

目1 序 説, 分子性液体の臨界指数

Ar, Xe, O₂, CO₂などの通常の液体の臨界点近傍の熱力学的な振舞は、他の2次相転移現象に見られるある普遍的な規則によく従っていることは、古くから知られていた。例えば適当なスケール変換によって、すべての蒸気-液体共存曲線を一つの普遍的曲線(いわゆる Guggenheim plot と呼ばれるもの)の上に乗せられることや、臨界点近傍で定義される種々の臨界指数の実験値が、すべての液体に共通であるだけでなく、対応する異種の2次相転移の臨界指数の値とも一致することは、スケール則理論の一つの勝利のあかしであった。

第1表は $\tau = T/T_c - 1$ としたときの、蒸気-液体転移と強磁性転移に対する臨界指数の定義をまとめたものである¹⁾。

表 I

指数	蒸気-液体転移	強磁性転移	条件	3D理論値
α' α	比熱比熱: $C_V \sim (-\tau)^{-\alpha'}$ $C_V \sim \tau^{-\alpha}$		$\tau < 0$ $\tau > 0$	1/8
β	密度: $(\rho_L - \rho_G) \sim (-\tau)^\beta$	磁化: $m_0 \sim (-\tau)^\beta$	$\tau < 0$	5/16
γ' γ	圧縮率: $k_T \sim (-\tau)^{-\gamma'}$ $k_T \sim \tau^{-\gamma}$	帯磁率: $\chi \sim (-\tau)^{-\gamma'}$ $\chi \sim \tau^{-\gamma}$	$\tau < 0$ $\tau > 0$	5/4
δ	$ p - p_c \sim \rho - \rho_c ^\delta$	$H \sim m^\delta$	$T = T_c$	5

これらの臨界指数に対する実験値は、もっともデータのそろっているXeとCO₂に対して

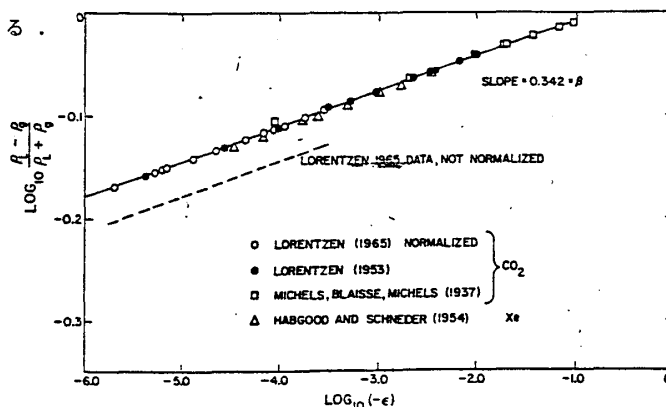
	α	β	γ	δ
Xe	0.2±0.1	0.350±0.015	1.3±0.2	4.4±0.4
CO ₂	0.1±0.05	0.344±0.01	1.37±0.2	4.2

(1)

であって、これらは理論的に予測される値とはほぼ一致している。第1図はXeとCO₂の指数を実験的にきめた実例を示したものである。

目2 液体アルカリ金属の臨界指数

それでは同じ液体でも、液体金属ではどうなっているだろうか？
液体金属の臨界点は一般に非常に高く、種々の実験上の困難があって、蒸気-液体転移の臨界指数を正確にきめることは難かしかつたが、最近になってその困難を克服してアルカ



