

液体金属の時空構造の解明と S. O. R.

東北大学工学部 田 中 実

(7月29日受理)

§ 1. まえがき

まず、金属が低温で結晶状態にあるときを考えよう。結晶状態では金属イオンの規則正しい空間的配列が重要な特徴で、いろいろの金属の持つ物理的・化学的性質がそれぞれ固有の結晶内のイオンの配列の特徴を反映していることは、よく知られた事実であろう。

今、簡単のため、 0°K の完全結晶を考えれば、あるイオン（原点にとる）からみて、空間的に \mathbf{r} だけ離れたところに他の任意の原子を見出すのは、 \mathbf{r} が特定の位置 (\mathbf{R}_i ; $i = 1, 2, \dots$) に対応する時のみであり、勿論時間にはよらない。点 \mathbf{R}_i の集合が結晶格子である。つまり、任意の2個のイオンの位置相関は非常に強く幾何学的意味がつけられる。

さて、このイオン配置の下における価電子の状態にも、結晶の空間的規則性が反映して、いわゆる Bloch 状態として明確な固有状態をとる。

有限温度の場合では、各イオンは 0°K の位置のまわりに熱運動をしているから、2個のイオンの位置相関は絶対零度の格子間隔 ($\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$) のごく近くに零でない値で分布するであろう。しかも、各瞬間毎異った位置を占めるから、この相関は一般には2個のイオンの距離と時間の関数であろう。ただ、温度が絶対零度に近ければ、絶対零度の相関（結晶格子）との差を、格子の規準振動の重ねあわせ、つまり phonon の分布として表現できよう。この状態での電子状態を考察することは、たとえば Bloch 状態にある電子が phonon による散乱を受けて、各固有状態間を零でない遷移確率で移り変ると考えておけばよからう。

このように、結晶状態の金属の性質、電子状態を考えるときには、イオン系の位置相関が幾何学的配列と、簡単な力学系とで把握されることが、実験的事実の解明、あるいは理論の推理を極めて明快ならしめているといつてよからう。

ところで、金属が融けて液体状態にあるときには、ある原子から見て他の原

田中 実

子がどこに見出されるか、或いは場所 \mathbf{r} を指定したときに、何時そこに見出されるかは、もはや簡単な幾何学的推論ではかたずかない。

我々が経験的に知っていることがらが、即ち、液体の巨視的特徴が原子またはイオンの規則的な配列といった仮定を許さないからである。従って、液体金属の構造を考え、それを足場にして電子状態や、液体金属の物理的・化学的性質を微視的に理解しようとする時には、イオン系の位置相関をいつもあらわに含んだ議論を展開し、液体としての特徴をそこに考慮しなければならない。

以上のような考察から、たとえば液体金属の電子状態や電子的輸送現象を微視的に理解しようとするれば、先ず液体金属のイオン系の微視的構造を理解しておく必要があることが納得してもらえらると思う。

ただここで、次のことに注意しよう。液体金属は、質量の重いイオンと、極めて軽い価電子系とからなる2成分系と考えられるが、価電子系は融点から沸点までの全域に渉り、試料全体に一樣な密度で分布する、縮退フェルミ粒子系と考えてよい。^{*} 我々が液相の性質と見做す特徴は、質量の重いイオン系が担うと考えてよく、ほとんど古典的球形粒子から成る液体、Simple liquid と見てよからう。従って、昔からある液体論、凝縮系の統計力学の対象と見做せる。そしてより精密な理論の段階で、始めて、おそらく価電子系の存在をあらわに採り入れる必要がおころう。

この立場から見れば、種類の豊富さ、液相範囲の広さ（融点から沸点まで）からいえば、液体金属の方がより代表的な simple liquids であるといえよう。従って、これから略述する液体金属の微視的時空構造を解明することは、単に金属電子論の足場にとどまらず、液体論の本質を突く問題に他ならないことを強調しよう。

*) $T_F \simeq 10^4 \sim 10^5 \text{ }^\circ\text{K}$

§ 2. 古典液体の時空構造の定義

今、体積 Ω の十分大きい容積を占めた液体系が温度 $T^\circ\text{K}$ で熱平衡にあったとしよう。全粒子（イオン）数を N 個とする。 Ω の表面近傍の特殊事情は、 Ω が

