

液体金属の電子的性質の理論について

東北大理 渡 部 三 雄

液体金属の電子的性質の理論的研究は、有名な Ziman の電気抵抗の理論以来、単純な金属に対して、pseudopotential 法を基礎とした nearly free electron (NFE) 近似での取扱いが数多くなされてきた。電子構造に対しては、Edwards の Green 函数理論があり、N.F.E. 近似での具体的体系に対する応用もなされてきた。(watabe-Tanaka, Ballentine 等) N.F.E. 近似での理論の大きな特長の一つは種々の物理量がイオン配置の 2 体相関の知識のみで書き表わせることである。

一方、Hg の諸物性の特異性、貴金属・遷移金属の液体状態での電子的性質の実験的研究の発展にともなって、N.F.E. 近似の使えない場合の液体金属の電子的性質の理論的研究が行われてきている。この場合、イオンの 2 体以上の多体相関、或いはイオンの local な配置が問題になる。

ここでは、N.F.E. 近似のよくあてはまると考えられている単純な金属の場合について、理論、実験両面の最近の発展、特に理論面での pseudopotential 法、又は model potential 法の精密化を考慮して、これまでの電子的性質の理論の問題点をさぐり、拡張発展させる事、又、これまでくわしい理論的研究がなされていなかった現象の理論的解析を試みる事を目的として、最近我々のグループで行っている研究のうち次の 2 つについて紹介する。(尚 (1) は長谷川正之君、(2) は松浦満君が主として行っている仕事であり、両君に以下の報告の執筆をお願いした。)

(1) 液体金属の電子構造についての計算

最近 Ballentine¹⁾ は液体金属における電子構造(状態密度及び運動量分布)の計算を Al, Zn 及び Bi に対して行った。彼はイオンの位置相関については 2 体相関までとり、電子-イオン相互作用の Vertex 補正を無視する近似で計算した。電子-イオン相互作用が局所的であるとする、その一

次の項 (diagonal term) は定数となりエネルギーの原点で考慮することができる。したがって電子の自己エネルギーは図1のダイヤグラムで表わされて次の積分方程式が得られる。

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

ここで n はイオンの数密度 ($n = N/V$) , $a(k)$ イオンの構造因子, $u(k)$ は電子-イオン相互作用の matrix element である。

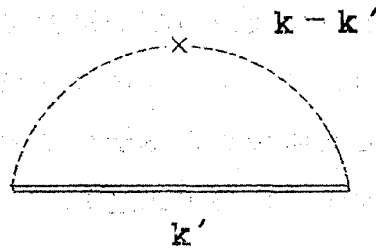


図 1

Ballentine は電子-イオン相互作用に Heine-Abarenkov²⁾ の form factor を用い, 構造因子に Gammertsfelder³⁾ の実験結果 (A1) を用いてこの積分方程式を近似的解法で解いた。即ち被積分関数の分母を

$$E - \mathbf{k}'^2 / 2m - \Sigma(\mathbf{k}_0, E)$$

で置き替える, ここで $\mathbf{k}_0$ は

$$E - \mathbf{k}_0^2 / 2m - \text{Re } \Sigma(\mathbf{k}_0, E) = 0$$

を満すように決める。

我々は上に述べたような近似の範囲内で Ballentine の近似解法に頼らず直接 iteration で解き Ballentine の計算結果と比較した。その際簡単のため電子-イオン相互作用に Shaw⁴⁾ の計算した form factor を用い, 構造因子は Ruppertsberg-Seemann⁵⁾ の実験結果を使った。このようにして得られた自己エネルギーは Ballentine のそれとくらべて数倍小さい。その結果状態密度の shift も Ballentine の結果にくらべて数倍小さい。

運動量分布についてはまだ計算していないが自己エネルギーの結果からフェルミ面でのボケはBallentineにくらべて数倍小さいと思われる。

積分方程式をiterationで解いた際の収束性から判断してBallentineの近似的解法はかなり良い結果を与えているように思われる。それにもかゝわらず我々の結果とかなり異なるのは構造因子とform factorの零点とのかねあいが非常に微妙に効いていることによる。したがってpseudopotentialの非局所性をとり入れることが重要である。非局所的なpseudopotentialに対するグリーン関数法はまだ定式化されていない。更にバンドの底の領域では実験的に測定困難な構造因子の長波長領域が重要であり、また電子-イオン相互作用のVertex補正を無視することもあまり良い近似ではないと思われる。これらのことを考慮して液体金属の電子構造を詳しく調べることは興味深いことであろう。(東北大理 長谷川正之)

参考文献

- 1) L.E.Ballentine, Can.J.phys. 44 2533 (1966)
- 2) V.Heine and I.V.Abarenkov, Phil. Mag. 9 451 (1964);
I.V.Abarenkov and V.Heine, Phil.Mag. 12 529 (1965)
- 3) C.Gammertsfelder, J.Chem.phys. 9 450 (1941)
- 4) R.W.Shaw, Jr., Phys.Rev. 174 769 (1968)
- 5) H.Ruppersberg and H.J. Seemann, Z. Naturforsch. 20a 104 (1965).

