

氏 名	辻	和	彦
	つじ	かず	ひこ
学 位 の 種 類	理	学	博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 302 号		
学位授与の日付	昭 和 48 年 11 月 24 日		
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当		
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻		
学 位 論 文 題 目	高圧下における液体アルカリ金属の構造因子の圧力依存性		
論文調査委員	(主 査) 教 授 松 原 武 生	教 授 浅 井 健 次 郎	教 授 恒 藤 敏 彦

論 文 内 容 の 要 旨

液体金属のイオン系の構造を表わす構造因子はイオン間相互作用と密接な関係にあり、特にアルゴン等の希ガス液体とは異なって、金属を特徴づけている伝導電子の果たす役割が重要である。

本論文は、高圧下における液体金属において体積変化およびそれに伴う電子状態の変化がイオン系の構造にどう反映されるかを明らかにする目的で、4 K bar までの高圧下における液体アルカリ金属の X 線回折の実験を行ない、その結果を報告している。

申請者は、X 線に透明な Be 金属を試料容器として用いた液体用高圧セルを開発し、4 K bar までの高圧下における液体金属の X 線回折を高精度で測定した。典型的な金属として良く知られており、又、圧縮率の大きいアルカリ金属の Na, K および Cs が測定の対象として選ばれた。X 線回折から得られた構造因子の第 1 極大の位置は液体 Na, K および Cs について圧力の増加と共に波数ベクトルの大きさの大きい方、即ち、散乱角の大きい方へずれることが見い出された。又、第 1 極大の高さの圧力依存性が金属によって異なることが明らかにされた。即ち、一定温度下での液体 Na の構造因子の第 1 極大の高さは加圧によりほとんど変化しないが、一方、液体 K の場合にはその高さは急激に増す。液体 Cs は液体 K の場合ほど著しくはないが、やはり高さの増加が見られる。

申請者はまた、構造因子をフーリエ変換することによって実空間におけるイオン間の相関を表わす動径分布関数を求め、これから配位数の圧力依存性を得ている。そして、液体 Na の配位数は圧力の増加によってほとんど変化しないが、液体 K の場合には圧力の増加と共に配位数の大きな増加があることを明らかにしている。しかし、アルカリ金属の融点は圧力の増加と共に急激に上昇するので、融解曲線に沿っての構造因子の変化を追求することが重要である液体 K について構造因子の温度変化と圧力変化を詳細に測定した結果、融解曲線に沿っての構造因子の第 1 極大の様相は液体 Na の場合と類似していることが見い出された。

申請者は、電子の遮蔽効果を考慮した Ziman による擬似原子の考え方を用いて、剛体球モデルの立場

で実験結果の解析を行なっている。Dickey 等は、体積変化に伴う電子の散乱状態の変化を部分波解析の手法を通じて一応取り入れた理論計算から剛体球の有効直径の体積依存性を求めているが、これを実験結果と比較すると、液体KおよびCsに対して絶対値は異なるがその体積依存性は定性的に良く一致する。さらに、液体Kの融解曲線に沿っての構造因子の圧力依存性は充填率一定のモデルが妥当であることを示している。

液体における三体相関関数は構造因子とその圧力微分に関係しているので、申請者は実験から得たこれらの諸量から三体相関関数に対する Kirkwood の重畳近似からのずれを表わす関数を液体 Na および K について求め、構造因子の第1極大に対応する領域で重畳近似からのずれが大きく、特に液体Kの高圧下におけるずれは1気圧におけるずれに比して著しく大きくなることを実験的に明らかにしている。

又、実験から得られた各圧力下における構造因子を用いて、電子輸送現象、特に電気抵抗、熱起電力を液体 Na および K に対して液体金属の輸送現象に関するいわゆる Ziman の式を用いて計算し、それらの圧力依存性が定性的に実験結果と一致することを示している。

