

氏名・(本籍)	はせがわ まさゆき 長谷川 正 之
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第236号
学位授与年月日	昭和46年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻修了
学位論文題目	液体金属の状態方程式と圧縮率
論文審査委員	(主査) 教授 森 田 章 教授 糟 谷 忠 雄 助教授 渡 部 三 雄 助教授 田 中 実

論 文 目 次

第 I 章	序 論
第 II 章	一般的な定式化
第 III 章	簡単な液体金属への適用
第 IV 章	液体合金系への拡張
第 V 章	電子・イオン相互作用の高次の効果の一般的取扱い (イオン間多体力)
第 VI 章	まとめと結論

論文内容要旨

第 I 章 序 論

最近液体金属の音速や圧縮率等の熱力学的性質について実験的および理論的な研究が多くなされている。理論的には普通の非金属液体での取扱いがそのまま無反省に液体金属にも適用されている。例えば剛体球モデルがその一例である。また結果的には自由電子ガスの圧縮率（または音速）を計算しているプラズマモデルがある。これらはいずれもアルカリ金属に対してはかなりよい結果を与えるが、多価金属では実験との一致は著しく悪い。さらに中間的な計算が Ascarelli によってなされていて金属の種類によらず大体よい結果が得られている。しかしこれらはいずれもモデル計算であってその理論的根拠は明らかではない。このような特定のモデルに頼らず第一原理から出発して液体金属の熱力学的性質を調べ、更に上述のモデル計算等を検討するのが本論文の主な目的である。

第 II 章 一般的な定式化

液体金属では系全体に広がった伝導電子のためにイオン系に対するポテンシャルエネルギーは普通の液体のように単純ではない。しかし断熱近似のもとでは普通の液体論における議論を簡単に液体金属に対して拡張することができる。すなわち任意のイオン配列に対して電子系の量子力学的問題を解くことによってイオンの運動に対する有効ポテンシャルを求めることができる。このときポテンシャルエネルギーはイオン配列によらず伝導電子密度 n （従って体積）だけに依存するエネルギー $Nu_0(n)$ とイオン配列によるポテンシャルとで書けるであろう。我々はこの後者を二体ポテンシャル $u_2(R, n)$ の和で書けるとする。実際電子・イオン相互作用を摂動としてその二次までとる近似ではポテンシャルは上述のように書ける。このとき二体ポテンシャルは伝導電子の偏極効果を通じての間接的な相互作用を含み、それは明らかに伝導電子密度に依存している。このとき普通の液体に対するいわゆる "pressure equation" は

$$P = \rho K_B T + \rho n \frac{d u_0}{d n} - \frac{\rho^2}{2} \int dR \left\{ \frac{R}{3} \frac{d u_2}{d R} - n \frac{d u_2}{d n} \right\} g(R)$$

のように拡張される。 ρ はイオン数密度 ($\rho = N/V$)、 $g(R)$ は動径分布関数である。圧縮率はこの式からただちに求めることができる。これらはすべてフーリエ変換で取扱った方が実際の計算に便利である。

第 III 章 簡単な液体金属への拡張

圧力や圧縮率等の熱力学的性質の計算を電子・イオン相互作用に擬ポテンシャルが適用できるような簡単な液体金属に対して行う。そのとき電子・イオン相互作用は局所的であるとして摂動の二次までとる。また剛体球モデルや Ascarelli の計算との比較のために有効イオン間相互作用の寄与を引き出してその傾向を調べる。また更に有効イオン間ポテンシャルを計算して電子・イオン相互作用および電子間相互

