

液体金属のイオン間3体相互作用と静的構造

— 2 体力理論の限界 —

芝浦工大 長谷川 正 之

§1. 序 論

液体金属の熱統計力学的性質に関する従来の理論的および実験的研究は、いわゆる2体力理論にもとづいてなされてきた。^{1~3)} その際現実的な2体相互作用としては、伝導電子によって遮蔽されたイオン間直接クーロン相互作用が使われてきた。摂動論の言葉で云えば、これは電子-イオン相互作用について2次摂動項までとることに対応している。2次摂動計算に対する信仰から、または高次摂動計算の困難さの故に、この近似は殆んど暗黙のうちに採用されてきた。実際、摂動の収束性がよい簡単な金属に対してはこれは一見合理的である。事実、凝集エネルギーの計算ではかなり満足できる結果が得られる。しかしこれはエネルギーに特有な事情のためである。すなわち、金属ではイオン間相互作用によるエネルギー（すなわち構造に依存するエネルギー）が、構造に依存しないエネルギーにくらべて相対的に小さいためである。これに対して、格子振動や液体金属のイオン系の構造のように、イオン間相互作用が本質的な役割を演ずる物理的性質に対しては、2次摂動計算が同様に満足できる結果を与えるとは限らない。格子振動の計算では3次摂動項までとり込む試みが実際になされ、その重要性が指摘されている。^{4~5)}

本論文の目的は液体金属のイオン系の静的構造に関連して従来の2体力理論（2次摂動計算）の限界を明らかにすることである。そのためには§2でも考察するように、電子-イオン相互作用についての3次摂動項に由来するイオン間相互作用を計算して、その効果を評価すれば十分であろう。新たに考慮するこれらの寄与は種々の物理量に対して異なる効果をもつことが期待される。格子振動に対しては格子間距離でのイオン間相互作用だけが問題であり、計算も逆格子空間で実行できる。これに対して液体金属では連続領域での相互作用が問題になり、これらは実空間で計算しなければならない。このため計算ははるかに困難なものとなる。したがって本論文ではNaに限定して詳細な計

算と考察を行い。KとA ℓ に対して初歩的な結果を示すにとどめる。

伝導電子を通じて現われるイオン間多体相互作用は、イオン系に対する有効ハミルトニアンを摂動論的に計算することによって定義されるものである。絶対零度では、この有効ハミルトニアンはエネルギーの構造展開そのものである。一般に有限温度の場合でも、イオンの運動を断熱的に取扱えるとすれば、形式的に同様の表式が得られる。この有効ハミルトニアンの一般的な導出については § 2 および附録 A で示す。§ 3 では我々の近似の立場を明らかにする意味を兼ねて、従来の 2 次摂動計算について簡単に述べ、その結果を示しておく。§ 3 の後半では本論文の主目的である 3 次摂動項に由来する 2 体および 3 体相互作用の計算法を示し、それらの結果について考慮する。§ 4 では 3 体相互作用の取扱いについて述べる。ここでは新たに有効 2 体相互作用を定義して、3 体相互作用の 2 体相互作用へのくり込みを行う。最後の § 5 では得られた結果および問題点をまとめて述べる。

§2. イオン系に対する有効ハミルトニアン

イオンを古典的な粒子とみなせ、電子-イオン相互作用が単純な擬ポテンシャル理論⁹⁾で扱えるような簡単な金属を考えよう。このような金属の基底状態のエネルギーは、電子-イオン相互作用のハミルトニアン H' で摂動展開することによって、いわゆる構造展開の形で表わせる。Lloyd-Sholl¹⁰⁾ および Brovman et al⁷⁾ は、 H' について 3 次摂動項までとって、それらの具体的な表式を求めている。また最近 Hammersberg-Ashcroft¹¹⁾ は 4 次摂動項の計算も試みている。一般に有限温度の場合でも、断熱近似が適用できるとすれば、任意のイオン配列に対して全く同様の表式が得られ、それはイオン系に対する有効ハミルトニアンとみなすことができる。この有効ハミルトニアンの導出については簡単な報告¹²⁾があり（詳細は附録 A 参照）、その有効ポテンシャルは次のように与えられる*).

$$U_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}}' \frac{8\pi Z^2}{q^2} \sum_{j \neq k} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{jk}} + \sum_{n=1}^{\infty} 4U_{\text{eff}}^{(n)} \quad (2 \cdot 1)$$

*) 以下本論のすべての表式は atomic unit, $2m = \hbar = e^2/2 = 1$, で与えられる。

(2・1) 式の第1項はイオン間直接クーロン相互作用を表わす (Z はイオンの価電数) $\Delta U_{\text{eff}}^{(n)}$ は H' についての n 次の摂動項に由来するポテンシャルエネルギーである。1次の項 $\Delta U_{\text{eff}}^{(1)}$ はイオン間相互作用に無関係な1体のポテンシャルであるから以下では考えないことにする。簡単化のために H' は局所的な相互作用であると仮定すると、 $\Delta U_{\text{eff}}^{(n)}$ ($n \geq 2$) は次のように与えられる: $n=2$ に対しては

$$\Delta U_{\text{eff}}^{(2)} = -\frac{\Omega_0^2}{2} \sum'_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \tilde{G}_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) W_0(\mathbf{q}_1) W(\mathbf{q}_2) \cdot \rho_i(-\mathbf{q}_1) \rho_i(-\mathbf{q}_2) \quad (2 \cdot 2)$$

$n \geq 3$ に対しては

$$\Delta U_{\text{eff}}^{(n)} = -\frac{\Omega_0^n}{n!} \sum'_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \Delta(\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n) \tilde{G}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \cdot W(\mathbf{q}_1) \dots W(\mathbf{q}_n) \rho_i(-\mathbf{q}_1) \dots \rho_i(-\mathbf{q}_n) \quad (2 \cdot 3)$$

ここで Ω_0 は原子当りの体積、 $W_0(\mathbf{q})$ は電子-イオン相互作用の form factor、 $W(\mathbf{q})$ はそれが遮蔽されたもの、 $\rho_i(\mathbf{q})$ はイオン密度のゆらぎの演算子、 $\rho_i(\mathbf{q}) = \sum_j \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)$ 、をそれぞれ表わす。また $\tilde{G}_n$ は既約な連結ダイアグラムの和で表わされる電子ガスの n 体グリーン関数である (附録A 参照)。なおクロネッカー・デルタ $\Delta(\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n)$ は便宜上付け加えておいた。図1は $\Delta U_{\text{eff}}^{(n)}$ のダイアグラム表示である。 m 個の $\rho_i(\mathbf{q})$ (×印) を含むダイアグラムはイオンの座標についての m 重和で表わされるが、この図では便宜上その和は m 個のイオンがすべて異なるものだけをとるという制限をつけてある。したがって、 m 個の×印を含むダイアグラムは m 体のイオン間相互作用だけで表わされる。この制限を除けば、 $\Delta U_{\text{eff}}^{(n)}$ はそれぞれ右端のダイアグラムだけで表わされる。

従来の2次摂動計算では U_{eff} の表式は簡単である。 $\tilde{G}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) = \Pi(\mathbf{q})$ は通常偏極関数と呼ばれるもので、遮蔽関数 $E(\mathbf{q})$ はこれを用いて次のように与えられる。

$$E(\mathbf{q}) = 1 + \frac{8\pi}{q^2} \Pi(\mathbf{q}) \quad (2 \cdot 4)$$

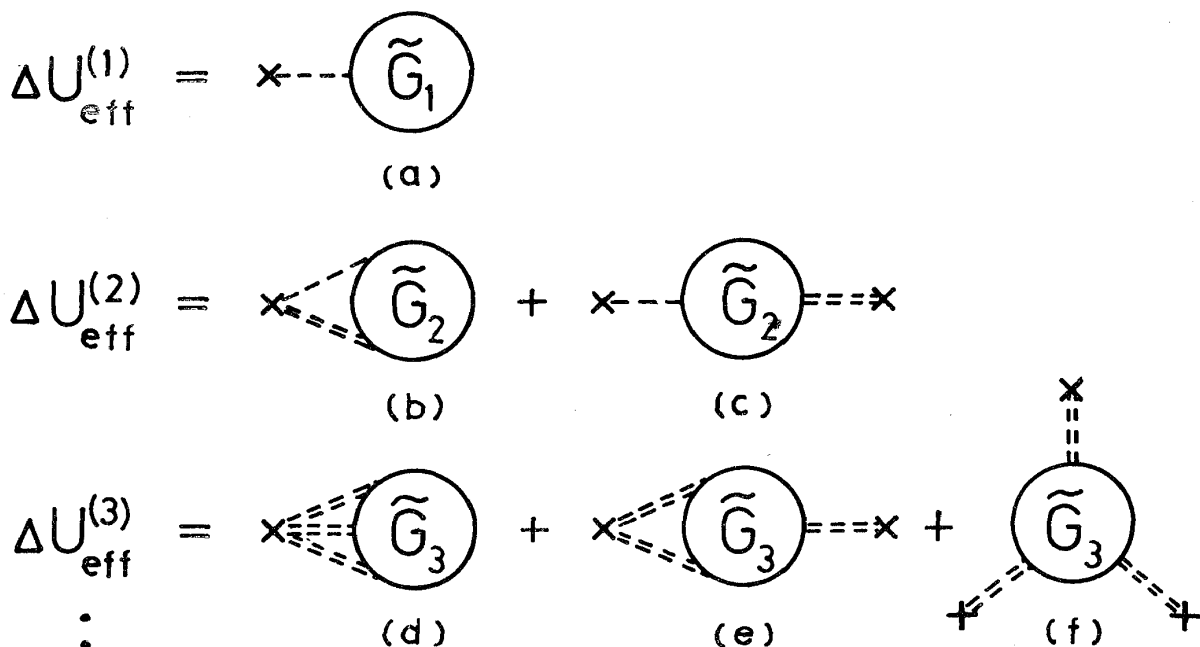


図 1. $\Delta U_{\text{eff}}^{(n)}$ のダイヤグラム表示, 点線, $W_0(q)$: 2 重の点線, $W(q) = W_0(q) / E(q)$: $\times$ 印, $\rho_i(\mathbf{q}) = \sum_j \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j]$: $\tilde{G}_n$, 電子ガスの既約な n 体グリーン関数。ここでは $\rho_i(\mathbf{q})$ を m 個含むダイヤグラムは m 体のイオン間相互作用だけで表わされるように, イオンの座標についての和に制限をつけてある。(本文参照)。また波状についての和および各ダイヤグラムの数因子は省略してある。

したがって $\Delta U_{\text{eff}}^{(2)}$ は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{eff}}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}}' \frac{\Pi(\mathbf{q})}{E(\mathbf{q})} |W_0(\mathbf{q})|^2 \rho_i(\mathbf{q}) \rho_i(-\mathbf{q}) \\ &= N_i \phi_1^{(2)} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_2^{(2)}(\mathbf{r}_{ij}) \end{aligned} \quad (2.5)$$

ここで N_i は系内のイオン数, $\phi_1^{(2)}$ および $\phi_2^{(2)}(\mathbf{r})$ はそれぞれイオン当りのポテンシャルエネルギーおよびイオン間相互作用である。

$$\phi_1^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}}' \frac{\Pi(\mathbf{q})}{E(\mathbf{q})} |W_0(\mathbf{q})|^2, \quad (2.6)$$

$$\phi_2^{(2)}(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{q}}' \frac{\Pi(\mathbf{q})}{E(\mathbf{q})} |W_0(\mathbf{q})|^2 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.7)$$

(2.5) 式の第 1 項および第 2 項はそれぞれ図 1 における (b) および (c) のダイヤグラ

ムに対応している。したがって、2次摂動計算では有効イオン間相互作用は直接クーロン相互作用と $\phi_2^{(2)}(r)$ との和で与えられる：

$$\phi(r) = \frac{2Z^2}{r} + \phi_2^{(2)}(r) \quad (2 \cdot 8)$$

別の言葉で云えば、 $\phi_2^{(2)}(r)$ は直接クーロン相互作用を遮蔽してその生残りが $\phi(r)$ である。この遮蔽効果は非常に大きく、平均イオン間距離近傍での生残りは1%のオーダーであり、その絶対値は常圧下融点近傍ではイオンの運動エネルギー ($\sim k_B T$) と同程度である。このため $\phi(r)$ の計算には非常に高い精度の近似が要求される。すなわち、特に多電子効果 (exchange-correlation) を考慮することが重要であり、金属の種類によっては電子-イオン相互作用の非局所性を取り込むことも重要である。これらの試みは従来数多くなされている。電子-イオン相互作用の非局所性を考慮すると、 $\tilde{G}_n$ は上で示したように分離して計算することはできない。しかし、2次摂動計算ではこの非局所性を考慮しても、有効イオン間相互作用は比較的簡単な計算できる。そのような計算法については次節で簡単に示すことにする。

本論文の目的はこのような2次摂動計算の改良ではなく、むしろ2次摂動理論そのものの限界性について調べることである。上で述べたように、2次摂動計算では有効イオン間相互作用は大きな遮蔽効果による生残りである。したがって、イオン間相互作用が本質的な役割を演ずる物理的性質に対しては、少なくとも次の3次摂動項に由来するイオン間相互作用を考慮することの重要性は容易に想像できる。これが我々のそもそもの問題意識であり、次節以降でこれを定量的に明らかにする。

しかし、高次の摂動計算では電子-イオン相互作用のとり方に特別の注意が必要である。すなわち、摂動計算の宿命として登場する擬ポテンシャルやモデルポテンシャルが果して生のポテンシャルであるか、それとも1個のイオンによる多重散乱を近似的に考慮した t-matrix 的なものであるか、ということが問題になる。もし後者ならば、たとえば図1(e)のダイアグラムは1個のイオンによる2種散乱を含むからそのまま取り込んではならない。伝導電子のあるイオンによる散乱とそれに引き続く他のイオンによる散乱の間の相関が十分小さい場合、すなわち電子の平均自由行程が十分長いときには t-matrix 展開が近似的に可能である。Ziman の式¹³⁾ による電気抵抗の計算値が実測値

