、この種の知識が得られることが望まれる。

一方、アモルファス固体生成の問題では、事情が少し異なる。安定相、準安定相はともに自由エネルギーが(その高低は別として)極小を示している状態である。その結果、エンタルピー、エントロピー等は何れも転移点で不連続的な変化を示す。ところがアモルファス固体では熱力学的意味での安定性が保証されておらず、過冷却液体からのガラス転移過程でのエンタルピー変化にも不連続性は見出だされない。比熱、熱膨張係数等のピークを伴う“2 次相転移類似の挙動”が観測されている。その原因は熱力学的なものではなく、構造変化の動的過程にあるものと考えられ、種々の理論的検討⁽⁸⁵⁾⁻⁽⁸⁸⁾が試みられている。その本質は急激な冷却によって構造が温度変化に追従出来ず、アモルファス状態では所定温度の(厳密な意味での)過冷却液体の場合よりも過剰なエントロピー、体積などがゆらぎとして保存されることにあるものと考えられる⁽⁸⁹⁾⁻⁽⁹¹⁾。換言すれば、エネルギー散逸に関係した固有の構造緩和速度と外的条件によってきまる冷却速度の大小関係が、ガラス転移の出現に重要な役割を果たしているといえる。このことは乱流発生の条件が Reynolds 数の大きさによって支配されている事情とよく似ている。

非平衡を引き起す力とその効果を散逸させる力の関係を明確化することが、非線型非平衡現象を理解するための基本的出発点であろう。さらに考察を進めて行くためには、新しいアプローチとして Glansdorff, Prigogine⁽¹¹⁾の時間発展規準の理論、あるいは Haken⁽⁹²⁾が提唱する synergetics 的な解析の考え方なども参考になるであろう⁽⁹³⁾。平衡から著しく外れた状態、過冷却液体でのゆらぎに関する本格的な解明はこれからのことである。

7. ま と め

溶液中に生じている濃度ゆらぎは、その溶液の熱力学

的安定度を定量的に示す量であると共に、相互拡散係数の重要な因子である。そして微視的なスケールでの濃度ゆらぎの知識はその時間相関関数あるいは静的、動的構造因子の情報の中に包含される。これらの理論的基礎は、平衡ならびに線型非平衡統計力学の立場から理解されるものであり、ここでは金属溶液論の立場からその発展の簡単な展望を試みた。詳細は引用文献を参照されたい。

さらに平衡から著しく離れた状態での濃度ゆらぎについてもその特徴を反応浴のガス攪拌、急速凝固の2つの場合を例として手短かに述べた。しかし、その基礎原理の研究はまだ未開拓の分野に属している。胎動の段階にあるといつてよいであろう。

何れにせよ、溶液の安定度は濃度ゆらぎに密接に関係し、その動的過程もまた濃度ゆらぎに深く関与している。これら濃度ゆらぎに関連する研究は液相、固相を問わず、金属の研究では極めて重要な課題である。多方面からの新しい研究が強力に展開されて行くことが期待される。なお、引用文献の作成については伊丹俊夫、河村純一両氏の援助を受けた。厚く謝意を表する。

