

液体合金の構造の理論的研究*

森 春幸**

広島大学大学院生物圏科学研究科

Theoretical Studies on the Structure of Liquid Alloys

Haruyuki MORI

Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University
Hiroshima 730, Japan

要 旨

液体二元合金は、伝導電子と二種類の陽イオンからなる三成分系である。液体であることに加え、イオンとは全く性質の異なる伝導電子の存在及び二種類のイオンの存在することにより、液体二元合金の示す物性は多様となる。結晶とは異なり、いかなる元素のいかなる濃度での組み合わせであっても、適当な熱力学的条件下で混合し、液体合金を作ることが可能であり、それゆえ濃度を変えて物性を系統的に調べることができる。このような液体合金の物性を理解するためには、イオン間の相互作用を知ると同時に、イオンの配列すなわち液体の構造を知ることが基本となる。

液体の構造を記述する最も基本的な量は、動径分布関数あるいはそのフーリエ変換である構造因子である。理論的に動径分布関数あるいは構造因子を調べるには、通常、粒子間の相互作用を現象論的あるいは第一原理的に決定し、これを用いて液体の統計力学により計算するという方法をとる。しかし、このような方法は近似を含んでおり、不活性ガスのように粒子間相互作用が単純な液体に関しても、信頼できる構造の理論は近年まで存在しなかった。

液体の統計力学的方法の一つに積分方程式理論がある。この理論は、粒子間の相互作用ポテンシャル、直接相関関数、および高次の相関を記述するブリッジ関数などを用いて、動径分布関数の厳密な表式を積分方程式の形で与えるものである。しかし、ブリッジ関数を厳密に計算することができないため、HNC (hypernetted chainの略) 近似、PY (Percus-Yevickの略) 近似など、ブリッジ関数を近似的に取り扱う方法が従来広く用いられてきた。しかし、いずれの近似も三重点近傍の液体金属に対しては定量的に不満足な結果しか与えなかった。1979年に、RosenfeldとAshcroftは剛体球系のブリッジ関数を用いてHNC近似を改良する近似法、いわゆる「修正されたHNC近似」(以下、MHNC近似と略す)を提案した。この近似は、液体金属を含む様々な一成分系液体の構造と熱力学的諸量に対して、非常に精度の高い結果を与え、液体の理論的研究に新たな発展をもたらした。

広島大学総合科学部紀要IV理系編、第19巻(1993)

* 広島大学審査学位論文

口頭発表日 1993年2月17日、学位取得日 1993年3月25日

**現在の所属：日立金属株式会社

液体構造の理論として最も進んだ近似である上述のMHNC近似を、二成分剛体球系のブリッジ関数を用いて、二成分液体混合物の場合に拡張することは原理的には容易である。しかし、この方法には次のような問題点がある。すなわち、二成分剛体球系の場合、異種の剛体球粒子間の相互作用ポテンシャルの斥力の立ち上がる位置は、同種粒子間の斥力の立ち上がる位置の平均の位置に来る。このような場合、ポテンシャルの斥力部分は加算的であると呼ぶ。ところが液体合金では、相互作用ポテンシャルの斥力部分は上のような意味で必ずしも加算的ではない。さらに、液体合金の場合、対相互作用のポテンシャルの引力部分も構造にかなりの影響を与えるが、この引力部分の深さも一般に加算的ではない。したがって、液体合金に適用したとき、二成分剛体球系のブリッジ関数を用いるMHNC近似が良い結果を与えるか否かは明らかではなく、検討が必要である。剛体球 (additive hard sphere) 系のブリッジ関数を用いるこの方法をMHNC-AHSと呼ぶ。

本研究の目的は、先ず第一に、MHNC-AHSが液体混合物の構造計算に対してどの程度妥当なものであるかを系統的に調べることに、第二に、MHNC理論に導入する近似的なブリッジ関数の選び方として、二成分剛体球系のブリッジ関数を用いる方法に代わり、より一般性があり取扱いが容易な新しい選択の仕方を提案し、この理論の妥当性をMHNC-AHSと比較し系統的に調べることに、第三に、これらの理論を液体合金に適用し、その有効性を調べることにである。なお、理論の妥当性を検討する基準を与えるため、この研究で対象とした系のうち、重要なものについてはコンピュータ・シミュレーションを新たに行った。論文の概要は以下の通りである。

はじめに、現実の液体合金のイオン間対相互作用ポテンシャルの非加算性を調べるために、対相互作用の非加算性の程度を定量化し、典型的な例としてアルカリ金属合金について計算した。この結果により液体合金の種類によっては、対相互作用の斥力部分の立ち上がりの位置および引力部分の深さの非加算性は、かなり大きくなることを示した。

