

臨界点近傍の流体水銀における 金属—非金属転移

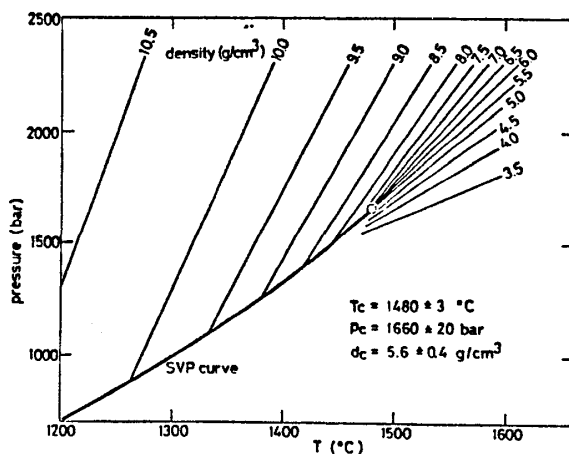
京大・理 遠藤 裕久・八尾 誠

§ 1. はじめに

融点近傍にとどまらず、温度、圧力を大幅に変えて、広い密度領域での液体の電子的・熱力学的性質を調べることがこの研究の主眼である。第1図は、圧力 (P)-温度 (T) 平面上に等密度線を描いたものである¹⁾。一定圧力下で温度を上昇させるとき、密度は次第に減少し、飽和蒸気圧 (SVP) 曲線を横切るとき、密度の不連続な減少を伴ない液体から気体へと転移する。液相と気相の区別がなくなる臨界点は、本稿で紹介する Hg の場合、約 1660 bar, 1480°C にあり、臨界密度は約 5.6 g/cm³ である¹⁾。

液体が臨界点を越えて連続的に気体へと膨張するとき、原子配列はどのように変化するのだろうか。仮に、一様に膨張するならば、平均配位数は一定で、平均最近接原子間距離のみが変化するはずである。最近の、融点から著しく低密度の臨界点に到る領域での、液体 Ar や Rb の回折実験の結果は^{2,3)}、最近接原子間距離よりもむしろ配位数が密度と共に著しく減少することを示している。すなわち、温度を上昇するとき、液体は決して一様に膨張しない。

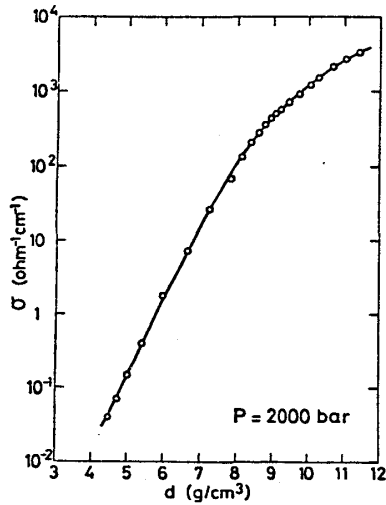
2価の Hg は、6Sバンドと 6P バンドが重なり合って伝導帯を形成している。密度の減少と共にバンド幅が狭くなるため、バンド間の重なりが減少し、フェルミ準位 E_F における電子状態密度 $N(E_F)$ は小さくなる。密度が十分小さくなると、ついにバンドギャップが出現し金属から非金属へ転移する。この金属—非金属 (M-NM) 転移が、どのような密度、温度、圧力領域で起こるか、また M-NM 転移が電子的・熱力学的性質にどのように反映されるか、更に M-NM 転移が原子の微視的な配列にいかなる影響を及ぼすか、興味深い問題である。



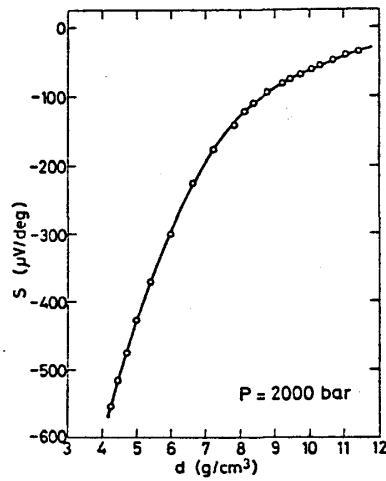
[第1図] 流体 Hg の P-T 平面上での等密度線と飽和蒸気圧 (SVP) 曲線¹⁾。

