

3. 液体金属の電子状態

京大理 遠藤裕久

液体金属における電子状態に関して最近の二三の問題点について報告する。

(i) Pseudo-Potential

1961年 Ziman により提出された naive な液体金属についての理論は多種の液体金属にわたってそれらの電氣的性質の解明に対する一つの大きな指針を与えた。nearly free electron 近似の立場から電子は弱い pseudo-potential $U(K)$ によって散乱されるとして、ボルン近似で遷移確率を求めた Ziman による電気伝導度に対するよく知られた式は次のように書きうる。

$$\sigma = n_e e^2 \tau / m \quad (1)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{m}{12\pi^3 n_e} \int_0^{2k_f} dK K^3 |U(K)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{S(K, \omega) \beta \omega}{[e^{\beta \omega} - 1]} \quad (2)$$

ここで $\beta = \frac{1}{kT}$, τ は緩和時間, $S(K, \omega)$ は相関関数である。高温では $\beta \omega / (e^{\beta \omega} - 1) \approx 1$ で式 (2) の $S(K, \omega)$ は X 線, 中性子線回折から得られる構造因子 $S(K)$ を用いてよい。

Heine-Abarankov によるポテンシャル, Animalu-Heine ポテンシャル, Harrison ポテンシャル等の pseudo-potential を用いて種々の液体金属の電気抵抗熱起電力等の数値計算が試みられ実験値とかなり良い一致がみられた。しかしながら既に Wiser によって指摘された如く pseudo-potential にはかなりの任意性がある。即ち $2k_F$ (k_F : フェルミ波数) 附近の pseudo-potential $U(K)$ の値の誤差は例えば抵抗の計算に対して 20% 以上もの違いを与えることがある。ポテンシャルのエネルギー依存性の考慮, 更には最近 non-locality をとり入れたより改良された pseudo-potential についての Shaw 等の考察がある。

第1図には shaw 等による液体 Li の状態密度の計算をしめした。図から明かな如く液体状態においてもフェルミエネルギー近傍の Li の状態密度曲線は

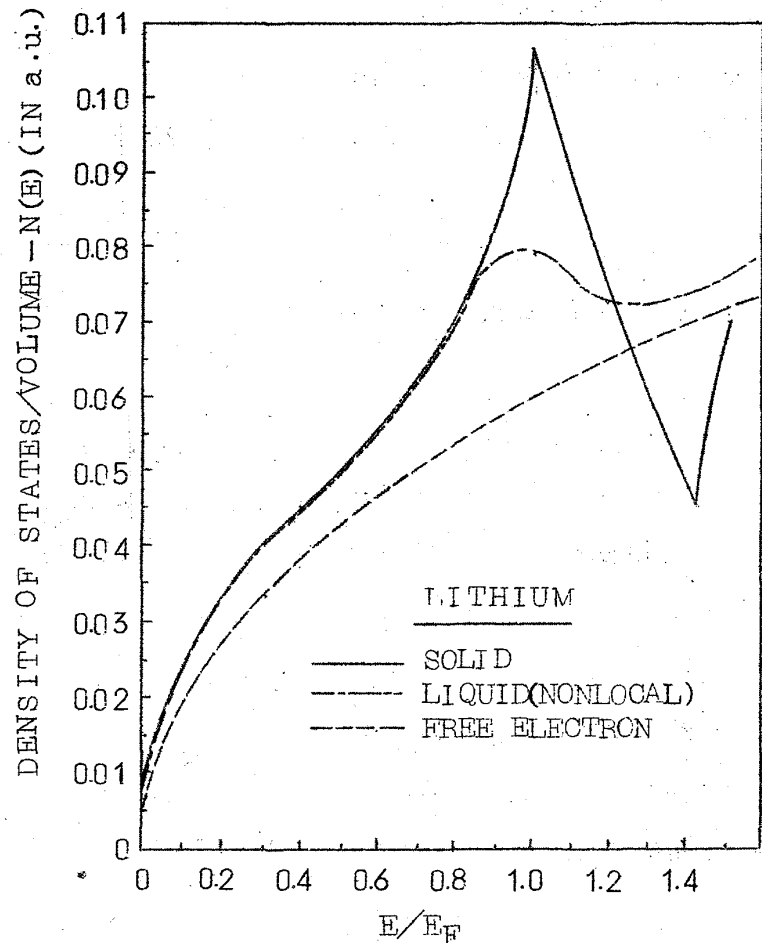
固体状態のそれに近く、著しく自由電子から期待されるものとは違う。また彼等によれば Ballentine による状態密度の計算では pseudo-potential が 0 を切る点 K_0 と相関関数 $S(K)$ の極大位置 $K_{\max}$ の関聯を強くとり入れすぎているとし、nonlocality の考慮を払えば、散乱角度の依存性から K_0 が一義的に決まらないため、平均化されてそれ程強い関聯があらわれないと主張している。

