

(3) d-バンドのある金属への pseudopotential 法の拡張

東北大・理 松 浦 満

単純な液体金属に対して pseudopotential を使った Nearly free electron 近似による電子状態の研究はかなりの成功をおさめてきた。しかしながら d レベルがフェルミ面の比較的近くにある金属（例えば、遷移金属，貴金属，アルカリ土類金属など）では，単純な pseudopotential 法を使う事は出来ない。

最近，Harrison は d レベルの存在による効果をあらわにとり入れるよう pseudopotential 法を拡張した。d レベルの存在による効果は，いわゆる s-d hybridization の効果としてあらわされる。Transition-metal pseudopotential 法と呼ばれるこの方法を使う事により，普通の simple-metal pseudopotential 法の場合と同様に，種々の電子的性質，全系のエネルギー，有効イオン間相互作用などを摂動計算により求める事が出来る。

Moriarty は Harrison の定式化に従い，Cu, Ag, Au の貴金属に対して，pseudopotential の平面波 $|K\rangle$ ， $|K+q\rangle$ による行列要素， $\langle K+q|W|K\rangle$ （いわゆる form factor）をパラメータなしに第1原理から計算した。固体と液体の両方の相での計算を行うと共に，液体金属の電気抵抗を計算している。結果は，定量的にはほぼ良い結果を得ている。しかしながら Moriarty 自身も論文でふれているように，内殻電子，d 電子と伝導電子の間の交換相互作用に kohn-Sham 近似を使っていたり，細部の点では，まだ問題もあるように思える。

このような d レベルをあらわに扱った方法は，従来，単純な pseudopotential で取扱っていた金属，例えば重いアルカリ金属や水銀などの電子的性質を論ずる際にも有用であろう。固体に対してであるが，重いアルカリ金属（K, Rb, Cs）について，d レベルを共鳴準位として取扱った計算が Bortolani と Calandra によりなされ，電気抵抗や熱起電力等の輸送係数に d レベルの効果が非常に重要である事が指摘されている。圧力をかけると，フェルミレベルより上にある d レベルがエネルギー的にさがってくるから，圧力下の電子的

松浦 満・米沢富美子

性質，及びそれを反映したイオンの性質を論ずる際には，d レベルがより一層重要であり，d レベルをあらわに取扱い方法が有効であると考えられる。

文 献

W.A.Harrison, Phys. Rev. 181, 1036 (1969)

J.A.Moriarty, Phys. Rev. B1, 1363 (1970)

V.Bortslani and C.Calandra Phys. Rev. B 1, 2405 (1970)

(4) 高次分布関数と Cumulant 平均の問題

東工大・理 米 沢 富 美 子

液体金属のイオン配置の高次分布関数に対する系統的な近似法を確立するための，ひとつのアプローチとして，多体分布関数を Cumulant 展開し，Cumulant な高次の相関関数のみたすべき必要条件を，確率論的考察及び物理的考察によって導く。これは，高次相関関数の近似形が，物理的に要請される当然の条件をみたしていないためにおこる不都合や間違った極限值をさけるためである。

空間の任意の点 R に液体原子（イオン）が存在する確率を確率変数（random variable） ξ_R を使って表現する。 ξ_R は，点 R 上に液体原子がある場合には 1，ない場合には 0 をとる。いま， s 個の点 $R_1, R_2, \dots, R_s$ に割り当てられた s 個の確率変数が $\xi_{R_1}, \xi_{R_2}, \dots, \xi_{R_s}$ をとる同時確率を $\rho_s(\xi_{R_1}, \xi_{R_2}, \dots, \xi_{R_s})$ で与える。 ρ_s は変数 $\xi_{R_1}, \xi_{R_2}, \dots, \xi_{R_s}$ に関して対称である。又空間的に均一の場合を考えると， ρ_s は s 個の位置 $R_1, R_2, \dots, R_s$ の絶対的な空間座標にはよらず，相対的な配置（自由度 $s-1$ ）のみに依存する。 ρ_s に対する境界条件は，

$$\rho_{s-1}(\xi_{R_1}, \dots, \xi_{R_{s-1}}) = \sum_{\xi_{R_s}} \rho_s(\xi_{R_1}, \xi_{R_2}, \dots, \xi_{R_s}) \quad (1)$$