

---

放射光を利用した超臨界金属流体の結合性、  
ゆらぎとダイナミクス研究

---

(課題番号16340114)

平成16年度～平成18年度科学研究費補助金  
(基盤研究(B)) 研究成果報告書

平成19年5月

研究代表者 乾 雅 祝

広島大学 大学院総合科学研究科 准教授

## はしがき

本報告書は、日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(B)）により、平成16年度から平成18年度の3年間にわたって行われた「放射光を利用した超臨界金属流体の結合性、ゆらぎとダイナミクス研究」の研究成果をとりまとめたものである。この研究を行った研究組織、研究経費、研究発表ならびに得られた成果を以下に記す。巻末には、この研究に関連した成果を公表した論文を収録した。孤立した金属原子が凝集して金属になる過程がどのようなものであるかは、現在でも最も理解されていない分野の1つである。これまで気体には理想気体、固体には完全結晶という、理想化された状態の性質を手がかりに、現実の物質の性質を理解していくことができた。しかし液体を含む高密度の流体にはこのような理想化された状態はまだ見出されていない。このことは液体を物理的に理解することに対して大きなハンデキャップであり、液体の研究は、ともしれば労多くして得るもの少なしに陥りがちである。しかしながら本研究では、幸運なことに以下に示すような多くの実りある成果を得ることができた。本研究に助成金を交付し、このような成果を上げる機会を提供して下さった日本学術振興会に感謝する。また本研究遂行のために利用した大型放射光施設・財団法人高輝度光科学研究センター（SPring-8）に感謝する。特に、関連するビームライン担当者の方々には非常にお世話になったので、重ねてお礼を申し上げる。

## 研究組織

研究代表者： 乾 雅祝 （広島大学大学院総合科学研究科 准教授）  
研究分担者： 星野 公三 （広島大学大学院総合科学研究科 教授）  
梶原 行夫 （広島大学大学院総合科学研究科 助教）

研究協力者： 田村 剛三郎 （京都大学大学院工学研究科 教授）  
松田 和博 （京都大学大学院工学研究科 助教）  
石川 大介 （独立行政法人理化学研究所 非常勤研究員）  
下條 冬樹 （熊本大学大学院自然科学研究科 准教授）  
細川 伸也 （広島工業大学工学部 准教授）

## 交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成16年度	8,500,000	0	8,500,000
平成17年度	3,900,000	0	3,900,000
平成18年度	4,000,000	0	4,000,000
総計	16,400,000	0	16,400,000

# 研究発表

## 1 . 会誌等

### 平成 16 年 (2004 年)

- (1) D. Ishikawa, M. Inui, K. Matsuda, K. Tamura, S. Tsutsui, A.Q.R. Baron,  
Fast sound in expanded fluid Hg accompanying the metal-nonmetal transition,  
Phys. Rev. Lett., **93** (2004) 097801. (2004 年 8 月 27 日)
- (2) Harada A., Shimojo F. and Hoshino K.  
Molecular-dynamics Studies on Hydrogen Atoms in Nanostructured Graphite  
Molecular Simulation, **30**, (2004) 947. (2004 年 12 月)
- (3) Harada A., Shimojo F., Ogata S. and Hoshino K.  
Dynamic Properties of Disordered Phases of Carbon  
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **29**, No.8, (2004) 3673-3676. (2004 年 12 月)
- (4) Goto R., Shimojo F., Munejiri S. and Hoshino K.  
Structural and Electronic Properties of Liquid Ge-Sn Alloy: *ab initio* Molecular-Dynamics  
Simulations  
J.Phys.Soc.Jpn. **73**, No.10, (2004) 2746-2752. (2004 年 10 月)
- (5) Shimojo F., Aniya M. and Hoshino K.  
Anomalous Cation-Cation Interactions in Molten CuI: *ab initio* Molecular-Dynamics Simu-  
lations  
J.Phys.Soc.Jpn. **73**, No.8, (2004) 2148-2153. (2004 年 8 月)
- (6) Goto R., Shimojo F. and Hoshino K.  
The Semiconductor-Metal Transition in the Liquid In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Studied by *ab initio* Molecular-  
Dynamics Simulations  
J.Phys.Soc.Jpn. **73**, No.4, (2004) 956-963. (2004 年 4 月)

### 平成 17 年 (2005 年)

- (1) M. Inui, D. Ishikawa, K. Matsuda, K. Tamura, S. Tsutsui, A.Q.R. Baron,  
Observation of fast sound in metal-nonmetal transition in liquid Hg,  
J. Phys. Chem. Solids, **66** (2005) 2223-2229. (2005 年 12 月)
- (2) T. Yamaguchi, K. Yoshida, N. Yamamoto, S. Hosokawa, M. Inui, A.Q.R. Baron, S. Tsutsui,  
Collective dynamics of supercritical water,  
J. Phys. Chem. Solids, **66** (2005) 2246-2249. (2005 年 12 月)
- (3) T. Yamaguchi, K. Yoshida, N. Yamamoto, S. Hosokawa, M. Inui, A.Q.R. Baron, S. Tsutsui,  
Collective dynamics of supercritical water probed by inelastic X-ray scattering,  
Nucl. Instrum. & Meth. in Phys. Res. B, **238** (2005) 146-149. (2005 年 8 月)
- (4) Shimojo F., Hoshino K. and Zempo Y.  
Structural and electronic properties of liquid arsenic sulfide at high temperatures: *ab initio*  
molecular-dynamics simulations  
J.Phys.Soc.Jpn. **74**, No.2, (2005) 621-625. (2005 年 2 月)
- (5) Akiko Harada, Fuyuki Shimojo and Kozo Hoshino  
Pressure-Induced Structural Change of Liquid Carbon Studied by *Ab Initio* Molecular-  
Dynamics Simulations

J.Phys.Soc.Jpn. **74**, No.7, (2005) 2017-2024. (2005年7月)

- (6) Akiko HARADA, Fuyuki SHIMOJO and Kozo HOSHINO

A Desorption Mechanism of Hydrogen Atoms Adsorbed on A Graphite Layer : *Ab Initio* Molecular-Dynamics Simulations

J.Phys.Soc.Jpn. **74**, No.8, (2005) 2270-2276. **Papers of Editors' Choice** (2005年8月)

平成 18 年 (2006 年)

- (1) 乾雅祝、松田和博、田村剛三郎、石川大介

高エネルギー X 線による超臨界金属流体の小角散乱

日本結晶学会誌 **48** (2006) 76-80. (2006年2月)

- (2) Kazuhiro Matsuda, Masanori Inui and Kozaburo Tamura,

Structural studies of expanded fluid rubidium up to the supercritical regions,

Sci. and Tech. of Advanced Materials, **7** (2006) 483-89. (2006年9月)

- (3) J. T. Okada, M. Inui, D. Ishikawa, A. Q. R. Baron, K. Matsuda, S. Tsutsui, Y. Watanabe, S. Nanao and T. Ishikawa,

Dynamics in the melt of an icosahedral  $Al_{72}Pd_{20}Mn_8$  quasicrystal,

J. Phys.: Condens. Matter, **18** (2006) L613-618. (2006年12月13日)

- (4) Fuyuki Shimojo and Kozo Hoshino

Chain structure and electronic states of liquid Rb-Se mixtures by *ab initio* molecular-dynamics simulations

Physical Review B **74**, No.10, (2006) 104202. (2006年9月1日)

- (5) Aki Yamane, Fuyuki Shimojo, Kozo Hoshino

Effects of Long-Range Interactions on the Structure of Supercritical Fluid Mercury: Large-Scale Molecular-Dynamics Simulations

J.Phys.Soc.Jpn. **75**, No.12 (2006) 124602. (2006年12月)

- (6) 乾雅祝、小原真司

不規則系物質先端科学研究会の現状報告

SPring-8 利用者情報 **11**, 6 (2006) 384. (2006年11月)

平成 19 年 (2007 年)

- (1) M. Inui, K. Matsuda, D.Ishikawa, K. Tamura and Y. Ohishi,

Medium-range fluctuations accompanying the metal-nonmetal transition in expanded fluid Hg

Phys. Rev. Lett. (2007) 印刷中. (2007年5月)

- (2) M. Inui, S. Hosokawa, K. Matsuda, S. Tsutsui and A.Q.R. Baron,

Heavy particle dynamics in liquid Se: Inelastic X-ray scattering

J. Phys. Soc. Jpn. **76**, no.5 (2007) 053601. (2007年5月)

- (3) K. Matsuda, K. Tamura and M. Inui

Instability of the Electron Gas in an Expanding Metal

Physical Review Letters, **98** (2007) 096401. (2007年3月2日)

- (4) M. Inui, K.Matsuda, K. Tamura, K. Satoh, A.Sobajima and H. Tada

Small-angle X-ray scattering measurements of expanded fluid Se in the semiconductor metal transition region using synchrotron radiation

Journal of Applied Crystallography **40** (2007) s537-s539. (2007年4月)

- (5) Y. Kajihara, M. Inui, K. Matsuda, K. Tamura, S. Hosokawa  
X-ray diffraction measurement of liquid  $\text{As}_2\text{Se}_3$  by using third-generation synchrotron radiation  
Journal of Non-Crystalline Solids, (2007) 印刷中.
- (6) K. Hagita, T. Arai, M. Inui, K. Matsuda and K. Tamura  
Reverse Monte Carlo analysis for small-angle scattering of expanded fluid Hg: connection to the wide-angle structure factor  
Journal of Applied Crystallography, **40** (2007) s544-s548. (2007年4月)
- (7) Y. Kajihara, Y. Ohmasa and M. Yao  
Thermal radiation method: proposal of a new technique for measuring interfacial or surface fluctuations  
Journal of Applied Crystallography, **40** (2007) s687-s690. (2007年4月)
- (8) A. Harada, F. Shimojo and K. Hoshino  
Hydrogen Desorption from Nanostructured Graphite: *ab initio* Molecular Dynamics Studies  
J.Phys.:Condens.Matter 19 (2007) 印刷中.

