

## IV . 液体金属の電子状態：レポート

京都大学・理学部 松原武生

### § 1. 序

この10年の間に物理学者がどうしてこんなに液体金属に興味を引くようになったのか。この原動力になったMottやZimanの書いたレビューを見る限り、その動機は案外単純なことのように見える<sup>1)</sup>。それは原子炉でLiq, LiやLiq, Naがよい冷媒として用いられるからというような功利的な動機でなくて、もっと素朴なアカデミック興味からきている。

金属がとけて液体になったとき、液体になったという構造上の大きな変化を除いて、金属の物性に特にきわだった変化は起らない。その意味で液体金属の物性は固体電子論の延長上にあるように見えるのに、固体電子論ではBlochの定理というのが厳と存在していて、エネルギー帯が本質的な役割を果たしている。つまり規則正しいイオン格子の配置が重要のように見えるが果たして本当か。固体金属と定性的に余りちがわない液体金属の性質を理解する理論的根拠は何処に求めたらよいのか。こういう疑問に答える有力な足場を与えたのは、“Pseudo-Potential”という考えに導かれた“殆んど自由な電子の模型”の収めた大きな成功である。<sup>2)</sup>

### § 2. Simple Theory (N. F. E. 模型)

Pseudo-Potentialの方法は価電子に対するイオン殻の役割をBlack-Box的に扱って有効ポテンシャルを適当に見出し、それを三次元空間に配置して、価電子群がつくる自由電子ガスに対する弱い散乱体として取扱うものである。だから規則正しい格子を作るか、あるいは乱れた構造をもつかは本質的でなく、固体金属と液体金属を同様に扱える点で極めて適している。その上Pseudo-Potentialの方法は物質の個性を取りこむことのできる理論である点もすぐれている。こうしてZimanによって最初にPseudo-Potentialの方法にもとづく液体金属の理論が定式化され、<sup>3)</sup>理論の単純さに抱らず、

多くの実験事実を定性的に、場合によっては定量的にもよく説明することができた。Ziman の理論は適当に補正し拡張すれば、単純な金属およびその合金について、すべての物性を理解できるとする立場がある。実験とのくいちがいは、選んだ Pseudo-Potential や structure factor の欠陥に起因しているので、理論のわく組を根本的にゆるがせるような実験事実は現われていないという考え方は現在も相当有力である。4)

しかし Ziman 理論はその単純さのために自らその適用限界をもつことも事実である。それをこの理論の物質に依存する input としての Pseudo-Potential  $[v_s(q)]$  と structure factor  $[a(q)]$  の二つに分けて考えてみよう。

### (1) Pseudo - Potential

Pseudo-Potential は次の手続でつくられる：

孤立原子またはイオンの電子構造からなまのポテンシャル  $v_b(r)$  をきめる → 電子の散乱に関して同等な有効ポテンシャル  $v_p(r)$  を作る →  $v_p(r)$  のフーリエ変換  $v_p(q)$  をきめる → 電子間のクーロン相互作用にもとづく遮蔽効果を電子ガスの誘電関数  $\epsilon(q)$  を用いて考慮して遮蔽された有効ポテンシャル  $v_s(q) \equiv v_p(q) / \epsilon(q)$  を求める。 → 必要があればフーリエ逆変換して座標表示のポテンシャル  $v_s(r)$  を出す。

ここで問題になるのは次の諸点であろう。

(i) 厳密には有効ポテンシャルは local-Potential ではありません。従ってエネルギーや角運動量等にも依存するが、理論を単純化するためにはその詳細を取入れることはできない。

このことに起因する誤差は？

(ii) 電子間の相互作用を  $\epsilon(q)$  だけで取入れることの適否。

(iii) Pseudo-Potential の考え方が成功しているのは s . p 電子に対してだけであり、d 電子に対しては特別の考察が必要である。

(iv) 重い元素に対しては相対論的補正が重要になってくる。

### (2) Structure factor

$a(q)$  は通常 X 線あるいは中性子線回折の実験から得られる二体分布関数につ

いての情報がそのまま用いられる。ここで問題になる諸点は

- (i) 二体分布関数だけで充分であるという立場で、 $q$  の関数としての  $a(q)$  の実験精度の問題、特に  $q$  の小さい所および温度変化が問題になるときの精度
- (ii) 厳密には Ziman 理論は 2 次の摂動で止めたもので、2 点における散乱の干渉効果までが取入れられている。実際は多重散乱の効果があり、それを考慮するためには 3 体、4 体……の分布関数の知識が必要になる。
- (iii) 単純な金属で多重散乱の効果は実際どれほどになるか。多重散乱は固体の場合バンド構造へ導くものであるから、局所的な結合状態の特性などは多重散乱ではじめて考察される。そのいみで単純ではない金属合金の場合、この補正は非常に重要になるかも知れない。

