

過臨界流体水銀における金属 - 非金属 転移 - 実験事実のまとめ -

京大・理・化 小田垣 孝

(11月1日受理)

§1. はじめに

金属を構成する原子の原子間距離が自由原子の状態から徐々に減少した時、一体どの原子間距離で、又なにゆえに金属になるのか？という問題は、電子論の大きなテーマのひとつである。¹⁾ この間に答えるべく色々な系に於いて、金属-非金属転移(以下MI転移という)が研究されているが、その中で特に過臨界流体金属におけるMI転移が注目されている。²⁾ それは過臨界状態では密度を広い巾にわたって連続的に変える事ができる事によっている。実験は、一価金属・二価金属ともになされているが、特にHgについて多くの実験がなされている。

以下、最近に報告されているHgのMI転移に関する実験結果をまとめてみた。筆者の手にはいったわずかな文献のみでまとめたので、レビューとしては不十分かもしれないが、過臨界流体のMI転移研究の一助になれば幸いである。尚、最後にPercolationの立場から若干の考察を加える。

§2. Hgに関する実験のまとめ

過臨界流体水銀におけるMI転移に関連した実験は、最近ではHenselのグループ^{3~7)}、Kikoinのグループ^{8, 9)}、及びRossのグループ^{10~14)}の三つのグループで行なわれている。状態線 $f(P, V, T) = 0$ 、電氣的な状態線 $\varphi(\sigma, P, T) = 0$ (σ ; 電気伝導度)、蒸気圧曲線、熱起電力などが測定されているが、技術上の問題の為か、同一グループにおいても結果にはかなりの差異がある。そこで各グループ毎に実験結果をまとめる事にする。

[I] Henselのグループ

文献(3)に与えられている数値から得た状態線 $\rho(P, T)$ を図1、電氣的状態線

$\sigma(P, T)$ を図2 (a) に示す。
 これらの数値は実測値の平均値
 である。図2 (b) は、文献(7)
 に与えられている $\sigma(P, T)$ の
 実測図である。電気伝導の性格
 を知る上で重要な情報である電
 導度の温度依存性を図3 (a),
 (b), (c) に示した。(a) は
 図1と図2 (a) より得た $\sigma(\rho,$
 $T)$, (b) は文献(3) に与え
 られている $\sigma(\rho, T)$ とそれか
 ら得たもの, (c) は文献(4),
 (5) に与えられている電導度の
 等圧及び等密度温度依存性を示

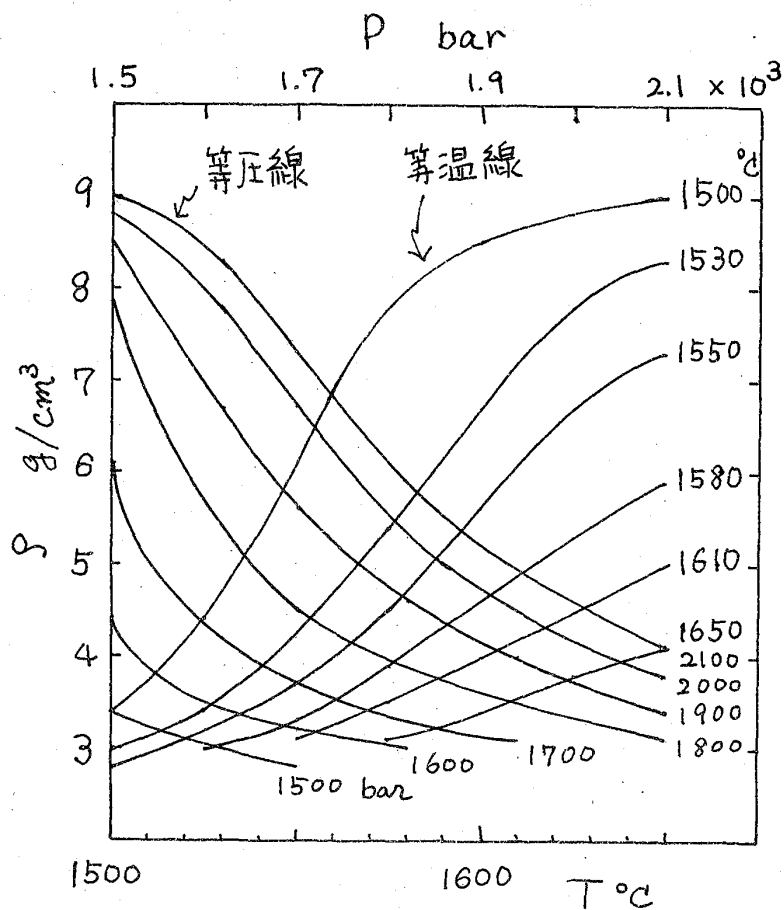


図1. 状態線 $\rho(P, T)$ ³⁾

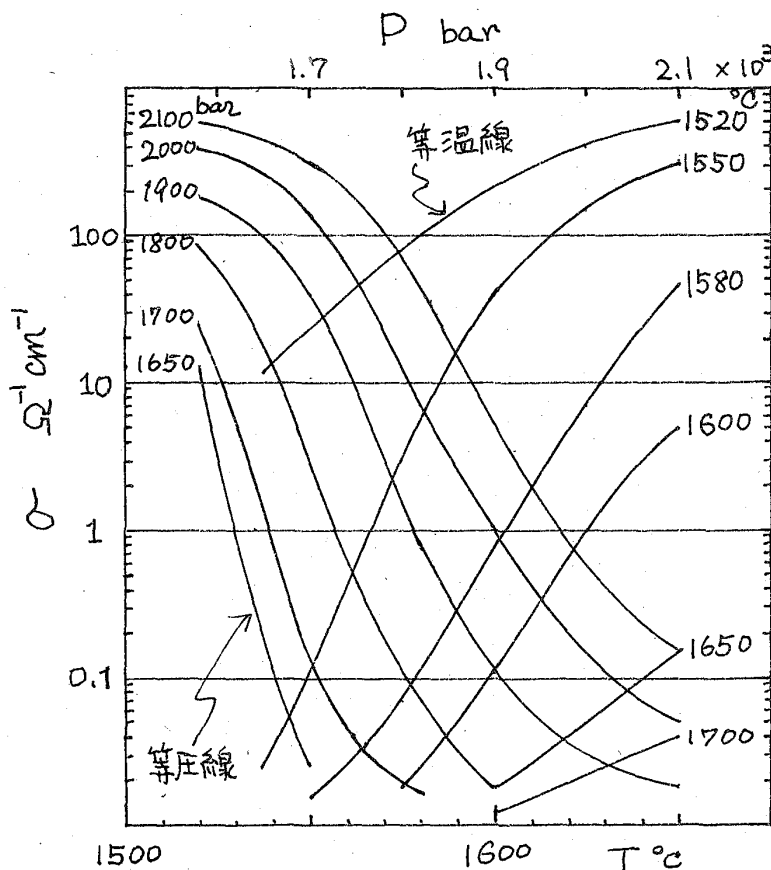
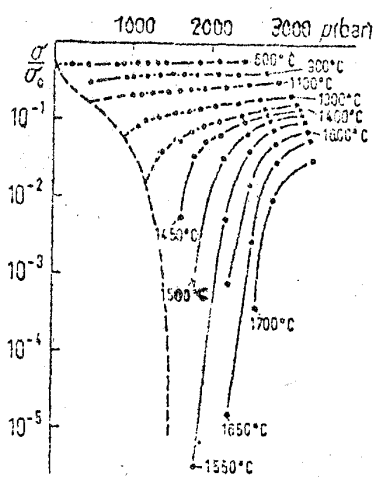
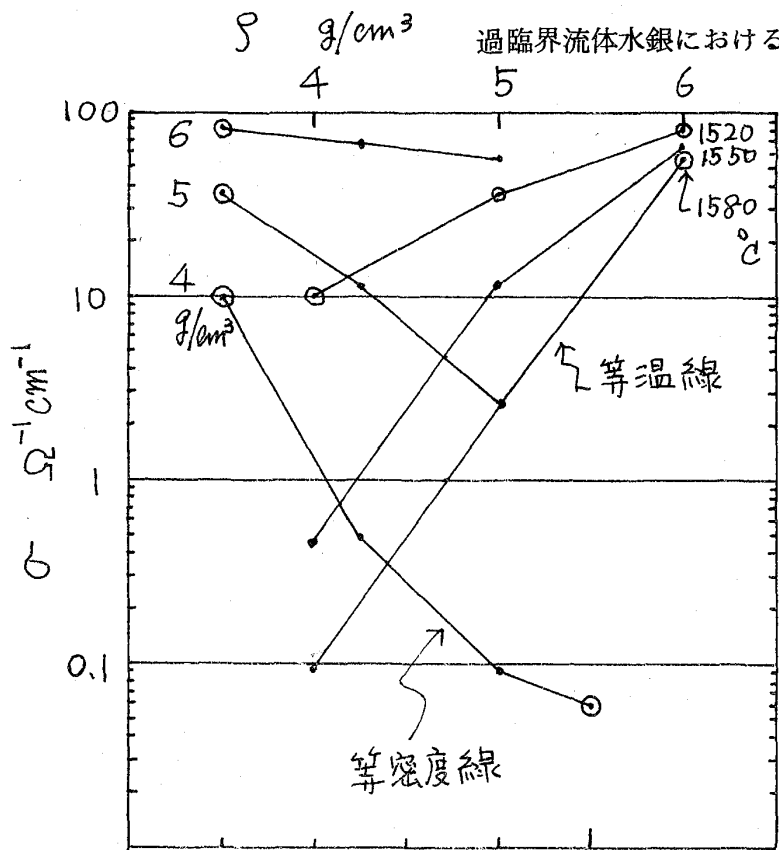


