

流体水銀の臨界点近傍における熱電能異常

京大・理 八尾 誠、遠藤裕久

1. 金属-非金属転移

液体水銀は、融点直上の密度 13.6 g/cm^3 で、約 $10^4\text{ ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ の電気伝導度をもち、金属的性質を示すが、温度、圧力を制御して、密度を低下させるとき、金属(M)から非金属(NM)へと転移することが知られている。図1に、光吸収スペクトル測定から得られた光学ギャップの密度依存性と核磁気共鳴測定から得られたナイトシフトの密度依存性を合わせて示す。8~9 g/cm^3 の密度域で、ナイトシフトがゼロになり、光学ギャップが出現する。このような結果から、流体水銀におけるM-NMは、最外殻の6 s バンドと6 p バンドの重なりの有無に起因すると考えられる¹⁾。

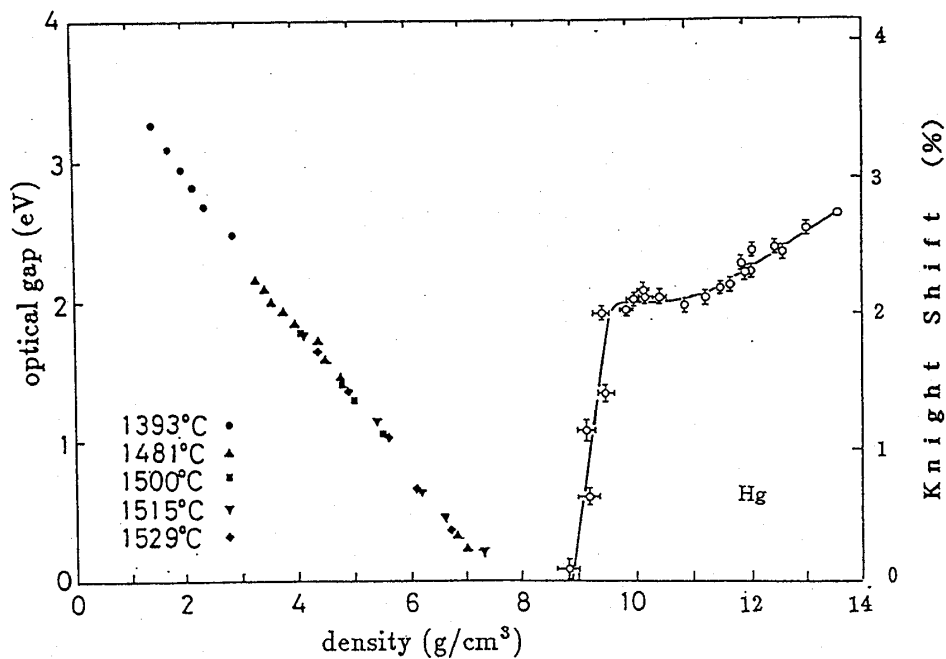


図1

2. 熱電能異常

水銀の液体-気体臨界点は 1478°C 、 1670 bar の高温高圧下にあり、臨界密度(5.8 g/cm^3)では、上述のように非金属である。1972年に英国のDuckersとRoss²⁾が、臨界点近傍で液体水銀の熱電能が大きな負の値からゼロに急に变化することを報告した。その後、いくつかのグループにより熱電能測定が試みられたが、結果は測定ごとに異なっていた。我々は、この原因が測定セルの構造にあると考え、新しいセルを考案して、熱電能の再測定を行った³⁾。図2に、一定圧力で測定された熱電能Sを温度の関数として図示する。臨界圧力に近い 1680 bar でSは、 1480°C 近傍で $-200\text{ }\mu\text{V/K}$ から $-3000\text{ }\mu\text{V/K}$ に近い大きな値へと急激な变化を示す。圧力を上げて臨界点

