

X 線非弾性散乱による
超臨界アルカリ金属流体の原子分子ダイナミクスの解明

(研究課題番号 16206063)

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

平成 19 年 3 月

研究代表者 田村剛三郎
(京都大学工学研究科教授)

はしがき

本報告書は、平成 16 年度から平成 18 年度までの 3 年間にわたって行われた文部科学省科学研究費補助金(基盤研究(A))による研究課題「X線非弾性散乱による超臨界アルカリ金属流体の原子分子ダイナミクスの解明」の研究成果をとりまとめたものである。本研究の研究組織、経費、研究経過と成果の概要、研究発表を以下に記し、最後に、この研究に関わる主要な成果を掲載した論文ならびに学位論文を収録した。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金・特別推進研究(2)「放射光を用いた超臨界金属流体の静的・動的構造の解明」(平成 11~15 年度)ならびに SPring-8 長期利用課題「超臨界金属流体の静的・動的構造の解明」(平成 12 年後期~15 年前期)を継続・発展させたものである。SPring-8 の放射光を利用した実験を計画したのは 10 年以上前になるが、上坪宏道先生(高輝度光科学研究センター前所長)をはじめ多くの先生方には当初から陰に陽にお力添えをいただいた。改めて御礼を申し上げる。また、実験に不可欠な高圧ガス特別設備をビームラインに設置することができたのは、高輝度光科学研究センターのビームライン担当者、安全管理室の方々、原子力研究所、理化学研究所の方々のご支援によるものである。それがなければこの研究を進めることができなかったであろう。神戸製鋼所、理学電機、高圧システムの各社には、高圧装置やX線装置の面で大変お世話になった。さらに、本研究を遂行するに当たり、下記の研究分担者、研究協力者以外にも直接、間接に多くの方々のご協力をいただいた。最後になるが、本研究のために助成金を交付された文部科学省に感謝する。

研究組織

- 研究代表者：田村剛三郎 (京都大学工学研究科教授)
- 研究分担者：松田 和博 (京都大学工学研究科助手)
- 乾 雅祝 (広島大学総合科学研究科助教授)
- 星野 公三 (広島大学総合科学研究科教授)
- 研究協力者：Alfred Baron (理化学研究所)
- 石川 大介 (理化学研究所)
- 大石 泰生 (高輝度光科学研究センター)
- 筒井 智嗣 (高輝度光科学研究センター)
- 坂口 佳史 (京都大学 COE 研究員)
- 佐藤 江平 (京都大学大学院修士課程)
- 三船 耕平 (京都大学大学院修士課程)

草刈 美里 (京都大学大学院修士課程)
 傍島 農之 (京都大学大学院修士課程)
 西井 匠 (京都大学大学院修士課程)
 向本 修平 (京都大学大学院修士課程)
 多田 裕俊 (京都大学大学院修士課程)
 成瀬 聖 (京都大学大学院修士課程)
 林 健太郎 (京都大学大学院修士課程)
 尾崎 祐輔 (京都大学大学院修士課程)

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	21, 500, 000	6, 450, 000	27, 950, 000
平成 17 年度	3, 800, 000	1, 140, 000	4, 940, 000
平成 18 年度	2, 900, 000	870, 000	3, 770, 000
総 計	28, 200, 000	8, 460, 000	36, 660, 000

研究経過と成果の概要

1) 背景

重力は遠くの物体に直接働き遮蔽されることはない。これに対して、クーロン力は遮蔽を受ける。電荷同士が様々な形で遮蔽し合う結果、われわれの身の回りの物質が多彩な性質をもつことになる。その著しい例が金属である。

金属が電気をよく通すのは、その中で電子が気体のように自由に動き回っているからであると考えられている。しかし、なぜ自由に振る舞うのかという問題は、実は大変難しい問題である。通常の金属中には 1 cm^3 当り 10^{22} 個もの膨大な数の電子がつまっており、非常に高密度状態にある。すなわち、電子同士は数Åという至近距離にあり、正イオンもごく近くにある。このためにクーロン引力や斥力は非常に強く働くはずであり、電子が何者にも邪魔されず、自由に振る舞うというのは大変不思議なことである。このような電子の振る舞いは、結局のところ、様々な相互作用の絶妙なバランスの上に成り立っており、そこで重要な役割を果たしているのが電荷同士の遮蔽効果である。このために、高密度であるにもかかわらず、電子はむしろ自由に振る舞えるという逆説的なことが起きる。多体電子系のもつ不思議な性質は古くから興味をもたれ、なかでも、密度の減少に対して電子の振る舞いがどのように変わるかという問題は多体電子論の中心テーマであった。よく知られているように、低密度極限において電子系の結晶化（ウィグナー結晶、1934年[1]）が起きる。

近年、多体電子論の発展と精密化により、低密度電子ガスに新たな不安定挙動が現れることが明らかになった[2]。電子密度の減少は、電子1個あたりの占有体積の半径をボーア半径で規格化した、いわゆるウィグナーザイツ電子半径 r_s の増大として表現されるが、ちょうど $r_s = 5.25$ のところで、電子ガスの圧縮率が大きな正の値から大きな負の値へ転ずることが判明した[3]。圧縮率が負であることは、外力が無くても自ら縮むということであり、電子ガスが熱力学的に不安定になることを意味する。また、圧縮率が負になると、総和則の結果として、電子ガスの静的誘電関数（長波長極限）もまた負になる。誘電関数が負の媒質中では、正であれ負であれ、同符号の試験電荷の間に引力が働き、通常とは全く違った状況が生じる[4]。 $r_s \geq 5.25$ の低密度領域では電子同士の間に引力が働くという奇妙なことが起きる。

電子ガス不安定挙動の問題は、いわゆるジェリウムモデルすなわち一様な正電荷を背景とした電子ガスを対象として理論的に取り扱われてきた。このモデルでは正電荷が固定されているため、電子系の不安定性が、ただちに正電荷も含めた全体系の不安定性を引き起こすものではない。また、正電荷の局在化やゆらぎを許容した場合についても多くの議論が

なされてきたが、不安定挙動の実在性に関しては賛否両論があり、定説は無い。実験の立場からは、そもそも電子系の密度をいかにして減少させるかという現実的な問題がある。通常の金属結晶の場合、 r_s は2~4、5程度であるから、何らかの方法で金属結晶の体積を大きく膨張させることができれば $r_s = 5.25$ までの低密度化が可能に思えるが、実際問題としては難しい。このように、電子ガス全体が引力的になり自発的収縮が起きるという不思議な挙動（熱力学的・静電的不安定性）は、理論的にあり得るとしても実際にその存在を確かめる術のない非現実的なものであるという考え方がこれまで支配的であった。

結晶から目を転じ、金属流体を考えると事情は変わる。液体に圧力をかけ沸騰を抑えながら温度を上げてゆくと、融点から液体・気体超臨界領域、さらに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である。このことは同時に、電子密度を連続的かつ大幅に減少させることになる。すなわち、金属流体を用いることにより電子ガス不安定挙動の研究が可能になる。

2) 研究目的

本研究は、アルカリ金属流体であるルビジウムを対象とし、これを膨張させ、電子密度を連続的に低下させることによって、電子ガス不安定挙動が実在するかどうかを調べることを目的として行われた。ルビジウムは、一価金属であり、球対称のフェルミ面をもち、自由電子ガスとして振る舞う最も単純な金属である。さらに、臨界点が比較的低いため大幅な体積膨張が可能であるので、研究対象としてふさわしい。電子系の挙動はイオン系の静的・動的構造に鋭敏に反映されると考えられるので、ルビジウムの体積を膨張させながら、SPring-8の放射光を用いてX線回折、X線小角散乱、X線非弾性散乱測定を行い、イオンの挙動を観察した。

3) 放射光実験

研究代表者は、平成11年から15年までの5年間、文科省科研費・特別推進研究(2):「放射光を用いた超臨界金属流体の静的・動的構造の解明」を進めてきた[5]。特別推進研究では、研究代表者らが独自に開発した高温高压装置を第三世代大型放射光施設SPring-8の3つのビームラインに設置し、水銀などの超臨界金属流体を対象に(1)X線回折測定により短・中距離構造、(2)X線小角散乱測定により密度のゆらぎ等の長距離構造、さらに(3)X線非弾性散乱測定により動的構造について研究を行ってきた。流体ルビジウムの実験は、この高温高压装置を用いて行った。その際、水銀の場合と実験条件が異なるので、装置内部に改良を加えた。

4) モリブデン試料容器の開発

水銀の場合にはサファイア製の試料容器を自作し、これを高温高压実験に用いてきたが、流体ルビジウムは反応性が強いのでサファイアを用いることができない。この問題を克服

するため、特殊な構造を持つモリブデン容器を開発した[6]。別々に製作したモリブデン製のパーツを電子ビーム溶接あるいはロウ付けにより一体化して試料容器を完成させた。特別に工夫を凝らしたのは、X線が透過する部分には単結晶モリブデンを用い、それを数十ミクロンまで薄くした点である。

5) 結果

膨張してゆく流体ルビジウムのマイクロ構造に極めて特異な変化が現れることが分かった。すなわち、体積膨張と共に平均原子間距離が増大しているにも関わらず、密度 1.1gcm^{-3} 以下になると最近接原子間距離が逆に短縮するという特異な振る舞いがX線回折測定から明らかになった[7,8]。このことは、Rbイオン間に引力が新たに発生したことを物語る。 1.1gcm^{-3} という密度は、液体-気体臨界密度 0.38gcm^{-3} よりはるかに大きく、むしろ融点での密度 1.46gcm^{-3} に近い。強調すべきことは、特異な構造変化が起きたのが臨界点から遠く離れた金属領域であるということである。当初、この原子間距離の短縮が二原子分子 Rb_2 の形成によるものであると考えていた。実際、気体中には Rb_2 が主成分として存在することが知られており、また、臨界点近傍の液体側においてすでに Rb_2 が存在するという最近の実験報告もあり、これらをもとに考えれば、二原子分子が非常に早い段階で形成され始めたと考えてもそれほど不自然ではないかもしれない。しかし、金属であることが明確な高密度状態の中で、共有結合性の安定な二原子分子が本当に存在し得るのか、金属結合と共有結合が具体的にどのような形で共存できるのかという疑問が残る。

興味深いことに、最近接原子間距離の短縮が始まる密度は、低密度電子ガスの圧縮率が負になる密度 ($r_s = 5.25$) に完全に一致することが明らかになった。このことは、特異なマイクロ構造の変化が電子ガスの不安定性を起源とするものであることを意味する。イオン間に引力が働くようになったのは、電子ガスの誘電関数が負になったことによるものである。さらに、X線小角散乱によりこの密度領域 ($r_s = 5.25$) において相関長が $5\text{\AA}$ 程度の弱い密度ゆらぎが発生すること[7,8]、X線非弾性散乱により分散関係の異常が現れることを確認した[9]。このように、我々の実験は、流体中のイオンをプローブとして、低密度電子ガスの不安定挙動を初めて捉えることができた。

6) 負の誘電率

負の誘電関数(誘電率)が何を意味するのか、そもそも誘電率が負の値をとり得るのかという素朴な疑問がある。初等的な電磁気学の教科書では、一様で等方的な誘電媒質の誘電率は正であるとしている。負にはならないとはっきりと書いてある教科書もある。通常の教科書では、分極が全電場に比例するという前提から出発しているため、電束密度の全電場に対する比例係数として定義された誘電率は正の値しかとりえない。ここで視点を変え、分極は全電場でなく電束密度に比例するという前提を置くと、比誘電率が1より大き

いか、あるいは負の値をとるということが出てくる。一見すると、二つの前提に大きな差異はないように思えるが、線形応答理論の考え方に適しているのは後者である。媒質に誘電的变化を起させるために我々が外部からコントロールできるのは電束密度である。電荷を持ち込むことにより電気力線で表される電場（電束密度）は我々が自由に設定することができる。これが原因となって、媒質に分極が生じる。したがって、分極と電束密度の比例係数である電気的感受率は、線形応答理論における応答関数の性格を持つことができる。一方、電束密度と分極電場の和として定義されている全電場は、分極電場が媒質に依存するため、やはり媒質依存の性質をもつ。つまり、全電場は、我々が自由に設定できる量ではあり得ないし、媒質の分極を引き起す初期原因となり得ない。このことから、最初の前提、分極と全電場の比例係数は応答関数の性格を持つことができない。同じような意味で、誘電率自身は応答関数ではなく、その逆数が応答関数となる。このような考え方をもとにして、負の誘電率を持つ媒質が存在し得ることが一般的な形で示される[2,10,11]。

正電荷を誘電媒質中に持ち込むと、電束密度に比例して分極電場が発生し、全電場が決まる。言い換えると、真空中に正電荷を置き、発生した電場（電束密度）の中へ誘電媒質を持ち込むと媒質に分極が起き、全電場が決まる。一様な媒質中のマックスウェル方程式を用いると、正電荷（真電荷）の周りの電束密度が求まり、これを媒質の誘電率で割ることにより全電場が求まる。全電場は、そこに置いた試験電荷（正）に働く力によって測られる。媒質の分極が全く起きない場合は、媒質の誘電率は真空中のものに等しく、全電場は真空中のクーロン力によるものに等しい。分極が大きくなると、全電場は小さくなり誘電率は大きくなる。このことは、正電荷が分極負電荷によって遮蔽を受け、クーロン力が弱められたことになる、すなわち試験電荷が受ける力が小さくなる。分極がさらに大きくなり、誘電率が無限大になると全電場はゼロ、すなわち試験電荷は正電荷から全く力を受けなくなる。このことは、正電荷が同量の分極負電荷によって完全に遮蔽されたことを意味する。それでは、誘電率が負になると一体どのようなことが起きるのか。このときには、全電場ベクトルが電束密度ベクトルと逆向き、すなわち試験電荷（正）が正電荷の方向へ力を受けることになる。正電荷と試験電荷だけを見れば、正電荷同士に引力が働くという結果になっている。別の見方をすると、分極が電束密度を凌駕するという異常な事態が生じていることになる。遮蔽ということからすれば、正電荷の周りに過剰な量の負電荷が取り巻くような事態（過剰遮蔽）が起きていることを意味する。このような異常な事態、特異な現象の向こう側で何が起きているのか。具体的なメカニズムは、媒質が何であるかによって異なるであろう。過剰遮蔽の実態はミクロな立場から明らかにされなければならない。

流体ルビジウム中のイオン同士が近づくということだけを見れば、媒質の誘電率が負に

なり、イオン間に引力が発生したと考えることもできるし、あるいは別の可能性として、共有結合ができ Rb_2 が生成されたと考えることもできる。しかし、イオンが近づき始める電子密度がちょうど電子ガス不安定性の起きる密度に一致するという事実は、前者を強く支持する。電子ガスの不安定化（負の誘電率の発生）に伴ってルビジウムイオンの周りに過剰遮蔽が起きていると考える方がより自然である。電子ガスにおける負の誘電率の起源については、微視的立場からの興味深い理論がすでにいくつか発表されている[12]。

7) 今後の課題

他のアルカリ金属についても同じようなことが観測できるかどうかは、非常に重要である。現在、セシウム、カリウムについてX線回折、X線小角散乱測定を行っている。セシウムについては、電子ガスが不安定性を起す密度でルビジウムと同じ振る舞いをする事が分かった。このことは、特異な構造変化が電子ガスの不安定性起源であることを強く支持すると同時に、負の誘電率をもつ電子ガスが実在することをより明確に示すものである。

また、電子状態を直接観測するために、コンプトン散乱（X線非弾性散乱）の測定を計画している。コンプトン散乱は高温高压下で電子状態の観測が可能なほとんど唯一の手段である。電子ガス不安定挙動が起きる領域で、コンプトンプロファイルが自由電子のものからどのようにずれるかを調べることは大変興味深い。さらに、誘電関数について情報を得るために、X線非弾性散乱により電子系の動的構造因子を測定することも視野に入れている。

8) 展望

これまで述べてきたように、低密度電子ガスが負の誘電率をもつという理論予測は、ウィグナー以来発展してきた多体電子論の大きな成果のひとつである。しかし、その実在性については長く疑問視されてきた。我々は、アルカリ金属を膨張させ、電子密度を低下させることによって、負の誘電率をもつ電子ガスが、単に想像の産物ではなく、実在することを実験的に証明した。

負の誘電率をもつ電子ガス中では同種電荷が引き合うという奇妙なことが起きる。このために、電子自身もまた互いに引き合いペアを作る可能性があり、フォノンを介しない新たな超伝導機構が可能になる。実際、このような考え方に基づいた超伝導理論がすでにいくつか提案されており[12]、これらの理論モデルが今後益々現実味を帯び、高温超伝導体を理解する上においても重要な役割を果たすようになるであろう。また、フォノンが介在する超伝導の場合においても、電子系が負の誘電率をもつことによってフォノンの分散関係に変調が生じ、このため超伝導温度が大幅に上昇し室温超伝導の可能性があるという理論も出てきている[11, 13]。

膨張した流体ルビジウムをそのまま低温に凍結すれば超伝導を示す可能性は大いにあ

るが、実際問題としてそれは不可能である。しかし、それに代わる固体、例えばルビジウムやセシウムに希ガスなどの他元素を混ぜることによって電子密度を低下させることは実現可能である。負の誘電率をもった電子系を作り出すことが重要であるという認識に立てば、それを実現する方法はいくらでも考えられるはずである。この方針に沿った研究・開発は、超電導分野の研究者にとって大いに夢のある仕事であり、画期的な成果をもたらす可能性を秘めている。

かつてシリコンやゲルマニウムが、正の大きな誘電率をもつ媒質として電子やホールに活躍の場を提供し、このことが後のエレクトロニクス的发展を促してきた。いま新しく、低密度電子ガスが、負の誘電率をもつ媒質として電子やホールに活躍の場を提供することになる。近い将来、負の誘電率をもつ電子ガスを使った新規な超伝導体の創製が可能になるであろう。負の誘電率をもつ電子ガスが実在するという新たなパラダイムを得たことは、基礎物理学への大きな貢献であると同時に、材料開発のための有効な指針となる。

参考文献

- [1] E.P. Wigner, Phys. Rev. 46 (1934) 1002.
- [2] D.Pines and P. Nozieres, The theory of quantum liquids (W.A. Benjamin inc., New York 1966).
- [3] D.M. Ceperly and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 69 (1980) 566-569.
- [4] Y. Takada, Abstract submitted for the March 2006 Meeting of APS.
- [5] 田村剛三郎、科研費(特別推進研究(2) 課題番号11102004)研究成果報告書、平成16年3月。
- [6] K. Matsuda, K.Tamura, M. Katoh and M. Inui, Rev. Sci. Instrum., 75 (2004) 709. [本報告書に収録]
- [7] K. Matsuda, K.Tamura and M. Inui, Phys. Rev. Lett., 98 (2007) 096401. [収録]
- [8] 松田和博、博士論文：低密度流体ルビジウムの静的構造に関する研究、平成 18 年 10 月。 [収録]
- [9] 向本修平、修士論文：流体ルビジウムの高分解能非弾性X線散乱実験、平成 19 年 3 月。 [収録]
- [10] O.V. Dolgov, D.A. Kirzhnits and E.G. Maksimov, Rev. Mod. Phys., 53 (1981) 81.
- [11] 立木昌、室温超電導の夢、超電導 Web21, 2006 年 5,7,9,11 月号, 1-10 頁。
- [12] Y. Takada, J. Supercond., 18 (2005) 185.
- [13] M. Tachiki, M.Machida and T. Egami, Phys. Rev. B, 67 (2003) 174506.

