

| | |
|----------|-----------------------------------|
| 氏 名 | いし かわ だい すけ 石 川 大 介 |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (工 学) |
| 学位記番号 | 論工博第 3981 号 |
| 学位授与の日付 | 平成 20 年 1 月 23 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 2 項該当 |
| 学位論文題目 | 高分解能 X 線非弾性散乱法を用いた低密度化水銀流体の動的構造研究 |

論文調査委員 (主査) 教授 田村剛三郎 教授 酒井 明 教授 乾 晴行

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、シンクロトロン放射光を用いた高分解能 X 線非弾性散乱法により低密度化水銀流体の動的構造研究を行い、その成果についてまとめたものであり、6 章から構成される。

第 1 章は序論であり、これまで行われてきた低密度化水銀流体の諸物性について概説している。とくに、最近行われたシンクロトロン放射光を用いた水銀流体の静的構造研究について詳しく紹介し、低密度化によって生じる金属-非金属転移に連動して、配位数の不均質な減少や臨界密度ゆらぎとは異なる金属-非金属転移に特有のゆらぎが現れるという X 線回折および X 線小角散乱実験の結果について言及している。これらの結果が本研究の動機となったこと、さらに高分解能 X 線非弾性散乱測定法を用いた原子スケールかつサブピコ秒での動的構造研究の重要性が述べられている。最後に本論文の研究目的が述べられている。

第 2 章では、2001 年に兵庫県西播磨の大型放射光施設 SPring-8 に建設された高分解能 X 線非弾性散乱ビームラインについて詳細な説明がなされている。本論文の著者は、光学系を中心としたビームラインの立ち上げとその後の高度化を行ってきたが、その経験にもとづき、いかにして高分解能が達成されるのか、高分解能 X 線分光の原理、精密測定・制御技術等について主要光学コンポーネントごとに詳細な説明がなされている。

第 3 章では、低密度化水銀流体の X 線非弾性散乱測定用に開発した高温高压装置について述べられている。水銀流体の臨界温度と臨界圧力 (1761K, 1673bar) は、通常の分子性流体のものに比べてはるかに高い。このために、いかにして高压容器の中に X 線を取り入れ、かつ取り出すか、さらに高温の流体試料をいかに安定に保持するかという非常に難しい問題がある。これを克服するために、X 線を透過し、かつ高压力に耐えるベリリウム製の窓を複数個取り付け付けた高压容器を開発した。この高压容器はヘリウムガス圧縮、内熱方式により 2000K までの昇温、2000bar までの加圧が可能である。また、高温に耐え X 線実験が可能なサファイア製試料容器を開発した。これらの高温高压技術と放射光を用いた高分解能 X 線非弾性散乱法を組み合わせることによって、世界ではじめて水銀流体の動的構造研究が可能になった。融点直上の液体状態から高密度気体に至る広い密度範囲、すなわち密度 13.55gcm^{-3} から 1.0gcm^{-3} おける水銀の非弾性散乱測定にはじめて成功し、X 線非弾性散乱スペクトルを得ることができた。さらに、バックグラウンド等の補正によりダイナミクス研究のための基本的物理量である動的構造因子を導出した。

第 4 章では、本研究で得た低密度化水銀流体の動的構造因子の解析方法と解析結果、その解釈について詳細に述べられている。まず、一般によく用いられるローレンツ関数と減衰調和振動子関数を組み合わせた簡易型モデルを用いて動的構造因子を解析し、それぞれの密度について分散関係を得た。その結果、金属-非金属転移が起きる密度領域で分散関係と音速の振る舞いに異常が見出された。すなわち、分散関係から見積もった音速は、超音波を用いて測定された音速に比べておよそ 3 倍にも上る大きな値を示すことが判明した。このことは、金属-非金属転移領域における微視的スケールのダイナミクスが巨視的スケールのダイナミクスと全く異なることを意味し、極めて興味深い結果である。一方、巨視的な密度ゆらぎが顕

在化する臨界点近傍では、臨界遅延によるスペクトル幅の低下という一般的な臨界現象は観測されるものの、金属-非金属転移領域で見られたような分散関係に異常は認められなかった。この金属-非金属転移領域における特異な現象についてさらに詳しく検討するために、一般化されたランジュバン方程式にもとづく記憶関数をモデル関数として用いて解析を行い、動的輸送係数や緩和時間などのパラメータを導出した。さらに、これらのパラメータの密度依存性を詳細に検討し、金属-非金属転移に伴う密度ゆらぎのマイクロダイナミクスについて定量的に論じた。さらに、流速密度相関関数を用いてゆらぎの緩和時間についての考察を行い、流速密度ゆらぎの時間変化から、サブピコ秒で生成消滅する金属的、非金属的クラスターの存在が金属-非金属転移の原因であるという結論を得た。

第5章では、 ^{201}Hg 核の核共鳴吸収を利用した動的構造研究について述べられている。これまで確認されていなかった ^{201}Hg の核励起を観測することにはじめて成功し、 ^{201}Hg を利用した液体水銀の測定結果について詳しく述べられている。さらに、 ^{201}Hg 核を含む種々の物質の動的構造研究の可能性が述べられている。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果についてのまとめと将来への展望が述べられている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、シンクロトロン放射光を用いた高分解能X線非弾性散乱法により低密度化水銀流体の動的構造研究を行い、その成果についてまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

超臨界条件下の金属流体は、ファン・デル・ワールス流体にはない多様で興味深い性質を示す。代表的な液体金属である水銀は、臨界点を超え、液体から気体へと連続的に膨張する過程で金属から絶縁体への転移を起こす。このように大きな物性変化が原子配列やダイナミクスとどのように関わっているかを調べることは重要である。しかしながら、水銀の臨界点は非常に高温高压であるため構造実験は困難であり、極く最近の静的構造研究を除き、動的構造研究は全く手付かずの状況であった。

申請者は、水銀流体の動的構造の解明を目的とし、研究手段として最も有効なX線非弾性散乱法に着目した。本研究の実施に先立ち、建設の初期段階にあった我が国の大型放射光施設SPring-8の高分解能X線非弾性散乱ビームラインの立ち上げに参画し、その完成に大きく貢献した。申請者は、この新しい測定技術を用いて、水銀流体の液体から気体にわたる広い密度領域でX線非弾性散乱測定を世界に先駆けて行い、動的構造研究のための基本的物理量である動的構造因子を得ることに成功した。これを減衰調和振動子モデルにより解析し、金属-非金属転移に伴う分散関係の異常を見出した。すなわち、分散関係から見積もった音速が超音波を用いて測定したマクロな音速に比べてはるかに大きく3倍にも上ることが明らかになった。さらに、一般化されたランジュバン方程式に基づく記憶関数を用いて詳細な解析を進め、流速密度ゆらぎおよびその緩和時間について検討を行った。その結果、サブピコ秒で生成消滅する金属的、非金属的クラスターの存在が金属-非金属転移の原因であるという結論を得た。

以上、本論文は、放射光を用いた水銀流体の高分解能X線非弾性散乱実験を世界に先駆けて実現し、金属-非金属転移の機構解明の鍵となる分散関係の異常を初めて見出したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年12月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。