V. 液体金属の電子的輸送性質: レポート

北大理 下 地 光 雄

 $Ziman^1$)により提出されたNFE(nearly free electron)模型による液体金属の輸送現象の理論の出現が、ここ10年来の液体金属の活発な研究の促進剤となったことはいうまでもない。このレポートではBrookhaven 会議以後、NFE模型の輸送現象への適用にあたって、特記すべき発展と思われる成果を述べる。したがって、実際問題としては、form factorに関連した記述が中心となった。定量的な計算に重きをおいたため、NFE模型以外の議論については記述を省略した。また実験結果についても、理論との関係で引用する程度にとどめた。

§ 1. model potential

Shaw⁴) の提案した model potential は、variational optimization の手法を用いることによって、これらの問題点に対して、一応の解決をあたえている。このポテンシャルは

$$W(r) = -\frac{Z}{r} - \frac{\ell_0}{\ell=0} \Theta(R_{\ell} - r) (A_{\ell} - \frac{Z}{r}) P_{\ell}$$
 (1)

$$\theta (r) = 1 \qquad r > 0$$

$$= 0 \qquad r < 0$$

$$P_{\ell} = \sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{m}^{\ell}\rangle < |Y_{\ell}^{m}|$$

のように整理して書ける。Z はイオンの電荷、 R_ℓ はポテンシャル平坦部の半径、 ℓ_0 は core state の最大角運動である。 $\ell>\ell_0$ の項は非常に小さい寄与で省略し得る。 R_ℓ の値は、 ℓ の値に依存し、波動函数ができるだけ smooth になるように、C cohen— $Heine^5$)の変分法できめる。この操作から

$$A_{\ell} = Z / R_{\ell} \tag{2}$$

なることが要求され,短波長部の振動も小さくなる。また form factor は、散乱波数 q ばかりでなく,入射状態の波数 k にも依存し,所謂, non local な形になる。また A_ℓ の直線外挿の手段は多くの簡単な金属では,有効だが, Z^n 、 C_d , H_g の如く d - core states が Fermi 準位の近くに存在する場合には,有効でないことも明らかになった。

二価金属,とくにHg を興味の中心としてこの Shawの方法による,model potential の検討をさらに押し進めたのが Evans ^{6,7)} である。ただし, $\ell=2$ に対するR2 の値は,Hg 等の場合,条件(2) を満足するように選ぶと, Wigner — Seitz球の半径より大きくなってしまう。そこでできるだけ(2)式を 満足するように,しかしWigner — Seitz 半径よりは大きくならないように, R2 をWigner — Seitz 半径にとり,エネルギーに対して定数とおくことで我 慢する。もっとも,このような苦肉の条件設定が,Shaw の方法の framework でどのような物理的基礎があるのか明らかではない。この Evans による form factorの計算結果を,Hg の場合について,従来のたとえば, Animalu (HA 法による)のものと比較してみよう。 fig. 1 に見るように, Evans の計算によれば,Hgのform factorには全く,node が見当らない。普通の場合は,Animalu の曲線と同じく,q の増加とともに増加し, q ~ 2 k p の附近で零点を通過してから正の値になることが多い。 Zn ,Cd Pb 、In ,T l 等の form factor は ,同じ Evans の計算でも,このよう

な結果は得られていない。水銀にみられる多くの異常性は、この特異な形の model potential(それはd-shell のエネルギー準位の効果によるものであるが)に関係ずけて説明され得るようである。

model potential の簡易形は、Ashcroft⁸)を代表として種々の形のものが提案されている。最近ではSrivastava と Sharma⁹)のポテンシャル、Gupta と Tripathi¹⁰)のポテンシャルの例がある。前者ではcore 半径が、後者では反撥のパラメーターがそれぞれ empirical な方法で入ってくる。固体状態の物性からパラメーターをきめることが多いが、その傾向での注目すべき例として、De Hass-Van Alphen 効果から empirical にポテンシャルをきめる、Stark-Falicov⁽¹⁾の方法、dー共鳴の散乱を考慮してパラメーターを導入するBortolani-Calendra¹²)の理論などがあげられよう。

