連載講義

液体金属の物性（II）

液体金属の構造と（数）密度*

飯 田 孝 道**

Physical Properties of Liquid Metals [II]

Structure of Liquid Metals and Their [Number] Density*

by Takamichi Iida**

キーワード：液体金属，液体の構造，2 体力ポテンシャル，2 体分布関数，振動型ポテンシャル，有効対ポテンシャル，数密度，質量密度，熱力学量，物性

1. はじめに

今回は，統計力学理論に従って導出された，液体の熱力学量や物性値の表式に対する基本的事項について述べる。液体の統計力学理論は，現在，まだ液体金属プロセスの諸現象の解明と制御に直接利用できるような段階に達していないが，液体の本質を理解するのに不可欠である。さもなければ液体の本質を失った便宜的な議論になり兼ねない。

2. 2 体力ポテンシャルと 2 体分布関数

一般に，固体金属では原子(neutral pseudoatom)が整然と配列して結晶形を作っている[†]。ところが温度上昇とともに原子の熱運動は激しくなり，原子振動の振幅が大きくなって非調和的な振動になっていく。固体内拡散も起こり，ある特定の温度すなわち融解温度にいたって急激に配列の秩序を乱して結晶

性は失われ，固体から液体に相転移する。しかしながら，講義 (I) で述べたように，液体になっても原子の間隔は固体の 1~3% 程度しか大きくならないので，原子は激しい熱運動を行ってはいるが，原子間相互作用は強く働き，多粒子からなる体系はその自由エネルギーをできるだけ小さくするような配置をとる。統計力学理論によると，このような状態の体系に対しては，原子間相互作用と原子の配置に関する定量的表現（数式化）が与えられれば，体系の熱力学量や物性値を計算によって求めることができる。

2.1 2 体力ポテンシャル（液体金属の有効対ポテンシャル）

液体金属では，イオンとイオンの間に伝導電子が存在し，イオンはこの電子の影響を受けながら相互作用をするので，通常の簡単な液体のポテンシャルとは異なった[†]次のような遠距離に及ぶ振動型ポテンシャル (long-range oscillating potential) を持

*原稿受付 平成 5 年 9 月 20 日

** 大阪大学工学部 Faculty of Engineering, Osaka University

† 格子欠陥のような配列の乱れもあるが，固体金属の全体を見たとき，これは例外的なものである。

† たとえば，液体アルゴンは簡単な液体の代表例であり，その原子間相互作用はレナルド・ジョーンズ (Lennard-Jones) 型ポテンシャルで与えられる。

つ^{1,2)}.

$$\phi(r) \propto \cos(2k_f r)/r^3 \quad (1)$$

ここで k_f はフェルミ波数を表す。(1)式は Friedel によって理論的に導出された¹⁾、液体金属のイオン間ポテンシャルすなわち原子間相互作用の数式的表現であるが、液体金属の回折実験の結果から (2.2 (2) を参照),

$$\phi(r) = A \left(\frac{r_{0p}}{r} \right)^3 \cos[2k(r+\beta)] \exp(-\alpha r) \quad (2)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

の型に数式化された振動型ポテンシャルが得られた³⁻⁵⁾。ここで A は振幅, r_{0p} は第 1 極小 (first node) の位置, β は位相 (phase), α は減衰パラメータ (attenuation parameter), λ は振動波長を表す。 k の大きさは、ほぼフェルミ波数 k_f の程度である。これらのパラメータに対する数値は、全て回折実験によって求めることができる³⁻⁵⁾。

液体金属の有効対ポテンシャルの特徴は、いくつかの極大極小を持つことであるが、この振動型ポテンシャルの詳細については、まだあまりはつきりしていない。

2.2 2 体分布関数とその決定

(1) 2 体分布関数 (液体の構造)