研究発表

1. 学会誌等

【平成 16 年度】

D. Ishikawa, M. Inui, K. Matsuda, K. Tamura, S. Tsutsui, and A.Q.R. Baron, Fast sound in expanded fluid Hg accompanying the metal-nonmetal transition, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 097801(1-4).

K. Tamura, M. Inui, K. Matsuda and D. Ishikawa, Structural studies of expanded fluid metals using synchrotron radiation, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **29** (2004) 83-88.

K. Matsuda, K. Tamura, M. Katoh and M. Inui, Molybdenum cell for x-ray diffraction measurements of fluid alkali metals at high temperatures and high pressures, *Rev. Sci. Instrum.*, **75** (2004) 709-712.

D. Ishikawa, M. Inui, K. Matsuda, and K. Tamura, Collective dynamics in dense Hg vapour, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** (2004) L45-L50.

S. Hosokawa, K. Tamura, Temperature driven semiconductor-metal transition and structural changes in liquid As₂Se₃, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** (2004) R1465-R1490

田村剛三郎、放射光を用いた超臨界金属流体の静的・動的構造の解明、H11~H15 年度科研費(特別推進研究(2))研究成果報告書、2004 年 3 月。

田村剛三郎、超臨界金属流体の構造研究-隠されていたもうひとつのゆらぎ-, *SPring-8* 利用者情報、2004 年 5 月、203 頁。

A. Harada, F. Shimojo, S. Ogata, K. Hoshino, Dynamic Properties of Disordered Phases of Carbon, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29** (2004) 3673-3676.

R. Goto, F. Shimojo S. Munejiri, K. Hoshino, Structural and Electronic Properties of Liquid Ge-Sn Alloy: ab initio Molecular-Dynamics Simulations, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73** (2004) 2746- 2752.

【平成 17 年度】

M. Inui, D. Ishikawa, K. Matsuda, K. Tamura, Observation of fast sound in metal-nonmetal transition in liquid Hg, *J. Phys. Chem. Solids*, **66** (2005) 2223-2229.

T. Yamaguchi, K. Yoshida, M. Inui, Collective dynamics of supercritical water, *J. Phys. Chem. Solids*, **66** (2005) 2246-2249.

A. Harada, F. Shimojo, K. Hoshino, A Desorption Mechanism of Hydrogen Atoms Adsorbed on A Graphite Layer :Ab Initio Molecular-Dynamics Simulations, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74** (2005) 2270-2276.

A. Harada, F. Shimojo, K. Hoshino, Pressure-Induced Structural Change of Liquid Carbon Studied by Ab Initio Molecular-Dynamics Simulations, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74** (2005) 2017-2024.

【平成 18 年度以降】

- K. Matsuda, M. Inui and K. Tamura, Structural studies of expanded fluid rubidium up to the supercritical regions, *Science and Technology of Advanced Materials*, **7** (2006) 483-489.
- Y. Sakaguchi and K. Tamura, Dynamics of photodarkening in amorphous arsenic chalcogenide, *Journal of Optoelectronic and Advanced materials*, **8** (2006) 2102-2107.
- Y. Sakaguchi and K. Tamura, Photo-induced Metastable state of S₈ clusters in liquid sulphur, *Material research Society Symposium Proceedings*, **918** (2006) 0918-H03-02.
- Y. Sakaguchi and K. Tamura, Fast Photodarkening in Amorphous and Liquid Chalcogenides, *Material research Society Symposium Proceedings*, **918** (2006) 0918-H03-03.
- F. Shimojo and K. Hoshino, Chain structure and electronic states of liquid Rb-Se mixtures by *ab initio* molecular-dynamics simulations, *Phys. Rev. B*, (2006) 104202-104205.
- 乾, 松田, 田村, 石川, 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.
- 坂口佳史, 田村剛三郎, 液体イオウの光誘起重合転移, *高分子加工*, **55** (2006) 51-61.
- 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, *J. Appl. Cryst.*, **40** (2007) s537-s539.
- K. Matsuda, K. Tamura and M. Inui, Instability of the electron gas in an expanding metal, *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 096401(1-4).
- 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.*, **98** (2007) 185504(1-4).
- Y. Kajiwar, M. Inui, K. Matsuda, K. Tamura and S. Hosokawa, X-ray diffraction measurement of liquid As₂Se₃ by using third-generation synchrotron radiation, *J. Non-Cryst. Solids*. **353** (2007) 1985-1989.
- 坂口佳史、田村剛三郎, 液体イオウの光誘起構造変化, *硫酸と工業*, **April** (2007) 10-23.
- Y. Sakaguchi and K. Tamura, Laser-induced pattern formation in liquid sulfur: An indication of laser-induced phase transition to ordered polymer, *Eur. Phys. J. E*, in press.
- Y. Sakaguchi and K. Tamura, Accumulation and Decay Processes in Photodarkening of Amorphous Chalcogenide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, in press.
- Y. Sakaguchi and K. Tamura, A possibility of photo-induced semiconductor-metal transition in liquid selenium, *J. Non-Cryst. Solids*, in press.
- Y. Sakaguchi and K. Tamura, Photodarkening Process in Amorphous Chalcogenide – Measurements of Transient Photo-induced Optical Absorption -, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, in press.
- 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, J. Appl.. Cryst., to be published.

K. Tamura, M. Inui, K. Matsuda and D. Ishikawa, The metal-nonmetal transition and the structural instability in expanded fluid metals, J. Non-Cryst. Solids. to be published.

K. Matsuda, M. Inui, and K. Tamura, Structural studies of expanded fluid rubidium up to the supercritical regions, Science and Technology of Advanced Materials, to be published.

K. Matsuda, M. Inui, M. Kusakari and K. Tamura, X-ray diffraction studies of fluid rubidium: From liquid to dense vapor, J. Non-Cryst. Solids, to be published.

D. Ishikawa, M. Inui, K. Matsuda, K. Tamura, Sound wave anomaly in expanded fluid Hg near the metal-non-metal transition measured by high-resolution inelastic x-ray scattering, J. Non-Cryst. Solids, to be published.

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-non-metal transition, J. Non-Cryst. Solids, to be published.

2. 口頭発表

【平成 16 年度】

松田和博、乾雅祝、草刈美里、坂口佳史、田村剛三郎、X-ray diffraction studies of fluid rubidium: From the liquid to a dense vapor, The 12th International conference on Liquid and amorphous metals (Metz University, France), 2004 年 7 月

田村剛三郎、乾雅祝、松田和博、石川大介、The metal-nonmetal transition and the structural instability in expanded fluid metals(招待講演)、The 12th International conference on Liquid and amorphous metals (Metz University, France), 2004 年 7 月

乾雅祝、佐藤江平、三船耕平、松田和博、石川大介、田村剛三郎、Wide and small angle x-ray scattering measurements for expanded fluid Se accompanying the semiconductor-metal and metal-non-metal transition、The 12th International conference on Liquid and amorphous metals (Metz University, France), 2004 年 7 月

乾雅祝、松田和博、石川大介、伊藤有、伊藤英之、田村剛三郎、大石泰生、Small angle x-ray scattering measurements for expanded fluid Hg up to the supercritical region、The 12th International conference on Liquid and amorphous metals (Metz University, France), 2004 年 7 月

石川大介、乾雅祝、松田和博、田村剛三郎、筒井智嗣、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、The 12th International conference on Liquid and amorphous metals (Metz University, France), 2004 年 7 月

仙田康浩、下條冬樹、星野公三、Dynamic properties of the liquid phosphorus studied by ab initio molecular-dynamics simulations、The 12th International conference on Liquid and amorphous metals (Metz University, France), 2004 年 7 月

X. Hong, 乾雅祝、田村剛三郎、Structural variation of expanded fluid mercury during M-NM transition: a Reverse Monte Carlo study、The 12th International conference on Liquid and amorphous metals (Metz University, France), 2004 年 7 月

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 (青森大) 2004 年 9 月

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 (青森大) 2004 年 9 月

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 (青森大) 2004 年 9 月

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 (青森大) 2004 年 9 月

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 (青森大) 2004 年 9 月

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 II、日本高圧力学会 第 45 回高圧討論会 (立命館大) 2004 年 10 月

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 III、日本高圧力学会 第 45 回高圧討論会 (立命館大) 2004 年 10 月

亜臨界水および超臨界水の X 線非弾性散乱測定、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、日本高圧力学会 第 45 回高圧討論会 (立命館大) 2004 年 10 月

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 (東京理科大) 2005 年 3 月

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 (東京理科大) 2005 年 3 月

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 (横浜国立大) 2005 年 3 月

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 (東京理科大) 2005 年 3 月

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 (東京理科大) 2005 年 3 月

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 (東京理科大) 2005 年 3 月

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 (東京理科大) 2005 年 3 月

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 (東京理科大) 2005 年 3 月

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 (東京理科大) 2005 年 3 月

坂口佳史、田村剛三郎、液体セレンの光誘起半導体-金属転移の検証、日本物理学会 (九州大学) 2004 年 3 月.

坂口佳史、田村剛三郎、液体セレンの光誘起半導体-金属転移、日本金属学会 (東京工業大学) 2004 年 3 月.

Y. Sakaguchi, N. Horiuchi and K. Tamura, Photo-induced generation of giant molecules and pattern formation in liquid sulphur, International Workshop on Dynamics of Complex Fluids, (京都大学) 2004 年 3 月.

Y. Sakaguchi and K. Tamura, A possibility of photo-induced semiconductor-metal transition in liquid selenium, 12th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, 2004 July, Metz, France.

坂口佳史、田村剛三郎、液体セレンの光伝導度、日本物理学会 (青森大学) 2004 年 9 月.

【平成 17 年度】

田村剛三郎、International Workshop on Neutron Brillouin Scattering, Static and dynamic structure of expanded fluid Hg (招待講演)、(ペルージャ、イタリア) 2005 年 6 月

松田和博、乾雅祝、丹羽創、向本修平、多田裕俊、田村剛三郎、Structural studies of expanded fluid rubidium up to the supercritical region, The 6th Liquid Matter Conference (Utrecht University, the Netherlands) 2005 年 7 月

山口敏男、吉田亨次、細川伸也、乾雅祝、筒井智嗣、Alfred Q.R. Baron、Collective dynamics of sub- and supercritical water、The 6th Liquid Matter Conference (Utrecht University, the Netherlands) 2005 年 7 月

山根阿樹、下條冬樹、星野公三、Structure of supercritical fluid mercury studied by large-scale molecular-dynamics simulations、The 6th Liquid Matter Conference (Utrecht University, the Netherlands) 2005 年 7 月

乾雅祝、細川伸也、松田和博、筒井智嗣、A.Q.R. Baron、High-resolution inelastic x-ray scattering measurements of liquid Se、The 6th Liquid Matter Conference (Utrecht University, the Netherlands) 2005 年 7 月

仙田康浩、下條冬樹、星野公三、The structures of liquid phosphorus at high temperature and pressure studied by ab initio molecular-dynamics simulations、The 6th Liquid Matter Conference (Utrecht University, the Netherlands) 2005 年 7 月

原田晶子、下條冬樹、星野公三、Structure of liquid carbon at high pressures: ab initio

molecular-dynamics simulation、The 6th Liquid Matter Conference (Utrecht University, the Netherlands) 2005 年 7 月

星野公三、安仁屋勝、下條冬樹、Chain structure and electronic states of liquid alkali-chalcogen mixtures by ab initio molecular-dynamics simulations、The 6th Liquid Matter Conference (Utrecht University, the Netherlands) 2005 年 7 月

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 (広島大) 2005 年 9 月

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 (同志社大) 2005 年 9 月

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 (同志社大) 2005 年 9 月

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 (同志社大) 2005 年 9 月

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 (同志社大) 2005 年 9 月

松田和博、低密度アルカリ金属流体における構造不安定性(シンポジウム講演)、日本物理学会 (同志社大) 2005 年 9 月

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 (同志社大) 2005 年 9 月

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ァイト中の水素の結合状態、日本物理学会 (同志社大) 2005 年 9 月

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 (同志社大) 2005 年 9 月

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 (同志社大) 2005 年 9 月

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マイクロ構造、日本高圧力学会 第 46 回高圧討論会 (室蘭工業大) 2005 年 10 月

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、日本高圧力学会 第 46 回高圧討論会 (室蘭工業大) 2005 年 10 月

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 (愛媛大・松山大) 2006 年 3 月

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 (愛

媛大・松山大) 2006 年 3 月

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 (愛媛大・松山大) 2006 年 3 月

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 (愛媛大・松山大) 2006 年 3 月

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 (愛媛大・松山大) 2006 年 3 月

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 (愛媛大・松山大) 2006 年 3 月

星野公三、水素吸蔵物質としてのカーボンナノ構造 (シンポジウム講演)、日本物理学会 (愛媛大・松山大) 2006 年 3 月

坂口佳史、新川智史、田村剛三郎、液体セレンの光誘起半導体-金属転移 II, 日本金属学会 (横浜国立大学) 2005 年 3 月.

坂口佳史、田村剛三郎、イオウにおけるレーザー誘起パターン形成、日本物理学会 (東京理科大学) 2005 年 3 月.

坂口佳史、田村剛三郎、イオウにおける光誘起重合転移とパターン形成、高分子学会 (横浜) 2005 年 5 月.

Y. Sakaguchi and K. Tamura, Photo-induced Pattern Formation of Polymeric Sulphur, Yukawa Institute for Theoretical Physics Workshop "Soft Matter as Structural Materials", (京都大学) 2005 年 8 月.

坂口佳史、田村剛三郎、微弱パルスレーザー光によって誘起されるアモルファスセレン化砒素の光黒化現象、日本金属学会 (広島大学) 2005 年 9 月.

坂口佳史、田村剛三郎、液体 As_2Se_3 のレーザー励起過渡吸収スペクトル、日本物理学会 (同志社大学) 2005 年 9 月.

坂口佳史、田村剛三郎、Melt-quenched a- As_2Se_3 のレーザー励起過渡吸収スペクトル、応用物理学会 (徳島大学) 2005 年 9 月.

