

1. 液体金属の時空構造：レポート

東北大学工学部 田 中 実

§ 1. テーマの位置づけ¹⁾

'72年9月東京にて開催予定の第2回液体金属国際会議のFirst Noticeに、テーマの一つとしてstructure (of liquid metals and alloys) を挙げた。ところで第1回 (Brookhaven, '66年) 国際会議では対応する分野としてstructure and scattering in liquid metalsとなっているが、今回は以下の理由から scattering の語を省いた。まず、問題はあくまで液体金属 (純金属及び合金) の微視的時間空間スケールにおけるイオン系の構造的特徴を明らかにし理論的説明を試みることにある。実験的情報を得る手段としてたとえば中性子非弾性散乱やX線回折、更にS.O.R.による解折等が適当であることは疑がない。'66年のBrookhaven 国際会議では、このセッション (Session I) の前半、P. A. Egelstaffのreview talk : Radiation Scattering Data on Liquid Metals に始まる部分は、上記の実験手段を通して得られる量は何であるか、それはイオン系の時空構造のどの部分に関係しているかが主なテーマである。しかしこのBrookhaven 国際会議の功績でもあろうが、5年を経過する間にこの部分の問題はほぼ整理されて基本的な理解が得られているように思われる。

一方、Session I の後半はA. Paskinのreview talk : Structure of Liquid Metalsに続いて8篇の報告がある。この部分のテーマが先に述べた問題点に他ならず、5年を経過する間にいくつか主要な進展があったが依然液体金属の特性を理解してゆくための基本的問題を含んでいる。'72年の国際会議のテーマに scattering の語を省いたのは問題点をより明らかにこの部分にしほりたいためである。

さらに、電子状態や電子的輸送性質を理解する基礎になることも考え合わせ、次の3問題を考えてみよう。

i) 液体金属の中でイオン間相互作用はどのような特徴を持つか。

実験より散乱強度 $S(Q, \omega)$, $S(Q)$ を知り得た時, 2 体, 3 体の時空相関 $G(r, t)$, $g(r)$, $G^{(3)}(r, t; r', t')$, $g^{(3)}(r, r')$ の特徴を明らかにし, それ等の基礎である $\phi(r)$, $\phi^{(3)}(r, r')$ を把握しまた理論的に解明できるか。特に中性単原子液体 (Ar 等) との差異を明らかにし, 理解できるか。

ii) 例えば $S(Q, \omega)$, あるいは $S(Q)$ に見られる特徴が, その液体金属の物性の特徴とどう関連するか, Ar 等の中性単原子液体系との物性の差異が時空構造の段階でどこに現われるかを解明すること。

iii) 液体金属は疑なく古典液体であろう。しかし, どのような意味で Classical simple liquid なのであろうか。統計力学的液体論の対象としてどのような位置づけをすべきであろうか。

以上極めて莫とした表現であるが, 液体金属の物性を理解する足場を最も基礎的なところに置くことが問題である。金属結晶の物性を理解する場合と同等にはっきりした物理的描像を持つことがこの Structure of Liquid metals のセッションの目的であるともいえよう。

研究会へのアンケート回答中, 10 人以上の方からこのテーマへの関心と研究内容を寄せて頂いたが, 前回までのこの種の研究会, 及び学会やシンポジウム等で報告ずみの話題は割愛させてもらった。以下数節にて発表を願った話題についての問題点をまとめよう。

§ 2. イオン間相互作用

液体金属中のイオン間相互作用については, Johnson-Hutchinson-March の論文以来縮退伝導電子系の役割について種々の角度から議論されている²⁾。定性的効果については大体正しい把握に到達していると思われるが, 定量的評価, 特に d 軌道を持つイオン系についての考察はこれからの問題と思われる。この研究会では, イオン間相互作用を原理的にどうとらえるか, イオン系の時

空構造を理解する上でどのようなmodel が有効かについての話題をとりあげた。先ず，金属結晶の凝集エネルギーや電子構造の考察の出発点であるBorn-Oppenheimer 近似は融点以上の液相でも有効である。従って，イオン系をある瞬間凍結させた仮想的系について，伝導電子系の量子力学的状態が完全に求められれば，結晶の場合同様にそのイオン配置に対応する全系のエネルギーを次のように項に分けられるはずである。

$$\begin{aligned}
 E(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N; N_e, T, V) \\
 = \sum_{j=1}^N U^{(1)}(\mathbf{R}_j) + \sum_{j>k=1}^N \sum_{k=1}^N U^{(2)}(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k) \\
 + \sum_{j>k>l=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N U^{(3)}(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k, \mathbf{R}_l) \\
 + \dots
 \end{aligned}$$