Cs 特に Hg 等のように s バンドと d バンドが非常に近いあるいはやや混じった状態にある金属では

pseudo-potential は簡単ではない。圧力下での液体 Cs の抵抗は圧力の増加とともに最初は普通の金属と同様減少するが、更に圧力を加えると固体状態に

比して、より低い圧力から急激に上昇をはじめ、s 電子が d-level に散乱されるように思われる。(第 2 図参照)。液体 Hg または稀薄 Hg 合金の圧力効果についても上記と同様な現象が大島、辻、福島等吾々のグループによって明らかにされつつある。これらの実験結果の詳細は間もなく論文として発表されるのでそれを参照されたい。

最近 Ziman 等は nonlocality および d 電子について考慮した Hg の pseudo-potential を報告している。彼等はこのポテンシャルを用いれば



The density of states for liquid and solid lithium as a function of energy. E_F is the free-electron Fermi energy. The effective mass used in the solid calculation was $m^*/m = 1.07$. The liquid curve corresponds to the full nonlocal calculation.

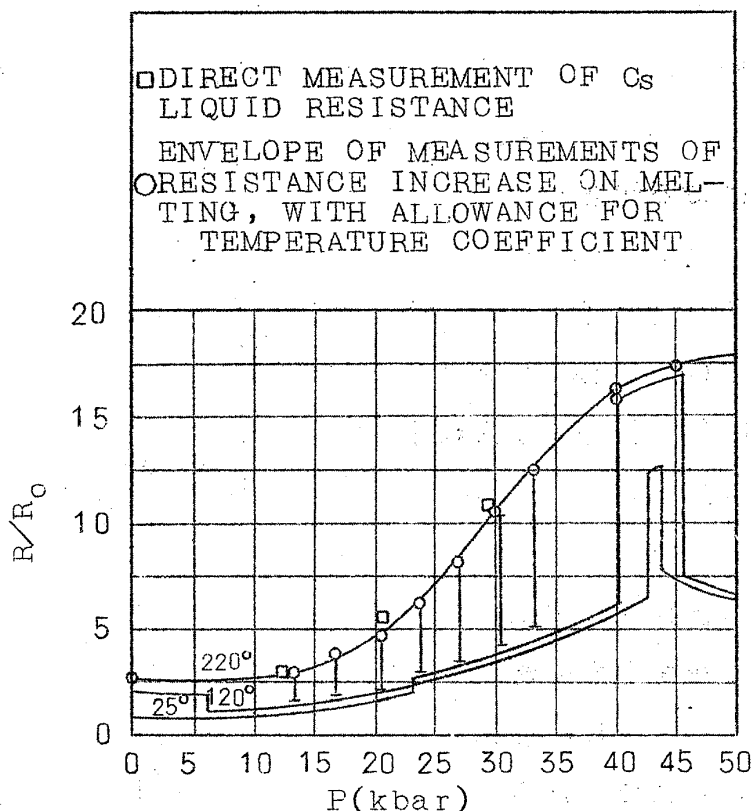
第 1 図

遠藤裕久

液体 Hg に少量の添加元素を加えた際、抗抵が減少するという異常を定性的ではあるが説明出来ると報告している。第3図に Hg の pseudo-potential を示した。