(2) 液体金属の光学的性質の計算

液体金属の光学的性質の測定は現在までに18の物質についてなされている^{1). 2). 3)}。それらの結果は、ほぼDrudeの公式

$$\tilde{\sigma} = \frac{e^2 N \tau}{m(1 + \omega^2 \tau^2)} + i \frac{e^2 N \tau^2 \omega}{m(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (1)$$

で、パラメーターとして自由電子密度N、電子の緩和時間 τ を使い解析出来る事が多い。しかしながら測定者によるくい違いや、測定されたエネルギー領域がせまいなど測定がさらになされる必要がある。

ここでは、最近 Miller³⁾ によりなされた Al についての実験を N.F.E. 近似にもとづく計算と比較し、光学的性質に対しては、N.F.E. 近似での計算がどの程度までなされているかを示したい。

Kubo 公式により電気伝導度

$$\tilde{\sigma}(\omega) = i \frac{1}{4\pi\omega} \left(\frac{4\pi N e^2}{m} \right) + \frac{1}{i\omega} M(\omega) \quad (2)$$

は $M(\omega)$ を温度グリーン函数

$$M(u) = \frac{1}{3v} \langle T \{ j(u) \cdot j(0) \} \rangle \quad (3)$$

のフーリエ変換を解析接続して求められる。ここで T は ordering operator, j は current operator である。 $\omega\tau \gg 1$ に対しては (1), (2) を比較して光学質量 $m^*(\omega)$, 電子の緩和時間 $\tau(\omega)$ を次の様に定義出来る。

$$m/m^*(\omega) = 1 - \frac{m}{e^2 N} \operatorname{Re} M(\omega) \quad (4)$$

$$1/\tau(\omega) = \frac{m^*(\omega) \omega}{e^2 N} \operatorname{Im} M(\omega)$$

この $m^*(\omega)$, $\tau(\omega)$ の ω 依存性が簡単な Drude 理論からのはずれを示す。

電子-イオン相互作用は local 近似で取扱い、その 2 次まで考慮し、dynamical screening の効果を取り入れると

$$M(\omega) = -\frac{e^2}{3m^2} \frac{1}{\omega^2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^3k \, k^2 \frac{k^2}{4\pi e^2} |u(k)|^2 a(k) \times \left\{ \frac{1}{\epsilon(k, \omega)} - \frac{1}{\epsilon(k, 0)} \right\} \quad (5)$$

ここで $u(k)$ は裸の pseudopotential, $a(k)$ は構造因子 $a(k) = \frac{1}{N} |\sum e^{ik \cdot R_i}|^2$ である。又、 $\epsilon(k, \omega)$ は電子ガスの誘電函数。

計算は $u(k)$ として Ashcroft 型の model potential をとり、そのパラメタ-core 半径 r_c は直流抵抗にあらうように決めた。 $(r_c = 1.179 \text{ a.u.})$ 構造因子は hard sphere model をとった。結果は表 1 のようになる。

表 1. 光学質量と、電子の緩和時間

	$\frac{m}{m^*(\omega)} - 1$	$\frac{1}{\tau(\omega)}$
$\hbar\omega = 2 \text{ (eV)}$	-0.03	$1.08 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$
3	-0.03	1.09
4	-0.03	1.10
5	-0.03	1.11

Miller の実験結果は、自由電子密度 $N = 3$ と直流抵抗にあわした緩和時間 τ を使った Drude の公式にかなり一致するが、あきらかにくい違いがあり、誘電函数の実部から有効自由電子密度 $N^* = (0.88 \pm 0.07) N$ を得ている。即ち、光学質量 $\frac{m}{m^*(\omega)} = (0.88 \pm 0.07)$ と考えてよい。Miller が Faber⁴⁾ の理論を引用して $N^* < N$ は正しいはずがなく、自分の実験は信頼出来ないかもしれないと結論しているがこれは正しくない。我々の計算は実験の傾向 $N^* < N$ を示してはいるが、定量的には一致は十分でない。

しかしながら $\frac{m}{m^*(\omega)} - 1$ の被積分函数を $k/2k_F$ に対し $\hbar\omega = 2 \text{ (eV)}$ の場合に図示してみるとわかる事は、光学質量の計算はほぼ、 $k/2k_F \gtrsim 1$ と $k/2k_F \lesssim 1$ の部分の寄与が打ち消しあい $k/2k_F \sim (1.2 \sim 1.4)$ 附近の寄与が残るということである。 $k/2k_F \sim (1.2 \sim 1.4)$ 附近の pseudopotential には、もはや十分な信頼性があるとは考えられない。従って、このような微妙な打ち消し合いと通常考えられる pseudopotential の nonlocal 性の大きさからみて pseudopotential の local 近似の限界がここにもみられると考えた方が良いだろう。pseudopotential の nonlocal 性を考慮すると、nonlocal screening の効果など現在にくらべると計算は複雑になるが行う事はできる。

