



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金属超微粒子 : 量子サイズ効果、ランダムネスおよび動的性質
Author(s)	矢久保, 考介; 中山, 恒義
Citation	北海道大學工學部研究報告, 130, 55-62
Issue Date	1986-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41982
Type	departmental bulletin paper
File Information	130_55-62.pdf



金 属 超 微 粒 子

—量子サイズ効果, ランダムネスおよび動的性質—

矢久保考介* 中山 恒義*

(昭和 60 年 11 月 20 日受理)

Metal Particles

— Quantum-Size Effects, Randomness and Dynamic Properties —

Kousuke YAKUBO, Tsuneyoshi NAKAYAMA

(Received November 20, 1985)

Abstract

This report discusses the various physical properties of metal particles from a theoretical view-point. First, it is summarized how the quantum-size effects and the random character of shapes of metal particles result in their thermodynamic characteristics. In addition, the dynamical response of the assembly of metal particles are investigated by illustrating the ultrasonic attenuation of this system. The possibility of the experimental verification of quantum-size effects and randomness is also discussed.

1. 序 論

近年, 金属超微粒子は多様な分野で多くの関心をあつめている。系統的な金属超微粒子作製の研究が日本で最初に行なわれた事は特に興味深い¹⁾。これらは化学触媒として, また極低温における熱交換器, あるいは磁性粉体として広く実用化されている。微粒子の最も顕著な特性は, その表面積/体積比の大きい点である。例えば, 1,000 個の原子からなる微粒子を考えると表面原子数は, 全体の原子数の約 50% にもなる。理論的に金属微粒子のサイズ効果を最初に論じたのは, Fröhlich²⁾ であるが, 近代的な理論的議論は, Kubo³⁾ により初めて与えられた。その後多くの研究者により様々な側面から, 活発に研究されてきた^{4,5)}。例えば, 金属微粒子の熱力学諸量の計算⁶⁾, 光散乱によるサイズ効果の実証に関するもの^{7~11)}, および金属微粒子の超伝導転移に関するもの^{12,13)} 等である。

本報告では, 金属微粒子の集合体を考え, その静的性質および動的性質について論じる。具体的には極低温での超音波吸収係数を理論的に求め, サイズ効果とランダムネスが, その結果にどのように反映するかを明らかにする。また, この結果の実験的な検証可能性について論ずることにする。以下第 2 章では金属微粒子の特徴的な性質について概説し, 第 3 章ではランダム行列について述べ, さらにその結果に基づいて比熱, 帯磁率のような静的な熱力学的諸量の理論計算の結果を要約する。第 4 章では, 金属微粒子の動的性質, 特に超音波吸収に着目してサイズ効果, ランダムネスが吸収係数にいかに関与するかを明らかにする。最終章はまとめである。

* 工業数学講座

2. 微粒子のサイズ効果

最初に、粒径が約 100 Å 程度の金属微粒子の集合を考えよう。これらの微粒子のサイズは、ほぼ一定と見なし、互いに接触していないものとする。実際、このような系は、島状蒸着法によって作製出来ることが知られている。サイズは一定であっても、その形状、不純物分布等は各微粒子でばらばらである。このような系がバルクの金属と異なる特徴的な性質のうち、最も重要なものは、次の4つである。(1)電子のエネルギー固有値の離散性、(2)1個の微粒子を考えた時のフェルミ面近くのエネルギー準位間隔の等間隔性、(3)微粒子集合体を考えた時のエネルギー間隔のランダム性、(4)個々の微粒子が電氣的に中性である事、である。以下これら4つの性質を説明しよう。(1)のエネルギー固有値の離散性は、量子力学の簡単な議論からすぐ導びかれることである。実際、この離散性こそがバルク金属と金属微粒子が著しく異なる物理的諸性質を有する最大の原因である。金属内の電子を自由電子と見なすと、よく知られているようにフェルミ面での状態密度は、

$$D(\epsilon_f) = \frac{3}{4} \frac{n_o}{\epsilon_f} \quad (2.1)$$

で与えられる。ここで n_o は電子数密度であり、 ϵ_f は系のフェルミ・エネルギーである。状態密度は単位体積およびエネルギー当りの状態数であるから、フェルミ面でのエネルギー準位間隔 δ_f は、

$$\delta_f = \frac{1}{VD(\epsilon_f)} = \frac{4}{3} \frac{\epsilon_f}{N} \quad (2.2)$$