十分大きい極限として無視する。また、他の考え方としては、非常に大きい試料の中心近くに仮想的に Ω の枠を設定し、その枠内で起ることがらが、他のどの場所で Ω を設定した時にも平等に起ると考えられるとしよう。

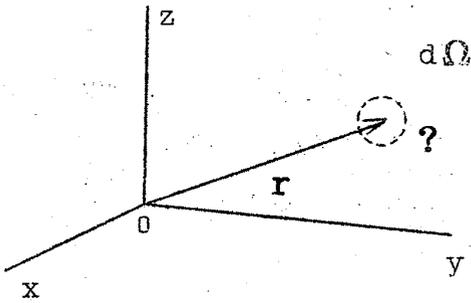


Fig. 1

今、 Ω の内部に、仮に原点をとり、そこから r だけ離れたところに、小さな体積 $d\Omega$ の枠を考え、各時刻毎に、この中に何個粒子が居るかを数えたとしよう。その数は r と t の関数であろうが、更に $d\Omega$ にも比例しよう。^{*}

$$n_1 = \rho^{(1)}(r, t) d\Omega \quad (1)$$

しかし、我々が知っている液体というものは、均質等方的で流動性がある。従って、(1) の n_1 は場所 r が変わっても、 t をとめておけら、つまり一定時刻で見れば、ほとんどいたるところ同一であろうし、 r を固定しておけば、ほとんど常に (t によらずに) 同一であろう。従って、 $\rho^{(1)}(r, t)$ は常数であるに違いない。(1) を全 Ω に渉って積分すれば、

$$\int d\Omega n_1 = N = \int \rho^{(1)} d\Omega = \rho^{(1)} \Omega \quad (2)$$

$$\therefore \rho^{(1)}(r, t) = \text{const} \equiv \rho = N/\Omega$$

従って、これではまだ“構造”を知る手がかりにはならない。

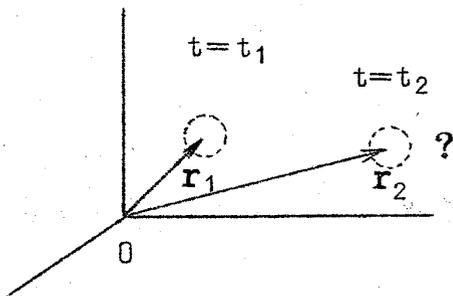


Fig. 2

そこで今、 $t = t_1$ に r_1 近傍 $d\Omega$ 内に確実に粒子が居たとき、 $t = t_2 (> t_1)$ に r_2 近傍 $d\Omega$ 内に何個粒子が居るかという条件付確率をしらべてみよう。^{*} それを n_2 とかけば $d\Omega^2$ に比例するであろうから、

$$n_2 = \rho^{(2)}(r_2, t_2; r_1, t_1) d\Omega d\Omega \quad (3)$$

*) n_1, n_2 , はこのような測定を、大きい試料の中に同等の Ω を多数個とり、全ての Ω の内部で一斉に調べたとしたときの平均 (ensemble average) を採ったものと考えてほしい。

田中 実

ところでもし、各粒子が全く無相関なら、即ち、各粒子が何時、どこを占めるかが全く独立なら、(2)の n_2 は(1)の“観測”を2回重ねたにすぎない。従って

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) \equiv \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2, t_2) \cdot \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1, t_1) = \rho^2 \quad (4)$$

たとえば非常に dilute な気体の場合は、大体(4)が成立するが、通常の液体の場合の密度では、互いに相互作用を及ぼしており、(4)は成立しないと考えられよう。従って、この相互作用、相関効果を表わす量として、次の G -関数を導入しよう。

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) \equiv \rho^2 G(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) \quad (5)$$

特に熱平衡にある液体では isotropic, homogeneous, stationary であることから、

$$\text{liquid: } G(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = G(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|, t_2 - t_1) \quad (6)$$

つまり、液体系では Fig. 2 の原点 O はどこにとっても同等の筈だし、また (x, y, z) 軸の向きはどろとでも平等であるから、 $\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1$ については差のベクトル、 $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ 、の動径だけによるからである。更に熱平衡系の特徴として、引続いた2回の測定は、各時刻の差だけで書けるからである。簡単に(6)を $G(r, t)$ と書こう。即ち、 \mathbf{r}_1, t_1 を時空間の原点にとった。