## 2 . 口頭発表等

### 国際学会

平成16年(2004年)

#### 【口頭発表】

- (1) K. Tamura, M. Inui, K. Matsuda and D. Ishikawa、招待講演  
Structural instability and the metal-non-metal transition in expanded fluid metals  
第12回液体およびアモルファス金属国際学会(LAM12) 2004年7月13日
- (2) K. Matsuda, M. Inui, M. Kusakari, Y. Sakaguchi, K. Tamura  
X-ray diffraction studies of fluid rubidium: From liquid to dense vapor  
第12回液体およびアモルファス金属国際学会(LAM12) 2004年7月12日
- (3) M. Inui, K. Sato, K. Mifune, K. Matsuda, D. Ishikawa, K. Tamura  
Wide and small angle x-ray scattering measurements for expanded fluid Se accompanying the semiconductor-metal and metal-non-metal transition  
第12回液体およびアモルファス金属国際学会(LAM12) 2004年7月13日
- (4) Y. Senda, F. Shimojo, K. Hoshino  
Dynamic properties of the liquid phosphorus studied by *ab initio* molecular-dynamics simulations  
第12回液体およびアモルファス金属国際学会(LAM12) 2004年7月14日
- (5) M. Inui, D. Ishikawa, K. Matsuda, K. Tamura, S. Tsutsui, A.Q.R. Baron,  
Observation of fast sound in metal-nonmetal transition in liquid Hg,  
第5回非弾性X線散乱国際学会(IXS2004) 2004年9月21日

#### 【ポスター発表】

- (1) A. Harada, F. Shimojo, K. Hoshino  
Pressure-induced structural change of liquid carbon: *ab initio* molecular-dynamics simulations

- 第 12 回液体およびアモルファス金属国際学会 (LAM12) 2004 年 7 月 12 日 - 16 日
- (2) K. Hoshino, S. Tanaka, F. Shimojo  
Dynamical structure of fluid mercury: molecular-dynamics simulations  
第 12 回液体およびアモルファス金属国際学会 (LAM12) 2004 年 7 月 12 日 - 16 日
- (3) M. Inui, K. Matsuda, D. Ishikawa, Y. Itoh, H. Itoh, K. Tamura, Y. Ohishi  
Small angle X-ray scattering measurements for expanded fluid Hg up to the supercritical region  
第 12 回液体およびアモルファス金属国際学会 (LAM12) 2004 年 7 月 12 日 - 16 日
- (4) D. Ishikawa, M. Inui, K. Matsuda, K. Tamura, S. Tsutsui, A.Q.R. Baron  
Sound wave anomaly in expanded fluid Hg near the metal-non-metal transition measured by high-resolution inelastic X-ray scattering  
第 12 回液体およびアモルファス金属国際学会 (LAM12) 2004 年 7 月 12 日 - 16 日
- (5) J. T. Okada, M. Inui, D. Ishikawa, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, K. Matsuda, Y. Yokoyama, Y. Watanabe, T. Ishikawa, S. Nanao  
High-resolution inelastic x-ray scattering measurements on  $Al_{72}Pd_{20}Mn_8$  alloy above the melting point  
第 12 回液体およびアモルファス金属国際学会 (LAM12) 2004 年 7 月 12 日 - 16 日
- (6) F. Shimojo, M. Aniya, K. Hoshino, Y. Zempo  
Structure of fluid Rb near the critical point: *ab initio* molecular-dynamics simulations  
第 12 回液体およびアモルファス金属国際学会 (LAM12) 2004 年 7 月 12 日 - 16 日
- (7) F. Shimojo, S. Munejiri, M. Aniya, K. Hoshino  
Dynamic structure of molten CuI: *ab initio* molecular-dynamics simulations  
第 12 回液体およびアモルファス金属国際学会 (LAM12) 2004 年 7 月 12 日 - 16 日
- (8) T. Yamaguchi, K. Yoshida, N. Yamamoto, S. Hosokawa, M. Inui, A.Q.R. Baron, S. Tsutsui,  
Collective dynamics of supercritical water,  
第 5 回非弾性 X 線散乱国際学会 (IXS2004) 2004 年 9 月 20 日 - 24 日
- (9) T. Yamaguchi, K. Yoshida, N. Yamamoto, S. Hosokawa, M. Inui, A.Q.R. Baron, S. Tsutsui,  
Collective dynamics of supercritical water probed by inelastic X-ray scattering,  
第 4 回放射光物質科学国際学会 (SRMS2004) 2004 年 8 月 23 日 - 25 日

平成 17 年 (2005 年)

**【ポスター発表】**

- (1) M. Inui, S. Hosokawa, K. Matsuda, S. Tsutsui, A.Q.R. Baron  
High-resolution inelastic x-ray scattering measurements of liquid Se  
第 6 回液体国際学会 (LM6) 2005 年 7 月 2 日 - 3 日
- (2) K. Matsuda, M. Inui, T. Nishii, K. Tamura  
Structural studies of expanded fluid rubidium up to the supercritical region  
第 6 回液体国際学会 (LM6) 2005 年 7 月 2 日 - 3 日
- (3) A. Yamane, F. Shimojo, K. Hoshino  
Structure of supercritical fluid mercury studied by large-scale molecular-dynamics simulations  
第 6 回液体国際学会 (LM6) 2005 年 7 月 2 日 - 3 日
- (4) A. Harada, F. Shimojo, K. Hoshino  
Structure of liquid carbon at high pressures: *ab initio* molecular-dynamics simulation

第 6 回液体国際学会 (LM6) 2005 年 7 月 2 日 - 3 日

(5) F. Shimojo, K. Hoshino, M. Aniya

Chain structure and electronic states of liquid alkali-chalcogen mixtures by *ab initio* molecular-dynamics simulations

第 6 回液体国際学会 (LM6) 2005 年 7 月 2 日 - 3 日

(6) Y. Senda, F. Shimojo, K. Hoshino

The structures of liquid phosphorus at high temperature and pressure studied by *ab initio* molecular-dynamics simulations

第 6 回液体国際学会 (LM6) 2005 年 7 月 2 日 - 3 日

(7) T. Yamaguchi, K. Yoshida, S. Hosokawa, M. Inui, S. Tsutsui, A.Q.R. Baron

Collective dynamics of sub- and supercritical water

第 6 回液体国際学会 (LM6) 2005 年 7 月 2 日 - 3 日

平成 18 年 (2006 年)

【口頭発表】

(1) Masanori Inui

Medium-range fluctuations accompanying the metal-non-metal transition in expanded fluid Hg

第 13 回小角散乱国際学会 (SAS2006) 2006 年 7 月 11 日

【ポスター発表】

(1) Masanori Inui

Small angle x-ray scattering measurements of expanded fluid Se in the semiconductor-metal transition region using synchrotron radiation

第 13 回小角散乱国際学会 (SAS2006) 2006 年 7 月 12 日

(2) Yukio Kajihara

Huge surface fluctuations in liquid mercury film on sapphire measured by thermal radiation method

第 13 回小角散乱国際学会 (SAS2006) 2006 年 7 月 10 日

(3) Kajihara Y.

X-ray Diffraction Measurements of Liquid  $As_2Se_3$  by Using Third-Generation Synchrotron Radiation Source

第 10 回非晶質構造国際学会 (NCM10) 2006 年 9 月 19 日 - 22 日

国内学会

平成 16 年 (2004 年)

【口頭発表】

(1) 内藤愛雄, 乾雅祝, 田村剛三郎

放射光を用いた液体ゲルマニウムシリコン合金の X 線回折測定 II  
日本物理学会「秋季大会」、2004 年 9 月 13 日

(2) 松田和博, 乾雅祝, 西井匠, 傍島農之, 坂口佳史, 田村剛三郎

放射光を用いた流体ルビジウムの X 線回折実験 IV

- 日本物理学会「秋季大会」、2004年9月13日
- (3) 山口敏男, 吉田亨次, 山本信隆, 細川伸也, 乾雅祝, A.Q.R. Baron, 筒井智嗣  
X線非弾性散乱による超臨界水のダイナミクスの研究  
日本物理学会「秋季大会」、2004年9月14日
- (4) 石川大介, 乾雅祝, 松田和博, 田村剛三郎, 筒井智嗣, Alfred Q.R. Baron  
高分解能 X線非弾性散乱による超臨界水銀流体の動的構造研究  
日本物理学会「秋季大会」、2004年9月13日
- (5) 下條冬樹, 宗尻修治, 安仁屋勝, 星野公三  
第一原理分子動力学法による溶融 CuI の動的構造  
日本物理学会「秋季大会」、2004年9月14日
- (6) 原田晶子, 下條冬樹, 正木匡彦, 星野公三  
液体 Ge-Si 合金の構造：第一原理分子動力学シミュレーション  
日本物理学会「秋季大会」、2004年9月13日
- (7) 原田晶子, 下條冬樹, 星野公三  
第一原理分子動力学シミュレーションによる液体カーボンの圧力誘起構造変化  
日本物理学会「秋季大会」、2004年9月13日
- (8) 吉田亨次, 山本信隆, 山口敏男, 細川伸也, 乾雅祝, Alfred Q.R. BARON, 筒井智嗣  
超臨界水および超臨界水の X線非弾性散乱測定  
第45回高圧討論会 2004年10月9日