第1図

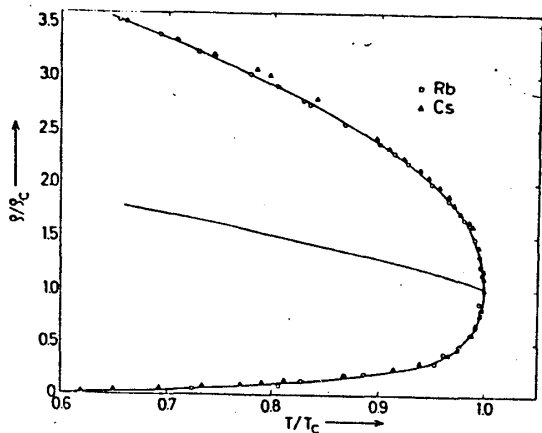
り金属 Rb, Cs の液体について Hensel 達が臨界指数 β の値を実験的に測定している²⁾。その結果を第 2 図、第 3 図に示す。まず第 2 図から Cs, Rb の蒸気-液体共存曲線が、スケール則を充して一つの普遍曲線に乗っていることがわかる。Hensel らによればスケール曲線の基礎になった臨界点におけるパラメータの値は次の通りである。

	T_c	P_c	ρ_c
Cs	1924°K	92.5bar	0.379gr/cm ³
Rb	2017°K	124.5bar	0.292gr/cm ³

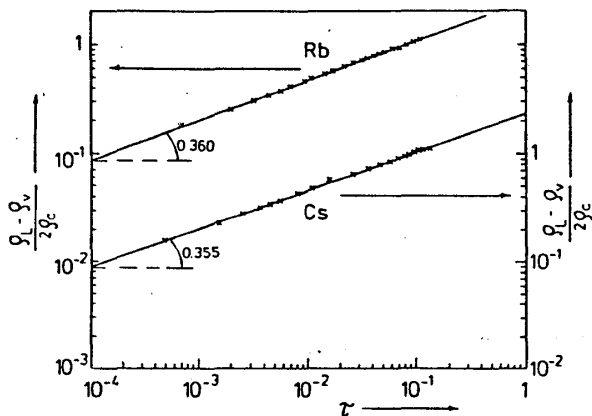
(2)

第 3 図は指数 β の値を $\log(\rho_L - \rho_V / 2\rho_c)$ 対 $\log \tau$ の曲線からきめたもので

$$\text{Rb: } \beta=0.360 \quad \text{Cs: } \beta=0.355 \quad (3)$$



第 2 図



第 3 図

が得られている。この値は分子性液体に対する値(1)に比べるとわずかに大きい、それでもよい一致を示していると言ってよい。故に液体金属においても、従来知られていた臨界指数の普遍性の規則が成り立っているように見える。

ところが第 2 図において、一つの異常が観測されているのである。

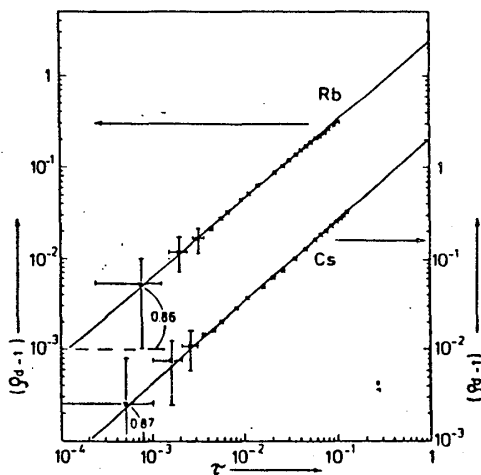
$$\rho_d = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) \quad (4)$$

によって共存曲線の "diameter" を定義し、それを温度の関数として示すと、第 2 図の中央の曲線のように、これは $T \sim T_c$ で少し曲って見える。 T_c 近傍の振舞を詳細に見るために第 4 図のようにプロットすると、 Rb と Cs はともにきれいな直線になって

$$\rho_d = 1 + \tau^n \quad (5)$$

の形のべき法則が成り立つように見える。図から明らかに

$$\text{Rb: } n=0.86 \quad \text{Cs: } n=0.87 \quad (6)$$



第 4 図

である。これらの値は何れも α を比熱の臨界指数として 3D 理論値を用いた。

$$n = 1 - \alpha = 1 - \frac{1}{8} = 0.875 \quad (7)$$

に非常に近い。この結果はかつて理論的に予測されていた振舞と一致するものであるが、³⁾ 従来他の分子性液体に対するものとは著しく相違しているのである。今まで実験的には大抵の液体に対して ρ_d に対する τ のべき指数は $n=1$ が観測されていて、“Law of Rectilinear Diameter” と呼ばれていたのである。(7) 式の関係は理論的には予言されていたが、実験的には久しく観測できないでいたものである。その意味で液体金属 C_s, Rb において初めて(7)が証明されたことになる。

