

また動径分布関数により得られた結果は、一般の metal が融解した場合と同様の最隣原子間距離、配位数の変化を示めている。

最後に本研究のうち Ni の測定については新潟大・田巻氏、東北大金研・柳尾氏が従事された事を付記致します。

文 献

- 1) 早稲田, 鈴木, 竹内: 鉄と鋼 55 (1969) s444.
- 2) 竹内, 鈴木, 早稲田: 昭和 44 年度秋期金属学会講演概要 p171.
- 3) S.I.Filippov, N.B.Kazakov and L.A.Prounin: Izr. Vyshiku. chern. Met., 9 (1966) 8.

8. 液体金属・合金の圧縮率の理論

東北大理 渡 部 三 雄
長谷川 正 之

研究会では液体金属・合金の圧縮率の定式化についてはあまり触れなかったので、ここではそれについて詳しく述べて、最後に数値計算の結果を簡単に報告する。

よく知られているように N 個の古典粒子系に対するハミルトニアンを

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2M} + U\{N\} \quad (1)$$

とすると、この系の圧力は次のように与えられる。¹⁾

$$P = \frac{N}{V} k_B T - \frac{1}{Z_N} \int \cdots \int_V \exp \left[-\frac{U\{N\}}{k_B T} \right] \frac{\partial U}{\partial V} d\{N\},$$

$$Z_N \equiv \int \cdots \int_V \exp \left[-\frac{U\{N\}}{k_B T} \right] d\{N\}. \quad (2)$$

ここで $\{N\}$ は N 個の粒子の座標 $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ の全体を表わし, ポテンシャル・エネルギー U は粒子の座標だけに依存するとした。 M は粒子の質量, V は系の体積, k_B はボルツマン定数, T は温度である。 U が 2 体のポテンシャル・エネルギーの和で与えられるならば, 即ち

$$U\{N\} = \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} u(r_{ij}), \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|, \quad (3)$$

と書けるならば (2) 式は次のように簡単な形に帰着する¹⁾;

$$P = \rho k_B T \left[1 - \frac{\rho}{6k_B T} \int_V \mathbf{r} \frac{du(r)}{dr} g(r) d\mathbf{r} \right], \quad (4)$$

ρ は粒子密度 ($\rho = N/V$), $g(r)$ は動径分布関数である。

液体金属の場合には伝導電子が存在するために U を (3) 式のように表わすことはできない。したがって (4) 式のような “pressure equation” はそのまま使えない。そこで液体金属の場合には Born-Oppenheimer 近似の精神に従って U は次のように書けるとする,

$$U\{N\} = N u_0(\rho) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij}, \rho). \quad (5)$$

第 1 項はイオン数密度 (or 伝導電子数密度) だけに依存する項である。第 2 項はイオンの配列に依存する項であるが, 2 体のポテンシャル・エネルギーの和で書けるとした (これは電子とイオンの相互作用を摂動と考えた場合その 2 次までとる近似では正しい)。ただし今度は電子の screening の効果のために 2 体のポテンシャルはイオン間距離だけでなく, イオン密度にも依存する。(4) 式を導いた時と全く同じ手続きをくり返すと, pressure equation は次のようになる。

$$P = \rho k_B T + \rho^2 \frac{du_0}{d\rho} - \frac{\rho^2}{2} \int_V d\mathbf{r} \left\{ \rho \frac{\partial u(r, \rho)}{\partial \rho} + \frac{\mathbf{r}}{3} \frac{\partial u(r, \rho)}{\partial r} \right\} g(r) \quad (6)$$

(4) と異なるのは右辺第 2 項, および積分の中の第 1 項が新たに現われることである。

(5) 式の第2項を Fourier 分解するとその $\mathbf{k} = 0$ 成分はイオンの座標に依存しないから第1項にくり込むことができる。その意味で U を (5) 式のよ
うに分けることは任意性がある。ここでは (5) 式の代りに次のように書こう；

$$U\{N\} = N u'_0(\rho) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} u(\mathbf{k}, \rho) \sum_{i \neq j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (5')$$

$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i / \sqrt[3]{V}$, $\mathbf{k} = \mathbf{k}' / \sqrt[3]{V}$ と scaling を行なえば明らかなように
(5') を (2) に代入する。すると

$$P = \rho k_B T - N \frac{du'_0}{dV} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{du(\mathbf{k}, \rho)}{dV} \left\langle \sum_{i \neq j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle, \quad (7)$$

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z_N} \int \dots \int_V \exp \left[-\frac{U\{N\}}{k_B T} \right] (\dots) d\{N\}.$$

構造因子 $S(\mathbf{k})$ を

$$S(\mathbf{k}) = N^{-1} \left\langle \sum_{i, j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle = N \delta_{\mathbf{k}, 0} \quad (8)$$

と定義すると

$$\left\langle \sum_{i \neq j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle = N [S(\mathbf{k}) - 1] + N^2 \delta_{\mathbf{k}, 0}, \quad (9)$$

従って (7) 式は次のように簡単な形になる。

$$P = \rho k_B T - N \frac{du'_0}{dV} - \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{du(\mathbf{k}, \rho)}{dV} [S(\mathbf{k}) - 1] \quad (10)$$

次に $u'_0(\rho)$, $u(\mathbf{k}, \rho)$ を考えよう。 $U\{N\}$ の中にはまずイオン-イオン
Coulomb 相互作用が考えられる。それは atomic unit ($\hbar = 2m = e^2/2$
 $= 1$) で次のように書ける。(以下この unit を使う)

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{8\pi Z^2}{k^2} \sum_{i \neq j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (11)$$