§ 2. 液体水銀における M-NN 転移

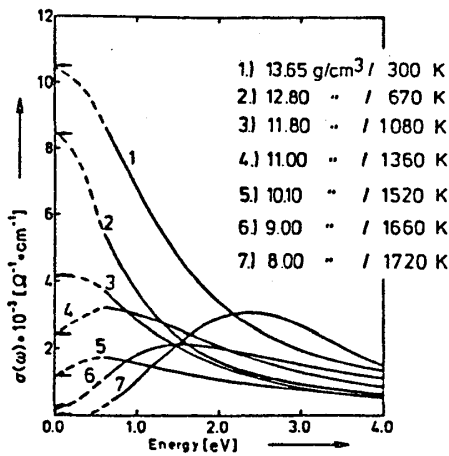
第2図に、圧力 2000 bar での液体 Hg の電気伝導度 σ の密度依存性を示す¹⁾。Hg の室温での密度は約 13.6 g/cm³ で、 σ は約 10⁴ ohm⁻¹cm⁻¹ である。密度の減少に伴い σ は次第に減少し、11 g/cm³ では約 2700 ohm⁻¹cm⁻¹、9 g/cm³ では約 400 ohm⁻¹cm⁻¹ になる。9 g/cm³ 近傍の密度を境にして、低密度側では σ の密度変化が急激になる。圧力 2000 bar における熱電能 S の密度依存性を第3図に示す¹⁾。 σ と同様、 S は 9 g/cm³ 以下の密度領域で速やかに減少し、大きな負の値をもつようになる。このように、 σ や S など電子輸送現象の測定結果は、液体 Hg が臨界密度より高密度の 9 g/cm³ 付近で金属から非金属へと転移することを示唆している。



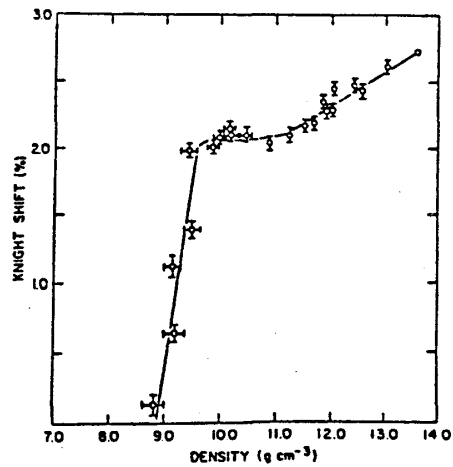
【第2図】 液体 Hg の 2000 bar における、電気伝導度 σ の密度依存性¹⁾。



【第3図】 液体 Hg の 2000 bar における、熱電能 S の密度依存性¹⁾。



【第4図】 種々の密度での液体 Hg の交流伝導度⁴⁾。矢印は直流伝導度の測定値を表す。



【第5図】 液体 Hg のナイトシフト K の密度依存性⁵⁾。

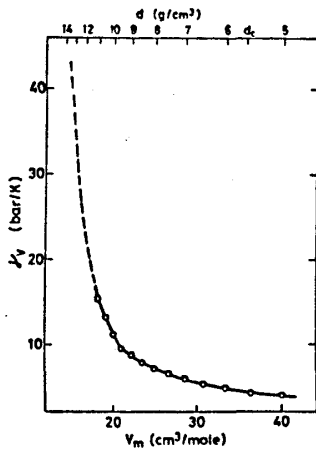
液体 Hg が金属から非金属へ転移する様子は、交流伝導度 $\sigma(\omega)^{4)}$ (第4図参照) やナイトシフト $K^{5)}$ (第5図参照) の結果にも現れている。室温付近の高密度液体 Hg の $\sigma(\omega)$ は、金属に見られる Drude 型を示しているが、密度の減少と共に、長波長極限での $\sigma(\omega)$ の値が速やかに減少し、密度 8 g/cm^3 ではほぼゼロになり、 $\sigma(\omega)$ 曲線の極大は高エネルギー側へ移行する。この結果は、密度の減少に伴い、6S バンドと 6P バンドの重なりが減り、ついには光学ギャップが出現することを意味している。ナイトシフトは、第5図に示すように、 9.5 g/cm^3 近傍の密度で急激な減少を始め、 8.9 g/cm^3 で消失する。この結果は、 9 g/cm^3 以下の密度でフェルミ単位での S 電子状態密度 $N_s(E_F)$ がゼロになることを示しており、光学ギャップが出現することと符合している。