§3 現象論

第1表の3D理論値の数値に注目すると、臨界指数の間には

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (8)$$

$$\alpha + \beta + \beta\delta = 2 \quad (9)$$

という二つの sum rule が成り立っている。もし平均場近似で臨界指数を求めてみると

$$\alpha = 0, \quad \beta = 1/2, \quad \gamma = 1, \quad \delta = 3 \quad (10)$$

となって、やはり(8)、(9)を充たしている。そこで(8)と(9)は恒等的に成り立つ sum rule であると考えて、Widom と Kadanoff は臨界点近傍で自由エネルギーの特異性を含む部分が次のスケール則に従うべきことを導いた⁴⁾

$$\text{磁性体: } \psi(H, \tau) = |\tau|^{2-\alpha} f_{\pm}(H/|\tau|^{\Delta}) \quad (11)$$

$$\text{液体: } P(\mu, \tau) = |\tau|^{2-\alpha} f_{\pm}(\mu/|\tau|^{\Delta}) \quad (12)$$

ただし P は圧力、 μ は化学ポテンシャルである。実際(11)、(12)から熱力学的関係式を用いて指数を出し、(8)(9)の関係式を示すことができる。例えば

$$\rho = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{\tau} = |\tau|^{2-\alpha-\Delta} f'_{\pm}\left(\frac{\mu}{|\tau|^{\Delta}}\right) \sim |\tau|^{\beta} \quad 2-\alpha-\Delta=\beta \quad (13)$$

$$k_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}\right) = |\tau|^{2-\alpha-2\Delta} f''_{\pm}\left(\frac{\mu}{|\tau|^{\Delta}}\right) \sim |\tau|^{-\gamma} \quad 2-\alpha-2\Delta=-\gamma \quad (14)$$

従ってこれから Δ を消去すれば(8)式が導かれる。しかし(12)のスケール関数からはどうしても(7)式のような異常性を含んだ ρ_d を出すことはできない。

これに対して Rehr-Mermin は次のような議論によって、 $n=1-\alpha$ の現われる可能性を指摘している⁵⁾。(12)式においては“relevant”な変数が μ と τ になっているが、もし何かの理由で臨界点近傍でこの変数の“mixing”が起り、 μ と τ の代りにそれらの解析関数である

$$\zeta = \zeta(\mu, \tau), \quad \theta = \theta(\mu, \tau) \quad (15)$$

がそれぞれ化学ポテンシャル的あるいは温度的 critical field の役割を果し、スケール則も (12) の代りに

$$P(\zeta, \theta) = |\theta|^{2-\alpha} f_{\pm}(\zeta/|\theta|^{\Delta}) \quad (16)$$

で表わされるものとする。このとき

$$\begin{aligned} \rho &= \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial \zeta}\right) \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \mu}\right) + \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial \mu}\right) \\ &= |\theta|^{\beta} f_{\pm}'(0) \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \mu}\right) + (2-\alpha) |\theta|^{1-\alpha} f_{\pm}(0) \left(\frac{\partial \theta}{\partial \mu}\right) + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

となるから、 θ の正則性から τ の小さいところで $\theta = c\tau \dots$ とすれば上式から

$$\rho = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) = \rho_c + c(2-\alpha) f_{\pm}(0) \left(\frac{\partial |\theta|}{\partial \mu}\right) |\tau|^{1-\alpha} + \dots \quad (18)$$