文 献

- (1) A.B.Bhatia and D.E.Thornton : Phys. Rev. B, 2(1970), 3004.
- (2) M.Shimoji and T.Itami : *Atomic Transport in Liquid Metals*, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, (1986), 8.
- (3) L.S.Darken and R.W.Gurry : *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York (1953), 463.
- (4) F.D.Richardson : *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy*, Academic Press, London, (1974), 18.
- (5) M.Shimoji : *Liquid Metals*, Academic Press, London, (1977), 229.
- (6) K.Niwa, M.Shimoji, S.Kado, Y.Watanabe and T.Yokokawa : Trans. AIME, 209(1957), 96 ; 丹羽貴知蔵, 下地光雄, 門 智, 渡辺芳彦 : 日本金属学会誌, 18(1954), 271, 274, 276 ; 丹羽貴知蔵, 下地光雄, 門 智, 渡辺芳彦, 横川敏雄 : 日本金属学会誌, 19(1955), 294, 296, 299.
- (7) 文献(2), p.176.
- (8) R.C.Tolman : *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford Univ. Press, London, (1938), 641.
- (9) T.L.Hill : *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York, (1956), 113.
- (10) L.D.Landau and E.M.Lifshitz : *Statistical Physics*, Pergamon, London, (1959), 344.
- (11) P.Glansdorff and I.Prigogine : *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley, London, (1971), 44.
- (12) 例えば, L.E.Reichl : *A Modern Course in Statistical Physics*, Univ. Texas Press, Austin (1980) ; 邦訳, 現代統計物理(鈴木増雄監訳), 丸善, 上巻, 42.
- (13) I.Prigogine and R.Defay : *Chemical Thermodynamics* (trans.D.H.Everett), Longmans Green, London, (1954), 224.
- (14) L.S.Darken : Trans. AIME, 239(1967), 80.
- (15) N.H.March and M.P.Tosi : *Atomic Dynamics in Liquids*, McMillan, London, (1976), 1.
- (16) Y.Waseda : *The Structure of Non-Crystalline Materials (Liquids and Amorphous Solids)*, McGraw-Hill, New York, (1980), 1.
- (17) 文献(5), p.57.
- (18) K.Ichikawa and J.C.Thompson : J. Chem. Phys., 59(1973), 1680 ; J.C.Thompson, K.Ichikawa and S.M.Granstaff, Jr : Phys. Chem. Liquids, 5(1976), 167 ; A.B.Bhatia : Liquid Metals, Conf. Ser. No.30, Inst. Phys., Bristol, (1977), 21. M.Shimoji : J. de Phys., 41(1980), C8-547.
- (19) A.B.Bhatia, D.E.Thornton and N.H.March : Phys. Chem. Liquids, 4(1974), 93.
- (20) 文献(2), p.133 ; 文献(14), p.302.
- (21) H.Ruppersberg and H.Egger : J.Chem. Phys., 63(1975), 4095 ; H.Ruppersberg and H.Reiter : J.Phys. F, 12(1982), 1311.
- (22) M.Soltwisch, D.Quitmann, H.Ruppersberg and J.-B.Suck : J. Phys. (Paris) 41(1980) C8-167 ; Phys. Lett., 86A(1981), 241 ; *Ionic Liquids and Polyelectrolytes*, Ed. by K.H.Bennemann et al., Springer, Berlin, (1982), 136.
- (23) M.Soltwisch, D.Quitmann, H.Ruppersberg and J.-B.Suck : Phys. Rev. B, 28(1983), 5583.
