

1. 序論

1964年のJohnson¹⁾の仕事以来、実験的に観測される液体金属の構造因子 $S(q)$ から有効イオン間ポテンシャル $\phi_{\text{eff}}(r)$ を求める試みが数多くなされてきた。その際、液体論における種々の近似理論を用いることが不可避である。これらの近似理論には、BG (Born-Green), PY (Percus-Yevick), HNC (hypernetted-chain), MHNC (modified HNC) 等がある²⁾。このようにして得られた $\phi_{\text{eff}}(r)$ を、擬ポテンシャル理論にもとづいて計算された有効イオン間ポテンシャル $\phi(r)$ を用いて解釈しようという試みもなされている。その際、複型応答近似が良い近似であると考えられる単純金属(アルカリ金属, Mg, Al 等)では、 $\phi_{\text{eff}}(r)$ と $\phi(r)$ は良い一致を示すはずであるという暗黙の仮定または期待が前提条件としてあった。現在でも、上であげたような液体論の近似理論および $\phi(r)$ の計算で用いられる近似の限界のために、定量的に意味のある $\phi_{\text{eff}}(r)$ と $\phi(r)$ の比較は困難である。本研究の目的は、これらの近似理論の限界を調べたりそれらを改良することではなく、 $\phi_{\text{eff}}(r)$ と $\phi(r)$ は本質的に異なるものであること、また、両者の差は非常に小さくなる場合があることを半定量的に示すことである。

断熱近似を用いると、一様な液体金属のイオン系に対する有効ポテンシャル・エネルギーは次のように書くことができる³⁾。

$$U = Nu(\rho) + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}; \rho) + \dots \quad (1)$$

ここで、 N はイオンの総数、 $u(\rho)$ はイオン1個当りの1体のポテンシャル・エネルギー(一様な体系では、イオンの座標に依存しない)、 $\rho = N/V$ はイオンの数密度である。(1)式では、擬ポテンシャルの高次(3次以上)の項は省略してある(複型応答近似)。いま、液体金属の構造や熱力学的性質は(1)式で与えられる U (高次の項は無視する)で完全に決まるとしよう。たとえば、圧力は次のようになる³⁾。

$$p = \rho k_B T + \rho^2 \frac{du(\rho)}{d\rho} - \frac{1}{2} \rho^2 \int dr \left\{ \frac{r}{3} \frac{\partial \phi(r; \rho)}{\partial r} - \rho \frac{\partial \phi(r; \rho)}{\partial \rho} \right\} g(r) \quad (2)$$

ここで、 $g(r)$ は動径分布関数である。ところで、 $g(r)$ や $S(q)$ は $\phi(r; \rho = \text{一定})$ だけでは決まらず、 $u(\rho)$ や $\phi(r; \rho)$ の密度依存性から生じる寄与も考慮しなければならない。これは、普通の液体論の立場からみれば、一見不思議なことである。しかし、このことは、液体金属に対しても全く一般的に成り立つ圧縮率総和則からも明らかである⁴⁾。等温圧縮率 χ_T の逆数を B とある、あるいは、 $B = 1/\chi_T = -V(\partial p/\partial V)_T = \rho(\partial p/\partial \rho)_T$ とあると、圧縮率総和則は次のように与えられる。

$$S(0) = \rho k_B T \chi_T = \rho k_B T / B \quad (3)$$

その定義および(2)式から明らかなように、 B は $\phi(r; \rho = \text{一定})$ だけでは決まらず、 $u(\rho)$ と $\phi(r; \rho)$ の密度微分にも依存している。したがって、(3)式から、 $S(\rho)$ の長波長極限 $S(0)$ も $u(\rho)$ と $\phi(r; \rho)$ の密度微分に依存していることになる。このような事情はあまり入さくない有限の ρ に対してもあまり変わらないと考えられる。したがって、正確な $S(\rho)$ が分っているとき、通常の液体論にもとづいて、 $S(\rho)$ から逆に有効イオン間ポテンシアル（これを $\phi_{\text{eff}}(r)$ とある）を求めても、それは一般に $\phi(r; \rho)$ と一致しないことは明らかである。通常の液体論では、体系のポテンシアルエネルギーは

$$U_{\text{eff}} = \sum_{i < j} \phi_{\text{eff}}(r) \quad (4)$$

で与えられるとしている。もちろん、 $\phi_{\text{eff}}(r)$ の密度依存性は考慮されていない。それでは、 $\phi_{\text{eff}}(r)$ と $\phi(r; \rho)$ の差はどれくらいであろうか。その半定量的な評価が本研究の目的である。

