

Phase Transition in Fluid Mercury

(京大・理) 北村 光

液体金属を膨張させると、電子状態が金属的なものから半導体的なものへと変化し（金属-非金属転移）、さらに液体から気体への相転移が起こることが知られている [1]。中でも水銀について興味深い実験データがあり、気-液臨界点（温度 $T_c = 1750$ K, 質量密度 $\rho_c = 5.8$ g/cm³）付近における熱起電力の異常な振舞い [2] や、金属-非金属転移近傍における音波吸収の異常やナノ秒緩和現象 [3] などが報告されている。これら諸現象の解明にあたっては、電子状態の本質的特徴をうまく捉え、それを原子のダイナミクスと結び付けた理論モデルを考案する必要がある。本講演では、低密度化液体水銀について、電離過程を含んだ熱力学モデルを構築して相図を導出し、さらにそれを基調にして原子のダイナミクスを記述するシミュレーション手法を提案する。

気-液臨界点付近の液体水銀を、中性原子 (Hg) と電離したイオン (Hg⁺) および伝導電子 (e⁻) からなる一様な混合液体とみなし、それらの間に電離平衡 $\text{Hg} \leftrightarrow \text{Hg}^+ + e^-$ が成立していると考え。与えられた温度 $T (= 1/\beta)$ における系のヘルムホルツ自由エネルギー $F(\phi, c_1)$ は、2つのオーダーパラメータ $\phi \equiv n\sigma^3$ (n は全原子数密度、 $\sigma = 2.9$ Å は原子コア直径) と c_1 (電離度) で特徴づけられる。 $F(\phi, c_1)$ にはさまざまな寄与があるが、中性原子間にはたらく van der Waals 引力の大きさ ($\epsilon_{\text{vdw}} = 850$ K) は、臨界温度値よりも有意に小さいため、気-液転移の主要な役割を担っているとはいえない。本質的に重要なのは、電離した伝導電子がまわりの中性原子を分極させて引き起こす引力相互作用である。その $F(\phi, c_1)$ への寄与は、原子一個あたり

$$\frac{F_{\text{pol}}(\phi, c_1)}{N} = -\epsilon_{\text{pol}}[1 - A(\phi c_1)^{1/3}]\phi c_1(1 - c_1)$$

と書ける (A は 1 のオーダーの定数)。この分極相互作用の強度 ϵ_{pol} は原子の分極率に比例し、今の場合、 $\epsilon_{\text{pol}} \approx 10^5$ K となる。これは問題とされている系の温度を 100 倍近く上回るため、わずかな電離 ($c_1 \approx 10^{-3} - 10^{-2}$) が臨界温度を大きく引き上げる結果となる。 c_1 自身は、与えられた ϕ に対応して $F(\phi, c_1)$ の極小条件から決まる。本講演では $F(\phi, c_1)$ の具体的表式を提示した上で、電離度が密度の増加とともに急激に増大する様子を示し、気-液共存曲線を求めて実験と比較する。

一般に、超臨界流体ではゆらぎに伴う原子密度の空間的不均一性やその動的な振舞が重要である。液体金属では、原子のゆらぎが局所的な電子状態の変化あるいは不均一なイオン化をもたらす可能性がある。このような状況を記述するため、上述の静的モデルをさらに拡張して、オーダーパラメータ $\phi(\mathbf{r}, t)$ および $c_1(\mathbf{r}, t)$ に空間・時間依存性をもたせ、そのダイナミクスを記述するモデルとして以下のようなものを考える [4]。

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla \cdot \left[\phi(\mathbf{r}, t) \nabla \frac{\beta \sigma^3 \delta F[\phi, c_1]}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} \right] - \nabla \cdot \mathbf{j}_R(\mathbf{r}, t).$$

ここで D は原子の拡散係数に対応するパラメータ、 $\mathbf{j}_R(\mathbf{r}, t)$ は熱ゆらぎを与えるガウシアンノイズであり、自由エネルギー汎関数 $F[\phi, c_1]$ の形としては上で得られたものを援用する。電離度 $c_1(\mathbf{r}, t)$ は局所的電離平衡条件 $(\delta F / \delta c_1(\mathbf{r}, t))_{\phi, T} = 0$ から求める。本講演では

このモデルの予備的な解析結果や、不均一な電離過程が気-液共存線に与える影響などを議論したい。

参考文献

- [1] F. Hensel and W. W. Warren, Jr., *Fluid Metals* (Princeton Univ. Press, Princeton, 1999).
- [2] M. Yao, *Z. Phys. Chem.* **184**, 73 (1994).
- [3] H. Kohno and M. Yao, *J. Phys. Cond. Mat.* **13**, 10293 (2001).
- [4] T. Munakata, *Aust. J. Phys.* **49**, 25 (1996).