図2. (a) 電気伝導度線 $\sigma(P, T)$ ³⁾



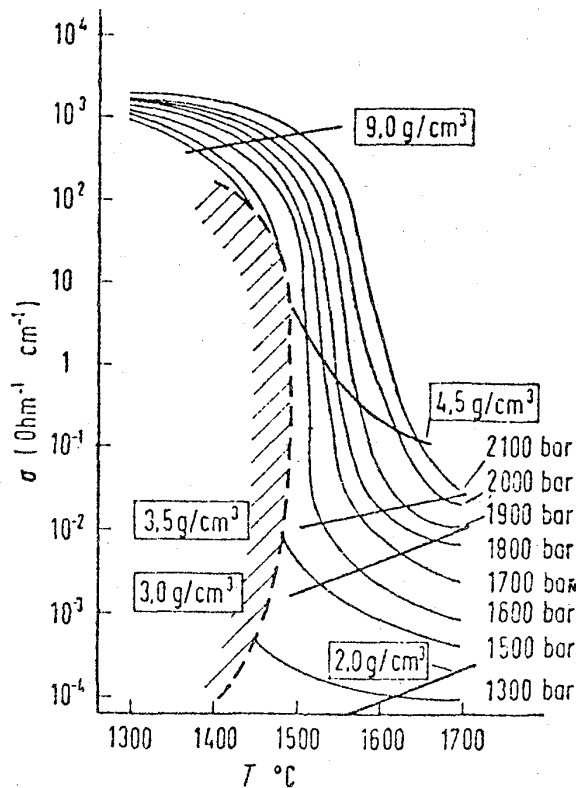
(b) 等温電導度線 $\sigma(P)$ ⁷⁾



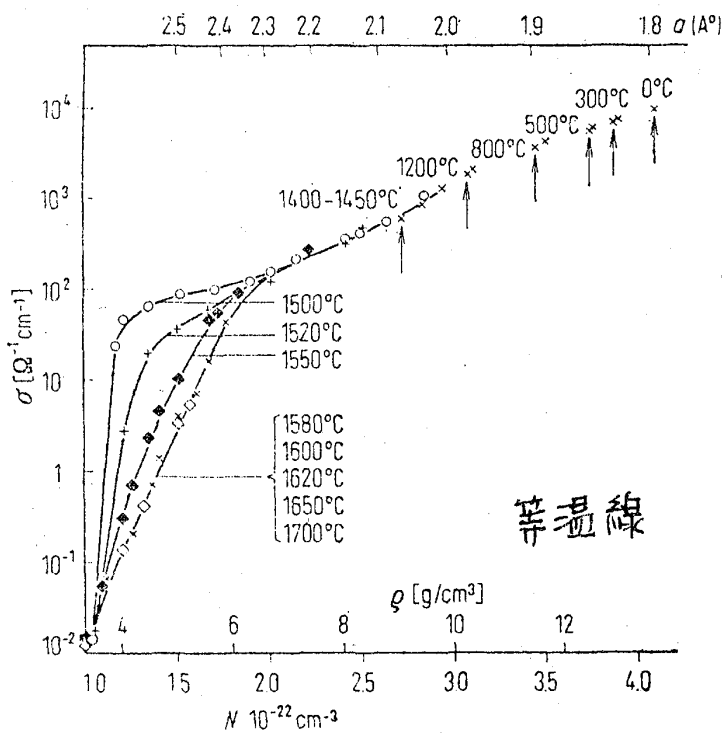
1500 1600 T °C
 図3. (a) 電気伝導度線 $\sigma(\rho, T)$

図1と図2(a)より求めたもの。

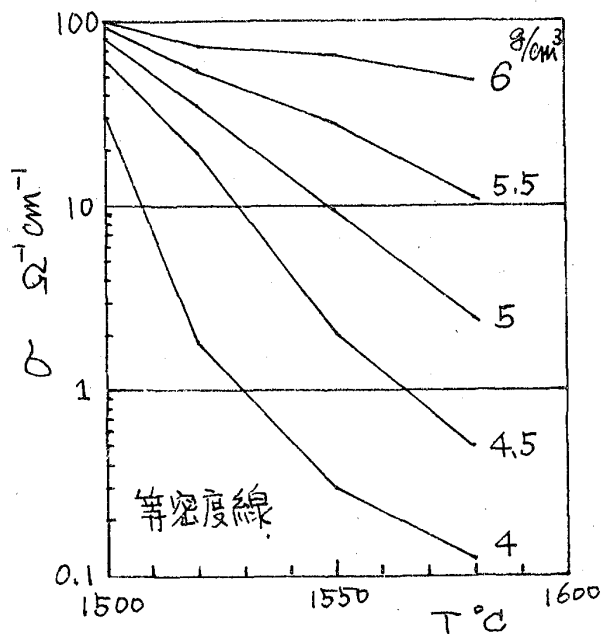
◎ は内挿によって求めた値。



(c) 電導度の等圧及び等密度
 温度依存性^{4), 5)}



(b) 電気伝導度線 $\sigma(\rho, T)$ ³⁾



す図である。図3によれば、 $(\partial\sigma/\partial T)_\rho$ の符号は密度によって異り、臨界密度近傍で負、高密度・低密度両方の領域で正である。この事実および $\ln\sigma$ v.s. T 、 $(\partial\ln\sigma/\partial T)_\rho$ の図(図4(a), (b))から Hensel 達は過臨界流体水銀の電気伝導について次のように結論している。

$\rho \geq 11$ (g/cm^3) の領域は、液体と同じ様な構造を持ち、nearly free electron モデル¹⁵⁾で記述される。そのモデルによれば、 $(\partial\sigma/\partial T)_\rho > 0$ となるのは、 T が大きいとより気體的になる事により、二価金属 Zn, Cd, Hg の液体の特徴である。

$11 > \rho > 9$ (g/cm^3) の領域では、電子の平均自由行路が原子間距離のオーダーになり、謂ゆる“Strong scattering”の領域となる。電子は拡散的な運動を行い、Mott の主張¹⁶⁾のように自由電子に比べてフェルミエネルギーでの状態密度が減少し、“pseudo gap”ができるが金属的な伝導を示す。

$\rho < 9$ (g/cm^3) になるとフェルミエネルギー近傍に局在した状態が現われ、Activation 型の謂ゆるポッピング伝導が起る。特に $\rho < 4$ (g/cm^3) では、ポッピング伝導の活性化エネルギー ΔE は、 ρ が増すと共に減少する事が $\ln\sigma$ v.s. T の図(図4(a))からわかる。 $\Delta E \rightarrow 0$ となる密度で s-バンドと p-バンドのギャップがなくなると考えられる。低密度領域における光吸収の実験から、図5に示すように吸収バン

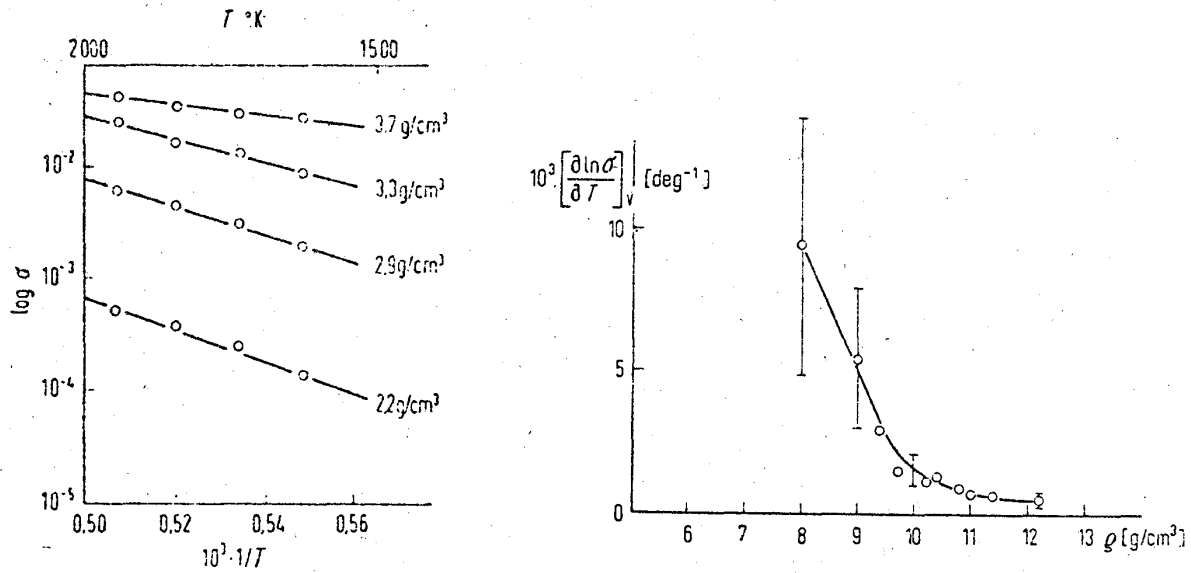


図4. (a) $\log \sigma$ の温度依存性⁴⁾ (b) $(\partial \log \sigma / \partial T)_V$ の密度依存性⁶⁾