2. $\phi_{\text{eff}}(r)$ と $\phi(r; \rho)$ の差の評価

この評価を行うためには、直接相関関数 $C(r)$ を使うのが便利である。 $C(r)$ のフーリエ変換を $\tilde{C}(\rho)$ とすると、Ornstein-Zernikeの関係式²⁾は次のように書かれる。

$$\rho \tilde{C}(\rho) = 1 - 1/S(\rho) \quad (5)$$

これより、(3)式の圧縮率総和則は

$$\rho \tilde{C}(0) = 1 - B/\rho k_B T \quad (6)$$

となる。そこで、 B を次のように書くことはある。

$$B = \rho k_B T + B_0 + B_{\text{rest}} \quad (7)$$

右辺の2項 $(\rho k_B T + B_0)$ は、 U_0 が

$$U_0 = \sum_{i < j} \phi(r; \rho = \text{一定}) \quad (8)$$

で与えられるとしたときの結果である。 B_{rest} は他の寄与（ $u(\rho)$ と $\phi(r; \rho)$ の ρ 依存性から生じる寄与）を表わす。(7)式を用いると、(6)式は次のように書かれる。

$$- \rho k_B T \cdot \rho \tilde{C}(0) = B_0 + B_{rest} \quad (9)$$

(9) 式は長波長極限の $\tilde{C}(q)$ に対する表式であるが、有限の q に対しても同様に

$$\tilde{C}(q) = \tilde{C}_0(q) + \tilde{C}_{rest}(q) \quad (10)$$

と書くことができる。ここで、 $\tilde{C}_0(q)$ は $\tilde{C}$ が (8) 式で与えられるときの直接相関関数であり、明らかに

$$\rho \tilde{C}_{rest}(0) = -B_{rest} / \rho k_B T \quad (11)$$

である。このように、 B_{rest} が計算できれば、 $\tilde{C}_{rest}(q)$ の長波長極限を知ることができる。あとで述べるように、 $\phi_{eff}(r)$ と $\phi(r; \rho)$ の差を計算するためには一般の q に対する $\tilde{C}_{rest}(q)$ が必要である。

B_{rest} は、形式的には、 $u(\rho)$ と $\phi(r; \rho)$ の密度微分から出てくる寄与であるが、それは擬ポテンシャルの高次 (3 次と 4 次) の項による寄与に他ならない。このことは、Brouman - Kagan⁵⁾ によって固体のフォノンの計算で示された。液体金属では事情は少し異なるが、固体のフォノンに相当する集団運動のエネルギー・スペクトルに対しても同様であると考えられる。このエネルギー・スペクトルを (8) 式にもとづいて計算したとすると、その結果は (1) 式を用いて計算したものと一般に異なり、特に長波長でその差が著しいと考えられる。さらに、液体の集団運動のエネルギー・スペクトルは $S(q)$ と密接に関連している。⁶⁾ したがって、(1) 式と (8) 式を用いて計算された $S(q)$ の差も、形式的には、擬ポテンシャルの高次の項を考慮しているかいないかの差であると考えてよい。しかも、その差は長波長 (小さな q) では著しいが、短波長 (大きな q) では非常に小さいことも固体のフォノンに対する結果から容易に推定できる。固体フォノンでは、両者の差がほとんどなくなるのは、 q が最小の逆格子 q_m の半分程度になったときであると考えられる。そこで、液体でも、両者の差が著しい q の範囲は $q_m/2$ 程度であると推定できる。液体では、 q_m は $S(q)$ の第 1 ピークに相当する q の値である。そこで、 $\tilde{C}_{rest}(q)$ を次のように書くことにある。

$$\begin{aligned} \rho \tilde{C}_{rest}(q) &= \rho \tilde{C}_{rest}(0) f(q) \\ &= -\frac{B_{rest}}{\rho k_B T} \cdot f(q) = -\frac{1}{S(0)} \cdot \frac{B_{rest}}{B} \cdot f(q) \end{aligned} \quad (12)$$

ここでは、(11) 式と (3) 式を用いた。 $f(q)$ は $f(0) = 1$ を満たし、上の議論から明らかのように、 q が大きくなると急激に減少する関数である。ここでは、上の議論にもとづいて、

$f(q)$ に対して次の2つの関数形を仮定することにする。

$$\left. \begin{aligned} f_A(q) &= \exp[-(2q/q_m)^2] \\ f_B(q) &= \frac{1}{1 + (2q/q_m)^2} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