となる。 V , N は考えている金属の体積およびその中に含まれる伝導電子数である。バルク金属の場合 ($V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$) は当然 $\delta_f \rightarrow 0$ となり、連続準位を持つことになる。しかし、 V , N を十分小さくしてやると、熱フォノンによる準位のボケを考慮に入れてもなおそれが無視できる程大きな δ_f を持つ場合がある。典型的な金属の ϵ_f は温度にして数 10^4 K である。粒径 100 Å 程度の微粒子内に含まれる伝導電子の個数は数 10^4 個であることを考慮すれば、 δ_f は 1_k のオーダーである事が簡単に理解できる。従って δ_f/k_B より低い温度領域での熱的性質、および δ_f/h より低い周波数領域での動的な性質は直接その離散準位性を反映する事が予想される。

フェルミ面近くでの準位間隔をより詳しく論ずるには、形状の複雑さや不純物による効果をハミルトニアンに非対角項としてとり入れなければならない。非対角項はエネルギー準位間を引き離す効果がある。従って、強い摂動がある場合、準位間はあるべく等間隔になろうとする傾向があり、フェルミ面での準位間隔 δ_f はその近傍の準位間隔 δ と等しいと考えられる (*equal level spacing model*)。Kubo³⁾ によって示されたように、電氣的に中性な導体球を $+e$ 又は $-e$ に帯電させるために必要な静電エネルギー U は、球の半径を a とすると $U \approx e^2/a$ となるが、このエネルギーは a が巨視的な大きさならば無視出来る程小さいが、100 Å 程度の時には温度に換算して 10^3 K 程度にもなる。従ってここで注目する温度領域 $T < \delta/k_B \sim 1$ K では、熱的にイオン化する可能性はない。このためバルクの金属の物理量を計算する時に用られる大分配関数の方法はここでは使えず、統計的平均を取る時は、カノニカル集合での分配関数を考えなければならない。先に述べた δ は金属微粒子の平均準位間隔であるが、形状や不純物分布の違いによって各微粒子のもつ準位間隔 d には、ばらつきがある。言い換えれば形状の複雑さや不純物の効果を取り入れた固有値方程式が、各々の微粒子に対し様々であり、その結果固有値間隔も微粒子集合全体で、ある分布を示すことになる。 $t = d/\delta$ として、 t の分布は次章に述べるランダム行列理論によって与えられることがわかる。実際測定される物理量は、この分布で平均したものである。

以上をまとめると、(1)~(4)の特徴から系は次のように扱われねばならないことになる。(a) *equal level spacing* で平均準位間隔は $\delta = 4\epsilon_f/3N$, (b) カノニカル集合の分配関数で統計平均を取る, (c) 得られた物理量 $A(t)$ はランダム行列理論の指定する t に関する分布関数で平均しなければならない。

物理的考察により金属微粒子内に含まれる伝導電子数 N の偶奇によって、熱力学的諸性質が著しく異なることになる。一例として帯磁率 χ を考えてみよう。 N が偶数の場合は、温度を下げるに従って電子は縮退準位に落ちていき、ついには磁気能率を全く持たない状態になってしまう。これに対して、 N が奇数のときは、 $T = 0$ になっても残留磁気能率が存在し、これに対応して χ は $T = 0$ でキュリー的に発散するはずである。この事情を反映してカノニカル集合での分配関数はフェルミ面下の状態数を考慮することによって、

$$Z(T, N) = \frac{e^{\beta E(0)}}{2\pi i} \oint \frac{d\lambda}{\lambda^\alpha} (1 + \frac{\gamma}{\lambda}) (1 + \frac{1}{\lambda\gamma}) \prod_{i \geq 1} [1 + \lambda\gamma e^{-\beta\epsilon_i}] \prod_{j \geq 1} [1 + \frac{\lambda}{\gamma} e^{-\beta\epsilon_j}] \\ \times \prod_{m \leq -1} [1 + \frac{1}{\lambda\gamma} e^{-\beta\epsilon_m}] \prod_{n \leq -1} [1 + \frac{\gamma}{\lambda} e^{-\beta\epsilon_n}] \quad (2.3)$$