液体のように、不規則ではあるが相関のある構造を持つ体系の原子配列に関する定量的表現として 2 体分布関数が用いられる。

液体を構成している一つの原子に着目し、その原子の重心を原点としたとき、そこから $\vec{r}$ だけ離れた場所に他の原子がいる確率 (正確には、他の原子の重心が存在する確率密度) を $g(\vec{r})$ とする。この $g(\vec{r})$ を 2 体分布関数 (pair distribution function) という。

液体が一つの相として存在し、一様になっていれば、2 体分布関数をスカラー r の関数とすることができる。液体金属は、一般に、このような状態であり、この場合、 $g(r)$ は次のような意味を持つ。いま体積が V の容器の中に N 個の原子があるものとする、一つの原子に注目してその重心から r と $r+dr$ との間の球殻内にある原子の個数は

$$4\pi n_0 g(r) r^2 dr \quad (3)$$

$$n_0 = N/V$$

と与えられる。ここで n_0 は単位体積中の平均の原子数を表し、数密度 (number density) あるいは液体論では単に密度という。

もし原子間に相互作用がないとすれば、すなわち理想気体のように原子間で引力も斥力も働いていないとすれば、上述の球殻内にある原子の個数は、単位体積中の平均原子数 n_0 と球殻の体積 $4\pi r^2 dr$ との積: $4\pi n_0 r^2 dr$ で与えられる。 $g(r)$ は、原子間相互作用によって決定される原子の配置、すなわち液体の構造を表す基本的物理量である。

(2) 実験による 2 体分布関数の決定

2 体力ポテンシャルおよび 2 体分布関数は、本来、量子力学理論によって定式化されるべきものであるが、液体金属の場合、極めて複雑な多体問題となるので、液体金属プロセスに対して有用な $\phi(r)$, $g(r)$ は、量子力学理論から導出されていない。

固体の構造を実験的に求めるときと同様に、液体構造の決定にも X 線回折あるいは中性子線回折、電子線回折が用いられる。

液体に X 線、中性子線、あるいは電子線を当てて、そこから散乱されるビーム (波長 λ) の強度 I を測定すれば、次式によって $g(r)$ を求めることができる。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 n_0 r} \int_0^\infty Q \left(\frac{I}{Nf^2} - 1 \right) \sin(Qr) dQ \quad (4)$$

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

ここで 2θ はビーム (X 線) の散乱角, f は原子散乱因子を表す。なお、 (I/Nf^2) を構造因子 (structure factor, または interference function) とよぶ。液体を構成している N 個の原子のおのおのによって散乱されるビームの位相間に何の関係もなければ、散乱されるビームの強度は Nf^2 である。

図 1 に、X 線回折実験によって決定された液体銅の 2 体分布関数を示す⁶⁾。図 1 において、注目した原

図 1 融点近傍における液体銅の 2 体分布関数 $g(r)$ 。密度の大きい液体では、 $g(r)$ の最大の山は $\phi(r)$ の最初の極小とほぼ同じところに現れる。 $r < r_0$ において、 $g(r)$ が急激に 0 になるのは、原子間の反発力による。

子の重心すなわち原点からの距離 r の小さい所で $g(r)$ が 0 であるのは、2 つの原子を無理に重ね合わせることができないためである。原子の直径にほぼ等しい距離に顕著な山があるが、この第 1 の山は最近接原子に相当し、この位置に隣の原子がいる可能性の大きいことを示している。その次の山は第 2 最近接原子に相当するが、第 1 の山に比べてピークは著しく低くなり、幅は広がっている。さらに r が大きくなると、 $g(r)$ は振動し、振幅は減少して、 r が約 10^{-9}m 以上において 1 になる。すなわち銅の場合、第 4 の山までは認められるが、それ以上の距離において $g(r)$ はほぼ 1 になり、原子がお互いに 10^{-9}m 以上離れると（ほぼ第 5 最近接原子の距離）原子間相互作用は無視することができる。このような $g(r)$ の挙動は、液体銅に限らず液体金属全体に共通しており⁶⁾、金属原子は第 5 最近接原子以上離れると実際上相互作用が働かないことが分かる。また高温ほど原子配列は乱れるので、 $g(r)$ の山は低く谷は浅くなってくる⁶⁾。単純な液体における $g(r)$ の形は、剛体球を空間に詰め込んだときの様子によく似たものになっており、このようなことなどから単純な液体の構造は、原子間の斥力が支配的と考えられている。