§ 2. transition metal O pseudopotential

通常の液体金属の pseudopotential (またはmodel potential)は、所謂 small core 近似のもとに、イオン殼の波動函数が自由イオンの状態と大差のないものとして計算される。 d - 状態を含む transition metal の場合には、このような方法では充分でない。 Harrison 13)は s - d hybridization metal の pseudopotential を評価し得ることを示した。

atomic d-state の波動函数を | d>と書くと、金属中の真の波動函数は

$$\psi = |\varphi\rangle + \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle + \sum_{d} a_{d} |d\rangle$$
(3)

と書ける。 $|\alpha>$ は core state, $|\varphi>$ は平面波の和 (pseudowave function) である。今金属中のイオンのポテンシャル V(r)が、自由イオンのポテンシャル $V^i(r)$ よりも $\delta V(r)$ だけ少ないとすれば、この d-state に対して

$$\left(-\nabla^{2}+V(r)\right) \mid d\rangle = E_{d} \mid d\rangle - \Delta \mid \alpha\rangle \tag{4}$$

 $\Delta \mid d > = \delta V \mid d > - \mid d > < d \mid \delta V \mid d >$

$$E_d = < d + \nabla^2 + V(r) + d >$$

と書ける。若しδ V が状態に対してあまり依存せず, constant とみなせると

き、 4は零となる。

 φ の展開式(3)にハミルトニアン - ∇^2 + V(r) を作用させると, transition metal の pseudopotentialの式として

$$-\nabla^{2} |\varphi\rangle + W |\varphi\rangle - \mathcal{E} \frac{\Delta |d\rangle \langle d|\Delta |\varphi\rangle}{E_{d} - E} = E |\varphi\rangle$$
 (5)

$$W \mid \varphi \rangle = V \mid \varphi \rangle + \sum_{\alpha} (E - E_{\alpha}) \mid \alpha \rangle \langle \alpha \mid \varphi \rangle$$

$$+ \sum_{d} ((E - E_{d}) \mid d \rangle \langle d \mid \varphi \rangle + | d \rangle \langle d \mid \Delta \mid \varphi \rangle$$

$$+ \Delta \mid d \rangle \langle d \mid \varphi \rangle)$$
(6)

を得る。Wは pseudopotential である。若し, $\Delta = 0$ であれば, d 状態を core state とみなせて,simple metal の場合の式になってしまう。

この方法に従って、 $Moriarty^{14}$)がCu, Ag, Au の場合、求めた form factor を fig. 2, 3, 4に示す。特徴的なこととして、q の小さな領域で極小値があり、q が 2 k_F に近付くにつれ急激な増加を見ることがあげられる。d-shellの不完全な元素に対しても詳細な研究が望まれる。

transition metal の model-potential的なものとしてBorch と Gennaro 15) が、井戸型の引力部と斥力部を持つポテンシャルを提案している。たとえばmonovalent noble metal に対して、

$$W(r) = V_{0} 0 < r < R_{1} (7)$$

$$= -A R_{1} < r < R_{2}$$

$$= -1/r r > R_{2}$$

をとれば、対応する form factor は

$$W(q) = -\frac{4\pi}{Q_0 \epsilon(q) q^2} \left(\cos(qR_2) + \frac{A}{q} \left\{ \sin(qR_2) - \sin(qR_1) - qR_2 \cos(qR_2) + qR_1 \cos(qR_1) \right\} \right)$$

$$-\frac{V_0}{q}\left\{\sin(qR_1)-qR_1\cos(qR_1)\right\}$$
(8)

