

金属 Cs の圧力効果

東大物性研 山下 次郎

§ 1.

金属に高圧を加えて物性を測定する実験はいろいろの金属に対して行なわれるようになったが、ここでは金属 Cs を典型的な例としてとりあげることにする。

Cs は金属のうちで最も圧縮されやすいものである。Bridgman の実験によれば、kbar の圧力ですでに体積を常圧のまで圧縮することができる。Cs は何故圧縮しやすいのかという問題自身がすでに中心的な問題である。

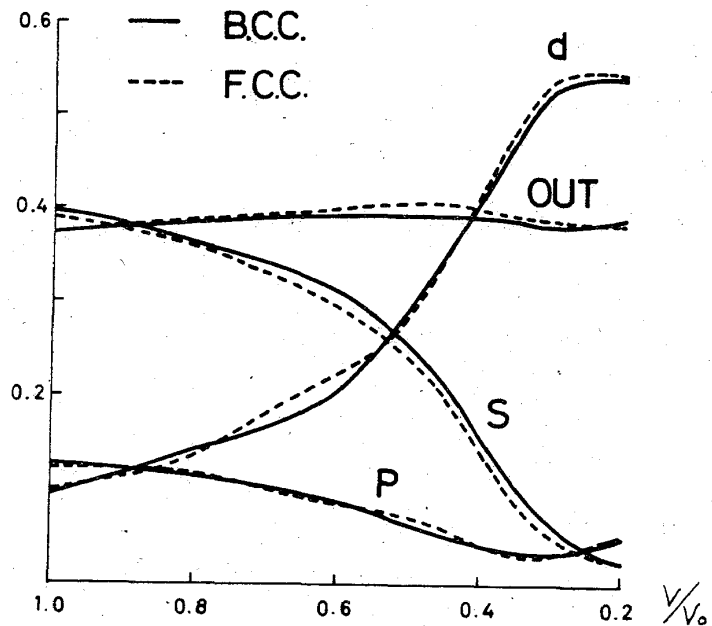
Cs は高圧下で相転移を生ずる。常圧下の Cs は bcc であるが、体積 $0.63V_0$ (V_0 は常圧下の体積) において fcc に相転移を行う。さらに体積 $0.455V_0$ において第 2 の fcc 相に移るが、このときに体積が $0.414V_0$ へと不連続的に変化する。第 2 の fcc 相はすこしく圧力を増すと直ちに相転移を生じて 4 番の相に移る。最後の相の結晶形は確認されていない。

Cs の高圧下の電気抵抗は、最初は抵抗が減少し、 $0.88V_0$ で min 値をとり、以後は増加する。bcc から fcc への相転移に伴う不連続的変化の量はすくないが、第 2 の fcc 相は常圧の場合の 10 倍以上の高抵抗値をもつ。

Cs の熱起電力は常圧では附号はノルマルであるが、 $\xi = 0.2$ であって小さい。圧力を加えると ξ は急速に減少し負となる。その絶対値は圧力と共に増大し、bcc から fcc へ移る直前では $\xi = -2.2$ となり、Cu ($\xi = -1.6$) の程度となる。

このような Cs の性質は、圧縮されるとそのフェルミ面の性質が著しく変化することと深い関係をもっている。さらにフェルミ面の性質が変化するのは、体積が圧縮されると、波動関数の d 成分がかなり急に増加するためである。Cs 原子においては 6s 準位のかなり近くの上に 5d 準位が存在する。金属においては常圧下であっても、フェルミ面以下の状態の波動関数はかなりの d 成分をもっているが、その量は体積の減少と共にかなり急に増加する。それを示したものが第 1 図である。Cs の d 電子は 5d 電子であるから、その波動関数はある程度ひろがっており、3d 電子ほどは局在していない。けれども sp 電子に比べればやはり局在しているといえる。

