

液体における金属－非金属転移の非平衡特性

Non-equilibrium nature of the metal-nonmetal transitions in liquids

京都大学大学院理学研究科 八尾 誠

It is well known that the liquid dynamics slows down on approaching the liquid-gas critical point or the liquid-glass transition. Recently we have found by the sound attenuation measurements that the metal-nonmetal (M-NM) transitions also induce slow-dynamics. Expanded liquid Hg, which undergoes M-NM transition near 9g/cm^3 , exhibits Debye-type relaxation with a time scale of 2.2nsec. For liquid Te-Se mixtures, which are composed of short chain molecules, not only the relaxation but also resonance absorption takes place in the M-NM transition range. The non-equilibrium nature of the M-NM transitions is discussed.

単純液体中の原子は、ピコ秒またはサブピコ秒の時間スケールで、離合集散を繰り返している。ところが液体－気体臨界点に近づくと、密度ゆらぎの相関長が増大し、ダイナミクスも次第にslowing-downを起こすことが知られている。また、液体が急冷凍結してガラス状態へ転移する際にも、粘性が発散的に増大するなど動的異常が生じる。空間的には、協同運動領域が重要な概念である。最近我々は、超音波吸収の実験を通して、液体が金属から非金属に転移する領域においても、ナノ秒の時間スケールの遅い構造緩和が起こることを見出した。本講演では、水銀[1-3]とカルコゲン液体[4]に関する超音波実験データを紹介し、遅い構造緩和のメカニズムについて簡単な議論を行う。

水銀は金属元素の中で最も低い臨界点（温度 1478°C 、圧力 167MPa ）をもつため、1960年代後半から、超臨界領域を含む広い温度・圧力領域で種々の物性測定が為されている[5]。電気伝導度、ホール係数、ナイトシフト、光吸収・反射率スペクトル測定等より、臨界密度（ 5.8g/cm^3 ）より高い $8\sim 9\text{g/cm}^3$ 近傍の密度で金属から非金属へ転移することが知られている。第一原理計算機シミュレーションの結果なども合わせて、最外殻の6sバンドと6pバンドの重なりの有無が金属－非金属転移の主たる原因であると考えられている。

我々は、高温高圧の極端条件下でも超音波吸収を精度良く測定する方法を確立して、全流体相における水銀の超音波吸収測定を行った結果、液体－気体臨界点近傍の他に、金属－非金属転移領域でも超音波吸収係数 α が増大することを初めて見出した[1]。金属－非金属転移領域では、ずり粘性や熱伝導度が小さいことから、この異常吸収は体積粘性に起因すると考えられる。通常の超音波減衰は周波数 f の二乗に比例して増大するが、実験から得られる α/f は f の増加と共に減少し、緩和現象が起こることを示唆している。デバイ緩和を仮定して緩和時間を求めると、ほぼ2ナノ秒であり、液体における原子の個別運動の特徴的な時間（ピコ秒程度）に比べて著しく長い時間である。静的な密度ゆらぎには異常な振る舞いが観測されないことから、この超音波吸収異常は、本質的に非平衡現象であると考えられる。また、微視的機構については、単原子液体である水銀は、原子レベルでは吸収の原因となる内部構造を持たないことから、イオン化プロセス（6s

バンドから6pバンドへの電子遷移)が重要であると考えられる。

このような現象が、どの程度の空間尺度で起きるのか、興味深い問題である。ずり粘性の実験値等より原子の拡散係数を見積り、それを用いて緩和時間内での原子の平均変位を算出すると約10nmである。このことより、金属-非金属転移領域における遅い構造緩和が、ナノスケールの現象であると推測される。最近、第一原理計算機シミュレーション法の発展により、液体の電子状態とそれを反映した静的・動的構造が理論の俎上にのせられるようになってきているが、我々が見出したメゾスコピックな長時間現象は、既存の方法では取り扱えない新しい問題である。

次に我々は、液相中で金属-非金属転移を起こす別の系でも同様の遅い緩和現象が現れるのではないかと考え、テルル-セレン混合系についても同様の超音波測定を行った[4]。カルコゲン族に属するテルルとセレンは、固相では、2配位共有結合で結ばれた3回螺旋鎖で構成される結晶構造を有し、共に典型的な半導体である。ところが、セレンが融解後も半導体的性質を保持するのに対し、テルルは液体状態で金属的性質を示すことが知られている。この両者の混合液体は、温度の上昇に伴い半導体から金属へ転移し、その転移温度はテルル組成が増加するに連れて低温側へシフトすることが知られている[6]。

超音波測定より、この系の吸収係数 α が非常に複雑な温度変化を示すことが明らかになった[4]。液体 $\text{Te}_{50}\text{Se}_{50}$ を例にとると、融点(約400°C)近傍では温度上昇に伴い α は急速に減少するが、500°C付近から急激な増加に転じ、650°Cでは鋭いピークを示している。更に高温領域では850°C付近で幅の広いピークが観測された。我々は、3種類の超音波吸収機構を想定することにより、この複雑な振る舞いを説明している。すなわち、融点近では鎖状高分子構造を有するため、鎖内のコンフォーメーションの変化が音波吸収の原因である。温度上昇に伴って共有結合は切断され、鎖長が短くなるため、粘性が指数関数的に減少し、これに伴って α も急速に減少する。中間温度領域では、吸収の周波数依存性に極大が現れることから、共鳴型の吸収ではないかと考えている。さらに高温での吸収は緩和型であり、電気伝導度などの結果も合わせて、金属-非金属転移に起因するものと考えている。

参考文献

- [1] H. Kohno and M. Yao, J. Phys. :Condensed Matter 11 (1999) 5257.
- [2] H. Kohno and M. Yao, J. Phys. :Condensed Matter 13 (2001) 10293.
- [3] H. Kohno and M. Yao, J. Phys. :Condensed Matter 14 (2002) L171.
- [4] M. Yao, N. Itokawa, H. Kohno, Y. Kajihara and Y. Hiejima, J. Phys. : Condensed Matter 12 (2000) 7323.
- [5] F. Hensel and W. W. Warren, Jr., *Fluid Metals* (Princeton University Press, 1999).
- [6] M. Yao, M. Mosonou, K. Tamura, K. Ishida, K. Tsuji and H. Endo, J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 109.