#### 【ポスター発表】

- (1) 乾雅祝, 松田和博, 石川大介, 傍島農之, 西井匠, 田村剛三郎, 大石泰生  
放射光を用いた超臨界流体水銀の X線小角散乱測定  
第45回高圧討論会 2004年10月11日
- (2) 松田和博, 乾雅祝, 西井匠, 傍島農之, 坂口佳史, 田村剛三郎  
放射光を用いた流体ルビジウムの X線回折実験  
第45回高圧討論会 2004年10月11日

#### 平成17年(2005年)

##### 【口頭発表】

- (1) 石川大介, 乾雅祝, 松田和博, 田村剛三郎, 筒井智嗣, Alfred Q.R. Baron  
高分解能 X線非弾性散乱による超臨界水銀流体の動的構造研究 II  
日本物理学会「第60回年次大会」2005年3月24日
- (2) 松田和博, 乾雅祝, 西井匠, 傍島農之, 丹羽創, 内藤愛雄, 田村剛三郎  
放射光を用いた流体ルビジウムの構造研究  
日本物理学会「第60回年次大会」2005年3月24日
- (3) 乾雅祝, 細川伸也, 松田和博, 内藤愛雄, 岡田純平, 石川大介, 片山芳則, 筒井智嗣, アルフレッド・バロン  
液体セレンの高分解能非弾性 X線散乱実験  
日本物理学会「第60回年次大会」2005年3月25日
- (4) 内藤愛雄, 乾雅祝, 田村剛三郎  
放射光を用いた液体ゲルマニウムシリコン合金の X線回折測定 III  
日本物理学会「第60回年次大会」2005年3月25日
- (5) 山根阿樹, 下條冬樹, 星野公三

- 分子動力学シミュレーションによる超臨界流体水銀の構造  
日本物理学会「第 60 回年次大会」2005 年 3 月 24 日
- (6) 原田晶子, 下條冬樹, 星野公三  
第一原理分子動力学シミュレーションによる液体カーボンの圧力誘起構造変化 II  
日本物理学会「第 60 回年次大会」2005 年 3 月 24 日
- (7) 仙田康浩, 下條冬樹, 星野公三  
第一原理シミュレーションによる液体リン構造相転移の温度依存性  
日本物理学会「第 60 回年次大会」2005 年 3 月 24 日
- (8) 下條冬樹, 星野公三, 安仁屋勝  
液体アルカリ・カルコゲン混合系における鎖状構造の安定性と電子状態  
日本物理学会「第 60 回年次大会」2005 年 3 月 25 日
- (9) 原田晶子, 下條冬樹, 正木匡彦, 星野公三  
液体 Ge-Si 合金の構造: 第一原理分子動力学シミュレーション II  
日本物理学会「第 60 回年次大会」2005 年 3 月 25 日
- (10) 松田和博, 乾雅祝, 西井匠, 傍島農之, 丹羽創, 田村剛三郎  
流体ルビジウムの X 線回折測定 II  
日本金属学会 2005 年春季 (第 136 回) 大会、2005 年 3 月 31 日
- (11) 乾雅祝, 細川伸也, 松田和博, 筒井智嗣, アルフレッド・バロン  
液体セレンの高分解能非弾性 X 線散乱実験 II  
日本物理学会「秋季大会」、2005 年 9 月 21 日
- (12) 乾雅祝, 松田和博, 石川大介, 丹羽創, 田村剛三郎, 筒井智嗣, アルフレッド・バロン  
膨張した流体セレンの高分解能非弾性 X 線散乱実験  
日本物理学会「秋季大会」、2005 年 9 月 21 日
- (13) 石川大介, 乾雅祝, 松田和博, 田村剛三郎, 筒井智嗣, Alfred Q.R. Baron  
高分解能 X 線非弾性散乱による超臨界水銀流体の動的構造研究 III  
日本物理学会「秋季大会」、2005 年 9 月 21 日
- (14) 丹羽創, 松田和博, 乾雅祝, 向本修平, 多田裕俊, 田村剛三郎  
放射光を用いた流体カリウムの構造研究  
日本物理学会「秋季大会」、2005 年 9 月 21 日
- (15) 原田晶子, 下條冬樹, 星野公三  
液体 Ge-Si 合金の電子状態: 第一原理分子動力学シミュレーション  
日本物理学会「秋季大会」、2005 年 9 月 22 日
- (16) 原田晶子, 下條冬樹, 星野公三  
第一原理分子動力学法によるグラフィイト中の水素の結合状態  
日本物理学会「秋季大会」、2005 年 9 月 19 日
- (17) 仙田康浩, 下條冬樹, 星野公三  
第一原理シミュレーションによる液体リン構造相転移の温度依存性 II  
日本物理学会「秋季大会」、2005 年 9 月 21 日
- (18) 山根阿樹, 下條冬樹, 星野公三  
分子動力学シミュレーションによる超臨界流体水銀の構造 II  
日本物理学会「秋季大会」、2005 年 9 月 21 日
- (19) 丹羽創, 松田和博, 乾雅祝, 向本修平, 多田裕俊, 田村剛三郎  
流体カリウムの X 線回折実験  
日本金属学会 2005 年秋季 (第 137 回) 大会、2005 年 9 月 30 日

- (20) 乾雅祝, 松田和博, 丹羽創, 向本修平, 多田裕俊, 田村剛三郎  
放射光を利用した亜臨界水および超臨界水の X 線広角および小角散乱測定  
第 46 回高圧討論会、2005 年 10 月 29 日

【ポスター発表】

- (1) 丹羽創, 松田和博, 乾雅祝, 向本修平, 多田裕俊, 田村剛三郎  
放射光を用いたアルカリ金属流体のミクロ構造  
第 46 回高圧討論会、2005 年 10 月 30 日

平成 18 年 (2006 年)

【口頭発表】

- (1) 星野 公三  
高温・高圧下における液体カーボンの圧力誘起構造変化  
熊本大学拠点形成グループ (B) シンポジウム 2006 年 1 月 12 日
- (2) 乾 雅祝  
放射光を利用した超臨界金属流体の静的・動的構造研究  
熊本大学拠点形成グループ (B) シンポジウム 2006 年 1 月 12 日
- (3) 乾 雅祝  
非弾性 X 線散乱実験による液体セレンの動的構造  
PF 研究会「X 線非弾性散乱を用いた物性研究 III」2006 年 1 月 18 日
- (4) 向本修平, 松田和博, 乾雅祝, 丹羽創, 石川大介, 梶原行夫, 多田裕俊, 田村剛三郎, 筒井智嗣, Alfred Q.R. Baron  
流体ルビジウムの高分解能非弾性 X 線散乱実験  
日本物理学会「第 61 回年次大会」, 2006 年 3 月 29 日
- (5) 乾雅祝, 松田和博, 石川大介, 丹羽創, 向本修平, 多田裕俊, 宮嶋直樹, 田村剛三郎, 筒井智嗣, アルフレッド・バロン  
膨張した流体セレンの高分解能非弾性 X 線散乱実験 II  
日本物理学会「第 61 回年次大会」, 2006 年 3 月 30 日
- (6) 梶原行夫, 乾雅祝, 細川伸也, 松田和博, A.Q.R. Baron  
SPRING-8 を利用した液体 Te の X 線非弾性散乱測定  
日本物理学会「第 61 回年次大会」, 2006 年 3 月 30 日
- (7) 多田裕俊, 乾雅祝, 松田和博, 向本修平, 田村剛三郎  
液体  $As_2Se_3$  の小角散乱実験  
日本物理学会「第 61 回年次大会」, 2006 年 3 月 30 日
- (8) 原田晶子, 下條冬樹, 正木匡彦, 星野公三  
液体 Ge-Si 合金の電子状態：第一原理分子動力学シミュレーション II  
日本物理学会「第 61 回年次大会」, 2006 年 3 月 29 日
- (9) 山根阿樹, 下條冬樹, 星野公三  
液体ナトリウムの構造の圧力依存性  
日本物理学会「第 61 回年次大会」, 2006 年 3 月 29 日
- (10) 星野公三  
水素吸蔵物質としてのカーボンナノ構造  
日本物理学会「第 61 回年次大会」, 2006 年 3 月 30 日
- (11) 星野公三

