高温・高压下における液体アルカリ金属の構造

Structure of Liquid Alkali Metals

星野 公三

Kozo Hoshino

Recent progress in the theoretical study on the structure of liquid metals under high temperature and high pressure is reviewed. In particular, the density dependence of the static and dynamical structure of expanded liquid alkali metals along the liquid-vapour coexistence curve from the melting point to the critical point is investigated by the recent reliable integral equation theory. The theory can reproduce well the characteristic features of the structure of expanded liquid alkali metals obtained experimentally. The temperature dependence of the structure of liquid alkali metals along the isocore line is also investigated.

1. はじめに

金属は伝導電子とイオンから成る二成分系である。金属結晶の場合には、イオンが規則的に配列しており、その構造(結晶構造)に関する情報はX線回折実験により得られる。従って、金属結晶の物性はイオンによる周期的ポテンシャル中の伝導電子の振舞いにより特徴づけられる。周期的ポテンシャル中の電子状態を理論的に計算する方法はバンド理論と呼ばれ、現在では種々の方法が確立しており、電子状態に関する非常に精度のよい情報が得られる。

一方、液体金属においては、伝導電子は時間的・空間的に乱れたイオン配列(すなわち液体の構造)の中を動き回る。電子状態はイオン配列により決まり、イオン配列は電子状態に依存するというように、電子状態と乱れたイオン配列との間には強い相関があるため、金属結晶の場合に比べて非常に複雑である。いずれにせよ、液体金属の物性を理解するためには、液体金属の構造に関する情報が不可欠である。従来、液体金属の構造の実験的研究は、主として三重点近傍に限られていたが、最近、実験家の努力により高温・高压下でのX線回折、中性子回折が可能となり、広い温度、密度および圧力の領域での構造を調べることができるようになった。実験技術のめざましい発展に関しては本特集の他の解説に述べられている。

最近、液体金属の構造の理論的研究においても著

しい発展が見られる。通常、単純液体金属の構造を理論的に計算する手順は、まず、イオン間相互作用ポテンシャルを求め、それに基づいて摂動論や積分方程式理論などの統計力学的手法またはコンピュータ・シミュレーションにより構造を記述する構造因子や動径分布関数などの相関関数を計算する[1]。最近10年程の間に積分方程式理論が活発に研究されて顕著な発展があり、特に、MHNC(modified hypernetted-chain)近似が、精度の高い優れた近似理論であることが明らかになった。積分方程式理論の最近の発展の詳細については、別の解説[2]を参照されたい。

このような信頼性の高い液体構造の理論的手法の確立により、三重点近傍のみならず広い温度、密度領域における液体金属の構造を理論的に系統的に研究することが可能となった。本解説では、蒸気圧曲線に沿って融点から臨界点近傍まで温度を上昇させた場合、および密度一定の下で等密度線に沿って温度を上昇させた場合の液体アルカリ金属の構造を理論的に調べた結果について述べる。液体アルカリ金属は、温度・圧力の上昇にともない臨界点近傍で金属・非金属転移を起こすことが実験的に知られており、そのメカニズムを解明する上でも構造の温度・密度変化を調べることが重要である。

広島大学総合科学部 Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University
〒730 広島市中区東千田町1-1-89 1-1-89, Higashi-Senda, Naka-ku, Hiroshima 730

2. 実験事実

液体アルカリ金属の相図の例として、液体Rbの蒸気圧曲線と等密度線をFig.1に示す[3]。また、アルカリ金属の融点および臨界点の温度と圧力をTable 1に示す([4], [5], [6])。臨界点が高温・高圧

Fig.1. Phase diagram of the liquid rubidium. The isocore lines are also shown [3].

Table 1 The melting temperature T_{mp} , the critical temperature T_c and the critical pressure p_c of liquid alkali metals.

	T_{mp} [K]	T_c [K]	p_c [bar]	References
Li	453	3500	384	[4]
Na	371	2500	252	[4]
K	336	2240	160	[4]
Rb	312	2100	140	[4]
		(2090)	(145)	[(5)]
Cs	301	2035	115	[4]
		(1924)	(92.5)	[(6)]