となる。いま C_u の場合 atomic unit でA=3.94, $V_0=8.60$, $R_1=1.0$, $R_2=1.81$ をとれば,さきのMoriarty の form factor の曲線を再現する。しかし,これらのパラメータ値は,free ionのスペクトルからきめてはいないので,このポテンシャルは,simple metal に於けるAshcroft のポテンシャルに対比されよう。彼等のあたえた V_0 ,A等のパラメーターは,その絶対値が大きく,しかも form factor は短波長側で非常に大きな振動を示すので,pseudo potential 本来の特徴である weak potential の要請を満足しているか否かは検討の要があろう。

§ 3. 純金属の輸送係数

Ziman formalism に対する問題点は種々存在するが、 16 ここで一応 or iginal な表現に従って、前述のポテンシャルを用いて計算された結果をみよう。電気抵抗 ρ は

$$\rho = \frac{3 \pi \Omega_0}{e^2 \hbar v_F^2} < a(q) | w(k,q) |^2 >$$
 (9)

$$\langle A(q) \rangle = 4 \int_{0}^{1} A(q) \left(\frac{q}{2k_{F}}\right)^{3} d\left(\frac{q}{2k_{F}}\right)$$
 (10)

ここでv_F はFermi 速度, a(q) は structure factor, 20はatomic volumeである。また熱電能Qは

$$Q = -(\pi^2 k_B^2 T/3 lel \epsilon_F) X$$
 (11)

$$X = \frac{\partial \ell n \rho(E)}{\partial \ell n E} \bigg|_{E=E_{F}} = 3 - 2q' - \frac{r}{2}$$
 (12)

$$q' = \frac{|w(k_F, 2k_F)|^2 a(2k_F)}{\langle a(q)|W(k, q)|^2 \rangle}$$
(13)

$$r = \frac{k_{F} < a(q) \partial |w(k,q)|^{2} / \partial k}{< a(q) |W(k,q)|^{2}}$$
(14)

である。Hg, Zn, In, $T\ell$ に対する計算結果を表 1に示す。Evans のポテンシャルによるPの計算値が,実験とよい一致を示し,従前のポテンシャルによる値よりもよい結果をあたえていることがわかる(除 Zn)。また熱電能の場合も,従前のポテンシャルによるよりもよい一致を示していることがうかがわれる。Zn の場合は,理論の精度,ならびに実験誤差を考慮すれば,それ程の差がなくなっているとみるべきである。Hg の場合のX値は,従来の値を大幅に改善しており,Evans のポテンシャルのエネルギー依存性の評価が妥当であることを裏付けるといえよう。

貴金属の場合の電気抵抗の結果を見よう。Harrison-Moriarty の form factor に用いた計算結果は表2に見るように、 C_u に於て極めてよく実験値に一致し、 A_y 、 A_u のときもそれ程悪くはない。遷移金属に対しても同様な理論的研究が期待される。

Greenfield と Wiser 17 は 前出の Stark Falikov のポテンシャルを用いて 27 と 2

§ 4. 合金の輸送係数

二元合金の電気抵抗は、Faber-Ziman¹⁸)により(タ)を拡張した形、

$$\rho = \frac{3 \pi \varrho_0}{e^2 \hbar v^2} < (U_{alloy})^2 >$$
 (15)

$$(U_{alloy})^2 = C_1 u_1^2 + C_2 u_2^2 - (C_1 u_1 + C_2 u_2)^2 + \sum_{\alpha=1}^{2} \sum_{\beta=1}^{2} C_{\alpha} C_{\beta} u_{\alpha} u_{\beta} a_{\alpha\beta}$$

(17)