長谷川正之

を再現するように決めたポテンシャルや、2次摂動計算で得られる Fermi 面が実験結果を再現するように選んだポテンシャルは、¹⁴⁾ 近似的な t-matrix と考えるべきである。したがって、このようなポテンシャルは高次の摂動計算には使えない。次節以降の計算で我々は Shaw のモデルポテンシャル¹⁵⁾を採用するが、このポテンシャルも決めるべきパラメータを含む。しかし、それらのパラメータは孤立イオンのスペクトルと金属の密度だけを用いて近似的に決定できる。したがって、このポテンシャルは生のポテンシャルとして高次の摂動計算にもそのまま使えるだろう。

§3. 2体および3体イオン間相互作用

前節で述べたように、イオン間相互作用の2次摂動計算では多電子効果および電子-イオン相互作用の非局所性に対する近似が結果を大きく左右する。本節ではまずこれらの計算法について簡単に述べておく。その後で3次摂動項に由来するイオン間相互作用の計算法とその結果を示す。

3-1. 2次摂動計算

波数 $\mathbf{k}$ から $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ へ散乱される電子に対する遮蔽された Shaw の非局所的なモデルポテンシャルは次のように書ける。

$$W(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = W_H(\mathbf{q}, \mathbf{k}) + \Delta W(\mathbf{q}) \quad (3.1)$$

$W_H(\mathbf{q}, \mathbf{k})$ は Hartree 近似による結果であり、 $\Delta W(\mathbf{q})$ は多電子効果による補正項を表わす、

$$\Delta W(\mathbf{q}) = -\frac{f(\mathbf{q})}{E(\mathbf{q})} [W_H(\mathbf{q}, \mathbf{k}) - W_0(\mathbf{q}, \mathbf{k})] \quad (3.2)$$

ここで $W_0(\mathbf{q}, \mathbf{k})$ は生のポテンシャルであり、 $f(\mathbf{q})$ は多電子効果を近似的に取り込む因子である。また多電子効果を考慮した遮蔽関数 $E(\mathbf{q})$ は $f(\mathbf{q})$ を用いて次のように書ける：

$$E(\mathbf{q}) = 1 + [1 - f(\mathbf{q})] [E_H(\mathbf{q}) - 1] \quad (3.3)$$

$E_H(q)$ は Hartree 近似の遮蔽関数である。このようなポテンシャルに対する2次摂動計算ではイオン間相互作用は次のように与えられる。

$$\phi(r) = \frac{2(Z^*)^2}{r} \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq F_N(q) \frac{\sin qr}{q} \right\} \quad (3.4)$$

ここで Z^* は depletion hole の電荷 ρ_d を考慮した有効価電数である、 $Z^* = Z - \rho_d$ 。また $F_N(q)$ は規格化されたエネルギー・波数特性関数と呼ばれるもので、(3.1)式と同様に次のように書ける：

$$F_N(q) = F_N^H(q) + \Delta F_N(q), \quad (3.5)$$

多電子効果による補正項は

$$\Delta F_N(q) = \left(\frac{\Omega_0 q^2}{4\pi Z^*} \right) \frac{E_H(q)}{E(q)} f(q) \{W_H(\mathbf{q}, \mathbf{k}) - W_0(\mathbf{q}, \mathbf{k})\}^2 \quad (3.6)$$

与えられる。 $W(\mathbf{q}, \mathbf{k})$ および $F_N(q)$ の詳細な計算法は Shaw の論文に与えられている。¹⁵⁾

イオン間相互作用 $\phi(r)$ は形式的には上で述べたように計算すればよい。しかし、現実の液体金属に適用するためには、更にいくつかの具体的な近似が必要である。それらは、モデルポテンシャルに含まれるパラメータ A_ℓ ($\ell = 0, 1, 2$) の決定に関する近似、 ρ_d の分布に関する近似、および $f(q)$ に対する近似等である。 A_ℓ はエネルギーに依存し、自由イオンの term value での値が知られている。任意のエネルギーでの A_ℓ の値はこれらの値を内挿または外挿することによって近似的に求められる。このモデルポテンシャルを金属に適用するためには基準とすべき電子のエネルギー、たとえば Fermi エネルギーの絶対値 E_F を知る必要がある。 E_F の計算には $A_\ell(E_F)$ が必要であるから、 E_F および $A_\ell(E_F)$ は本来与えられた次数の摂動計算で self-consistent に決定されるべきものである。しかし、 E_F の値は摂動の次数にあまり依存せず、また $A_\ell(E)$ のエネルギー依存性もあまり大きくない。したがって、 E_F および $A_\ell(E_F)$ の決定は最低次の摂動計算で十分である。前節の最後でも述べたように、このモデルポテンシャルが高次の摂動計算に適用できるのはこのような事情のお蔭である。このようにして計算

長谷川正之

された絶対零度での $A_\ell(E_F)$ の値が種々の金属に対して与えられている。融点近傍の液体金属に対しても同様に $A_\ell(E_F)$ を計算できるが、絶対零度のときからのずれは小さい。液体金属では伝導電子の有効質量が小さくなるから、この効果を考慮するとそのずれは一層小さくなる。したがって、これらの近似計算のあいまいさも考慮して、ここでは絶対零度での $A_\ell(E_F)$ の値をそのまま使うことにしよう。

ρ_d は第 1 近似では点電荷とみなせるが、これは $W(\mathbf{q}, \mathbf{k})$ および $F_N(q)$ の短波長領域に対してはあまり良い近似ではない。そこで ρ_d は半径 $\bar{R}$ の球内に一様に分布していると仮定しよう。¹⁷⁾ $\bar{R}$ には $R_\ell (= Z/A_\ell)$ の加重平均をとる：

$$\bar{R} = \frac{\sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell + 1) R_\ell}{\sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell + 1)}$$

ℓ_0 は ℓ の最大値である。このとき ρ_d によるポテンシャル $v_d(q)$ は次のように与えられる。

$$v_d(q) = \frac{8\pi\rho_d}{\Omega_0 q^2} \left\{ \frac{3}{(q\bar{R})^2} \left[\frac{\sin q\bar{R}}{q\bar{R}} - \cos q\bar{R} \right] \right\} \quad (3.7)$$

多電子効果については多くの研究があり、 $f(q)$ に対して種々の形が提案されている。ここでは Hartree-Fock の範囲でもっとも進んだ近似を採用することにする。^{18, 19)}

$$f_{\text{HF}}(q) = \frac{x^2}{3} \left\{ 1 - 2x^2 \ln x + \frac{1}{x} (x^3 + 1) \ln |x + 1| \right. \\ \left. + \frac{1}{x} (x^3 - 1) \ln |x - 1| \right\}, \quad x = q/2k_F \quad (3.8)$$

ここで k_F は Fermi 波数である。図 2 は $f(q)$ に対するいくつかの近似の比較である。^{20, 21)} $\Delta W(q)$ および $\Delta F_N(q)$ が大きな寄与をもつのは $0 \leq q \leq 2k_F$ の領域であって、その領域では図 2 のそれぞれの $f(q)$ はお互いにあまり違わない。したがって、図 2 のいずれの近似を用いても有効イオン相互作用に大きな差は生じないと期待される。実際アルカリ金属に対しては定性的にも定量的にもほぼ同様な結果が得られる。しかし A_ℓ のような多価金属に対しては更に詳細な検討が必要である。^{22, 23)}

図 3、図 4 および図 5 に示された実線が上で述べた近似計算による Na, K および A_ℓ のイオン間相互作用である。次に本論文の目的である 3 次摂動項に由来するイオン間相

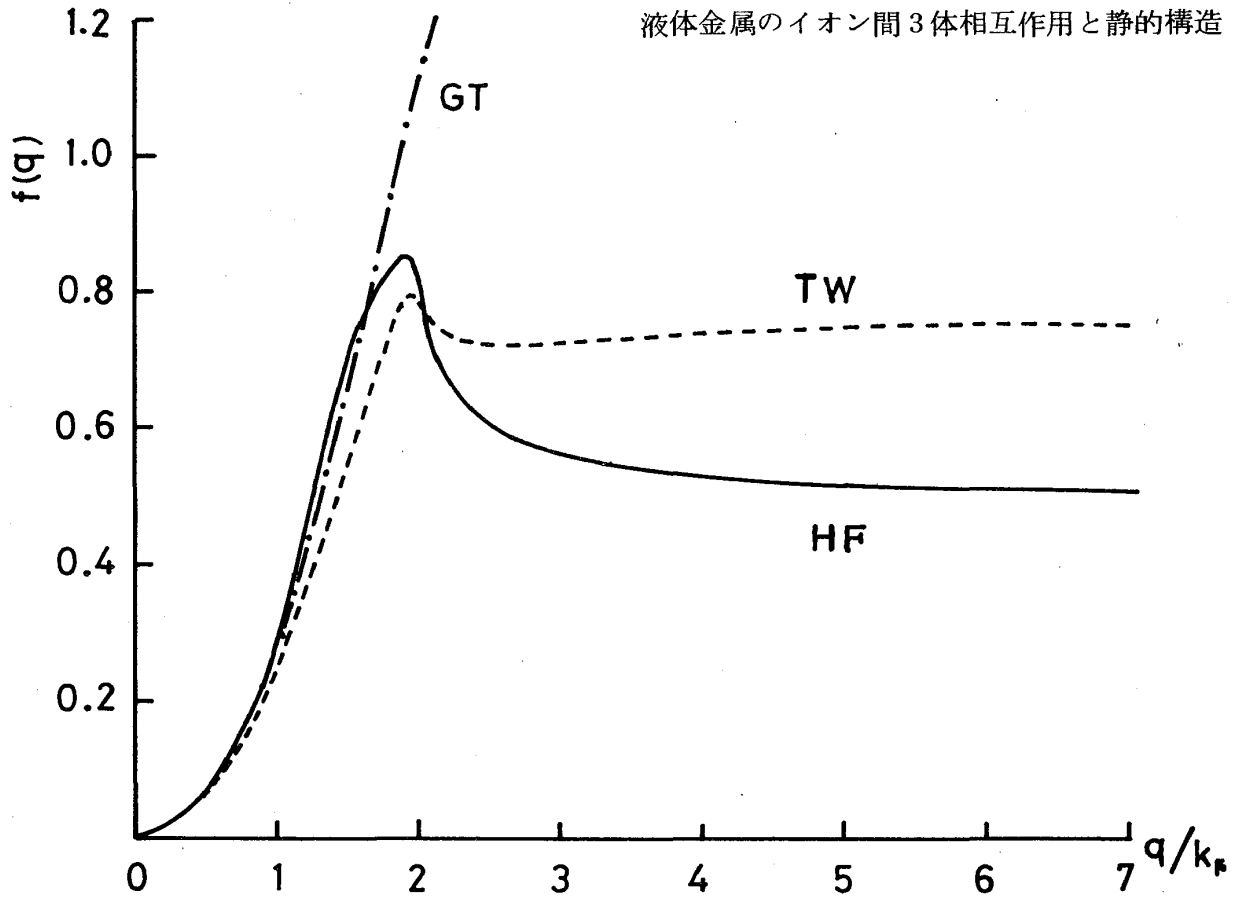


図2. 多電子効果を表わす $f(q)$ に対する種々の近似。HF, Hartree - Fock
 の範囲でもっとも進んだ近似^{18,19)}: TW, Toigo - Woodruff²⁰⁾ による近
 似。なお GT は $\alpha r_s / \pi^2 = 0.2$, すなわち $r_s \approx 3.8$ のときの結果である。
 ここで $\alpha = (4/q\pi)^{13}$

相互作用の計算に進むことにしよう。以下では詳しい計算は Na に限定して行い、K およ
 び Al に対しては初歩的な結果を示すにとどめる。

3-2. 3次摂動項の計算 (3体力)

この従節では3次摂動項に由来するイオン間相互作用を定量的に評価して、それらが
 液体金属におけるイオン系の静的構造に及ぼす効果を考察しよう。§2でも述べたよう
 に、3次以上の摂動計算に電子-イオン相互作用の非局所性を正確に取り込むことは現
 実的に不可能である。この非局所性の効果は3次以上の摂動計算で一層重要になると思
 われる。しかし、それらの詳細は将来の研究に委ねることにして、ここでは準局所近似
 で満足することにしよう。この近似では§2で示した一般的な定式化がそのまま使える。
 すなわち、(2・3)式において $n=3$ とおくと

