

流体水銀の臨界点近傍におけるクラスター形成

京都大学理学部 八尾 誠

§ 1. はじめに

Expanded Liquid Metals (低密度化液体金属) の研究は、1960年代後半にドイツの H e n s e l ら¹⁾により開始され、四半世紀の間に高温・高圧下での測定技術の進歩に伴い、興味ある実験結果が次々と見出されている²⁾。これまでの研究にはいくつかのファセットがある。まず、その名の通り、液体金属の密度を低下させて、電子相関の強い金属を実現させる、あるいは更に非金属へと転移させる過程における多くの研究が為されている。流体水銀では、臨界密度 ($d_c = 5.8 \text{ g/cm}^3$) より高密度の 9 g/cm^3 近傍で、金属-非金属 (M-NM) 転移が起こることが知られている。また、逆の極限である希薄気体を圧縮して、凝縮系へと移行させる過程での物性研究や、液体-気体臨界点近傍の特異な振舞いに注目する研究もある。

本稿では、流体 H g の臨界点近傍における熱電能異常および不純物添加効果についての実験結果を報告し、クラスター形成の可能性について議論する。

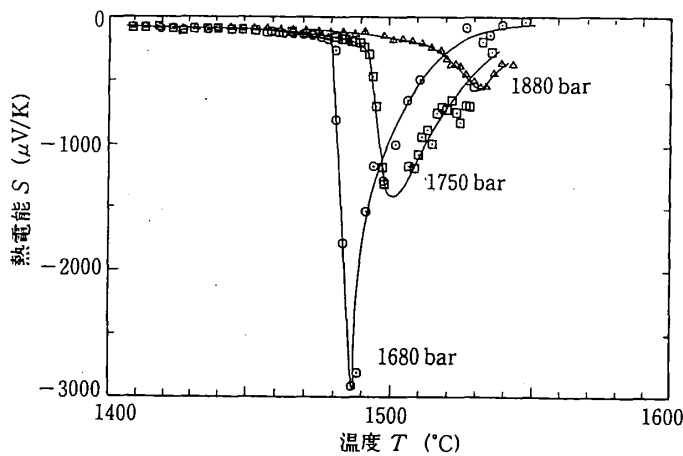
§ 2. 流体 H g における熱電能異常

一定圧力下での熱電能 S の温度変化を第 1 図に示す³⁾。臨界圧力に近い 1680 bar で S は、臨界温度よりわずかに高い 1480°C で、約 $-200 \mu\text{V/K}$ から $-3000 \mu\text{V/K}$ に近い大きな値へと急激な変化を示す。更に温度を上げると、 S の絶対値は急速に小さくなりゼロに近づく。圧力を上げて臨界点から遠ざかると、このような熱電能の振舞は速やかに穏やかなものになる。

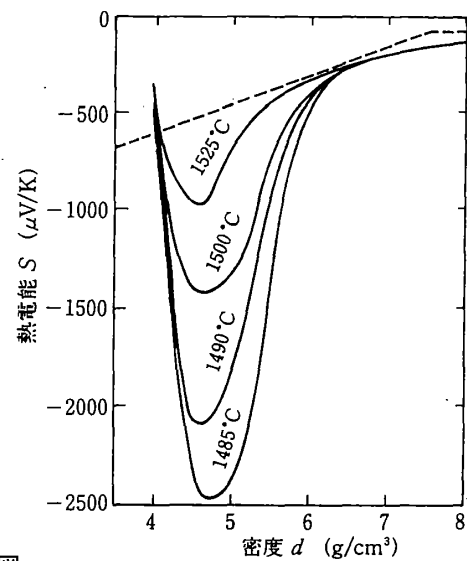
第 2 図は、 S の一定温度での密度依存性を示したものである³⁾。破線は、光学ギャップ E_{op} が伝導帯における易動度端 E_c とフェルミ準位 E_F の差の約 2 倍であると仮定して、半導体の熱電能を表す次式に代入したものである。

$$S = - (k_B / e) \{ (E_c - E_F) / k_B T + 1 \} \quad (1)$$

6 g/cm^3 より高い密度では、実験値と (1) 式から見積られる値とはほぼ等しく、伝導帯に熱的に励起された電子が担体であると考えられる。 6 g/cm^3 以下でも、 S の符号は一貫して負であるが、その値は破線から著しく下方にずれている。即ち、 6 g/cm^3 以下の密度では、流体 H g はもはや単純な半導体として取り扱えないことを示唆している。 4 g/cm^3 近傍で S の実測値は再び、



第1図 流体水銀の熱電能の一定圧力における温度変化⁹⁾.