液体金属研究とシミュレーション法の発展

ナノ学会第4回大会、2006年5月19日

- (12) 成瀬聖, 松田和博, 乾雅祝, 向本修平, 林健太郎, 多田裕俊, 梶原行夫, 田村剛三郎  
流体セシウムのX線回折実験  
日本物理学会「秋季大会」、2006年9月25日
- (13) 向本修平, 松田和博, 乾雅祝, 林健太郎, 石川大介, 梶原行夫, 多田裕俊, 田村剛三郎, 筒井智嗣, Alfred Q.R. Baron  
流体ルビジウムの高分解能非弾性X線散乱実験II  
日本物理学会「秋季大会」、2006年9月25日
- (14) 細川伸也, 乾雅祝, 松田和博, 石川大介, Alfred Q.R. Baron  
高分解能X線非弾性散乱による液体Feのダイナミクスの研究  
日本物理学会「秋季大会」、2006年9月25日
- (15) 梶原行夫, 乾雅祝, 松田和博, 向本修平, 多田裕俊, 林健太郎  
超臨界流体水銀のX線小角散乱測定-微量金添加効果  
日本物理学会「秋季大会」、2006年9月25日
- (16) 乾雅祝, 松田和博, 石川大介, 梶原行夫, 田村剛三郎, 筒井智嗣, Alfred Q.R. Baron  
膨張した流体セレンの高分解能非弾性X線散乱実験III  
日本物理学会「秋季大会」、2006年9月25日
- (17) 山根阿樹, 下條冬樹, 星野公三  
液体ナトリウムの構造の圧力依存性II  
日本物理学会「秋季大会」、2006年9月24日
- (18) 原田晶子, 下條冬樹, 星野公三  
グラファイト端水素の結合状態: 第一原理・古典ハイブリッド分子動力学シミュレーション  
日本物理学会「秋季大会」、2006年9月25日
- (19) 乾雅祝, 松田和博, 梶原行夫, 石川大介, 田村剛三郎  
放射光を用いた超臨界流体セレンの静的・動的構造研究  
第47回高圧討論会、2006年11月9日
- (20) 星野公三, 山根阿樹, 下條冬樹  
高温高圧下における液体の圧力誘起構造変化  
第47回高圧討論会、2006年11月9日

【ポスター発表】

- (1) 乾雅祝, 松田和博, 石川大介, 梶原行夫, 田村剛三郎, 筒井智嗣, アルフレッド・バロン  
膨張した流体セレンの高分解能非弾性X線散乱実験  
ナノ学会第4回大会、2006年5月20日
- (2) 梶原行夫, 乾雅祝, 細川伸也, 松田和博, アルフレッド・バロン  
液体テルルの高分解能非弾性X線散乱測定  
ナノ学会第4回大会、2006年5月20日
- (3) 松田和博, 乾雅祝, 向本修平, 林健太郎, 成瀬聖, 多田裕俊, 梶原行夫, 田村剛三郎  
低密度流体ルビジウムのミクロ構造研究  
第47回高圧討論会、2006年11月10日
- (4) 梶原行夫, 乾雅祝, 松田和博, 田村剛三郎, 細川伸也  
放射光を利用した液体As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>のX線回折測定  
第47回高圧討論会、2006年11月10日

【口頭発表】

- (1) 萩田克美, 荒井隆, 乾雅祝, 松田和博, 田村剛三郎  
臨界点近傍の液体水銀の小角 X 線散乱データを用いた逆モンテカルロ法による構造解析  
日本物理学会「春季大会」, 2007年3月19日
- (2) 乾雅祝, 松田和博, 石川大介, 田村剛三郎  
X 線小角散乱による流体水銀の金属 - 非金属転移に伴う構造ゆらぎ  
日本物理学会「春季大会」, 2007年3月19日
- (3) 成瀬聖, 松田和博, 乾雅祝, 向本修平, 林健太郎, 多田裕俊, 梶原行夫, 田村剛三郎  
流体セシウムの X 線小角散乱  
日本物理学会「春季大会」, 2007年3月19日
- (4) 丸山健二, 南場悠佑, 乾雅祝, 梶原行夫, 遠藤裕久, 星野英興  
液体 Tl-Se 混合系の短・中距離構造  
日本物理学会「春季大会」, 2007年3月19日
- (5) 梶原行夫, 乾雅祝, 細川伸也, 松田和博, A.Q.R. Baron  
SPring-8 を利用した液体 Te の X 線非弾性散乱測定 II  
日本物理学会「春季大会」, 2007年3月19日
- (6) 小脇悠, 原田晶子, 下條冬樹, 星野公三  
単層カーボンナノチューブの融解  
日本物理学会「春季大会」, 2007年3月18日
- (7) 山根阿樹, 下條冬樹, 星野公三  
液体ナトリウムの構造の圧力依存性 III  
日本物理学会「春季大会」, 2007年3月19日
- (8) 原田晶子, 下條冬樹, 星野公三  
液体カーボンの構造と電子状態: 第一原理分子動力学シミュレーション  
日本物理学会「春季大会」, 2007年3月19日
- (9) 林健太郎, 松田和博, 乾雅祝, 成瀬聖, 向本修平, 梶原行夫, 多田裕俊, 田村剛三郎  
流体セシウムの X 線回折実験  
日本金属学会 2007年春期(第140回)大会, 2007年3月28日

## 研究成果

本研究において、当初は液体セレンならびに高温高圧下で半導体から金属に転移する超臨界流体セレンに関する研究を集中的に行った。その後、研究題目にある「超臨界金属流体の結合性、ゆらぎとダイナミクス」に関するさらに多くの知見を得るため、以下に述べるような液体半導体、液体金属、熔融塩を対象とする放射光実験を実施した。それぞれの成果の概略を以下に記す。また主要な成果に関する発表論文の別刷または前刷を巻末に収録する。

### 1. 液体セレンの動的構造

安定な結晶相である trigonal セレンは、c 軸方向に伸びた 3 回らせん原子鎖が、6 方晶に配列した構造をとる。鎖内の原子は 2 配位共有結合で結ばれる。融解後も 2 配位鎖状構造は保たれ、融点近傍の液体セレンは 1 万個程度の原子が 1 本の鎖を形成する高分子液体となる。液体中では 3 回らせん構造の規則性は大いに乱れ、結合距離は trigonal 結晶よりわずかに短い 0.235 nm となる。しかし、結合角と 2 面角（隣り合う 3 原子が作る平面の間の角）は、平均として trigonal 結晶の結合角  $103^\circ$  と 2 面角  $101^\circ$  に近い値を保っていると考えられる。結合距離、結合角、および 2 面角の絶対値を保ったまま 1 本の鎖中に原子を並べたとき、第 4 近接の原子位置の選び方により、図 1 に示すように、らせん鎖的な原子配置 (a) と、リング的な原子配置 (b) が現れる。実際、セレンには準安定結晶相として、8 員環分子からなる monoclinic 相が存在する。液体を急冷凍結して得られるアモルファスセレン中に 8 員環分子が相当の割合で含まれているかどうか過去に論争があったが、8 員環分子が存在する証拠とされた実験事実の多くは、リング的な原子配置が乱れた鎖の中に存在すれば説明可能であると考えられている。すなわち、液体セレンの鎖状構造に現れる乱れの基本的な描像は、図 1(a) と (b) の局所構造がランダムに分布するということである。

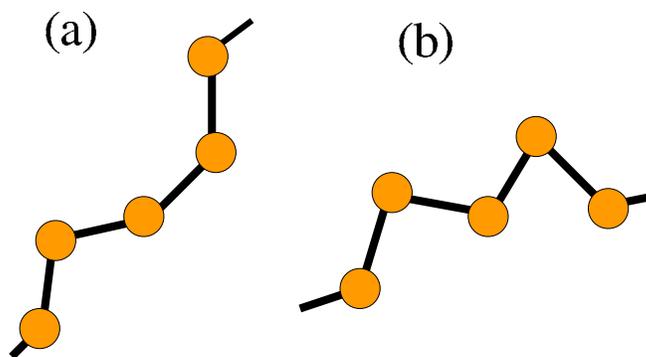


図 1: セレンの (a) らせん鎖的構造と (b) リング的構造の模式図

アモルファスセレンが最初のゼロックスコピー機に応用されたこともあり、早くから液体セレンの構造や物性も注目され、X線や中性子回折を用いた構造解析が行われた。また、単純液体や液体金属とは異なり、液体セレンは共有結合を有する 1 成分系の液体半導体であることから、その原子スケールの動的構造因子  $S(Q, E)$  も中性子の非弾性散乱を用いて調べられてきた [1, 2, 3]。ここで、 $S(Q, E)$  は密度 - 密度相関の時間 - 空間相関関数のフーリエ変換で、 $Q$  は散乱ベクトルの絶対値、 $E$  は移行エネルギーである。非弾性中性子散乱測定の結果、 $S(Q, E)$  には、共有結合の伸縮モード（約 30 meV）や結合角の曲げモード（8-19 meV）の励起エネルギーに相当する位

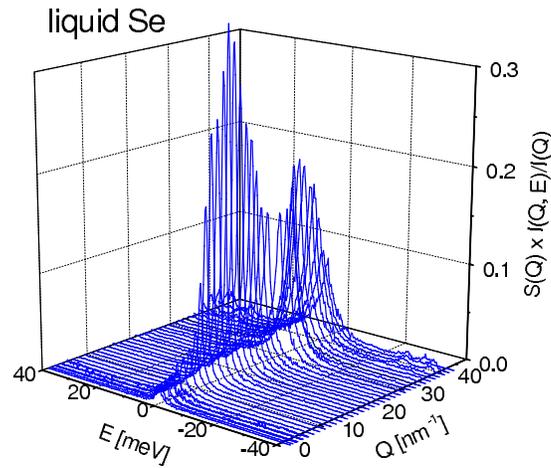


図 2: セレンの動的構造因子の 3 次元プロット

置にピークが現れることが明らかになっている。しかし、 $Q$  の小さい領域では精度良く  $S(Q, E)$  が測定されていないため、 $E - Q$  分散関係やその傾きから導かれる動的音速は求められていない。我々は、第 3 世代の大型放射光施設で実用化された高分解能非弾性 X 線散乱実験を行い、液体セレンについて干渉性の  $S(Q, E)$  を、 $Q = 2 - 40 \text{ nm}^{-1}$ 、 $|E| < 40 \text{ meV}$  の広い  $Q$  と  $E$  領域について初めて測定した。