であたえられる。 C_{α} は成分の濃度、 u_{α} はその form factor, $a_{\alpha\beta}$ は partial structure factor である。特別の場合 19)を除き,実験的に個 々のa αβ を求めることは困難であるが、Ashcroft と Langreth 20) によ り、剛体球に対する Percus-Yevick 解を用いて、理論的に合金系の $a_{\alpha\beta}$ を計算し得ることが示され、実験結果の解析に用いられている。 しかしアルカ リ金属に多価金属を混合させた場合などでは、 $a_{\alpha B}$ よりむしろ u_{α} の値の方 が大きな影響をあたえており 21), form factor の検討が重要である $_{0}^{22}$) このような事情が最もドラマテイツクに示されたのは、Hg-In, Ho-Tl 系のρの濃度依存性に対するEvans の検討であろう。これらの系ではHg に In, Tl等を加えると、電気抵抗が、添加濃度の増加とともに減少する。と のことは、fig. 1 にみるどとくHg の form factor は 2kF の附近まで、 負の値を持っており、そのため $(U_{allov})^2$ の値が減少することが、はじ めて定量的に示された (fig-5)。 ただしこの計算では, Hg合金の a(g)の実測値が、濃度とともにそれほど変らないことから、 $a_{11} = a_{12} = a_{22}$ の 仮定のもとに計算されている。 Qの濃度変化の場合も、Evans のポテンシャ ルはアマルガム系の実験結果と大略の形で大差のない結果が得られている。し かし低濃度部における極小点の存在については予言し得てはいない。尚Hgの ポテンシャルのエネルギー依存性および形が、アマルガムの P および Q の 濃度 変化の説明に重要であることが cmpirical に指摘されていることを附記して なく。^{22, 23})

尚最近Hg EHg In の状態密度の計算 24)が, $Ballentine^{25}$)の方法にもとずき,Evans の ポテンシャルを用いて行われたが,純Hg の Fermi 準位附近に,わずかながら弱い dip がみられ,合金では消失することが見出だされた。予想よりも free-electron like な挙動を示しているが, $Mott^{26}$ の予想と,出発点の相違はあるものの,多少類似の結果が得られていることは面白い。

遷移金属稀薄合金液体の電気的性質もまた注目すべき研究である。田巻および竹内 27 の $_{Sn}$ を母金属とした実験結果によれば、 $_{Fe}$, $_{Co}$, $_{Ni}$ などを溶質とした場合の $_{Po}$ の増加は急激であり、 $_{So}$ - $_{d}$ 散乱が重要であることを示唆している。 $_{Oo}$ Q の変化も大きく、磁気的性質の問題も含めて理論的な解明が望ま

しい。この方面の今後の研究の進展が期待される。

さらにまた、合金の輸送係数の研究で、実験的にも注意すべきものの一つに、critical point 近傍における挙動の研究もあげられよう。二相分離を生ずるような合金系での組織的な研究が期待される。

§ 5. pseudo-metal ²⁸)

液体金属に溶融塩が溶け込むと、電気陰性度の高い元素は負イオンとなって存在することが予想され、事実多くのこのような系の電気的性質が、金属を高濃度に含むときには、Ziman 理論の立場から説明できることが明らかとなってきた 29)。ただし、このとき負イオンに点電荷模型を想定するか、或いはイオン設の影響を考慮した pseudo potential をとるかさらに partial structure factorをどうとるかによって計算結果は微妙な影響を受ける 29 , 30)

アンモニア中にアルカリ金属を溶解させた系もまた金属を高濃度に含む場合には、Ziman の理論が有効であると考えられる。Ashcroft ERussakoff 3)のLi -N H_3 系の電気伝導度の計算がその好例である。N H_3 分子をLi $^+$ イオンと溶媒和したものと、自由に回転しているものの二種に分け、電子に対して、N H_3 $分子は点双極子ポテンシャルを示すとみて計算を行ない、実験と極めてよい一致を見ている。同様な系として、メチルアミンにリチウムが溶解したときも、金属濃度の増加とともに、金属的な挙動が見出だされ、<math>^{3}$ 2) その電気伝導度の大きさも、電気ガスが連続媒質中で金属イオンの点電荷で散乱され、その過程をZiman 理論で記述できる程度の大きさである。