と書ける。ここで、

$$\alpha = \begin{cases} 1 & N = \text{偶数} \\ 0 & N = \text{奇数} \end{cases}$$

であり、 $\gamma = \exp(\beta\mu_o\mu_b H) \equiv \exp(q)$ により磁場の効果を表わしている。また $E(0)$ は $T = 0$ での全電子エネルギーである。(2.3)の積分は原点を回る一周積分で、これを実行するためには $\lambda = \exp(i\phi)$ とし、 ϕ に関して $[0, 2\pi]$ で積分すればよい。楕円 ϑ 関数の無限乗積表示、及びその級数表現の助けをかりると、この積分は実際計算することができて、次の結果を得る⁵⁾。

$$Z_{even} = [1 + 2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\delta(n+1)^2} \cosh 2(n+1)q] Z_b^2, \quad (2.4)$$

$$Z_{odd} = [2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\delta n(n+1)} \cosh(2n+1)q] Z_b^2, \quad (2.5)$$

および

$$Z_b = \prod_{n=1}^{\infty} (1 - e^{-\beta\delta n})^{-1} \quad (2.6)$$

Z_b はエネルギー $n\delta$ をもったボゾンのグランド・カノニカル集合での分配関数となっている。また Z_b はスピンレスフェルミオンのカノニカル集合での分配関数となっていることにも注意しよう。(2.4)–(2.6)では $E(0) = 0$ とした。(2.4)と(2.5)の低温($\beta\delta \gg 1$)での表式は次のように書ける。

$$Z_{even} = (1 + 2e^{-\beta\delta} \cosh 2q)(1 + 2e^{-\beta\delta} + 5e^{-2\beta\delta} + 10e^{-3\beta\delta}) + o(e^{-4\beta\delta}) \quad (2.7)$$

および

$$Z_{odd} = 2(\cosh q + e^{-2\beta\delta} \cosh 3q)(1 + 2e^{-\beta\delta} + 5e^{-2\beta\delta} + 10e^{-3\beta\delta}) + o(e^{-4\beta\delta}) \quad (2.8)$$

これらの分配関数から種々の熱力学量を計算することが出来るが、それらは単一の δ を持った微粒子の集まり、すなわち同一の形状、同一の不純物分布を持った微粒子の集まりに対する量であって、実際測定される物理量を求めるには、前章の最後に述べたように平均をとって計算しなければならない。次章では、この平均の取り方について述べる。

3. ランダム行列理論¹⁴⁻¹⁶⁾

表面の複雑な形状や不純物の存在は、理想的な微粒子に対する摂動として扱われ、行列要素の非対角項を形成する。これらは各微粒子でランダムであると考えられるから、対応するハミルトニアンはランダムになる。しかし、完全にでたらめではないことは明らかである。例えば、少なくともこの行列はエルミートでなければならないし、また時間反転に対する対称・非対称性も考慮しなくてはならない。このような条件のもとで、ランダムに行列を作り、その行列の集合において、固有値の分布や固有値間隔の分布を与えるのが、ランダム行列理論である¹⁴⁻¹⁶⁾。

まず、条件を整理しその物理的内容を考えてみる。第一に、系が時間反転に対し対称か非対称に分ける。時間反転に対して非対称な系は、強い磁場を系にかけることによって実現できる。このとき、ハミルトニアンはエルミートであるという以外何の制約も受けない。この条件を満たす行列で、行列要素間に何の相関もないものの全体の集合を、*unitary ensemble* (以下 $\mathcal{U}\mathcal{E}$ とする) という。一方時間反転に対して対称な系は、さらに系がスピンの依存する場合、そのスピンの偶奇によってハミルトニアンの対称性は変る。偶数スピン系のハミルトニアンは実対称行列で表わされることが、時間反転に関する線型代数の議論から分る。このようなランダム行列の集合を *orthogonal ensemble* ($\mathcal{O}\mathcal{E}$) という。同様に奇数スピン系 (この時、系は常にスピン-軌道相互作用を持つ) のハミルトニアンは、四元数を要素として持つ *quaternion real* (*symplectic* 変換に対して不変な *quaternion matrix*) で表わされ、その集合は *symplectic ensemble* ($\mathcal{S}\mathcal{E}$) と呼ばれる。これら3つに分類した集合の各要素である行列 $\mathbf{H}$ は変換

$$\mathbf{H} \longrightarrow \mathbf{T}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{T} \quad (3.1)$$