が結論されることになる。critical field の mixing が起る一例として Mermin 達は decorated Ising モデルを挙げているが、液体金属では通常の van der Waals 型相互作用の他に、伝導電子が関与する凝集力があり、特に後者は金属の状態に強く依存して臨界点近くで上記の "mixing" を起こす原因に充分なりうると思われる。

§4 液体金属の格子模型

2 次相転移の臨界指数の普遍性により、蒸気-液体転移を Ising モデル類似の格子模型で扱っても、その本質的な点は失われないで議論できるはずである。分子性液体ならば Ising モデルと同じ

$$\mathcal{H}_L = -\sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu \sum_i \sigma_i \quad (19)$$

という型のハミルトニアンで、気体-液体転移を扱うことができる。 J_{ij} は van der Waals 型の相互作用を表現し、 $\sigma_i = 1$ は i 格子点を原子が占める状態を、また $\sigma_i = 0$ は空孔が占める状態を表わすものとする。 $\sigma_i = 1/2(1 + \mu_i)$ によって Ising スピン $\{\mu_i = \pm 1\}$ を導入すれば、(19) は Ising モデルと同等で、従ってその臨界指数は第 1 表に挙げた 3D 理論と同じになるはずである。

液体金属の金属電子による凝集力の効果を入れるために、Nara, Ogawa, Matsubara は (19) に加えて次のような電子系のハミルトニアンを考慮して液体金属の格子模型とした⁶⁾:

$$\mathcal{H}_{el} = -\sum_{ij} \sigma_i \sigma_j t_{ij} (a_i^+ a_j + b_i^+ b_j) + U \sum_i \sigma_i a_i^+ a_i b_i^+ b_i \quad (20)$$

ここで a_i, b_i はそれぞれ i 格子点で上向きスピン、下向きスピンの電子を消す演算子であ

り、 t_{ij} は電子の跳び移り積分を表わし、(20)の右辺第二項はクーロン反発 U を考慮したHubbard項である。(20)を追加することによって(19)の格子模型が影響を受け、§3で論じたような“relevant variableのmixing”が起ることは明らかである。簡単のために(20)右辺の第二項を省略し、電子場を平均場近似で扱って消去し“くりこまれた格子模型”に帰着させることを考える。それは明らかに

$$J_{ij} \longrightarrow J_{ij}^* = J_{ij} + \langle a_i^\dagger a_j + b_i^\dagger b_j \rangle t_{ij} \quad (21)$$

$$\mu \longrightarrow \mu^* = \mu + \langle a_i^\dagger a_i + b_i^\dagger b_i \rangle t_{ii} \quad (22)$$

というくりこみを実行した格子模型で置換えられる。しかし(21)(22)に現われる電子系の平均値を求める際、格子の状態を指定するので、それは $\{J_{ij}\}$ と μ に依存している。この意味で βJ^* と μ^* が§3の現象論の θ と τ の役割を演ずることになる。

このような考えに基づいてわれわれの格子模型からHenselらが見出した臨界指数を理論的に求めるのは興味深い問題で改めて報告したい。

References

- 1) L. P. Kadanoff et. al : Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 395.
J. M. H. Levelt-Sengers and J. V. Sengers: Progress in Liquid Physics, ed. by C. A. Croxton (Wiley Chichester, U.K. 1978)
- 2) F. Hensel, S. Jungst, B. Knuth, H. Uchtmann and M. Yao: To appear in Physica B.
- 3) B. Widom and J. S. Rowlinson: J. Chem. Phys. 52 (1970) 1670.
P. C. Hemmer and G. Stell: Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 1284.
N. D. Mermin: Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 957.
- 4) B. Widom: J. Chem. Phys. 43 (1965) 3898.
L. P. Kadanoff: Physics 2 (1966) 263.
- 5) J. J. Rehr and N. D. Mermin: Phys. Rev. A8 (1973) 472.
- 6) S. Nara, T. Ogawa and T. Matsubara: Prog. Theor. Phys. 57 (1977) 1474; 61 (1979) 736; Supplement Prog. Theor. Phys. 72 (1982) 140.