これらの系はいずれも金属濃度の膨少とともに、金属的な挙動を示さなくなる。 33) その挙動は系により複雑であるが、しばしば二相分離を生ずる。また Mott transition との関連も興味深い。この点に関係して、Cusack、遠藤 34)の金属と稀有ガス元素混合物の研究は液体状態ではないが、大変興味深い。また、Ben-Yosef と Rubin 35)が Cu -wire の exploding の際観測される電気抵抗と電子濃度の変化の関係を Ziman 理論で説明できることを示しているのも面白い研究分野といえる。この種の系にかぎらず、液体状態で電子濃度の変化によってmetal-non-metal transition 36)を生ずる系についての組織的な研究が期待される。

§ 6. liquid semiconductor

液体状態でも半導体的な性質を示す物質群には、テルルを成分とするものが多い。これはテルル原子の持つ二個の孤独電子対と、二個の結合軌道(sp^3 混成)の故と考えられ共有結合、イオン結合がそれぞれ適当に存在して半導体的挙動を示すものと考えられる。 37)

しかしその伝導機構は、伝導度の大きさからみて、対象とする系によって非局在模型または局在模型の両方が考えられ簡単ではない。 $Mott-Allgaier^{38}$)が推論した、非局在模型の適用限界の電気伝導度の大いさは $3000a^{-1}cm^{-1}$ である。最も注意すべき点は、Hall 効果の符号が負であるのに、熱伝能の符号が正となり一致しない場合が多いことである。これは固体のバンド理論が液体半導体では適合しないことを示すのであるが、 $Allgaier^{39}$)の見解に従えば、熱伝能は Fermi 準位附近の pseudo gap の変化の模様が、直接反映している(縦成分現象)のに、横成分現象としての Hall 効果は依然として負を保っていると考えることになる。Enderby と $Simon^{40}$ の言葉でいえば、散乱による phase shift のエネルギー依存性が大きいため、熱電能は正となり、Hall 効果は電子により負の符号を示しているということになる。より正確な理論的解析が望まれる。

液体半導体では,局所的に強い規則性が生じているとみなされ, 41) 錯体を形成しているとも考えられる。また共有,イオン両結合を含む部分的なイオン融体とも考えられる。この意味でこれらの錯体あるいはイオン融体を含む体系での Ziman 理論の適用が試みられ 42),或いは提案されている。 43)しかし液体半導体に関する研究では,実験的には精度の点,構造解析の点など多くの検討すべき問題があり,理論の本格的な研究とともに将来の発展を期待すべきである。

表 1. ρ(μQcm) およびXの比較

		Нg	Zn	In	Τℓ
ρ _{calc}	(Evans)	8.7	28	29	80
^p calc	(previous)	30	44	24	62
ρ _{exp}		95	37	32	77
Xcalc	(Evans)	5.4	0.4	1.2	1.3
X _{calc}	(previous)	- 0.9	2.1	- 0.5	2.6
X exp		4.9	- 0.2	0.9	0.5

表 2. 電 気 抵 抗 (μΩ c m)