なお、 $4\pi r^2 n_0 g(r)$ は動径分布関数(radial distribution function)とよばれている。 $4\pi r^2 n_0 g(r)$ を縦軸に距離 r を横軸にとって、それらの関係を図示すると、山や谷を持った曲線が得られる。この曲線の第 1 の山の面積、

$$2 \int_0^{r_m} 4\pi r^2 n_0 g(r) dr \quad (5)$$

は第 1 配位数（最近接原子数）を与える^{6,7)}。ここで r_m は第 1 ピークの位置を表す。

このようにして、回折実験によって 2 体分布関数が決定されると、2 体分布関数と 2 体力ポテンシャルとを結ぶ方程式[†]を用いて、2 体力ポテンシャルを数値計算によって求めることができる³⁻⁷⁾。

3. 統計力学理論に基づいた熱力学量・物性値の表式

熱力学的な量、たとえば内部エネルギーは、自由エネルギーから求められるが、自由エネルギーは分

配関数(partition function)から導かれる。このように統計力学理論に従って求めると、熱力学量や物性値のほとんどが、2 体力ポテンシャル $\phi(r)$ と 2 体分布関数 $g(r)$ を用いて定式化される。それらの表式を次に示す。

(i) 内部エネルギー

$$U = \frac{3}{2} NkT + 2\pi n_0 N \int_0^\infty \phi(r) g(r) r^2 dr \quad (6)$$

(ii) 状態方程式

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{2\pi n_0}{3kT} \int_0^\infty \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} g(r) r^3 dr \quad (7)$$

(iii) 等温圧縮率

$$\kappa_T = \frac{1}{kT} \left[\frac{1}{n_0} + 4\pi \int_0^\infty \{g(r) - 1\} r^2 dr \right] \quad (8)$$

(iv) 表面張力(近似式)

$$\gamma = \frac{\pi}{8} n_0^2 \int_0^\infty \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} g(r) r^4 dr \quad (9)$$

液体表面の原子配列および数密度は、内部のそれらと等しく、かつ蒸気の密度は無視するという近似の下に、Fowler によって導出された式である⁸⁾。

(v) 粘度(近似式)

$$\mu = \frac{2\pi}{15} \left(\frac{m}{kT} \right)^{1/2} n_0^2 \int_0^\infty \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} g(r) r^4 dr \quad (10)$$

ここで m は原子の質量を表す。

粘度などの輸送係数は非平衡状態で定義される物理量であり、その統計力学理論はまだ完全に確立されていない。(10)式は Born-Green によって提出された近似式であり、Born-Green 流の非平衡(不可逆過程)に対する統計力学理論から導出された式である⁹⁾。

なお、(6)式によって内部エネルギーが与えられると、熱力学の公式を使って、定積熱容量に対する式を導くことができる。

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} NkT + 2\pi n_0 N \int_0^\infty \phi(r) \left[\frac{\partial g(r)}{\partial r} \right]_v r^2 dr \quad (11)$$

また、気体の内部エネルギー(理想気体)は $(3/2)NkT$ であり、液体が気体に相転移するときは外部

† 代表的な方程式として、(Yvon)-Born-Green 方程式、Percus-Yevick 方程式、Hypernetted Chain 方程式がある。

の圧力に抗して $pV = NkT$ だけの仕事をするので、蒸発のエンタルピー (蒸発熱) H_v は

$$H_v = \frac{3}{2} NkT - \left[\frac{3}{2} NkT + 2\pi n_0 N \int_0^{\infty} \phi(r) g(r) r^2 dr \right] + NkT$$