- (24) M.L.Saboungi, J.Marr and M.Blander : J. Chem. Phys., 68(1978), 1375.
- (25) H.C.Longuet-Higgins : Proc. Roy. Soc., A205(1951), 247.
- (26) A.B.Bhatia, W.H.Hargrove and N.H.March : J. Phys. C, 6(1973), 621.
- (27) 文献(5), p.27.
- (28) 竹内 栄 : 日本金属学会誌, B-14(1950), 1.
- (29) 斎藤恒三 : 日本金属学会誌, B-14(1950), 26.
- (30) J.H.Hildebrand and R.L.Scott : *Solubility of Non-Electrolytes*, Reinhold, New York, (1950).
- (31) J.Lumsden : *Thermodynamics of Alloys*, Inst. Metals, London, (1952).
- (32) M.Shimoji and K.Niwa : Acta Met., 5(1957), 496.
- (33) B.W.Mott : Phil. Mag., 2(1957), 259.
- (34) 堀川映二 : 鉄と鋼, 44(1958), 533.
- (35) 古川和男 : 日本金属学会誌, A-23(1959), 322 ; *The Properties of Liquid Metals* Ed. by S.Takeuchi, Taylor & Francis, London, (1973), 461.
- (36) C.B.Alcock and F.D.Richardson : Acta Met., 6(1958), 385 ; ibid., 8(1960), 882.
- (37) H.Wada and T.Saito : Trans. JIM, 2(1962), 15.
- (38) C.H.P.Lupis and J.F.Elliott : Acta Met., 14(1966), 1019 ; ibid., 15(1967), 265.
- (39) J.Chipman : Trans. AIME, 239(1967), 1332.
- (40) K.T.Jacob and C.B.Alcock : Acta Met., 20(1972), 221.
- (41) C.H.P.Lupis : *Liquid Metals* (ed. S.Z.Beer), Marcel Dekker, New York, (1972), 1.
- (42) C.Wagner : Acta Met., 21(1973), 1297.
- (43) S.Tamaki : *The Properties of Liquid Metals*, Ed. by S.Takeuchi, Taylor & Francis, London, (1973), 455.
- (44) 文献(4), p.147.
- (45) M.Blander, M.-L.Saboungi and P.Cerisjer : Met. Trans., 10B(1979), 613.
- (46) S.Otsuka : Trans. JIM, 26(1985), 167.
- (47) N.Ohtomo and K.Arakawa : J.Phys. Soc. Japan, 51(1982), 1282.
- (48) 文献(5), p.7.
- (49) W.H.Young : Liquid Metals, Conf. Ser. No.30, Inst. Phys., Bristol, (1977), 1.
- (50) N.W.Ashcroft and D.Stroud : Solid State Phys., 33(1978), 1.
- (51) J.Hafner : Phys. Rev. A, 16(1977), 16 ; J. Non-Cryst. Solids, 61 & 62(1984), 175.
- (52) S.K.Lai, M.Matsuura and S.Wang : J.Phys. F, 13(1983), 2033 ; S.Wang and S.K.Lai : ibid., 10(1980), 445.
- (53) I.Yokoyama, M.J.Stott, I.H.Umar and W.H.Young : Liquid Metals, Conf. Ser. No.30, Inst. Phys., Bristol, (1977), 95.
- (54) I.Yokoyama, M.J.Stott, M.Watabe, W.H.Young and M.Hasegawa : J. Phys. F, 9(1979), 207.
- (55) A.P.Copestake, R.Evans, H.Ruppersberg and W.Shirmacher : J. Phys. F, 13(1983), 1993 ; J.Non-Cryst. Solids, 61 & 62(1984), 231.
- (56) J.Hafner, A.Pasturel and P.Hicter : Z. Metallkde., 76(1985), 432.
- (57) W.Shirmacher : J. Non-Cryst. Solids, 35(1980), 1301.
- (58) J.R.Franz, F.Brouers and C.Holzhey : J. Phys. F, 12(1982), 2611.