Fig. 2 の考え方を一般化して、 $\rho^{(3)}(\mathbf{r}_3, t_3; \mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1)$ 等高次の量を考え、(5)同様 $G^{(3)}$ 等を定義できる。

実はこの考え方は Van Hove が導入したもので、van Hove は(5)又は(6)の G を space-time correlation function と呼んだ。そして $G(r, t)$ は液体では、一般に r, t の複雑な関数であることを示した。

さて、§1で申したことをふりかえってもらえば、この $G, G^{(3)}$ etc. の考え方は、固体結晶でいえば、結晶格子と phonon, しかも anharmonicity も何もかも含んだ位置相関であることになっていること理解してもらえよう。ただし、 0°K 近傍では、より簡単な着想で $G(r, t)$ の近似的且つ具体的な形を求めていたというだけのことである。

従ってここでは、固相、液相を包含して、 $G, G^{(3)}$ etc. が粒子（イオン）系の微視的構造であると考えたい。しかも液相では、直観的にも、これが本質的に時空構造であることがわらう。

ただ、統計力学的立場からは $G^{(3)}$ 以上の高次相関は充分にはつきつめて考えておられず、他方、実験的測定手段も今のところほとんど知られていない。また、 $G(r, t)$ だけでも、まだまだ不明の点が多く、その解明こそ焦眉の急である。そしてまた、より詳細な測定のために S.O.R の技術が果す役割が以下で述べるように極めて重要である。従ってこのセミナーでは、2体時空相関 $G(r, t)$ に限って S.O.R. との関連について述べる。

詳細に入るまえに、2, 3, 量の定義を並べよう。まず、(3) の“測定”を、同時刻に限り、粒子の瞬間配置の平均を調べたとしよう。

$$\rho^{(2)}(r_2, t_1; r_1; t_1) \equiv \rho^2 G(|r_2 - r_1|, 0) \quad (7)$$

このとき、習慣的に $g(r)$ を用いている。

$$G(r, 0) \equiv g(r) \quad (8)$$

勿論無相関なら $g(r) \equiv 1$ である。統計力学では $g(r)$ を対相関関数と呼び、回折の理論では動径分布関数と呼ぶ。

さて、時空構造 $G(r, t), g(r)$, を明らかにするのに、その Fourier スペクトルを調べてもよい。

$$S(Q, \omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int d\mathbf{r} e^{i(Q\mathbf{r} - \omega t)} G(r, t) \quad (9)$$

$$S(Q) \equiv \int d\mathbf{r} e^{iQ\mathbf{r}} g(r) \quad (10)$$

ただし、(8) の定義からわかるように

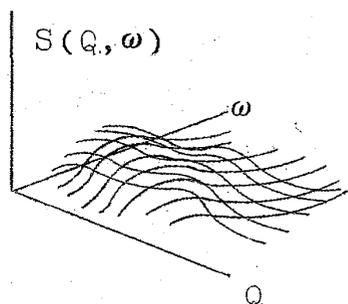


Fig. 3

$$S(Q) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(Q, \omega)$$

ω, Q 平面上で、 $S(Q, \omega)$ の曲面をプロットした時、その微細構造が、我々が欲しい液体の時空構造の手がかりである。

§ 3. 実験から得られる手がかり

(A) まず, $S(Q, \omega)$, $S(Q)$, が非常に精密に解析されたら, 液体, 液体金属の物性についてどんな量が求められるか, 2, 3 の例を拾おう。

(1) Fig. 3 の $S(Q, \omega)$ の peak の軌跡 \rightarrow イオンの密度振動の特性振動数の分散 (音波, 音速, "phonon" 分散 $\omega = f(Q)$)

(2) 圧縮率 (等温圧縮率) : $\chi_T = \lim_{Q \rightarrow 0} S(Q)$

(3) 体積弾性率の中で ; C_{11}

$$C_{11} = \lim_{Q \rightarrow 0} \left[\frac{1}{Q^4} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^4 S(Q, \omega) d\omega \right]$$