$$= NkT - 2\pi n_0 N \int_0^{\infty} \phi(r) g(r) r^2 dr \quad (12)$$

となる。

さらに、(9)式と(10)式を組み合わせると、以前から指摘されているように¹⁰⁾、表面張力と粘度との間に簡単な関係があることがわかる。すなわち

$$\frac{\mu}{\eta} = \frac{16}{15} \left(\frac{m}{kT} \right)^{1/2} \quad (13)$$

この関係は、かなりよい近似で成り立つ¹¹⁾。

X線回折の発展とコンピューター能力の飛躍的向上によって、純金属液体に対しては上述の表式を用いて熱力学量・物性値が計算されている⁷⁾。しかしながら、合金系に対しては、2元系の場合でも、極めて複雑な問題になり、小数の限られた合金について熱力学量などが数値計算されているに過ぎない⁷⁾。

4. 液体金属の(数)密度

(6)~(12)式から明らかなように、いずれの式においても $\phi(r)$, $g(r)$ とともに数密度 n_0 がパラメータとして用いられている。ここで1モルを考えると、数密度はアボガドロ数 N_A とモル体積 V_M の比と定義されるので、数密度は質量密度 (mass density) ρ を用いて、 $n_0 = N_A \rho / M$ で与えられる。ここで M は原子量を表す。なお、 m は $m = M / N_A$ で与えられる。このように、数密度あるいは質量密度は、重要な物理量であることが分かる。また、これらは液体金属プロセスの諸現象を論ずる際にも不可欠な因子であり、取り分け高精度の数値が必要である。

これまで、60種類余りの液体金属に対する密度の測定値が報告されている¹²⁾。1970年代の初め頃、低融点かつ比較的の不活性な純金属液体とこれらの合金液体の密度は、精度0.1%以上の測定値が得られていると考えられていた¹³⁾。しかしながら、低融点の金属・合金の場合でも、特に密度の温度係数 $(\partial \rho / \partial T)$ は測定者によって著しく異なっているものもある(たとえば、液体 Hg-In 合金⁶⁾)。高融点の金属・合金液体の場合、密度の測定精度は1~3%程度と考え

られる。ただし、密度の温度係数は、純金属でも測定者による相違がかなり大きい。

表1に、純金属液体の密度に関するデータを示す⁶⁾。これらのデータは、1974年にSteinbergによって種々の検討がなされ、それに基づいて提出された推奨値である(ただし、Mo, Wを除く)¹⁴⁾。その後、Fe, Co, Ni, Cuの密度の温度係数については、Steinbergの推奨値に比べてかなり小さい測定値が報告されている¹⁵⁾。いま、液体金属の密度の一段と高精度な測定が望まれる。

合金液体の密度の測定値は、実用合金の数に比べて多くはない。合金液体については、モル体積(M/ρ)の加成性がかなりよい近似で成り立つ。すなわち合金液体のモル体積は、ほとんどが加成性からの偏倚量は、最大で、 $\pm 2 \sim 3\%$ である。2成分系の場合で、モル体積が加成性から大きく偏倚する合金とそれらの最大の偏倚量を示すと、Na-PbおよびNa-Biの50 at% Naにおける -20% 、Fe-Siの50 at% Siに

