

液体金属の1つのモデル

東北大理 福山 秀敏

§ 1.

液体金属のうちの幾つかの物質は固体状態に於て存在していたバンド・ギャップが名残りをとどめ、フェルミエネルギーでの状態密度が自由電子の場合とは異なりかなり減少している。それに伴い、その近傍での電子の易動度が非常に小さくなっており波動函数が局在しているといわれている。その代表的なものが Hg である。

このような液体金属の電子状態を微視的に取扱い際には、固体に於て存在しているイオンの空間配置の秩序を無視する事は出来ない。これと同種の問題は非晶半導体或いは深い不純物準位に起因した不純物伝導等にも現われる。即ち、これらの物質では完全結晶の場合に2つ以上のブロッホバンドが存在している事をあらわに考慮する事が必要であり、電子に対して単純な有効質量近似が許されない。

以下に不純物帯に対する方法を紹介し、液体金属に対するモデルをそれとの関連で簡単に触れたい。

§ 2. 不純物帯

従来議論されてきた Klauder-Yonezawa 模型

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\{l\}} V_0 \delta(r - R_l) \quad (V_0 < 0)$$

では、不純物濃度が低い場合にバンドの底に出来る不純物帯に着目し、intrinsic なバンドを parabola で近似してきた。しかし、不純物準位が深くなるとそれより低エネルギー側に他のブロッホバンドがある事を無視できなくなる。この際に、結晶の周期性を乱す不純物ポテンシャルが必ず異なるバンド間にも行列要素を持つのでこれを self-consistent に取り扱うことが必要である。

以上の目的のために、不純物が入っていない完全結晶のモデルハミルトニ

アンを Luttinger-Kohn の表示で

$$H_0 = \begin{bmatrix} \frac{(k_x^2 + k_y^2)}{2m} + \frac{k_z^2}{2m'} + E_G/2 & \lambda k_z \\ \lambda k_z & - \left(\frac{(k_x^2 + k_y^2)}{2m} + \frac{k_z^2}{2m'} + E_G/2 \right) \end{bmatrix} \quad (1)$$

ととる。\$E_G\$ はギャップエネルギー，着目しているバンドギャップを作る原因になっている周期ポテンシャルのフーリエ成分が \$Z\$-方向に向いているとし，Brillouin zone の境界での速度の \$Z\$-成分を \$\lambda\$ と書いた。

この結晶に substitutional な形で短距離力の不純物を入れたときの摂動ポテンシャルを \$H_0\$ に対するのと同じ表示で

$$U = V_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2)$$

と仮定する。(2)では(1)で与えられる2つのバンドが \$\mathbf{k} = 0\$ の点では完全に bonding と anti-bonding に分れ，そのために不純物ポテンシャルが直接には一方のバンドにしか影響を与えないとしてある。しかし(1)，即ちエネルギーを diagonal にする表示（ブロッホ表示）では(2)はバンド間の行列要素を持ち2つのバンドを混ぜ合わせる効果をもつ。不純物の濃度 \$C\$ が低いとして

$$\Sigma = \begin{array}{c} C \\ | \\ \hline \end{array} + \begin{array}{c} C \\ \triangle \\ \hline \end{array} + \begin{array}{c} C \\ \triangle \\ \hline \end{array} \quad (3)$$

で与えられる自己エネルギー関数に対する self-consistent eq. を設ける。即ち

$$\Sigma / (E_G/2) = S \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$S = r a^2 \left[1 - \frac{X}{2a} - \frac{2\varepsilon - S}{4a\delta} \ln \frac{X - \delta}{X + \delta} \right]^{-1}$$

$$X = \left[\{ (1 + \varepsilon)^{1/2} + (1 + S - \varepsilon)^{1/2} \}^2 + \delta^2 \right]^{1/2}$$

$$\text{ここで } a = [\varepsilon_g / (E_G/2)]^{1/2}, \quad \delta = [4m' \lambda^2 / E_G]^{1/2}$$

$$r = \frac{4C}{\pi^2} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_g} \right)^{3/2}, \left(\epsilon_0 = \frac{1}{2m} \left(\frac{\pi}{d} \right)^2; nd^3 = 1 \right)$$