なお、上のような計算は他の物質、Pb, Cd, Bi, In, Ga などについても行った結果は実験の傾向と合うものも多いが、Al の場合と同様に pseudopotential の信頼性などから考えて、結果はむしろ十分に信頼出来るような段階ではないと考えられる。(東北大理 松浦 満)

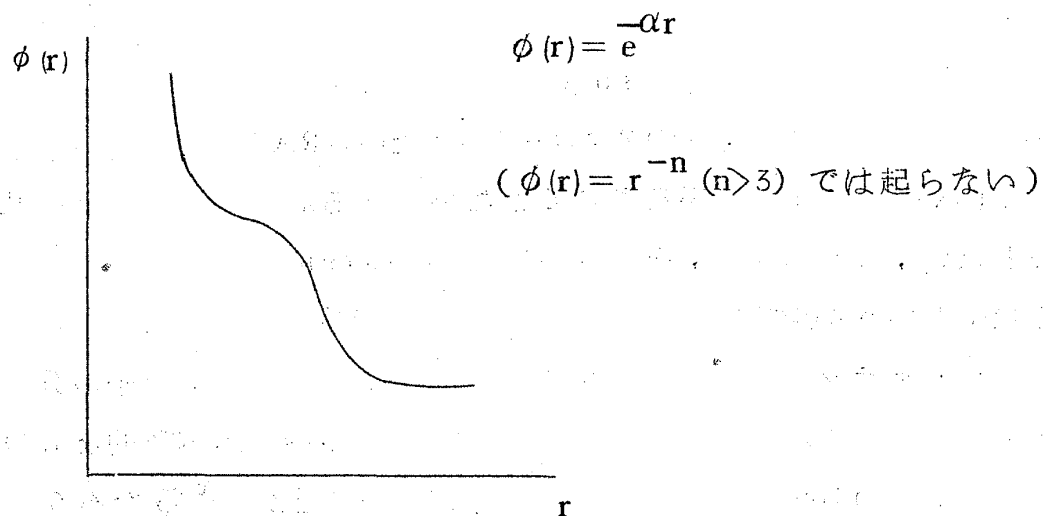
参考文献

- 1) J.N.Hodgson, Phil.Mag. 4 183 ('59), 5 272 ('60),
6 509 ('61), 7 229 ('62)
- 2) L.G. Shultz J.Opt. Soc. Am. 47, 64 ('57)
- 3) J.C.Miller, Phil.Mag. 20 No.168, 1115 ('69)
- 4) T.E.Faber, Adv.phys. 15 547 ('67).

○コメント (松田)

圧力をかけて, electronの動き回る範囲を小さくして, N.F.E近似を調べてみる事も意味があると思う。

(Cs に於て) L - J - D modelを使って, pair potential が inflection point を持つと仮定して, melting max.が出る事が分ったが, inflection point は必要条件でなく, $\phi(r)$ が $+e^{-\alpha r}$ という factor をもてば, 説明出来る (森)



L - J - D model の melting temperature は,

$$kT_m = \frac{3}{2} \{ \phi(r) - 2\phi(\sqrt{2}r) \}$$

$\sqrt{2}r$: atomic distance

十分条件として,

$$\frac{dT_m}{dr} < 0$$

即ち、 $f(v)$ が単調増加で下方に凸ならば融点降下は起らない。

$$(f(v) \equiv -1/\phi(r))$$

Cs では、 $6s \rightarrow 5d$ への electronic transition で走る；従ってアルカリ金属でも、重い分になってくると、atomic orbital の効果が入ってくるので、N.F.E. が使えなくなるかも知れない。

「トリエステ会議」報告を兼ねたコメント

京大理 松原武生

今年の春 Trieste で行かれた“非同期性系の量子力学”の国際会議では、余り液体についての話題は少なかったけれど、非同期系の数学的扱いや disorder lattice の今後について、いろいろ議論がなされた。現状では大体次の2つの点が確認されている様である。

(I) Cell-type の disorder の研究はすでに整理する段階に来た。

(II) Glass-type の disorder については、まだ扱う方法が分らない。印象的であったのは、(I)のアプローチが大たい CPA (coherent-potential - approximation) に集約されてきた事である。これは一体の散乱は、きちんと扱い、それ以上は、その self consistent な potential の中を走る粒子という描像で扱うものである。金属結晶に於て成功しているマフィンティン・ポテンシャルを応用するにしても、液体では、原子の分布自体が問題になってくる。液体については、Randomness が本質的なものであれば、もっと、Random system の方法を持込むことができるだろうと思う。

Q : (金森)

CPA を本当に解くという事が実際になされていたか。

A : ないようだ。

A : (渡部)

液体金属に CPA を用いる方法がなされ始めている。