表 1 純金属液体の密度

Metal	ρ_m^* (10^3 kg m^{-3})	$-\Lambda (= -(\partial \rho / \partial T))$ ($10^{-1} \text{ kg m}^{-3} \text{ K}^{-1}$)	V_M ($10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	$(n_0)_m$ ($10^{29} (\text{atoms}) \text{ m}^{-3}$)
Ag	9.33	9.1	11.6	5.19
Al	2.38	3.5	11.3	5.33
As	5.22	5.4	14.4	4.18
Au	17.4	12/17	11.3	5.33
Ba	3.32	2.7	41.4	1.45
Be	1.69	1.2	5.33	11.30
Bi	10.05	11.8	20.80	2.895
Ca	1.36	2.2	29.5	2.04
Cd	8.01	12.2	14.0	4.30
Ce	6.69	2.3	20.9	2.88
Co	7.75	10.9	7.60	7.92
Cr	6.29	7.2	8.27	7.28
Cs	1.84	5.7	72.2	0.634
Cu	8.00	8.0	7.94	7.58
Fe	7.03	8.8	7.94	7.58
Ga	6.10	5.6	11.4	5.28
Ge	5.49	4.9	13.2	4.56
Hg	13.69	24.2	14.65	4.111
In	7.03	6.8	16.3	3.69
K	0.83	2.4	47.1	1.28
La	5.96	2.4	23.3	2.58
Li	0.518	1.0	13.4	4.49
Mg	1.59	2.6	15.3	3.94
Mn	5.76	9.2	9.54	6.31
Mo	9.099	9.9	10.54	5.714
Na	0.927	2.35	24.8	2.43
Nd	6.69	5.3	21.6	2.79
Ni	7.90	11.9	7.43	8.10
Pb	10.67	13.2	19.42	3.101
Pd	10.49	12.3	10.14	5.939
Pr	6.61	2.5	21.3	2.83
Pt	18.91	28.8	10.31	5.841
Pu	18.65	14.1	14.65	4.111
Rb	1.48	4.5	57.7	1.04
Sb	6.48	8.2	18.8	3.20
Se	4.00	11.7	19.7	3.06
Si	2.53	3.5	11.1	5.43
Sn	6.98	6.1	17.0	3.54
Sr	2.37	2.6	37.0	1.63
Te	5.80	7.3	22.0	2.74
Ti	4.13	2.3	11.6	5.19
Tl	11.35	13.0	18.00	3.346
U	17.27	10.3	13.78	4.370
V	5.36	3.2	9.50	6.34
W	16.37	6.2	11.23	5.36
Zn	6.58	9.8	9.94	6.06

* $\rho = \rho_m + \Lambda (T - T_m)$

Subscript m refers to melting point.

おける-15%, Na-In の 7 at% In における-5.8% が報告されている^{6,13)}。

5. お わ り に

この講義においては、液体金属の物性を論ずる際の基礎となる、統計力学理論に基づいた表式、ならびにその表式に用いられている重要な物理量すなわち有効対ポテンシャル (2 対力ポテンシャル)、2 体分布関数、(数)密度について解説した。不規則ではあるが相関のある構造を有する液体金属の性質・挙動を理解するには、液体の統計力学理論に関するある程度の知識は不可欠と考えられる。

参 考 文 献

- 1) J. Friedel: *Phil. Mag.*, **43** (1952), 153.
- 2) W. A. Harrison: *Pseudopotentials in the theory of metals*, Benjamin, New York, (1966)
- 3) M. D. Johnson and N. H. March: *Phys. Lett.*, **3** (1963), 313.
- 4) M. D. Johnson, P. Hutchinson and N. H. March: *Proc. Roy. Soc., A* **282** (1964), 283.
- 5) 早稻田嘉夫, 大谷正康: *日本金属学会誌*, **36** (1972), 1016.
- 6) T. Iida and R. I. L. Guthrie: *The Physical Properties of Liquid Metals*, Clarendon Press Oxford, (1993)
- 7) Y. Waseda: *The Structure of Non-crystalline Materials, Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, (1980)
- 8) R. H. Fowler: *Proc. Roy. Soc., A* **159** (1937), 229
- 9) M. Born and H. S. Greren: *Proc. Roy. Soc., A* **190** (1947), 455.
- 10) M. Shimoji: *Adv. Phys.*, **16** (1967), 705.
- 11) I. Egry: *Scripta Metal. Mater.*, **28** (1993), 1273.
- 12) Y. Kawai and Y. Shiraishi ed: *Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures*, The Iron and Steel Institute of Japan (Special Issue No. 41), (1988).
- 13) A. F. Crawley: *Int. Met. Rev.*, **19** (1974), 32.
- 14) D. J. Steinberg: *Met. Trans.*, **5** (1974), 1341.
- 15) W. D. Drotning: *High Temp. -High Pressures*, **13** (1981), 441.