ここでは、簡単な近似を用いて $\phi_{\text{eff}}(r)$ と $\phi(r)$ の差を評価してみよう。一般に、平均原子間距離 d より長距離では、直接相関関数は原子間相互作用の良い目安を与えよことが知られている。すなわち、 $\phi_{\text{eff}}(r)$ と $C(r)$ および $\phi(r)$ と $C_0(r)$ の間には、次のような近似的な関係式が成り立つと期待される。⁷⁻⁸⁾

$$C(r) \approx -\phi_{\text{eff}}(r)/k_B T \quad (r \geq d) \quad (14)$$

$$C_0(r) \approx -\phi(r)/k_B T \quad (r \geq d) \quad (15)$$

この2式を使うと、次の関係式が得られる。

$$\begin{aligned} \phi_{\text{eff}}(r) &\approx \phi(r) - k_B T [C(r) - C_0(r)] \\ &= \phi(r) - k_B T C_{\text{rest}}(r) \quad (r \geq d) \end{aligned} \quad (16)$$

(12) 式を使うと、(16) 式は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} \phi_{\text{eff}}(r) &\approx \phi(r) - k_B T \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \tilde{C}_{\text{rest}}(q) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \phi(r) + \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \frac{1}{\rho S(0)} \frac{B_{\text{rest}}}{B} \int_0^\infty f(q) \frac{\sin(qr)}{qr} \cdot 4\pi q^2 dq \\ &= \phi(r) + \frac{2}{3\pi} \cdot k_B T \cdot \frac{1}{S(0)} \frac{B_{\text{rest}}}{B} \cdot I(x) \quad (r \geq d) \end{aligned} \quad (17)$$

ここで、 $I(x)$ は次のように定義される。

$$I(x) = \frac{1}{x} \int_0^\infty f(\eta) \eta \sin(x\eta) d\eta, \quad (x = r/a, \eta = qa) \quad (18)$$

a はいわゆるイオン球半径で、 $(4\pi/3) a^3 = 1/\rho$ で定義される。 $f(q)$ は (13) を用いると、 $I(x)$ は解析的に計算できて、 $f_A(q)$ および $f_B(q)$ に対応して次の結果が得られる。

$$\left. \begin{aligned} I_A(x) &= \frac{\sqrt{\pi}}{32} \eta_m^3 \exp\left[-\left(\frac{\eta_m x}{4}\right)^2\right] \\ I_B(x) &= \frac{\pi}{8} \eta_m^3 \cdot \frac{1}{\eta_m x} \exp\left[-\frac{\eta_m x}{2}\right] \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

ここで、 $\eta_m = q_m a$ である。

3. Al に対する応用

前節で得られた結果を Al に応用してみよう。中(r) に対しては数多くの計算があるが、図1に示したものは、オ1原理にもとづいて得られた擬ポテンシャル (norm-conserving pseudopotential)⁹⁾ と Utsumi-Ichimarū¹⁰⁾ の遮蔽関数を用いて計算した結果である。¹¹⁾ この結果は、これまで得られた中で最も信頼できるものであると考えられる。

(17)式のオ2項を計算するために使ったデータは以下の通りである: $T = 933\text{ K}$, $S(0) = 0.018$, $\eta_m = 4.314$, $B_{\text{rest}}/B = 0.3$ 。この $S(0)$ の値は等温圧縮率の実験値から得られたものである。また、 B_{rest}/B の値は最近の理論計算の結果から推定したものである。¹²⁾ 固体金属に対しては、Finnis¹³⁾ による計算があり、アルカリ金属に対しては $B_{\text{rest}}/B \approx -0.1$, Al や Pb の多価金属に対しては $B_{\text{rest}}/B \approx 0.5$, という結果が得られている。以前、我々は液体金属に対してもこの値を用いて、 $\phi_{\text{eff}}(r)$ と $\phi(r)$ の差を評価したが、¹⁴⁾ Al に対する値は少し大き過ぎると思われる。そのため、ここでは、やや小さい値を用いた。 B_{rest}/B の値の評価は非常に困難であり、ここで用いた値は単なる推定値であり、今後、さらに信頼できる評価が望まれる。

図1において、点線で示した $\phi_{\text{eff}}(r)$ の近距離部分 ($r \leq a$) は、ここで用いた近似式 ((14) と (15) 式) のためにあまり信頼できない。しかし、 $\phi_{\text{eff}}(r)$ のオ1最小値やそれにづく最初のピーク ($r/a \approx 2.2$) の部分は、 $\phi(r)$ にくらべてかなり持ち上げられているという結果は十分信頼できると思われる。また、 $\phi_{\text{eff}}(r)$ は $f(g)$ の関数形にもあまり依存しないことがわかる。このように、多価金属では、イオン間ポテンシャルが $\phi(r)$ のとき、液体の構造 ($S(g)$ や $g(r)$) から得られる有効イオン間ポテンシャル $\phi_{\text{eff}}(r)$ は $\phi(r)$ とは一致せず、両者の差はかなり大きいと推定される。

参考文献

- 1) M. D. Johnson, P. Hutchinson and N. H. March: Proc. Roy. Soc. A282, 283 (1964).
- 2) For example, J. P. Hansen and I. R. McDonald: Theory of Simple Liquids (Academic Press, 1976).
- 3) M. Hasegawa and M. Watabe: J. Phys. Soc. Japan 32, 14 (1972).
- 4) M. Watabe and M. Hasegawa: The Properties of Liquid Metals ed. S. Takeuchi (Taylor and Francis, 1973), p.133.
- 5) E. G. Brovman and Yu Kagan: Sov. Phys. JETP 25, 365 (1967).
- 6) R. P. Feynman: Phys. Rev. 94, 262 (1954).