ドの低エネルギー端の密度依存性を求め、外挿によって $\Delta E = 0$ となる密度をほぼ 5 g/cm^3 と推定している。

臨界密度近傍で $(\partial\sigma/\partial T)_\rho < 0$ となる事実については、正確な実験ではないとしながらも、臨界揺動の為に臨界温度に近い程自由電子を放出しやすい、大きなクラスター(多原子分子)が生じる事によるとして説明している。^{4,5)}

MI 転移密度については、文献によって値が異なり文献(4)では臨界密度近傍とし、文献(6)、(7)では上に述べたように $\sim 9 \text{ g/cm}^3$ として、MI 転移は長距離秩序の消失によって起る

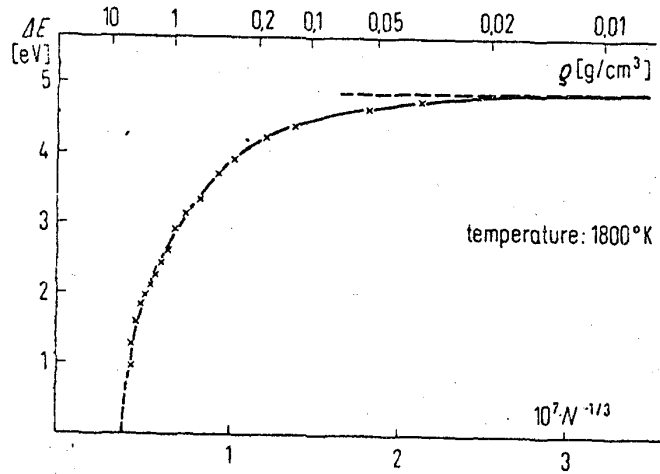


図5. S,P バンドギャップの密度依存性⁶⁾。光吸収の実験による。

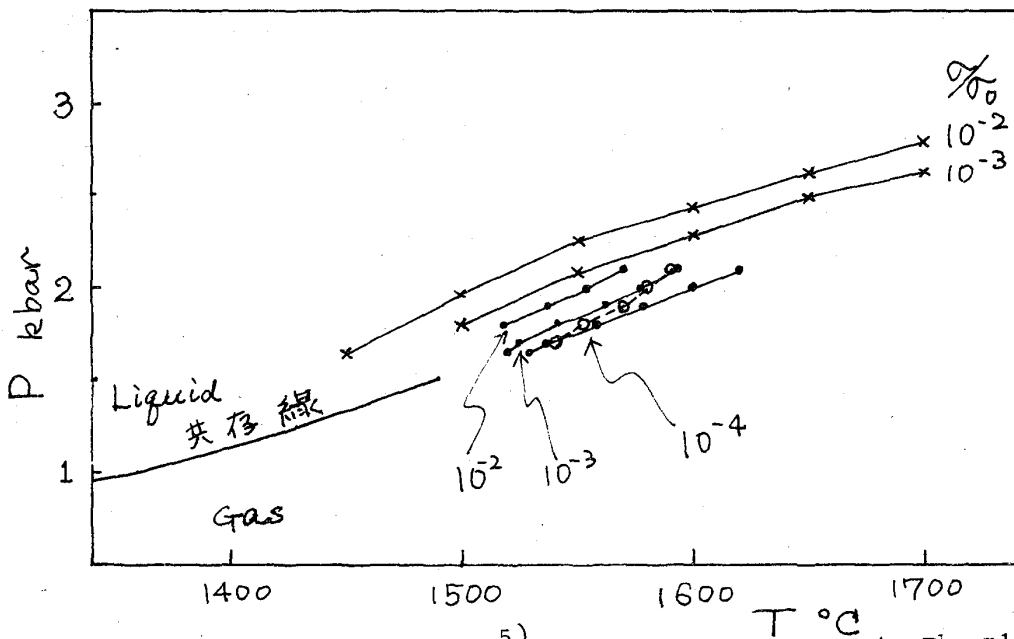


図6. P, T 面の気液共存線⁵⁾と等電導度線 ($\sigma_0 \div 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
 ; 文献(3)のデータによるもの
 ; 文献(7)のデータによるもの
 ; 図2(a)の変曲点の温度依存性

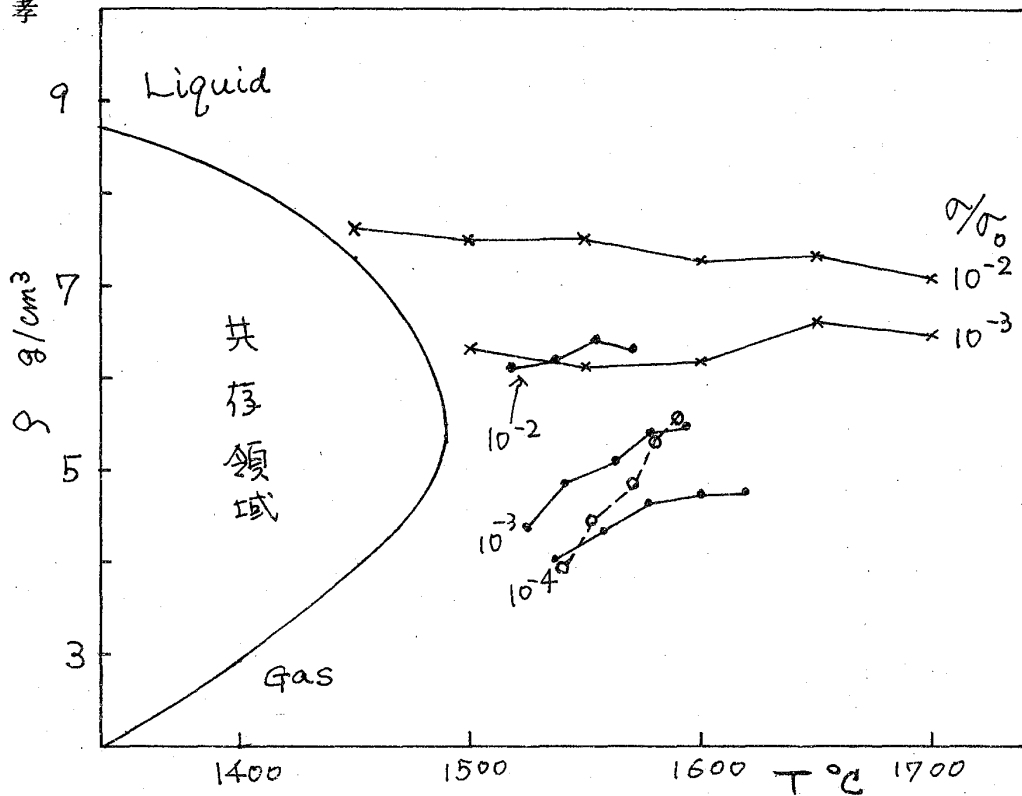


図7. ρ, T 面の気液共存線⁵⁾と等電導度線 ($\sigma_0 \doteq 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

- ; 文献(3)による
- ; 文献(7)による
- ; 図2(a)の変曲点の温度依存性

としている。

図6, 7に, 図1, 2より求めた(P, T)面及び(ρ, T)面における等電導度線を, 気液共存線とともに示す。

〔II〕 Kikoïn のグループ

このグループでは, 状態線と比抵抗 $R(P, T)/R_0$ を測定しており, 文献(9)に詳しい結果が与えられている。 $R(P, T)/R_0$ を図8(a)(等圧線), (b)(等温線)に示し, 状態線 $\rho(P, T)$ を図9(a)(等圧線), (b)(等温線)に示す。図10は $R(\rho, T)/R_0$, 図11は $(\partial R/\partial T)_V/R$ である。彼等は, 図11の結果より $\rho \doteq 8.5 \sim 9 \text{ g/cm}^3$ の間で電気伝導の性質が変わり, それより低密度では純粋な金属とは異った状態になると結論している。図8, 9, 10より得た(P, T)面, (ρ, T)面の等抵抗線を, 気液共存線とともに図12, 13に示す。図10から, $\rho > 5.5 \text{ g/cm}^3$ では $(\partial R/\partial T)_V$