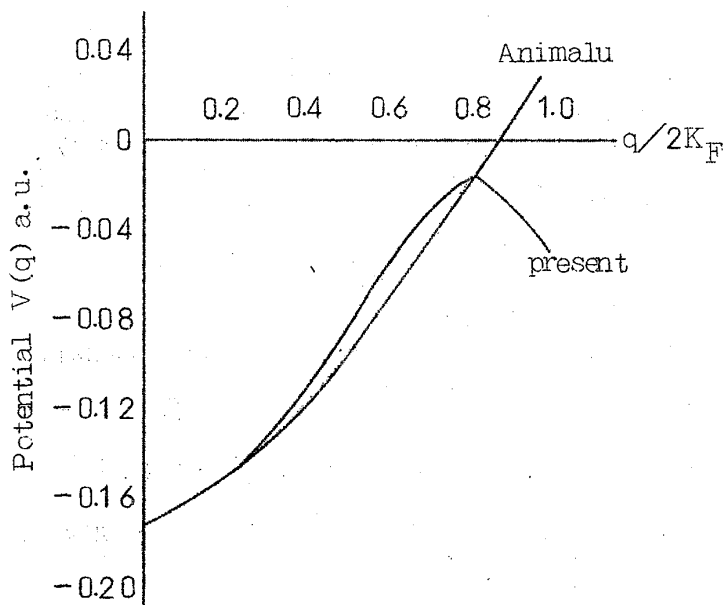
(ii) 相関関数と電子状態

液体金属の電気抗抵の測定値から導出した電子の平均自由距離はアルカリ金属を除くと数 Å 程度で特に Bi 等では平均原子間距離と殆ど同じ位である。液体金属試料からの X 線散乱強度曲線は固体に比べれば



Resistance of cesium relative to the value at atmospheric pressure and 25°C, as a function of pressure. The resistance increases of melting at various pressures are shown as vertical-line segments.

第 2 図



Comparison of the screened model potential for mercury at 25°C with that of Animalu.

第 3 図

著しく broad なものである。しかし第1の極大の散乱強度は何はともあれ原子間にかなりの coherency のあることを意味する。

上述の短い平均自由距離をもった電子は、果して X 線中性子線から得られる $S(K)$ を真に見ているのであろうかというのが田中実氏の興味ある問題提起である。

次に triplet 相関関数

$g_3(\vec{r}, \vec{s})$ に関する問題にふれておこう。 $g_3(\vec{r}, \vec{s})$ と二体の相関関数 $g(r)$ の間には Schofield によれば、次のような関係がある。

$$\rho \int [g_3(\vec{r}, \vec{s}) - g(\vec{r})] d\vec{s} + 2g(\vec{r}) - \rho kT \left(\frac{\partial g(r)}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (3)$$