実験は、SPring-8 の BL35XU ビームラインに設置された高分解能非弾性 X 線散乱スペクトロメータを用いて行われた。入射 X 線として Si (11 11 11) 面から後方反射された  $21.747 \text{ keV}$  の単色 X 線を用い、試料により散乱された X 線を水平ゴニオメータ上の試料位置から  $10 \text{ m}$  離れた位置にあるアナライザ結晶で再び後方散乱させ、試料のすぐそばの検出器に集光して検出する。ちょうど我々のビームタイムから、水平ゴニオメータの上には 12 個のアナライザ結晶がフル装備され、これらすべてを利用した。分解能は結晶ごとに異なるが  $1.5 - 1.8 \text{ meV}$  の値であった。液体セレンは、サファイア製試料容器中で  $0.04 \text{ mm}$  の試料厚みに保持され、融点 ( $217^\circ\text{C}$ ) 近傍の  $250^\circ\text{C}$  と  $500^\circ\text{C}$  で測定された。またバックグラウンドの補正は、サファイア空容器のスペクトルを測定して行った。

図 2 は、 $250^\circ\text{C}$  の液体セレンの  $S(Q, E)$  の 3 次元プロットである。液体セレンの静的構造因子  $S(Q)$  は、高く鋭い第 1 ピークをもつ通常の液体金属の  $S(Q)$  とは全く異なり、 $1$  の周辺で小さく振動する。特徴的なこととして  $S(Q)$  では、 $20 \text{ nm}^{-1}$  付近の第 1 ピークが  $37 \text{ nm}^{-1}$  付近の第 2 ピークより小さいことがあげられる。一方、非弾性 X 線散乱により測定された  $S(Q, E)$  の弾性散乱の部分  $S(Q, 0)$  をみると、 $15 \text{ nm}^{-1}$  近傍の第 1 ピークが第 2 ピークよりかなり高い。非弾性中性子散乱 [3] によって測定された  $S(Q, E)$  においても同様の傾向が見られる。我々が測定した  $S(Q, E)$  をエネルギー積分して  $S(Q)$  を求めると、これまで X 線や中性子回折により測定されていた  $S(Q)$  と良い一致を示す。これらの結果は、 $S(Q, E)$  が  $Q=15 \text{ nm}^{-1}$  付近で強く narrowing を起こしていることを示唆している。

我々は定量的に narrowing を評価することを試みた。古典的な 1 成分流体の干渉性  $S(Q, E)$  の幅に関連した物理量として、 $S(Q, E)$  の規格化された 2 次のモーメント  $\omega_0^2(Q)$  があり、下記のような総和則が知られている。

$$\omega_0^2(Q) = \int_{-\infty}^{\infty} E^2 S(Q, E) / S(Q) dE = k_B T Q^2 / (m S(Q)), \quad (1)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン因子、 $T$  は絶対温度、 $m$  は粒子質量である。(1) 式が示すように、静的

構造因子  $S(Q)$  が大きな第 1 ピークを有するとき は、その  $Q$  値で  $\omega_0^2(Q)$  は小さな値となる。これは、ド・ジャン narrowing [5] と呼ばれる現象である。ある  $Q$  で密度 - 密度相関が大きいと  $S(Q)$  が極大値をとるので、同じ  $Q$  値をもつ密度ゆらぎが生じれば、緩和が遅く長い寿命をもつと考えられる。従って  $S(Q)$  のピーク位置で  $S(Q, E)$  の narrowing が起きると理解されている。我々の実験データから正しい  $\omega_0^2(Q)$  を計算するためには、スペクトロメータのエネルギー分解能だけ余分に広がっている  $S(Q, E)$  をデコンボリューションしなければならない。つまり、あるモデル関数  $\tilde{S}(Q, E)$  に詳細つりあいを表すボルツマン因子と分解能関数  $R(E)$  を掛け、畳み込んだ (コンボリューションした) ものを実測の  $S(Q, E)$  と一致させて元の  $S(Q, E)$  を推定する。我々はモデル関数として、(2) 式のようなガウス関数を重ね合わせたものを仮定した [6]。

$$\frac{\tilde{S}(Q, E)}{S(Q)} = \frac{A_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} \exp\left(\frac{-(E - E_0)^2}{2\sigma_0^2}\right) + \sum_j \frac{A_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \left\{ \exp\left(\frac{-(E - E_j)^2}{2\sigma_j^2}\right) + \exp\left(\frac{-(E + E_j)^2}{2\sigma_j^2}\right) \right\} \quad (2)$$

このモデル関数を実測の  $S(Q, E)$  と最小自乗フィットしてパラメータ ( $A_j$ ,  $E_j$ ,  $\sigma_j$ ) の最適値を求めた。ガウス関数の数をいくつにするかは、スペクトルの形状と得られる  $\chi^2$  値の値を見て判断した。図 2 の  $S(Q, E)$  ではほとんどピークの存在を判別できないが、広いエネルギー領域について確からしい  $\tilde{S}(Q, E)$  を求めるためには、 $|E| = 30$  meV 付近の伸縮モードの励起に対応するガウス関数が必要であった。

$\tilde{S}(Q, E)$  が求まると、 $(E/Q)^2$  を掛けることにより縦カレント - カレント相関関数  $J_L(Q, E)$  を計算し、そのピーク位置から伝搬モードの励起エネルギー  $\omega_p(Q)$  を求めることができる。250 では  $\omega_p(Q)$  の分散は音速  $1600 \text{ ms}^{-1}$  によく一致した。超音波で測定された 250 の液体セレンの断熱音速は  $1080 \text{ ms}^{-1}$  で、 $\omega_p(Q)$  から求められる動的音速は断熱音速に対して約 48% の大きな正の分散であることがわかった。これは液体金属で報告されている 10-20% の正の分散に比べて、倍以上大きな値である。

次に narrowing について調べる。ガウス関数は  $E^2$  を掛けても解析的に  $\omega_0^2(Q)$  に相当する積分値を求めることができる。250 のデータについて、最適化された  $\tilde{S}(Q, E)$  から求めた  $\omega_0^2(Q)$  と、中性子散乱の  $S(Q)$  [4] を用いて (1) 式から計算した結果を比較した。測定された  $Q$  領域で両者は概ね一致していた。しかしながら詳細に見ると narrowing が起きる  $15 \text{ nm}^{-1}$  付近では、 $\tilde{S}(Q, E)$  から求めた値が少し小さいようにも見える。すなわち  $15 \text{ nm}^{-1}$  付近では、共有結合により結ばれた数原子がまとまって運動しているとも解釈できる。ここで (1) 式の  $m$  を変数と仮定して  $S(Q)$  を代入し、 $\tilde{S}(Q, E)$  から求めた  $\omega_0^2(Q)$  に一致するように有効質量  $m_{\text{eff}}$  を求めた。その  $Q$  依存性を図 3 に印で示す。 $m_{\text{eff}}$  は 1 粒子運動なら 1 となるべきであるが、 $15 \text{ nm}^{-1}$  付近は 2-3 原子の値となった。さらに興味深いことに、伸縮モードのピークを含まない準弾性散乱部分のみを積分して  $\omega_0^2(Q)$  を求め、同様に  $S(Q)$  との比較から  $m_{\text{eff}}$  を求めると、図 3 の実線のように  $15 \text{ nm}^{-1}$  付近で約 5-6 原子の大きな値になった。伸縮モードのピークを無視して運動を議論することは、固い分子 (rigid molecule) の近似を採用したことに相当すると考えられる。実験により観測された準弾性散乱スペクトルの強い narrowing には、鎖状分子の中の 5-6 原子のクラスターが関与していると考えられる。

それでは  $15 \text{ nm}^{-1}$  に相当する相関距離とは何を意味するのであろうか。分子性液体の  $S(Q)$  は、 $d$  を原子間距離とすると、 $\sin(Qd)/(Qd)$  の和で近似できる。この関数は  $Qd = 2.5\pi$  にピークをもつ。 $2.5\pi$  を  $15 \text{ nm}^{-1}$  で割って対応する距離を求めると、鎖内第 4 近接原子間距離に近い。第 4 近接原子とは、図 1 の 1 番下の原子に対して 5 番目の原子である。この 5 番目の原子の配置が、鎖から旋鎖的かリング的かを決めている。いま乱れた原子鎖中に図 1(a)、(b) に示すような原子配列が

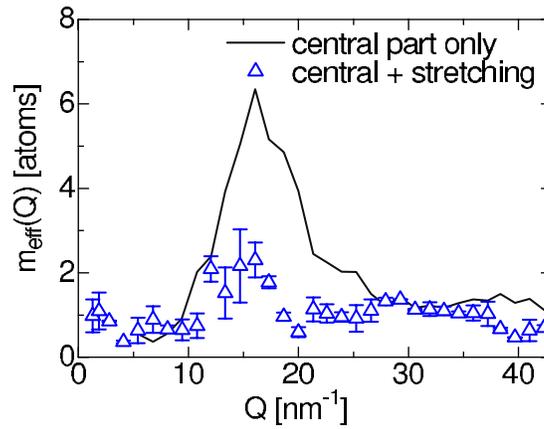


図 3: セレンの有効質量

混在するとき、2面角に関する回転ポテンシャルの障壁により、両者は容易に局所配置を移り変わらないと思われる。このため、この距離に相当する  $Q$  の音波に対して、原子クラスターがあたかも1個の重い粒子のように応答していると考えられる。これは、等方的な液体金属やレナード-ジョーンズ流体には無い、共有結合をもつ異方的な液体セレンに特徴的なダイナミクスである。