であり、エネルギー ϵ は $E_G/2$ の単位で書いた。又 ϵ_g は $\lambda=0$ のとき、不純物ポテンシャルによる束縛エネルギーである。(4)により S を ϵ の関数として求めれば状態密度及び輸送係数が定まる。

モデルの性格を見るために $r \rightarrow 0$ のときの束縛状態のエネルギーを δ の関数として、 ϵ_g をパラメーターにとり図1に示す。この図では完全結晶の時のバンドギャップの中央をエネルギーの原点にとりギャップエネルギーを2にしてある。 δ が大きくなるとバンド端での有効質量が小さくなり、従って、状態密度が減少するために束縛エネルギーが小さくなる。 r が有限の時には a 及び δ の値により種々の場合があるが詳細は別の機会にする。

§ 3. 液体金属

まず液体金属を“イオンの作る完全結晶に substitutional な形で穴が出来たもの”と見る。この穴を結晶に入った“不純物”と考える。しかし前節の場合に比して液体金属では着目するエネルギー領域がひろい。極限として自由電子の場合も含まねばならない。そのため次のように考える。

固体に於て周期ポテンシャルが1つのフーリエ成分 V_K のみ持つ時のエネルギーバンドは

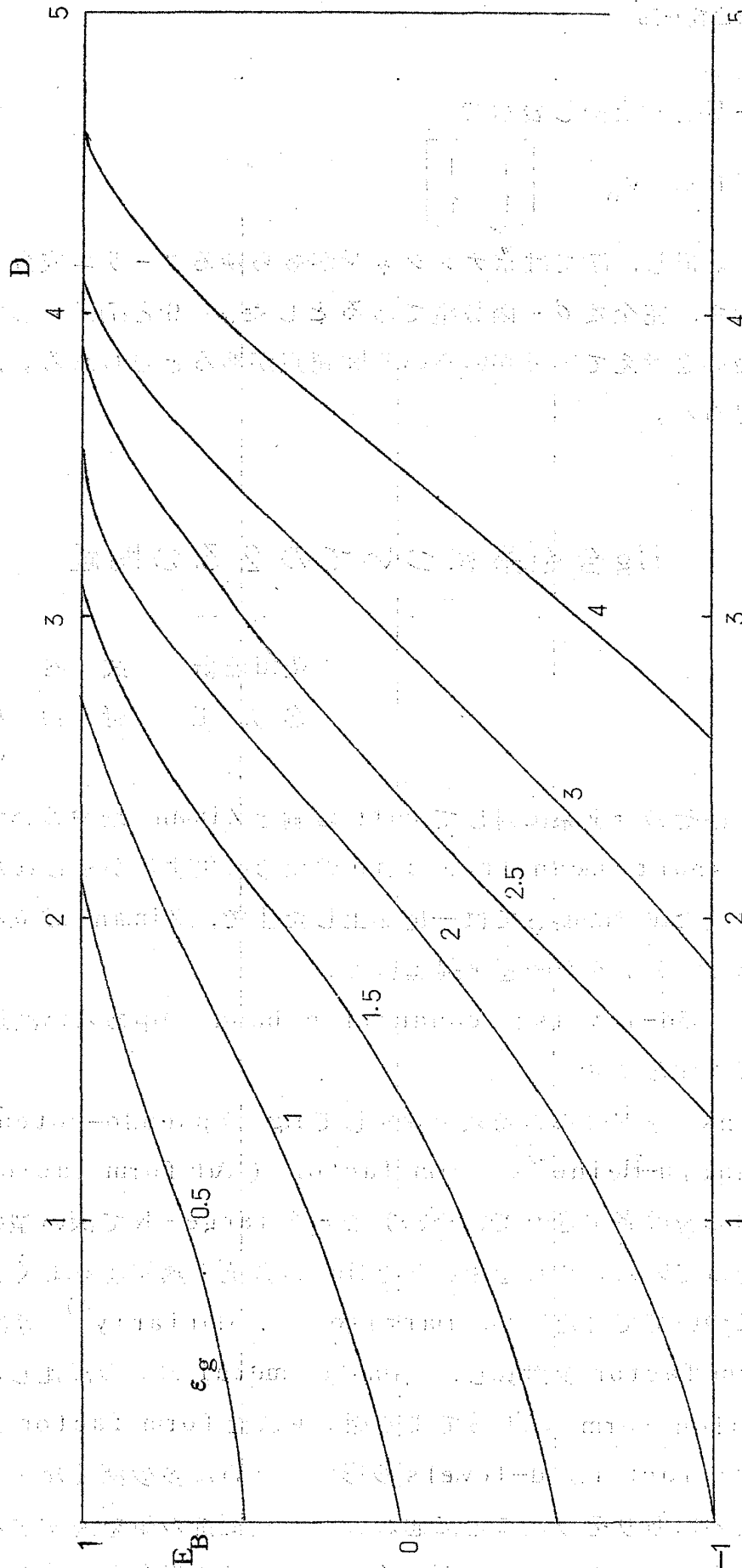
$$\begin{bmatrix} \epsilon_k & V_K \\ V_K & \epsilon_{k-K} \end{bmatrix}; (\epsilon_k = k^2/2m) \quad (5)$$