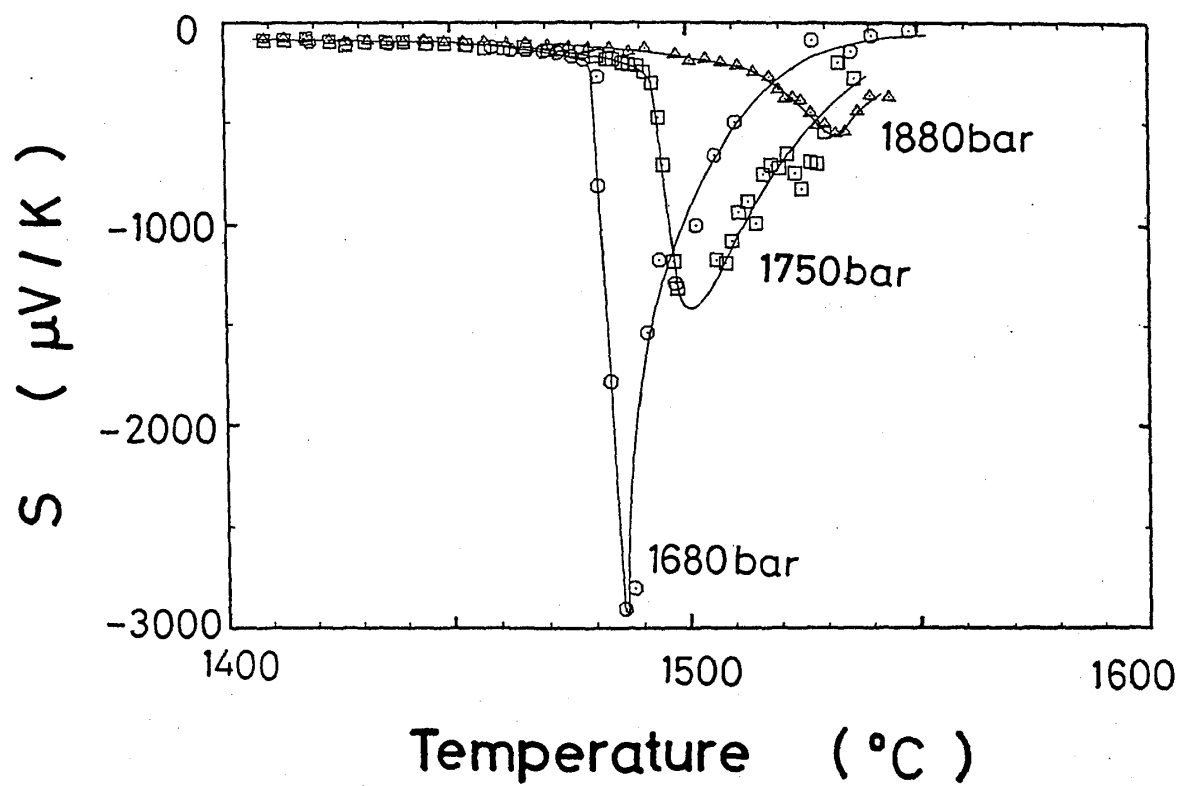


図 2

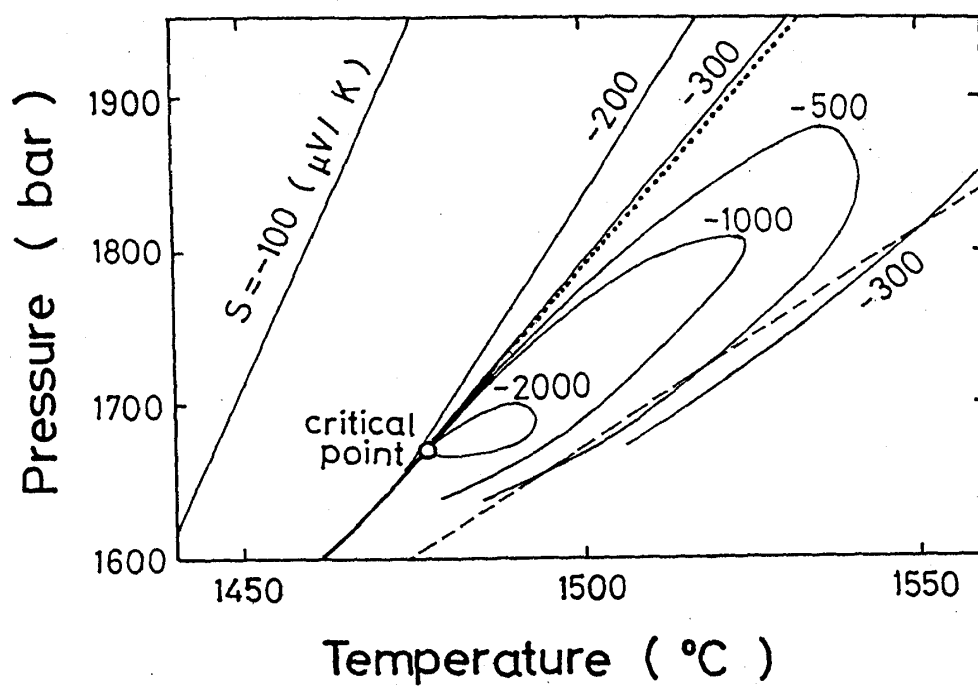


図 3

から遠ざかるとき、このような熱電能の異常な振舞は速やかに緩慢になる。熱電能異常と臨界点の関係を明瞭にするため、温度-圧力平面上に S の等高線を描いて図3に示した。参考のため、 6g/cm^3 および 4g/cm^3 の等密度線も合わせて示す。熱電能異常が臨界点の存在と密接に関わっていることが一目瞭然である。図4は、 S の等温での密度依存性を示したものである。破線は、図1の光学ギャップから易動度端 E_c とフェルミ準位 E_F の差を見積り、半導体での熱電能を表す次式に代入したものである。