であるため、現在のところ臨界点近傍まで構造が実験的に調べられているのは液体Rb[5]、Cs[6]と液体水銀[7]だけである。液体金属の臨界点の温度、圧力を正確に決めるのは難しく、測定者により値にかなりバラつきがある[4]。Henselグループは、金属・非金属転移のメカニズムの解明を目指して、比較的臨界温度・臨界圧力が低い液体RbとCsに関して、蒸気圧曲線に沿って融点から臨界点近傍までの広い温度・圧力領域で系統的な実験を行っており、液体の構造については中性子弾性および非弾性散乱実験により、構造因子 $S(q)$ 、動径分布関数 $g(r)$ 、動的構造因子 $S(q, \omega)$ 、励起モードの分散関係 $\omega_m(q)$ などを求めている([5], [6], [8])。また、最近、Bodensteinerら[9]は三重点近傍の液体Csの $S(q, \omega)$ 、 $\omega_m(q)$ を中性子非弾性散乱実験により求

めている。最近の興味ある実験結果に関しては、本特集の他の解説に述べられているので、ここではこれ以上立ち入らない。

☆ メ モ ☆

液体の静的構造、すなわち構造因子 $S(q)$ 、を実験的に求めるには通常X線・中性子線による弾性散乱が用いられる。入射X線・中性子線の波数ベクトルを k 、散乱X線・中性子線の波数ベクトルを k' とすると、その差 $q = k' - k$ を散乱ベクトルといい、その大きさ q は散乱角 θ と $q = 2k \sin(\theta/2)$ の関係がある。したがって、散乱角の関数として求められた散乱強度 $I(\theta)$ は q の関数 $I(q)$ として表せ、散乱強度に比例する構造因子も q の関数 $S(q)$ となる。動径分布関数 $g(r)$ は構造因子 $S(q)$ とフーリエ変換で結びついている：

$$g(r) = 1 + n \int \{S(q) - 1\} \exp(iq \cdot r) dq$$

ここで、 n はイオンの数密度である。さらに、動的構造因子 $S(q, \omega)$ は、非弾性散乱実験により求められ、入射線と散乱線のエネルギー差 $\hbar\omega$ をも変数とする。

3. 理論的アプローチ

本解説で取り上げる液体アルカリ金属のような単純液体金属の場合には、液体の構造を理論的に求める手順は2段階に分けられる。すなわち、第一に、イオン間の相互作用ポテンシャルを求めることであり、第二に、そのイオン間相互作用ポテンシャルに基づいて液体の統計力学(液体論)により液体の構造(構造因子 $S(q)$ 、動径分布関数 $g(r)$ など)を求めることである。

3.1 有効イオン間ポテンシャル

液体金属におけるイオン間相互作用ポテンシャルは、伝導電子による遮蔽効果のために、イオン間の直接的クーロン相互作用ポテンシャルと伝導電子を媒介する間接的相互作用ポテンシャルとの和となる。伝導電子の遮蔽効果を表す誘電関数が伝導電子の密度に依存することを反映して、イオン間ポテンシャルが密度に依存するため、有効イオン間相互作用ポテンシャル $\phi(r)$ と呼ばれる。擬ポテンシャル摂動理論により、有効イオン間相互作用ポテンシャル $\phi(r)$ は次式で与えられる[10]。

$$\phi(r) = \frac{Z^2}{r} + \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{q^2}{4\pi} \left\{ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right\} |v(q)|^2 e^{iq \cdot r} dq \quad (1)$$

ここで、第一項、第二項がそれぞれ直接的および間接的相互作用ポテンシャルである。 Z は原子価、 $v(q)$ は擬ポテンシャル、 $\epsilon(q)$ は電子ガスの誘電関数である。この表式は擬ポテンシャルが局所的な場合のものであり、非局所的擬ポテンシャルの場合はより複雑な表式になる。Fig.2に蒸気圧曲線に沿った種々の温度・密度における液体Csの有効イオン間ポテンシャルを示す。(1)式およびFig.2では、原子単位(a.u.)を用いている。金属中の有効イオン間相互作用の特徴は、平均原子間距離付近に深い最小値を持つことと、遠距離での振動的振舞いの存在である。特に、後者は、金属の電子構造がフェルミ面を持つことに起因しており、Arなどの非金属では原子間相互作用にこのような振動的振舞い(Friedel振動と呼ばれる)は見られない。有効イオン間相互作用の振動的振舞いが液体金属の構造に及ぼす影響については文献[11]で詳しく論じられている。

単純液体金属と言えども、金属・非金属転移が起きる臨界点近傍では電子状態は自由電子モデルとはかなり違った状態になり、擬ポテンシャル摂動理論の適用限界を越えると思われるので、上式で計算された有効イオン間相互作用ポテンシャルはあまり妥

Fig.2. Effective interatomic potentials $\phi(r)$ of the liquid cesium at several temperatures along the liquid - vapour coexistence curve.