を対角化して定まる。(5)から得られるバンドは異方的であり且つバンドギャップを持たない。しかし液体では等方性が必要なので(5)の代りに

$$\begin{bmatrix} \epsilon_k & V \\ V & \epsilon_{k-k_0} \end{bmatrix} \quad 0 < k < k_0/2 \quad (6)$$

とおく。即ち液体のもとになっている完全結晶の Brillouin zone を球と仮定する。(6)は $2V$ の大きさのバンドギャップをもち、 $V=0$ で自由電子になっている。更にこの結晶に入った穴という“不純物”が持つポテンシャル

図 17



エネルギー U を(6)と同じ表示で

$$U = V_0 \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (7)$$

と仮定する。但し、(7)ではポテンシャルがあらゆるフーリエ成分を同じ重みで持つ、即ち、完全な δ -函数型であるとした。(6)と(7)に対して前節と同様の取り扱いを考えているがいろいろ問題点があると思われる。御批判願えれば幸いである。

Hg 合金系 についての 2, 3. の問題

豊田理研 武 内 隆
名 大 工 野 口 精一郎

Hg およびその合金系に対して Mott 理論と Ziman 理論のいずれが妥当であるか、short mean free path のために生ずるかもしれない様々の問題等基本的な事柄に関しては一応棚上した上で、Ziman の立場から伝導現象に関連して 2, 3 の問題を提起した。

1) Hg の 5d-levels が conduction band の中あるいは近くに存在するために生ずる影響。

最近 Evans 等¹⁾はこの効果を考慮して Hg の pseudo-potential を計算し、Animalu-Heine²⁾ の form factor (AH form factor ; 上の意味での d の影響は考慮されていない) よりも large K で深い型の form factor を得ている。これを用いると Hg の抵抗・熱電能をよく説明できる。又、Hg についてではないが、Harrison³⁾、Moriarty⁴⁾ 等は Cu, Ag, Au の form factor を計算し、simple metal のものに比し、s-d hybridization term によってより深められた form factor を得ている。Hg の form factor が d-levels の影響のために多少深くなっているということは大いにありそうなことに思われる。又抵抗の値を説明するためには AH form factor よりもたかだか $1 \text{ Ryd} \cdot \text{\AA}^3$ 程度深くなればよい。実際に