

松田博嗣・米沢富美子

ような質的なちがいを生ずるかを理解することが、われわれの課題である。目下不活性気体の固体と金属の融解現象の実験値を整理し、そのちがいが原子が剛いか軟いかを表わす相互作用モデルでかなりよく整理されることが判った。今後はこのようなモデルの特性の統計力学的研究を分子力学の方法を中心として進める予定である。

fcc の Cs が示す融点極大の現象は加圧により 6s 電子が 5d 軌道に遷移することに関連して起る中圧領域の現象であるとわれわれは予想している。この融点極大現象は一応現象論的には考察したが、今後は上のような電子遷移との関連を追求して行きたい。

II-1 単純な NFE 近似の成り立たない液体金属の電子状態

“イオン相関を考慮した場合の Matsubara-Toyozawa 模型”

東工大・理 米沢 富美子

殆んど自由な電子の近似が破綻をきたすような液体金属の電子状態に、液体のイオン相関がどの様に反映されているかを調べるための理論を立て、又、逆に与えられた電子状態から、イオン相関に関する情報を取り出す方法を導くのが目的である。

遷移金属の様に、固相での電子の状態が狭いバンドで与えられる物質では、液体になっても強く束縛された電子の近似 (tight-binding approximation) が、電子構造を知る上での近道であると考えられる。

一方、不規則系に対する tight-binding 近似として、半導体の不純物伝導の問題を取り上げた Matsubara-Toyozawa の理論 (以後 MT 模型と呼ぶ) があるが、液体と、半導体の不純物の問題との本質的な相違は、前者に於ては、液体イオンの配置に関して局所的な秩序が残されていることである。しかも、強く束縛された電子は、殆んど自由な電子 (NFE) に比べてはるかに敏感に、この“局所的秩序”を感じると想像される。したがって、正しい電子状態を求めるためには、液体のイオン相関が何らかの形で理論に組み込ま

れていなければならない。

ここでは、半導体の不純物伝導の理論に於て可成りの成功をおさめた MT 模型を採用し、イオン相関を考慮した場合に電子状態が如何に変わるかをみる。しかし、高次の相関を全て厳密にとり入れることは不可能であるので、高次の相関関数を近似的に、低次の相関関数の汎関数という形で定義することが必要になる。そのための第一歩として、Cyrot - Lackmann によって提案された相関関数に対する鎖近似 (chain approximation) を、くり込みのある MT 模型の場合に使えるように拡張した "extended chain approximation" を用いて表式化を行う。

Chain approximation は、 n 体の分布関数 $g^{(n)}(R_1, R_2, \dots, R_n)$ を $R_1, R_2, \dots, R_n$ が鎖になるような形で $g^{(2)}(R_n, R_m)$ (又は 3 体, 4 体, ... の分布関数) の積でおき変えるものであるが、ここではそれを拡張して、reducible な MT diagram (articulation points をもつ diagram) に対応する分布関数は、irreducible な部分に対応する分布関数の積で書けるものと仮定し、しかる後、chain 近似を採用する。

MT 論文の notation を採用して、 $\langle G_{nr} \rangle$ を導くと以下の様になる。

$$n(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{I}_m \frac{N}{E - E_0 + i\delta} \xi(E + i\delta) \quad (1.a)$$

$$\xi = \bigcirc = 1 + \eta + \eta^2 + \eta^3 + \dots = \frac{1}{1 - \eta} \quad (1.b)$$

$$\eta = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \dots \quad (1.c)$$

$$\bullet = \rho \int dR$$

$$\text{diagram} = \frac{1}{z} v(R_{nm}) g(R_{nm}) = \frac{1}{z} W(R) \quad 1.c)$$

したがって、

米沢富美子

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{\rho\xi}{z^2} \int V(R_{12}) V(R_{21}) g(R_{12}) dR_2 \\ &+ \frac{(\rho\xi)^2}{z^3} \iint V(R_{12}) V(R_{23}) V(R_{31}) g(R_{12}) g(R_{23}) g(R_{31}) dR_2 dR_3 \\ &+ \dots\dots\dots\end{aligned}\quad (2)$$