坂口佳史、田村剛三郎, Photo-generated giant molecules of elemental sulphur, Kyoto-TUM Workshop (京都大学) 2005 年 10 月

【平成 18 年度】

松田和博、乾雅祝、丹羽創、向本修平、田村剛三郎、Small angle x-ray scattering measurements for fluid Rb up to the supercritical regions, XIII International Conference on Small-angle scattering (京都国際会館) 2006 年 7 月

乾雅祝、Medium-range fluctuations accompanying the metal-non-metal transition in expanded fluid Hg, XIII International Conference on Small-angle scattering (京都国際会館) 2006 年 7 月

乾雅祝、松田和博、田村剛三郎、佐藤江平、傍島農之、多田裕俊、Small angle x-ray scattering measurements of expanded fluid Se in the semiconductor-metal transition region using synchrotron radiation、XIII International Conference on Small-angle scattering (京都国際会館) 2006 年 7 月

萩田克美、荒井隆、乾雅祝、松田和博、田村剛三郎、Reverse Monte Carlo analysis for small-angle scattering of expanded fluid Hg: connection to the wide-angle structure factor、XIII International Conference on Small-angle scattering (京都国際会館) 2006 年 7 月

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 (千葉大) 2006 年 9 月

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 (千葉大) 2006 年 9 月

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 (千葉大) 2006 年 9 月

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 (千葉大) 2006 年 9 月

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 (千葉大) 2006 年 9 月

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 (千葉大) 2006 年 9 月

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、原田晶子、下條冬樹、星野公三、日本物理学会 (千葉大) 2006 年 9 月

梶原行夫、乾雅祝、松田和博、田村剛三郎、細川伸也、X-ray diffraction measurement of liquid As_2Se_3 by using third-generation synchrotron radiation、10th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (Praha, Czech Republic) 2006 年 9 月

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、日本高圧力学会 第 47 回高圧討論会 (熊本市産業文化会館) 2006 年 11 月

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マイクロ構造研究、日本高圧力学会 第 47 回高圧討論会 (熊本市産業文化会館) 2006 年 11 月

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_2Se_3 の X 線回折測定、日本高圧力学会 第 47 回高圧討論会 (熊本市産業文化会館) 2006 年 11 月

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、日本高圧力学会 第 47 回高圧討論会 (熊本市産業文化会館) 2006 年 11 月

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 (千葉工大) 2007 年 3 月

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 (鹿児島大) 2007 年 3 月

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 (鹿児島大) 2007 年 3 月

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 (鹿児島大) 2007 年 3 月

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 (鹿児島大) 2007 年 3 月

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 (鹿児島大) 2007 年 3 月

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 (鹿児島大) 2007 年 3 月

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 (鹿児島大) 2007 年 3 月

坂口佳史、田村剛三郎、ナノ秒、マイクロ秒領域で観測される液体カルコゲナイドの光黒化現象、日本物理学会 (愛媛大学) 2006 年 3 月.

坂口佳史、田村剛三郎、パルスレーザー光によって誘起されるアモルファスカルコゲナイドの光黒化現象とその緩和、応用物理学会 (武蔵工業大学) 2006 年 3 月.

坂口佳史、田村剛三郎、アモルファス・カルコゲナイド半導体におけるパルスレーザー光照射の効果、日本金属学会 (早稲田大学) 2006 年 3 月.

Y. Sakaguchi and K. Tamura, Fast Photodarkening in Amorphous and Liquid Chalcogenide, Material Research Society Spring Meeting 2006, 2006 April, San Francisco, U.S.A.

Y. Sakaguchi and K. Tamura, Photo-induced Metastable State of S₈ Clusters in Liquid Sulfur, Material Research Society Spring Meeting 2006, 2006 April, San Francisco, U.S.A.

坂口佳史、田村剛三郎、イオウにおける光誘起重合転移とパターン形成 II, 高分子学会 (名古屋) 2006 年 5 月.

Y. Sakaguchi and K. Tamura, Photodarkening Process in Amorphous Chalcogenide -Measurements of Transient Photo-induced Optical Absorption-, International Conference on Optical and Optoelectronic Properties of Materials and Applications 2006, 2006 July, Darwin, Australia.

Y. Sakaguchi and K. Tamura, Accumulation and Decay Processes in Photodarkening of Amorphous Chalcogenide, 7th International Congress on Solid State Chemistry, 2006 August, Pardubice, Czech Republic.

Y. Sakaguchi and K. Tamura, Photodarkening in amorphous and liquid chalcogenide, 2nd International Symposium on New Material Science, (京都大学) 2006 年 9 月.

坂口佳史、田村剛三郎, パルスレーザー光によって誘起されるアモルファスカルコゲナイドの光黒化現象とその緩和 II, 応用物理学会 (立命館大学) 2006 年 9 月.

収録した論文

本研究課題に関係する主要な論文を抜粋し以下の順序で収録した。

- 1) Molybdenum cell for x-ray diffraction measurements of fluid alkali metals at high temperatures and high pressures,
K. Matsuda, K. Tamura, M. Katoh and M. Inui,
Rev. Sci. Instrum, **75** (2004) 709-712.
- 2) Instability of the electron gas in an expanding metal,
K. Matsuda, K. Tamura and M. Inui,
Phys. Rev. Lett., **98** (2007) 096401(1-4).
- 3) Fast sound in expanded fluid Hg accompanying the metal-nonmetal transition,
D. Ishikawa, M. Inui, K. Matsuda, K. Tamura, S. Tsutsui, and A.Q.R. Baron,
Phys. Rev. Lett., **93** (2004) 097801(1-4).
- 4) Medium-range fluctuations accompanying the metal-nonmetal transition in expanded fluid Hg,
M. Inui, K. Matsuda, D. Ishikawa, K. Tamura and Y. Ohishi,
Phys. Rev. Lett., **98** (2007) 185504(1-4).
- 5) 博士論文: 低密度流体ルビジウムの静的構造に関する研究、松田和博、平成 18 年 10 月.
- 6) 修士論文: 流体ルビジウムの高分解能非弾性X線散乱実験、向本修平、平成 19 年 3 月.

Molybdenum cell for x-ray diffraction measurements of fluid alkali metals at high temperatures and high pressures

Kazuhiro Matsuda^{a)} and Kozaburo Tamura

Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

Masahiro Katoh

Material Research Department, Allied Material Corporation, Iwasekoshi-Machi 2, Toyama 931-8543, Japan

Masanori Inui

Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8521, Japan

(Received 27 October 2003; accepted 15 November 2003)

We have developed a sample cell for x-ray diffraction measurements of fluid alkali metals at high temperatures and high pressures. All parts of the cell are made of molybdenum which is resistant to the chemical corrosion of alkali metals. Single crystalline molybdenum disks electrolytically thinned down to 40 μm were used as the walls of the cell through which x rays pass. The crystal orientation of the disks was controlled in order to reduce the background from the cell. All parts of the cell were assembled and brazed together using a high-temperature Ru-Mo alloy. Energy dispersive x-ray diffraction measurements have been successfully carried out for fluid rubidium up to 1973 K and 16.2 MPa. The obtained $S(Q)$ demonstrates the applicability of the molybdenum cell to x-ray diffraction measurements of fluid alkali metals at high temperatures and high pressures.

© 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1646769]

I. INTRODUCTION

A considerable amount of theoretical or experimental works have been given to investigate the physical properties of fluid metals over a wide range of temperature and pressure. Much attention has been paid to those in the critical region, where various phenomena particular to fluid metals appear.¹ The metal-nonmetal (M-NM) transition observed around the critical region is a marked phenomenon, which distinguishes metallic fluids from normal insulating fluids.²

Fluid alkali metals are typical examples of materials whose physical properties are strongly dependent on the thermodynamic state. Liquid alkali metals near the triple point are generally regarded as simple monatomic liquids with their physical properties resembling those of the solid state. The transport properties such as electrical conductivity are well explained within the framework of nearly-free-electron model. However, the deviation from the model appears when the density of the liquids decreases.³ When the fluids are expanded further by heating up to the critical point, the conductivity substantially decreases and eventually the M-NM transition occurs, which implies a drastic variation in the nature of the interatomic interaction as indicated by the conductivity data of rubidium (Rb)⁴ and cesium (Cs).⁵

It is interesting to investigate the interrelation between the electronic and the structural properties in the M-NM transition region. Several structural studies on expanded fluid alkali metals at a high temperature region have been carried out. Franz *et al.*⁶ performed neutron diffraction experiments of Rb up to 2000 K. Winter *et al.*³ also carried out the neu-

tron diffraction of Cs up to its critical region. Diffraction measurements using synchrotron radiation have also been carried out. Hosokawa *et al.*⁷ performed x-ray diffraction experiments of Rb up to 1573 K using a sample cell made of single crystalline sapphire. The precision of the data was significantly improved by the use of synchrotron radiation. However, the temperature range was limited to 1573 K due to the reactivity of alkali metal with sapphire.

Molybdenum is known to be resistant to chemical corrosion with alkali metals and widely regarded as a suitable material for those experiments at high temperatures exceeding the critical temperatures ($T_c=2017$ K for Rb and $T_c=1924$ K for Cs) to measure the equation of state,⁸ electrical conductivity,⁸ and also the neutron diffraction.⁶ The use of a molybdenum cell for x-ray diffraction measurements of fluid alkali metals is quite attractive because it enables us to investigate the structural changes accompanying the M-NM transition in the supercritical region. In addition, combined with a synchrotron radiation as an x-ray source, more precise data on the structural changes might be obtained.

In the present article we report the design and the fabrication of a new sample cell made of molybdenum for x-ray diffraction measurements using synchrotron radiation.

II. MOLYBDENUM CELL

A. Construction of the cell

Figure 1(a) illustrates the construction of a sample cell. The cell was designed for x-ray transmission geometry and all parts of which were made of molybdenum. The cell mainly consists of three components, an outer pipe which is indicated by (1) in the figure (4 mm in outer diameter and 3

^{a)}Electronic mail: matsuda@mtl.kyoto-u.ac.jp

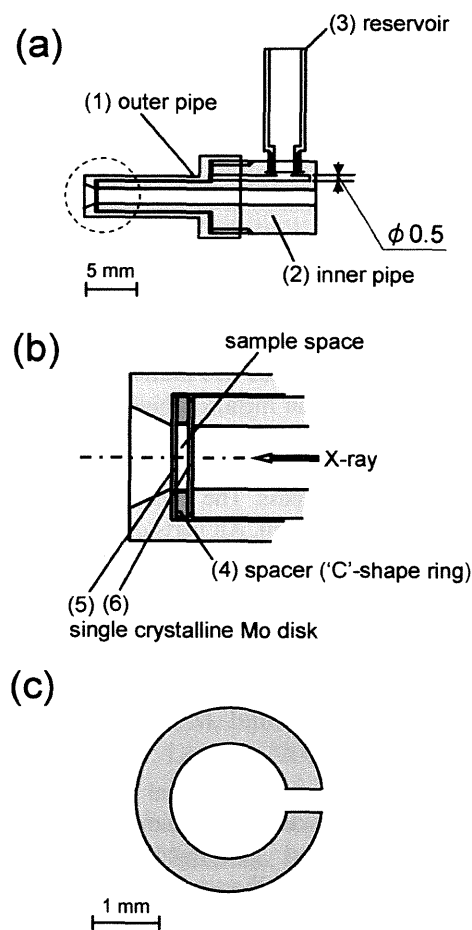


FIG. 1. (a) The construction of a sample cell made of molybdenum, (b) the enlargement of the area enclosed with the broken circle in (a), and (c) a C-shape ring spacer.

mm in inner diameter), an inner pipe (2) (3 mm in outer diameter and 1.5 mm in inner diameter), and a reservoir (3). These three components were made of polycrystalline molybdenum and were all fabricated with conventional machining techniques. They were screwed together with each other and then sealed with high temperature Ru–Mo brazing alloy. The hole with 0.5 mm in diameter in the inner pipe shown in the figure was made by electrodischarge machining and made for introducing liquid sample in the reservoir into the area enclosed with the circle in Fig. 1(a).

Figure 1(b) shows an enlargement of the area enclosed with the circle in Fig. 1(a). A spacer (4) with thickness of 0.4 mm made of polycrystalline molybdenum, which is shown in Fig. 1(c) and called “C”-shape ring, determines the sample thickness and was located between two thinned walls made of single crystalline molybdenum with thickness of 40 μm [(5),(6)]. The liquid sample contained in the reservoir is introduced into the sample space through the hole with 0.5 mm in diameter and the narrow path between two pipes. The C-shape of the ring spacer is in order for facilitating the introduction of the liquid sample into the sample space.

The incident x rays come from the right-hand side as indicated by the arrow in Fig. 1(b). The x rays scattered by the fluid sample and molybdenum walls go out to the direction of the left-hand side. The left end was tapered for out-

going x rays with large scattering angles so as to pass without blocking.

B. Single crystalline molybdenum

The most important point in the cell construction is the use of the single crystalline molybdenum as the material for the walls of the cell indicated by (5) and (6) in Fig. 1(b).

We have so far performed energy dispersive x-ray diffraction measurements for expanded fluid Hg and Se at the supercritical conditions using a high pressure vessel specially designed in our laboratory.^{9–11} The vessel has pressure-sealed beryllium (Be) windows located at different angles of 2θ ($4^\circ, 7^\circ, 11.5^\circ, 15^\circ, 20^\circ, 25^\circ, 33^\circ$) through which scattered x rays go out and are detected by a pure germanium solid state detector (a pure Ge SSD). This construction is quite effective for the measurements at high pressures and high temperatures. We have successfully obtained the precise structural data on expanded fluid Hg and Se at the supercritical conditions.¹⁰

In the energy-dispersive method white x rays are used as the incident beam, so polycrystalline molybdenum could not be used because x rays scattered by the polycrystal produce a huge background including a Debye–Scherrer pattern disturbing the signals from the fluid sample. In the present experiment, we used single crystalline molybdenum disks for the walls of the cell through which x rays pass as indicated by (5) and (6) in Fig. 1(b). The diffraction spectrum might contain the Bragg peaks from the cell. We could remove the Bragg peaks in the spectrum by controlling the crystal orientation as described later.

Since the main oscillations of the structure factor $S(Q)$ of liquid Rb⁶ near the melting point appear at a lower Q region than those of liquid Hg,¹⁰ it is important to choose the crystal axis of molybdenum which gives no Laue spots in the region of small angles of $4^\circ, 7^\circ$, and 11.5° . We carried out the simulation of the Laue patterns from molybdenum crystal when the incident x rays are scattered from the wall of the cell. We found that the selection of the crystal axis with low Miller index such as $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 111 \rangle$ is appropriate. In the present experiments, we adopted the axis with $\langle 100 \rangle$ index.

In addition, it is important to reduce the thickness of molybdenum disk for obtaining sufficient intensity of the scattered x rays from the fluid sample. This is crucial when the density of the fluid approaches that in the critical region where the signal becomes quite weak. In the present experiment, we have successfully fabricated the disk with thickness of 40 μm . The thinned disk was made by the following procedure. The backscattering Laue method was employed for determining the crystal orientation of a bulk single crystal made by a technique of crystal growth in the solid state of a polycrystal.¹² The disks with a thickness of about 250 μm were cut down from the crystal using an electrodischarge method. The disks were mechanically polished down to 100 μm and then electrolytically etched to 40 μm using methanol– H_2SO_4 (volume fraction 7:1) solution.

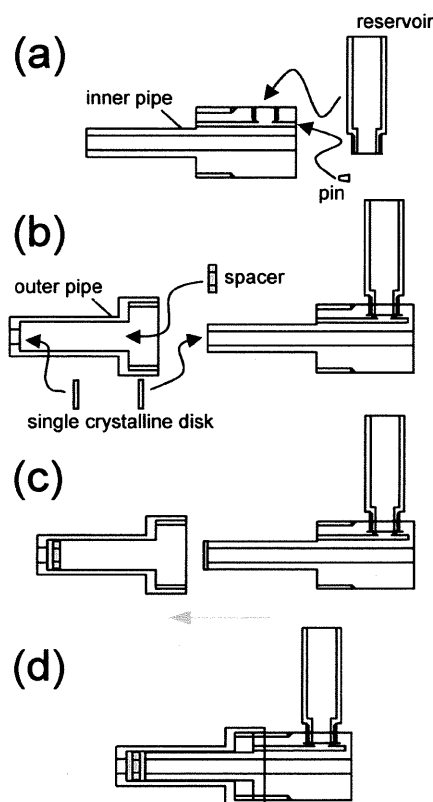


FIG. 2. The assembling procedure of the molybdenum cell at each step [(a)–(d)]. The components are brazed with each other using the high temperature brazing alloy of 43 wt % Ru–Mo powder.

C. Assembling and brazing

After all the parts of the cell (an outer pipe, an inner pipe, a reservoir, two single crystalline disks, and a C-shape ring) were prepared, they were connected with each other by brazing in a furnace using 43 wt % Ru–Mo alloy as a brazing metal.¹³

First, an inner pipe and a reservoir were screwed to each other and the end of the hole with 0.5 mm in diameter was sealed with a small molybdenum pin as shown in Fig. 2(a). Then the brazing metal was applied into the connected area between these components and a brazing process was carried out at 2000 °C for 5 min in the vacuum (10^{-3} Pa) followed by the cooling process in the furnace. The rate of the temperature increase was 10 °C/min. In this process, the brazing metal melted and the components were connected. Second, a single crystalline disk and a spacer were inserted into the outer pipe and positioned at the end. Another single crystalline disk was set on the end of the inner pipe. The brazing metal was applied into the contact area of each component and the brazing at the same condition was performed [Fig. 2(b)]. Finally, the two pipes were screwed to each other and the brazing metal was applied into the connected area. The brazing was carried out again [Figs. 2(c) and 2(d)]. After each step of the brazing process was finished, the seal around the connected area was examined with a helium (He) leak detector. In each step the same brazing process was repeated until no leakage is found.