当ではなくなるであろう。金属・非金属転移にともなうイオン間相互作用がどのように変化するかは非常に興味があるが、現在のところ十分明らかになってはいない。

3.2 積分方程式理論

有効イオン間ポテンシャルが与えられたとき液体の構造を求める方法はいろいろあるが、ここでは現在最も信頼性の高い積分方程式理論であるMHNC近似を用いる。一般に、積分方程式理論では、Ornstein - Zernikeの関係式

$$h(r) = c(r) + n \int c(|r-r'|)h(r')dr' \quad (2)$$

と動径分布関数 $g(r)$ を有効イオン間相互作用ポテンシャル $\phi(r)$ と関係づける式(closureと言われる)

$$g(r) = \exp[-\beta\phi(r) + h(r) - c(r) + B(r)] \quad (3)$$

とを連立させて解くことにより、動径分布関数 $g(r)$ やそのフーリエ変換である構造因子 $S(q)$ を求める。ここで、 $c(r)$ は直接相関関数、 $h(r) (= g(r) - 1)$ は全相関関数、 $B(r)$ はブリッジ関数、 $\beta = 1/k_B T$ である。複雑な多体相関を表すブリッジ関数 $B(r)$ を厳密に求めるのは極めて困難であるため、Percus - Yevick(PY)近似、hypernetted-chain(HNC)近似などの近似法が提案されてきた[1]。これらの中で現在最も信頼性の高いのが、修正されたHNC近似(modified HNC=MHNC近似)である。この方法はRosenfeld and Ashcroft[12]により提案されたものであり、次の“普遍性仮説”に基づいている。すなわち、ブリッジ関数 $B(r)$ の関数形は系のイオン間相互作用ポテンシャルの形の詳細に依らない普遍的なものであり、したがって、どのような体系の $B(r)$ も、剛体球直径を適当に選べば、剛体球系のブリッジ関数で近似できると考える。このように、厳密に求めることが困難なブリッジ関数を詳しく調べられている剛体球系のブリッジ関数で置き換えることにより、現実の液体の構造を精度良く求める方法が確立した。この近似理論が広い密度領域で精度の良い構造を与えることは、コンピュータ・シミュレーションとの比較により確認されている[13]。MHNC近似の詳細については文献[2]を参照されたい。

4. 蒸気圧曲線に沿った液体アルカリ金属の構造変化

最近、実験技術の進歩により、高温・高圧下での液体金属の構造の研究が活発に行われるようになってきた。特に、蒸気圧曲線に沿って三重点近傍から

臨界点近傍までの液体CsおよびRbの構造変化を中性子散乱実験により系統的に調べてきたHenselグループの研究([5], [6], [8])は、種々の興味ある構造的性質を明らかにした。このような大きな密度変化に伴う液体金属の構造変化を理論的に再現することは従来は難しいことであったが、MHNC近似という高精度の近似理論の確立により、それが可能となった。

4.1 静的構造

我々([13], [14], [15])は、液体アルカリ金属について、蒸気圧曲線に沿った構造変化をMHNC近似により系統的に調べ、実験結果の特征的性質をよく再現できることを示した。まず、種々の温度(密度)に対する液体Csの動径分布関数 $g(r)$ と構造因子 $S(q)$ をFig.3とFig.4に示す。Fig.3から $g(r)$ の第一ピークは温度上昇にともなって高さが低くなり幅が広がるが、第一ピークの位置はほとんど変わらないことがわかる。すなわち、平均的最隣接原子間距離($g(r)$ の第一ピークの位置)がほとんど温度、密度に依らないことが明かであるし、Fig.4に示されているように構造因子は臨界点に近づくにつれて、構造因子の第一ピークが低くなり幅が広がるとともに、密度ゆらぎが大きくなることを反映して長波長領域での値が増大することなど、実験的に得られた構造

の密度変化の特征的振舞いが理論的によく再現されている。他の液体アルカリ金属についても同様な結果が得られている[13]。次に、Liを除くすべてのアルカリ金属に対する結果をまとめて、Fig.5に動径分布関数の第一ピークの位置 r_1 、Fig.6には動径分布関数から次式により求めた最隣接原子数 N_1 の温度(密度)依存性を示す。

$$N_1 = 2n \int_0^{r_1} g(r) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (4)$$

Fig.5から $g(r)$ の第一ピークの位置がいずれの場合も密度に依らずほとんど一定であることがわかる。さらに、Fig.6では、融点の密度で横軸の密度をスケールすると、 N_1 の密度依存性が共通の一つの直線ではば表せることがわかる。ここで示したFig.3, Fig.5およびFig.6から、蒸気圧曲線に沿って臨界点に近づくとき、一様な膨張により密度が減少するのではなく、密度の減少は最隣接原子間距離を一定に保ったまま最隣接原子数が密度にほぼ比例して減

Fig.3. Pair distribution functions $g(r)$, calculated in the MHNC approximation, of expanded liquid cesium along the liquid-vapour coexistence curve.