sp 電子のつくるバンドの $E(k)$ は $\hbar^2 k^2 / 2m$ の形をしており、フェルミ・モーメント k_F は $2\pi/a$ (a = 格子常数) に比例しているから、圧縮されるとエネルギーが増す。これが圧縮率を小さくしているのであるが、Cs では圧縮されると、sp 成分が d 成分に変わる。d 準位は体積に強くはよらないから、sp 成分が d 成分に変わることによってエネルギーの増加をおさえることができるのである。Cs の圧縮率の大きいのはそのためである。



bcc 構造と fcc 構造の電荷分布の成分比
s, p, d は原子接触球内の電荷の成分比, out は球外の電荷の存在量比
 $s+p+d+out=1$ に規格化してある。

第 1 図

Cs のフェルミ面の形は圧力によって変化する。実験的な直接の証拠はまだないのであるが、計算は行われている。計算の結果によると、 $V = 0.9 V_0$ のあたりで、フェルミ面は N 点でゾーンの境界面に接触する。体積がさらに減少するにつれてフェルミ面の形は球からずれて複雑なものに変わる。その面の性質は次第に d 成分を増し、有効質量が重くなってゆく。Cs の電気抵抗の圧力効果は定性的にはこのことによって説明されるのであろう。

Cs の熱起電力の異常性の説明はすこしく難かしいが、そのフェルミ面の性質とエレクトロン-フォノン相互作用の性質が圧力を加えると共に、アルカリ金属から貴金属へと変わって行くと考えてはよいであろう。Cu の熱起電力の異常性は p-d 散乱, d-f 散乱の確率が s-p 散乱に比べて異常に大きいことから生じているのだが、Cs では圧縮されるにつれて、このような散乱確率が増大すると考えられるからである。

なお、液体状態の Cs に対して 1 図に対応するものを計算すると、ほとんど同じ形の図が得られる。ただし、固体の場合にはある急激な変化がみられるが、液体ではすべてがよりなめらかな曲線になっている。その点を除くと、波動関数の全体の性質は固体でも液体でも変っていないことが知れたのである。

山下次郎

参考文献

J.S.Dugdale;

Some Aspects of High
Pressure at Low
Temperatures

Advances in High Pressure
Physics vol 2 (1969) 101

に実験のことは詳しい。

H.G.Drickamer

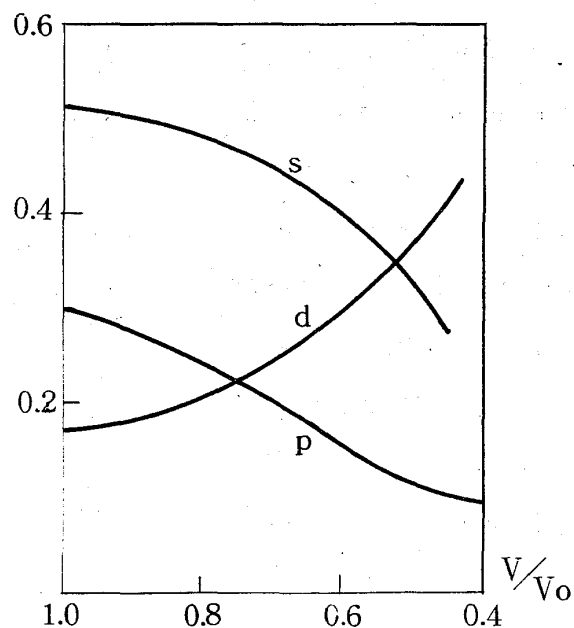
The Effects of High Pressure
on the Electronic Structure
of Solids; Seitz - Turnbull
Vol 17 (1965) 1

に超高压下の金属の電気抵抗の実験結果
が記されている。

高压下のCsのフェルミ面の変化については,

J.Yamashita and S.Asano

Jous, Phys. Soc. Japan 29 (1970) 264



液体内のCs原子(Wigner-Seitzの球
を単位にとる)のs, p, d成分の圧力
変化 $s+p+d=1$ に規格化してある。

第 2 図