Figure 3 shows the fabricated molybdenum cell in (a)

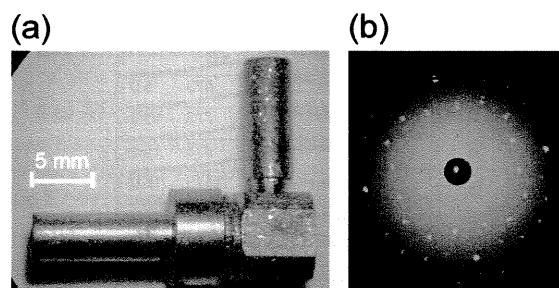


FIG. 3. (a) The fabricated molybdenum cell. (b) The transmission Laue diffraction spots from the two single crystalline molybdenum disks used as the walls of the cell.

and the transmission Laue pattern in (b) obtained by using an in-house white x-ray source operated at 46 kV, 16 mA. Laue spots with fourfold symmetry are clearly observed, which confirms that the crystal axis of the cell corresponding to $\langle 100 \rangle$ orientation is well accomplished. Two nearby spots seen in Fig. 3(b) correspond to those separately coming from two single crystalline molybdenum disks kept at distance with the inserted C-shape ring spacer. The sharp Laue spots show that no mechanical strains are introduced into the disk throughout the fabrication process of the cell.

III. DIFFRACTION EXPERIMENTS

Liquid Rb was introduced into the cell in a glove box filled with highly purified He gas. In the glove box, first, we put a small vacuum chamber within which a small furnace was installed for heating the cell. Solid Rb was put in the reservoir of the cell and the cell was set in the chamber, and then the chamber was evacuated. Next, the cell was heated up above the melting temperature of Rb (39 °C). After the melting of Rb in the reservoir was confirmed, the chamber was leaked in the glove box and He gas was introduced into the chamber. The surface of liquid Rb in the reservoir was forced with He gas and then the liquid sample was introduced into the sample space through the hole with 0.5 mm diameter and the narrow path between two pipes as shown in Fig. 1(a). Finally, the molybdenum cell filled with Rb was put in the high pressure vessel and the vessel was closed, the procedure of which was carried out in the glove box. Then the vessel was taken out of the glove box.

Energy-dispersive x-ray diffraction measurements for fluid Rb were performed on the beam line (BL28B2) at SPring-8. White x rays were used as the incident beam, and scattered x rays were detected by a pure Ge SSD. Figure 4 shows the raw spectra at angle $2\theta=4^\circ$ obtained by the measurements at several temperatures and pressures up to 1973 K, 16.2 MPa. We have also succeeded in obtaining the spectrum at 1973 K, 9.5 MPa, which corresponds to that in the dense vapor phase. These data are those obtained after the escape correction of a pure Ge SSD.⁹ The first maximum was observed clearly at 45 keV, which corresponds to the first peak of the structure factor $S(Q)$ of liquid Rb. Data analysis to obtain $S(Q)$ from the spectrum requires further data corrections in addition to the escape effect of the a pure Ge SSD, such as the energy spectrum of the incident x-ray beam, the effect of the absorption by the molybdenum cell,

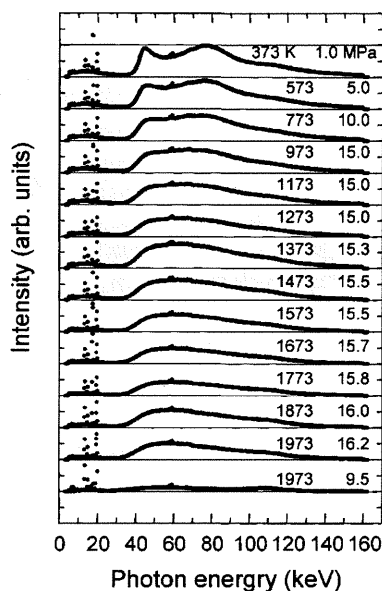


FIG. 4. The diffraction intensity vs photon energy for fluid Rb at various temperatures and pressures.

compressed He gas, the Be windows, the fluid Rb sample itself, and finally the Compton scattering of the sample and the cell.¹⁴

In Fig. 5 we show $S(Q)$ for fluid Rb obtained at three different temperatures and pressures. Dots represent the experimental data. At 373 K the position of the first maximum is located at 15.2 nm^{-1} showing good agreements with the data obtained by the others.^{15,16} The overall shape of $S(Q)$ also coincides well with the previous data,^{15,16} showing the reliability of our data obtained by using the molybdenum cell. With increasing temperature, the oscillation of $S(Q)$ is

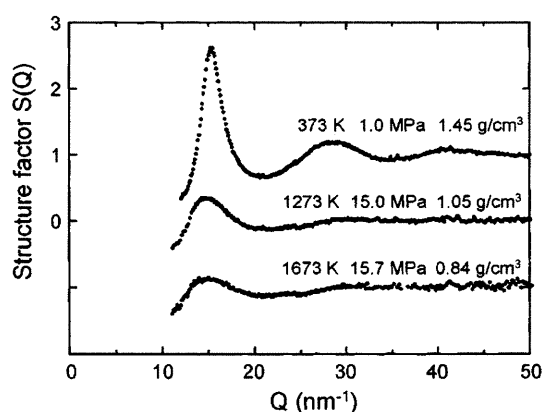


FIG. 5. Structure factor $S(Q)$ for fluid Rb at three different temperatures and pressures.

damped. The intensity of the first maximum is strongly reduced and the shape of the peak is broadened with increasing temperature and with decreasing density, which also shows the same tendency previously observed in expanded fluid Rb⁶ and Cs.³

Further discussion on the results of the data analysis is beyond the scope of this paper and it will be given in later publications.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to express our gratitude to Y. Ito for valuable supports for the fabrication of the cell. The authors are also grateful to Professor K. Osamura, Professor Y. Hiraoka, Dr. K. Ito, and Professor M. Yamaguchi for valuable suggestions on the cell preparation. The authors thank H. Ito, M. Kusakari, K. Sato, K. Mifune, and K. Kato for their helpful support on the diffraction experiments at Spring-8. This work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research Fund from the ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (Specially Promoted Research No. 11102004). One of the authors (K.M.) would like to acknowledge the Japan Society of Promotion of Science. The synchrotron radiation experiments were performed at the SPring-8 with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) (Proposal No. 2003A6020-LD-np).

¹F. Hensel and W. W. Warren, Jr., *Fluid Metals; Liquid-Vapor Transition of Metals* (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1999).

²F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **80**, 786 (1976).

³R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner, and W. Gläser, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91**, 1327 (1987).

⁴W. Freyland, Comments Solid State Phys. **10**, 1 (1981).

⁵F. Hensel, M. Stoltz, G. Hohl, R. Winter, and W. Götzlaff, J. Phys. Colloq. **C5**, 191 (1991).

⁶G. Franz, W. Freyland, W. Gläser, F. Hensel, and E. Schneider, J. Phys. Colloq. **C8**, 194 (1980).

⁷S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, F. Hensel, J.-L. Hazemann, D. Raoux, M. Mezouar, T. Le Bihan, and D. Häusermann, J. Non-Cryst. Solids **250-252**, 159 (1999).

⁸H. P. Pfeifer, W. Freyland, and F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 204 (1979).

⁹K. Tamura, M. Inui, and S. Hosokawa, Rev. Sci. Instrum. **70**, 144 (1999).

¹⁰K. Tamura and M. Inui, J. Phys.: Condens. Matter **13**, R337 (2001).

¹¹K. Tamura, M. Inui, I. Nakaso, Y. Oh'ishi, K. Funakoshi, and W. Utsumi, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 11405 (1998).

¹²K. Okamoto, M. Mori, T. Fujii, and Y. Hiraoka, in *Proceeding of the 12th International Plansee Seminar '89*, edited by H. Bildstein and H. M. Ortner (Reutte, Tirol, Austria, 1989), pp. 171-184.

¹³Y. Hiraoka and T. Fujii, in *Proceeding of the 12th International Plansee Seminar '89*, edited by H. Bildstein and H. M. Ortner (Reutte, Tirol, Austria, 1989), pp. 265-279.

¹⁴S. Hosokawa, T. Matsuoka, and K. Tamura, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 4443 (1991).

¹⁵Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials; Liquids and Amorphous Solids* (McGraw-Hill, New York, 1980).

¹⁶M. S. Zei, Phys. Rev. B **24**, 4509 (1981).

Instability of the Electron Gas in an Expanding Metal

K. Matsuda,^{1,*} K. Tamura,¹ and M. Inui²

¹*Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan*

²*Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Higashi Hiroshima 739-8521, Japan*

(Received 8 January 2007; published 27 February 2007)

We have measured x-ray diffraction and small-angle x-ray scattering of fluid rubidium by reducing electron density down to the range where the compressibility of the interacting electron gas has been theoretically predicted to become negative. Negative compressibility is closely associated with a negative value of the static dielectric function, which makes the screened Coulomb interaction among like charges overall attractive. It was clearly observed that the interatomic distance decreases in spite of the fact that *mean* interatomic distance increases with expansion, suggesting that an attractive interaction among like charges, ions in this case, is enhanced. These findings indicate that the observed structural features are evidence of the compressional instability of the 3D electron gas.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.096401

PACS numbers: 71.10.Ca, 61.10.-i, 61.25.Mv, 62.50.+p

Since Wigner's pioneering work [1], the anomalous behaviors of low-density electron gas, such as ferromagnetism [2] or superconductors [3,4], has been extensively investigated. The phase behavior of electron gas has been discussed on the basis of ground-state energy, which is conventionally given as a function of the expansion parameter r_s (r_s is the Wigner-Seitz radius in units of Bohr radius). To date, quantum Monte Carlo calculations [2] have enabled an essentially accurate determination of ground-state energy and various thermodynamic quantities have been deduced. An intriguing but established property deduced from ground-state energy is compressibility. It becomes negative when $r_s > 5.25$, implying the thermodynamic instability of low-density electron gas [2,5,6]. The appearance of the negative compressibility has posed an issue of the possibility that the electron gas undergoes a phase transition resembling an ordinary liquid-gas transition [7,8] or a transition into a broken-symmetry phase such as the Wigner crystal [9].

Negative compressibility is closely associated with the negative sign of the electron static dielectric function (DF), $\epsilon(\mathbf{q}, 0)$, at a small $|\mathbf{q}|$ by taking the compressibility sum rule into account [5]. The negative sign of the static DF of electron gas is theoretically possible without violating any causality or stability requirements, and appears only if the exchange and correlation effects are taken into account [10,11]. In a medium of electron gas with a static negative DF, an unusual situation might be caused in which test charges with the same sign, either positive or negative, attract. Here, a question arises as to whether the negative sign of the static electron DF really exists and is observable in real systems such as metals. Although the existence of the negative electron DF has been reported thus far in a synthesized two-dimensional system such as the interface between semiconductors, the existence of the negative electron DF in a three-dimensional system has never been confirmed [12].

One of the possible means of observing the negative sign of the electron DF is to measure structural properties.

Suppose that positive ions in metals are viewed as test charges put in the electron gas. An attractive Coulomb force appears to work between the ions when the DF of the electron gas becomes negative. Therefore, it would be probable that the static or dynamic structures of ions are changed. In this sense, ions could be a probe for investigating the instability of electron gas. Actually, it has been suggested that the negative sign of the electron DF might lead to lattice instability through the coupling of electrons with the phonon system of the crystal [11]. Also, a similar suggestion was given for the jellium model [13]: if the constraint of a uniform rigid background is eliminated, the condition $\epsilon(\mathbf{q}, 0) < 0$ brings about a spontaneous density fluctuation of the background with corresponding $|\mathbf{q}|$.

Expanded fluid alkali metals [14] are an ideal material for solving the problem of electron gas instability for the following reasons: First, alkali metals are a typical prototype of three-dimensional electron gas. Second, a continuous and substantial reduction in electron density is possible by utilizing volume expansion along the liquid-vapor saturation line. Third, positive ions in fluids can readjust their positions easily compared with those in solids, thus structural change might be more pronounced in fluids through the coupling of electrons and ions.

We have recently devised a sample cell with x-ray windows made of single-crystalline molybdenum resistant to the high reactivity of hot alkali metals [15]. By combining this cell with a high-pressure apparatus [16], we have succeeded in measuring the x-ray diffraction and small-angle x-ray scattering (SAXS) of fluid rubidium over a wide range of temperatures and pressures from the triple point up to supercritical regions. We have obtained structural data using a synchrotron radiation source.

X-ray diffraction analysis was carried out in the energy-dispersive mode at the BL28B2 beam line at SPring-8 in Japan. White x rays were used as the incident beam, and scattered x rays were detected using a pure-germanium solid-state detector. Small-angle x-ray scattering measurement was performed at the BL04B2 beamline at SPring-8.

Monochromatized 38 keV x rays were used as incident beam and scattered x rays were detected using an imaging plate. Stable and precise measurements were carried out for the first time from the triple point up to 2123 K and 22.0 MPa beyond the critical point of rubidium.

The measured structure factor $S(Q)$ for fluid rubidium is plotted at different temperatures, pressures, and densities in Fig. 1. The $S(Q)$ data in the low- Q region were obtained

by SAXS measurement separately carried out. With increasing temperature (decreasing density), both intensities of the first and second maxima decrease. However, the overall oscillatory structure persists even in the high-temperature region of up to 2123 K. As seen in the figure, the first maximum slightly shifts to a lower Q with decreasing density. On the contrary, the second peak of $S(Q)$, which is not completely blurred out, shifts to a relatively higher Q region.

The pair distribution function $g(R)$ is deduced from the Fourier transform of $S(Q)$ and is shown in Fig. 2. The peak height of the first maximum of $g(R)$ progressively decreases, whereas that of the second maximum approaches one. Note that the position of the first maximum starts to shift to a low R below density of 1.1 g cm^{-3} .

The density variation of the position of the first maximum, R_1 , is shown in Fig. 3(a). R_1 corresponds to the

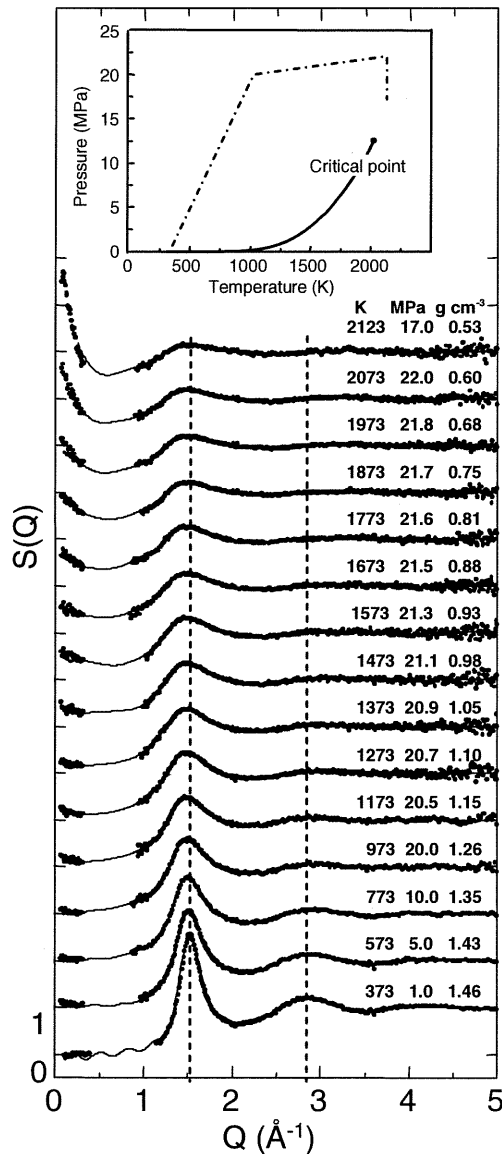


FIG. 1. Structure factors $S(Q)$ for expanded fluid rubidium at various temperatures and pressures. Temperature, pressure and density are indicated on the upper right-hand side of each data set. The dots represent the experimental data and the full curves show the Fourier transforms of $g(R)$ in Fig. 2. The broken line indicates the position at the first peak and second one of $S(Q)$ at 373 K, respectively. The inset shows the phase diagram of rubidium ($T_c = 2017 \text{ K}$, $P_c = 12.45 \text{ MPa}$) [14] in which dot-and-dash line indicates the path of the measurements were performed.