§ 3. M-NM 転移領域における熱力学的性質

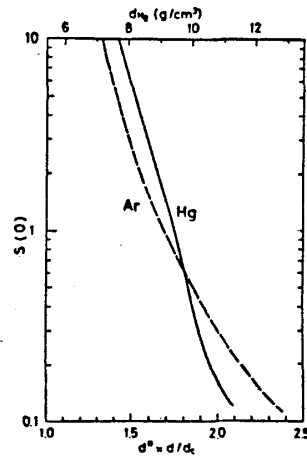
液体 Hg が M-NM 転移を起こすとき、伝導電子による金属的な凝集が大きく変化することが期待される。第1図に示した P-T 平面上の等密度線はほぼ直線であり、次式のような状態方程式が得られる。

$$P = \gamma_v T - P_0 \quad (1)$$

ここで γ_v は thermal pressure coefficient で密度 d (またはモル体積 V_m) のみに依存する。 γ_v V_m 依存性を第6図に示す。 V_m に対応する密度を上方の横軸に目盛っている。この図で実線は我々のデータ¹⁾、破線は他の研究者^{6,7)}による高密度領域でのデータを表す。 V_m の小さい領域では、 V_m の増加により γ_v が急速に小さくなるが、 $V_m = 21\text{ cm}^3/\text{mole}$ (すなわち 9.6 g/cm^3) 付近で γ_v - V_m 曲線に折れ曲がりが見れ、 V_m の大きな領域では γ_v は緩やかに変化し、臨界点近傍の値へと滑らかにつながる。この γ_v の折れ曲がりの密度は、ナイトシフトが



【第6図】 液体 Hg の thermal pressure coefficient γ_v のモル体積 V_m 依存性。対応する密度を上方の横軸に示す。実線は我々の¹⁾データで、破線は他の研究者^{6,7)}のデータである。



【第7図】 蒸気圧曲線に沿った領域での液体 Hg (実線) と液体 Ar (破線) の構造因子の長波長極限を換算密度 d の関数として示す²⁾。対応する Hg の密度を上方の横軸に示す。

急激な下降を始める密度にほぼ一致しており、 γ_v の折れ曲がり M-NM 転移に起因すると考えられる。

密度ゆらぎを表す構造因子の長波長極限 $S(0)$ は、次式により熱力学的諸量を用いて表現できる。

$$S(0) = nk_B T \beta_T \quad (2)$$

ここで、 n は数密度、 β_T は等温圧縮率である。第7図に、液体 Hg の蒸気圧曲線に沿った領域での $S(0)$ を換算密度 $d^* (=d/d_0)$ の関数として示す¹⁾。上方の横軸は Hg の密度である。比較のため、原子間相互作用が密度により殆ど変化しないと考えられる Ar の $S(0)$ も合わせて示した。図から明らかなように、Hg の $S(0)$ は M-NM 転移領域で急速に増大している。このように熱力学的性質の結果は、M-NM 転移が原子配列にも影響を及ぼし、非金属側では、密度ゆらぎの大きい高密度気体と同様な原子分布をもつことを示唆している。

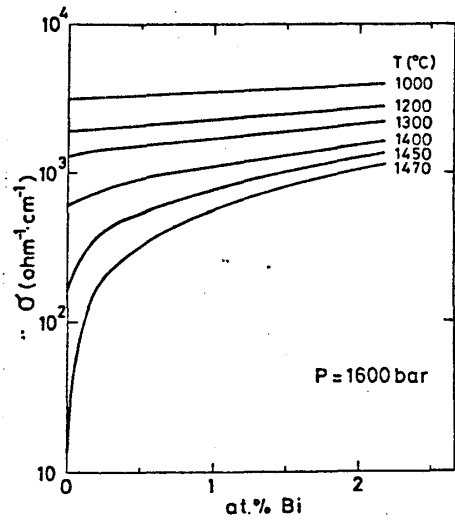
§ 4. M-NM 転移に及ぼす不純物効果

前述のように密度の減少と共に液体 Hg の 6S バンドと 6P バンドの重なりは著しく小さくなり、密度 9 g/cm^3 近傍で、M-NM 転移が起こる。このとき状態方程式にも異常が現れる。低密度領域では、 E_F 近傍の電子状態密度が小さく、過剰電子の注入により、電子状態に大きな変化が現れることが期待される。