(4) 熱伝導率 ; λ

$$\lambda \cdot \left(\frac{k_B T}{\pi} \right) \frac{(C_P - C_V)}{C_P^2} \chi_T = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[\omega^2 \cdot \lim_{Q \rightarrow 0} \left\{ \frac{S_S(Q, \omega)}{Q^4} \right\}_{inc.} \right]$$

その他, 粘性 (η), 拡散定数 (D) 等も評価できる。詳細は文献 6) にゆずるとして, 液体金属の場合は更にこれ等の式が, 電子論から計算されるものと一致するかどうかという点でも新しい問題を提供しよう。

(B) さて, Fig. 2, の "観測" をより具体的にするには, 次のことに注意すればよい。つまり, 各粒子が常に何等かの radiation を放出していたとしよう。そのとき, r_1 に居る粒子が t_1 に放射した波と, r_2 から t_2 で放射する波との干渉効果を調べれば, その干渉強度の Q, ω 特性は本質的に $G(r, t)$ のスペクトル特性を含んでいる。(同じ粒子でも異なる粒子でもどちらでもよい)。

もしも, 幸運にも, 放射の様子が放射源の粒子 (イオン) の運動そのものにはあまり依存せず, 常に一定の振巾で単色の放射線を放射するのであれば, 干渉強度のスペクトル Q, ω 特性は, まさに $G(r, t)$ のそれに等しい。

さて, この放射は, 外部より入射した radiation による 2 次放射であってもよろしい。従って, 光 (laser 光), X線, 中性子線の散乱波の干渉強度を解析することが, Fig. 2 の思考実験に他ならぬことがわらう。

○ 中性子非弾性散乱

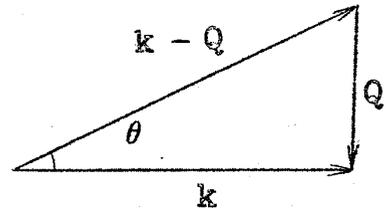
入射中性子 (E_0, \mathbf{k})

微分断面積

→ 散乱中性子 ($E_0 + \omega, \mathbf{k} - \mathbf{Q}$)

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto S(Q, \omega)$$

: 核の scattering length が必要



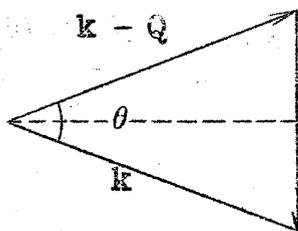
○ laser 光の differential

extinction coefficient 入射光 (Ω, \mathbf{k})

→ 散乱光 ($\Omega + \omega, \mathbf{k} - \mathbf{Q}$)

$dh(\theta, \omega) \propto S(Q, \omega)$: ion 分極率が必要

○ X 線の散乱強度 (散乱角 θ , 入射 X 線の波長 λ , $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$)



$I(\theta) \lambda^2 \propto S(Q)$: ionic form factor が必要

(この場合 X-ray photon はほとんど弾性散乱とみなせる。換言すれば ω -積分 detector で検出するのが実情である。)

ただし、第 1, 第 2 の場合 $\omega \neq 0$ では、 $Q \approx 2|\mathbf{k}| \sin \frac{\theta}{2}$ であり、次の式で求めればよい。

☆ 中性子の場合: scanning locus

$$Q = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left[2E_0 + \hbar\omega - 2 \cos \theta \sqrt{E_0(E_0 + \hbar\omega)} \right]^{1/2} \quad (11)$$

☆ 光の場合: scanning locus

$$Q = \frac{1}{c} \left[(\Omega + \omega)^2 + \Omega^2 - 2 \cos \theta \Omega(\Omega + \omega) \right]^{1/2} \quad (12)$$

(いずれも、 θ は $5^\circ \sim 10^\circ$ 間隔で与えるのが通常の実験事情である。)

(11), (12) が意味することは、Fig. 3 の $S(Q, \omega)$ の曲面の特徴を調べるのに、まず $(Q - \omega)$ 平面を (11), または (12) の線群でカバーして、その線で切った $S(Q, \omega)$ の切口をみることになることである。