Z はイオンの valency である。電子-イオン相互作用は弱い local pseudo

potential で表われると考えると，その2次までとる。その1次は

$$\begin{aligned}
 & NZ \cdot \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{V} \int \sum_i v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\
 &= \frac{N^2 Z^2}{V} \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{Z} v(k) \\
 &= \frac{N^2 Z^2}{V} \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{Z} \left\{ -\frac{8\pi Z}{k^2} + \beta(k) \right\}. \quad (12)
 \end{aligned}$$

ここで $v(k)$ を Coulomb 相互作用の部分と，伝導電子とイオンの core の波動関数の直交化等による効果 $\beta(k)$ との和に便宜上書いた。次に2次の項は²⁾

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2V} \sum_{k \neq 0} \frac{k^2}{8\pi} \left\{ \frac{1}{\epsilon(k, 0)} - 1 \right\} |v(k)|^2 \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \\
 &= \frac{N}{2V} \sum_{k \neq 0} \frac{k^2}{8\pi} \left\{ \frac{1}{\epsilon(k, 0)} - 1 \right\} |v(k)|^2 \\
 &+ \frac{1}{2V} \sum_{k \neq 0} \frac{k^2}{8\pi} \left\{ \frac{1}{\epsilon(k, 0)} - 1 \right\} |v(k)|^2 \sum_{i \neq j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (13)
 \end{aligned}$$

$\epsilon(k, 0)$ は電子ガスの screening function である。(11) 式の $k=0$ 成分と (12) 式の第1項は電子ガスの uniform 部分の Coulomb self-energy と共にちょうど打ち消し合う。(11), (12) 及び (13) と (5') をくらべると

$$\begin{aligned}
 u_0'(\rho) &= u_e(\rho) + \frac{NZ^2}{V} \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{Z} \beta(k) \\
 &+ \frac{1}{2V} \sum_{k \neq 0} \frac{k^2}{8\pi} \left\{ \frac{1}{\epsilon(k, 0)} - 1 \right\} |v(k)|^2 \quad (14)
 \end{aligned}$$

$$u(k, \rho) = \frac{8\pi Z^2}{Vk^2} + \frac{k^2}{8\pi V} \left\{ \frac{1}{\epsilon(k, 0)} - 1 \right\} |v(k)|^2 \quad (15)$$

$u_e(\rho)$ は電子ガスの kinetic, exchange, および correlation energy である。これらの結果を合金の場合に拡張することは簡単にできるがここでは

省略する。(14), (15) を (10) に代入すれば P が求まる。等温圧縮率を χ_T とすると

$$\frac{1}{\chi_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (16)$$

我々は次の近似で Na-K 合金系に対して数値計算を行なった。

(i) $v(k)$ に対しては Ashcroft³⁾ の model potential を使う。即ち

$$v(k) = -\frac{8\pi Z}{K^2} \cos kr_c \quad (17)$$

r_c はフェルミ面のデータから決める。(Na に対しては $r_c = 1.66$ a.u., K に対して $r_c = 2.13$ a.u.)

(ii) $\lim_{k \rightarrow 0} \beta(k)/Z \equiv \alpha$ は体積に依存しない定数であるとして $P \approx 0$ の条件から決める。

(iii) $S(k)$ は剛体球モデルに対する近似的な Percus-Yevick 方程式から求められたものを使う。^{4),5)} これは純金属の場合, その中に含まれる parameter を適当にとれば中性子線 (または X 線) 回折の実験から決められたものとかかなりよく一致する。

(iv) $\epsilon(k, 0)$ に対しては RPA を使う。

以上の近似による数値計算の結果は表に示してある。純金属の場合は大体 5% の範囲内で実験値⁶⁾ と一致するが, 合金の場合は 10% 程度小さな値しか与えず, 全体的な振舞いはあまりよくない。詳しい結果はいすれどこかに発表されるはずである。

表: Na-K 合金系の
圧縮率

atomic % of K	$\chi_T (10^{-12} \text{ cm}^3/\text{dyne})$ ⁶⁾	
	計 算 値	実 験 値
0	18.2	19.2
13.84	20.8	22.4
30.48	24.0	26.2
38.18	25.6	27.7
59.61	30.3	32.0
100	40.3	39.6

参 考 文 献

- 1) P.A.Egelstaff; An Introduction to Liquid State
(Academic Press, 1967)
- 2) W.A.Harrison; Pseudopotentials in the Theory of Metals (W.A.Benjamin, Inc., 1966)
- 3) N.W.Ashcroft; Phys. Lett. 23 48 (1966) ; J.Phys. C
(Proc. Phys. Soc.) 1 232 (1968)
- 4) N.W.Ashcroft and J.Lekner; Phys. Rev. 145 83 (1966)
- 5) N.W.Ashcroft and David C.Langreth; Phys. Rev. 156
685 (1967); ibid 159 500 (1967)
- 6) G.Abowitz and R.B.Gordon; J.Chem. Phys. 37 125 (1962)

9. Ziman 理論による

水銀合金系の電気抵抗と熱電能

豊田理研 武 内 隆

名大・工 野 口 精一郎

H_g 合金系の伝導現象を扱う場合 Mott 理論¹⁾ と Ziman 理論²⁾ の2つの立場が考えられるが, ここでは後者の理論に基づいて13種の H_g 合金系 (H_g と Li, Na, K, Rb, Cs, Zn, Cd, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Biの2元系) の電気抵抗と熱電能を計算してみた。Ziman 理論に基づいて計算をおこなう場合現段階ではなお種々の仮定を必要とするが, そのうち特に問題となりそうなものをあげれば次のようになる。

合金に対する partial structure factor は組成に独立とみなし, 同種原子間のものには実験的に定められた純金属の structure factor を用いた。