液体セレンの  $m_{\text{eff}}$  が1より大きくなることは、千葉ら [3] により  $Q$  の大きな領域では報告されていた。本研究により、 $Q$  の小さな領域ではさらに大きな  $m_{\text{eff}}$  が見出された。さらに  $\omega_0^2(Q)$  の総和則との整合性も次のように理解できた。伸縮モードその他すべての運動を考慮したときは、(1) 式の分母の粒子質量が1原子となるべきである。これは広いエネルギー全体にわたってきちんと積分して  $\omega_0^2(Q)$  を評価することに相当する。一方、液体セレンでは伸縮モードのエネルギーが準弾性散乱から良く分離しているので、それを含まないエネルギー領域の積分から  $\omega_0^2(Q)$  を求めると、個々の原子の振動運動を止めた固い分子の運動を表す物理量になる。今の場合、 $Q = 15 \text{ nm}^{-1}$  付近で  $\omega_0^2(Q)$  が非常に小さくなり、 $m_{\text{eff}}$  として非常に大きな値が見積もられた。このように、 $\omega_0^2(Q)$  の総和則から、ある運動モードに着目したときの液体中の原子クラスターの大きさを評価できる可能性が示された。一般に  $Q$  が無限大の極限では、個々の原子の運動はすべて自由粒子運動に近似される。液体セレンの場合、 $Q$  が無限大の極限では、準弾性ピークの幅が広がって伸縮モードのピークがそれに含まれてしまうと考えられる。このとき観測された  $S(Q, E)$  から、伸縮運動と自由粒子運動とを区別できない。従って、我々が行った準弾性散乱に着目した narrowing の解釈は、 $Q$  が無限大の極限でも矛盾はないと考えられる。

最後に、中性子散乱により得られた  $S(Q)$  の数値データを提供して下さった丸山健二氏に感謝する。

## 参考文献

- [1] A. Axmann, et al., Discuss. Faraday Soc., **50** (1970) 74.
- [2] W.A. Phillips, et al., Phys. Rev. Lett., **63** (1989) 2381.
- [3] . Chiba, et al., J. Chem. Phys., **119** (2003) 9047.
- [4] K. Maruyama, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 3213.
- [5] P.G. de Gennes, Physica, **25** (1959) 825.

## 2. 超臨界流体セレンの静的・動的構造

融点近傍で鎖状高分子からなる液体セレンは、高温高压下の超臨界領域で半導体 - 金属転移を起こす。図 4 は、流体セレンの温度 - 圧力面上の相図である。セレンの臨界定数は臨界温度 1615、臨界圧力 385bar、臨界密度  $1.85 \text{ gcm}^{-3}$  である。温度の上昇に伴い電気伝導度が大きくなり、臨界点近傍では光学ギャップも閉じて金属化するようすがわかる。一方、高温高压下では鎖が切断・分岐し鎖状構造も大きく変化する。金属領域の平均鎖長は 10 原子程度と実験から見積もられている。流体セレンの半導体 - 金属転移に関しては、これまで多くの実験結果が報告された。1990 年代半ば以前の実験については、参考文献 [1] の中に主要な文献が網羅されている。一方、理論的には 1990 年代後半に行われた第 1 原理分子動力学シミュレーションにより、局所構造変化と金属化の関わりが理解されてきた [2, 3]。下條ら [3] はシミュレーションの結果から、高温で鎖が盛んに切断・分岐を繰り返すことにより生成される、短寿命の 3 配位や 1 配位の欠陥による電子状態が光学ギャップ内に出現し、電子状態密度が金属的になる。これが流体セレンが金属化を起こす本質的な機構であると報告している。

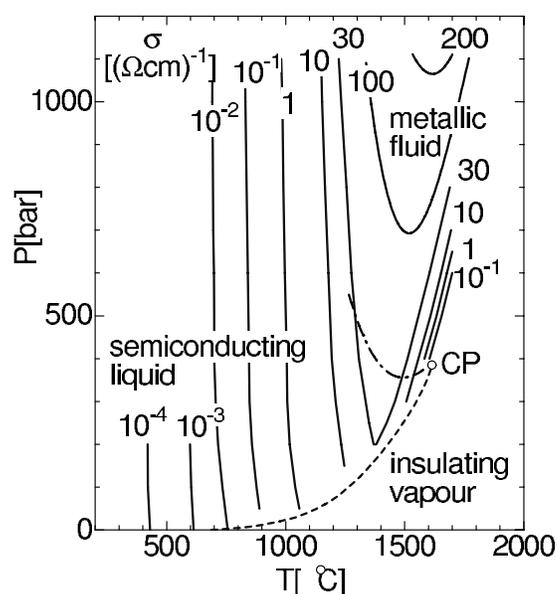


図 4: 流体セレンの温度 - 圧力面上の相図。破線で表された曲線は飽和蒸気圧曲線で 印は臨界点。実線は等電気伝導度線、1 点鎖線は光学ギャップが閉じる温度圧力点を表す。

下條らや他のグループの第 1 原理分子動力学シミュレーションは、実験で求められた流体セレンの局所構造をよく再現していて、半導体 - 金属転移と局所構造との関係は、ほぼ解決したと考えられる。しかし、流体セレンの金属化は巨視的な体積収縮を伴うことが知られていて、温度が上昇するにも関わらず何故体積収縮が起きるのか未解決なままである。本研究では、体積収縮に伴う中・長距離のゆらぎ構造を調べるため、高温高压下の流体セレンの X 線小角散乱実験を行った。図 5 は、600bar で測定された小角散乱スペクトルから導かれた構造因子  $S(Q)$  である。1200 から 1400 の金属化が促進する温度領域で  $1.2 \text{ nm}^{-1}$  付近のピークが大きくなった。これは気体 - 液体臨界点近傍の密度ゆらぎにより通常現れる Ornstein-Zernike 型の小角散乱プロファイルとは全く異なっている。流体セレンの半導体 - 金属転移領域で小角散乱により観測されたピーク

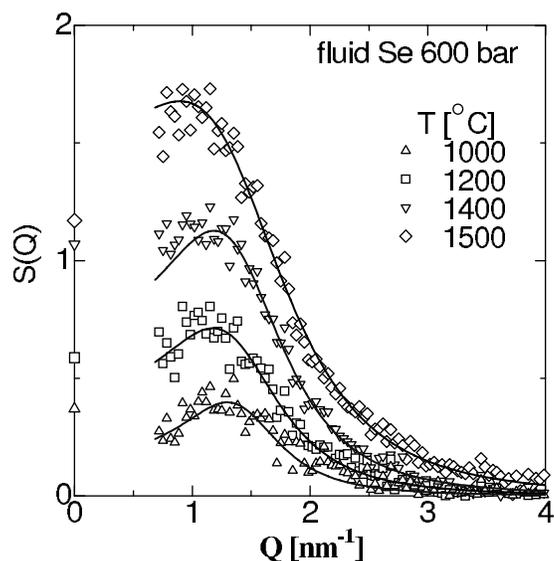


図 5: 流体セレンの小角散乱領域の  $S(Q)$

位置  $1.2 \text{ nm}^{-1}$  からは、約  $5 \text{ nm}$  の相関距離をもつ粗密構造の存在が暗示される。この中距離構造と巨視的な体積収縮がどのように関連しているのかを理解することは、今後の課題である。

さらに流体セレンの動的構造を調べるため、SPring-8の放射光を利用して高分解能非弾性X線散乱実験を行った。利用したビームラインは液体セレンと同じであるが、高温・高圧の実験であるので、ビームラインに設置したヘリウムガス圧で加圧する高圧容器を利用した。X線はベリリウム製の窓を通して高圧容器内の試料に照射し、散乱X線もベリリウム窓からアナライザ結晶に導く。ベリリウム窓の制約があるため、12あるアナライザ結晶すべてに散乱X線が当たらない。実験では3個のアナライザ結晶を使い、測定された  $Q$  値も、 $2\text{-}4 \text{ nm}^{-1}$ 、 $8\text{-}11 \text{ nm}^{-1}$ 、 $18\text{-}21 \text{ nm}^{-1}$ 、 $27\text{-}30 \text{ nm}^{-1}$ 、 $36\text{-}40 \text{ nm}^{-1}$  の離散的なものであった。実験の結果、小角散乱強度の増大が観測された半導体 - 金属転移領域では、非弾性X線散乱で得られた  $2\text{-}4 \text{ nm}^{-1}$  のデータから、集団モードの励起エネルギーが超音波で測定される断熱音速 [4] よりも2倍以上速く分散することがわかった。液体の動的構造を記述する粘弾性理論に従えば、この結果は半導体 - 金属転移領域に出現する特徴的な構造緩和を反映していると考えられる。現在、この構造緩和の詳細を明らかにするため解析を進めているところである。

## 参考文献

- [1] K. Tamura, J. Non-Cryst. Solids, **205-207** (1996) 239.
- [2] F. Kirchhoff, et al., Phys. Rev. B **57** (1998) 10482.
- [3] F. Shimojo, et al., J. Phys.: Condens. Matter, **10** (1998) 1199.
- [4] H. Kajikawa, et al., J. Phys. Soc. Jpn., **76**, No.1 (2007) 014604.