そこで、 $S(Q, \omega)$ を考える $Q - \omega$ 平面のどの領域がカバーされるかを略図で示そう。ただし中性子はいわゆる thermal neutron ($E_0 \cong 0.025 \sim 0.1 \text{ eV}$, 波長 $4 \sim 6 \text{ \AA}$), 光は $6000 \text{ \AA} \sim 7000 \text{ \AA}$ 位を想定しよう。

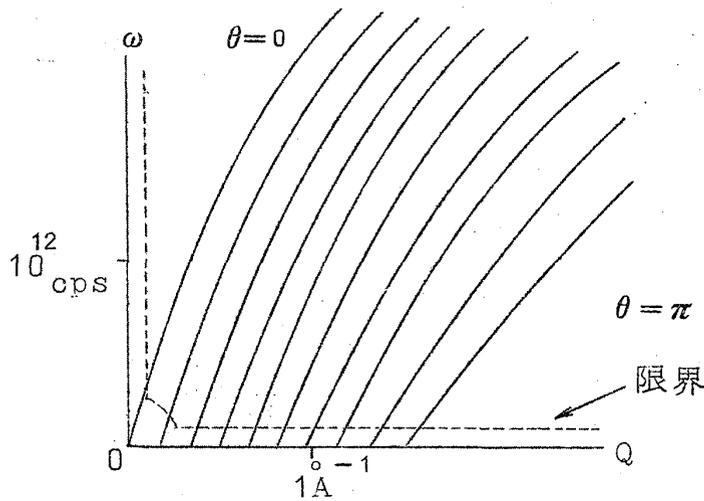


Fig. 4. 中性子非弾性散乱の scanning locus.*

○ ただし実際は、(i) 入射中性子の E_0 にバラツキがあること、(ii) ω 分解能の限度、(iii) 試料の大きさによるか、支持台による θ の上、下限の制限等で、 ω, Q , の小さいところは測定が得られない。

$\theta = 0$ では $\omega \ll E_0$ にて

$\omega \sim v_{\text{neutron}} \times Q$ に注意

$v_{\text{neutron}} \sim 10^2 \sim 10^3 \text{ m/sec.}$

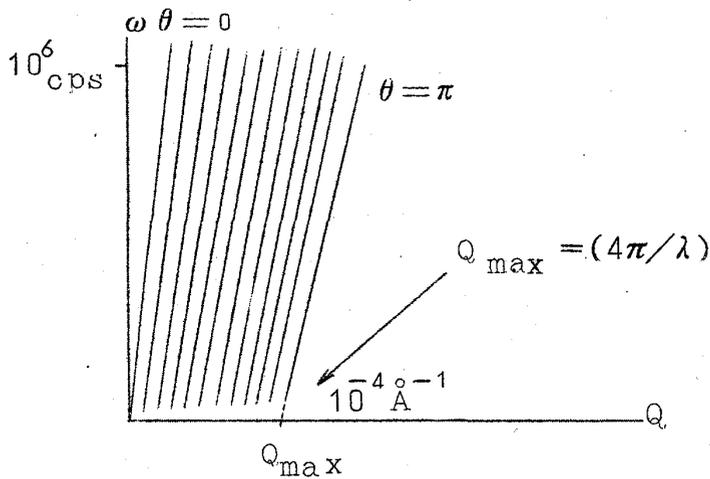


Fig. 5. 光散乱の scanning locus**

○ $\theta = 0$ から $\theta = \pi$ の範囲では

$$0 \leq Q \leq \frac{4\pi}{\lambda} \sim 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$$