	ехр	calc	C
Си	2 1.5	2 1.6	1125
Ag	1 8.1	2 8.2	1050
Au	3 2.0	5 2.1	1120

参考文献

- 1) J.M. Ziman, Phil. Mag., 6(1961) 1013.
- 2) V. Heine and I. Abarenkov, Phil. Mag., 9 (1964) 451.
- 3) A. O. Animalu, Phil. Mag., 11 (1965) 379; A. O. Animalu and V. Heine, Phil. Mag., 12 (1965) 1249.
- 4) R.W. Shaw, Phys. Rev., 174(1968)769.
- 5) M. H. Cohen and V. Heine. Phys. Rev., 122 (1961) 1821.
- 6) R. Evans, D. A. Greenwood. P. Loyd and J. M. Ziman, Phys. Lett., 30A(1969)313.
- 7) R. Evans, J. Phys. C, 2(1970) S137.
- 8) N. W. Ashcroft, Phys. Lett., 23(1966)48; J. Phys. C, 1 (1968)685.
- 9) S. K. Srivastava and P. K. Sharma, Solid State Comm., 8 (1970)703.
- 10) H. C. Gupta and B. B. Tripathi, J. Chem. Phys., <u>54</u>(1971) 1883.
- 11) W. Stark and L.M. Falicov, Phys. Rev. Lett., <u>19</u>(1967) 795.
- 12) V. Bortolani and C. Calandra, Phys. Rev., B1(1970) 2405.
- 13) W. A. Harrison, Phys. Rev., <u>181</u> (1969) 1036.
- 14) J. Moriarty, Phys. Rev., B 1 (1970) 1316.
- 15) E. Borchi and S. de Gennaro, Phys. Lett., 32A(1970)301.
- 16) for example, T. E. Faber, Phys. Metals 1. Electrons, ed. Ziman, Cambridge(1969)282.
- 17) A. J. Greenfield and N. Wiser, Phys. Lett., <u>32A</u>(1970)69.
- 18) T. E. Faber and J. M. Ziman, Phil. Mag., 11 (1965) 153.
- 19) J. E. Enderby, D. M. North and P. A. Egelstaff, Phil. Mag., <u>14</u> (1966) 961.

- 20) N.W. Ashcroft and D.C. Langreth, Phys. Rev., <u>156</u>(1967) 685; <u>159</u>(1967)685.
- 21) T. Itami and M. Shimoji, Phil. Mag, . 21 (1970) 1193.
- 22) S. Noguchi and T. Takeuchi,液体金属研究会(1969),(1970);
 T. Takeuchi, J. Phys. Soc. Japan.
- 23) P.D. Adams, Phys. Rev. Lett., 20 (1968) 1324.
- 24) T. Itami and M. Shimoji, unpublished.
- 25) L. E. Ballentine, Canad. J. Phys., 44 (1966) 2533.
- 26) N.F. Mott, Phil. Mag., 13 (1966) 989.
- 27) S. Tamaki, J. Phys. Soc. Japan, 22 (1967) 865; 25 (1968), 379, 1596, 1602; S. Tamaki and S. Takeuchi, ibid, 22 (1967) 1042.
- 28) M. Shimoji, 金属学会会報, 9(1970)817.
- M. Shimoji and K. Ichikawa, Phys. Lett., 20 (1966) 480;
 K. Ichikawa and M. Shimoji, Trans. Faraday Soc., 62 (1966)
 3543; Ber. Bunsenges., 71 (1967) 1149; 73 (1969) 302,
 Phil. Mag., 19 (1969) 33; 20 (1969) 1147, 22 (1970)
 873; J. Phys. Chem. Liquids, 2 (1970) 115; unpublished.
- 30) S. Tamaki, 液体金属研究会 (1970).
- 31) N.W. Ashcroft and G. Russakoff, Phys. Pev. A1 (1970) 39.
- 32) M. Yamamoto, Y. Nakamura and M. Shimoji, unpublished.
- 33) M.H. Cohen and J.C. Thompson, Adv. Phys., 17 (1968) 875.
- 34) H. Endo, 液体金属研究会(1970).
- 35) N. Ben-Yosef and A. G. Rubin, Phys. Rev. Lett., 23 (1969) 289.
- 36) 例えば、Rev. Mod. Phys., 40 (1968).
- 37) M. Shimoji, Discussion Faraday Soc. (1971) in press.
- 38) N.F. Mott and R. S. Allgaier, Phys. Stat. Sol., 21 (1967) 343.
- 39) R. S. Allgaier, Phys. Rev., 185 (1969) 227.