### § 3. Green Function Theory

物質理論としての Pseudo-Potential 法の特質を受け入れ、input を  $v_s(q)$  と  $a(q)$  に選んだとして、液体のように乱れた構造の中の電子状態に関する情報として正しい out-put は何だろうかという疑問を出すことができる。実験事実からわれわれが描く像は次のようなものである。金属と融解と共に固体のバンド構造を崩壊させて、殆んど自由に走りまわる電子群ができるが、乱れた構造のために、一定の運動量  $\mathbf{k}$  で走ることができず、従ってエネルギーを  $\mathbf{k}$  の関数と見なそうとすれば電子は各状態で有限の life time をもつようになる。このような描像をもっとも正確に表現するのがグリーン関数である。

1 電子に関する情報はすべて 1 電子グリーン関数に含まれ、それは次の形をもつ：

$$G(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{E - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, E)}$$

ここで  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  は自由電子のエネルギー、 $\Sigma(\mathbf{k}, E)$  は self-energy と呼ばれる量で一般に複素数であり

$$\Sigma(\mathbf{k}, E) = \Delta(\mathbf{k}, E) \pm i\Gamma(\mathbf{k}, E)$$

と表わすと、 $\Delta(\mathbf{k}, E)$  は乱れたポテンシャルが与える自由電子エネルギー

からのずれ,  $\Gamma(\mathbf{k}, E)$  は life time に逆比例するものである。

$G(\mathbf{k}, E)$  の虚数部分  $\text{Im}[G(\mathbf{k}, E)]$  はエネルギー  $E$  の電子が運動量  $\mathbf{k}$  で走る確率, あるいは  $\mathbf{k}$  で走る電子がエネルギー  $E$  をもつ確率のようなものである。従って一電子の状態密度とか運動量分布を与える関数はこの量から求められる。

Ziman 理論と Green 関数とを結びつけるものとして Ballentine の計算がある。<sup>5)</sup> それは  $\Sigma(\mathbf{k}, E)$  を  $v_s \mathbf{a}$  と  $a(\mathbf{k})$  から self-consistent にきめる方程式を与えたものである:

$$\Sigma(\mathbf{k}, E) = \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}' \frac{|v_s(\mathbf{k}-\mathbf{k}')|^2 a(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}{E - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}'^2}{2m} - \Sigma(\mathbf{k}', E)} \quad (1)$$

Ballentine はこの積分方程式を近似的に解いて状態密度, 運動量分布などを計算し実験と比較した。ここで問題になるのは次の諸点である。

- (i) 積分方程式(1)をみとめても, それを解くことが困難である。
- (ii) 方程式(1)自身は多くの仮定の下に導かれている。例えば多重散乱を考慮したときの  $\Sigma(\mathbf{k}, E)$  はどんな形になるか, 等
- (iii)  $v_s(\mathbf{k})$  については § 2 で述べたと同じ問題点があるが, § 2 (1)-(iii), (iv) の 2 点については, 固体の場合 KKR 法と呼ばれるグリーン関数法が原理的に  $d$  単位および相対論的補正を取入れられるよう定式化されている。<sup>6)</sup> 乱れた系のグリーン関数法はこの KKR 法に接続できるはずである。
- 上記(ii)については最近乱れた系の電子状態の理論で発展した C. P. A. (coherent potential approximation) が有望である。<sup>7)</sup> C. P. A. の液体金属への応用については既にいくつかの試みがある。

#### § 4. 局在化の問題

N. F. E. 模型とは逆の極端な場合として電子の局在化が液体金属でも問題になりうる。単純な金属でない場合の種々の異常性は多かれ少なかれ電子の局在化と関連していると思われる。

関連している 2, 3 の問題をあげると

(1) 液体半導体の問題<sup>8)</sup>

固体が液体になって、バンド構造が崩壊するならば、常識的にいって、すべての物質は金属になるはずであるが、実際は絶縁体もあるし、また特殊な元素は液体になっても半導体のままのものがある。このときエネルギー・ギャップはどうして保たれるのか、電子構造はどうなっているのか興味がある。電子の状態密度としてはギャップはないのであるが、電子は実質的に局在して伝導に参加しないと考えられる場合もありそうである。液体半導体は方向性の著しい結合をしている物質に多い事実は、単純な Ziman 理論で扱えないことを示している。