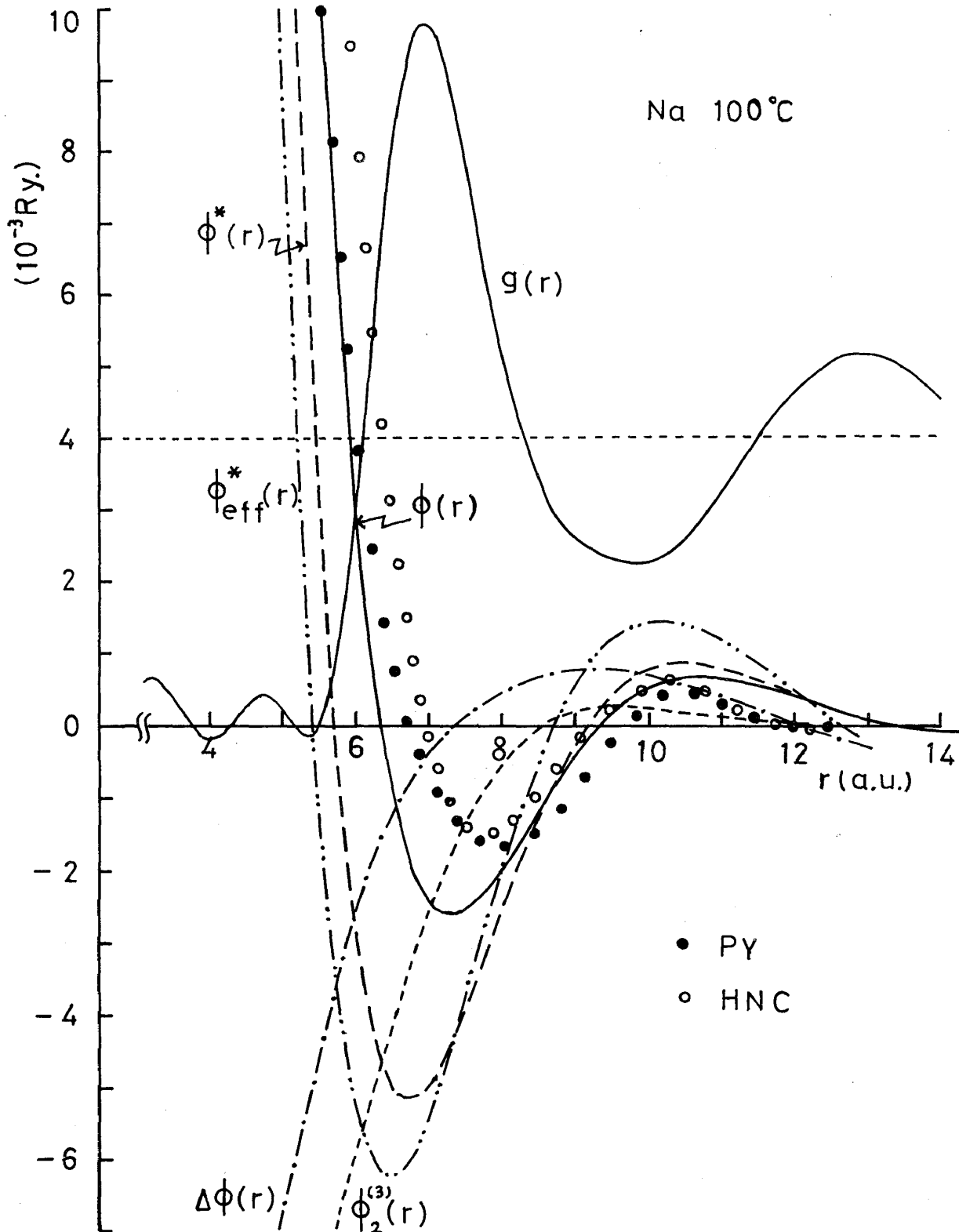


図3. Na のイオン間相互作用。 $\phi(r)$, 2次摂動計算: $\phi^*(r) + \phi_2^{(3)}(r)$: $\phi_{\text{eff}}^*(r) = \phi^*(r) + \Delta\phi(r)$: PYおよび HNC, $S(q)$ の実験データ²⁷ から Percus-Yevickおよび Hypernetted chain 方程式にもとづいて計算されたポテンシャル, なお $\Delta\phi(r)$ には図11の(1)の結果を用いた。

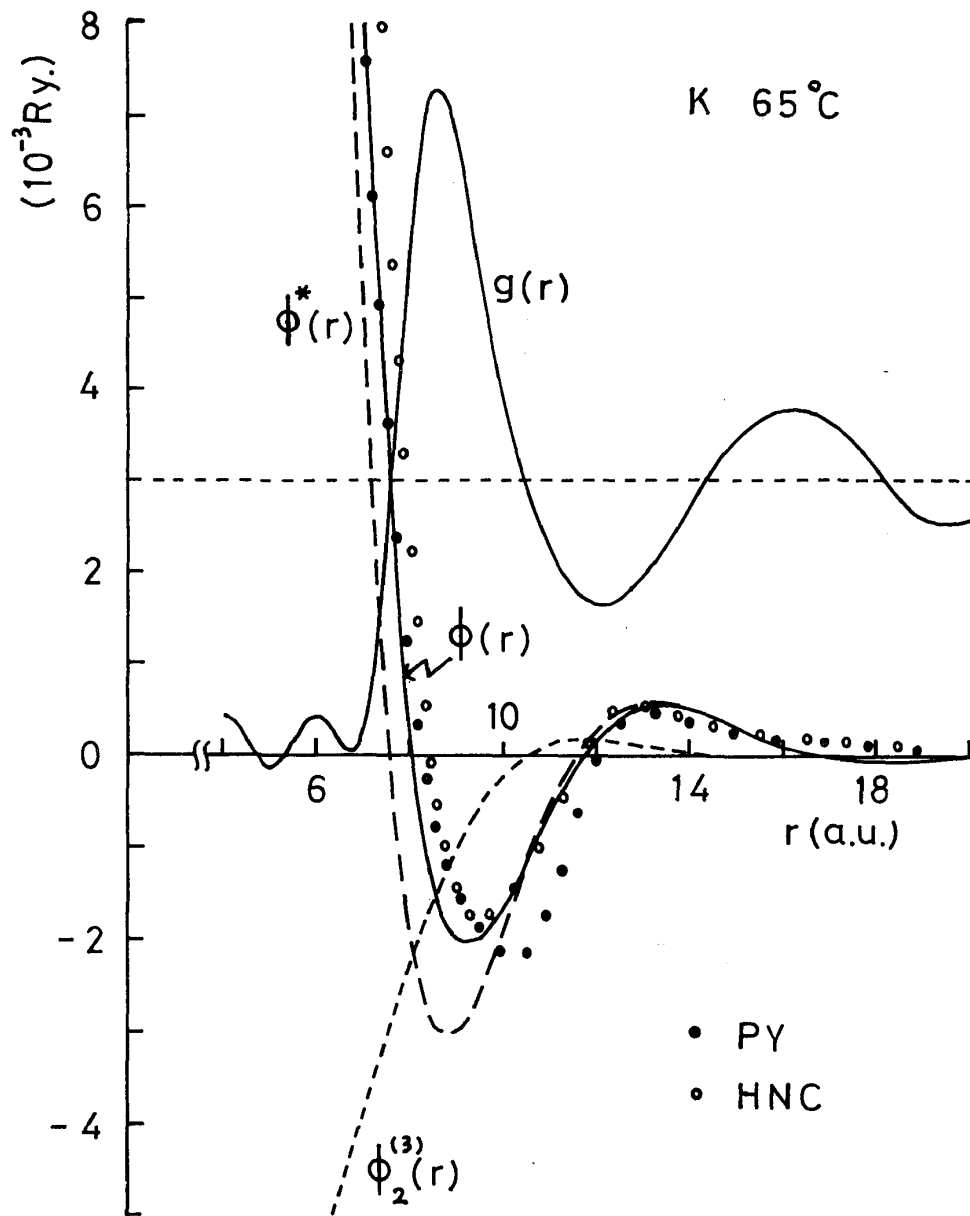


図 4. K のイオン間相互作用。記号は図 3 と同じ。

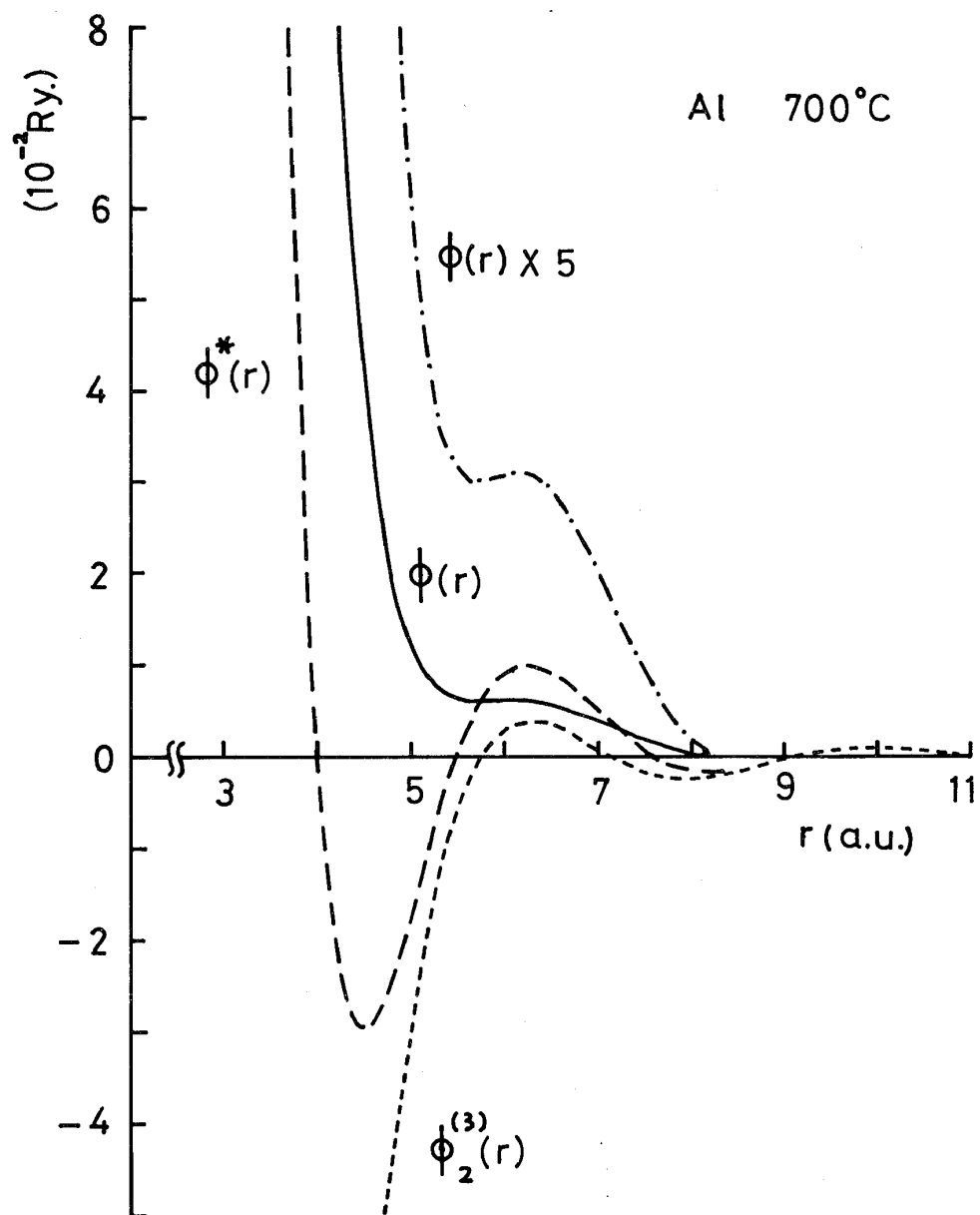


図5. Al のイオン間相互作用。記号は図3と同じ。

$$\Delta U_{\text{eff}}^{(3)} = -\frac{\Omega_0^3}{6} \sum'_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \tilde{G}_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \\ W(\mathbf{q}_1) W(\mathbf{q}_2) W(\mathbf{q}_3) \rho_i(-\mathbf{q}_1) \rho_i(-\mathbf{q}_2) \rho_i(-\mathbf{q}_3) \quad (3 \cdot 9)$$

(2・5)式と同様に(3・9)式は1体, 2体および3体の相互作用の和で表わされる:

$$\Delta U_{\text{eff}}^{(3)} = N i \phi_1^{(3)} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_2^{(3)}(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{6} \sum_{i \neq j \neq k} \phi_3^{(3)}(\mathbf{r}_{ik}, \mathbf{r}_{jk}) \quad (3 \cdot 10)$$

(3・10)式の各項は図1の(d), (e)および(f)の各ダイヤグラムにそれぞれ対応している。

$\phi_m^{(3)}$ ($m \leq 3$) は以下に示すように数値計算に便利な積分形で書ける。まず $\phi_1^{(3)}$ と $\phi_2^{(3)}(\mathbf{r})$ の変形は簡単で, それぞれ次のように書ける。

$$\phi_1^{(3)} = -\frac{2\Omega_0^3}{3(2\pi)^4} \int_0^\infty d\mathbf{q}_1 \int_0^{\mathbf{q}_1} d\mathbf{q}_2 \int_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}^{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2} d\mathbf{q}_3 \mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3 \tilde{G}_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \\ \cdot W(\mathbf{q}_1) W(\mathbf{q}_2) W(\mathbf{q}_3) \quad (3 \cdot 11)$$

$$\phi_2^{(3)}(\mathbf{r}) = -\frac{2\Omega_0^3}{(2\pi)^4} \int_0^\infty d\mathbf{q}_1 \int_0^{\mathbf{q}_1} d\mathbf{q}_2 \int_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}^{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2} d\mathbf{q}_3 \mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3 \tilde{G}_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \\ \cdot W(\mathbf{q}_1) W(\mathbf{q}_2) W(\mathbf{q}_3) \left\{ \frac{\sin \mathbf{q}_1 \mathbf{r}}{\mathbf{q}_1 r} + \frac{\sin \mathbf{q}_2 \mathbf{r}}{\mathbf{q}_2 r} \right\} \quad (3 \cdot 12)$$

(3・12)式では被積分関数を $\mathbf{q}_1$ と $\mathbf{q}_2$ について対称化することによって(3・11)式と同様に積分空間を半分にした。3体相互作用 $\phi_3^{(3)}$ の変形はかなり複雑であるから, それは数値計算法と共に附録Bで示すことにする。最終的な表式は次のように与えられる:

$$\phi_3^{(3)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = -\frac{2\Omega_0^3}{(2\pi)^4} \int_0^\infty d\mathbf{q}_1 \int_0^{\mathbf{q}_1} d\mathbf{q}_2 \int_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}^{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2} d\mathbf{q}_3 \mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3 \tilde{G}_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \\ \cdot W(\mathbf{q}_1) W(\mathbf{q}_2) W(\mathbf{q}_3) \{ M(\alpha, \beta, r) + M(\alpha', \beta', r') \} \quad (3 \cdot 13)$$