- 40) J. E. Enderby and C. J. Simmons, Phil. Mag., 20 (1969) 125.
- 41) Y. Nakamura and M. Shimoji, Trans. Faraday Soc., in press.
- 42) Y. Nakamura and M. Shimoji, Trans. Faraday Soc., 65 (1969)
- 43) W. Schaich and N. W. Ashcroft, Phys. Lett., 31A (1970)

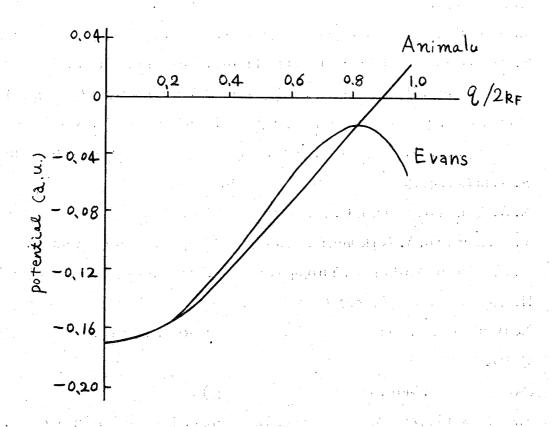


Fig. 1. Hg $\mathcal O$ model potentials: Animalu $\mathcal E$ Evans $\mathcal O$ form factor $\mathcal O$ 比較

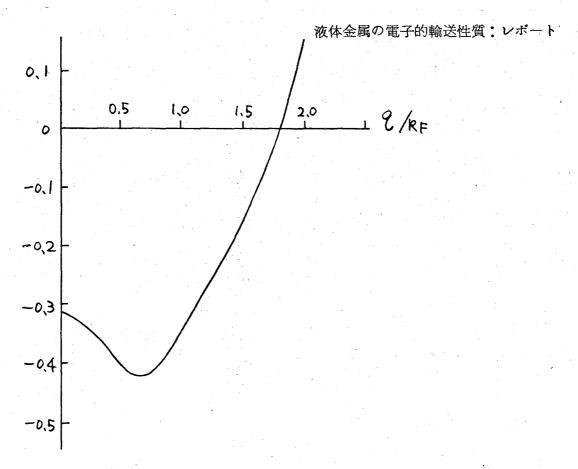
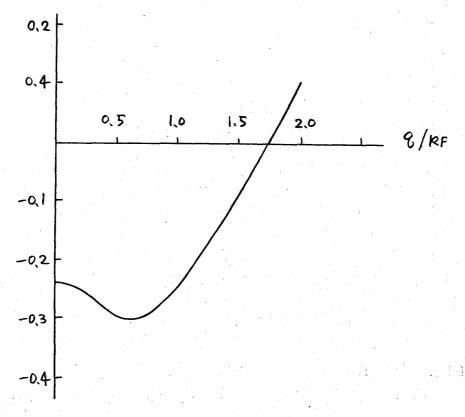


Fig. 2 Cu O form factor



-724-

Fig. 3 Ag Ø form f. or

下地光雄

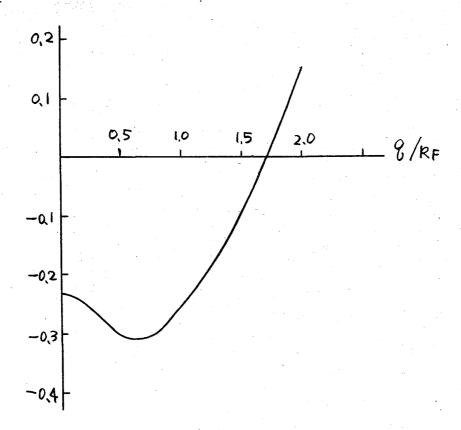


Fig. 4 Au O form factor

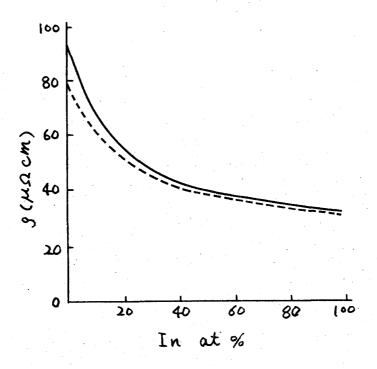


Fig. 5 Hg - In 系の電気抵抗.—— 実験値.
---理論値 (Evans の form factor と HalderWagner の structure factor を用いた Evansの計算)