各項をそれぞれ計算すると

$$\begin{aligned}\text{第1項} &= \frac{\rho\xi}{z^2} \iint V(R) V(R') g(R) dR dR' \delta(R+R') \\ &= \frac{\rho\xi}{z^2} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \int V(R) g(R) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} dR \int V(R') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} dR', \\ &= \frac{\rho\xi}{z^2} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} W(\mathbf{k}) W_0(\mathbf{k})\end{aligned}\quad (3)$$

$$(\text{但し } W_0(\mathbf{k}) = \int W_0(R) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} dR)$$

$$W_0(R) = V(R)$$

$$W(\mathbf{k}) = \int W(R) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} dR)$$

$$\text{第2項} = \frac{(\rho\xi)^2}{z^3} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} W^3(\mathbf{k}) \quad (4)$$

⋮

$$\text{第s項} = \frac{(\rho\xi)^s}{z^{s+1}} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} W^s(\mathbf{k}) \quad (5)$$

$$\begin{aligned}\therefore \eta &= \frac{\rho\xi}{z^2} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} W(\mathbf{k}) \{W_0(\mathbf{k}) - W(\mathbf{k})\} \\ &+ \frac{\rho\xi}{z^2} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \frac{W^2(\mathbf{k})}{1 - \rho\xi W(\mathbf{k})}\end{aligned}\quad (6)$$

一方

$$\int W(\mathbf{k}) \frac{dk}{(2\pi)^3} = W(R=0) = V(0) g(0) = 0 \quad (7)$$

であるから (7) 式を使って (6) 式を少し書き変えると

$$\eta = \frac{\rho \xi}{z^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} W(\mathbf{k}) \{ W_0(\mathbf{k}) - W(\mathbf{k}) \} + \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{W(\mathbf{k})}{z - \rho \xi W(\mathbf{k})} \quad (8)$$

(16) 式と (9) 式とより ξ に対する方程式が求まり，これを解けば $n(\epsilon)$ が求まる。この様にして求まった $n(\epsilon)$ を，相関のない場合の MT 模型と比較検討する。

くり込みのない場合には， $\xi = 1$ ， $n(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{I}_m \frac{1+\eta}{z}$ となる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{z} (1+\eta) &= \frac{1}{z} \left\{ 1 + \frac{\rho}{z^2} \int V(\mathbf{R}) V(-\mathbf{R}) g(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \right. \\ &\quad + \frac{\rho^2}{z^3} \int V(\mathbf{R}_{12}) V(\mathbf{R}_{23}) V(\mathbf{R}_{31}) g(\mathbf{R}_{12}) g(\mathbf{R}_{23}) g(\mathbf{R}_{31}) d\mathbf{R}_2 d\mathbf{R}_3 \\ &\quad \left. + \dots \dots \dots \right\} \\ &= \frac{1}{z} \left[1 + \rho \int \frac{W(\mathbf{k})}{z - \rho W(\mathbf{k})} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} + \frac{\rho}{z^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} W(\mathbf{k}) \{ W_0(\mathbf{k}) - W(\mathbf{k}) \} \right] \\ &= \int \frac{1}{z - \rho W(\mathbf{k})} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} + \frac{\rho}{z^3} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} W(\mathbf{k}) \{ W_0(\mathbf{k}) - W(\mathbf{k}) \} \quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore n(\epsilon) &= \int \delta(E - E_0 - \rho W(\mathbf{k})) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &\quad - \frac{\rho^2}{\pi} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} W(\mathbf{k}) \{ W_0(\mathbf{k}) - W(\mathbf{k}) \} \times \mathcal{I}_m \frac{1}{(E - E_0 + i\delta)^3} \quad (10) \end{aligned}$$

となり，Cyrot-Lackmann の場合と一致する。

この chain approximation は Edwards-Beeby による幾何学的近似 (geometric approximation) あるいはこれと等価な準結晶近似 (quasi-crystalline approximation) と同じ範ちゅうの近似であるが，これは NFE の場合に妥当化されているもので，tight-binding な電子に対しては