ここで

$$M(\alpha, \beta, r) = \int_0^1 dx J_0(\alpha \sqrt{1-x^2}) J_0(\beta \sqrt{1-x^2}) \cos r x \quad (3 \cdot 14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = q_1 R_1 \sqrt{1 - \cos^2 \varphi_3} \\ \beta = q_2 R_2 \sqrt{1 - \cos^2 \theta_3} \\ r = q_1 R_1 \cos \varphi_3 - q_2 R_2 \cos \theta_3 \end{array} \right. \quad (3 \cdot 15)$$

$$\cos \varphi_i = \frac{R_j^2 + R_k^2 - R_i^2}{2 R_j R_k}, \quad \cos \theta_i = \frac{q_j^2 q_k^2 - q_i^2}{2 q_j q_k}$$

(3・13) 式で R_1, R_2, R_3 は 3 個のイオンが形成する三角形の各辺の長さを表わす。また $M(\alpha', \beta', r')$ は被積分関数を q_1 と q_2 について対称化するために付け加えたもので、 α', β', r' はそれぞれ α, β, r で q_1 と q_2 を交換したもので与えられる。(3・14) 式の J_0 は零次の Bessel 関数である。

$\phi_m^{(3)} (m \leq 3)$ を評価するためには更に $W(q)$ および $\bar{G}_3$ に対する近似が必要である。 $W(q)$ には (3・1) 式で示した Shaw のモデルポテンシャル $W(\mathbf{q}, \mathbf{k})$ に対する準局所近似を用いる。すなわち、Fermi 面間の散乱 ($q \leq 2k_F$) および Fermi 面からの後方散乱 ($q > 2k_F$) に対する結果を使う。 $\bar{G}_3$ に対しては電子間相互作用について最低次の結果を用いる。この近似では絶対零度のとき $\bar{G}_3$ の解析的な表式が得られが^{7,10)} 液体金属の融点近傍でも伝導電子はまだ十分縮退しているから、絶対零度のときの表式がそのまま使えるだろう。すなわち：

$$\begin{aligned} \bar{G}_3^{(0)}(q_1, q_2, q_3) = & -\frac{k_R^2}{\pi^2 q_1 q_2 q_3} \left\{ \sum_{m=1}^3 \cos \theta_m \cdot \ell_n \left| \frac{2k_F + q_m}{2k_F - q_m} \right| \right. \\ & \left. - \Delta \left[\begin{array}{ll} \ell_n \left| \frac{1 - \Delta A}{1 + \Delta A} \right| & : k_R / k_F < 1 \\ 2 \tan^{-1}(\Delta A) & : k_R / k_F > 1 \end{array} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3 \cdot 16)$$

* 本論文の $\bar{G}_3$ の定義は文献(7)の $g(q_1, q_2, q_3)$ および文献(10)の $A^{(3)}(q_1, q_2, q_3)$ とは符号と数因子 $3! = 6$ だけ異なる。

k_R は波数 q_1, q_2, q_3 を各辺にもつ三角形に外接する円の半径である,

$$k_R = \frac{q_m}{2 \sin \theta_m} = \frac{q_1 q_2 q_3}{(2 q_1^2 q_2^2 + 2 q_1^2 q_3^2 + 2 q_2^2 q_3^2 - q_1^4 - q_2^4 - q_3^4)^{1/2}}$$

また Δ , A はそれぞれ次のように与えられる,

$$\Delta = (|1 - (k_F/k_R)^2|)^{1/2}$$

$$A = \frac{q_1 q_2 q_3}{(2k_F)^3} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}{(2k_F)^2} \right]^{-1}$$

(3.16) 式における $\tan^{-1} x$ は $0 < \tan^{-1} x < \pi$ で定義される。(3.16) 式は $\theta_m = 0, \pi$ のとき正しくない¹⁰⁾ すなわち, $q_1 = q_2 = q, q_3 = 0$ のときは

$$\widetilde{G}_3^{(0)}(q, q, 0) = -\frac{1}{4\pi^2 q} \ell_n \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \quad (3.16')$$

$q_3 = q_1 + q_2$ のときは

$$\begin{aligned} \widetilde{G}_3^{(0)}(q_1, q_2, q_3) = & -\frac{1}{8\pi^2 q_1 q_2 q_3} \left\{ (4k_F^2 - q_1^2) \ell_n \left| \frac{2k_F + q_1}{2k_F - q_1} \right| \right. \\ & \left. + (4k_F^2 - q_2^2) \ell_n \left| \frac{2k_F + q_2}{2k_F - q_2} \right| - (4k_F^2 - q_3^2) \ell_n \left| \frac{2k_F + q_3}{2k_F - q_3} \right| \right\} \quad (3.16'') \end{aligned}$$

(3.16) 式の $\ell_n |(1 - \Delta A)/(1 + \Delta A)|$ も $q_m = 2k_F$ で対数発散する。数値積分 (Simpson 法を使う) をするとき, これらの発散項は発散点近傍で積分値を正しく与えるように発散点での値を適当に選ぶことによって簡単に処理できる。

以上述べたような近似で計算された結果を示そう。まず1体のポテンシャルエネルギー $\phi_1^{(3)}$ は当面我々の関心外にあるが, その値は Na, K, Al に対してそれぞれ $-0.00626 \text{ Ry.}, -0.00329 \text{ Ry.}, -0.159 \text{ Ry.}$ である。2体相互作用 $\phi_2^{(3)}(r)$ の結果はそれぞれ図3, 図4, 図5に示してある。図から明らかなように, $\phi_2^{(3)}(r)$ はいずれも近距離で大きな負の値をもつ引力性のポテンシャルである。したがって, $\phi_2^{(3)}(r)$ を考慮した2体相互作用 $\phi^*(r) = \phi(r) + \phi_2^{(3)}(r)$ の hard-core 的な相互作用の位置は $\phi(r)$

長谷川正之

のそれにくらべてかなり近距離側に移る。また Na と K では平均イオン間距離近傍におけるポテンシャルの井戸はかなり深くなり、Al では新たに深い井戸ができる。このような $\phi_2^{(3)}$ の性質は種々の物理量に対して異なる効果をもつであろう。固体の格子振動等に対しては格子間距離でのイオン間相互作用だけが重要であるから、近距離性のポテンシャルである $\phi_2^{(3)}(r)$ はそれらの性質に対してはあまり大きな効果を及ぼさないと期待される。しかし、液体金属におけるイオン系の時空構造に対しては、剛体球モデルの適用²⁴⁾や計算機実験の研究²⁵⁾から、hard-core 的な相互作用が本質的な役割を果すことが知られている。したがって、 $\phi_2^{(3)}(r)$ は液体金属の時空構造に対してもっとも大きな効果をもつであろう。図6は $\phi(r)$ および $\phi^*(r)$ にもとづいて近似的に計算した Na の構造因子

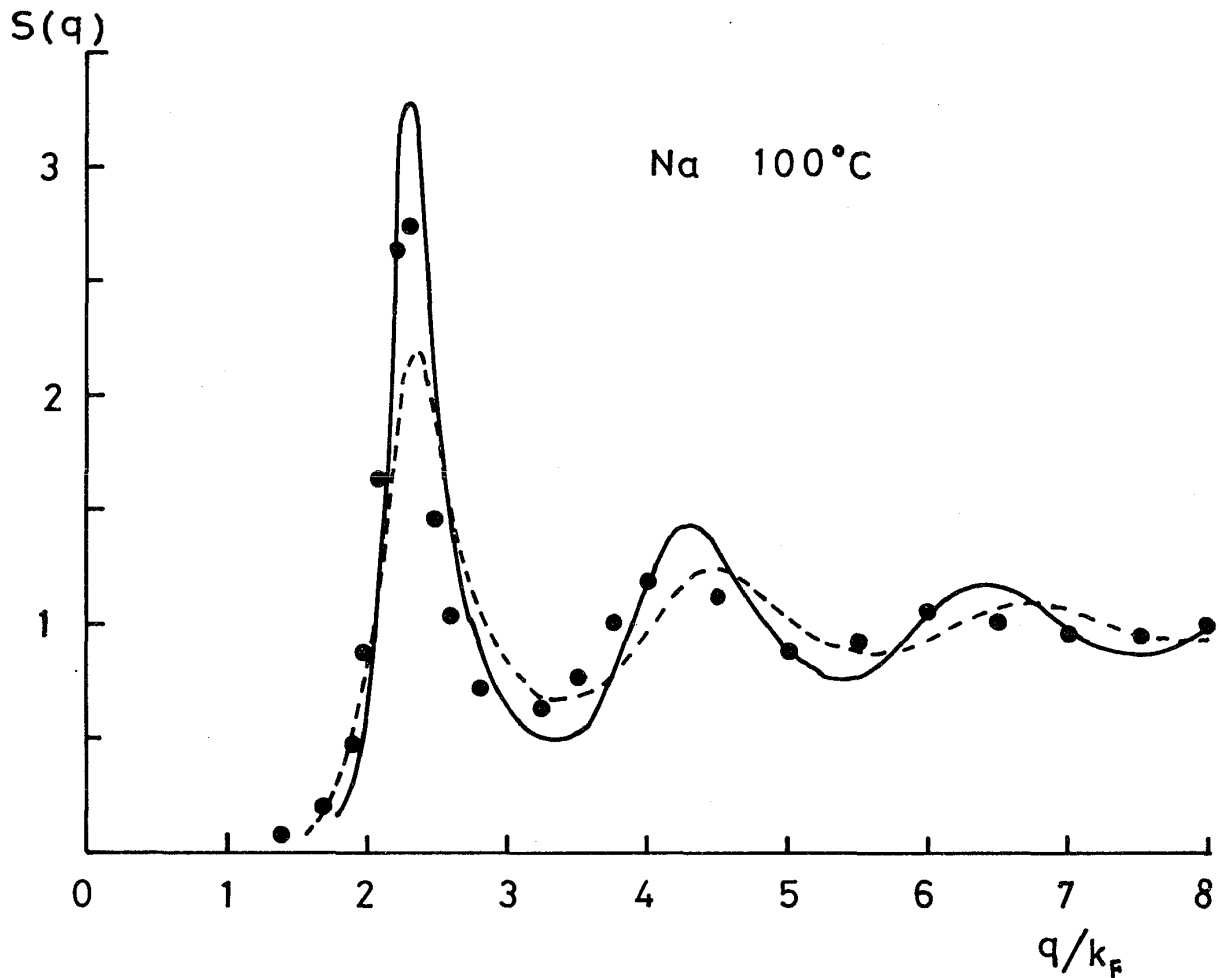


図6. H. C. Andersonら²⁶⁾の方法で計算された Na の構造因子 $S(q)$ 。
実線, $\phi(r)$ にもとづく : 点線, $\phi^*(r)$

$S(q)$ である。この近似は H. C. Anderson らの理論にもとづいてポテンシャルの反発力部分だけを考慮するものである。²⁶⁾ 計算された $S(q)$ のいずれが実験結果に近い、すなわち優れているかを判定するにはこの近似計算では不満足であろう。しかし計算された $S(q)$ 間の違いから $\phi_2^{(3)}(r)$ の大きな効果が認められる。図 3 および図 4 には、 $S(q)$ の実験データ²⁷⁾ を用いて Percus-Yevick (PY) および Hypernetted chain (HNC) 方程式¹⁾ にもとづいて計算された Na および K のポテンシャルを示してある。不幸なことに、 $\phi_2^{(3)}(r)$ を考慮すると我々の計算と近似理論 (PY, HNC) にもとづく実験値との差は一層大きくなってしまふ。Ballentine-Jones²⁸⁾ は $S(q)$ の実験誤差が 2 体ポテンシャルの hard-core 的な相互作用の位置に影響を及ぼすことは殆んどないことわ明らかにしている。したがって、これらの近似理論 (PY, HNC) は 2 体ポテンシャルの計算に対しては、従来考えられていたよりも一層大きな欠陥をもっていると推定される。このように、2 次摂動理論にもとづく液体金属の構造に関する理論的研究や実験の解析は、明らかに再検討をせまられている。

次に (3・13) 式にもとづいて計算された Na の 3 体相互作用 $\phi_3^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ の結果を示そう。図 7 および図 8 はいくつかのイオン配列に対する結果である。 $\phi^*(r)$ の大きな反発力部分を考慮して、これらの計算は $R_i \geq 5 \text{ a.u.}$ に限定してある。図から明らかのように、 $\phi_3^{(3)}$ もイオンの相互間隔が小さい配列で負の引力性ポテンシャルである。したがって、液体金属の構造に対しては、 $\phi_3^{(3)}$ は $\phi_2^{(3)}(r)$ と定性的に同じような効果をもつことが期待される。このことは、3 体相互作用が存在するときでも新たに有効 2 体相互作用を定義することによって、 $\phi_3^{(3)}$ を 2 体相互作用へくり込んで直観的に確かめることができる。このくり込み理論およびその結果については次節で示す。