P: 圧力 T: 温度 ρ : 密度

今関数 $H(\vec{r}, \vec{s})$ を次のように定義する。

$$g_3(\vec{r}, \vec{s}) = g(r)g(s)g(t) - H(\vec{r}, \vec{s}) \quad (4)$$

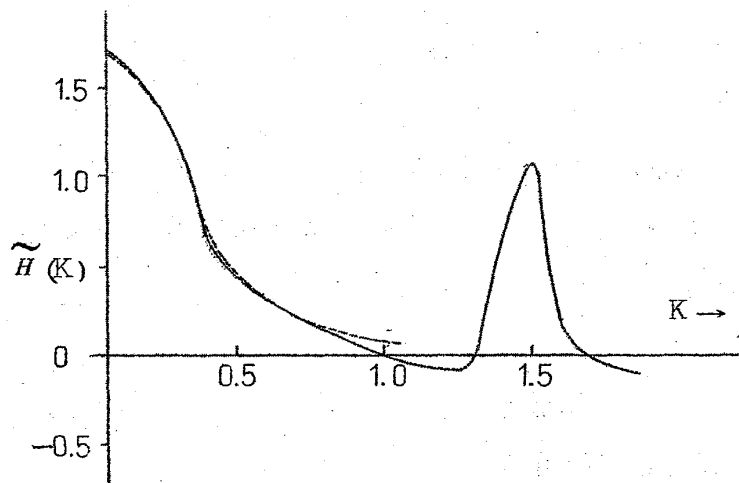
Fourier 変換して次のような関係がえられる。

$$\frac{1}{(2\pi)^3 \rho} [S(K)-1]^* [S(K)-1]^2 + [S(K)-1][S(0)+S(K)-1] - \rho kT \left(\frac{\partial S(K)}{\partial P} \right)_T = \rho^2 \int \exp(i\vec{K}, \vec{r}) d\vec{r} \int d\vec{s} H(\vec{r}, \vec{s}) = \tilde{H}(K) \quad (5)$$

ここで A^*B は A と B の間の Convolution を表わす。第4図には 200°C, 500気圧の下での液体 Rb の $\tilde{H}(K)$ を示してある。図からこの場合 Superposition 近似 ($H=0$) がよくないことがみられる。

液体金属中ではイオンは複雑な熱運動をしているが、電子に対して断熱近似が成立するものとして我々は通常 static な実験から得られる $S(K)$ を用いて抵抗, 熱起電力等を算出したり, 解析する。イオンの時間空間相関が液体の電

氣的性質電子状態にどのように反映しているのであろうか。この問題についての詳細な理論的考察は殆ど見られない。陽電子消滅の実験において, 液体金属中で陽電子が消滅する過程はそ



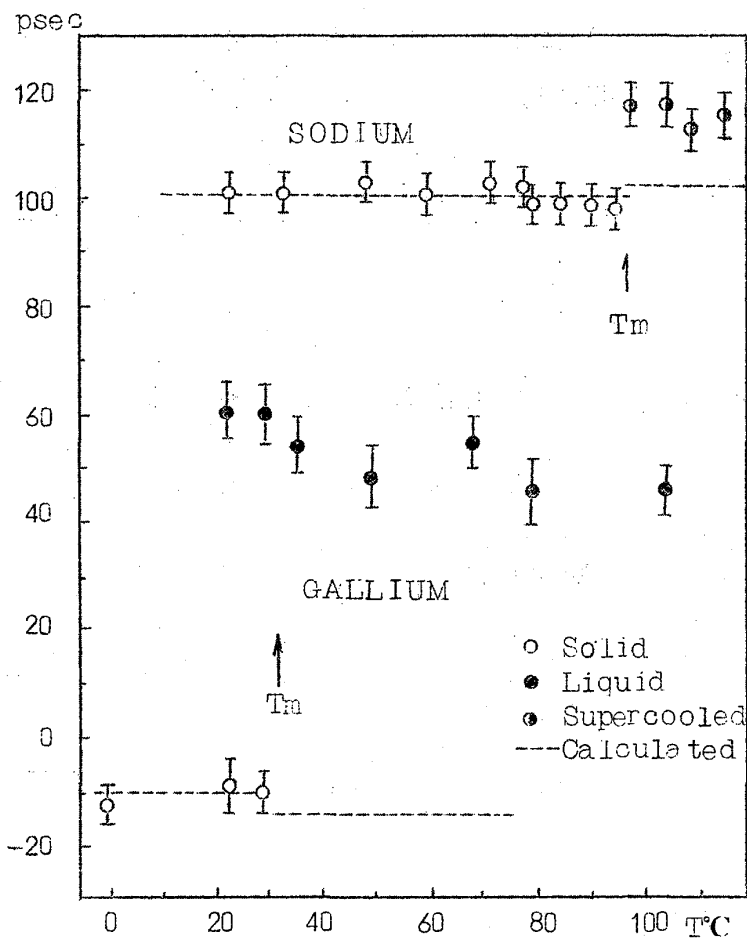
The (smoothed) function $\tilde{H}(K)$ for liquid rubidium at 200°C and a mean pressure of 500 atm: 第4図