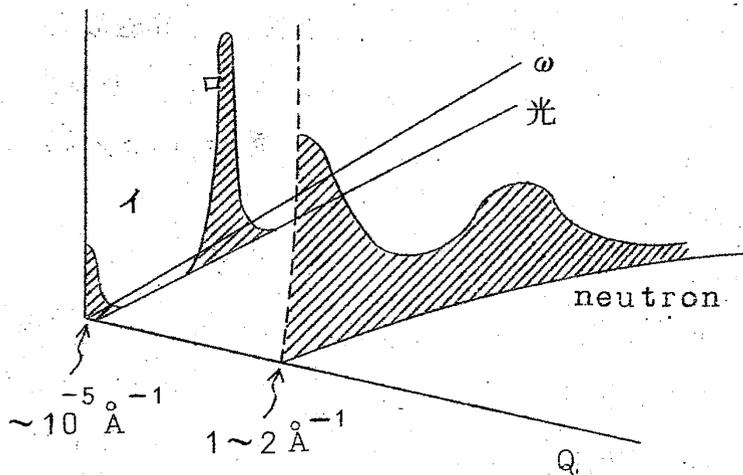
であり、他方勾配が c (光速) であることに注意しよう。

第6図で、 $S(Q, \omega)$ の断面がどのように見えるかを略解しよう。

*) E_0 を1つ与え、たとえば 10° 毎にカウンターをおいた時の概念図。

E_0 を大きくすると、 $\theta = 0, \theta = \pi$ は左右にひろげられるが、間隔は粗になる。

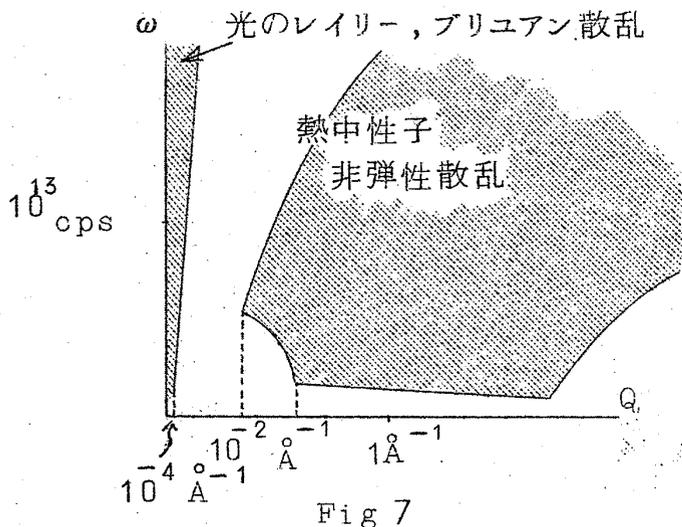
***) 光の場合は Fig. 4 のほとんどたて軸にくついった region にすぎない。



・ 光の場合，Iは Landau-Placzek によればエントロピーのゆらぎによる散乱強度で，口は anti-stokes line である。

Fig. 6 S(Q, ω) のプロフィール

(C) 当初のねらいは，S(Q, ω) のプロフィールを Q-ω 平面の広い領域で得ることであった。ただし，微視的構造はイオンの運動を反映するから， $\omega \cong 10^{12} \sim 10^{13}$ cps， $Q \cong 1 \text{ \AA}^{-1} \sim 10 \text{ \AA}^{-1}$ 位に興味深いことが多いと考えられる。第7図から見られるよう，中性子非弾性散乱が最も効果的である。



ところで，光の散乱を液体論から解釈することは，いわゆる流体力学的，熱力学的記述でほぼ十分であることが知られている。他方熱中性子の領域は，よりアトミックな多体問題であって，理論的解明は充分にはされていず，将来の問題である。

ただ，すぐ了解してもらえようが，流体力学的記述と，試みられているアトミックな議論を比較し，あるいはその関連を調べるためには上記で白く脱けた ($\omega - Q$) 領域の S(Q, ω) のプロフィールが必要である。他方 (A) で示した物性的量の解析，たとえば $\lim_{Q \rightarrow 0}$ ， $\lim_{\omega \rightarrow 0}$ ， $\int d\omega$ 等にも，この脱けた領域で S(Q, ω) がどう変動するかを知ることは必要であることもすぐわかる。

田中 実

原理的に、いくつかの方法が考えられようが、S.O.R.による電磁波を用いる散乱の実験は本質的に光の散乱と同様に考えられる。ただし、波長が可視光からX線領域まで可変であることは、Fig. 5の $Q_{\max} = (4\pi/\lambda)$ を丁度中性子でカバーされる左方の限界まで拡張されよう。

勿論、実際には skin-depth, monochromaticity, frequency analyzer etc. 実験技術の開発も必要であろうし、試料にも可能性の限度があろう。しかし、世界的に、中性子非弾性散乱の実験を液体、液体金属を対象にして行って来たグループが、また他方、レーザー光散乱でやはり液体の長波長での構造 ($S(Q, \omega)$, $Q \lesssim 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$) を解析していたグループが、双方から S.O.R. を用いて、測定範囲を拡張しようとしているのが現状である。