最近、簡単な金属におけるイオン間多体相互作用 $\phi_n^{(n)}$ の漸近形の解析的な表式が Harrison²⁹⁾ および Lloyd-Oglesby³⁰⁾ によって得られている。また Beissner³¹⁾ はそれらの結果を遷移金属に対しても拡張することを試みている。Harrison による $\phi_3^{(3)}$ の漸近形は次のように与えられる：

$$\phi_3^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = \frac{8k_F^2}{\pi} \left(-\frac{3\pi Z}{4k_F^3} \right)^3 \frac{W(q_1) W(q_2) W(q_3)}{R_1 R_2 R_3} \frac{\cos k_F(R_1 + R_2 + R_3)}{k_F(R_1 + R_2 + R_3)}$$

$$q_i = k_F \sqrt{2(1 + \cos \varphi_i)} \quad (3 \cdot 17)$$

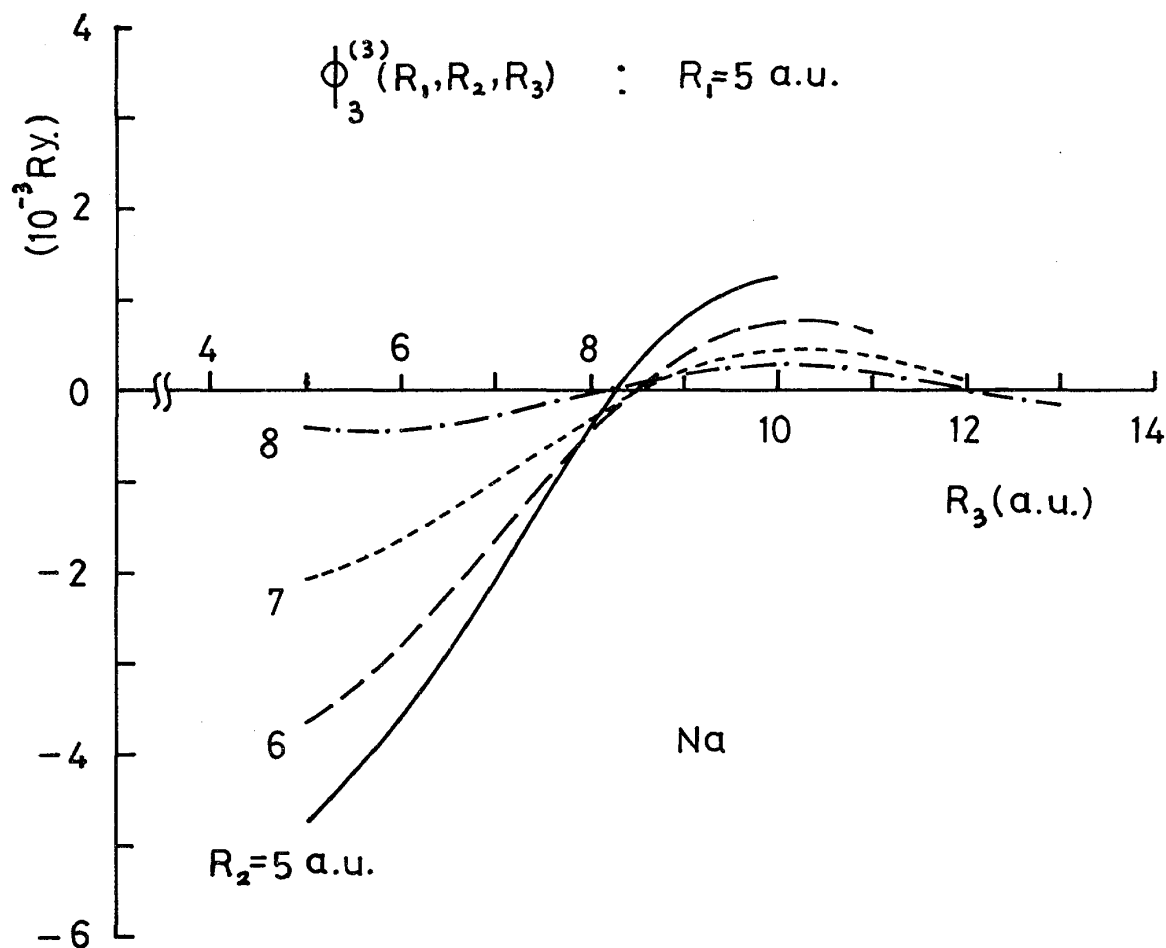
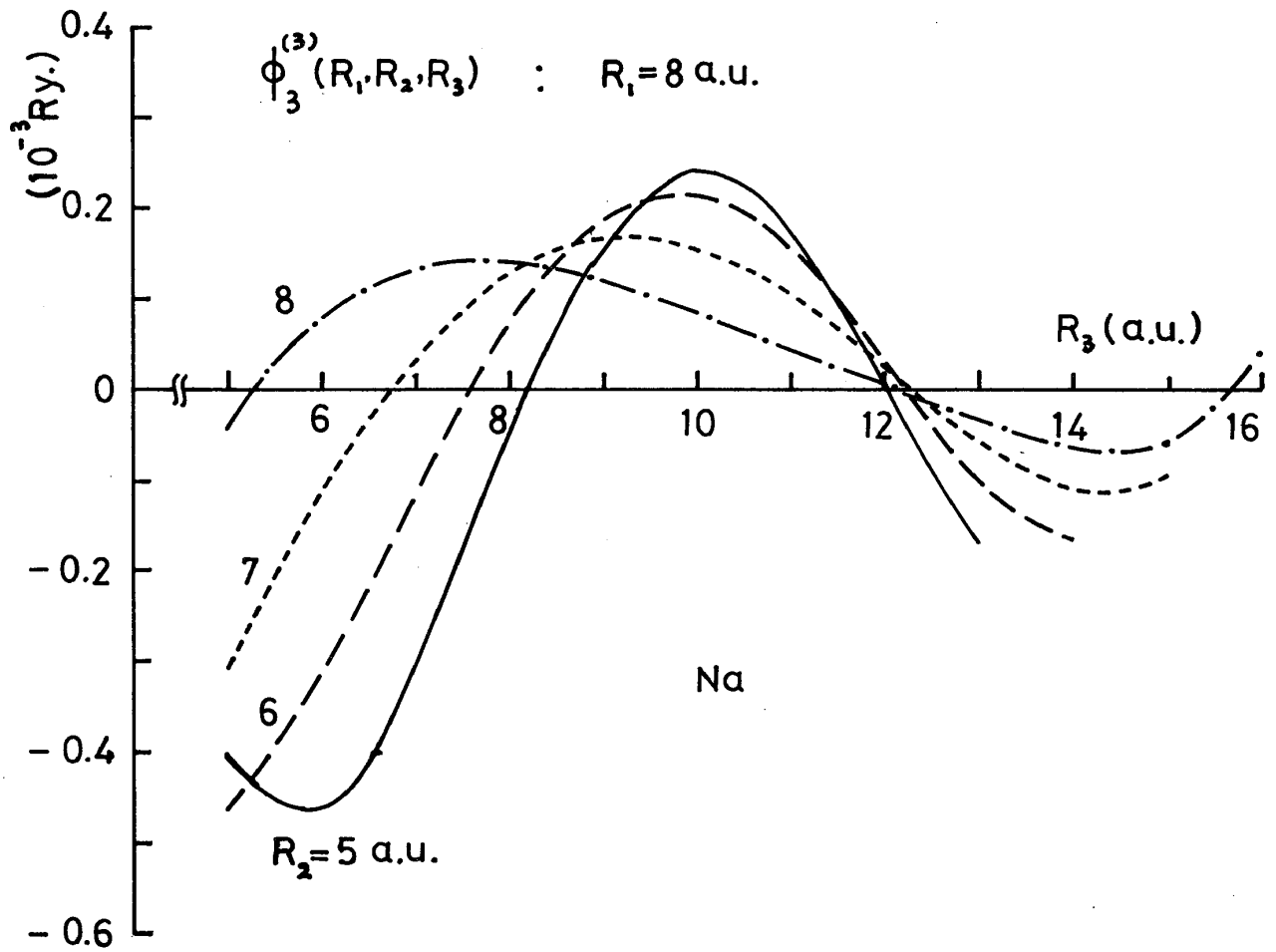


図7. (3.13) による $\phi_3^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$

ϕ_i は(3.15)式の下で定義される。Harrison はこの表式がかなり近距離でも適用できることを期待して、結晶構造に対する $\phi_3^{(3)}$ の効果について考察している。図9はNaの $\phi_3^{(3)}(R, R, R)$ に対する我々の計算と漸近形との比較である。Naの液体構造にとって重要な近距離での $\phi_3^{(3)}$ の振舞いは定性的にも、定量的にも両者間で大きく異なる。(3.17)式の結果が小さくなるのは $W(q_i)$ の値が非常に小さくなるためである。これは他のアルカリ金属でも同様である。Alのような多価金属では定性的にも、定量的にも改善される可能性がある。

上で示した $\phi_m^{(3)}$ ($m \leq 3$) の計算結果には定量的に若干疑問が残る。本節の初めでも述べたように、高次の摂動計算では電子-イオン相互作用の非局所性の効果が一層重要になると考えられる。本節の計算で用いた準局所近似は、2次摂動計算ではかなり合理


 図8. (3.13) による $\phi_3^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$

的な近似であるが、高次の摂動計算ではあまりよい近似ではない。この準局所近似は $\phi_m^{(3)} (m \leq 3)$ の計算では若干過大評価をもたらしていると想像される。したがって、定量的に更に確信できる結果を得るためには、非局所性の効果を適当に考慮した新しい近似を考える必要がある。最近格子振動の計算で、Bertoniらは非局所性の効果を平均的なポテンシャルを用いて取り込む試みをしている。³²⁾

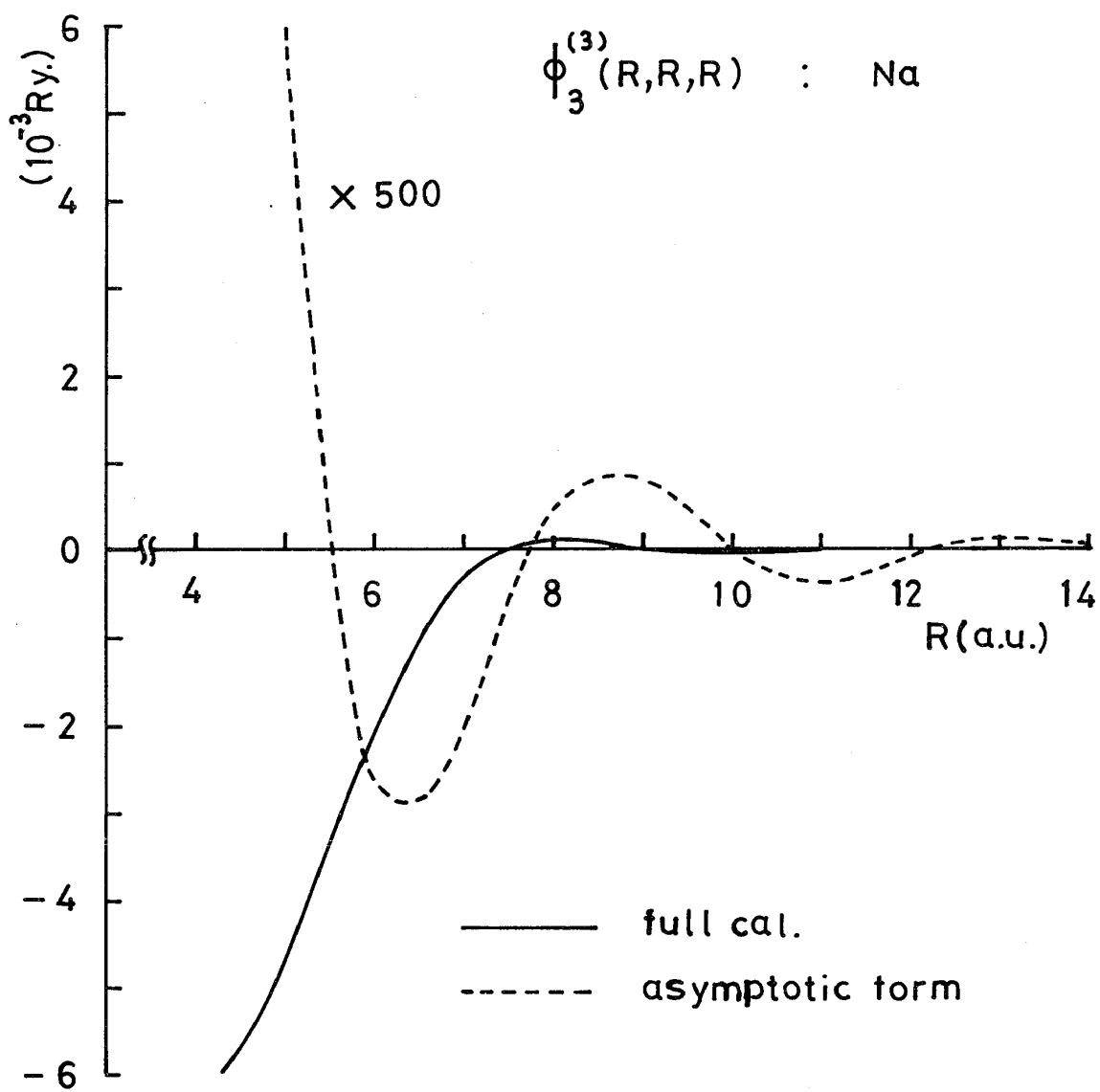


図9. $\phi_3(R, R, R)$ に対する我々の計算 (実線) と (3・17) 式による漸近形 (点線) の比較。

§4. 3体相互作用の2体相互作用へのくり込み

3体相互作用が存在するときでも、あたかも2体相互作用しか存在しないと考えることによって、新たに有効2体相互作用を定義できる。この有効2体相互作用を計算しておけば、従来の2体力理論の定式化がそのまま使えるという利点がある。また従来提案されてきた2体力の範囲での近似理論や考察もそのまま適用でき、直観的な理解にも役立つ。本節ではこの方法にしたがって、前節で計算したイオン間3体相互作用 $\phi_3^{(3)}$ がイオン系の静的構造に対しても効果を検討する。

3体相互作用の2体相互作用へのくり込みは対象とする物理量によって異なる。³³⁾ ここでは動径分布関数（または構造因子）のようなイオン系の相関を決定する有効2体相互作用について調べる。この場合のくり込みはもっとも複雑で理解しにくい、その一般的な処方せんは Casanova らによって与えられている。³³⁾ またくり込みの近似理論は Rushbrook-Silbert³⁴⁾ (HNC), Rowlinson³⁵⁾ (RY), Singh-Ram³⁶⁾ (Born-Green), および Chen-Present³⁷⁾ (密度展開の2次まで) らによって展開されている。更にこれらの理論を用いて実際に液体アルゴンにおける3体の triplet-dipole 相互作用を2体の Van der Waals 相互作用にくり込む試みもなされている。^{33, 38, 39)}

2体相互作用を $\phi_2(r)$, 3体相互作用を $\phi_3(\mathbf{r}_{ik}, \mathbf{r}_{jk})$ とすると、液体の構造を決定する有効2体相互作用は一般に次のように与えられる。³³⁾

$$\phi_{\text{eff}}(r) = \phi_2(r) + \Delta\phi(r), \quad \Delta\phi(r) = -k_B T \Xi(r), \quad (4 \cdot 1)$$