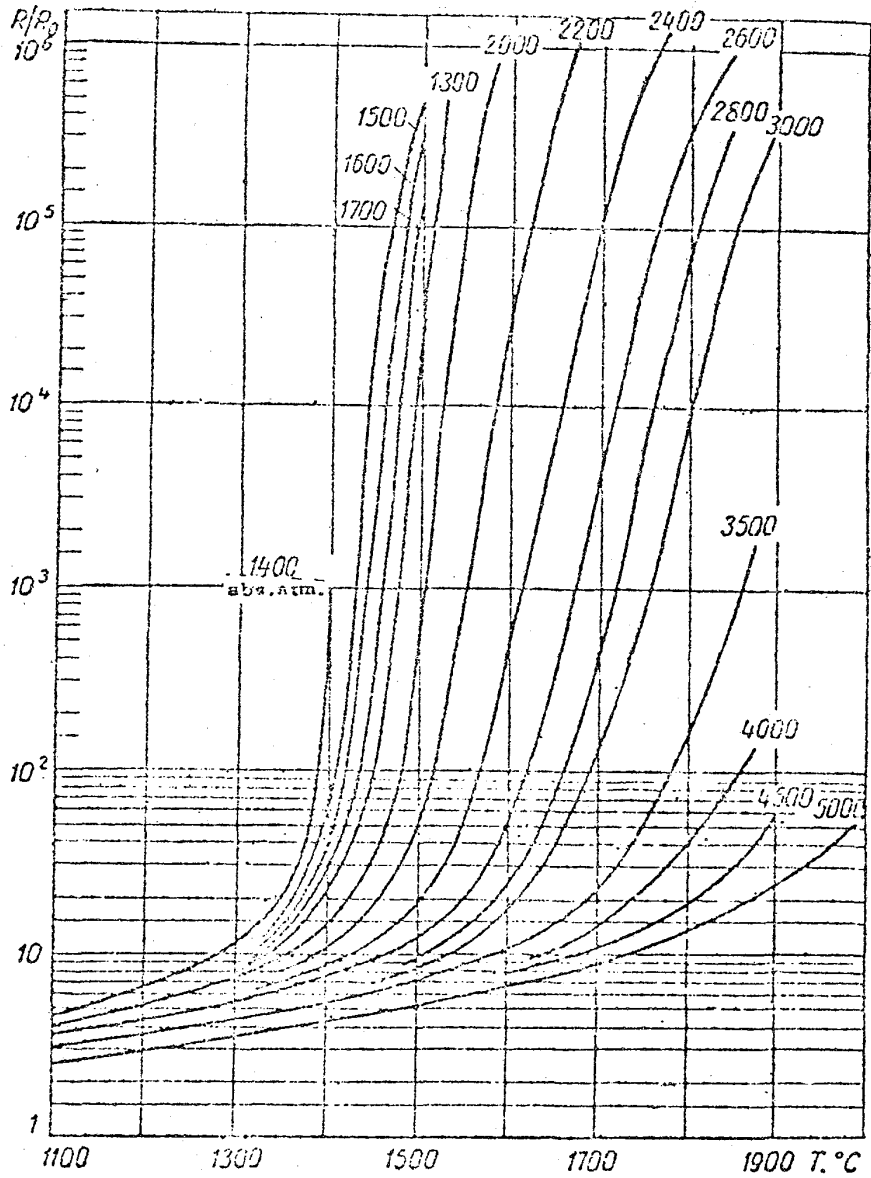
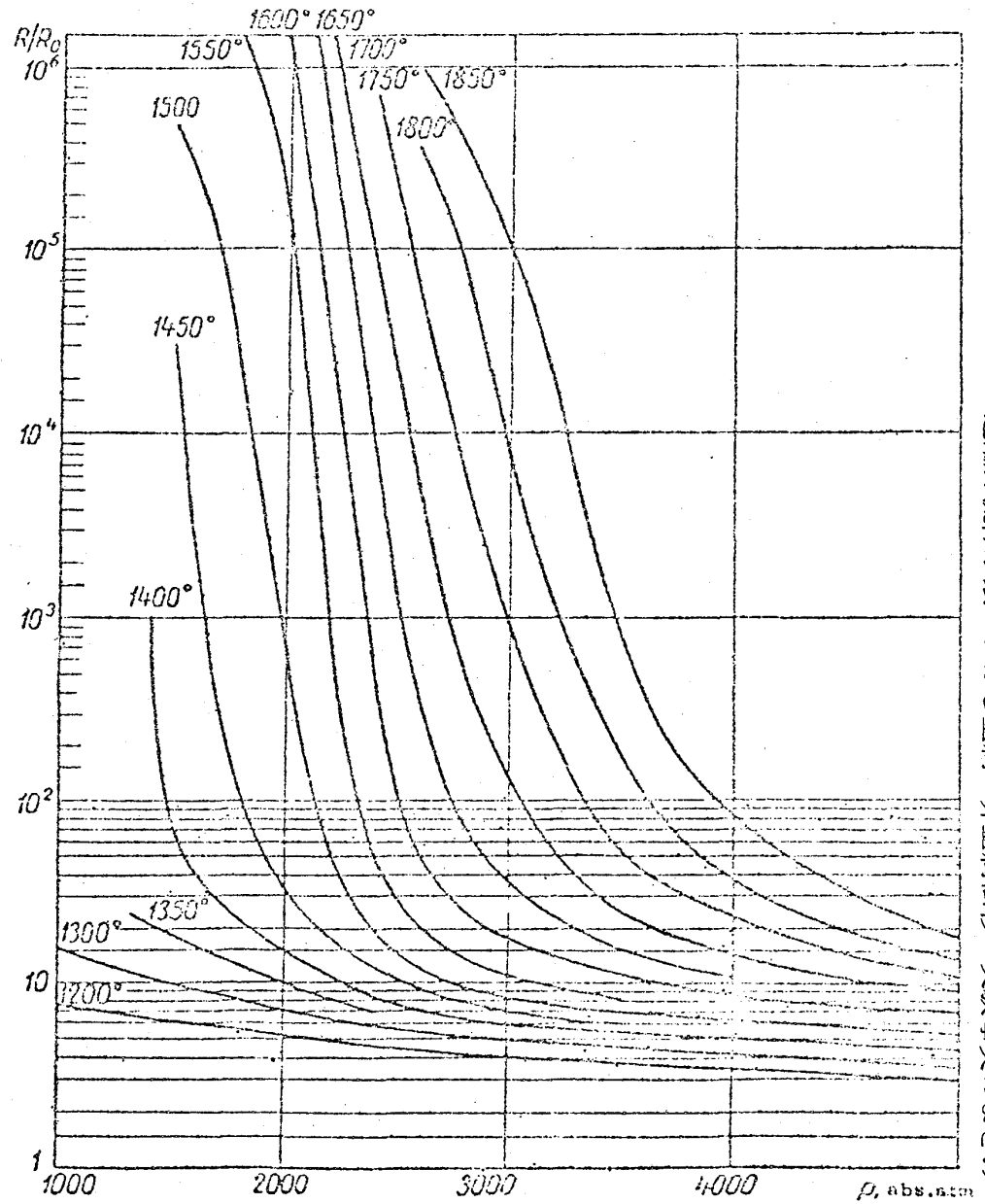