N_e は体系（体積 V ）中の伝導電子数で，必要とあれば，伝導電子系については有限温度での量子統計力学的平均値をとるとしてよい。右辺はイオンの座標 $\mathbf{R}_j$ を単独にのみ含むもの，対 $\{\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k\}$ として含み，各対につき $|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k| \rightarrow \infty$ ならばその項が0になるもの，3個の組 $\{\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k, \mathbf{R}_l\}$ として含み，そのうち任意の1つが他の2つから無限に離れたら0になるもの，というように分類した形式である。断熱近似の立場ではこの $E(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N; N_e, T, V)$ がイオン系のポテンシャルエネルギーと見なせるものであり，従って $U^{(2)}(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k)$ は2体ポテンシャル $\phi(\mathbf{R}_{jk})$ ， $U^{(3)}(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k, \mathbf{R}_l)$ は3体ポテンシャル $\phi^{(3)}(\mathbf{R}_{jk}, \mathbf{R}_{jl})$ を意味する。しかし結晶の場合と異なり，任意のイオン配置（不規則系！）に対して伝導電子系の固有状態を解くことは不可能であり，上記の筋書きはそのままでは実行不可能である。しかし渡部三雄氏（東北大）は，「イオン系+電子系」の熱力学的函数を計算する際に，もしイオン-電子相互作用（pseudopotential）が十分weak ならば，イオン系位置エネルギーが一義的に上記のように分類整理できることを示した。具体的に $\phi(\mathbf{R})$ ， $\phi^{(3)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ の表式を液体 Na の場合に評価してイオン間3体ポテンシャルが決して小さくはないことを示した（報告 I-1. 渡部，長谷川）。勿論，より定量的に $\phi^{(3)}$ を求め

ること，また時空構造や熱力学的性質にどのような役割を演ずるかを明らかにしてほしいものである。

一方，イオン系の性質を説明するに際して全く practical に，より簡単なポテンシャルの仮定でどこまで議論できるのであろうか，という設問も十分意味がある。目的はある物理量（時空構造の特徴）は複雑なイオン間相互作用のうちどの部分が最も密接に関連するかを明らかにすることである。J-H-M に始まる Long-Range-Oscillation ポテンシャル，Rahman の LRO + soft core に対して Ashcroft-Lekner の hard-core 模型が提案され，各々の有効性や基礎づけが議論されてきた。詳しくは D. Schiff のシミュレーションに基づく分析を参照されたい³⁾。この研究会では， $S(Q)$ の圧力変化からみて hardcore 模型が如何なる意味を持つかを検討した試みを発表して貰った（報告 I-2. 辻 他）。圧力の低い範囲では液体金属の $S(Q)$ について簡単なスケールングで対応関係が成立しそうなこと，従ってもし hard-core 模型を採用するならば core 直径 σ が圧力と共に変化し packing fraction η はむしろ変らないように見える。metal としての特性であろうか。

一方， $S(Q)$ の圧力変化からは， $g^{(3)}(r, r')$ についての情報が得られており， $\phi^{(3)}(r, r')$ の役割と他方液体の近似的理論への反省との2面で新しい問題提起がされていることを報告しておく（P. A. Egelstaff⁴⁾）。

§ 3. イオン系の集団的熱運動

$S(Q, \omega)$ の解析から，高振動数 ($\omega \lesssim 10^{-13}$ c.p.s) 短波長 ($Q \gtrsim 10^{-1} \text{\AA}^{-1}$) の領域におけるイオン系熱運動のスペクトルは固相（高温）における格子振動に極めて類似した分散関係， $\omega = \omega(Q)$ ，を示していることが知られている⁵⁾。中性液体でも同様の事実が報告されている。

前回までの研究会等においてこの集団的熱運動の特徴についてはいろいろの角度からの報告があった（千原，小幡，村瀬，守田等）。しかし各々の試みがイオン系についてどのような物理的描像を提案しているか，またそれらがイオン系の時空構造の他の部分（または他の段階）とどのように関連するかについてはまだ十分な議論はなされていない。特に長波長低周波数極限（流体熱力学

的極限)とどのようにつながるかについてはもっと詳細に検討される必要があるのではなからうか。単純に考えると分散関係 $\omega = \omega(Q)$ の直線部分は圧縮率(または Bulk modulus) で表わされるが、もはや熱力学量としての音速(断熱圧縮波)ではないはずである。Visco-elastic 理論からの詳細な検討は P. Schofield の review⁶⁾ に詳しい。

他方、流体としての本質的特徴は個々のイオンの非相関的運動の特徴、 $S_s(Q, \omega)$ から解析され、やゝ長い時間に渉る複雑な拡散運動のスペクトル関数に現われている。この方面からも上記の集団運動の特徴(特に life time) が議論される筈であるが、現在まで十分な説明はされていない。