この結果をふまえて、本研究ではMHNC近似を液体混合物系に拡張する方法として、一般性があり取扱いが容易な新しい近似的ブリッジ関数の選択の仕方を提案した。この方法においては、与えられた対相互作用のポテンシャルの斥力部分のみで相互作用する体系のブリッジ関数を用いる。従って、この方法では原理的には対相互作用ポテンシャルの斥力部分の非加算性を取り入れていることになる。実際の計算においてはPY近似によりブリッジ関数を求める。これは短距離斥力で相互作用する一成分系液体に対してPY近似がよい結果を与えるので、二成分系においても同様のことが期待できるからである。この方法を、斥力 (repulsive) 部分のrepをとってMHNC-REPと呼ぶ。なお、この近似は、一成分系液体に対して、コンピュータ・シミュレーションの結果と良く一致する結果を与え、従来のMHNC近似と同様に一成分系液体に対して有効な方法であることを示した。

以下、二成分液体混合物に対して、MHNC近似を適用した結果を述べる。

- (1) 対相互作用ポテンシャルの非加算性の程度により、近似の信頼性がどの様に影響されるかを系統的に調べるために、Lennard-Jones型ポテンシャルで相互作用する系を対象とした。
- (1) MHNC-AHSは、対相互作用の非加算性がかなりそこなわれた系に対しても、シミュレーションの与える構造の結果と良く一致する結果を与えた。
- (2) MHNC-REPは、異種粒子間の対相互作用ポテンシャルの斥力部分の立ち上がり位置が、同種粒子間の対ポテンシャルの立ち上がり位置の平均の位置より内側にくる系 (これを負に非加算の系と呼ぶ) に対しては、前者の方法より僅かに良い結果を与えたが、正に非加算の系に対しては前者に優る結果は与えなかった。これは、対相互作用の斥力部分が正に非加算のときにPY近似がそれほど良くないためである。

結論すると、対相互作用の非加算性がかなり大きい単純二成分液体混合物に対しても、これら二つのMHNC近似は構造の計算に十分有効である。

(II) (I)の系統的な研究により、さらに対相互作用の非加算性と構造の関係が議論できた。

(1) 対相互作用の斥力部分のみで相互作用する系では、斥力部分が加算のときには理想的に混ざる傾向を示し、負に非加算のときは相分離傾向を示し、正に非加算のときは異種粒子が集まる傾向を示すことを確認した。

(2) 対相互作用ポテンシャルの深さは、斥力部分のみで相互作用する系の動径分布関数の第一ピークの高さを多少変えたが、その定性的振る舞いは変えなかったのに対して、構造因子の長波長側には大きく影響した。これは、一成分系のLennard-Jones液体の場合と同様である。斥力部分が加算的で、異種粒子の対相互作用ポテンシャルの深さが同種粒子間の対ポテンシャルの深さの平均と同じときには理想的に混ざる傾向を示し、深いときには異種粒子が集まる傾向を示し、浅いときには相分離傾向を示す。

以上のようにLennard-Jones型ポテンシャルで相互作用する二成分液体の構造について新しい興味ある知見が得られた。

(III) MHNC近似を液体合金に適用し、その有効性を調べるために、加算的相互作用の典型例として液体Na-K合金、単純液体合金としてはかなり大きい非加算性相互作用の液体Na-Cs合金、相分離系の典型例として液体Li-Na合金のそれぞれについて構造の計算と結果の検討を行った。なお、これらの系に対しては、従来のHNC、PY近似は著しく悪い結果を与えることを示した。

(1) 液体 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ 合金では、合金化による構造変化の実験結果をほぼ再現することに成功するとともに、未知の部分構造因子を予言した。

(2) 液体Na-Cs合金の構造については、Naの濃度が50%と80%の場合について計算したが、実験で得られている非常に強い濃度の揺らぎなどの振る舞いを再現することはできなかった。この結果は、計算に用いた伝導電子-イオン間の擬ポテンシャルが液体Na-Cs合金では十分ではないことによると考えられる。

(3) 液体Li-Na合金では、Liに対して非局所の擬ポテンシャルを用いて計算した合金の相互作用を用いて、相分離曲線の近くの構造の濃度依存性を調べた。濃度-濃度構造因子の計算結果は、実験と定性的に一致する結果を与えた。また、これまで原因が解明されていなかった濃度-濃度構造因子の微細構造について詳細に解析を行い、原因はイオンの大きさの違いと系が相分離傾向にあるためであることを示した。この微細構造は、従来の理論では再現することができず、むしろ実験結果がまちがっているものと考えられていた。また、実験的に測定が難しくその振る舞いが明らかになっていない濃度での構造を調べ、非対称な相分離曲線を反映した結果を得るなどの予言を行った。

これまで、単純液体合金を含む単純液体混合物の構造を精度良く計算する手法は、有効なものが存在するかどうか明らかになっていなかった。しかし、本研究において一成分液体においてその有効性が確立されているMHNC近似を二成分系に拡張する方法が単純液体合金を含む単純液体混合物の構造の研究に有効であることを示した。これは液体合金を含む液体混合物の構造を第一原理的に精度良く計算する第一歩として重要な位置を占める。また、実験的に測定の難しい部分構造因子を精度良く計算することができ、実験に対する予言を与え得ることを示した。