図 8. (a) 等圧比抵抗線 $R(T)/R_0^9$



(b) 等温比抵抗線 $R(P)/R_0^9$

過臨界流体水銀における金属-非金属転移—実験事実のまとめ—

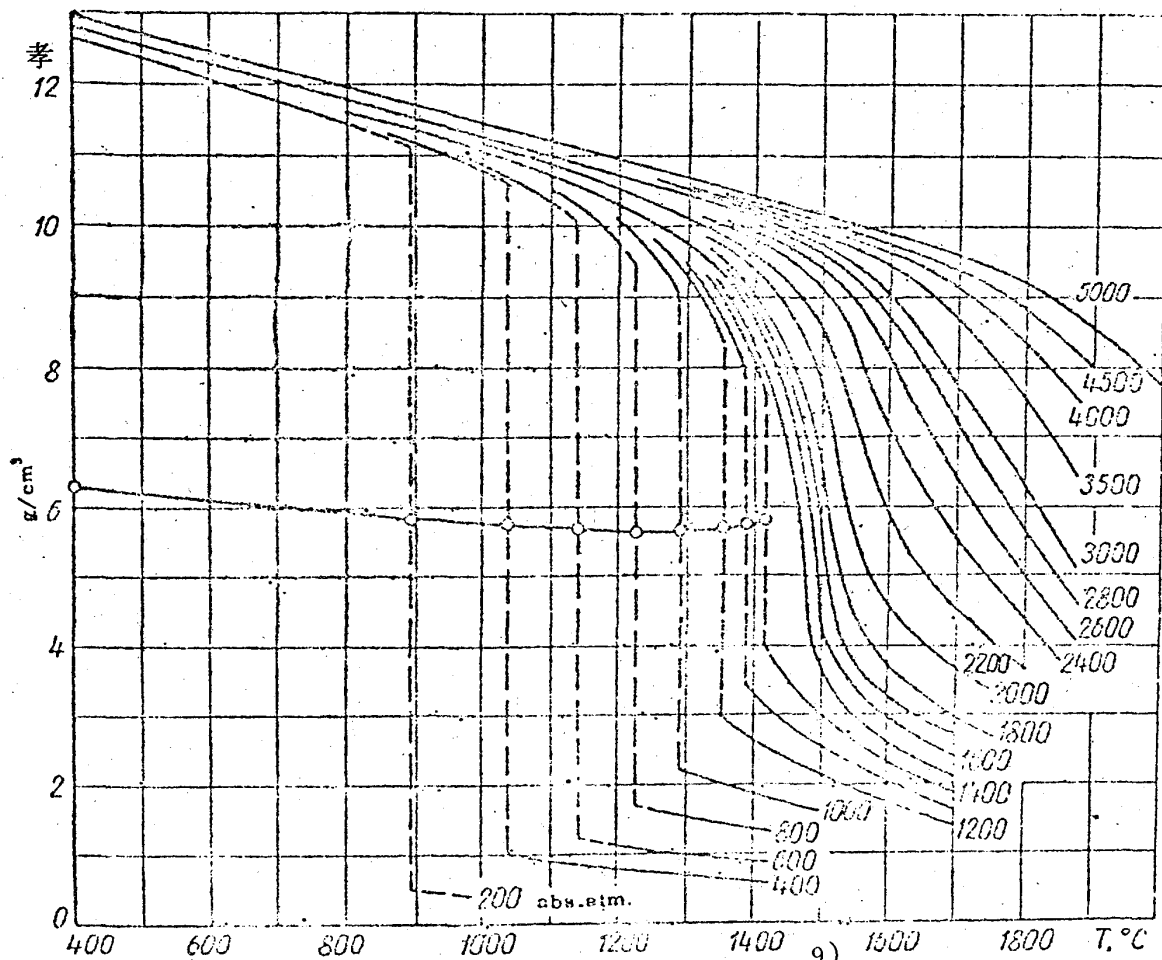
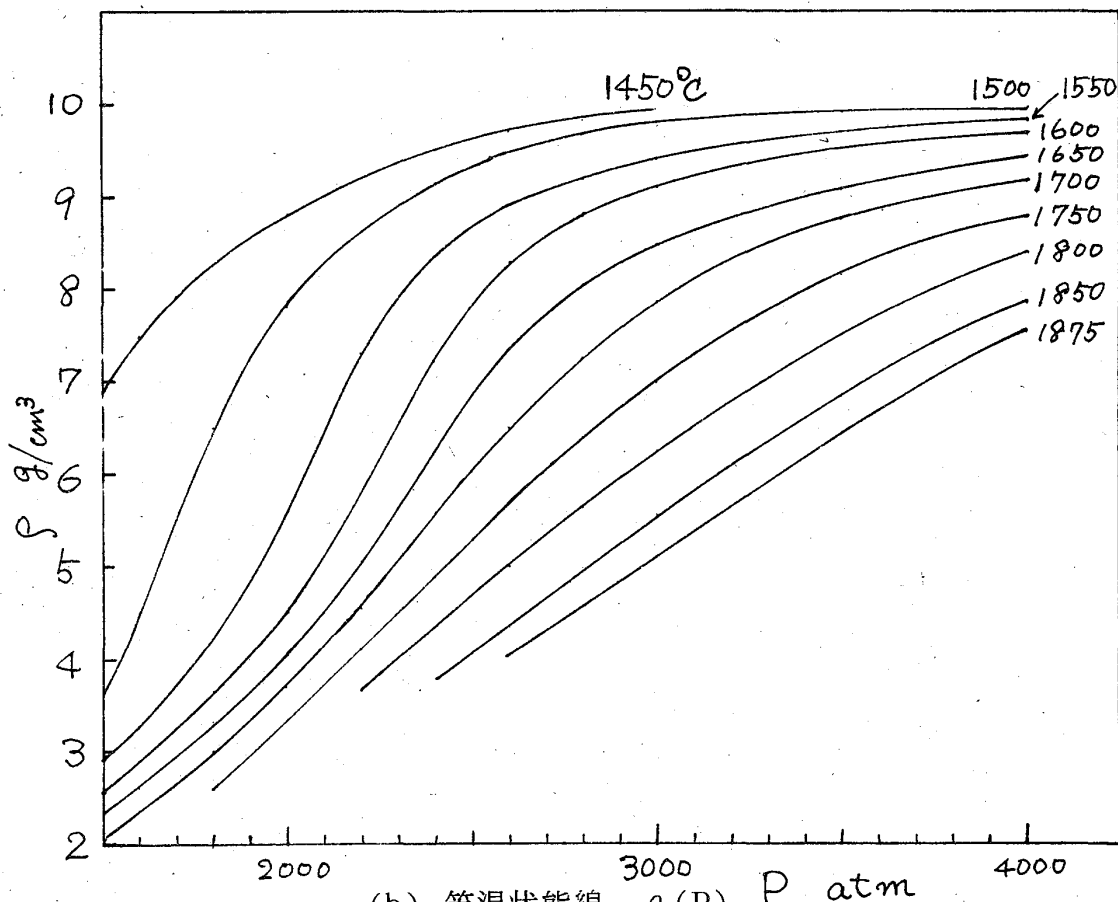
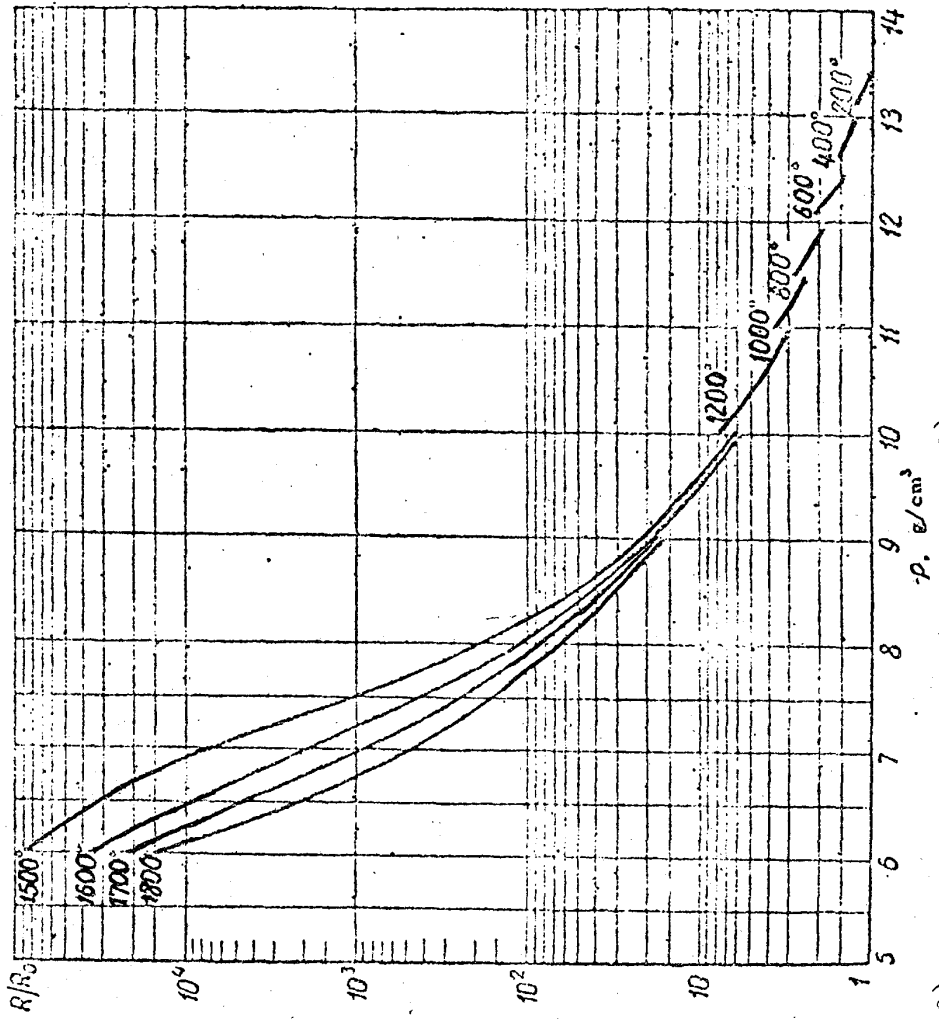
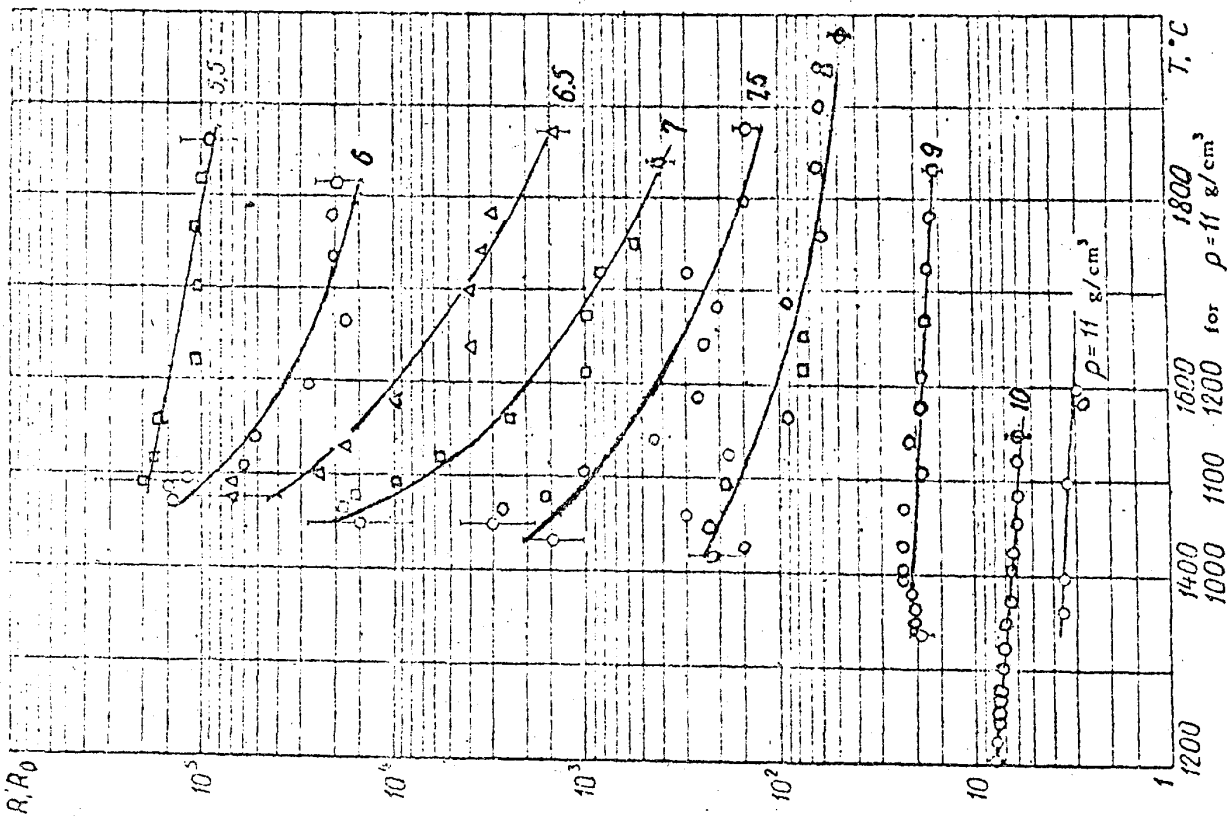