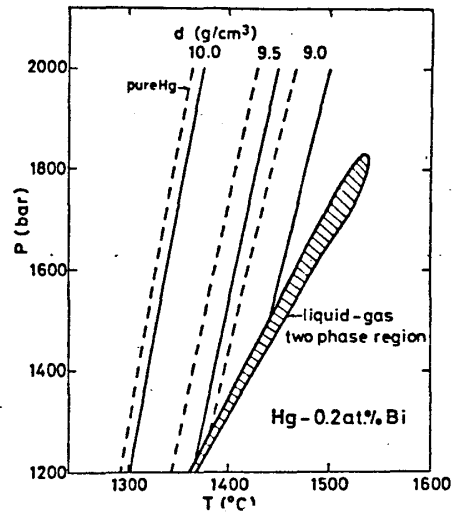
多価金属の Bi を液体 Hg に添加したときの、1600 bar における電気伝導度 σ の濃度依存性を第8図に示す¹⁾。Hg の σ が $10^3 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の金属的な値をもつときは、Bi を添加しても σ はあまり変化しないが、 σ が $10^2 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 付近になると Bi の添加効果が顕著になり、 1470°C ではわずか 0.2 at.% の添加により σ が 1 桁以上も大きくなり、金属的な値に近づく。第9図は、0.2 at.% Bi を添加した水銀アマルガムの等密度線を、P-T 平面上に図示したものである¹⁾。図中の斜線の領域はこのアマルガムの気液共存領域である。純粋 Hg の等密度線を破線で示した。図から明らかになるように、少量の Bi の添加によって等密度線が低圧高温側へシフトし、その効果は低密度領域で著しく大きい。この結果から、混合による過剰体積 V^{*x} の濃度微分の希薄極限 $-(\partial V^{*x}/\partial c)_{c=0}$ を求め、密度の関数として図示したものが第10図である¹⁾。ここで過剰体積 V^{*x} は次のように定義される。

$$V^{*x} = V(P, T) - \{(1-c)V_0(P, T) + cV_1(P, T)\} \quad (3)$$

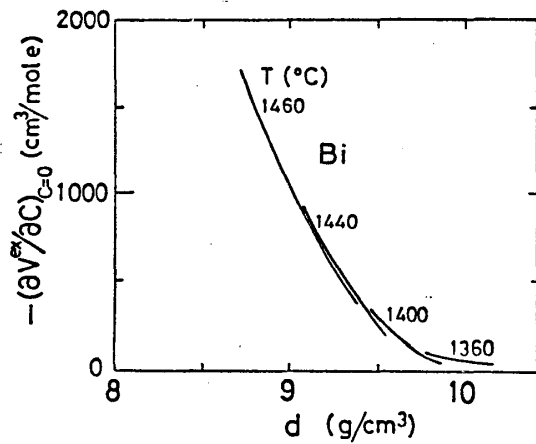
V , V_0 , V_1 は各々、混合溶液、母体 Hg、添加元素のモル体積である。 $-(\partial V^{*x}/\partial c)_{c=0}$ の値は、 9.6 g/cm^3 以下の密度で急激に増加する。これは、純粋 Hg の M-NM 転移の起こる密度領域で Bi を添加すると著しい体積収縮が起こることを意味する。すなわち、過剰電子の注入により、低密度 Hg の金属的凝集力が強められ、電気伝導度が著しく大きくなる。



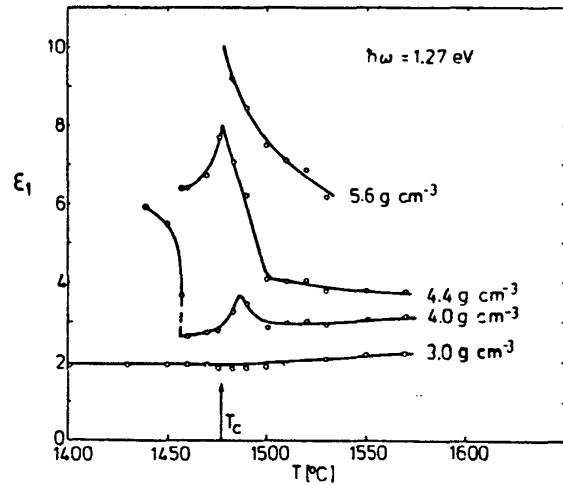
【第8図】 1600 bar において、Bi を液体 Hg に添加するときの電気伝導度の濃度依存性¹⁾。