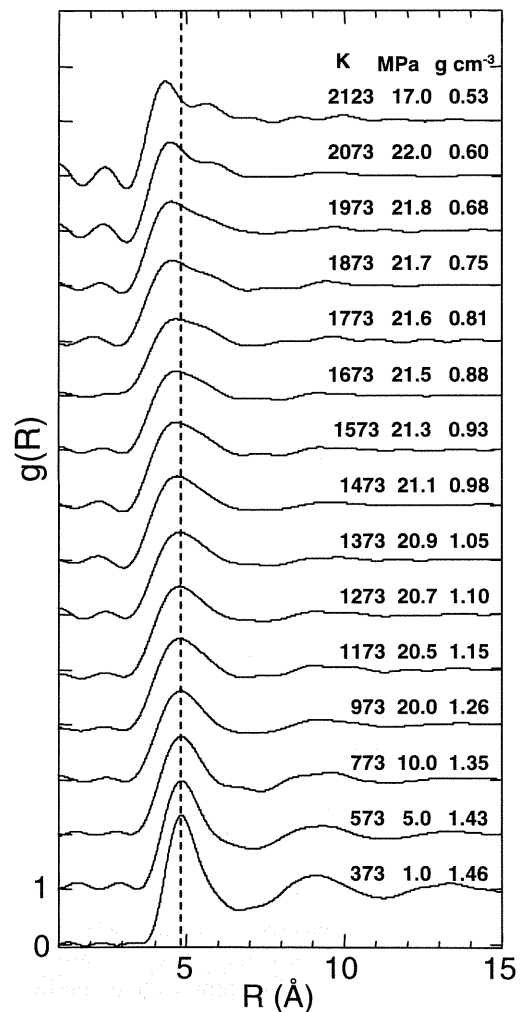


FIG. 2. Pair distribution function $g(R)$ of expanded fluid rubidium derived from Fourier transform of $S(Q)$. The broken line denotes the peak position of the first maximum of $g(R)$ at 373 K. Temperature, pressure and density are indicated on the upper right-hand side of each curve.

average nearest-neighbor distance. It is located at approximately 4.85 Å at 373 K and is almost the same as that of the solid state. It remains constant with a decreasing density from 1.5 to 1.1 g cm⁻³ and then starts to decrease. It gradually decreases with further density decrease and shows saturation at approximately 4.2 Å at densities lower than 0.5 g cm⁻³. Figure 3(b) shows the density variation in coordination numbers which is derived by integrating the radial distribution function defined by $4\pi R^2 n_0 g(R)$ (n_0 : number density) up to the first-minimum position. The coordination number decreases substantially and almost linearly with decreasing density from 1.5 to 1.1 g cm⁻³ and then shows a strong deviation from a linear dependence, remaining at approximately 6 until reaching 0.7 g cm⁻³.

The structural change observed in the density range from 1.1 to 0.5 g cm⁻³ is quite opposite to that expected because interatomic distance decreases despite mean interatomic distance increasing with volume expansion. The present results on R_1 are, in fact, completely opposite to those previously obtained by the neutron diffraction measurements [17] in which R_1 rather increased with decreasing density. These structural features strongly indicate that an

attractive force appears to work among ions in the density range from 1.1 to 0.5 g cm⁻³. Note that the coordination number shows a deviation from a linear decrease and is maintained constant in the range from 1.1 to 0.7 g cm⁻³ in spite of progressive expansion, which indicates the appearance of a spatial inhomogeneity.

It is critical that local structural parameters (i.e., interatomic distance and coordination number) be scaled by the expansion parameter r_s . In real metals, the effect of core polarization by ions reduces the strength of the effective interaction among electrons. Kukkonen *et al.* [18] pointed out that an ionic background can be viewed as a uniform and polarizable background by taking core polarizability to be a constant. Thus, r_s for the electron gas in metals should be scaled with $r_s^* = r_s/\epsilon_b$ rather than with r_s , where ϵ_b is the dielectric constant of the polarizable background defined by $\epsilon_b = 1 + 4\pi n\alpha$ (α : ionic polarizability, n : the number density of ions). This corrected r_s ($= r_s^*$) is shown on the upper horizontal axis of Fig. 3(a). As seen in the figure, R_1 starts to decrease and the coordination number shows a deviation from a linear decrease between $r_s^* = 5$ and 5.5. This density range agrees well with the critical r_s ($= 5.25$) beyond which the compressibility of electron gas becomes negative and also the static electron DF becomes negative at a low wave vector. The negative electron DF generates an attractive Coulomb interaction among test charges with the same sign—the charges of ions in this case. The observed local contraction in the metallic state below 1.1 g cm⁻³ can be interpreted as structural variation caused by the enhancement in the attractive force among the ions. The local contraction indicates an increase in local atomic density, which would generate a rare region of density at the same time.

Such inhomogeneous structure was also observed in our SAXS measurement. As shown in Fig. 1, the $S(Q)$ at a low Q less than 0.3 Å⁻¹ starts to increase with decreasing Q , which indicates the appearance of density fluctuation. We derived correlation length ξ and $S(0)$ using the Ornstein-Zernike formula. Fig. 4(a) shows density dependence of the correlation length for expanded fluid rubidium. The correlation length is about 5 Å around 1.2 g cm⁻³ and remains almost constant around it in the density range from 1.2 to 0.6 g cm⁻³, which corresponds to the density range where the appearance of structural inhomogeneity was suggested in our x-ray diffraction analysis. Then it substantially increases below 0.6 g cm⁻³ as the density of the fluid approaches ρ_c . Figure 4(b) shows density dependence of $S(0)$ for expanded fluid rubidium. $S(0)$ gradually increases with decreasing density and is observable in the density range from 1.1 to 0.6 g cm⁻³. Then it shows a substantial increase below 0.6 g cm⁻³ as the fluid density approaches the critical one.

In addition to the measurement up to the critical region, we measured SAXS at thermodynamic conditions far from the critical point. Density dependence of ξ and $S(0)$ at constant pressure of 5 MPa, which is lower than P_c , is also

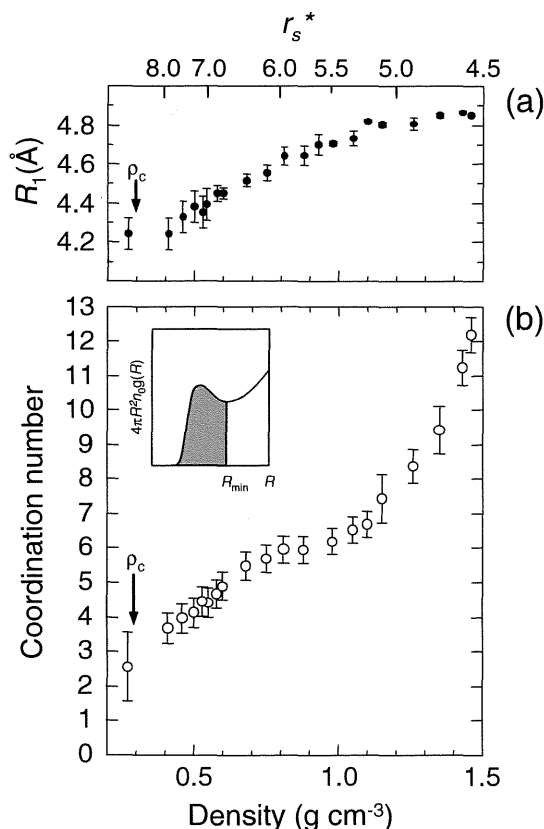


FIG. 3. Density dependence of local structure of fluid rubidium. (a) Density dependence of interatomic distance R_1 . (b) Density dependence of coordination number. The critical density is denoted ρ_c . The corresponding scale of r_s^* is shown on the upper axis of the graph of R_1 .

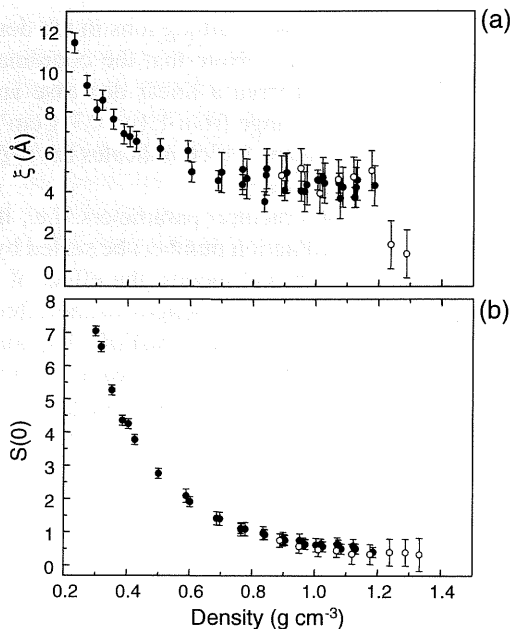


FIG. 4. Density dependence of correlation length and $S(0)$ for expanded fluid rubidium up to the critical region. Dots represent the data measured at the conditions as shown in the inset in Fig. 1. Open circles indicate the data measured at the pressure of 5 MPa.

shown as open circles in Fig. 4. Even far from the critical point, the increase in $S(0)$ was observed in the metallic liquid range ($0.9\text{--}1.1\text{ g cm}^{-3}$) where the measurement was carried out, which might indicate that density fluctuation around this range is not interpreted as a tail of the critical one but is attributed to the fluctuation intrinsic to phase behaviors of the electronic system. According to Pines and Nozieres [13], the negative static DF of the electronic system brings about a spontaneous density fluctuation of the background if the constraint of a uniform rigid background is eliminated. In the fluid system, the ions can rearrange their positions easily compared with those in solids. Therefore, the density fluctuation in the range from 1.1 to 0.6 g cm^{-3} might be related to the electron gas instability, i.e., the negative DF of the electron gas.

Theoretical efforts have been made to understand the physical meaning of the negative DF of electron gas from the microscopic point of view [19,20]. The negative sign of the static electron DF has been considered to be responsible for an attractive Coulomb interaction among electrons, when electrons are regarded as test charges, which raises the possibility of electron pairing. Various theories have predicted that the negative static DF is closely associated with the appearance of superconductivity [11,21–23]. We could not rule out the possibility that expanded fluid alkali metals become superconducting state at low temperatures if their structural response to the

negative electron DF could be frozen as in the doped cuprates [24].

The authors are grateful to Professor Y. Takada for helpful discussion and comments. The authors also thank M. Katoh of Allied Materials Corp. and K. Kato and S. Kohara of SPring-8. The synchrotron radiation experiments were performed at the SPring-8 with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI). This work was supported by Grant-in-Aid for Scientific Research Fund from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (Research No. 11102004 and No. 16760532).

*Electronic address: kazuhiro-matsuda@mtl.kyoto-u.ac.jp

- [1] E. P. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [2] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [3] W. Kohn and J. M. Luttinger, Phys. Rev. Lett. **15**, 524 (1965).
- [4] Y. Takada, Phys. Rev. B **39**, 11 575 (1989).
- [5] G. Giuliani and G. Vignale, *Quantum Theory of the Electron Liquid* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2005).
- [6] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Kluwer Academic/Plenum, New York, 2000).
- [7] N. Wiser and M. H. Cohen, J. Phys. C **2**, 193 (1969).
- [8] M. D. Llanos and V. V. Tolmachev, Phys. Lett. B **37**, 37 (1971).
- [9] C. M. Care and N. H. March, Adv. Phys. **24**, 101 (1975).
- [10] O. V. Dolgov, D. A. Kirzhnits, and E. G. Maksimov, Rev. Mod. Phys. **53**, 81 (1981).
- [11] O. V. Dolgov and E. G. Maksimov, Sov. Phys. Usp. **25**, 688 (1982).
- [12] J. P. Eisenstein, L. N. Pfeiffer, and K. W. West, Phys. Rev. Lett. **68**, 674 (1992).
- [13] D. Pines and P. Nozieres, *The theory of Quantum Liquids* (W. A. Benjamin, inc., New York, 1966), Vol. 1.
- [14] F. Hensel and W. W. Warren, Jr., *Fluid Metals: The Liquid-Solid Transition of Metals* (Princeton University, Princeton, NJ, 1999).
- [15] K. Matsuda, K. Tamura, M. Katoh, and M. Inui, Rev. Sci. Instrum. **75**, 709 (2004).
- [16] K. Tamura and M. Inui, J. Phys. Condens. Matter **13**, R337 (2001).
- [17] G. Franz, W. Freyland, W. Glaser, F. Hensel, and E. Schneider, J. Phys. (Paris), Colloq. **8**, 194 (1980).
- [18] C. A. Kukkonen and J. W. Wilkins, Phys. Rev. B **19**, 6075 (1979).
- [19] Y. Takada, J. Supercond. **18**, 185 (2005).
- [20] K. Takayanagi and E. Lipparini, Phys. Rev. B **56**, 4872 (1997).
- [21] A. Bagchi, Phys. Rev. **178**, 707 (1969).
- [22] D. R. Penn, S. P. Lewis, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **51**, 6500 (1995).
- [23] M. Tachiki, Phys. Rev. B **67**, 174506 (2003).
- [24] P. Quemerais, J.-L. Raimbault, and S. Fratini, J. Phys. IV **12**, 227 (2002).

Fast Sound in Expanded Fluid Hg Accompanying the Metal-Nonmetal Transition

D. Ishikawa,^{1,2} M. Inui,³ K. Matsuda,¹ K. Tamura,¹ S. Tsutsui,⁴ and A. Q. R. Baron⁴¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto, 606-8501, Japan²SPRING-8/RIKEN 1-1-1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo-ken, 679-5148, Japan³Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8521, Japan⁴SPRING-8/JASRI 1-1-1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo-ken, 679-5198, Japan

(Received 29 February 2004; published 23 August 2004)

The dynamic structure factor $S(Q, \omega)$ of expanded fluid Hg has been measured up to the metal-nonmetal transition region at 9.0 g cm^{-3} (1723 K and 1940 bars) using high-resolution inelastic x-ray scattering, at momentum transfers, Q , from 0.2 to $4.8 \text{ \AA}^{-1}$. Analysis in the framework of generalized hydrodynamics reveals that the frequencies of the collective excitations increase faster with Q than estimated from the macroscopic speed of sound. The effective sound velocity at 9.0 g cm^{-3} estimated from the dispersion relation is triple the ultrasonic sound velocity. The present result suggests the existence of fast sound in expanded fluid Hg accompanying the metal-nonmetal transition.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.097801

PACS numbers: 61.25.Mv, 61.10.-i, 71.30.+h

The study of the dynamical properties of fluids is of great importance both in statistical physics and material science. In the last decade, the use of inelastic x-ray scattering (IXS) at third generation synchrotron radiation sources has allowed many new studies of the dynamics of disordered materials. Fast sound in water is a remarkable example among them. An early computer simulation of molecular dynamics [1] predicted high-frequency sound waves almost twice as fast as ordinary sound. Neutron scattering experiments for liquid D_2O was carried out in 1978 [2] and a branch corresponding to the fast sound was first observed in a limited Q range by the second experiment in 1985 [3]. After many studies on fast sound, including computer simulations, IXS experiments for water confirmed the existence of fast-sound waves in a wide Q region approximately twice the low frequency sound velocity [4]. The microscopic origin of the fast-sound effect in liquid water may be explained as an extreme case of positive dispersion, where the average O-O intermolecular distance lies in the repulsive region of an intermolecular pair potential due to a large intermolecular interaction in water [5,6]. We have now observed the excitation energy of the collective mode in expanded fluid Hg near the metal-nonmetal (M-NM) transition to be much higher than expected from low frequency measurements. The effective velocity deduced from the dispersion relation is 1500 m s^{-1} while the ultrasonic sound velocity is 490 m s^{-1} [7,8]. The present observation suggests the existence of fast sound in expanded fluid Hg accompanying the M-NM transition.

Properties of expanded liquid metals have been extensively investigated by heating them along the saturated vapor pressure curve. Liquid Hg, a prototypical liquid metal, undergoes the M-NM transition with volume expansion from 13.6 g cm^{-3} at the ambient condition up to 9 g cm^{-3} near the critical point (critical data of Hg [9]: $T_c = 1751 \text{ K}$, $P_c = 1673 \text{ bars}$, and $\rho_c = 5.8 \text{ g cm}^{-3}$).

Studies on expanded fluid metals including fluid Hg were reviewed by Hensel and Warren [10]. To clarify the mechanism of the M-NM transition in fluid Hg, it is important to study the structural properties for the expanded fluid. Tamura and Hosokawa [11] carried out x-ray diffraction measurements for expanded fluid Hg. An *ab initio* molecular dynamic simulation by Kresse and Hafner [12] succeeded in explaining the transition at 9 g cm^{-3} in expanded fluid Hg and provided a local structure consistent with that experimentally observed [11]. Recently improved x-ray diffraction data using synchrotron radiation were reported for expanded fluid Hg from liquid to dense vapor [13].

While it is essential to understand the dynamics of fluids, there are few studies on dynamical properties for expanded fluid Hg. Munejiri *et al.* [14] deduced an effective pair potential using experimental data [11] and obtained a dynamic structure factor of expanded fluid Hg by means of a large-scale molecular dynamics simulation. Anomalous sound absorption was reported in expanded fluid Hg at the M-NM transition [15]. These investigations prompted us to measure the dynamic structure factor, $S(Q, \omega)$, of expanded fluid Hg. In this Letter, we report $S(Q, \omega)$ of fluid Hg at densities from 13.6 to 9.0 g cm^{-3} , up to the M-NM transition region, obtained using IXS.