遠藤裕久

れ程単純ではないように思われる。電子の coulomb 相互作用を通じての多体効果，電子，陽電子との相互作用のみならず ion の時間空間相関 $S(K, \omega)$ あるいは $G(r, t)$ に係した ion と陽電子の相互作用は無視出来ないように思われる。

(陽電子の金属中で thermalize される時間は 10^{-12} sec 程度である)。融解に際して体積収縮する液体 Ga の陽電子の寿命は期待されるのとは逆に固体状態に比して長くなっており，その温度変化は大きい。(第5図参照)

τ₊



Na 及び Ga 中の陽電子寿命 τ の温度変化

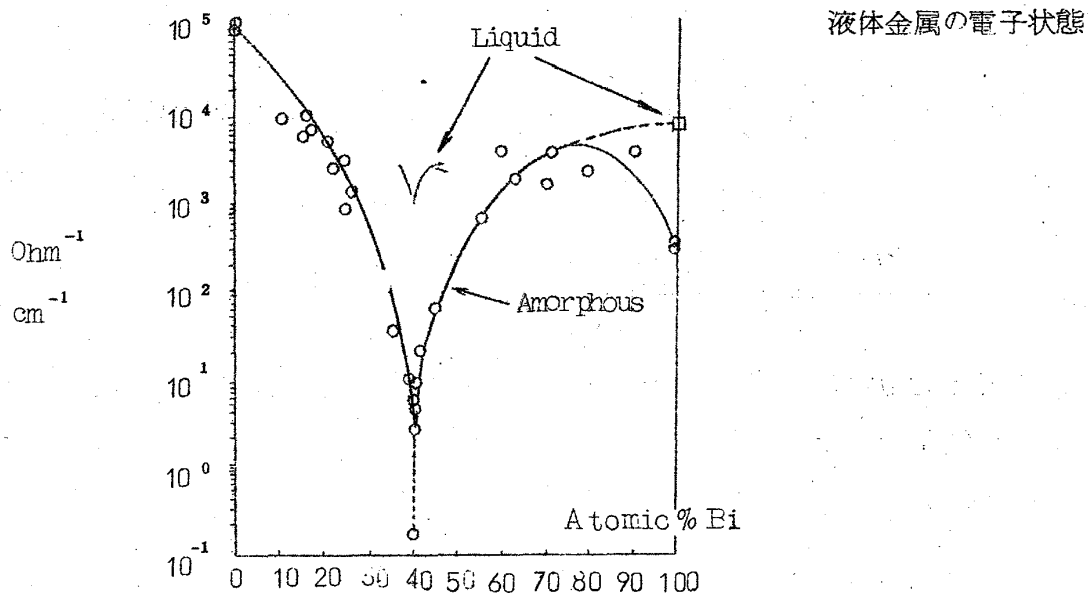
Al 中の寿命, $\tau_{Al} = 2.0 \times 10^{-10}$ sec からの差を図示した。融点でのとびに注意。