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

6g/cm^3 以上の密度域では、実験値と(1)式から見積られる値とはよく合うが、 6g/cm^3 以下で S の実測値は下方に著しくずれている。 S と同時に測定した電気伝導度にはこのような異常は観測されなかった。

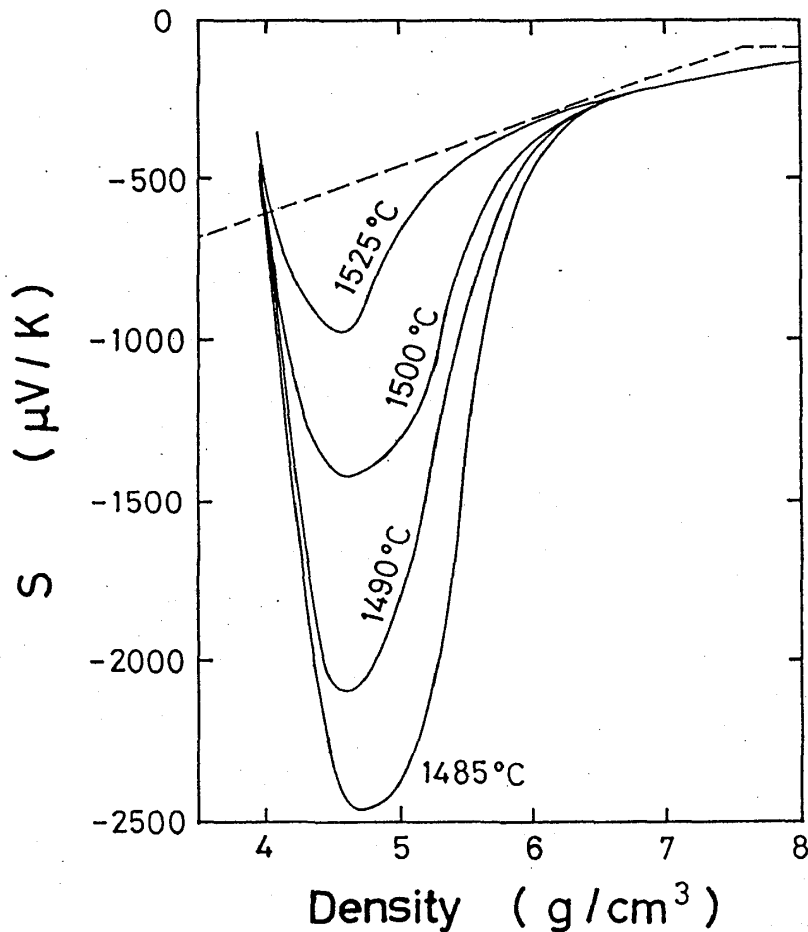


図4

3. 誘電クラスター形成

熱電能異常が見られる密度域で、誘電率が異常に大きくなり、Clausius-Mosotti則から明瞭なずれを示すことが知られている⁴⁾。この結果を踏まえて、理論的には励起子凝縮相の出現が示唆されている⁵⁾。光吸収スペクトルには、図5に示すように、通常の吸収端の他に近赤外領域