This work has been done at the high-resolution IXS beam line (BL35XU) of SPRING-8 in Japan [16]. Backscattering at the Si (11 11 11) reflection was used to provide a beam of 3×10^9 photons/sec in a 0.8 meV bandwidth onto the sample. The energy of the incident beam and the Bragg angle of the backscattering were 21.747 keV and 89.98° , respectively. We used three spherical analyzer crystals at the end of the 10 m horizontal arm to analyze the scattered x rays. The spectrometer resolution was $1.6\text{--}1.8 \text{ meV}$ (slightly degraded because our large high-pressure vessel forced the detectors about 240 mm

away from the sample position) and the momentum transfer resolution was $\Delta Q \sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$.

The Hg sample of 99.999% purity and $24 \text{ }\mu\text{m}$ thickness was mounted in a single-crystal sapphire cell [11], and He gas of 99.9999% purity was used as a pressurizing medium. The high-pressure vessel, which can be operated up to 2000 K and 2000 bars, had three Be windows of 10 mm diameter and 10 mm thickness and several smaller windows of 4 mm diameter and 5 mm thickness, so the x rays traveled through 15 mm of Be, 150 mm of He (at high pressure), and the $24 \text{ }\mu\text{m}$ sample. The windows were centered at scattering angles of $2\theta = 1^\circ, 5^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 19^\circ$, and 24° , or from 0.2 to $4.83 \text{ \AA}^{-1}$, and the 10 mm diameter windows permitted the simultaneous use of three analyzer crystals. For the crucial low Q region near the M-NM transition at $\rho = 9 \text{ g cm}^{-3}$, we collected several data sets at different vessel rotations relative to the very small (0.1 mm in diameter) incident beam. This allowed access to a small range of momentum transfers near to $0.2 \text{ \AA}^{-1}$. We measured IXS spectra for expanded fluid Hg at thermodynamic states [T (K), p (bars), ρ (g cm^{-3})] of (298, 2, 13.6), (773, 50, 12.4), (1273, 500, 11.0), and (1723, 1940, 9.0), and those at 2θ of 1° at several densities from 9 to 4 g cm^{-3} . The He gas contributed significant background, especially at low Q . The backgrounds were measured at each pressure and temperature and were subtracted after being scaled for sam-

ple transmission. The signal from fluid Hg became so large at low Q with volume expansion that we have succeeded in obtaining good quality data.

Selected IXS data at 13.6 and 9.0 g cm^{-3} are shown in Fig. 1. The integral, $S(Q)$, of the spectrum, $S(Q, \omega)$, was used for the normalization, and $S(Q, \omega)/S(Q)$ are plotted in the figure. The resolution function obtained from a measurement of a polymethyl methacrylate is shown by a broken curve at the bottom. The spectra at 13.6 g cm^{-3} have a clear side peak at around 10 meV at momentum transfer of $0.87 \text{ \AA}^{-1}$. The spectra agree well with those reported by Hosokawa *et al.* [17]. The IXS spectra at 9.0 g cm^{-3} have a single peak and the side peaks are not distinct from the central one. Note that the central peaks at 3.71 and $4.68 \text{ \AA}^{-1}$ are much broader at the M-NM transition at 9.0 g cm^{-3} than at ambient conditions, 13.6 g cm^{-3} .

We analyzed the data in the framework of generalized hydrodynamics [18]. The spectra were modeled as the sum of Lorentzian at zero energy transfer, representing the thermal contribution, and a DHO [19] for the sound mode with the statistical occupation factor according to Eq. (1). This model has been used with great success in many experiments of liquids and was used previously for the analysis of liquid Hg [17,20]. We take

$$S(Q, \omega)/S(Q) = B(\omega) \left[\frac{A_0}{\pi \Gamma_0} \frac{\Gamma_0^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2} + \frac{A_Q}{\pi \beta \hbar} \times \frac{4\omega_Q \Gamma_Q}{(\omega^2 - \Omega_Q^2)^2 + 4\omega^2 \Gamma_Q^2} \right], \quad (1)$$

where $B(\omega) = \beta \hbar \omega / [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]$, $\beta = (k_B T)^{-1}$ and $\omega_Q = \sqrt{\Omega_Q^2 - \Gamma_Q^2}$. The parameters A_0 and Γ_0 are the magnitude and the width of a quasielastic peak, while A_Q , Ω_Q , and Γ_Q are the magnitude, energy, and width of the inelastic excitation. We optimized these parameters by convolving the model function with the measured resolution function and fitting to the data, as shown in Fig. 1. Peaks in the DHO term are well separated at 13.6 g cm^{-3} . On the other hand, the DHO term at 9.0 g cm^{-3} has a heavily damped profile even at low Q . This behavior suggests a much shorter lifetime of phonons at the M-NM transition and may be related to the observed large ultrasonic sound absorption [15].

Figure 2 shows the Q dependence of the optimized Ω_Q (squares) at 13.6 and 9.0 g cm^{-3} together with sound velocity (dash-dotted lines) obtained by the ultrasonic measurements [7,8]. Also shown are the normalized second frequency moment $\omega_s(Q)$ (broken curves) and dotted lines with a slope of 1700 m s^{-1} at 13.6 g cm^{-3} and 1500 m s^{-1} at 9.0 g cm^{-3} , respectively. Here the second frequency moment is given by

$$\omega_s^2(Q) = \gamma k_B T Q^2 / m S(Q), \quad (2)$$

where m and γ are the mass of a Hg atom and the specific heat ratio (C_p/C_V), respectively. We assumed no Q de-

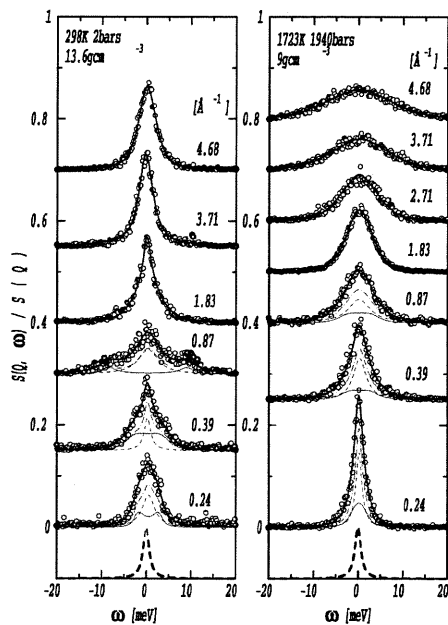


FIG. 1. IXS spectra (open circles) of liquid Hg at densities of 13.6 and 9.0 g cm^{-3} after background subtraction. The experimental data are normalized to their integrated intensity. Fits (solid lines) were made by convoluting the resolution function (dashed line) to a model function (see the text). Also shown are model function (dash-dotted curves), Lorentzian (thin broken curves), and damped harmonic oscillator (DHO) (thin solid curves) terms in the model function at $Q \leq 0.87 \text{ \AA}^{-1}$.

pendence of γ and searched a proper value as a free fit parameter. By taking $\gamma = 1.1$ at 13.6 g cm^{-3} and $\gamma = 1.6$ at 9.0 g cm^{-3} , the curves of $\omega_s(Q)$ agree reasonably with the optimized Ω_Q up to $4.0 \text{ \AA}^{-1}$, and they seem to be extrapolated towards the dotted lines at low Q where reliable $S(Q)$ was not experimentally obtained.

As seen in Fig. 2, at 13.6 g cm^{-3} Ω_Q at low Q disperses faster than expected from the sound velocity and agrees with the dotted line of 1700 m s^{-1} . The amount of deviation is about 17%, in good agreement with previous work [17]. At 9.0 g cm^{-3} , the positive deviation is much more pronounced and the effective velocity, $v_s(Q) = \Omega_Q/Q$, is estimated to be $1500 \pm 200 \text{ m s}^{-1}$, which is triple the ultrasonic sound velocity [7,8]. In the curve fitting with the DHO model shown in Fig. 1, the χ^2 per degrees of freedom for fast sound took values from 1.1 to 1.2 at Q from 0.35 to $0.43 \text{ \AA}^{-1}$, while that at Q lower than $0.28 \text{ \AA}^{-1}$ had slightly worse values. Attempts to fit the data from 0.2 to $0.43 \text{ \AA}^{-1}$ with the ultrasonic velocity lead to unsuitable increases in the χ^2 by a factor of 1.4 on average. The peak position in the current-current correlation function deduced from the optimized model function also indicates that the effective velocity is about 3 times the ultrasonic value. We plot the effective velocity estimated at 0.2 – $0.43 \text{ \AA}^{-1}$ as a function of ρ in Fig. 3 together with the sound velocity measured by ultrasonic spectroscopy [7]. The effective velocity of dense Hg vapor from 1.0 to 3.0 g cm^{-3} is taken from a previous paper [21]. In the metallic region, the positive deviation be-

comes large with volume expansion and has a strong maximum at the M-NM transition. With further volume expansion to the insulating state, the deviation becomes small. Thus, the large positive dispersion, or fast sound, is observed only in a close vicinity of the M-NM transition.

We consider the microscopic dynamics at the M-NM transition. X-ray diffraction experiments suggest that the average number of nearest neighbors within the first coordination shell around an atom is reduced with volume expansion, while the nearest neighbor distance remains unchanged [11,13]. When the coordination number decreases, a change of a single particle motion is expected. In ambient conditions, the line shape of $S(Q, \omega)$ at high Q is similar to a Lorentzian function, which suggests that diffusive motion is dominant in the liquid. With decreasing density, the line shape at high Q broadens, as seen in Fig. 1. To investigate this effect, we carried out fits in the high Q region ($4.68 \text{ \AA}^{-1}$) using a pseudo-Voigt function, which is a weighted combination of Lorentzian and Gaussian curves [22]. The optimized Gaussian fraction c_G at $4.68 \text{ \AA}^{-1}$ was about 0.5 at ambient conditions. However, the c_G became 0.8 at the M-NM transition at 9.0 g cm^{-3} . This suggests that at 9.0 g cm^{-3} a free particle motion is dominant over short (less than interatomic) distances. We note that the value of γ of 1.6 estimated from the present data seems consistent with this result, being close to the value of a monatomic ideal gas, $\gamma = 5/3$.

We discuss the fast sound observed at the M-NM transition. The adiabatic compressibility, χ_s , is calculated from sound velocity by $\chi_s = (\rho v_s^2)^{-1}$. The fast-sound velocity suggests that the microscopic χ_s is much smaller than the macroscopic one, which means that the mean square fluctuations of microscopic pressure, $\langle(\Delta p)^2\rangle \propto \chi_s^{-1}$, are very large. The enhancement of microscopic $\langle(\Delta p)^2\rangle$ can be caused by a local deformation of a pair potential, $\phi(r)$, especially its repulsive part, as shown by the pressure equation,

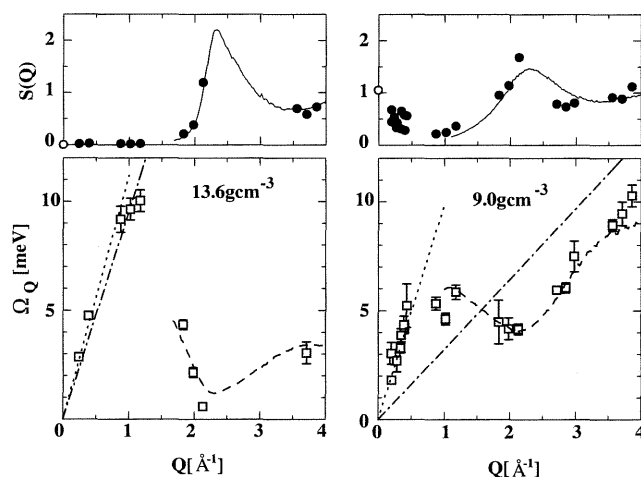


FIG. 2. Excitation energy, Ω_Q (squares) as a function of Q at densities of 13.6 and 9.0 g cm^{-3} . Dash-dotted lines correspond to ultrasonic sound velocity [7,8]. Also shown are the normalized second frequency moment, ω_s (broken curves), and dotted lines with a slope of 1700 m s^{-1} at 13.6 g cm^{-3} and 1500 m s^{-1} at 9.0 g cm^{-3} , respectively. The static structure factor, $S(Q)$ [13] (thin solid curves), the integrated intensity of $S(Q, \omega)$ (closed circles), normalized by the square of the atomic form factor and polarization factor, and $S(0)$ (open circles) calculated from PVT data are indicated in the top figures.

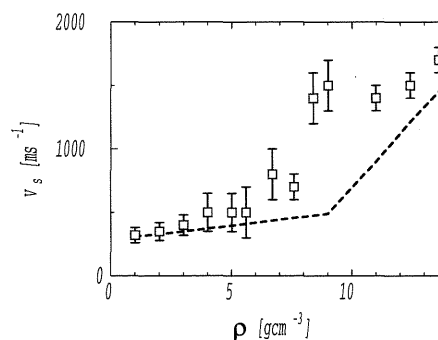


FIG. 3. Density dependence of sound velocity taken from the data at low Q (0.2 – $0.43 \text{ \AA}^{-1}$). The dashed line is the ultrasonic sound velocity from [7], while the three lowest points (1 – 3 g cm^{-3}) are from [21]. See the text for discussion.

$$p = nk_B T - (n^2/6) \int r(\partial\phi/\partial r)g(r)dr, \quad (3)$$

where n is a number density and $g(r)$ is a pair distribution function. We expect such a deformation in a pair potential being pronounced at the M-NM transition, due to the large fluctuations of local electronic states between metallic and insulating ones. A sign of fluctuations at the M-NM transition may be found in the present data such as the narrowing of $S(Q, \omega)$ at $0.24 \text{ \AA}^{-1}$ at 9.0 g cm^{-3} compared with at ambient conditions, and the rapid increase of $S(Q)$ at low Q with $Q \rightarrow 0$. Thus the appearance of the fast sound strongly hints that the M-NM transition accompanies intrinsic fluctuations induced by the local deformation of a pair potential. We speculate that pressure fluctuations in microscopic space and time where the fast-sound waves exist are averaged and smoothed out as the thermodynamic limit is approached.

Finally we comment on the discrepancy between our microscopic γ estimated from the measured dispersion and Eq. (2), and the macroscopic thermodynamic value. Levin and Schmutzler [23] measured C_p for expanded fluid Hg from 12.4 to 8.8 g cm^{-3} and deduced C_v using PVT data and a thermodynamic relation. The γ calculated from their data is 1.2 at 12.4 g cm^{-3} and 3.6 at 9.0 g cm^{-3} . Alternatively, using sound velocity, PVT data, and the relation, $\gamma = \chi_T/\chi_s$, where χ_T is the isothermal compressibility, results similar to those by Levin and Schmutzler were reported [24,25]. While our value of γ agrees with the thermodynamically determined ones near ambient conditions, we see a much smaller value at low densities near the M-NM transition. We speculate that this results from the microscopic character of the IXS measurements, which probe both small volumes and high frequencies, and represents the essence of the M-NM transition. Microscopically observed χ_s is small, so the fact that γ is small means χ_T must be small, which means that the microscopic mean square fluctuations of a particle number, $\langle(\Delta N)^2\rangle \propto \chi_T$, are small. In contrast, the thermodynamic measurements appear providing the results commonly observed that for low densities approaching the critical point γ diverges as the macroscopic $\langle(\Delta N)^2\rangle$ becomes large. The characteristic nature of the fluctuation in the M-NM transition is that the microscopic $\langle(\Delta p)^2\rangle$ is large and $\langle(\Delta N)^2\rangle$ is small.

In summary, we have measured the dynamic structure factor of expanded fluid Hg up to the M-NM transition region. While damping of the collective mode increases with volume expansion, we obtained an effective sound velocity that is much faster than the low frequency sound velocity at the M-NM transition. The appearance of fast sound may represent fluctuations intrinsic to the M-NM transition. Additional IXS experiments for expanded fluid Hg are under way to obtain the ω - Q dispersion relation in a wider density range. It may be effective to observe a long range structure in expanded fluid Hg at the M-NM transition by means of small angle x-ray scattering.

The authors thank Professor K. Hoshino, Professor F. Shimojo, and Mr. S. Tanaka for their valuable discussions, and Dr. T. Ishikawa and Dr. Y. Tanaka for their support of this project. The authors acknowledge Mr. H. Itoh, Mr. Y. Itoh, Mr. K. Satoh, Mr. K. Mifune, Ms. M. Kusakari, Mr. Y. Naitoh, and Mr. M. Muranaka for their support of the present experiment. Kobe Steel Co. Ltd. and High-Pressure System Co. Ltd. are acknowledged for their technical support. This work is supported by the Grant-in-Aid for Specially Promoted Research from the Ministry of Education, Science and Culture of Japan under Contract No. 11102004. The synchrotron radiation experiments were performed at the SPring-8 with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) (Proposals No. 2003A6607-LD-np and No. 2003B0206-ND3d-np).