ここで $\Delta\phi(r)$ は3体相互作用によるくり込み部分であり、 $\Xi(r)$ はクラスター展開で線既的な (line-irreducible) ダイアグラムの和で与えられる。³³⁾ 図10は ϕ_3 については最低次、密度 (ρ) については2次までとったときの $\Xi(r_{12})$ のダイアグラム表示である。これらのダイアグラムを無限次まで集めてまとめることは不可能に近い。そこでもっとも簡単な近似として、図10の最初のダイアグラムだけをとる近似がまず考えられる。すなわち、

$$\begin{aligned} \Delta\phi(r_{12}) \simeq & -k_B T \rho \int d\mathbf{r}_3 \exp[-\beta\phi_2(r_{13})] \exp[-\beta\phi_2(r_{23})] \\ & \cdot \{ \exp[-\beta\phi_3(\mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23})] - 1 \} \end{aligned} \quad (4 \cdot 2)$$

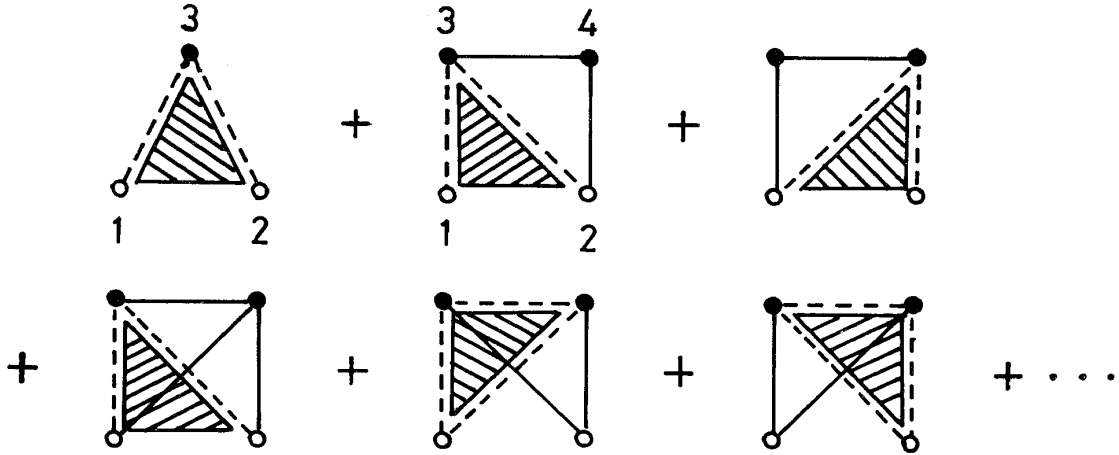


図 10. $E(r_{12})$ に対するクラスター展開のダイアグラム表示。白丸, イオンの基礎座標 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$: 黒丸, イオンの積分座標, $\rho \int d\mathbf{r}_i$: 点線, $e_{ij} = \exp[-\beta\phi_2(r_{ij})]$: 実線, $f_{ij} = e_{ij} - 1$: 斜線をつけた三角形, $f_{ijk} = \exp[-\beta\phi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)] - 1$ 。

しかし、このようにクラスター展開の最低次で止める近似は高密度液体では一般に著しく不満足である。そこでもっともらしい近似として、(4・2) 式の $\exp[-\beta\phi_2(r)]$ が動径分布関数 $g(r)$ の最低次の結果であることに注意して、 $\exp[-\beta\phi_2(r)]$ を $g(r)$ で置き替えることにしよう。すなわち、

$$\Delta\phi(r_{12}) \simeq -k_B T \rho \int d\mathbf{r}_3 g(r_{13}) g(r_{23}) \{ \exp[-\beta\phi_3(\mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23})] - 1 \} \quad (4 \cdot 3)$$

図 10 に示したクラスター展開にもとづいて、この近似を基礎づけることは困難である。しかしその近似のもっともらしさは、以下で示すようにエネルギーに対する有効 2 体相互作用との類似性の考察から、ある程度納得できるだろう。

3 体相互作用が存在するときのエネルギーに対する有効 2 体相互作用は (4・1) 式と異なる。この場合のくり込み部分を $\Delta\phi_E(r)$ とすると、全く一般的にそれは

$$\Delta\phi_E(r) = \frac{\rho}{3} \int d\mathbf{r}_3 \frac{g_3(\mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23})}{g(r_{12})} \phi_3(\mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23}) \quad (4 \cdot 4)$$

で与えられる。³³⁾ ϕ_3 は十分小さいとしてその最低次までとる近似で考えることにしよう。したがって、 $g(r)$ および g_3 は ϕ_2 だけで相互作用している系の動径分布関数および 3 体

相関々数である。 $\Delta\phi_E$ の最低次の近似は(4.4)式において $g(r)$ および g_3 にそれぞれ最低次の結果を用いれば得られる。すなわち、

$$\Delta\phi_E(r) \simeq \frac{\rho}{3} \int d\mathbf{r}_3 \exp[-\beta\phi_2(r_{13})] \exp[-\beta\phi_2(r_{23})] \phi_3(\mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23}) \quad (4.5)$$

(4.2)式と(4.5)式は非常によく似た形をしている。すなわち、(4.2)式において $\beta\phi_3 \ll 1$ と仮定して $\exp[-\beta\phi_3]$ を展開すれば、(4.5)式と全く同形の式が得られ、係数は3倍だけ大きい。一方、(4.4)式の g_3 にKirkwoodの重ね合せの近似¹⁾、 $g_3(\mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23}) \approx g(r_{12})g(r_{13})g(r_{23})$ を採用すれば $\Delta\phi_E$ は次のように与えられる：

$$\Delta\phi_E(r_{12}) \simeq \frac{\rho}{3} \int d\mathbf{r}_3 g(r_{13})g(r_{23})\phi_3(\mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23}) \quad (4.6)$$

最低次の場合と全く同様に、(4.3)式は(4.6)式と係数が3だけ違う同形の式に帰着する。したがって、最低次での $\Delta\phi$ と $\Delta\phi_E$ との類似性が高次でもそのまま保たれていると仮定すれば、(4.3)式は(4.6)式と同程度の近似として認められる。我々は当面この仮定が正しいことを期待して、(4.3)式を用いて $\Delta\phi(r)$ を評価することにしよう。 $\Delta\phi(r)$ に対する更に厳密な近似法については将来の課題として残しておく。なお、 $\Delta\phi(r)$ と $\Delta\phi_E(r)$ は上で示したように明らかに異なるにもかかわらず、これらを混同した議論が液体アルゴンに対してなされている。³⁹⁾

次に(4.3)式を用いて実際にNaの $\Delta\phi(r)$ を評価してみよう。その際、2体および3体相互作用としては前節で計算した $\phi^*(r)$ および $\phi_3^{(3)}$ を用いる。(4.3)式の計算には更に $g(r)$ に対する近似が必要である。Molecular DynamicsやMonte Carlo法を使えば、 $g(r)$ はかなり正確に計算される。²⁵⁾しかしそれだけですで大変な計算であるから、ここでは簡単な近似計算で満足することにしよう。まず第1の近似として、前節で述べたH.C.Andersonら²⁶⁾の方法で計算された $g(r)$ を用いる。第2の近似として、 $S(q)$ の実験データ²⁷⁾から計算された $g(r)$ を用いる。図11はこのようにして計算されたNaの $\Delta\phi(r)$ である。2つの近似は定性的には同様な結果を与えるが、定量的には両者による結果は2倍程度異なってしまう。(4.3)式で与えられる $\Delta\phi(r)$ は、 $g(r)$ の第1ピークおよびそれより近距離側での振舞いに大きく左右される。このため第1の近似では過大評価、第2の近似では過小評価の恐れがある。したがって、 $\Delta\phi(r)$ は定量的

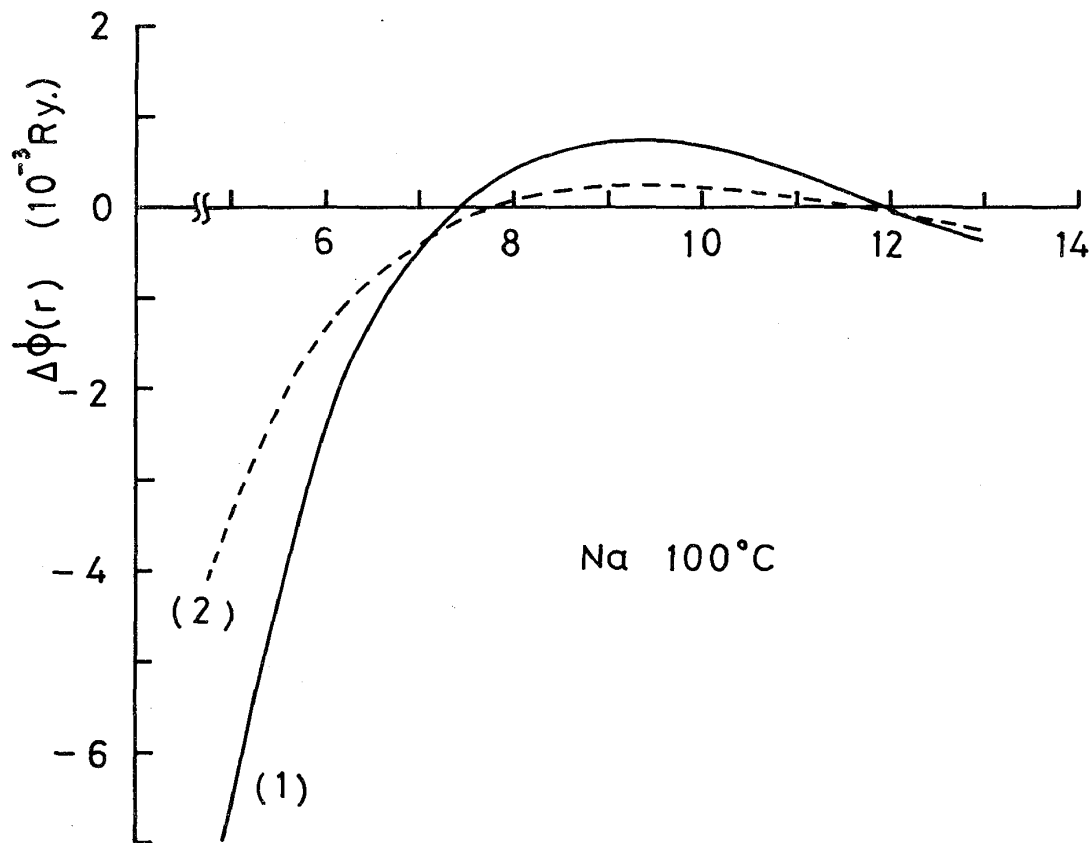


図 11. (4・3) 式を用いて計算された $\Delta\phi(r)$ ・(1), H. C. Anderson²⁶⁾の方法で計算された $g(r)$ を用いたとき: (2), $S(q)$ の実験データ²⁷⁾から得られた $g(r)$ を用いたとき。

には両者の中間におさまると期待される。このようにして得られた $\Delta\phi(r)$ は $\phi_2^{(3)}(r)$ と似た振舞いをしていて、その大きさは近距離の引力部分で $\phi_2^{(3)}(r)$ の数分の 1 (1/2 ~ 1/4) 程度である。図 11 に示した第 1 の近似による $\Delta\phi(r)$ とそれを考慮した有効 2 体相互作用, $\phi_{\text{eff}}^*(r) = \phi^*(r) + \Delta\phi(r)$, は図 3 にまとめて示してある。このような 3 体相互作用を考慮すると、有効 2 体相互作用の hard-core 的な反発力部分は更に近距離側に移る。そのずれの大きさは $\phi_2^{(3)}(r)$ によるその数分の 1 程度である。しかし、3 体相互作用 $\phi_3^{(3)}(r)$ によるその効果は、有効 2 体相互作用に対する見かけ上のものであり、液体金属の構造に対して実際にこの程度の効果をもつとは限らない。以下でこの点について考えてみよう。

本節の初めでも述べたように、 $\phi_{\text{eff}}^*(r)$ は液体金属の構造因子や動径分布関数を統計力学 (液体論) の定式化に従って計算する際に使われるべきものである。しかし $\Delta\phi(r)$

の効果を統計力学の定式化に従って評価するのは困難であるから、ここでは簡単のため構造因子を計算する簡便法にもとづいて考えよう。たとえば、構造因子を剛体球系のそれで近似して、系の自由エネルギーを Gibbs-Bogoliuvov⁴⁰⁾ の不等式にもとづいて最小にするように剛球体のパラメータを決めるとする⁴¹⁾。このときの2体相互作用としては、 $\phi_{\text{eff}}^*(r)$ ではなく $\phi_{\text{eff}}^*(r)$ の中で $\Delta\phi(r)$ を $\Delta\phi_E(r)$ で置き替えたものをとるべきである。上で述べたように、 $\Delta\phi_E(r)$ は $\Delta\phi(r)$ にくらべて小さい ($\sim 1/3$) から、 $\Delta\phi_E(r)$ は $\phi_2^{(3)}(r)$ にくらべてはるかに小さくなってしまう ($1/6 \sim 1/12$)。したがって、この方法に従う限り3体相互作用 $\phi_3^{(3)}$ は構造因子に対しては殆んど影響を及ぼさず、第1近似としては $\phi_2^{(3)}(r)$ だけを考慮すれば十分であろう。H. C. Andersonらによる方法も自由エネルギーに基礎をおくから同じ結論が得られる。このように、3体相互作用 $\phi_3^{(3)}$ は有効2体相互作用 $\phi_{\text{eff}}^*(r)$ に対しては見かけ上大きな寄与をもつが、イオン系の2体相関関数 ($S(q)$ および $g(r)$) 自体にはあまり大きな効果をもたないと結論できるだろう。このことは、3体相互作用が存在するとき、 $S(q)$ の実験データから有効ポテンシャルを計算することが一層困難であることを示唆している。