しかも他方、simulation 等で理論的にも $S(Q, \omega)$ の構造が推論されている現在、液体、液体金属の統計力学的研究の脚場としても、S.O.R. による研究が待望されていると云ってよからう。

§ 4. 電子的性質，電子状態との関連

☆ まず最初に、§ 3 (B) で述べた radiation, または2次波 (scattered wave) は、価電子 (たとえばほとんど平面波) のイオンによる散乱波であってよい。従ってたとえばイオン散乱を Born 近似で近似した場合の電気抵抗の式には $S(Q, \omega)$ が現われる。ただし電子のフェルミエネルギーは、 $\omega \lesssim 10^{13} \text{ cps}$ に比して 100~1000 倍も大きいことと、他方高温相 (イオン間の結合力と比べて運動エネルギー $\frac{3}{2} k_B T$ が大きい) にあるために、丁度 X 線散乱と同様に ω 積分された $S(Q)$ しか必要でない。

実は、換言すれば電子の波が進行してゆく間は、イオンは殆んど静止したままと考えて良いので、§ 2 の (7), (8) の瞬間配置の平均しか必要でない。従って昔からの Born-Oppenheimer の断熱近似が、液体金属でも有効であるからだ云ってよい。従って、価電子を probe にすることで、イオンの時空構造を見ることは、やや粗すぎよう。しかしまた相互作用の差異 (今は pseudo-potential) から、場合によっては $S(Q)$ のより詳しい details が検出されるかも知れない。

☆ ひるがえって、§ 1に述べた、電子状態を理解する基礎としてのイオン系の構造からいえば、まず $S(Q, \omega)$ 全体を詳細に知って、その上で、
 $\int d\omega S(Q, \omega) \equiv S(Q)$ を求めて、電子状態を解く必要がある訳で、前節の議論は少しも変更されない。

☆ 最後に、中性液体 (A, Kr, Xe etc.) と異なり、イオン間相互作用は縮退したフェルミ粒子系の価電子による遮蔽効果によって最終的に定まっている。従って液体金属の $S(Q, \omega)$ には、電子の存在が本質的であるような特徴がある筈で、事実 2, 3 の結論が得られており、中性液体との時空構造の差異を議論することも理論的に試みられ始めた。

以上、この節では3点が相互にからみあっており、液体金属の物理の最終的問題であることを強調したかった。この問題の解明には結局 $S(Q, \omega)$ を $\omega-Q$ 平面の全域に渉り詳細に知る必要があり、S.O.R. 技術の開発とその応用が待たれる。

[参考文献]

細い論文は避けて、手近でしかも comprehensive なものだけに限ります。

(I) § 1に述べた問題の把握

- 1) N.H. March, Liquid Metals (Pergamon, 1967)
- 2) 1969年度物性若手グループ夏の学校, 全体講義テキスト
「液体金属, 合金」 遠藤裕久, 田中 実: (東工大若手グループ)
- 3) 研究会報告2篇
 - 物性研究 13-5 (70年2月) p. 365_{ff}
 - " 13-6 (70年3月) p. F1_{ff}
- 4) P.A. Egelstaff, Rept. Prog. Phys. XXIX (1966), part I
p. 333

(II) § 2に述べたことからの基礎

- 5) Temperley et al ed. Physics of Simple Liquids (North

田中 実

- Holland, 1968) chaps. 10, 13, 14.

- 6) P.A.Egelstaff, Introduction to Liquid State
(Academic Press, 1968), Chap 10, 12, 13.

(Ⅲ) § 3に述べられたことからの詳細

- 7) P.A.Egelstaff ed., Thermal Neutron Scattering
(Academic Press, 1965) 特に液体の章
(中性子)
- 8) 光については、文献 5) の chap 11,

(Ⅳ) § 4で述べたことからは

- 9) N.E.Cusack, Rept. Progr. Phys. 26 (1963), 361
- 10) R.E.Borland. 文献 5) の chap 16.
- 11) N.H.March. 文献 5) の chap 15.
- 12) N.F.Mott. Advances in Physics 16 (1967), 49

ただし、まず文献 4) を通読されるか、文献 5) の図書一冊の各章を必要に応じて拾われればよいかと思えます。