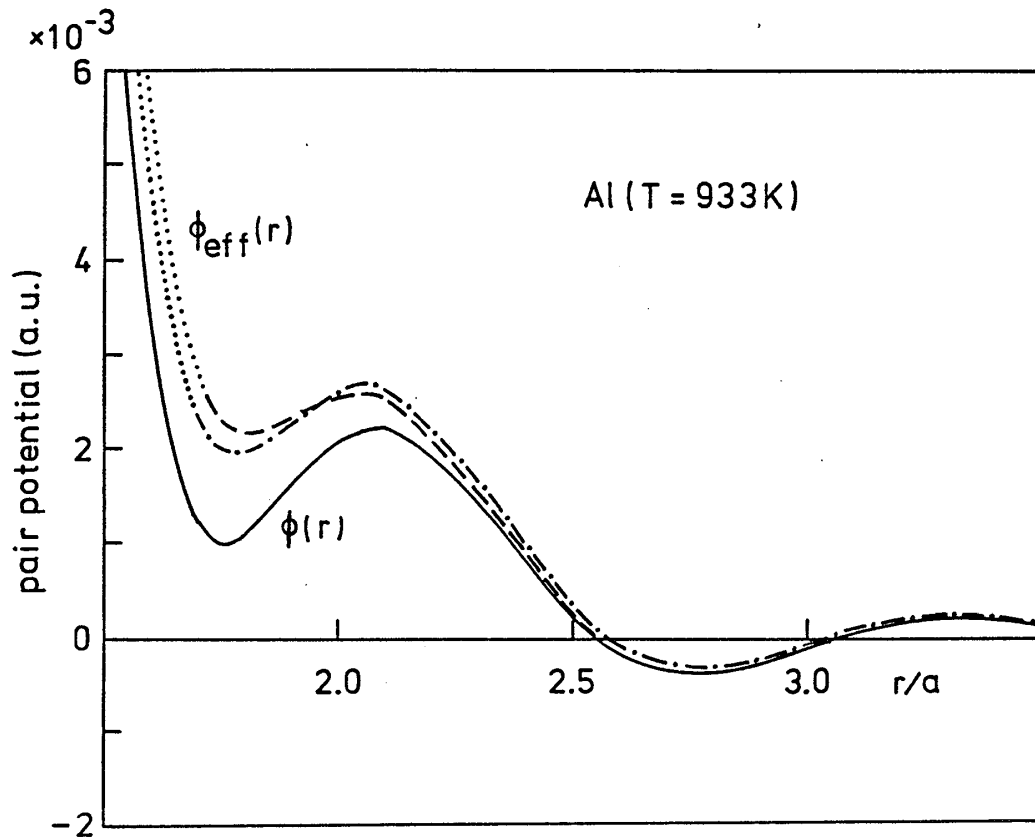


図1. Al 1に対する $\phi_{\text{eff}}(r)$ と $\phi(r)$ の比較。 $\phi_{\text{eff}}(r)$ の破線と鎖線は(13)式の $f_A(r)$ と $f_B(r)$ に対応している。イオン間ポテンシャルが $\phi(r)$ のとき、実験的に観測される $S(r)$ から得られると期待されるイオン間ポテンシャルが $\phi_{\text{eff}}(r)$ である。

- 7) M. I. Barker and T. Gaskell: Phys. Lett. 53A, 285 (1975).
- 8) N. H. March and M. P. Tosi: Atomic Dynamics in Liquids (Macmillan, 1976).
- 9) M. Hasegawa and M. Watabe: J. Phys. C: Solid State Phys. 16, L29 (1983).
- 10) K. Utsumi and S. Ichimaru: Phys. Rev. A26, 603 (1982).
- 11) I. Kondo: Master Thesis (Hiroshima Univ. 1984).
- 12) M. Hasegawa and W. H. Young: J. Phys. F: Metal Phys. 11, 977 (1981).
- 13) M. W. Finnis: J. Phys. F: Metal Phys. 4, 1645 (1974).
- 14) M. Hasegawa and W. H. Young: J. Phys. F: Metal Phys. 8, L81 (1978).