作用が有効イオン間ポテンシャルに及ぼす効果を調べる。それらの結果は次のようにまとめられる。

- i) このようにして計算された圧縮率は軽いアルカリ金属で実験と非常に一致を示す。重いアルカリ金属や多価金属では実験との一致はそれほどよくないが全般的に大体実験を説明することができる。とくに多価金属では電子・イオン相互作用および電子間相互作用の取扱いが計算結果を微妙に左右しその取扱いが非常に重要である。
- ii) 電子・イオン相互作用の一次の項、すなわち電子とイオン殻との直交化の効果に由来する項は圧力や圧縮係数に対して非常に大きな寄与をもち金属の安定性を説明するために欠くことができない。
- iii) 有効イオン間相互作用の寄与を分離するとそのエネルギーに対する寄与はすべての金属に対して非常に小さいが、圧力や圧縮係数に対しては大きな反撥性を示す。その大きさは剛体球モデルで計算された値にくらべてアルカリ金属では大体2倍程度であり、多価金属では数倍から10倍以上にも達する。したがって有効イオン間相互作用に由来する圧力や圧縮係数を剛体球モデルで記述することはできない。このことからAscarelliの計算は最終的にはよい結果が得られているが、その根拠はないと結論できる。
- iv) 有効イオン間ポテンシャルの近距離での急激な反撥部分のすぐ外側にかなり大きな極小が現われるのは電子の遮蔽効果における交換相互作用・相関効果等の高次の効果のためでありRPAでは現われない。またその極小の位置や深さは電子・イオン相互作用における電子とイオン殻との直交化の効果の度合いで決まる。この直交化の効果が大きいほど極小の位置は遠距離に移りその深さは浅くなる。この直交化の効果を輸送現象やフェルミ面の形をよく説明できるように選べば大体平均イオン間距離程度に深さがイオンの運動エネルギー（温度）程度の極小が現われる。

第IV章 液体合金系への拡張

まず純金属液体に対する熱力学的性質に関する表式を液体合金系に拡張する。次にそれらを実際にNa-K合金系に適用して圧縮率を計算する。Na-K合金は成分比の全領域にわたって圧縮率（音速）の測定が行われた唯一の例であり、またNaおよびKに対して我々の圧縮率の計算が実験と一番よく一致しているからこの合金に対する結果は興味深い。この計算での一番の困難は"Partial structure factor"の取扱いである。純金属液体の構造因子は実験的に直接知ることができるが、液体合金の場合は一般に困難である。ここでは二成分剛体球系に対するPercus-Yevick方程式の厳密解から得られる結果を使った。これは液体合金の電気抵抗の計算に用いられてかなり成功している。このようにして計算されたNa-K合金の圧縮率は成分比の全領域において大体実験値を再現するが、細かく調べるとその振舞いは少し異なっている。すなわち実験では成分比の中間領域で圧縮率は両端を結ぶ直線より少し上側にくるが、計算では少し下側にくる。しかしそのずれはいずれも小さくまた直線に特別な意味があるわけではないから一致はかなりよいと結論してよいだろう。またこれらの計算から電子・イオン相互作用の"diagonal term"の体積依存性について我々が仮定したことが大体正しいことがわかる。

第V章 電子・イオン相互作用の高次の効果の一般的取扱い（イオン間多体力）

これまでは電子・イオン相互作用を二次摂動の範囲で取扱ってきた。この範囲では有効イオン間相互作用は二体ポテンシャルの和で書けた。しかし電子・イオン相互作用が十分弱くない限り高次の寄与を無視することは疑問である。我々はある任意のイオン配列のもとでの電子系のエネルギーを計算することによってイオンの運動に対する有効ポテンシャルを決めることができる。その際相互作用をしている電子ガスを無摂動系にとり、電子・イオン相互作用を摂動として扱うことによって高次の項を計算する。

このようにしてNa およびAl に対して計算された電子・イオン相互作用の三次の寄与は次のようにまとめられる。エネルギーに対する三次の寄与は二次の寄与にくらべてNa では非常に小さく、Al ではやや小さい程度である。エネルギーに対しては二次の寄与自体あまり重要でなかったから高次の寄与を取り込むことはあまり重要でない。しかし圧力に対しては三次の寄与はいずれも二次の寄与と同程度であり、多価金属のように圧力に対する二次の寄与が大きい金属では非常に重要である。一方圧縮係数に対する三次の寄与は小さい。

