

松浦 満・米沢富美子

如何なる効果をもたらすかを検討してみたい。水銀の電子的性質には d レベルの位置が大きな効果をもたらすと考えられている。又、従来、単純な金属として扱われていた重いアルカリ金属では、比較的フェルミ面の近づくに d レベルがあり、それが圧力をかけるとともに低いエネルギーに下ってくる事が知られており、この事は融解の問題とも関連していると考えられる。これらのような問題を考える際に、d レベルの効果が表面に出された取扱いは有効である。以下、現在、主に検討してみたいと考えている事をあげる。

- 1) 電気抵抗, 熱起電力, Knight shifts など液体金属の電子状態に d レベルの存在 (時に, フェルミレベルに相対的な位置) がどのような効果をもたらすか。
- 2) transition-metal pseudopotential を摂動で扱えるとする, 単純な pseudopotential の場合になされているのと同様に, 電子による間接的な効果を含んだ有効イオン間相互作用が定義出来るが, それはどのような意味を持つか, 定性的・定量的な検討をする。
- 3) 高圧下では, 内殻エネルギー, d レベルのエネルギーのシフトにより pseudopotential が変化する事を伝導電子の遮蔽効果の変化とともに考慮し, 高圧下で液体金属の電子的性質, 有効イオン間相互作用がどのように変化するか。

## Ⅲ-1 液体金属の格子模型に対するモンテ・カルロ法

東工大・理 米沢 富美子

液体金属原子の高次分布関数を求める方法として, (1) 実験的に求める。(2) 理論的に計算する。(3) 計算機を使って simulate する。の3つが考えられるが, 現在のところ実験的手段からは3体以上の分布関数に対する十分な情報が得られない。一方, 理論的にも, 第一原理から導くことはもちろん標準的な近似法も確立されていない。したがって, 種々の仮定の下に計算機・実験により高次分布関数を計算する方法がいくつか試みられている。

## 液体金属の格子模型に対するモンテ・カルロ法

我々のグループでは液体金属の格子模型からひき出される結論を徹底的に調べつくしたいという意図をもっているが、その一端として格子模型のはんいで、原子の高次分布関数をモンテ・カルロ法を使って計算する。さし当ってはイオン間ポテンシャルに対しては、pair 近似を用いる。大体的方針は以下に述べる通りである。

単純立方結晶で、 $n \times n \times n$  個の格子点からなる立方体を取り出す。各格子点上に液体原子が存在する確率は密度  $c$  で与えられる。 $(c = N_i / N = N_i / n^3, N_i$  はこの立方体の中にある液体原子の数)。  $N_i$  個の原子を  $N$  ( $\equiv n^3$ ) 個の格子点上にばらまく異なる配置の数は  $N C_{N_i}$  個ある。配置  $\alpha$  のもつエネルギー  $U_\alpha$  はイオン間 pair ポテンシャルの和で与えられる。この時、周期的境界条件を採用し、pair ポテンシャルの及ぶ距離、言い変えると何番目の隣接格子間までのポテンシャルを取り入れるかは、次の様にして決める。すなわち、 $i$  番目の隣接格子間の距離を  $r_i$ 、 $i$  番目の隣接格子の数を  $n_i$ 、イオン間 pair ポテンシャルを  $\phi(r)$  と書き、累積ポテンシャル  $\phi_i$  を  $\phi_i = \sum_{j=1}^i n_j \phi(r_j)$  で定義する。精度  $\delta$  を与えた時、 $|\phi_{i+1} - \phi_i| / |\phi_i| < \delta$  となるような  $i$  がみつければ、 $U_\alpha$  を決めるイオン間 pair ポテンシャルは  $i$ -th neighbour までのものを考慮することにしておく。全ての可能なサンプル  $N C_{N_i}$  個について  $U_\alpha$  を計算し、 $P_\alpha = \exp[-\beta U_\alpha]$ 、 $u_\alpha = P_\alpha / \sum_\alpha P_\alpha$  ( $u_\alpha$  は  $\alpha$  という配置が実現する規格化された確率) から、 $g^{(2)}$ 、 $g^{(3)}$  etc が決定出来れば、結果はモデルの範囲で厳密になる。しかし、実際には、 $N C_{N_i}$  は非常に龐大なものになり、計算機の容量を越える。そこで、 $N C_{N_i}$  個のうちの一部のサンプルのみを選び出して、全体のアンサンブルを simulate するものとして扱うわけであるが、この時、サンプルを選び出す criterion は、そのサンプルの組が、もとのアンサンブルを良く近似しているように、モンテカルロ法により確率論的に選び出すのである。

配置  $\alpha$  から配置  $\beta$  に移る 1 ステップの確率を  $p_{\alpha\beta}$  ( $\geq 0$ ) と書くと、配置のつながりは確率行列  $p_{\alpha\beta}$  を通してのマルコフ過程と解釈できる。この確率過程が収束するための必要・十分条件 ① エルゴード条件、② 定常条件  $\sum_\alpha u_\alpha$

米沢富美子・小川 泰

$P_{\alpha\beta} = u_{\beta}$  である。したがって、モンテカルロ法は結局、Iの(1), (2)の条件をみたす  $P_{\alpha\beta}$  を選んで、マルコフ過程の問題をプログラムすることになる。(1), (2)の条件があっても、 $P_{\alpha\beta}$  はユニークに決らないので  $P_{\alpha\beta}$  として微視的な可逆性  $u_{\alpha} P_{\alpha\beta} = u_{\beta} P_{\beta\alpha}$  を用いて

$$\frac{P_{\alpha\beta}}{P_{\beta\alpha}} = \frac{u_{\beta}}{u_{\alpha}} = \frac{P_{\beta}}{P_{\alpha}} = e^{-\beta(U_{\beta} - U_{\alpha})}$$

によって  $P_{\alpha\beta}$  を決める。

## III-2 格子模型による諸近似の比較と多体力の検討

京大・理 小川 泰

液体の統計力学の conventional な立場は二体分布関数に対する積分方程式であり、Yvon-Born-Green eq, Kirkwood eq. Hyper-Netted Chain eq. Percus-Yevick eq. 等があり、この見方に沿ってより高次の多体相関を入れる考え方があるが、その他に物性研の液体金属研究会(本誌10月号に報告掲載予定)で述べたように、近距離の多体相関を重視する Bethe 近似的立場があり、hard sphere が essential な high density fluid に対してはこの見方の方がよいと考えられるが、三次元連続空間でこれを行うのは事実上不可能と思われる。

格子化するのは致命的なこともありうるが、考え方と結果を比較するために格子系に限って種々の approach をしてみたい。

例えば話題提供で述べた Kikuchi model について、積分方程式的扱いも行い、Kikuchi の方法による結果と比較する。また三粒子が一辺が  $2nd$  neighbour distance の正三角形に配置したときに三体力が働くといった最も簡単な三体力模型でその効果を調べてみることも可能である。このような模型での電子状態も調べてみたい。京大・理の種村正美・小倉久和両君とのグループで研究を進めている。