によって、それ自身の集合の要素へ移る。ただし $\mathbf{T}$ は、 $\mathcal{U}\mathcal{E}$, $\mathcal{O}\mathcal{E}$, $\mathcal{S}\mathcal{E}$ に対して各々ユニタリー、オーソゴナル、シンプレクティック行列である。 $N \times N$ 行列 $\mathbf{H}$ に対する変換 (3.1) における保存量は、 $\mathbf{H}$ の初めの N 次の中までの対角和によって表わされることは証明出来る。さらに行列の要素間の統計的独立性 (ランダムネス) を考慮すると、巾は2次までですむことがわかる。このことから各集合内において、行列 $\mathbf{H}$ が

$$d\mathbf{H} = \prod_{i \leq j} \prod_{m=1}^{\theta} dH_{ij}^{(m)} \quad (3.2)$$

にある確率は、

$$P(\mathbf{H}) d\mathbf{H} = \exp[-a \operatorname{tr} \mathbf{H}^2 + b \operatorname{tr} \mathbf{H} + c] d\mathbf{H} \quad (3.3)$$

となる。ここで θ は1つの要素に対する自由度で、 $\mathcal{U}\mathcal{E}$, $\mathcal{O}\mathcal{E}$, $\mathcal{S}\mathcal{E}$ に対して各々 $\theta = 2, 1, 4$ である。また、 a は正の実数、 b, c は実数である。 $\mathbf{H}$ を対角化する変換により (3.3) を書き直すとランダム行列の固有値に対する確率密度関数は、

$$P_{N\theta}(x_1, \dots, x_N) = C_{N\theta} \exp\left(-\frac{1}{2} \theta \sum_{j=1}^N x_j^2\right) \prod_{i < k} |x_i - x_k|^\theta \quad (3.4)$$

および、

$$C_{N\theta}^{-1} = (2\pi)^{N/2} \theta^{-N/2 - \theta N(N-1)/4} [\Gamma(1 + \frac{1}{2} \theta)]^{-N} \prod_{j=1}^N \Gamma(1 + \frac{1}{2} \theta j) \quad (3.5)$$

となる。ここで Γ はガンマ関数を表わす。これから、となり合う2つの固有値の間隔が t である

確率密度 $p(t)$ を求めるのは Gaudin¹⁷⁾ によってなされた。結果は $\mathcal{OE}$ の場合,

$$p(t) = -\frac{d^2 E(t)}{dt^2} \quad (3.6)$$

ただし,

$$E(t) = \prod_{i=0}^{\infty} (1 - t\gamma_{2i}^2) \quad (3.7)$$

である。 $E(t)$ は、間隔 t をとってきたとき、その中に一つも固有値が含まれていない確率である。また、 γ_{2i} は、積分方程式

$$\gamma f(x) = \int_0^1 \cos\left(\frac{1}{2}\pi xy t\right) f(y) dy \quad (3.8)$$

の固有値である。この積分方程式の解は、第一種回転楕円体波動関数 $pe_{2i}^0(x)$ であるから、

$$\gamma_{2i} = \frac{\int_0^1 pe_{2i}^0(y) dy}{pe_{2i}^0(0)} \quad (3.9)$$

で表わせる。一般にこれは初等関数では表わせないが、 t の小さな領域では、*Legendre* 関数を使って展開することにより

$$p(t) = \frac{\pi^2}{6} t - \frac{\pi^4}{60} t^3 + \frac{\pi^4}{270} t^4 + \frac{\pi^6}{1680} t^5 + \dots \quad (3.10)$$

が得られる¹⁸⁾。もし、ハミルトニアンを 2×2 行列だと考えると $p(t)$ は、ずっと簡単に計算されることになる。その分布を *Wigner* 分布¹⁶⁾ と言うが、調べてみると、(3.10) で表わされる $\mathcal{OE}$ のレベル間隔分布とほぼ一致していることがわかる。従って以下、次のような *Wigner* 分布、

$$p(t) = \frac{1}{2} \pi t \exp\left(-\frac{1}{4} \pi t^2\right) \quad ; \quad \text{orthogonal} \quad (3.11)$$

$$p(t) = -\frac{2^{18}}{3^6 \pi^3} t^4 \exp\left(-\frac{64}{9\pi} t^2\right) \quad ; \quad \text{symplectic} \quad (3.12)$$