第2図 流体水銀の熱電能の一定温度における密度依存性^{5,6)}.

破線に近い値に戻る。電気伝導度 σ を S と同時に測定したが、その等温における密度依存性には明かな異常は観測されていない。

Onsager 係数 L_{ij} を用いると、 σ および S は、

$$\sigma = e^2 L_{11} / T \quad (2)$$

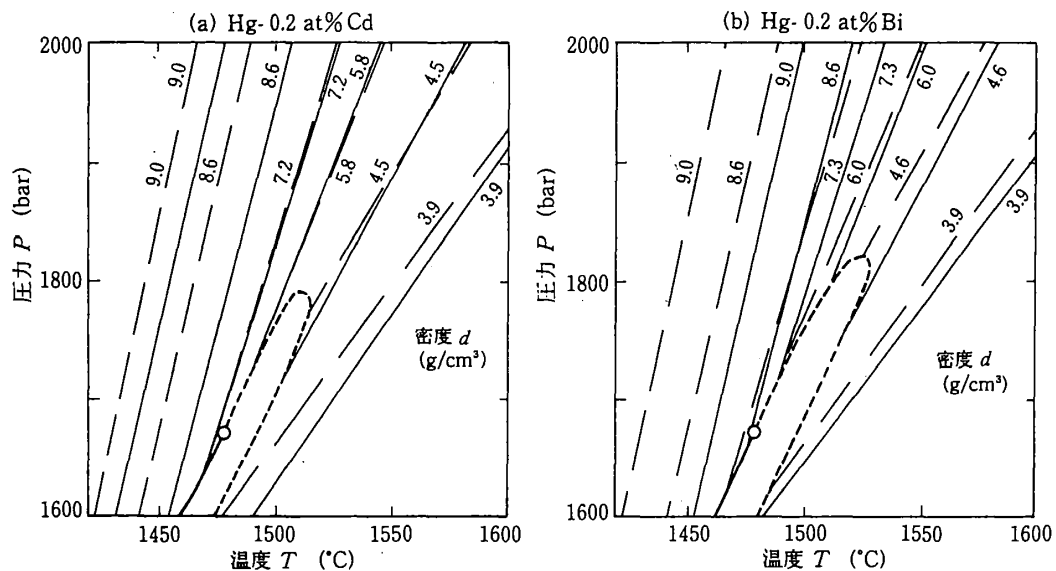
$$S = -L_{12} / e T L_{11} \quad (3)$$

と表わせる。臨界異常は電気伝導度には見られず、熱電能のみに現われることから、形式的には L_{12} ($= L_{21}$) にその原因があることになる。熱電能は単位電荷が運ぶエントロピーであるとも見なせる。熱電能異常が観測される 4 g/cm^3 以上の密度領域で、誘電異常が起こることがこれまでの研究から分かっている⁴⁾。従って、熱的に励起された電子と大きな誘電率をもつ中性クラスターとの相互作用が、熱電能異常のキーポイントではないかと考えている。

§ 3. 不純物添加効果

臨界領域の流体Hgにおける電子の役割について更に検討を加えるため、我々は、Hgに価数の異なる不純物元素を添加した系（アマルガム）についても実験を行っている。

HgにHgと同様2価金属であるCdを0.2%添加したアマルガムのPVTデータを、第3図(a)に示す。実線はアマルガムの等密度線、破線は純粋Hgの等密度線で、図中の数字