この研究会では物理的描像の試みとして非晶固体の音波の拡張としての解析(Ar)を発表して貰った(1-3. 武野)。この立場ではイオン個々の拡散の自由度が全くないものとされ、従って横波の存在も最初から明らかなことである。他方、Visco-elastic 理論からも短波長では対応する rigidity $C_{44}(Q)$ を用いた分散関係が導かれ、武野氏の表式と一致する^{6), 7)}。結局微視的理論で新しいことをつけ加えるためには、life-time や Coherent なスケールの問題、特に $S_s(Q, \omega)$ との関連を明らかにしなければならぬように思われる。

§ 4. 液体金属のシミュレーション

最初の節に挙げた問題 i) ~ iii) を理論的立場から考察する場合、結局は実験データの信頼度と理論的に要請される外的条件に対応する測定結果の欠除等の暗礁に乗上げる。従って「完全にコントロール可能な液体金属」についての理論実験が考察された(A. Rahman)。現実の液体系との対応については L. Verlet⁸⁾ が詳しく分析しているが、十分信頼できるシミュレーションの方法である(molecular dynamics)。

高速計算機の内部にて、イオンの質量とイオン相互作用とを与え、現実の温度と密度を持つ仮想的液体金属系を作る(勿論伝導電子系はイオン間相互作用の特徴に入れてしまう)。このイオン系($N=864$)の古典(Newton)運動方程式を逐次積分し、各時刻毎の座標と速度の完全な記録: $\{R_j(t_n), v_j(t_n)\}$. $j=1, 2, \dots, N, 0 \leq n \leq 1500, \Delta t = 1 \times 10^{-14} \text{ sec}$:

をファイルに記憶させる。次いでこのファイルから $R_j(t_n)$ や $V_j(t_n)$ の組を適当に呼び出し、いろいろな物理量を定義通り計算し、現実の体系との比較や仮定されたポテンシャルの役割等の議論を試みることにある。この方法の問題意義については前述の Paskin の review talk¹⁾ や Schiff³⁾ の論文が好例であろう。勿論いはば「実験もしくは測定方法」のアイデテが勝負であって、今後とも重要な研究方法である。日本で初めての試みとして東北大のグループ（金研，工，理学部）の研究の端緒を発表して貰った（報告 I-4，福井他）。具体的物理量の「測定」と解析には入っていないが、いわば「試料作成の実際」にあたる。熱平衡状態にできるだけ速かに到達させるため特に注意を払っており，Rahman や Verlet 等よりはより自然なシミュレーションが開始されるものである。

§ 5. 古典液体としての位置づけ

最近純金属液体の熱力学的性質について詳しい分析が報告され始めている⁹⁾。結局は純金属の相図を明らかにすることにつながるが、液相気相の critical point 近傍の測定が重要な主題である。この場合、伝導電子系の存在が状態の変化に対するプローベの役割を演じてくれて、中性液体についてとは異ったいくつかの実験解析手段が存在する。しかし換言すれば § 1. の問題 iii) に対応している次第で、古典中性液体の概念だけでは処理整理しきれないかも知れない。ただし、時空構造の段階でどうなっているかは殆んど議論らしい議論はないように思われる。この研究会ではイオン伝導電子 2 成分系として dynamic structure factor $S(Q, \omega)$ を原理的に導出してみようとする試み（報告 I-5，千原）が述べられた。将来への重要な問題提起であろう。

結局，この研究会の他のテーマ 5 分野の解析にあたって，金属であることに加えて液相である事情の上に立って，常に如何なる液体であろうかと自問自答することから始める必要があるものと思われる。

参 考 文 献

- 1) P.A.Egelstaff, *Advances in Physics* 16(1967). 147
A. Paskin, *ibid.*, 16(1947), 223
田中実, 液体金属の構造と物性(金属学会セミナーテキスト, 1971年), p112~127.
- 2) M.D. Johnson, P.Hutchinson and N.H.March, *Proc. Roy. Soc.*
A282(1964), 283
W.A.Harrison, Pseudopotentials in the Theory of metals
(Benjamin, N. Y. ,1966)
- 3) D. Schiff, *Phys. Rev.* 186(1969). 151
- 4) P.A.Egelstaff, D. I. Page and C.R.T.Heard, *Physics Letters*
30A(1969), 376
- 5) S. J. Cocking and P.A.Egelstaff. *J. Phys. C(Proc. Phys. Soc.)*
1 (1968), 507
K.E.Larsson, *Neutron Inelastic Scattering (IAEA Symposium, Copenhagen, 1968)* Vol 1. p397
- 6) P. Schofield, Physics of Simple Liquid; ed. Temperley
etal. (North Holland 1968), Chap. 13
- 7) P.A.Egelstaff, Introduction to Liquid State (Academic
Press, 1967). Chap 14
S. Takeno, and M. Goda, *Prog. Theor. Phys.* 45(1971), 331
- 8) L. Verlet, *Phys. Rev.* 159(1967), 98: 165(1968). 201
- 9) F. Hensel and E. U. Franck, *Rev. Mod. phys.* 40(1968), 697
D.A. Young and B. J. Alder. *Phys. Rev.* A3(1971), 364