および

$$p(t) = \frac{32}{\pi^2} t^2 \exp\left(-\frac{4}{\pi} t^2\right) \quad ; \quad \text{unitary} \quad (3.13)$$

を採用することにする。従って、例えば (2.4) – (2.6) によって計算される低温 ($\beta\delta \gg 1$) での比熱や帯磁率

$$C = 4k_B(\beta\delta)^2 \left[\frac{1}{\alpha} e^{-\beta\delta} - \frac{8}{\alpha^2} e^{-2\beta\delta} + \frac{48}{\alpha^3} e^{-3\beta\delta} + o(e^{-4\beta\delta}) \right] \quad \alpha = \begin{cases} 1 & \text{even} \\ 2 & \text{odd} \end{cases} \quad (3.14)$$

$$\chi_{\text{even}} = \mu_0^2 \mu_B^2 \beta \{ 8e^{-\beta\delta} - 16e^{-2\beta\delta} + o(e^{-3\beta\delta}) \} \quad (3.15)$$

および

$$\chi_{\text{odd}} = \mu_0^2 \mu_B^2 \beta + o(e^{-\beta\delta}) \quad (3.16)$$

も、各々の場合にに応じて (3.11) – (3.13) で平均したものが観測される物理量であり、実際その計算を行なうことによって

$$C \propto T^{\theta+1} \quad (3.17)$$

$$\chi_{even} \propto T^\theta \quad (3.18)$$

および,

$$\chi_{odd} \propto 1/T \quad (3.19)$$

なる温度依存性を得る。 θ の定義は (3.3) 式の下に与えられている。

4. 金属微粒子系の動的性質および超音波吸収

これまで述べてきたような金属微粒子の静的な特徴（サイズ効果とランダムネス）は、当然その動的性質にも影響をおよぼす。この章では、微粒子による超音波の吸収係数に対する以上の効果を調べる。また、微粒子の2つの特徴を実験的に検証することの可能性について述べる。ここで考える系は、金属微粒子が母体に分布していたり、焼結されている場合を考えている。このような系に音波が入射すると、音波により微粒子は体積変化を受けることになる。このような場合、電子と音波の相互作用は、次のような変形ポテンシャルにより与えられる。

$$\mathcal{H}' = \sum_{n,m,\sigma} \sum_{\vec{q}} \int d\vec{r} \alpha_{\vec{q}} a_{m,\sigma}^\dagger a_{n,\sigma} (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^\dagger) \varphi_m^*(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (4.1)$$

ここで、 m, n は単位、 σ はスピンの添字で、 a, b は各々電子とフォノンの消滅演算子、 φ は電子の波動関数である。また、

$$\alpha_{\vec{q}} = -\frac{2}{3} i \epsilon_f \left(\frac{\hbar q}{2\rho v_s} \right)^{1/2} \quad (4.2)$$

で、 ρ は金属の質量密度、 v_s は音速である。(4.1)の積分は、微粒子の体積全体で行なわれるが、いま考えている音波の波長は微粒子の粒径より充分長いので、

$$\int_V d\vec{r} \varphi_m^*(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \simeq 1 \quad (4.3)$$

ととる事が出来る。このとき相互作用ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}' = \sum_{n,q,\sigma} \alpha_q a_{n+\hbar\omega,\sigma}^\dagger a_{n,\sigma} (b_q + b_{-q}^\dagger) \quad (4.4)$$

これを線型応答理論に従い形式的に、

$$\mathcal{H}' \equiv -\hat{x} \cdot f$$

と書く事にする。 f は一般化力、 $\hat{x}$ は一般化変位を表わす演算子で、次のように書ける。

$$f = b_q + b_{-q}^\dagger, \quad \hat{x} = \sum_{n,\sigma,q} \alpha_q a_{n,\hbar\omega,\sigma}^\dagger a_{n,\sigma} \quad (4.5)$$

線型応答理論¹⁹⁾により、 f に対する一般化感受率 χ の虚数部 χ'' は、

$$\chi'' = \frac{\pi}{\hbar} (1 - e^{-\hbar\omega\beta}) \sum_{n,m} \rho_n |x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}) \quad (4.6)$$