図 9. (a) 等圧状態線 $\rho(T)$



(b) 等温状態線 $\rho(P)$

文献 (9) に与えられている数値を図示したもの



(b) 等温比抵抗線 $R(\rho)/R_0$

(a) 等密度比抵抗線 $R(T)/R_0$

小田垣 孝

< 0 即ち $(\partial\sigma/\partial T)_\rho > 0$

となっている事がわかるが、

図 13 に見られるように $4g/cm^3$

$< \rho < 5g/cm^3$ では、Hensel 等の結果と同じように $(\partial\sigma/\partial T)_\rho < 0$ となる傾向が少し見られる。

〔Ⅲ〕 Ross のグループ

文献 (10), (11) で、液体水銀では $(\partial R/\partial T)_V < 0$ という結果を報告している。文献 (12) では、一価金属、二価金属の過臨界状態における MI 転

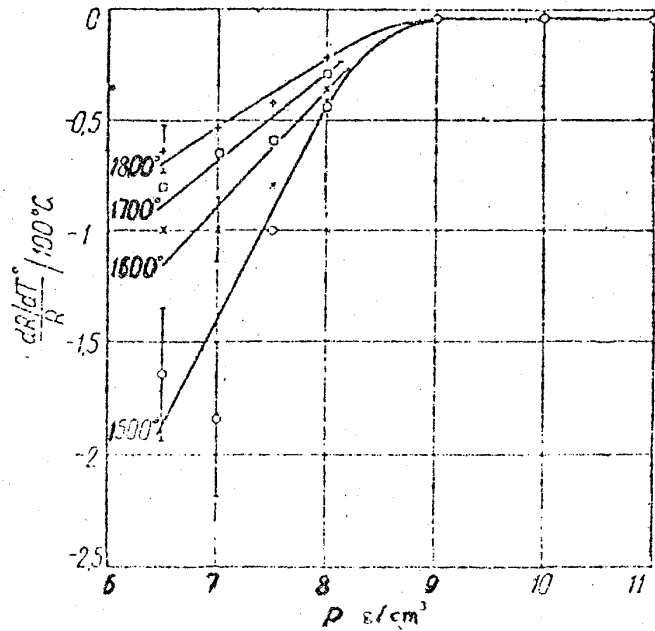


図 11. $\frac{1}{R} (\partial R/\partial T)_V$ の密度依存性⁹⁾

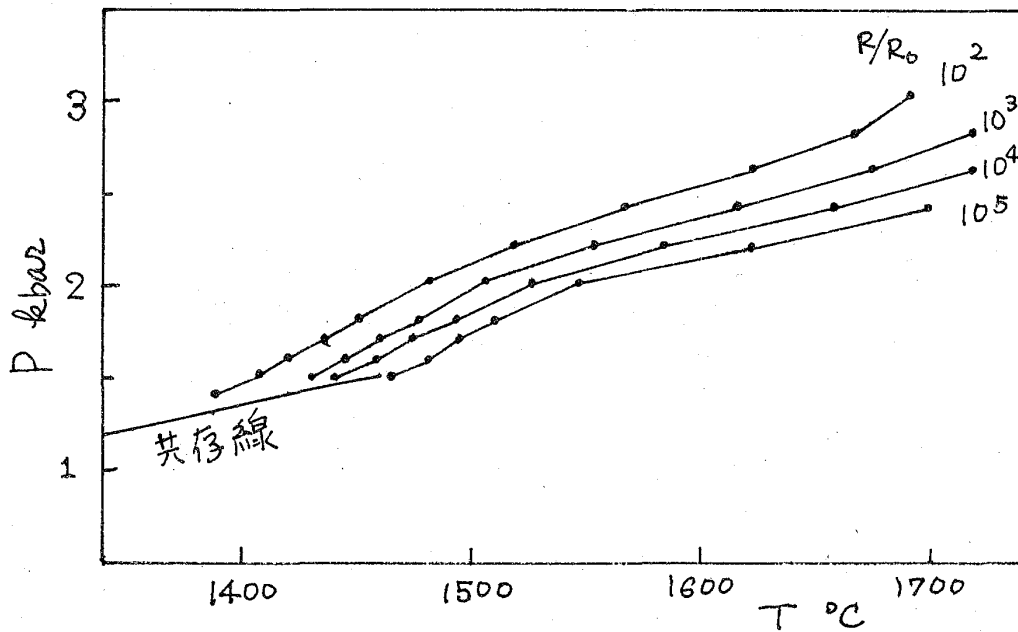


図 12. P, T 面における気液共存線⁹⁾と等抵抗線

; 図 8 (a) より得たもの

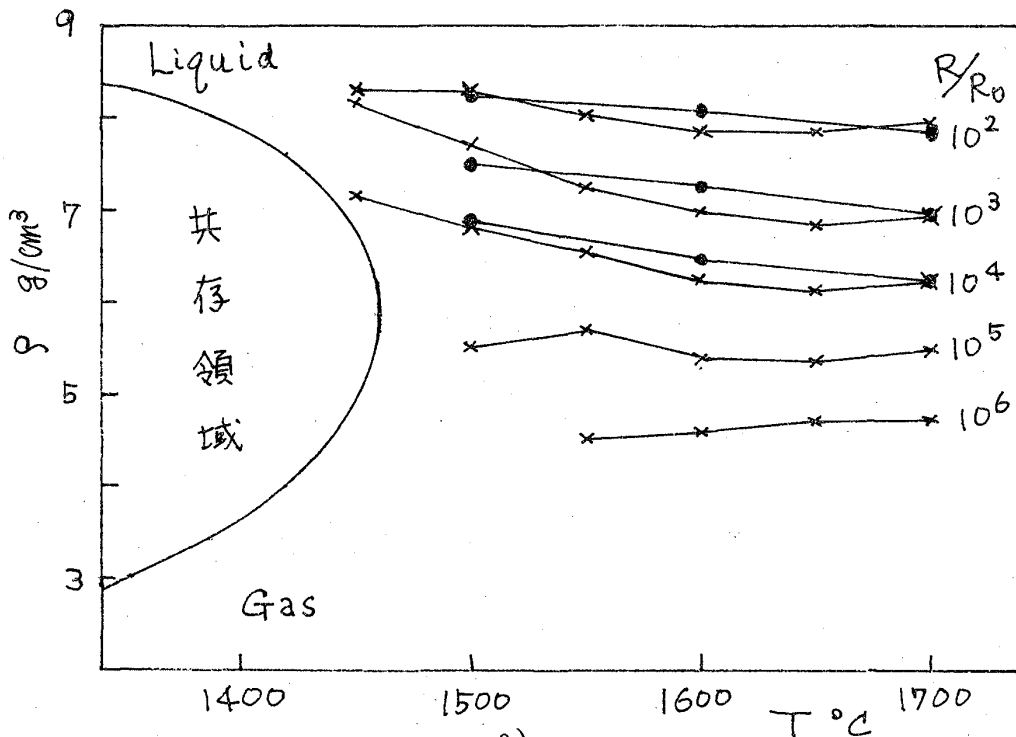


図13. ρ, T 面における気液共存線⁹⁾と等抵抗線
 ; 図10(b)より得たもの ; 図8(b)と図9(b)より得たもの

移が、Krumhanslの予想¹⁷⁾のように臨界密度 ρ_c で起ると仮定し、Hard CoreモデルからMI転移密度は第一近似として percolation process¹⁸⁾で決められると推論している。図14に文献(14)に与えられている過臨界流体水銀の電気抵抗 $R(P, T)$ を示す。この図の数値を読みとって得た (P, T) 面、 (ρ, T) 面に於ける等抵抗線を図15, 16に示す。共存線はKikoin達のものであり、

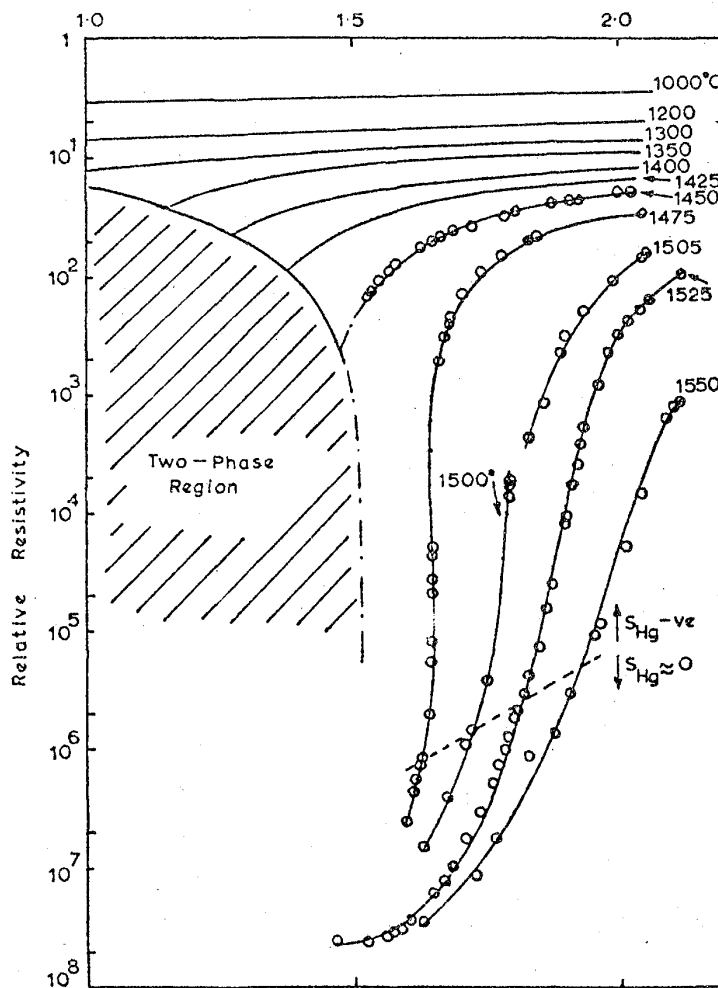


図14. 等温比抵抗線 $R(P)/R_0$ ¹⁴⁾ ($R_0 = 0.94 \times 10^{-4} \Omega cm$)

(P, T) → (ρ, T) の変換には Kikoin 達の状態線図 9 (b) を用いた。尚, 図 15, 16 には, Thermoelectric Power S_{Hg} が 0 となる点も同時に書き込んである。この点より大きい密度, 圧力では, S_{Hg} は大きな負値 ($-100 \mu\text{VK}^{-1}$) を持っている。

Ross は, 文献 (5) で次の二種類の MI 転移密度の定義を与えている。