§5. 結論

前節までに示したように金属のイオン間相互作用に対する従来の2次摂動計算は著しく不満足であり、少くとも伝導電子の3体の偏極効果に由来する2体相互作用 $\phi_2^{(3)}(r)$ および3体相互作用 $\phi_3^{(3)}$ を考慮する必要があるだろう。本論で得られた主な結果および問題点は以下の通りである：

- (1) Na, K および Al の $\phi_2^{(3)}(r)$ は近距離で大きな引力性ポテンシャルである。したがって $\phi_2^{(3)}(r)$ を考慮した有効イオン間相互作用 $\phi^*(r) = \phi(r) + \phi_2^{(3)}(r)$ の hard-core 的な相互作用は、従来の2次摂動計算によるイオン間相互作用 $\phi(r)$ のそれにくらべてかなり近距離側にずれる。 $\phi_2^{(3)}(r)$ によるこの効果は液体金属におけるイオン系の時空構造に対してもっとも大きいと期待される。更に $\phi_2^{(3)}(r)$ は Na および K では平均イオン間距離近傍の井戸型相互作用を深くし、Al では新たに深い井戸を作る働きをする。(図3, 4, 5)。
- (2) Na における $\phi_3^{(3)}$ の効果は定性的には $\phi_2^{(3)}(r)$ と同様であり、定量的にはかなり小さい。すなわち、3体相互作用が存在するとき新たに液体金属の構造を決定する2体の

有効イオン間相互作用を定義すると、 ϕ_3 によるくり込み部分 $\Delta\phi(r)$ は ϕ_2 と同様な振舞いをする。また $\Delta\phi(r)$ の大きさは近距離領域で $\phi_2^{(3)}$ の数分の 1 程度である。(図 3, 11)

- (3) 自由エネルギーに基礎をおいて液体金属の $g(r)$ や $S(q)$ を計算する近似理論では、3 体相互作用 $\phi_3^{(3)}$ は殆んど無視してもよいだろう。すなわち、エネルギーに対しては $\phi_3^{(3)}$ によるくり込み部分は $\Delta\phi(r)$ ではなく $\Delta\phi_E(r)$ であり、Na では $\Delta\phi_E(r)$ は $\phi_2^{(3)}(r)$ にくらべてかなり小さい(約 1 桁)から、 $\phi_2^{(3)}(r)$ だけとり込んでおけば近似的に十分である。
- (4) しかし、 $\phi_3^{(3)}$ を考慮したとき $S(q)$ の実験データから近似理論にもとづいて計算される有効イオン間相互作用は $\phi_{\text{eff}}^*(r) = \phi^*(r) + \Delta\phi(r)$ に対応しているから、3 体相互作用 $\phi_3^{(3)}$ の効果は見かけ上かなり大きい。
- (5) (3)および(4)の結論は一見矛盾しているが、これは 3 体相互作用が存在するとき $S(q)$ の実験データから有効 2 体相互作用を引き出す計算が一層微妙であり困難であることを示唆している。また $g(r)$ や $S(q)$ を自由エネルギーに基礎をおいて計算する近似理論の妥当性が一層疑わしくなることをも示している。
- (6) Na や K に対して得られた結果は他のアルカリ金属に対しても同様であると期待される。また Al に対して得られた初歩的な結果から、伝導電子の高次の偏極効果は他の多価金属や複雑な金属に対しては一層重要であると推定される。したがって、2 次摂動計算の範囲で種々の近似(電子-イオン相互作用および多電子効果)の優劣を実験データにもとづいて吟味する従来の研究は殆んど意味がないだろう。^{22, 23)}
- (7) 本論で得られた $\phi_2^{(3)}(r)$ 、 $\phi_3^{(3)}$ および $\Delta\phi(r)$ に関する定量的な結果には若干変更の余地がある。すなわち、高次の摂動計算では電子-イオン相互作用の非局所性が一層重要であるにもかかわらず本論では準局所近似を使った。このため得られた結果はいずれも過大評価されている恐れがある。また $\Delta\phi(r)$ の計算は理論的に確立されていない表式にもとづいて、しかもそれによる結果は $g(r)$ に対する近似にかなり依存する。((4・3) 式)。このため $\Delta\phi(r)$ の定量的な結果には若干疑問が残る。これらの問題点は近い将来の課題として残しておこう。

謝 辞

本研究に関して色々な助言と便宜を与えて下さいました遠藤裕久助教授に感謝いたします。本論の電子-イオン系の一般的な取り扱いに関しては渡部三雄助教授に負うところが大きかったので感謝いたします。また財政的には京都大学基礎物理学研究所に、計算に関しては東京大学および東北大学大型計算機センターにそれぞれ感謝いたします。

附録 A イオン系に対する有効ハミルトニアンの導出

この附録では § 2 で与えたイオン系に対する有効ハミルトニアンを導出を行う。§ 2 で述べたような簡単な金属は次のようなハミルトニアンで記述できる：

$$H = H_i + H_e + H' \quad (A \cdot 1)$$

H_i はイオン系ハミルトニアンである。

$$H_i = \sum_j \frac{P_j^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_j' \frac{8\pi Z^2}{q^2} \sum_{j \neq k} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{jk}} \quad (A \cdot 2)$$

(A・2) 式の第 1 項はイオンの運動エネルギー (M はイオンの質量, P_j は j 番目のイオンの運動量), 第 2 項はイオン間クーロン相互作用である。 H_e は電子ガスのハミルトニアンであり, 第 2 量子化の形で次のように書ける,

$$H_e = \sum_{\mathbf{k}\sigma} k^2 a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}}' v(\mathbf{q}) [\rho_e(\mathbf{q}) \rho_e(-\mathbf{q}) - N_e] \quad (A \cdot 3)$$

ここで

$$v(\mathbf{q}) = \frac{8\pi}{q^2}, \quad \rho_e(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}, \quad N_e = \sum_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma}$$

$a_{\mathbf{k}\sigma}^+$, $a_{\mathbf{k}\sigma}$ はそれぞれ波数 $\mathbf{k}$, スピン σ の電子を生成, 消滅させる演算子である。最後に H' は電子-イオン相互作用を記述するハミルトニアンである,

$$H' = \Omega_0 \sum_{\mathbf{q}}' W_0(-\mathbf{q}) \rho_i(-\mathbf{q}) \rho_e(\mathbf{q}) \quad (A \cdot 4)$$

$$\rho_i(\mathbf{q}) = \sum_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}$$

ここで $W_0(\mathbf{q})$ は電子-イオン相互作用の form factor であり, 簡単化のため局所性であると仮定した。(A・2) ~ (A・4) 式における波数 $\mathbf{q}$ についての和 $\sum$ はクーロン相互作用の $\mathbf{q} = 0$ 成分を除いて和をとることを意味する。(A・4) 式では $W_0(\mathbf{q})$ の非クーロン部分の $\mathbf{q} = 0$ 成分 (いわゆる対角要素) は残しておく。

(A・1)～(A・4)式で記述される系の熱力学的ポテンシャル Ω を考えよう：

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{E} \quad , \quad \beta = (k_B T)^{-1} \quad (\text{A} \cdot 5)$$

ここで $\mathcal{E}$ は大分配関数であり次のように計算される。

$$\mathcal{E} = T_r \exp [-\beta (H - \mu_i N_i - \mu_e N_e)] \quad (\text{A} \cdot 6)$$

μ_i および μ_e はそれぞれイオン系および電子系の化学ポテンシャルである。上で述べたようにハミルトニアン H ではクーロン発散を取除いて系の電気的中性を保障している。したがってここでは常に $N_e = ZN_i$ を満すグランドカノニカル集団を考えている。(A・6)式の計算に断熱近似を適用すれば、まず任意のイオン配列のもとで電子系の状態に対して Trace をとり ($T_r^{(e)}$)、次にイオン系に対して Trace をとる ($T_r^{(i)}$) ことができる。すなわち

$$\mathcal{E} = T_r^{(i)} \{ \exp [-\beta (H_i - \mu_i N_i)] \mathcal{E}' \} \quad (\text{A} \cdot 7)$$

$$\mathcal{E}' = T_r^{(e)} \exp [-\beta (H_e + H' - \mu_e N_e)] \quad (\text{A} \cdot 8)$$

$\mathcal{E}'$ は任意のイオン配列に対して全イオンの座標の関数となる。(A・8) 式は以下に示すように計算される。⁴²⁾

$$\begin{aligned} \mathcal{E}' &= T_r^{(e)} \{ \exp [-\beta (H_e - \mu_e N_e)] \cdot \mathcal{S}(\beta) \} \\ &= \exp [-\beta \Omega_e] \langle \mathcal{S}(\beta) \rangle^{(e)} \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 9)$$

ここで $\mathcal{S}(\beta)$ は有限温度の S-Matrix である,

$$(\beta) = T_\tau \exp \left[-\int_0^\beta H'(\tau) d\tau \right] \quad (\text{A} \cdot 10)$$

T_τ は τ の大きさの順に $H'(\tau)$ をそろえる演算子であり、 $H'(\tau)$ は H' の Heisenberg 表示である,

$$H'(\tau) = \exp [\tau (H_e - \mu_e N_e)] H' \exp [-\tau (H_e - \mu_e N_e)] \quad (\text{A} \cdot 11)$$

長谷川正之

(A・9) 式の第2式は第1式を単に違う形式で書いただけである。すなわち

$$\langle \dots \rangle^{(e)} = \frac{T_r^{(e)} \{ \exp [-\beta (H_e - \mu_e N_e)] (\dots) \}}{\exp [-\beta \Omega_e]} \quad (\text{A} \cdot 12)$$

Ω_e は電子ガスの熱力学的ポテンシャルである,

$$\exp [-\beta \Omega_e] = T_r^{(e)} \exp [-\beta (H_e - \mu_e N_e)] \quad (\text{A} \cdot 13)$$

$\langle \mathcal{O}(\beta) \rangle^{(e)}$ は cumulant 平均 $\langle \dots \rangle_c^{(e)}$ を用いて次のように書ける⁴²⁾

$$\langle \mathcal{O}(\beta) \rangle^{(e)} = \exp [\langle \mathcal{O}(\beta) \rangle_c^{(e)} - 1] \quad (\text{A} \cdot 14)$$

ダイアグラム展開法では cumulant 平均は連結ダイアグラムの寄与だけをとることによって計算される。 Ω_e はイオンの座標に無関係な量であるから, (A・7) 式は (A・9) および (A・14) 式を用いて次のように書ける。

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi^{(e)} \Xi^{(i)}, \quad \Xi^{(e)} = \exp [-\beta \Omega_e] \\ \Xi^{(i)} &= T_r^{(i)} \exp [-\beta (H_{\text{eff}} - \mu_i N_i)] \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 15)$$

ここで H_{eff} はイオン系に対する有効ハミルトニアンとみなされるので,

$$H_{\text{eff}} \equiv H_i - \frac{1}{\beta} \{ \langle \mathcal{O}(\beta) \rangle_c^{(e)} - 1 \} \quad (\text{A} \cdot 16)$$

と定義される。(A・10) 式の展開表式を用いると (A・16) 式の第2項は

$$\langle \mathcal{O}(\beta) \rangle_c^{(e)} - 1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots \int_0^\beta d\tau_n \langle T_\tau \{ H'(\tau_1) \cdots H'(\tau_n) \} \rangle_c^{(e)} \quad (\text{A} \cdot 17)$$

と書ける。したがってイオン系の運動に対する有効ポテンシャルは次のように表わされる,

$$U_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}}' \frac{8\pi Z^2}{q^2} \sum_{j \neq k} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{jk}} + \sum_{n=1}^{\infty} \Delta U_{\text{eff}}^{(n)} \quad (\text{A} \cdot 18)$$

$\Delta U_{\text{eff}}^{(n)}$ は H' について n 次のポテンシャルである:

$$\begin{aligned}
 \Delta U_{\text{eff}}^{(n)} &= -\frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots \int_0^\beta d\tau_n \langle T_\tau \{ H'(\tau_1) \cdots H'(\tau_n) \} \rangle_c^{(e)} \\
 &= -\frac{\Omega_0^n}{n!} \sum'_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} G_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) W_0(q_1) \cdots W_0(q_n) \cdot \rho_i(-\mathbf{q}_1) \cdots \rho_i(-\mathbf{q}_n)
 \end{aligned}
 \tag{A・19}$$

(A・19) の第 2 式では (A・4) 式を用いた。ここで G_n は電子ガスの n 体グリーン関数である、

$$G_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots \int_0^\beta d\tau_n \langle T_\tau \{ \rho_e(\mathbf{q}_1, \tau_1) \cdots \rho_e(\mathbf{q}_n, \tau_n) \} \rangle_c^{(e)}
 \tag{A・20}$$

$\rho_e(\mathbf{q}, \tau)$ は $\rho_e(\mathbf{q})$ の Heisenberg 表示であり、(A・11) 式と同様に定義される。 G_n は n 個の足 (vertex) をもち、任意の数の電子間相互作用 $v(\mathbf{q})$ を含む一般に複雑なダイアグラムの和で表わされる。これらのダイアグラムの中で、クーロン相互作用 $v(\mathbf{q})$ を 1 本だけ切ることによって、ある任意の足を含んだ部分と他の部分が分離されないものを既約な (irreducible) ダイアグラムと呼ぶ。この既約ダイアグラムの寄与の和を G_n とすると、 G_n は $\tilde{G}_n$ を用いて次のように表わされる： $n=2$ のときは

$$G_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) = \frac{\tilde{G}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q})}{E(\mathbf{q})}
 \tag{A・21}$$

$n \geq 3$ に対しては

$$G_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \frac{\tilde{G}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)}{E(q_1) \cdots E(q_n)}
 \tag{A・22}$$