で与えられる。ここで ρ_n はカノニカル分布、 $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ 、また x_{nm} は $\hat{x}$ の行列要素である。今、初期状態としてフェルミ面上の電子だけを考えることにすれば、(4.6)で $n=0$ と置けばよい。このとき、 $\omega_{0m} = m\delta/\hbar$ 、 $\rho_0 = 1/Z$ となり、 Z は (2.4) - (2.6) で与えられる。 $\beta\delta \gg 1$ の領域で考えれば、吸収係数 $\alpha (cm^{-1}) = \chi'' / 2 \hbar v_s$ は、

$$\alpha = \frac{4\pi \epsilon_f \omega n}{9\rho v_s^2} \sum_{m=1}^{\infty} (1 - e^{-m\beta\delta}) \frac{\delta(\hbar\omega - m\delta)}{\tau + 4e^{-\beta\delta}} \quad (4.7)$$

となる。 τ は、粒子数が偶数のとき 1、奇数個のとき 2 をとる因子であり、 n は単位体積当りの金属微粒子の数である。この α を *Wigner* 分布で平均を取ることを考える。今、スピン軌道相互作用が無視でき、外部磁場は無いとすると、分布は $\mathcal{O}\mathcal{E}$ を使わねばならない。(3.11), (4.7) より、

$$\alpha = a \omega^2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} e^{-\frac{\pi}{4}(\frac{\hbar\omega}{m\delta})^2} \frac{1 - e^{-\hbar\omega\beta}}{\tau + 4e^{-\hbar\omega\beta/m}}, \quad (4.8)$$

ここで、

$$a = \frac{\pi^2 \hbar N^2 n}{8\rho v_s^2} \quad (4.9)$$

であり、 N は微粒子内の伝導電子数である。一準位の励起のみが可能であるような低い周波数領域を考えると (4.8) はさらに

$$\alpha \cong a \omega^2 e^{-\frac{\pi}{4}(\frac{\hbar\omega}{\delta})^2} \tanh(\hbar\omega\beta/2) \times \begin{cases} 1 - 3e^{-\hbar\omega\beta} + 12e^{-2\hbar\omega\beta} & (\text{even}) \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}e^{-\hbar\omega\beta} + e^{-2\hbar\omega\beta} & (\text{odd}) \end{cases} \quad (4.10)$$

と近似できる。(4.8) 式は、低周波側 ($\hbar\omega \ll \delta$) で ω^3 依存性を示し、高周波側 ($\hbar\omega \gg \delta$) では ω に線型に依存する。この物理的な理由は、平均準位間隔よりも平均的な励起エネルギーがずっと大きいいため、不連続準位の効果が消え、バルクの金属の吸収係数の周波数依存性 ($\sim \omega$) と同じになったと考えられる。低周波側の ω^3 依存領域は、本質的には、ランダムネスの効果から来るもので、この領域での吸収係数の ω^3 依存を検証すれば、微粒子のサイズ効果とランダムネスの実験的な検証になる。

次に超音波の音速変化を求めてみよう。エネルギー・シフトを表わす一般化感受率の実数部分 χ' と音速 c は、

$$\chi'(\omega, T) = -\frac{2\hbar\omega v_s}{c(\omega, T)} \quad (4.11)$$

なる関係があり、 α と χ' は *Hilbert* 変換で結ばれているので (v_s は $T=0$ での音速である)、

$$\Delta c(\omega, T) = \frac{1}{c(\omega, T)} - \frac{1}{c(\omega, T_0)} \quad (4.12)$$

と定義して、

$$\Delta c(\omega, T) = \frac{2}{\pi} \omega \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\alpha(\omega', T) - \alpha(\omega', T_0)}{\omega'(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (4.13)$$

となる。ここで $\mathcal{P}$ は積分の主値を表わすものとする。(4.11) が成立する領域でかつ $\hbar\omega\beta \gg 1$ ならば、 α は

$$\alpha \cong \frac{a}{\tau} \omega^2 e^{-\frac{\pi}{4}(\frac{\hbar\omega}{\delta})^2} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (4.14)$$