【第9図】 Hg-0.2 at.% Bi アマルガム(実線)と純粋 Hg(破線)の P-T 平面上における等密度線¹⁾。斜線の領域はアマルガムの気液共存領域を表す。



【第10図】 液体 Hg に Bi を添加したときの過剰体積 V^{ex} の濃度微分の希薄極限 $-(\partial V^{ex}/\partial c)_{c=0}$ を密度の関数として示す¹⁾。



【第11図】 流体 Hg の 1.27 eV における誘電定数 $\epsilon_1(\omega)$ の温度依存性¹⁾。黒丸は気液共存線上の値を表す。Tc を矢印で示す。

§ 5. 超臨界領域における流体水銀

超臨界領域での、臨界密度 d_c より低密度の流体 Hg の原子分布や電子的性質が新しい研究課題として注目されている。密度がゼロに近い希薄気体では、各 Hg 原子は孤立原子として振舞うが、圧縮されて密度が増加するとき、原子間の相関が無視できなくなり、それが原子分布や電子的性質に影響を及ぼすことが予想される。特に、臨界点近傍の密度ゆらぎの大きな領域では、Hg 原子がクラスターを形成する可能性もあり、極めて興味深い。

最近の実験技術の進歩により、臨界点に非常に近い領域で気体 Hg の光学定数を密度や温度の関数として高精度で得られるようになった⁹⁾。第11図に、 $\hbar\omega = 1.27 \text{ eV}$ における誘電定数 $\epsilon_1(\omega)$ の等密度での温度依存性を示す。密度 3 g/cm^3 では、 ϵ_1 の温度依存性は非常に小さい。このように低密度気体 Hg では、Ar など通常の気体と同じく原子間の相関が小さいため、 ϵ_1 が Clausius-Mossotti (CM) 則を満たしている。ところが、高密度領域では ϵ_1 の温度・密度依存性が CM 則から大きくずれる。 4 g/cm^3 での ϵ_1 -T 曲線に着目すると、 1550°C 付近の高温領域では、低密度での場合と同様、殆ど温度依存性を示さないが、臨界温度 T_c (矢印で示す) 付近では小さな極大が出現する。更に低温の蒸気圧曲線のわずかに高温側の領域で、 ϵ_1 は温度の下降と共に急激に増加する。図中の黒丸は気液共存線上の値を意味する。また T_c 近傍における ϵ_1 の極大は、密度が増大し d_c に接近するとき、より顕著になる。このように流体 Hg は、 T_c 近傍と蒸気圧曲線のすぐ高温側の温度領域で ϵ_1 の異常な振舞いが見られる。Hensel¹⁰⁾らは、この異常が現れる領域で、荷電を帯びたクラスターの存在を提唱している。また、最近 turkevich と Cohen¹¹⁾ は密度の大きなゆらぎに伴って、6P 励起子準位 ($1P_1$) に由来する "excitonic clusters" が生成される可能性を指摘している。

文献

- 1) H. Endo, N. Kitano and M. Yao : Solid State Physics under Pressure, ed. S. Minomura (Terra Scientific Publishing, 1985) P. 311.
- 2) C. J. Pings : Physics in Simple Liquids (North-Holland, 1968)
- 3) G. Franz, W. Freyland, W. Gläser and F. Hensel : J. Phys (France) 41 (1980) c8-194.
- 4) F. Hensel : Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter, eds. J. V. Acrivos, N. F. Mott, A. D. Yoffe (D. Reidel Publishing 1984)
- 5) W. W. Warren, Jr. and F. Hensel : Phys. Rev. B26 (1982) 5980.
- 6) F. E. Neale, N. E. Cusack and R. D. Johnson : J. Phys. F9 (1979) 113.
- 7) D. R. Postill, R. G. Ross and N. E. Cusack : Philos. Mag. 18 (1968) 519.
- 8) M. Yao and H. Endo : J. Phys. Soc. Jpn 51 (1982) 966.
- 9) F. Hensel, M. Yao and H. Uchtmann : Philos. Mag. B52 (1985) 499.