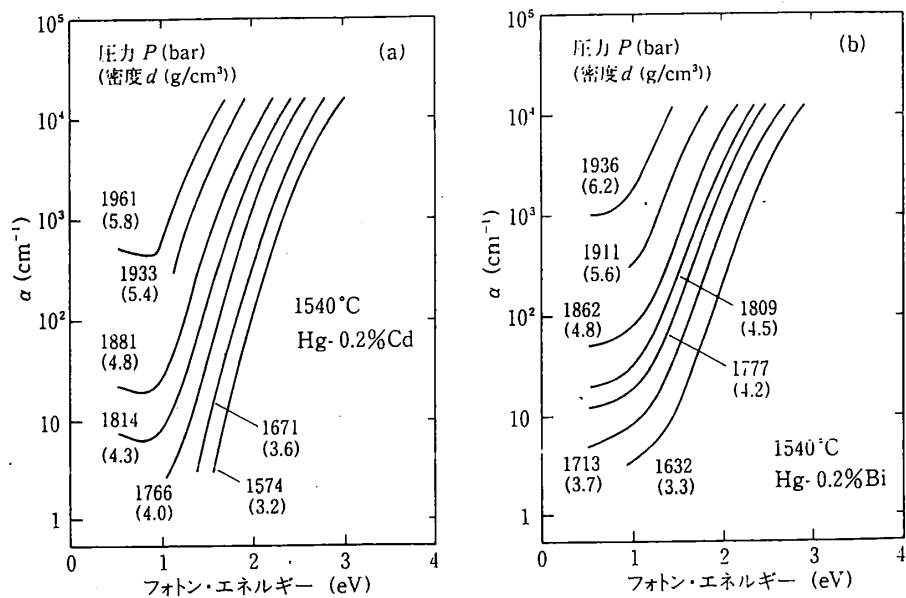


第3図 Hg-0.2% Cd アマルガム(a)と Hg-0.2% Bi アマルガム(b)の P - T 平面上的等密度線(実線). 破線は純粋水銀の等密度線. 太い点線はアマルガムの二相共存領域を示す.

は密度を表わす。また、太い実線は Hg の飽和蒸気圧曲線で、丸印は臨界点である。微量の Cd 添加により、二相共存領域が図中の太い点線で示すように有限の幅をもち、Hg の臨界点より高温・高圧側に広がる。但し、二元系の臨界点は、密度ゆらぎではなく、濃度ゆらぎが発散する温度、圧力、組成の組合わせであるため、図から直ちにアマルガムの臨界点を指定することはできない。等密度線は Cd を添加することにより、高温側あるいは低圧側に移動する。

価数の多い Bi を添加すると、等密度線は大幅に移動し、金属-非金属転移が起こる 9 g/cm^3 近傍では、特に顕著である。等密度線が低圧側に移動することは、大ざっぱには、元の Hg と同じ凝集状態を実現するのに少ない外圧しか必要ではない、ということ意味する。金属-非金属転移領域では、フェルミ準位での電子状態密度は非常に小さいため、Bi からの過剰電子の注入が凝集力の強化に極めて有効に働くと考えられる⁵⁾。

第3図から分かるように、気体側では PVT データに対する不純物添加は小さい。電子の波動関数が局在化するため、過剰電子の効果が系全体に及ばないからであると考えられる。しかし、局所構造には不純物添加による変化が期待される。第4図(a)および(b)に、各々 0.2% Cd、0.2% Bi を含むアマルガムの、 1540°C における光吸収スペクトルを示す³⁾。図中の数字は圧力を、括弧内の数字は密度を表わす。Cd アマルガムの吸収曲線には、価電子帯から伝導帯への遷移に対応する右上がりの吸収端の他に、 1 eV 以下の近赤外領域に左上がりの別の吸収帯が観測される。この吸収曲線の形状は、同一密度をもつ純粋 Hg のスペクトルとよく似ている。ところが Bi を添加すると、近赤外領域の吸収は著しく増加するとともに、左上がりの吸収曲線は観測されなくなる。但し、Bi アマルガムにおいても、 $\alpha > 10^3 \text{ cm}^{-1}$ の



第4図 Hg-0.2%Cd アマルガム(a)と Hg-0.2%Bi アマルガム(b)の 1540°C における光吸収スペクトル. 圧力と密度を図中に示す⁹⁾.

高吸収領域でのスペクトルは、同一密度の Hg と比較して殆ど差がない。一般に、ギャップ内吸収帯にはクラスターリングなど不均一性の効果が現われると考えられている。Cd と Bi の添加効果の差異は、クラスターリングにおいて電子とホールのバランスが重要であることを物語っている。我々は、純粋 Hg および Cd アマルガムでは励起子クラスターが存在すると考えている。また Bi を添加した系においては、Hg 原子が正に帯電した Bi イオンを中心にしてクラスターを形成する可能性も考えられる。

《文献》

- 1) F. Hensel and E.U. Frank: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70** (1966) 1154; Rev. Mod. Phys. **40** (1968) 697.
- 2) [解説として例えば] 八尾 誠、遠藤裕久：固体物理**26** (1991) 541.
遠藤裕久、八尾誠：物理学最前線 3 1「液体の構造と物性」(共立出版、1993)
- 3) M. Yao, K. Takehana, H. Endo: J. Non-cryst. Solids **156-158** (1993) 807.
M. Yao: Z. Phys. Chem. (in press).
- 4) F. Hensel, M. Yao and H. Uchtmann: Philos. Mag. **B52** (1985) 499.
- 5) M. Yao and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 974.