第 5 図

(iii) やや局在した電子をもつ非晶金属

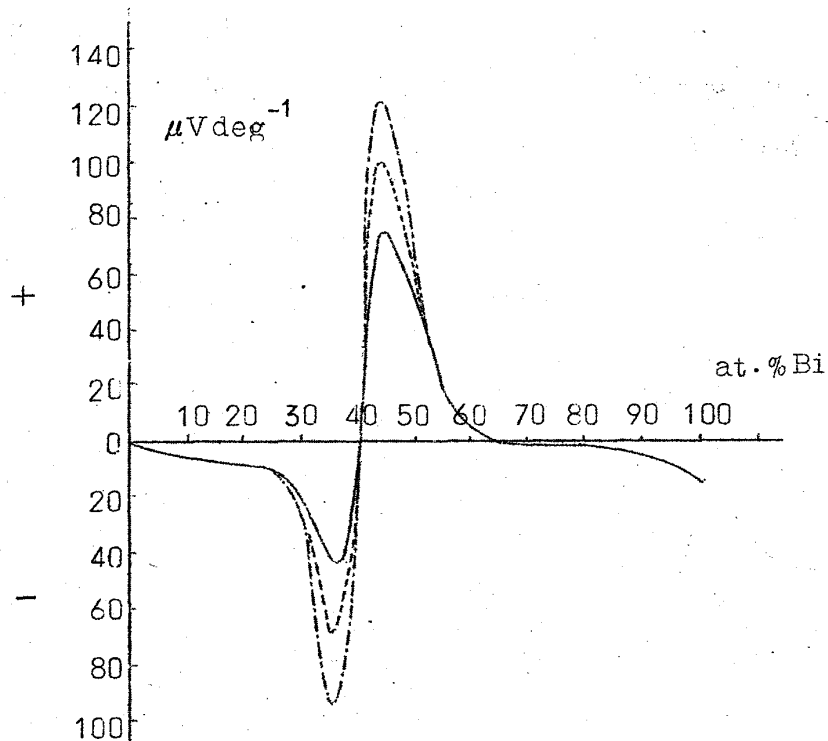
液体窒素，He 等低温に保持された下地に蒸着された金属膜 ($\sim 5000 \text{ \AA}$) 或は非常に急激に冷却された (例えば $100000^\circ\text{C}/\text{sec}$) 金属は液体状態に類似な構造の X 線回折像をもつ。第 6, 7 図には 80°K に保持された下地に蒸着法で作成された Mg-Bi 合金の非晶状態の電気抵抗，熱起電力を濃度の関数として図示してある。

熱起電力 S は



Variation of conductivity with composition for amorphous films. The liquid results are taken from Ilshner and Wagner (1958) and the *Handbook of Chemistry and Physics* (1949)

第 6 図



Thermoelectric power as a function of composition for as-deposited film
Measurements made at 100°K (—), 150°K (---), and 200°K (-.-.-).

第 7 図

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{d \ln \sigma}{d E} \right)_{E=E_F} \quad \sigma : \text{電気伝導度} \quad (6)$$

従って

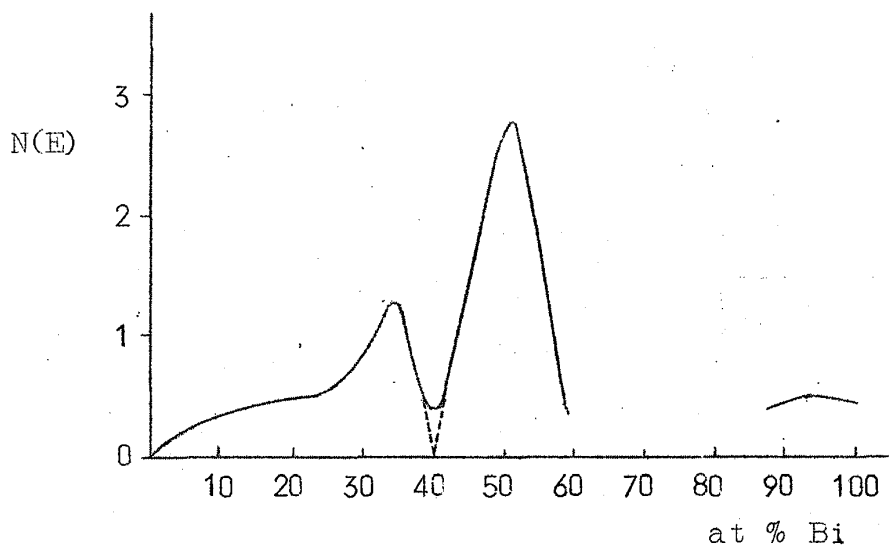
$$\frac{d \ln \sigma}{d E} = \left(\frac{d \ln \sigma}{d x} \right) \frac{d x}{d E} \quad (7)$$