- (59) S.Takeuchi, O.Uemura and S.Ikeda: *The Properties of Liquid Metals*, Ed. by S.Takeuchi, Taylor & Francis, London, (1973), 489.
- (60) A.B.Bhatia and W.H.Hargrove: *Lett. Nuovo Cim.*, 8 (1973), 1025; *Phys. Rev.*, B10(1974), 3186.
- (61) A.B.Bhatia, W.H.Hargrove and N.H.March: *Phys. Rev.*, B9(1974), 435; A.B.Bhatia and V.K.Ratti: *Phys. Lett.*, 51A(1975), 386; *J. Phys. F*, 6(1976), 927.
- (62) A.B.Bhatia: *Liquid Metals*, Conf. Ser. No.30, Inst. Phys., Bristol (1977), 21.
- (63) K.Hoshino and W.H.Young: *J. Phys. F*, 10(1980), 1365.
- (64) P.Gray, S.Tamaki, Y.Tsuchiya and N.E.Cusack: *Phys. Chem. Liquids*, 9(1980), 307.
- (65) P.Gray: *J. de Phys.*, 41(1980), C8-577.
- (66) S.Tamaki, T.Ishiguro and S.Takeda: *J. Phys. F*, 12 (1982), 1613.
- (67) S.Tamaki, Y.Waseda, S.Takeda and Y.Tsuchiya: *J. Phys. F*, 12(1982), 1109.
- (68) S.Takeda, T.Akasofu, Y.Tsuchiya and S.Tamaki: *J. Phys. F*, 13(1983), 109.
- (69) S.Matsunaga, T.Ishiguro and S.Tamaki: *J. Phys. F*, 13(1983), 587.
- (70) K.Hoshino: *J. Non-Cryst.*, 61 & 62(1984), 529; *J. Phys. F*, 13(1983), 1981, L189.
- (71) A.B.Bhatia and R.N.Singh: *Phys. Chem. Liquids*, 13 (1984), 177.
- (72) A.B.Bhatia: *Phys. Chem. Liquids*, 13(1984), 241.
- (73) T.Itami, T.Wada and M.Shimoji: *J. Phys. F*, 12(1982), 1959; T.Itami *et al.*: *ibid.*, 13(1983), 1225; *ibid.*, (1984), 427; *J. Non-Cryst. Solids*, 61 & 62(1984), 1383; Shimoji *et al.*, *ibid.*, 61 & 62(1984), 135.
- (74) 例えば, 吉沢 徹: *日本物理学会誌*, 38(1983), 845.
- (75) 浅井滋生, 岡本徹夫, 赫 冀成, 鞭 巖: *鉄と鋼*, 68 (1982), 426.
- (76) 加藤嘉英, 中西恭二, 野崎 努, 鈴木健一郎, 江見俊彦: *鉄と鋼*, 68(1982), 1604.
- (77) 渡辺吉夫, 赫 冀成, 浅井滋生, 鞭 巖: *鉄と鋼*, 69 (1983), 1160.
- (78) 日本金属学会会報: 特集・非晶質金属の特性, 15(1976), 151-206.
- (79) 日本金属学会会報: 特集・準結晶の構造と物性, 25 (1986), 98-132.
- (80) 新宮秀夫, 石原慶一: *鉄と鋼*, 69(1983), 1087.
- (81) 新宮秀夫, 石原慶一: *日本金属学会会報*, 25(1986), 16.
- (82) J.B.Suck, J.H.Perepezko, I.E.Anderson and C.A.Angel: *Phys. Rev. Lett.*, 47(1981), 424; その他は文献(2), p.230 参照.
- (83) 好村滋洋: *固体物理*, 19(1984), 711; S.Komura *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.* 22(1983), 31; *Physica*, 120B(1983), 122.
- (84) H.Furukawa: *Prog. Theor. Phys.*, 59(1978), 1072; *Phys. Rev. Lett.*, 43(1979), 136; *Phys. Rev.*, 23A(1981), 1535; *Physica*, 123A(1984), 497.
- (85) M.H.Cohen and G.S.Grest: *Phys. Rev. B*20(1979), 1077.
- (86) M.Cyrot: *J. de Phys.*, 41(1980), C8-107.
- (87) P.Desre, M.Shimoji, A.Pasturel and P.Hicter: *Phys. Lett.*, 96A(1983), 299.
- (88) L.Sjögren: *Phys. Rev. A*, 33(1986), 1254.
- (89) G.Adam and J.H.Gibbs: *J. Chem. Phys.*, 43(1965), 139.
- (90) J.M.Hutchinson and A.J.Kovacs: *J. Polymer Science*, 14(1976), 1575.
- (91) J.Kawamura and M.Shimoji: *J. Non-Cryst. Solids*, in press.
- (92) H.Haken: *Synergetics*, 2nd. ed., Springer, Berlin, (1978), 1.
- (93) B.Billia, A.Steichen, A.Sanfeld and L.Capella: *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 7(1982), 221.