と書ける。(4.13) の積分を実行するには、 ω' が $2k_B T$ よりも大きい領域と小さい領域に分けて、ガウス関数を低周波側で 1 と置けばよい。従って、この計算が正統化されるのは、 $\delta \gg \hbar\omega \gg k_B T$ の関係が成立する場合である。このとき音速の変化は、

$$\Delta c(\omega, T) = \frac{\omega}{\pi \tau} a \left[E_i\left(-\frac{4(k_B T)^2}{\delta^2}\right) - E_i\left(\frac{4(k_B T_0)^2}{\delta^2}\right) \right] \quad (4.15)$$

と計算される。 E_i は積分指数関数である。積分指数関数に関する公式

$$E_i(x) = c + \log(-x) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k \cdot k!} \quad (x < 0) \quad (4.16)$$

を使えば (c はオイラーの定数である),

$$\Delta c(\omega, T) = \frac{\omega}{\pi \tau} a \left[2 \log \left(\frac{T}{T_0} \right) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k \cdot k!} \left\{ \left(\frac{2k_B T}{\delta} \right)^{2k} - \left(\frac{2k_B T_0}{\delta} \right)^{2k} \right\} \right] \quad (4.17)$$

となる。(4.17)が成立する温度領域では第二項の和は無視できる。このとき音速変化は、温度に対して対数依存性を示すことになる。

(4.17)で表わされるような音速変化は、不連続準位を反映したものであり、この量から金属微粒子のサイズ効果を検証することが可能であると考えられる。以上2つの物理量、超音波吸収係数と音速変化の上記のような振舞いは、実際実験で調べられるであろうか。音速変化については、温度に対して対数であるので、温度を変えることで、測定は可能である。吸収係数の方は、例えば銅の微粒子について、粒径 100 Å, 周波数 10 MHz, 温度 1.5 K での吸収係数は、 $\alpha = 3.6$ (dB/cm) となり充分検証可能であることが分る。

5. ま と め

金属微粒子の熱的諸性質、および超音波吸収について理論的な立場から述べてきた。これまで特にサイズ効果とランダムネスを反映した比熱、帯磁率の測定は非常に難しいものであった¹⁾。本報告で述べたように超音波吸収の周波数依存性と音速変化を調べることができれば、より直接的な検証が可能である。結果をまとめると、平均準位間隔 δ より低い周波数領域では ω^3 , それより高い領域では吸収係数は ω に線型に依存する。また、音速の変化は $\delta \gg \hbar \omega \gg k_B T$ の条件を満たしている時、その準位離散性とランダムネスを反映した形である $\log(T/T_0)$ の形の温度依存性を示すことになる。

参 考 文 献

- 1) 例えば固体物理特集号, 超微粒子, アグネ社, 1984 年
- 2) H. Fröhlich, Physica (Utrecht) **4**, 406 (1937).
- 3) R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **14**, 975 (1962).
- 4) L. P. Gor'kov and G. M. Eliashberg, Sov. Phys. JETP **21**, 940 (1965).
- 5) R. P. Devaty and A. J. Sievers, Phys. Rev. **B22**, 2123 (1980).
- 6) R. Denton, B. Mühlischlegel and D. J. Scalapino, Phys. Rev. **B7**, 3589 (1973).
- 7) A. Kawabata and R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 1765 (1966).
- 8) D. M. Wood and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. **B25**, 6255 (1982).
- 9) R. Monreal, P. de Andres and F. Flores, J. Phys. **C18**, 4951 (1985).
- 10) R. P. Devaty and A. J. Sievers, Phys. Rev. **B32**, 1951 (1985).
- 11) W. J. Kaiser, E. M. Logothetis and L. E. Wenger, J. Phys. **C18**, L837 (1985).
- 12) B. Mühlischlegel, D. J. Scalapino and R. Denton, Phys. Rev. **B6**, 1767 (1972).
- 13) B. Mühlischlegel and D. L. Mills, Phys. Rev. **B29**, 159 (1984).
- 14) M. L. Mehta, Random Matrices and Statistical Theory of Energy Levels (Academic, New York, 1965).
- 15) C. E. Porter, Statistical Theories of Spectra: Fluctuations (Academic, New York, 1965).
- 16) E. P. Wigner, ORNL Report No. ORNL-2309, 1957, P.54.
- 17) M. Gaudin, Nucl. Phys. **25**, 447 (1961).
- 18) P. B. Kahr, Nucl. Phys. **41**, 159 (1963).
- 19) R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).