### 3. 流体水銀の金属 - 非金属転移に特有なゆらぎ

20世紀前半に量子力学が誕生し、固体が金属であるか、絶縁体であるかの違いがエネルギーバンドという考え方で理解された。孤立した原子では電子はある決まったエネルギー状態を占めるが、固体ではエネルギー状態に分布ができバンド（帯）を形成する。孤立原子で一番エネルギーの高い電子（価電子）が、固体を形成するとエネルギーバンドの下から詰まっていき、全部の価電子が詰まってもバンドに空きがあるときは金属、バンドがすべて価電子で占められて、次のエネルギーバンドの間に電子が占めることができないエネルギーの隙間があるときは絶縁体になる。しかしこの考え方では、水銀のようなs軌道を2個の電子が占める2価金属の場合、s軌道がつくるエネルギーバンドは常に価電子で完全に占められ絶縁体になってしまう。2価の原子が金属になるのは、図6に模式的に示すように、エネルギーの高いp軌道のバンド（pバンド）がs軌道のバンド（sバンド）と交叉して1つのバンドを形成し、それが途中まで価電子で占められているためであると理解された。逆に体積を膨張させ凝集している原子を引き離していくとエネルギーバンドが狭まって、sバンドとpバンドの交叉がなくなり2価金属は絶縁体になる。このようなバンド交叉による金属 - 絶縁体転移はBloch - Wilson 転移と呼ばれている [1]。

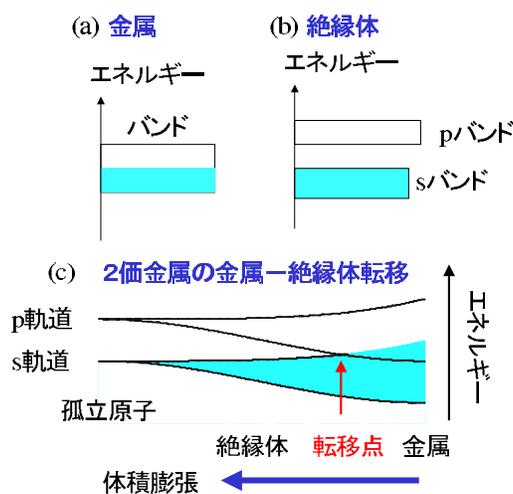


図 6: (a) 金属のエネルギーバンド (b) 絶縁体のエネルギーバンド (c) 2価金属の金属 - 絶縁体転移の機構を示した模式図

残念なことに、結晶では物質そのものを大きく膨張させることが困難であるために、金属の密度を大きく変えることはできない。金属流体では、水に圧力をかけると沸騰を抑えることができるのと同様に、金属液体に圧力をかけながら温度を上げてゆくと、沸騰させることなく、融点から液体とも気体とも区別のつかない超臨界領域を経て、さらに希薄な気体に至るまで密度を連続的かつ大幅に減少させることが可能になる。図7は、流体水銀の温度 - 圧力面上の相図である。2価金属の中で流体水銀の臨界点が最も低い温度圧力領域にあるので、金属 - 絶縁体転移に関する物性研究はこれまで最も多く行われていた [2]。しかし水銀はX線と中性子の両方について吸収係数が大きいため、田村と細川 [3] がサファイア試料容器を開発するまで、高温高圧下の構造研究は行われていなかった。

X線小角散乱実験はSPring-8のビームラインBL04B2において実施した。上流の光学ハッチの

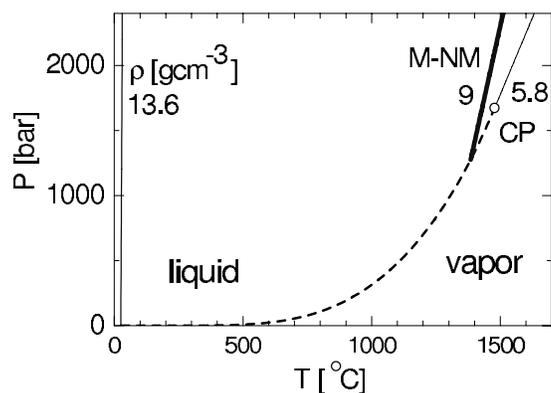


図 7: 流体水銀の温度 圧力の相図。破線は飽和蒸気圧曲線で CP は液体 - 気体臨界点。黒い実線は、横に示された密度の温度、圧力点を結んだ等密度線。金属 - 絶縁体転移 (M-NM) が起きる等密度線は太い実線で示されている。温度圧力を制御すると、室温の  $13.6 \text{ gcm}^{-3}$  から、 $9 \text{ gcm}^{-3}$  の金属 - 絶縁体転移点を経て希薄な気体まで、飽和蒸気圧曲線を横切らないように連続的に体積膨張させることができる。

モノクロメータで  $38\text{keV}$  に単色化された X 線を試料に入射し、散乱 X 線は、真空パスを経て、カメラ距離約  $3 \text{ m}$  にあるイメージングプレートにより検出される。ダイヤモンドを高圧窓に用いた新しい高圧容器では、以前の高圧容器に比べてバックグラウンドが著しく減少し、非常に  $S/N$  の良いスペクトルを観測できた。水銀の超臨界領域の測定を行うために設置された高圧容器は、 $1700$  ,  $2000\text{bar}$  までの測定が可能である。小角散乱スペクトルの測定前後には、イオンチャンパーを用いて透過 X 線強度を測定し、試料の状態をチェックすると共に、X 線透過率の変化から試料密度の補正を行った。

その結果、膨張した流体水銀の金属 - 絶縁体転移領域 ( $9\text{gcm}^{-3}$ ) で明瞭な小角散乱強度の増大が観測された。金属 - 絶縁体転移領域の小角散乱スペクトルは、液体 - 気体臨界点 ( $5.8\text{gcm}^{-3}$ ) 近傍の臨界散乱と同じオルンシュタイン - ゼルニケの式 (3) で表される振舞いを示す。

$$S(Q) = \frac{S(0)}{1 + \xi^2 Q^2} \quad (3)$$

この式を用いて観測された小角散乱スペクトルを最小自乗最適化し、密度ゆらぎの大きさ  $S(0)$  と密度ゆらぎの相関距離  $\xi$  を導いた。図 8(a)、(b) に  $S(0)$  と  $\xi$  を密度  $\rho$  の関数で示す。これらの構造パラメータは臨界点近傍では明瞭な圧力依存性を示し、臨界点から遠ざかるにつれてゆらぎが小さくなっていることを示すが、金属 - 絶縁体転移領域ではパラメータは全く圧力依存性を示さない。これは金属 - 絶縁体領域のゆらぎが、臨界点近傍とは異なる起源であることを暗示している。この予想は、 $S(0)$  と  $\xi$  から短距離相関距離  $R$  を導くと、より明瞭に示すことができる。 $R$  は、 $R = \xi / \sqrt{S(0)}$  で定義され、Ornstein-Zernike の仮説では、 $S(0)$  と  $\xi$  は臨界点近傍で発散するが、直接相関関数がおよぶ範囲は短距離であることの現れとして、 $R$  は最近接原子間距離程度の一定値をとる。実際、図 8(c) からわかるように、流体水銀の  $R$  も臨界点近傍では最近接原子間距離になり、圧力変化も示さない。しかし、 $9\text{gcm}^{-3}$  の金属 - 絶縁体転移領域に近づくと、 $R$  は大きくなり極大を示した。これは、金属 - 絶縁体転移領域では、密度ゆらぎにより出現する  $1$  ナノメートル程度の大きさの粗密な領域があり、その電子状態も金属と絶縁体の間でゆらいでいる。このナノサイズの金属 - 絶縁体転移が不連続な変化を伴う  $1$  次相転移であることに起因して、 $R$  が極大を示したと考えられる。本研究では、電子状態が  $1$  次相転移する時に流体中では特異なゆら

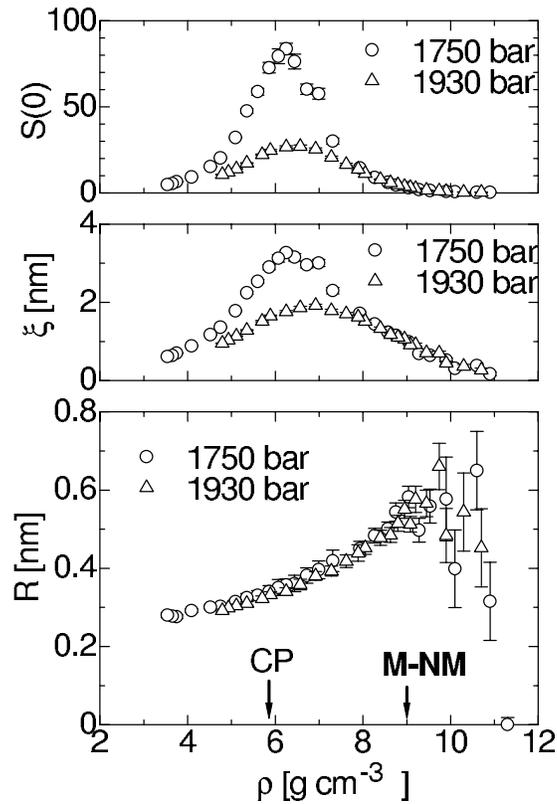


図 8: (a) 流体水銀の密度ゆらぎの大きさ  $S(0)$ 、(b) 密度ゆらぎの相関距離  $\xi$ 、(c) 短距離相関距離  $R$  の密度依存性。M-NM は金属 - 絶縁体転移、CP は臨界点を表す。

ぎ構造が出現していることを実験により初めて明らかにできた。

## 参考文献

- [1] A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. (London), **A133** (1931) 458.
- [2] F. Hensel and W.W. Warren, *Fluid Metals* (Princeton University Press., Princeton, New Jersey, 1999) Chapter 4.
- [3] K. Tamura and S. Hosokawa, Phys. Rev. B **58** (1998) 9030.