- (1) フェルミエネルギーにおける局在状態が現われる密度。過臨界流体水銀では $\sim 9 \text{ g/cm}^3$ 。
- (2) 抵抗が P, T の関数として最も激しく変化する密度。過臨界流体水銀では 9 g/cm^3 と ρ_c の間と予想している。

§ 3. 議 論

各温度における過臨界流体の MI 転移圧力 P_0 , 密度 ρ_0 をどう定義するかは議論の多い所である。Ross の与えている二種類の定義のどちらが適当なのか? 或いは, それ

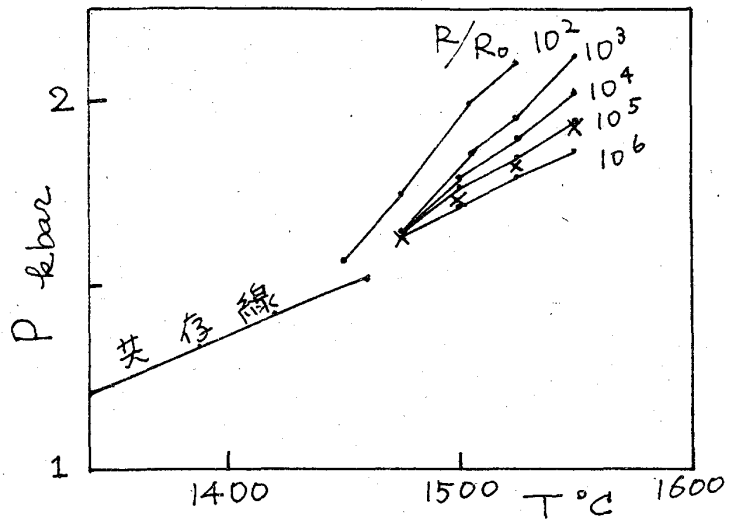


図 15. P, T 面における等抵抗線
 × は $S_{Hg} = 0$ となる点である。
 共存線は Kikoin et al⁹⁾ のものである。

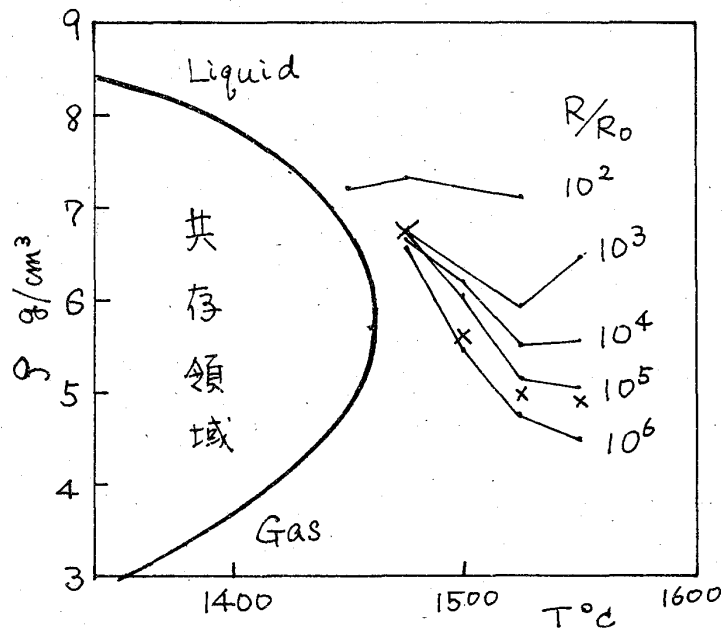


図 16. ρ, T 面における等抵抗線
 × は $S_{Hg} = 0$ となる点である
 共存線は Kikoin et al⁹⁾ のものである。

以外の定義、例えば、電気伝導度 σ の標準状態でのそれ σ_0 (0°C , 1気圧の液体水銀で約 $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) に対する比 σ/σ_0 が十分小さくなる圧力、密度を P_0 , ρ_0 とする定義がよいのか? 最も単純な定義は、この最後の定義であろう。この定義によれば、MI 転移線はある等電導度線と一致する事になる。今、このMI 転移点の定義を採用する事にすると、図6, 12, 14 からわかるように転移圧力 P_0 の温度依存性 $\partial P_0/\partial T$ は正である。一方、転移密度 ρ_0 の温度依存性は、測定者によって、又同一測定者でも測定によって、更に σ/σ_0 の値のとり方によっても異っている。(図7, 13, 15) 次に、Ross の与えた第二の定義、即ち $\sigma(P, T)$ の変曲点として転移点を定義すると、図2(a) 及び図1から Hensel 達の文献(3)の結果では $\partial P_0/\partial T > 0$, $\partial \rho_0/\partial T > 0$ となる事がわかる。この定義による転移線は、図6, 7中に点線によって与えてある。一方、Kikoin 達の結果図8によれば、比抵抗 $R(P, T)/R_0$ の変曲点は、 R/R_0 の値が $10^3 \sim 10^4$ の間のほとんど同一の値をとり、従って転移線は $R/R_0 = 10^3 \sim 10^4$ の等抵抗線と同じ温度依存性 $\partial P_0/\partial T > 0$, $\partial \rho_0/\partial T < 0$ を持つと考えられる。