Fig.4. Structure factors $S(q)$, calculated in the MHNC approximation, of expanded liquid cesium along the liquid-vapour coexistence curve. The neutron experimental results[6] are shown by dots.

少するためであることがわかる。これらの蒸気圧曲線に沿った構造変化の特徴は、実験的には Hensel グループが液体 Rb[5] および Cs[6] について中性子回折により初めて見出したものである。我々の計算によれば、液体 Na および K の構造も同様の密度依存性を示すが、これらの臨界点は温度・圧力ともに高いので、臨界点近傍までの構造を実験的に調べることは現在までのところ試みられていない。最近、細川ら[7]が液体 Hg について行った X 線回折でも金属領域では同様な特徴が見られる。これらの特徴が、すべての液体金属、更にすべての液体に共通した普遍的特徴かどうかは、非常に興味がある。

Fig.5. Density dependence of the position r_1 of the first peak of the pair distribution function, calculated in the MHNC approximation, of liquid alkali metals along the liquid - vapour coexistence curve, in which the density d is scaled by the density d_{mp} at the melting point.

Fig.6. Density dependence of the number of nearest-neighbour atoms, calculated by the equation (4), of liquid alkali metals along the liquid - vapour coexistence curve.

4.2 動的構造

静的構造の研究に較べて、液体の動的構造を調べることは、実験的にも理論的にも難しいが、最近、高温・高圧下での中性子非弾性散乱実験が液体 Rb[8] について行われている。また、三重点付近で、Cs[9] および Li[16] に対して中性子非弾性散乱実験がなされている。

我々[17]は、擬ポテンシャル摂動理論で求めた有効イオン間相互作用ポテンシャル $\phi(r)$ 、MHNC 近似で計算した構造因子 $S(q)$ 、粘弾性理論により計算した動的構造因子 $S(q, \omega)$ に基づいて、液体 Rb の励起モードの分散関係 $\omega_m(q)$ を計算し、実験的に得られている温度依存性を半定量的に再現することができた。Fig.7 に MHNC 近似で得られた $S(q)$ の温度依存性を示す。温度上昇とともに、第一ピークが低くなり長波長領域の値が増加する。Fig.8 には粘弾性理論により計算された $S(q, \omega)$ をいくつかの代表的な波数 q について示す。 $S(q)$ の第一ピークに相当する波数 $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ の場合を除いて、 $S(q, \omega)$ にサイドピークが存在する。この計算で用いている近似理論では $S(q, \omega)$ の ω に関する 4 次のモーメントまで正しい。また、実験的に得られている $S(q, \omega)$ と比較すると理論の結果ではサイドピークが強調される傾向がある。Fig.9 には密度流の縦成分の相関関数 $J_1(q, \omega) = (\omega^2/q^2)S(q, \omega)$ の最大値から得られた分散関係 $\omega_m(q)$ の温度依存性を示す。まず分散曲線の q の関数としての振舞いは $q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近でピークを持ち、 $S(q)$ の第一ピークに相当する波数 $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で極小値をとり、 q とともに増加する。次に、分散曲線の温度依存性は、 $q < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$

Fig.7. The structure factors $S(q)$ of expanded liquid rubidium calculated in the MHNC approximation for $T = 350, 900$ and 1700 K .

では温度とともに減少するが、 $q > 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ では温度とともに増加する。 $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近での分散曲線の温度依存性は定性的には Fig.7 に示した $S(q)$ の温度依存性で説明できるし、 $q > 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ の温度依存性は熱速度の温度依存性 (T の平方根に比例) により説明できる。詳細については、文献[17]を参照されたい。Fig.10 には、液体 Rb に対して中性子非弾性散乱実験により得られた $S(q, \omega)$ を用いて $J_1(q, \omega)$ の最大値から求めた分散関係 $\hbar\omega_m(q)$ の温度依存性を示す。Copley and Rowe[18] は三重点近傍で主に小さな q の領域での実験を行なったのに対して、Pilgrim ら[8] は高温・高圧下で q の大きな領域での困難な測定を初めて行なったものである。Fig.9 に示した理論的結果は Fig.10 に示す実験結果の温度依存性をよく再現している。

5. 等密度線に沿った液体アルカリ金属の構造変化

前に述べたように、液体金属に特有な性質のひとつは、有効イオン間ポテンシャルが伝導電子の遮蔽関数を通して密度に依存することである。前節で述べた蒸気圧曲線に沿った状態変化の場合には、温度の上昇に伴って密度が減少した。これに対して、等

Fig.8. The dynamical structure factor $S(q, \omega)$ calculated in the viscoelastic approximation at $T = 900 \text{ K}$.