-
- [1] A. Rahman and F.H. Stillinger, *Phys. Rev. A* **10**, 368 (1974).
 - [2] P. Bosi *et al.*, *Nuovo Cimento Lett.* **21**, 436 (1978).
 - [3] J. Teixeira *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2681 (1985).
 - [4] F. Sette *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 850 (1995).
 - [5] U. Balucani *et al.*, *Phys. Rev. E* **47**, 1677 (1993).
 - [6] G. Ruocco and F. Sette, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, R259 (1999).
 - [7] M. Yao *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **205–207**, 274 (1996).
 - [8] V. Kozhevnikov *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **205–207**, 256 (1996).
 - [9] W. Gözlaff *et al.*, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **156**, 219 (1988).
 - [10] F. Hensel and W.W. Warren, Jr., *Fluid Metals* (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1999).
 - [11] K. Tamura and S. Hosokawa, *Phys. Rev. B* **58**, 9030 (1998).
 - [12] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **55**, 7539 (1997).
 - [13] M. Inui *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, 094108 (2003).
 - [14] S. Munejiri *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 4963 (1998).
 - [15] H. Kohno and M. Yao, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 10 293 (2001).
 - [16] A. Baron *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467–468**, 627 (2001).
 - [17] S. Hosokawa *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **312–314**, 163 (2002).
 - [18] J.P. Boon and S. Yip, *Molecular Hydrodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1980).
 - [19] B. Fåk and B. Dorner, *Institute Laue-Langevin Report No. 92FA008S*, 1992.
 - [20] L. E. Bove *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 215504 (2001).
 - [21] D. Ishikawa *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, L45 (2004).
 - [22] P. Thompson *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 79 (1987).
 - [23] M. Levin and R. Schmutzler, *J. Non-Cryst. Solids* **61 & 62**, 83 (1984).
 - [24] K. Suzuki *et al.*, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **41**, C8-66 (1980).
 - [25] M. Yao and H. Endo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 966 (1982).

Medium-Range Fluctuations Accompanying the Metal-Nonmetal Transition in Expanded Fluid Hg

M. Inui,¹ K. Matsuda,² D. Ishikawa,³ K. Tamura,² and Y. Ohishi⁴

¹*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8521, Japan*

²*Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan*

³*SPRING-8/RIKEN 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan*

⁴*SPRING-8/JASRI 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan*

(Received 30 June 2004; revised manuscript received 5 February 2007; published 4 May 2007)

We have carried out small angle x-ray scattering experiments of expanded fluid Hg in the metal-nonmetal (M-NM) transition region around 9.0 g cm^{-3} . Increase of small angle scattering intensity following the Ornstein-Zernike equation is clearly observed in the M-NM transition region as well as near the liquid-vapor critical point at 5.8 g cm^{-3} . The short-range correlation length, R , becomes twice as large in the M-NM transition region as in the critical region. The enhancement of R in expanded fluid Hg suggests a new type of fluctuations reflecting a first-order M-NM transition.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.185504

PACS numbers: 61.10.Eq, 61.25.Mv, 62.50.+p, 64.60.Fr

More than half a century ago, Landau and Zeldovich [1] pointed out that fluid Hg is a probable candidate that undergoes a “first-order” metal-nonmetal (M-NM) transition with volume expansion besides the M-NM transition on evaporation. Theoretical investigations on metallic fluids have actually reported that the volume dependence of free energy indicates the first-order M-NM transition [2,3]. However, there has been so far no experimental evidence of the first-order M-NM transition. In fact, the first indication of the M-NM transition in expanded fluid Hg was electric conductivity data by Hensel and Frank [4], which showed a gradual decrease of the conductivity in the transition. Many experimental results [5] suggest that fluid Hg transforms to a nonmetallic state continuously with decreasing density, ρ , from 13.6 g cm^{-3} at the ambient conditions to 9 g cm^{-3} near the critical point (the critical temperature, pressure, and density of Hg are $T_c = 1751 \text{ K}$, $P_c = 1673 \text{ bar}$, $\rho_c = 5.8 \text{ g cm}^{-3}$, respectively [6]). Strong thermal agitation at high temperature has been believed to obscure discontinuous nature in the first-order transition. Thus the prediction by Landau and Zeldovich has been left without further investigations.

Recent technical developments have made accurate structural studies under extreme conditions at high temperature and high pressure possible. Inelastic x-ray scattering (IXS) technique has been used to study dynamics of expanded fluid Hg and an anomaly has been observed that the dynamical sound velocity at low momentum transfer from 0.2 to $0.4 \text{ \AA}^{-1}$ is triple as fast as the adiabatic sound velocity in the close vicinity of the M-NM transition at 9 g cm^{-3} [7]. Now small angle X-ray scattering (SAXS) intensity has increased clearly in the M-NM transition in expanded fluid Hg. These experimental facts as well as local structure obtained from wide-angle x-ray scattering (WAXS) measurements [8,9] indicate that the M-NM transition in expanded fluid Hg is strongly correlated with fluctuations and structural instability. It is quite timely to

reconsider the Landau-Zeldovich’s prediction to understand the real mechanism of the M-NM transition in expanded fluid Hg.

The experiments were carried out on the high-energy x-ray diffraction beam line (BL04B2) at SPRING-8 in Japan. The details of the beam line are given in the literature [10]. For SAXS measurements at high temperature and high pressure, 38 keV ($\lambda = 0.329 \text{ \AA}$) x rays monochromatized using flat Si(1 1 1) surface were incident on the sample and the scattered x rays were detected with an imaging plate of $300 \times 300 \text{ mm}^2$ located at 2.9 m from the sample position. The accessible Q is from 0.04 to $0.4 \text{ \AA}^{-1}$, where Q , the modulus of the scattering vector, is $4\pi \sin\theta/\lambda$, and 2θ is the scattering angle. A vacuum path was mounted between the sample stage and the imaging plate to reduce the background from the air. The imaging plate was exposed for 20 minutes per pattern. To make absorption corrections, the intensity of the transmitted x ray was monitored using an ionization chamber before and after each SAXS measurement. We estimated ρ of the fluid sample using the transmission data.

The Hg sample of 99.999% purity and $100 \text{ }\mu\text{m}$ thickness was loaded in a sapphire cell [11]. No parasitic scattering was observed from the cell even at high temperature. He gas of 99.9999% purity was used as a pressurizing medium. The high-pressure vessel, which can be operated up to 2000 K and 2000 bar , had diamond windows of 6 mm diameter and 2.5 mm thickness for scattered x rays and 3 mm diameter and 2 mm thickness for an incident beam. Using synthetic diamond of the highest quality, the background from the windows was much reduced compared to the previous high-pressure vessel with a Be window [12]. We measured SAXS spectra for expanded fluid Hg at 1750 , 1800 , and 1930 bar at temperatures from 1273 to 1860 K . The backgrounds were measured at the same pressures and temperatures. By comparing the observed SAXS spectra of He gas with the calculated one, we could

determine a scaling factor of the absolute scattering intensity and deduce the structure factor, $S(Q)$, of fluid Hg [12].

Several $S(Q)$'s of fluid Hg in the M-NM transition region at 1930 bar are shown in Fig. 1. $S(Q)$ has no small angle scattering from 13.6 g cm^{-3} at the ambient conditions to 11.4 g cm^{-3} , where the electronic property of fluid Hg is known to be metallic. With decreasing ρ , $S(Q)$ at small Q starts to increase around 10 g cm^{-3} . It becomes gradually large when the M-NM transition is approached. Clear increase at small Q was observed in $S(Q)$ around 9.0 g cm^{-3} in the M-NM transition.

With further volume expansion, the critical opalescence was observed near ρ_c . We analyzed the spectra using Ornstein-Zernike equation [13].

$$S(Q) = S(0)/(1 + \xi^2 Q^2), \quad (1)$$

where ξ is the correlation length of a density fluctuation, and $S(0)$ corresponds to fluctuations in a particle number $\langle(\Delta N)^2\rangle/\langle N\rangle$, where $\Delta N = N - \langle N\rangle$ and $\langle \rangle$ denotes the average. The inset in Fig. 1 shows Ornstein-Zernike plots of $S(Q)$ at 6.3 and 9.1 g cm^{-3} . The spectra satisfy the scattering law of Eq. (1) in the M-NM transition region as well as in the critical region.

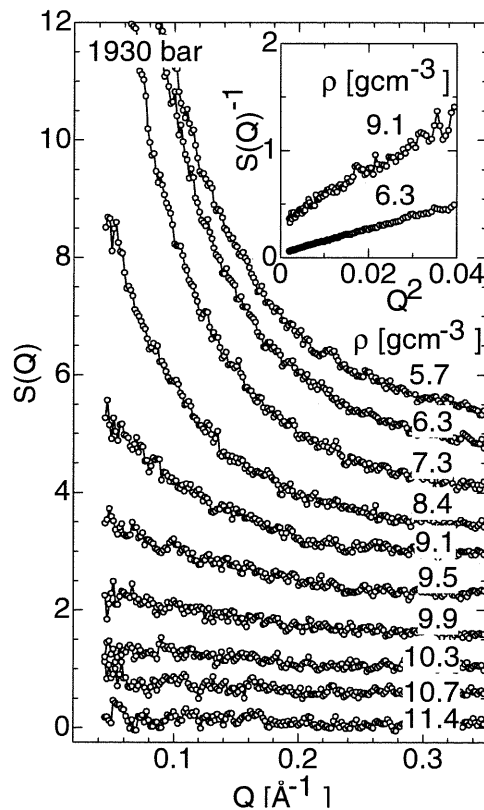


FIG. 1. Selected structure factor $S(Q)$ in the M-NM transition region of fluid Hg at densities from 11.4 to 5.7 g cm^{-3} at 1930 bar . The successive spectra are displaced by 0.5 for clarity. The inset shows Ornstein-Zernike plots of $S(Q)$ at 6.3 and 9.1 g cm^{-3} .

We carried out least-square fits for the Ornstein-Zernike plots from 0.04 to 0.15 Å^{-1} using Eq. (1). The optimized parameters, $S(0)$ and ξ , are shown as a function of ρ in Fig. 2. The $S(0)$ and ξ at 1750 bar take a maximum at 6.2 g cm^{-3} around ρ_c . With increasing pressure the maximum become small. This is a self-evident fact that the critical scattering becomes weak when the critical point is remote. Note that the maximum positions shift towards larger ρ with increasing pressure and the shift is more remarkable in ξ than $S(0)$. It should be noticed that $S(0)$ and ξ do not depend on pressure at all in $8 < \rho < 10 \text{ g cm}^{-3}$. This behavior is in contrast to that in molecular fluids such as water and carbon dioxides. In molecular fluids plots of $S(0)$ and ξ as a function of ρ are almost symmetrical with respect to ρ_c [14].

We estimate microscopic fluctuations in the M-NM transition quantitatively. $\langle N \rangle$ in the sphere of ξ in radius is about 100 and $\langle \Delta N \rangle$ is about 17 , deduced from $\xi = 10 \text{ Å}$ and $S(0) = 3$ at 9 g cm^{-3} . An estimation indicates that ρ in the sphere is fluctuating from 7.5 to 10.5 g cm^{-3} . Kresse and Hafner [15] pointed out from their first-principles molecular dynamics simulation that $6s$ and $6p$ bands open at 8.8 g cm^{-3} . Experimental results of a cluster beam for Hg reported by Rademann *et al.* [16] revealed that an isolated Hg_{20} cluster has a sign of metal. Then aggregate of about a hundred atoms is enough to be a real metal. These facts suggest that the electronic property in the sphere is fluctuating between metallic and nonmetallic ones in the M-NM transition. On the other hand, the same estimation indicates that ρ in the sphere is fluctuating from 5.2 to 7.3 g cm^{-3} at ρ_c , suggesting that it remains insulating.

To obtain further information on the fluctuations in the M-NM transition, we deduce the short-range correlation

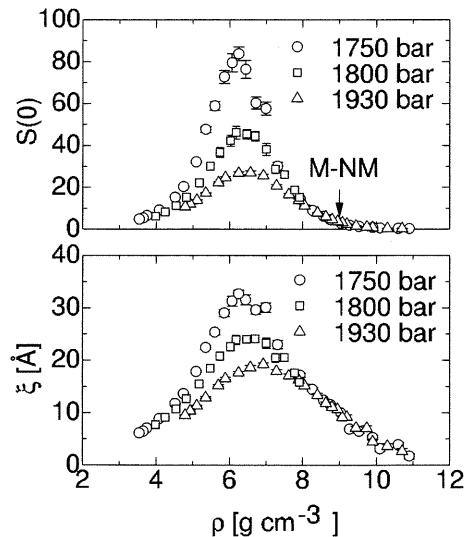


FIG. 2. The optimized fluctuations in a particle number $S(0)$ (upper panel) and the correlation length ξ (lower panel) at 1750 bar (○), 1800 bar (□), and 1930 bar (△).

length, $R [= \xi/\sqrt{S(0)}]$ [13]. R is related to the second moment of the Ornstein-Zernike direct correlation function, $c(r)$, as $R = \sqrt{-n\alpha}$, where n is number density and α , the coefficient of Q^2 , in the expansion of $c(Q)$, the Fourier transform of $c(r)$. Here $c(Q)$ is related to $S(Q)$ by $1 - nc(Q) = S(Q)^{-1}$. Figure 3 shows R as a function of reduced density ρ/ρ_c . $S(0)$ and ξ in fluid Hg depend on pressure clearly as shown in Fig. 2 but R hardly depends on it. In general, ρ dependence of R is moderate in molecular fluids, as an example of supercritical water [17,18] in Fig. 3. Near ρ_c , R in the supercritical water is close to the nearest intermolecular (O-O) distance. Similarly R in expanded fluid Hg corresponds to the nearest neighbor distance as seen in the pair distribution function, $g(r)$, at ρ_c [8,9]. These facts are consistent with the central assumption by Ornstein-Zernike that $c(r)$ is strictly short ranged at the critical point [13] and suggest that the primitive length describing the divergence of ξ is the nearest neighbor distance in the fluids. However, with increasing density, R in expanded fluid Hg increases gradually and shows a maximum in the M-NM transition region around 9 g cm^{-3} . The maximum value corresponds to the second peak position in $g(r)$.

The anomaly in R arises from the fact that $S(0)$ and ξ in $\rho > \rho_c$ have pressure dependence completely different from those in molecular fluids as seen in Fig. 2. Thanks to the careful studies of the pressure dependence of SAXS in the wide density region, we could show the origin of SAXS in $8 < \rho < 10 \text{ g cm}^{-3}$ different from the critical scattering around 5.8 g cm^{-3} . The present results indicate that the SAXS observed in $8 < \rho < 10 \text{ g cm}^{-3}$ is closely connected with the M-NM transition. The fluctuation in the M-NM transition region does not vary with pressure and the distinct SAXS is characterized by the small values of $S(0)$ of about 3 and ξ of about $10 \text{ \AA}$. We carefully inves-

tigated $S(0)$ values from SAXS and the thermodynamic rule and concluded that they are consistent with each other within their experimental accuracy. In addition, the profile of SAXS spectra in the M-NM transition follows the Ornstein-Zernike scattering law. These results suggest that the ionic structure and the isothermal compressibility are determined self-consistently with the fluctuations in the M-NM transition.

R is a crucial parameter because it is related to the thermodynamic stability of fluids. For an inhomogeneous fluid where the local number density of particles, $n(r)$, exhibits slow spatial variation, the deviation in the free energy, δF , as a function of $\delta n(r)$ may be expressed by [13],

$$\delta F = \int dr \{a_0 \delta n(r)^2 + (-\alpha k_B T) [\nabla \delta n(r)]^2 + \dots\}, \quad (2)$$

where $-\alpha = R^2/n$ and k_B the Boltzmann constant. a_0 is a constant depending on thermodynamic states. $-\alpha > 0$ means the increase of free energy with increasing spatial variations in $\delta n(r)$ and a large magnitude of $-\alpha$ corresponding to large R acts as promoting phase separation. Kitamura [3] investigated the M-NM transition in expanded fluid Hg by varying $-\alpha$ and reported that the M-NM transition behaves like a first-order phase transition when $-\alpha$ is large. The result shown in Fig. 3 gives the experimental evidence.

The origin of large R in the M-NM transition must be related to the variation of electronic properties in domains induced by the fluctuations. Although SAXS does not observe the electronic properties in expanded fluid Hg, the effective pair potential, $\varphi(r)$, deduced from $S(Q)$ by WAXS and SAXS measurements may give the information on the electronic properties. We estimated $\varphi(r)$ by means of the inverse method proposed by Reatto *et al.* [19] based on the modified hypernetted chain approximation [20]. We iterated a Monte Carlo simulation using 3375 or 4096 particles varying $\varphi(r)$ until the experimental and simulated $g(r)$'s agree with each other. Figure 4 shows $\varphi(r)$ obtained at several densities. In the vapor phase ($\rho < 5.7 \text{ g cm}^{-3}$),

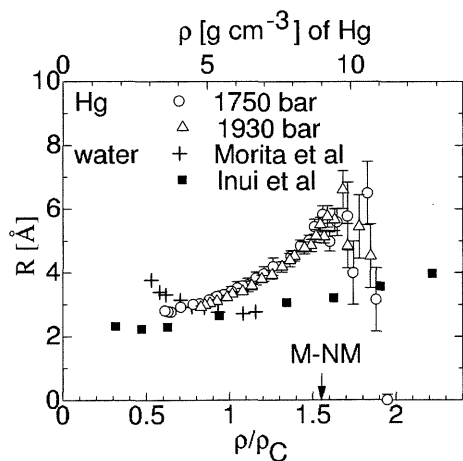


FIG. 3. The short-range correlation length R as a function of reduced density, ρ/ρ_c . $\circ$ and $\triangle$ denote data from SAXS at 1750 and 1930 bar, respectively. Also shown are R of supercritical water at constant temperature at 663 K (+) [17] and at constant pressure at 400 bar ($\blacksquare$) [18].