参考論文1は液体 Hg, Hg-Na および Hg-In の陽電子消滅角度相関の実験からその電子状態を研究したもので、液体 Hg-4 at % Na の場合にイオン系の構造の異常に対応して電子運動量分布に異常のあることを明らかにしている。その他、参考論文としては高圧下における液体アルカリ金属の陽電子消滅角度相関の実験からイオン系の構造とその電子状態の変化が、液体金属中での陽電子の消滅過程に及ぼす影響に関するものなどがある。

論文審査の結果の要旨

高圧下における液体金属の構造因子はその電子構造と密接な関係を持つが、その測定は圧力容器、圧力媒体、試料の反応性など従来技術的に多くの困難があった。

申請者は、X線に透明な Be 金属を用いた液体用高圧セルを開発し、これによって 4 K bar までの圧力下で強い反応性を持つアルカリ金属のX線回折の高精度の測定を可能にした。そして、液体 Na, K および Cs について一定温度下における構造因子の体積依存性を求め、その変化の様相が金属によって著しく異なることを見い出している。このことは圧力による体積変化とそれに伴う電子状態の変化がイオン系の構造を決定づける有効イオン間相互作用に及ぼす影響が、金属によって異なることを示す重要な結果である。

実験の結果を解析するために、申請者は、伝導電子によって遮蔽されたイオンを擬似中性原子と考えることにより液体金属に対して剛体球モデルを適用し、剛体球の有効直径およびそれに関係する充填率の体積依存性を実験的に求めている。先に Dickey 等は伝導電子の遮蔽効果の体積変化を考慮に入れ、部分波解析の手法により求めた有効イオン間相互作用から剛体球の直径の体積依存性を求めているが、一定温度下における液体 K および Cs についての実験結果はこの計算結果と体積依存性の傾向において良い一致を示すことが見い出された。

アルカリ金属の融点は圧力の増加と共に急激に上昇するので融解曲線に沿っての構造因子の体積依存性は一定温度下における体積依存性と異なることが期待される。申請者は、液体 Na および K について融

解曲線に沿っての体積依存性は充填率が圧力によらない、即ち、充填率一定のモデルで良く説明できることを実験的に示した。このモデルは Stroud-Ashcroft によって液体 Na に対して提唱された圧力下での融解機構に関する理論を支持するもので、固体における融解についての Lindeman の法則とある意味で対応する重要な結果である。

又、三体相関関数は構造因子およびその圧力微分と関係づけられるが、それが Kirkwood の重畳原理から求められるものとどれほどずれているかを実験的に求めることができる。液体 Na および K について調べた結果は構造因子の第1極大に対応した領域でこのずれが著しく、特に液体Kでは圧力の増加に伴ってこのずれが大きくなっていくことが見い出された。さらに、圧力下における電気抵抗、熱起電力などの輸送現象が、実験から得られた高圧下における構造因子を用いて計算され、液体 Na および K についてその圧力依存性が定性的に実験値と一致するが、より良い一値を得るためには擬似ポテンシャルの体積変化の決定に問題があることを結論している。

以上この研究は液体アルカリ金属の構造因子の圧力依存性を高精度で決定したものであり、電子状態の変化がイオン系の構造に及ぼす影響と高圧下の液体金属の物性の理解に貢献するとともに、さらに多体相関関数についての知見を実験的に得ることによって、今後のこの分野における研究の方向に示唆を与えるものとして高く評価される。

なお、参考論文に報告されているものは、液体金属のイオン系の構造と電子状態の関係を陽電子消滅の方法によって調べたもの（参考論文1）、また、主論文によって明らかにされたイオン系の構造の圧力による変化および電子状態の変化が陽電子の消滅過程にどのように影響するかを研究するもの（参考論文3）などであり、いずれも申請者が液体金属の分野において広い知識と研究能力を備えていることを示すものである。このように本論文は液体金属のイオン構造と電子状態の問題を通じ物性物理学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。