密度線に沿った状態変化においては、密度を一定に保ちつつ温度が変化するので、有効イオン間ポテンシャルは不変であり、このとき液体金属の構造がどのように変化するのは大変興味深い。我々[19]は、液体アルカリ金属全般について、等密度線に沿った構造変化を MHNC 近似により調べた。

まず、Fig.11 に液体 Cs の三重点近傍の蒸気圧曲線上の状態 ($T = 323 \text{ K}$) から出発して、等密度線に沿って温度を上昇させたときの動径分布関数の変化の様子を示す。温度の上昇に伴って、 $g(r)$ の各ピークの幅が広がるとともに第一ピークの位置 r_1 が近距離側にシフトする。また、Fig.12 に示すように、(4) 式を用いて求めた最隣接原子数は、密度一定の

Fig.9. The dispersion relation $\hbar\omega_m$ as obtained from the maximum of the longitudinal current density correlation function $J_1(q, \omega) = (\omega^2/q^2)S(q, \omega)$ for $T = 350, 900$ and 1700 K .

Fig.10. The experimental dispersion relation $\hbar\omega_m$ of expanded liquid rubidium for $T = 320, 1073, 1373$ and 1673 K . The result for $T = 320 \text{ K}$ is from [17] and others are from [8].

条件下で r_1 が小さくなり $g(r_1)$ が低くなることに
対応して、温度の上昇とともに減少する。このよ
うに、温度上昇にともなう液体金属の構造変化は、蒸
気圧曲線に沿った状態変化の場合と等密度線に沿
った状態変化の場合とでは、定性的に非常に異な
った振舞いをする。Fig.11 および Fig.12 には、蒸
気圧曲線から温度を下げた場合、すなわち過冷却状
態 ($T = 200$ K) での計算結果も示してあるが、それら

Fig.11. Temperature dependence of the pair distribution functions, calculated in the MHNC approximation, of expanded liquid cesium along the isocore line. $T = 323$ K corresponds to the triple point and $T = 200$ K corresponds to the supercooled state.

Fig.12. Temperature dependence of the number of nearest-neighbour atoms, calculated by the equation (4) using $g(r)$'s shown in Fig.12, of expanded liquid cesium along the isocore line. The temperature is scaled by the melting temperature T_{mp} .

は温度を上昇させた場合の逆の傾向を持っている。
我々の計算によれば、これらの等密度線に沿った構
造変化の特徴は他の液体アルカリ金属および液体ア
ルゴンの場合にも共通して見られるものであり、今
後の実験的研究による確認が待たれる。

最近、Bylander and Kleinman[20]はイオンの
運動と電子状態を同時に計算する方法、いわゆる第
一原理分子動力学法、により液体Naの等密度線に
沿った構造変化を調べているが、彼らの得た結果は
我々のものと同様の結果である。

6. おわりに

本稿では、高温・高圧下における液体アルカリ金
属の構造に関する最近の我々の研究成果を中心とし
て、液体金属の構造の理論の現状について述べた。
液体の構造の理論における最近の進歩は、信頼性の
高い積分方程式理論(MHNC近似)の確立と第一原
理分子動力学法の適用によってもたらされた。液体
アルカリ金属のように有効イオン間相互作用ポテン
シャルが比較的精度良く求められる時には、積分方
程式理論により液体金属の構造をかなり正確に得る
ことができる。一方、ポテンシャルエネルギーを対
ポテンシャルの和として表すのが妥当でなく、有効
イオン間ポテンシャルを求めるのが難しい場合には、
最近急速に発展しつつあるCar-Parrinello法[21]
などの第一原理分子動力学法を用いることにより液
体金属の構造を対ポテンシャルを用いずに計算する
ことが可能になりつつある。まだ改良すべき点が多
々あるが、高温・高圧下における液体金属の金属・非
金属転移などの興味ある物性の理論的解明に向けて、
今後これらの理論のより一層の発展が期待される。