ここで x は状態密度 $N(E)$ を一定と仮定した時の原子当りの電子濃度を表わす。 $N(E) = dx/dE$

$$\frac{d \ln \sigma}{d c} = \frac{d \ln \sigma}{d x} \frac{d x}{d c} + \left(\frac{d \ln \sigma}{d c} \right)_{x=\text{const}} \quad c : \text{Bi の濃度} \quad (8)$$

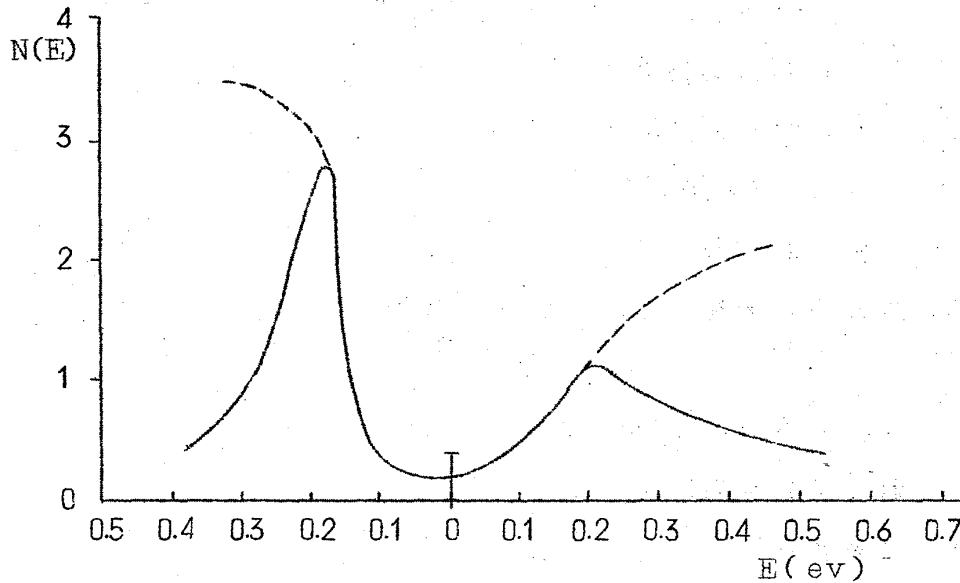
第 8, 9 図には測定結果から解析された Bi の濃度と $N(E)$ の関係, エネルギーの関数としての $N(E)$ を示してある。

低温蒸着した半金属の Sb の非晶状態は室温に近い温度まで結晶化せず, 80°K では非常に高い抵抗値を示し, その温度変化は半導体的で温度の上昇とともに指数関数的に減少する。また最近では種々の非晶半導体の I-V 特性, switching 機構 (10^{-9} 秒) 等工業的な応用, またその理論的な解明に関しても興味ある幾多の問題がある。



Density of electron states per atom as a function of composition.

第 8 図



Density of electron states per atom as a function of energy, measured from minimum. Broken curves indicate expected form of bands when structural changes and bismuth scattering are taken into account.

第 9 図

4. 高温液体金属の密度，粘性測定の技術的問題点 と同測定からみた熔融鉄の構造変化について

阪大・工 森田 善一郎

1. まえがき

液体金属の密度および粘性は、いわゆる“structure sensitive”な性質として、その構造研究に関連してしばしば測定されていることは衆知の事実である。しかしそれらの多くは、他の諸物性と同様高温における測定技術の困難さなどのために、その対象は低融点金属あるいは合金であり、熔融鉄のような高温金属液体に関するものはきわめて少ない。

一方冶金学的立場からみて、最近の製錬技術の進歩ならびに製錬反応機構の解明にともない、熔融金属の正確なる物性値が熱力学的諸数値とともに要求さ