## 4. その他の液体金属、液体半導体、熔融塩について

### (1) 液体 3 セレン化 2 ヒ素 ( $As_2Se_3$ ) の短・中距離構造

2 配位の Se に 3 配位の As を添加すると鎖が架橋されたネットワークが形成されると考えられる。この系も高温高圧下で半導体 - 金属転移を起こす。放射光を用いて X 線回折実験を行い、局所構造に関する知見を得た。また X 線小角散乱実験を行った結果、半導体 - 金属転移領域で小角散乱強度の増大を見出した。しかし半導体 - 金属転移領域のスペクトルの形状は、流体セレンで観測されたものとは異なるように見える。

(2) 流体イオウのX線回折実験

流体セレンは高温高圧下で半導体 - 金属転移を起こすが、重合転移点以上の温度では鎖状構造を有する流体イオウは電子状態の転移を起こさない。放射光を用いてX線回折実験を行い局所構造を詳細に調べた。その結果、金属化を起こさない流体イオウの動径分布関数では、第1ピークと第2ピークが良く分離していて、分子内と分子間の結合が明確に分かれていることがわかった。しかし、分子間の相互作用が分子内の結合と全く無関係なわけではない。高温高圧下の超臨界領域では、第1近接原子の配位数は2原子分子を示唆する1配位であるのに、原子間距離が孤立2原子分子より大きな値になる密度領域があることを見出した。これは、分子間相互作用により2原子分子を単位としたクラスターが存在することを示唆する結果である。

(3) 液体テルルの動的構造

結晶状態では、テルルは同族のセレン同様半導体であるが、融解に伴いテルルは構造変化を伴いながら金属的な性質を示す液体に変化する。液体テルルの金属化は温度の上昇に伴い促進し、超音波で測定された断熱音速も温度上昇と共に速くなるという異常な振舞いを示す。液体テルルの高分解能非弾性X線散乱実験を行い、集団モードの励起エネルギーの運動量依存性から動的音速の温度変化を調べた。異常な温度依存性を示す断熱音速と異なり、動的音速は温度上昇により減速するという普通の振舞いをすることが分かった。

(4) 液体鉄の動的構造

遷移金属である鉄は日常生活の様々な用途に利用されている金属である。地球の内核を形成している物質でもあるので、液体鉄は地球科学の分野からも注目されている。液体のダイナミクスの分野では、液体鉄の比熱比は約1.7と液体金属の中では大きいので、熱的な散逸の効果が原子の集団モードにどのような影響を与えるか興味を持たれている。鉄の融点は高くその物性値の測定は困難であるが、融点直上の液体鉄の高分解能非弾性X線散乱実験を行い動的音速を調べた。現在解析を行っているところである。

(5) 溶融塩化セシウムの動的構造

正負のイオンが同じ割合で混合した溶融塩は、最も単純な液体2元合金の1つと考えられる。溶融アルカリハライドでは、局所的にはイオン結晶のように正負のイオンが交互に配置した化学的秩序が保たれていることが知られている。溶融塩化セシウムの高分解能非弾性X線散乱実験を行い、イオンの集団モードの励起エネルギーを調べた。励起エネルギーの分散関係から求められる動的音速は、超音波で測定された断熱音速より約70%大きな正の分散を示すことが見出された。

(6) 液体ゲルマニウム - シリコン合金の局所構造

半導体産業に欠かすことのできない重要な元素であるシリコンやゲルマニウムは、融解に伴い電子状態が半導体から金属へ転移する、興味深い物性を示す系である。シリコン - ゲルマニウム合金は全濃度領域でダイヤモンド構造の固溶体を形成し、格子定数もベガード則によく従う。バンドギャップもシリコンからゲルマニウムまで連続的に変化するため、現在、半導体デバイスの分野で注目されている合金の1つである。また放射光科学の分野では、シリコン - ゲルマニウム合金の多層膜を利用して、安価に高分解能のモノクロメーターを作製しようという試みも行われている。しかしシリコンの融点は1412 と高く、融点直上での蒸気圧も  $10^{-3}$  torr. と比較的高いため、これまで液体状態の合金の構造を実験的に調べた研究はほ

とんどない。シリコン - ゲルマニウム合金が液体状態とる原子配置に関する情報は、より良質な結晶を成長させる上で重要な情報であるが、液体状態で化学的短距離秩序を有するのかどうかということも大変興味深い課題である。SPring-8の放射光を用いて、液体ゲルマニウム - シリコン合金のX線回折実験を行った。得られた動径分布関数からは、固体の合金がベガード則に従うように、液体中でもゲルマニウムとシリコンの原子半径は変化せず、平均原子間距離の組成変化は、ゲルマニウム - ゲルマニウム、ゲルマニウム - シリコン、シリコン - シリコン結合の割合が変化することで説明できることが明らかになった。

## 収録した論文

主要な論文を以下の順に収録した。

- (1) M. Inui, S. Hosokawa, K. Matsuda, S. Tsutsui and A.Q.R. Baron,  
Heavy particle dynamics in liquid Se: Inelastic X-ray scattering  
J. Phys. Soc. Jpn. **76**, no.5 (2007) 053601. ( 4 ページ )
- (2) M. Inui, K.Matsuda, K. Tamura, K. Satoh, A.Sobajima and H. Tada  
Small-angle X-ray scattering measurements of expanded fluid Se in the semiconductor metal  
transition region using synchrotron radiation  
Journal of Applied Crystallography, **40** ( 2007 ) s537-s539. ( 3 ページ )
- (3) M. Inui, K. Sato, K. Mifune, K. Matsuda, D. Ishikawa and K. Tamura  
Wide and small angle X-ray scattering measurements for expanded fluid Se accompanying  
the semiconductor-metal and metal-nonmetal transition  
submitted to Journal of Non-Crystalline Solids (2007). ( 16 ページ )
- (4) Fuyuki Shimojo and Kozo Hoshino  
Chain structure and electronic states of liquid Rb-Se mixtures by *ab initio* molecular-  
dynamics simulations  
Physical Review B **74**, No.10, (2006) 104202. ( 6 ページ )
- (5) Y. Kajihara, M. Inui, K. Matsuda, K. Tamura, S. Hosokawa  
X-ray diffraction measurement of liquid  $\text{As}_2\text{Se}_3$  by using third-generation synchrotron radi-  
ation  
Journal of Non-Crystalline Solids, (2007) 印刷中. ( 5 ページ )
- (6) Shimojo F., Hoshino K. and Zempo Y.  
Structural and electronic properties of liquid arsenic sulfide at high temperatures: *ab initio*  
molecular-dynamics simulations  
J.Phys.Soc.Jpn. **74**, No.2, (2005) 621-625. ( 5 ページ )
- (7) M. Inui, D. Ishikawa, K. Matsuda, K. Tamura, S. Tsutsui, A.Q.R. Baron,  
Observation of fast sound in metal-nonmetal transition in liquid Hg,  
J. Phys. Chem. Solids, **66** (2005) 2223-2229. ( 7 ページ )
- (8) 乾雅祝、松田和博、田村剛三郎、石川大介  
高エネルギーX線による超臨界金属流体の小角散乱  
日本結晶学会誌 **48** (2006) 76-80. ( 5 ページ )
- (9) M. Inui, K. Matsuda, D.Ishikawa, K. Tamura and Y. Ohishi,  
Medium-range fluctuations accompanying the metal-nonmetal transition in expanded fluid  
Hg  
Phys. Rev. Lett. (2007) in press. ( 4 ページ )

- (10) Aki Yamane, Fuyuki Shimojo, Kozo Hoshino  
Effects of Long-Range Interactions on the Structure of Supercritical Fluid Mercury: Large-Scale Molecular-Dynamics Simulations  
J.Phys.Soc.Jpn. **75**, No.12 (2006) 124602. ( 8 ページ )
- (11) K. Hagita, T. Arai, M. Inui, K. Matsudac and K. Tamura  
Reverse Monte Carlo analysis for small-angle scattering of expanded fluid Hg: connection to the wide-angle structure factor  
Journal of Applied Crystallography (2007) 印刷中. ( 5 ページ )
- (12) K. Tamura, M. Inui, K. Matsuda and D. Ishikawa,  
Structural instability and the metal-non-metal transition in expanded fluid metals,  
submitted to Journal of Non-Crystalline Solids (2007). ( 35 ページ )
- (13) K. Matsuda, K. Tamura and M. Inui  
Instability of the Electron Gas in an Expanding Metal  
Physical Review Letters, **98** (2007) 096401. ( 4 ページ )
- (14) Y. Naito, M. Inui, T. Anai and K. Tamura  
X-ray diffraction measurements for liquid Ge-Si alloys using synchrotron radiation  
submitted to Journal of Non-Crystalline Solids (2007). ( 15 ページ )