このようにMI 転移密度の温度依存性は、測定者によっても、又その定義によっても異っている。これは、一方ではまさに臨界揺動がいかに大きいかをつぶさに示しており、このような実験の整理が不当とも思えるが、他方理論との比較のためには更に正確な実験が望まれる。

Hensel 達の結果(図3)にあるように、電導度の温度依存性 $(\partial \sigma/\partial T)_\rho$ が臨界密度近傍で負になるという実験結果が正しいとすれば、MI 転移の理論はこの事実を説明できなければならない。流体の電気伝導度の温度依存性は、主に原子間で電子をやりとりする機構の温度依存性と、原子の空間的配置の温度依存性によって決められるであろう。前者は $(\partial \sigma/\partial T)_\rho > 0$ という傾向を持つと考えられるが、後者が如何なる効果を持つかは自明でない。我々のモデル¹⁹⁾は正にこの後者の影響を考えているのでありその結果²⁰⁾によれば後者は $(\partial \sigma/\partial T)_\rho < 0$ という傾向を示す事がわかる。

今、密度 ρ , 温度 T の格子気体を考える。最近接格子点に原子がある時、その二つの原子は互いに“つながった”という。互いにつながった原子は“クラスター”を作る。一つのクラスター中の原子数をそのクラスターの“大きさ”という。全格子点数 M の系で、最大の大きさを持つクラスターに属する原子で占められた最近接格子点对の総数の

最近接格子点対の全数（二次元正方格子では，周期的境界条件をおけば $2M$ ）に対する比を $B_M^T(\rho)$ とする。 $b^T(\rho) = \lim_{M \rightarrow \infty} B_M^T(\rho)$ によって $b^T(\rho)$ を定義すれば，無限系の電導度 $\sigma(\rho, T)$ は $b^T(\rho)$ に比例すると考えられる。即ち，

$$\sigma(\rho, T) = \xi \cdot b^T(\rho)$$

勿論， ξ 自身も密度，温度に依存するが²¹⁾，温度依存性は小さいと仮定すると， $\sigma(\rho, T)$ の温度依存性は $b^T(\rho)$ によって決められる。

我々は，計算機実験によって二次元正方格子の $B_M^T(\rho)$ を求めた。（ M は 100×100 又は 200×200 ） ρ_0 を critical percolation density として， $\rho < \rho_0$ に於ける $B_M^T(\rho)$ を 0 とする近似によって得た $b^T(\rho)$ を図 17 に示す。この図によれば，少くとも二次元正方格子に於ける我々のモデルでは，原子の空間的配置の温度依存性は $(\partial \sigma / \partial T)_\rho < 0$ の傾向を与える事になる。

実際の流体において，その流体の空間的配置が電気伝導に，或はバンド形成に如何なる効果を及ぼすのか？ 又，MI 転移密度は密度のみによって決められ，流体の構造によらないのか，否か？ これらは，過臨界流体水銀の MI 転移研究の一つの重要なポイントであろう。

いずれにせよ，臨界密度近傍における正確な実験，とくに電導度の精確な温度依存性を与える実験が望まれる。

最後に，各グループの与えている臨界点のデータを表 1 に示しておく。文献中に与えられている数値と，図から読みとった値の異なるものは併記してある。

謝 辞

この稿を書くに当り，適切な助言を頂いた遠藤先生に感謝致

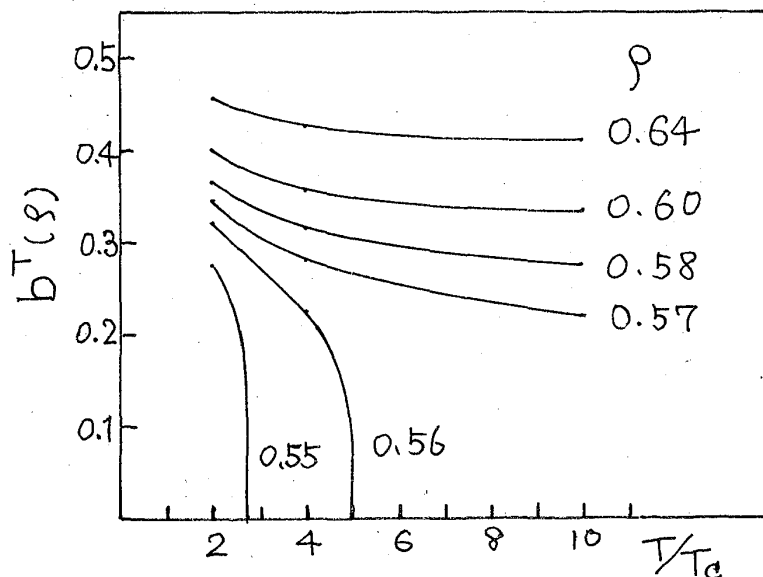


図 17. 二次元正方格子における $b^T(\rho)$

します。

表 1. 臨界点のデータ

P_c bar	T_c °C	ρ_c g/cm ³	決 定 法	文 献
1510±25	1490±15	4.2±0.4 5.4	抵抗の不連続変化が消失する点 気液共存線での直径線の法則(図7)	3), 5) 5)の図
1520±10	1450±50 1480±10 1460	5.7±0.2	密度, 抵抗の不連続変化が消失する点 気液共存線での直径線の法則より " (図9(a))	8) 9) 9)の図
1513	1462	5.3	気液共存線での直径線の法則 熱起電力の不連続変化が消失する点	11) 13)

参 考 文 献

- 1) N.F.Mott: Rev. mod. Phys., 40 (1968) 677
- 2) "The Properties of Liquid Metal (Proc. 2nd Int. Conf. held in Tokyo, 1972)" (Taylor & Francis, London, 1973)
- 3) F.Hensel and E.U.Franck: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70 (1966) 1154; Phys. Rev., 147 (1966) 109
- 4) R.Schmutzler, F.Hensel and E.U.Franck: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72 (1968) 1194
- 5) F.Hensel and E.U.Franck: Rev. mod. Phys., 40 (1968) 697
- 6) F.Hensel: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 75 (1971) 619
- 7) R.W.Schmutzler and F.Hensel: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76 (1972) 531

小田垣 孝

- 8) I.K.Kikoin, A.P.Senchenkov, E.V.Gel'man, M.M.Korsunskii and S.P.Naurzakov: Soviet Phys. JETP, 22 (1966) 89
- 9) I.K.Kikoin and A.P.Senchenkov: Phys. Metals Metall., 24 (1967) 74
- 10) D.R.Postill, R.G.Ross and N.E.Cusack: Adv. Phys., 16 (1967) 493
- 11) D.R.Postill, R.G.Ross and N.E.Cusack: Phil. Mag., 18 (1968) 519
- 12) R.G.Ross: Phys. Letters, 34A (1971) 183
- 13) L.J.Duckers and R.G.Ross: Phys. Letters, 38A (1972) 291
- 14) L.J.Duckers and R.G.Ross: "The Properties of Liquid Metal (Proc. 2nd Int. Conf. held in Tokyo, 1972)" (Taylor & Francis, London, 1973) p.365
- 15) C.C.Bradley, T.E.Faber, E.G.Wilson and J.M.Ziman: Phil. Mag., 7 (1962) 865
- 16) N.F.Mott: Phil. Mag., 13 (1966) 989
- 17) J.A.Krumhansl: "Physics of solids at high pressures" eds. C.T.Tomizuka and R.M.Emrick (Academic Press, New York, 1965) p.425
- 18) V.K.S.Shante and S.Kirkpatrick: Adv. Phys., 20 (1971) 325
- 19) 小田垣 孝 : 物性研究 , 19 (1972) 272
- 20) T.Odagaki, N.Ogita and H.Matsuda: in preparation
- 21) S.Kirkpatrick: Phys. Rev. Letters, 27 (1971) 1722