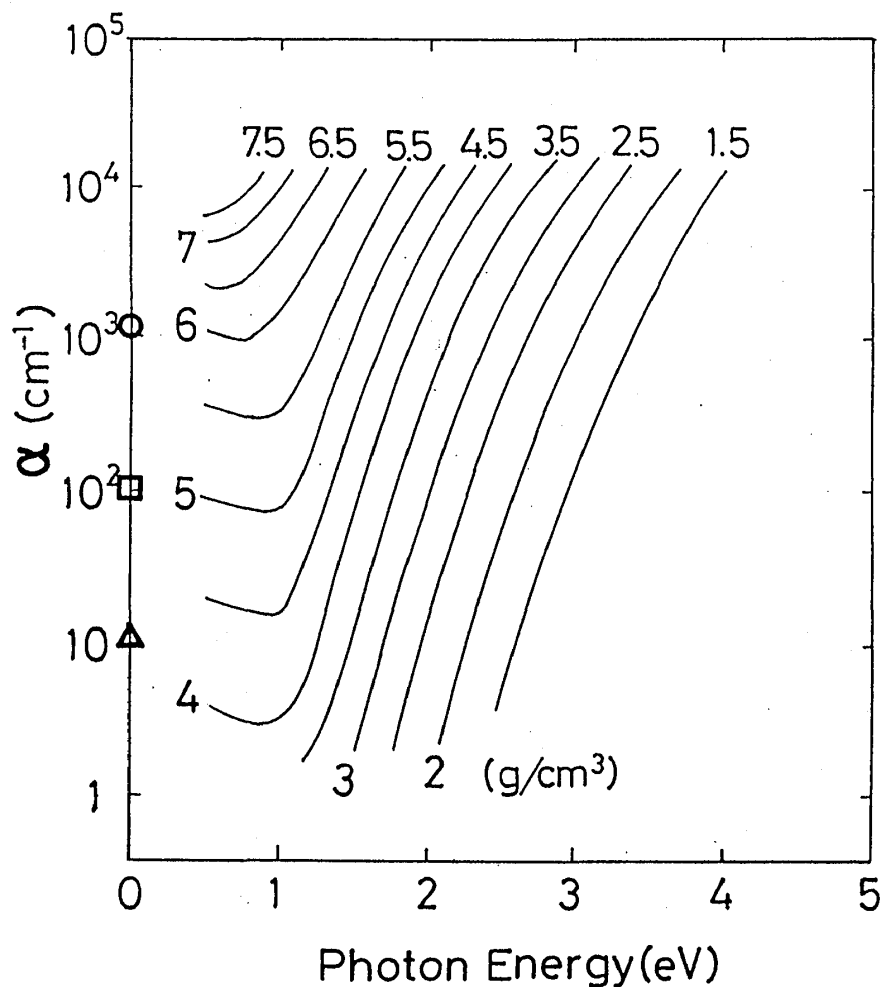


図5

域に吸収帯が観測される³⁾。この新たな吸収帯は、密度のほぼ1.4乗に従って成長する。また、水銀に2価のCdを添加した希薄合金でも類似の吸収帯が観測されるが、多価のBi等を添加すると近赤外の立ち上がりは見られなくなる³⁾。即ち、この吸収帯は電子数とホール数のバランスを鋭敏に反映していると思われる。このような結果に基づいて、我々は、臨界点近傍の流体水銀には、平均十数個の原子からなる誘電クラスターが存在する可能性を提唱している。熱電能の異常は、熱的に励起された電子が、この誘電クラスターと相互作用して、異常な熱を運ぶことに起因するのではないかと考えている。

《文献》

- 1) 遠藤裕久、八尾誠：物理学最前線 31 「液体の構造と物性」 (共立出版、1993)
- 2) L. J. Duckers, R. G. Ross: Phys. Letters 38A (1972) 291.
- 3) M. Yao, K. Takehana, H. Endo: J. Non-cryst. Solids (in press).
- 4) W. Hefner, R. W. Schmutzler, F. Hensel: Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 1026.
F. Hensel, M. Yao, H. Uchtmann: Philos. Mag. B52 (1985) 499.
- 5) L. A. Turkevich, M. H. Cohen: Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 2323.