米沢富美子

あまり良くない。なぜならば、強く束縛された電子は局所的なイオン相関を高次のものまで同時に、入り組んだ形のまゝ見ていると考えられるので、局所的なイオンの構造をとり入れていない単純な鎖近似では実際の状況を正しく近似していないことになる。これを改良するために、局所的な2体相関、3体相関 etc, が逐次とり入れられる方法を考えねばならない。

このためのアプローチとして以下の様な方法を考える。すなわち(1.c)式の $W(R)$ の代りに $\tilde{W}(R)$ を次の式で定義する。

$$\tilde{W}(R) = \tilde{W}_2(R) + \tilde{W}_3(R) + \tilde{W}_4(R) + \dots \quad (11)$$

但し

$$\begin{aligned} \frac{1}{z} \tilde{W}_2(R_{nm}) &= \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \dots \\ &= \frac{V(R_{nm})}{z - \frac{V(R_{nm})}{\ell} \frac{V(R_{mn})}{\ell}} g(R_{nm}) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{z} \tilde{W}_3(R) &= \text{diagram 4} + \text{diagram 5} \\ &= \rho \xi \tilde{u}(R_{nm}) \int \tilde{u}(R_{n\ell}) \tilde{u}(R_{\ell m}) \left\{ \frac{V(R_{nm})}{z} + \frac{V(R_{n\ell}) V(R_{\ell m})}{z^2} \right\} \\ &\quad \times g_3(R_n, R_m, R_\ell) dR_\ell \end{aligned} \quad (13)$$

但し

$$\begin{aligned} \tilde{u}(R_{nm}) &= \text{diagram 6} + \text{diagram 7} + \dots \\ &= \frac{V(R_{nm}) V(R_{mn})}{z^2} + \dots \\ &= \frac{V(R_{nm}) V(R_{mn})}{z^2 - V(R_{nm}) V(R_{mn})} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{array}{c} l \\ \triangle \\ n \quad m \end{array} = g_3(R_n, R_m, R_l) \quad (15)$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{W}_4(R_{nm}) &= \begin{array}{c} l_1 \quad l_2 \\ \square \\ n \quad m \end{array} + \begin{array}{c} l_1 \quad l_2 \\ \square \\ n \quad m \end{array} + \begin{array}{c} l_1 \\ \triangle \\ n \quad m \\ l_2 \end{array} \\
 &= (\rho\xi)^2 \int \left[\tilde{u}(R_{nm}) \tilde{u}(R_{nl_1}) \tilde{u}(R_{l_1l_2}) \tilde{u}(R_{l_2m}) \right. \\
 &\quad \times \left\{ \frac{V(R_{nl_1}) V(R_{l_1l_2}) V(R_{l_2m})}{z^3} + \frac{V(R_{nm})}{z} \right\} \\
 &\quad \left. + \tilde{u}(R_{nl_1}) \tilde{u}(R_{l_1m}) \tilde{u}(R_{nl_2}) \tilde{u}(R_{l_2m}) \frac{V(R_{nl_1})}{z} \frac{V(R_{l_1m})}{z} \right] \\
 &\quad \times g_4(R_n, R_m, R_{l_1}, R_{l_2}) dR_{l_1} dR_{l_2} \quad (16)
 \end{aligned}$$

$\tilde{W}_n(R)$ まで含めると、局所的な n 体相関が全て考慮されることになる。高次の相関も、上記の方法で逐次とり入れることにより、イオン配置の局所的な秩序を含め得る。詳しい数値計算は目下進行中である。

II-2 Transition-metal pseudopotential 法による 液体金属の電子状態の研究

東北大・理 松 浦 満

最近 Harrison により、 d レベルの存在の効果（いわゆる $s-d$ hybridization）を、あらわにとりいれるよう拡張された transition-metal pseudopotential をもとにして、液体金属の電子的性質に d レベルの存在が