以上のことから電子・イオン相互作用の "diagonal term" を平衡条件 $P \approx 0$ から決める方法で計算された圧縮率は二次の範囲内で計算された値にくらべてNa では少し小さくなり、Al ではかなり小さくなる。圧縮率は圧縮係数に対する種々の寄与の微妙な打ち消し合いの結果得られるもので二次の範囲でもすでに近似に微妙に影響されていた。したがって圧縮率の値だけから高次の寄与の重要性を論ずることはできないが、圧力に対する寄与を考慮すると特に多価金属では高次の効果が重要であると結論してもよいだろう。

第VI章 まとめと結論

- i) 我々の計算は簡単な液体金属の熱力学的性質（圧縮率）を金属の種類によらず大体説明できる。重いアルカリ金属や多価金属に対しては実験との一致が非常によいわけではないが、それは計算における近似によるもので原因は明らかである。高精度の計算も可能であるがあまり現実的でない。
- ii) 液体金属における有効イオン間ポテンシャルそのものを剛体球ポテンシャルで近似して取扱う従来の理論はイオン系の静的な構造、すなわち構造因子の第一ピーク近傍の振舞い等は記述できるが体積変化に関係した圧力や圧縮係数を記述することはできない。
- iii) 剛体球モデルの構造因子の長波長極限からきめた圧縮率がアルカリ金属で実験とよく一致する理論的根拠はない。
- iv) 伝導電子とイオン殻との直交化の効果に由来する電子・イオン相互作用の "diagonal term" は金属の安定性を説明するのに欠くことができない。有効イオン間ポテンシャルの平均イオン間距離の少し近距離側に急激な反撥部分が存在するのもこの効果のためである。
- v) 有効イオン間ポテンシャルの急激な反撥部分のすぐ外側に大きな極小が限られるのは電子間相互作用における交換相互作用や相関効果等の高次の効果のためである。
- vi) 我々の計算は液体合金系へもただちに拡張できる。Na-K 液体合金系に適用して計算された圧縮率は大体実験値を再現できる。

vii) 電子・イオン相互作用の三次の寄与は特に圧力に対して重要である。また圧縮率に対しても非常に微妙な効果をもち多価金属ではその傾向が著しい。多価金属の圧縮率を計算するためには高次の寄与を取り込むこと以外にも非常に高精度の計算が要求される。

論文審査結果の要旨

液体金属の状態方程式又はそれから導かれる圧縮率とうの熱力学的性質についての従来の理論としてはプラズマモデルや剛体球モデル或はこれらの中間的モデルとしてのAscarelliの取扱等のモデル的取扱がある。これらの理論はアルカリ金属に対しては一応良い結果を与えるが、Al, Pb等の多価金属に対してはあまり良い結果を与えない。またこれらのモデルの理論的基礎づけもあいまいである。そこで著者はイオンと伝導電子からなる体系のハミルトニアンから出発して断熱近似の範囲内で量子力学的になるべく厳密に液体金属の状態方程式を求めたことを行った。計算にあたっては状態方程式の定式化の確立という観点からみてあまり本質的でない複雑化をさけるため局所的な擬ポテンシャルを電子・イオン相互作用として採用し、まづ電子・イオン相互作用について2次の範囲内で状態方程式及び圧縮率を求め、アルカリ金属は勿論多価金属に対して良好な結果を得た。またその結果にもとづいて従来の理論の当否を詳しく検討し、従来の理論が表面的には良い結果を与えている場合でも内容的には色々の問題があることを指摘している。著者はこの計算をさらにアルカリ金属の合金の場合にも拡張し実験との比較を行っている。次にこれらの計算結果を用いて液体金属内の有効イオン間ポテンシャルがイオン間距離の関数として求められ、その形と液体金属の安定性との関係が議論されている。さらに著者は上記の計算では無視されている電子・イオン相互作用の高次の項の吟味を行い、多価金属等ではこの高次の項が可成重要になる可能性を指摘している。ただ高次の項の取扱いは未だ解決されていない多くの難しい点があるので、著者の取扱いは定性的な段階に止まっている。

以上要するに本論文の内容は液体金属の研究分野に多くの重要な理論的知見を与えたものである。よって長谷川正之提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。