$E(\mathbf{q})$ は遮蔽関数である。(A・21)、(A・22) 式を (A・19) 式に用いれば本論の (2・2)、(2・3) 式が得られる。

附録 B (3・13) 式の導出とその数値計算法

(3・9) 式から 3 体相互作用は

$$\begin{aligned} \phi_3^{(3)}(\mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23}) = & -\Omega_0^3 \sum'_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \widetilde{G}_3(q_1, q_2, q_3) \\ & \cdot W(q_1) W(q_2) W(q_3) e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}_{13} + i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{r}_{23}} \end{aligned} \quad (\text{B} \cdot 1)$$

で与えられる。以下では簡単化のために

$$u(q_1, q_2, \cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2}) = -\Omega_0^3 \widetilde{G}_3(q_1, q_2, q_3) W(q_1) W(q_2) W(q_3) \quad (\text{B} \cdot 2)$$

とおく。 $\theta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}$ は $\mathbf{q}_1$ と $\mathbf{q}_2$ のなす角である。 $\mathbf{r}_{13} \rightarrow \mathbf{R}_1$, $\mathbf{r}_{23} \rightarrow \mathbf{R}_2$, $\mathbf{r}_{12} \rightarrow \mathbf{R}_3$ において (B・1) 式を積分形に直すと

$$\phi_3^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = \frac{1}{(2\pi)^6} \int d\mathbf{q}_1 \int d\mathbf{q}_2 u(q_1, q_2, \cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2}) \cdot e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}_1 + i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{R}_2} \quad (\text{B} \cdot 3)$$

まず $\mathbf{q}_1$ を極軸にとり, $\mathbf{R}_2$ を $x-z$ 平面上にとることによって $\mathbf{q}_2$ に対する角度積分がひとつ簡単な形に帰着する。それには次のような関係式を使う。

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{R}_2 &= q_2 R_2 \cos \theta_{\mathbf{q}_2 \mathbf{R}_2} \\ &= q_2 R_2 (\cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2} + \sin \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \sin \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2} \cos \varphi_{\mathbf{q}_2 \mathbf{R}_2}) \end{aligned} \quad (\text{B} \cdot 4)$$

$\varphi_{\mathbf{q}_2 \mathbf{R}_2}$ は $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ 平面と $(\mathbf{q}_1, \mathbf{R}_2)$ 平面のなす角である。ここで

$$A_2 = q_2 R_2 \sin \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \sin \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2} \quad (\text{B} \cdot 5)$$

とおくと, $\varphi' = \varphi_{\mathbf{q}_2 \mathbf{R}_2}$ に関する積分は次のように零次の Bessel 関数 J_0 で与えられる。すなわち,

$$\int_0^{2\pi} e^{iA_2 \cos \varphi'} d\varphi' = 2\pi J_0(A_2) \quad (\text{B} \cdot 6)$$

したがって (B・3) 式は次のように書ける

$$\phi_3^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = \frac{1}{(2\pi)^5} \int d\mathbf{q}_1 e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}_1} \int_0^\infty q_2^2 dq_2 F(q_1, q_2, \cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2}) \quad (\text{B} \cdot 7)$$

ここで

$$F(q_1, q_2, \cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2}) \equiv \int_0^\pi \sin \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} d\theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} u(q_1, q_2, \cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2}) \cdot J_0(A_2) \exp[iq_2 R_2 \cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2}] \quad (\text{B} \cdot 8)$$

次に $\mathbf{R}_2$ を極軸にとり, $\mathbf{R}_1$ を $x-z$ 平面上にとることによって (B・7) 式における $\mathbf{q}_1$ に関する角度積分がひとつ同様に Bessel 関数で表わされる。(B・4) 式と同様に

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}_1 &= q_1 R_1 \cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_1} \\ &= q_1 R_1 (\cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2} \cos \theta_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2} + \sin \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2} \sin \theta_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2} \cos \varphi_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_1}) \end{aligned} \quad (\text{B} \cdot 9)$$

$\varphi_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_1}$ は $(\mathbf{q}_1, \mathbf{R}_2)$ 平面と $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ 平面のなす角である。(B・6) 式と同様に $\varphi = \varphi_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_1}$ に関する積分は

$$\int_0^{2\pi} e^{iA_1 \cos \varphi} d\varphi = 2\pi J_0(A_1) \quad (\text{B} \cdot 10)$$

と表わされる。ここで

$$A_1 = q_1 R_1 \sin \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2} \sin \theta_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2} \quad (\text{B} \cdot 11)$$

したがって (B・7) 式は

$$\begin{aligned} \phi_3^{(3)}(R_1, R_2, R_3) &= \frac{1}{(2\pi)^4} \int_0^\infty q_1^2 dq_1 \int_0^\pi \sin \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2} d\theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2} J_0(A_1) \\ &\quad \cdot \exp[iq_1 R_1 \cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2} \cos \theta_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2}] \cdot \int_0^\infty q_2^2 dq_2 F(q_1, q_2, \cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2}) \end{aligned} \quad (\text{B} \cdot 12)$$

と書ける。(B・8) 式を代入して積分の順序を交換し, 変数変換 $x = \cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_2}$ を行い, 更に関係式 $q_3^2 = q_1^2 + q_2^2 + 2q_1 q_2 \cos \theta_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2}$ を用いると (B・12) 式は次のように簡単な形

長谷川正之

に帰着する：

$$\begin{aligned} \phi_3^{(3)}(R_1, R_2, R_3) &= \frac{2}{(2\pi)^4} \int_0^\infty dq_1 \int_0^\infty dq_2 \int_{|q_1 - q_2|}^{q_1 + q_2} dq_3 q_1 q_2 q_3 u(q_1, q_2, \cos \theta_{q_1 q_2}) \\ &\quad \cdot \int_0^1 dx J_0(A_1) J_0(A_2) \cos \{(q_1 R_1 \cos \theta_{R_1 R_2} + q_2 R_2 \cos \theta_{q_1 q_2}) x\} \quad (B \cdot 13) \end{aligned}$$

ここで

$$A_1 = q_1 R_1 \sqrt{1 - \cos^2 \theta_{R_1 R_2}} \sqrt{1 - x^2}$$

$$A_2 = q_2 R_2 \sqrt{1 - \cos^2 \theta_{q_1 q_2}} \sqrt{1 - x^2}$$

$$\cos \theta_{R_1 R_2} = \frac{R_1^2 + R_2^2 - R_3^2}{2 R_1 R_2}$$

$$\cos \theta_{q_1 q_2} = -\cos \theta_3 = -\frac{q_1^2 + q_2^2 - q_3^2}{2 q_1 q_2}$$

(B・13) 式の被積分関数を q_1 と q_2 について対称化すれば本論の (3・13) 式が得られる。

次に本論の (3・14) 式で与えられる $M(\alpha, \beta, r)$ の数値計算法について簡単に説明しよう。Bessel 関数の積の級数展開公式

$$J_0(\alpha Z) J_0(\beta Z) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \sum_{m=0}^n \left[\frac{(\alpha/2)^m (\beta/2)^{n-m}}{m! (n-m)!} \right]^2 Z^{2n} \quad (B \cdot 14)$$

を用いると $M(\alpha, \beta, r)$ は次のように書ける：

$$\begin{aligned} M(\alpha, \beta, r) &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \sum_{m=0}^n \left[\frac{(\alpha/2)^m (\beta/2)^{n-m}}{m! (n-m)!} \right]^2 \int_0^1 dx (1-x^2)^n \cos r x \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n P_n(\alpha, \beta) Q_n(r) \quad (B \cdot 15) \end{aligned}$$

ここで

$$P_n(\alpha, \beta) = \sum_{m=0}^n \left[\frac{(\alpha/2)^m (\beta/2)^{n-m}}{m! (n-m)!} \right]^2 \quad (\text{B} \cdot 16)$$

$$Q_n(r) = \int_0^1 dx (1-x^2)^n \cos rx \quad (\text{B} \cdot 17)$$

$Q_n(r)$ は更に次のように書ける：

$$Q_n(r) = \sum_{m=0}^n (-1)^m \frac{n!}{m! (n-m)!} H_m(r) \quad (\text{B} \cdot 18)$$

$$H_m(r) = \int_0^1 dx x^{2m} \cos rx \quad (\text{B} \cdot 19)$$

$H_m(r)$ は次のような漸化式を用いて解析的に計算される。

$$H_0(r) = \frac{1}{r} \sin r$$

$$H_m(r) = r^{-2} \{ r \sin r + 2m \cos r - 2m(2m-1) H_{m-1}(r) \} \\ (m \geq 1) \quad (\text{B} \cdot 20)$$

上で述べた $M(\alpha, \beta, r)$ の計算方法は (B・15) 式において級数展開の収束性がよい場合には便利な方法である。それは大体 $\alpha \leq 10$ 。および $\beta \leq 10$ が同時に満たされる場合であり、それ以外では實際上困難である。その時は Bessel 関数を用いて直接 (3・14) 式を数値積分するのが一番よい。3 体ポテンシャル $\phi_3^{(s)}$ を計算するには、このように $M(\alpha, \beta, r)$ を予め α, β, r の関数として計算しておき、(3・13) 式での積分ではそれらを内挿して使うのが最も現実的な方法である。

- 1) P. A. Egelstaff: An Introduction to the Liquid State (Academic Press, New York, 1967): N. H. March: Liquid Metals (Pergamon Press, Oxford, 1968): T. E. Faber: Theory of Liquid Metals (Cambridge Univ. Press, 1972).
- 2) The Properties of Liquid Metals ed. P. D. Adams, H. A. Davies and S. G. Epstein (Taylor and Francis, London, 1967).
- 3) The Properties of Liquid Metals ed. S. Takeuchi (Taylor and Francis, London, 1973).
- 4) G. Solt: Acta. Physica Hung. 26(1969) 261.
- 5) Ph. Schmuck and G. Quittner: Phys. Letters 28A(1968) 226.
- 6) E. G. Brovman. and G. Solt: Solid State Commun. 8(1970) 903.
- 7) E. G. Brovman. Yu. Kagan and A. Kholes: Soviet Phys. JETP 34(1972) 394.)
- 8) C. M. Bertoni, V. Bortolani, C. Calandra and F. Nizzoli: J. Phys. F (Metal Phys.) 4(1974) 19.
- 9) W. A. Harrison: Pseudopotentials in the Theory of Metals (W. A. Benjamin, Inc., New York, 1966).
- 10) P. Lloyd and C. A. Sholl: J. Phys. C (Solid St. Phys.) 1(1968) 1620.
- 11) J. Hammerberg and N. W. Ashcroft: Phys. Rev. B 9(1974) 409.
- 12) M. Hosegawa and M. Watabe: ref. 3) P. 439.
- 13) J. M. Ziman: Phil. Mag. 6(1961) 1013.
- 14) M. L. Cohen and V. Heine: Solid State Physics vol. 24 ed. F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich (Academic Press, New York, 1970) P. 37.
- 15) R. W. Shaw: Phys. Rev. 174(1968) 769: Ph. D. Thesis (Stanford Univ, 1968): J. Phys. C (Solid St. Phys.) 2(1969) 2235: ibid 3(1970)

1140.

- 16) A. O. E. Animalu and V. Heine: Phil. Mag. 12(1965)1249.
- 17) M. A. Appapillai and A. R. Williams: J. Phys. F (Metal Phys.) 3
(1973)759.
- 18) L. J. Sham: Phys. Rev. B7(1973)4357.
- 19) H. Yasuhara and M. Watabe: private communication.
- 20) F. Toigo and T. O. Woodruff: Phys. Rev. B2(1970)3958.
- 21) D. J. W. Geldart and R. Taylor: Can. J. Phys. 48(1970)167.
- 22) R. W. Shaw and V. Heine: Phys. Rev. B5(1972)1646.
- 23) M. S. Duesberg and R. Taylor: Phys. Rev. B7(1973)2850.
- 24) N. W. Ashcroft and J. Lekner: Phys. Rev. 145(1966)83.
- 25) D. Schiff: Phys. Rev. 186(1969)A151.
- 26) H. C. Anderson, J. D. Weeks and D. Chandler: Phys. Rev. A4(1971)
1597: J. Chem. Phys. 54(1971)5237.
- 27) A. G. Greenfield, J. Wellendorf and N. Wiser: Phys. Rev. A4(1971)
1607.
- 28) L. E. Ballentine and J. C. Jones: Ref. 3) P. 51: Can. J. Phys. 51
(1973)1831.
- 29) W. A. Harrison: Phys. Rev. B7(1973)2408.
- 30) P. Lloyd and J. Oglesby: J. Phys. F(Metal Phys.) 3(1973)1683.
- 31) R. E. Beissner: Phys. Rev. B9(1974)5108.
- 32) C. M. Bertoni: V. Bortolani, C. Calandra and F. Nizzoli: J. Phys.
F(Metal Phys.) 4(1974)19.
- 33) G. Casanova, R. J. Dulla, D. A. Jonah, J. S. Rowlinson and G. Saville:
Molecular Phys. 18(1970)589.
- 34) G. S. Rushbrook and M. Silbert: Molecular Phys. 12(1967)505.
- 35) J. S. Rowlinson: Molecular Phys. 12(1967)513.
- 36) Y. Singh and J. Ram: J. Phys. Soc. Japan 33(1972)585.
- 37) C. T. Chen and R. D. Present: J. Chem Phys. 53(1970)1585.

長谷川正之

- 38) D. A. Copeland and N. R. Kestner: J. Chem. Phys. 49(1968)5214.
- 39) H. W. Graben and R. Fowler: Phys. Rev. 177(1969)288.
- 40) T. Lukes and R. Jones: J. Phys. A (General Phys.) 1(1968)29:
A. Ishihara: ibid 1(1968)539.
- 41) D. J. Edwards and J. Jarzynski: J. Phys. C (Solid St. Phys.) 5(1972)1745, D. Stroud and N. W. Ashcroft: Phys. Rev. B5(1972)371:
I. H. Umar and W. H. Young: J. Phys. F (Metal Phys) 4(1974)525.
- 42) A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov and I. E. Dzyaloshinski: Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics (Prentice-Hall, London, 1963)