(2) 液体で Mott Transition はおこるか?<sup>9)</sup>

これは電子の局在状態と非局在状態の間の転移現象として興味ある問題である。例えば絶縁体液体(例えば Ar)と液体金属を混合できたとしたら、ある混合比で Mott Transition がおこる可能性がある。

(3) 不純物、合金による局在化<sup>10)</sup>

理論的にはポテンシャルの値の非常にちがう不純物の周りに電子が局在する可能性が指摘されている。液体金属においても、これは充分起りうることであるが、どんな現象として観測されるか興味がある。局在した磁気能率として振舞う場合、あるいは合金において組成率の値によって異常物性の形で姿を現わす場合等、ともかく局在化を伴う現象を扱うには、単純なランダム配置についての平均操作では駄目でもっと進んだ理論が要求される。

§ 5. Amorphous 状態と Liquid 状態はどうちがうか?

構造上の差は自明のようであるが、電子状態に関する限り、速い電子の運動に対して、イオンは各瞬間乱雑な配置に静止しているとして断熱的に取扱うことがゆるされる。この点では amorphous 状態と liquid 状態とで大差はない。しかし本当に両者で差があるかないか、観測する物性によりちがうかも知れない。例えば無定形強磁性体の存在が言われているが、同じように強磁性を示す液体金属があるだろうかという問題が考えられる。

## § 6. 最近の研究

以上が液体金属の電子状態についての問題点の一端を整理したものである。このような問題点に関して研究会で報告されたわが国における最近の研究および入手した外国の情報を位置づけると次のようになる。

- (1) 外国では液体遷移金属の研究が理論・実験とも非常にさかんであるとのことである。〔§ 2.(1) (iii)〕
- (2) また三体分布関数の効果が問題にされている。三体分布関数が直接観測可能であるかどうか。それが電子状態にどんな影響を与えるか問題である。〔§ 2.(2) (ii)〕
- (3) Watabe-Hasegawa は simple theory の枠内で電子状態を系統的に調べる試みをしている。〔§ 2.(1) (i), § 3 (i) (iii)〕
- (4) Takeno は C. P. A. を液体金属へ応用する一つの定式化を試みた。〔§ 3 (iii)〕
- (5) 相関効果に関連して, Yokota et al は液体金属中の音波の速度をプラズマ理論の拡張の形で理論的に計算している。〔§ 2.(1) (ii)〕
- (6) Cu-Sn 合金の異席性 (Sn 20% 附近) の原因をあきらかにする目的で陽電子消滅の実験が東北大金研グループ (Ito et al) によってなされている。( § 4.(3) )
- (7) Amorphous 状態と Liquid 状態のちがいを磁氣的性質の面から調べる目的で Mizoguchi et al は無定形 Co - P, Co - B 合金の強磁性について実験をおこなった。Amorphous 合金の磁性の研究は Miyazima et al によっても試みられ, 理論的には Adachi の考察がある〔§ 5〕

## 参 考 文 献

- 1) J. M. Ziman: Proc. Roy. Soc. London A 318 401-420  
(1970)
- 2) Pseudo-Potential 法の固体電子論への応用については Seitz-Turnbull 編 Solid-State Physics Vol 24 に特集されている。
- 3) J. M. Ziman Phil. Mag. 6 1013 (1961)

- 4) T. E. Faber. The Physics of Metals 1 Electrons Cambridge University Press (1969)
- 5) L. F. Ballentine. Can. J. Phys. 44 2533 (1966)
- 6) W. Kohn & N. Rostoker. Phys. Rev. 94 1111 (1954)
- 7) B. L. Gyorffy, Phys. Rev. B 1 3290 (1969)
- 8) J. E. Enderby & C. J. Simmons. Phil Mag. 20 125 (1969)
- 9) N. F. Mott, Adv. Phys. 16 49 (1967)
- 10) P. W. Anderson, Phys. Rev. 109 1492 (1958)

#### IV - 1. CPAの液体金属への応用

京大・基研 武野正三

固体の場合と同様液体金属の電子構造を問題とすると、対象に応じて二つの model 即ち nearly free-electron model と tight-binding-approximation model が考えられる。此の両モデルに対する一電子エネルギー状態の自己エネルギーを求める計算法を以下述べる。

系の Hamiltonian を次の形に取る。

$$H = \sum_{\lambda} h_1(\lambda) a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda} + \sum_{\lambda \lambda'} h_2(\lambda \lambda') a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda'} \quad (1)$$

但し

$$\lambda = \begin{cases} \mathbf{k} \\ n \end{cases} \quad h_1(\lambda) = \begin{cases} \epsilon(\mathbf{k}) \\ \epsilon(n) \end{cases}$$