謝 辞

日頃いろいろと有益な議論をしていただいている
渡部三雄教授ならびに計算に協力してくれた松田直
志氏、大学院生の森春幸君、鶴川英明君に感謝しま
す。また、田村剛三郎教授、細川伸也助教授には実
験的側面について議論していただいていることに感
謝します。なお、本稿で述べた研究は文部省科学研
究費の援助を受けて行われたものである。

参考文献

- [1] 液体論の教科書として、J. P. Hansen, I. R. McDonald: "Theory of Simple Liquids," Academic Press, 1986.
- [2] 星野公三, 渡部三雄: 固体物理, 27, 95-105

- (1992), “液体金属の構造の理論－最近の発展－”
- [3] G.Franz: Thesis, Marburg University, 1980.
- [4] R.W.Ohse, J.-F.Babelot, J.Magill, M.Tetenbaum: *Handbook of Thermodynamics and Transport Properties of Alkali Metals*, ed. R.W.Ohse, Blackwell Scientific Publication, 1985, pp.329-347, “An Assessment of the Melting, Boiling and Critical Point Data of the Alkali Metals.”
- [5] G.Franz, W.Freyland, W.Gläser, F.Hensel, E.Schneider: J. Phys.(Paris) Colloq. **41**, C8 194-197(1980), “Structure of expanded liquid rubidium by neutron diffraction.”
- [6] R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner, W. Gläser: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **91**, 1327-1330(1987), “The static structure factor of cesium over the whole liquid range up to the critical point.”
- [7] S. Hosokawa, T. Matsuoka, K. Tamura: J. Phys. Condens. Matter, **3**, 4443-4457(1991), “X-ray diffraction measurements for expanded liquid mercury in the metallic region.”
- [8] C.Pilgrim, R.Winter, F.Hensel, C.Morkel, W.Gläser: *Proc. Bunsen Discussion Meeting on Atomic and Molecular Motion in Condensed Matter*, 1991.
- [9] T. Bodensteiner, C. Morkel, W. Gläser, B. Dorner: Phys. Rev. **A45**, 5709-5720 (1992), “Collective dynamics in liquid cesium near the melting point.”
- [10] N. W. Ashcroft, D. Stroud: *Solid State Physics*, **33**, 1-81(1978), “Theory of the Thermodynamics of Simple Liquid Metals.”
- [11] N. Matsuda, K. Hoshino, M. Watabe: J. Chem. Phys., **90**, 7350-7354(1990), “Role of the long-range oscillatory tail of the effective pair potential in determining the structure of liquid metals.”
- [12] Y.Rosenfeld, N.W.Ashcroft: Phys. Rev., **A20**, 1208-1235(1979), “Theory of simple classical fluids: Universality in the short-range structure.”
- [13] N.Matsuda, H.Mori, K.Hoshino, M.Watabe: J. Phys. Condens. Matter, **3**, 827-836(1991), “Universality in the structural change of expanded liquid alkali metals along the liquid-vapour coexistence curve.”
- [14] K.Hoshino, N.Matsuda, M.Watabe: J. Phys. Soc. Jpn., **59**, 2027-2035(1990), “Structure of expanded liquid caesium in the modified hypernetted-chain approximation.”
- [15] K.Hoshino, N.Matsuda, H.Mori, M.Watabe: J. Non-Cryst. Solids, **117 & 118**, 44-47(1990), “Structure of expanded liquid caesium”.
- [16] P.H.K.de Jong, P.Verkerk, L.A.de Graaf: Eighth Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals(LAM8), Wien, 1992, “Collective modes at very short wavelengths in liquid lithium.”
- [17] K.Hoshino, H.Ugawa, M.Watabe: J. Phys. Soc. Jpn., **61**, 2182-2185(1992), “Temperature dependence of the dynamical structure of expanded liquid rubidium.”
- [18] J.R.D.Copley, J.M.Rowe: Phys. Rev. Lett., **32**, 49-52(1974), “Short-wavelength collective excitations in liquid rubidium observed by coherent neutron scattering.”
- [19] N.Matsuda, K.Hoshino, M.Watabe: 投稿準備中
- [20] D.M.Bylander, L.Kleinman: Phys. Rev., **B45**, 9633-9666(1992), “*Ab initio* calculation of density dependence of liquid-Na properties.”
- [21] R.Car, M.Parrinello: Phys. Rev. Lett., **55**, 2241-2471(1985), “Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory.”

(1992年9月30日受理)