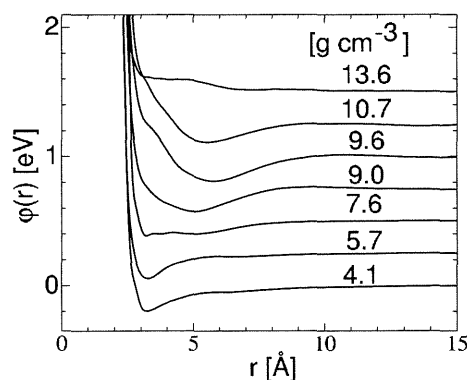


FIG. 4. The effective pair potential $\varphi(r)$ at densities indicated in the figure deduced from $S(Q)$ obtained experimentally. Each $\varphi(r)$ is shifted by 0.25 eV for clarity.

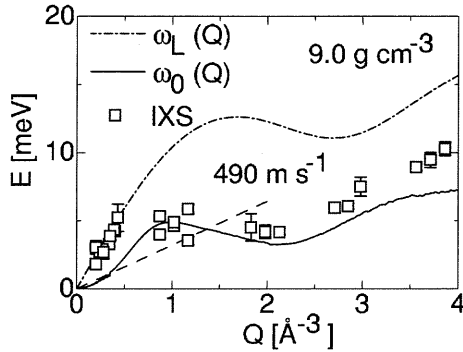


FIG. 5. The normalized second and fourth frequency moments, $\omega_0(Q)$ and $\omega_L(Q)$, calculated from $S(Q)$ and the $\varphi(r)$ at 9 g cm^{-3} , respectively. Also shown are the excitation energy obtained from IXS and the adiabatic sound velocity by squares and a broken line, respectively.

$\varphi(r)$ has a profile like a Lennard-Jones potential as reported by Munejiri *et al.* [21]. With increasing ρ , the minimum at $3.2 \text{ \AA}$ in the vapor phase becomes shallow and changes to a repulsive soft core while there appears a broad minimum at $5 \text{ \AA}$ in the M-NM transition at 9 g cm^{-3} . $\varphi(r)$ in the metallic state in liquid Hg at the ambient conditions is much different from that in the expanded states but it seems consistent with a reported one which has a purely repulsive profile [22]. These results indicate that the variation of the attractive part in $\varphi(r)$ is closely correlated with ρ dependence of R .

When the phase separation of metallic and insulating domains occurs as indicated by large R in the M-NM transition region, the lifetime of the domains is expected to be long. To estimate the lifetime we examined the fast sound in the M-NM transition [7]. When $\varphi(r)$ is known one can calculate the normalized fourth frequency moment, $\omega_L(Q)$. By taking the approximation in the review article [23], we obtained the Einstein frequency of 8.8 meV from $d^2\varphi(r)/dr^2$ and $\omega_L(Q)$ as shown in Fig. 5. As clearly seen in the figure the excitation energy of the fast sound disperses as fast as $\omega_L(Q)$ at small Q . This fact suggests that the fast sound in the M-NM transition is regarded as the high-frequency sound speed defined in the viscoelastic theory [24] which should appear when the condition in the simple Debye approximation, $\omega\tau \gg 1$, is satisfied, where ω is the angular frequency of the collective mode and τ the relaxation time. The estimation from the excitation energy at $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ in Fig. 5 allows τ much longer than 0.8 ps . Since the relaxation process of the high-frequency sound mode is strongly correlated with the persistency of the domains, the lifetime of domains is considered to be equivalent with τ and must be much longer than 1 ps .

In conclusion, the enhancement of SAXS intensity in the M-NM transition in expanded fluid Hg is strongly related to a new style of fluctuations between metallic and non-metallic domains. Large R in the M-NM transition obtained from the present SAXS data must be a first evidence of the first-order M-NM transition while thermo-

dynamically the discontinuous change in the first-order transition is disrupted by strong thermal agitation. These results clarify a real picture of the first-order M-NM transition in fluid Hg predicted by Landau and Zeldovich [1].

The authors would like to thank Professor K. Hoshino for the valuable discussion. This work is supported by the Grant in Aid for Specially Promoted Research from the Ministry of Education, Science, and Culture of Japan under Contract No. 11102004. The synchrotron radiation experiments were performed at the SPring-8 with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) (Proposal No. 2003A6607-LD-np).

- [1] L. Landau and G. Zeldovich, *Acta Phys. Chem. USSR* **18**, 194 (1943).
- [2] F. Yonezawa and T. Ogawa, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **72**, 1 (1982).
- [3] H. Kitamura, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 6427 (2003).
- [4] F. Hensel and E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 1154 (1966).
- [5] F. Hensel and W. W. Warren, Jr., *Fluid Metals* (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1999).
- [6] W. Gözlaff, G. Schönherr, and F. Hensel, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **156**, 219 (1988).
- [7] D. Ishikawa, M. Inui, K. Matsuda, K. Tamura, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 097801 (2004).
- [8] K. Tamura and S. Hosokawa, *Phys. Rev. B* **58**, 9030 (1998).
- [9] M. Inui, X. Hong, and K. Tamura, *Phys. Rev. B* **68**, 094108 (2003).
- [10] M. Isshiki, Y. Ohishia, S. Gotoa, K. Takeshita, and T. Ishikawa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 663 (2001).
- [11] K. Tamura, M. Inui, and S. Hosokawa, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 144 (1999).
- [12] K. Tamura and M. Inui, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, R337 (2001).
- [13] M. E. Fisher, *J. Math. Phys. Sci.* **5**, 944 (1964).
- [14] K. Nishikawa, K. Kusano, and A. Ayusawa Arai, *J. Chem. Phys.* **118**, 1341 (2003), and references therein.
- [15] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **55**, 7539 (1997).
- [16] K. Rademann, B. Kaiser, U. Even, and F. Hensel, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2319 (1987).
- [17] T. Morita, K. Kusano, H. Ochiai, K. Saitow, and K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.* **112**, 4203 (2000).
- [18] M. Inui *et al.*, data were recently obtained using the same apparatus at SPring-8.
- [19] L. Reatto, D. Levesque, and J. J. Weis, *Phys. Rev. A* **33**, 3451 (1986).
- [20] Y. Rosenfeld and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **20**, 1208 (1979).
- [21] S. Munejiri, F. Shimojo, and K. Hoshino, *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 4963 (1998).
- [22] W. Jank and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **42**, 6926 (1990).
- [23] J. R. D. Copley and S. W. Lovesey, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 461 (1975).
- [24] J. P. Boon and S. Yip, *Molecular Hydrodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1980).

低密度流体ルビジウムの静的構造に関する研究

松田 和博

2006 年

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	アルカリ金属液体	2
1.3	低密度アルカリ金属液体の諸性質	4
1.4	電子ガス	16
1.5	本研究の目的	20
1.6	本論文の構成	21
	参考文献	23
第 2 章	X 線回折・散乱用試料容器	27
2.1	試料容器開発の必要性	27
2.2	試料容器	28
2.3	試料取り扱い及び試料導入技術	39
	参考文献	45
第 3 章	放射光 X 線回折測定による流体ルビジウムの局所構造	47
3.1	緒言	47
3.2	エネルギー分散型 X 線回折測定	47
3.3	実験結果	62
3.4	考察	70
3.5	結言	73
	参考文献	75

第 4 章	放射光 X 線小角散乱測定による流体ルビジウムの中・長距離構造	79
4.1	緒言	79
4.2	X 線小角散乱測定	79
4.3	実験結果	87
4.4	考察	100
4.5	結言	103
参考文献		105
第 5 章	総括	109
参考文献		113
謝辞		115

第1章

序論

1.1 はじめに

物質の液体-気体共存線を横切るように温度圧力を変化させると、液体から気体への一次相転移が起こり、密度は不連続に変化する。そこで Fig. 1.1 に示すように、臨界点を迂回するように温度圧力を制御すると、一次相転移を起こすことなく液体-気体間の連続的な密度変化を実現することが可能となる。臨界点を越える領域は、超臨界領域と呼ばれ、液体と気体の区別が消失する。工業的にも重要な超臨界水や超臨界二酸化炭素はこのような領域で実現される [1]。水や二酸化炭素流体は、構成粒子がファン・デル・ワールス相互作用する分子性流体であり、その構成粒子および粒子間相互作用は、液体-気体間でほとんど変化することがない。一方、金属流体では、液体-気体間でその構成粒子、相互作用ともに大きく変化する。三重点近傍の金属流体はイオンと伝導電子から構成され、典型的な金属的性質を示す [2]。すなわち、融解に際しても依然として高い電気伝導度を保持し、イオンが不規則な配置を有しつつも遍歴性の電子 (伝導電子) が存在する。イオン間には、直接的なクーロン相互作用に加え、伝導電子を介した間接的な相互作用が働く。一方、希薄気体状態の金属元素は、単一原子あるいは複数の原子からなる分子より構成される絶縁体である。伝導電子は存在せず、原子・分子軌道に局在している。その相互作用は定性的にファン・デル・ワールス力により記述される [3]。

相変化に伴う相互作用の大きな変化は金属流体の特徴であり、伝導電子の遍歴から局在への変化を強く反映したものである。金属流体を、液体-気体共存線を横切るように変化させると、液体-気体の一次相転移に伴って電子密度が不連続に変化し、伝導電子は局在化する。しかし、臨界点を迂回するように金属流体を膨張させると、電子密度の連続的な

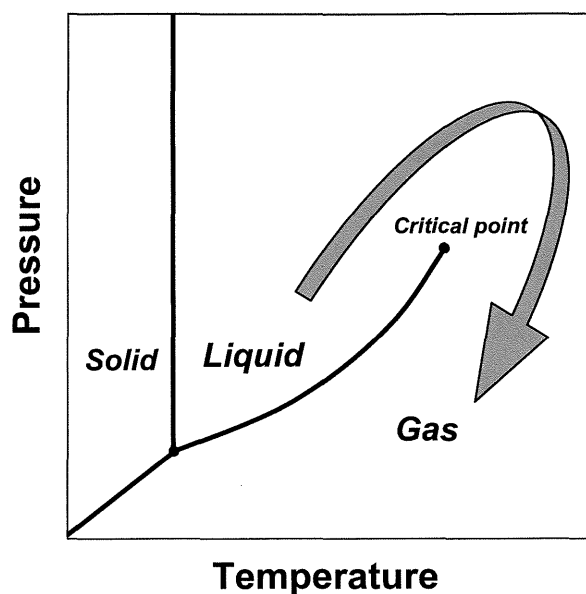


Fig.1.1 Phase diagram of a typical fluid (projection in the P-T plane)

低下が可能となり、三重点近傍の熱力学的条件では実現できない中間的な電子密度を実現することができる。そのような連続的な電子密度の低下は、固体では容易ではなく、流体のような不規則系ではじめて可能となる。電子密度を連続的に低下させることのできる超臨界金属流体では、電子の局在化傾向を反映して、電子系に固有の相転移や不安定性に起因する物性変化が現れる可能性がある。とくに流体のような不規則系では、電子状態はイオン系のダイナミクスと強く結合しており、電子状態の変化はイオン系の空間配置に強い影響を及ぼす。従って、イオン系の空間配置、すなわち構造は、電子系の状態を探る重要なプローブとなる。このような意味でも、超臨界金属流体は、低密度電子系の挙動を解明する上で格好の場を提供するといえる。

1.2 アルカリ金属液体

本研究は、アルカリ金属を対象とする。アルカリ金属結晶中の価電子は、金属元素の中でも最もよく自由電子ガスモデルに従い、そのフェルミ面はほぼ球形である。このような電子的性質が、融解に際して維持されるか否かは必ずしも自明ではないが、アルカリ金属の融解の際の体積膨張は約 2.5% と少なく価電子密度の変化は少ないこと [2]、アルカリ金属の融点は数百度と、そのフェルミ温度に比較して十分に低いことなどから、縮退した電子ガスの様相は、結晶状態と液体状態とで大きく変わることはないと言定的に予想でき

る。実際に、電気伝導度 [4]、熱電能 [5]、ホール係数 [6] 等の測定結果は、融点近傍のアルカリ金属液体では自由電子近似が成り立つことを支持する。1961 年に Ziman[7] によって金属液体の電気抵抗の理論に関する定式化が発表され、定性的および定量的な現象の説明に大きな成功を収めた。理論は Nearly Free Electron (NFE) 近似に基づくもので、電子-イオン間相互作用を擬ポテンシャルにより記述し、それを自由電子に対する弱い摂動として扱う。Ziman 理論の成功は、アルカリ金属液体中の伝導電子をほぼ自由として記述することが可能であることを示す。

液体のような不規則系では、結晶のような並進対称性は失われており、Bloch 波による電子状態の記述は不可能である。従って、ある瞬間のイオン配置における電子の固有状態を指定する量子数は、結晶に比較して膨大であることが予想される。さらに、イオンの配置は時々刻々と変化しており、ある瞬間のイオン配置に基づく電子の固有状態は、次の瞬間に新たなイオン配置に対応する固有状態へと移行し、その固有状態は、格子を組んだ結晶の場合のように一義的に定まるものではない。無数に存在するイオン配置の各々に対して固有状態を求め、観測に対応する物理量の熱平衡平均を得ることは手続き上困難であるが、Edwards らの Green 関数を用いた摂動理論 [8] の成功などにより、それらの期待値の熱平衡平均を、固有状態の個々の知見によらずに得る理論的道筋が確立されている。理論計算により得られた融点近傍の金属液体の平均状態密度は、自由電子近似により得られるものとほぼ同様であり、NFE 近似の有効性を支持するものとなっている。このように融点近傍のアルカリ金属液体中の価電子は、固体のように明確なフェルミ面をもたないにしても、ほぼ自由な電子ガスとしての描像が成り立つ系と考えられる。

超臨界金属流体が、イオン密度を低下させることだけでなく、価電子密度を低下させることにも相当することを述べた。アルカリ金属流体中の価電子が、融点近傍で自由電子ガスとして記述されることを踏まえると、アルカリ金属流体を膨張させることは電子ガスを低密度化することに相当する。低密度化は電子ガスの挙動に大きな影響を及ぼす。すなわち価電子密度の低下に伴い、電子ガスは、自由な電子ガスから相互作用の強い“自由でない”電子ガスへと変化していく。後述するが、低密度電子系では、電子間の多体効果を反映して様々な不安定性や相転移の問題が存在し、現在でも十分に解明されていない低密度領域が存在する。その領域における電子系の相挙動は理論的にも大きな関心を集めている。

1.3 低密度アルカリ金属液体の諸性質

1.3.1 臨界定数

一般に金属流体の臨界点は高く、超臨界領域における物性測定実験は技術的にも難しい。その臨界定数のデータは限られている。Table 1.1 には、アルカリ金属流体の臨界定数を示す [3]。軽元素になるにつれて臨界温度、圧力ともに大きくなる。なお、リチウムのデータは実験データからの外挿値である。代表的な金属流体である水銀の臨界定数 ($T_c=1478\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_c=1673\text{ bar}$) と比較すると、アルカリ金属は臨界圧力が低く、臨界温度が高いことが特徴である。アルカリ金属流体の中でも、ルビジウム (Rubidium: $T_c=1744\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_c=124.5\text{ bar}$) とセシウム (Cesium: $T_c=1651\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_c=92.5\text{ bar}$) は、他のアルカリ金属元素に比較して臨界温度・圧力が低く、これまで数多くの実験データの蓄積がある。

Table.1.1 Critical constants of alkali metals[3].

Metal	$T_c\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$P_c\text{ (bar)}$	$\rho_c\text{ (g/cm}^3\text{)}$
Rubidium	1744	124.5	0.29
Cesium	1651	92.5	0.38
Potassium	1905	148	0.18
Sodium	2210	248	0.30
Lithium	3000	690	0.11

1.3.2 電子的性質 (電気伝導度)

液体-気体共存線に沿って温度と圧力を制御し、アルカリ金属流体を連続的に膨張させていくと、臨界点近傍における流体密度は、融点付近の密度の 1/5 にも低下する。融点近傍から臨界点近傍に至る広範な温度圧力条件で、流体ルビジウム、流体セシウムの電気伝導度が測定されている。Fig. 1.2(a) には、Franz らによる流体ルビジウムの電気伝導度の測定結果を示す [9]。各一定温度に対してその圧力依存性が示されている。臨界温度以下では、圧力が低下すると気液共存線を横切るために、そこで電気伝導度は不連続に低下して絶縁体へと変化する。臨界温度以上では電気伝導度は連続的に変化するが、特に臨界密度付近で圧力の低下に伴い大きく低下していることがわかる。Fig. 1.2(b) には、臨界

密度で規格化された密度に対する電気伝導度の依存性を示す。図中には水銀のデータも同時に示されている。その依存性によれば、ルビジウム、セシウムの電気伝導度は臨界密度付近 ($\rho/\rho_c \sim 1$) で急激に低下し、絶縁体へと転移する。

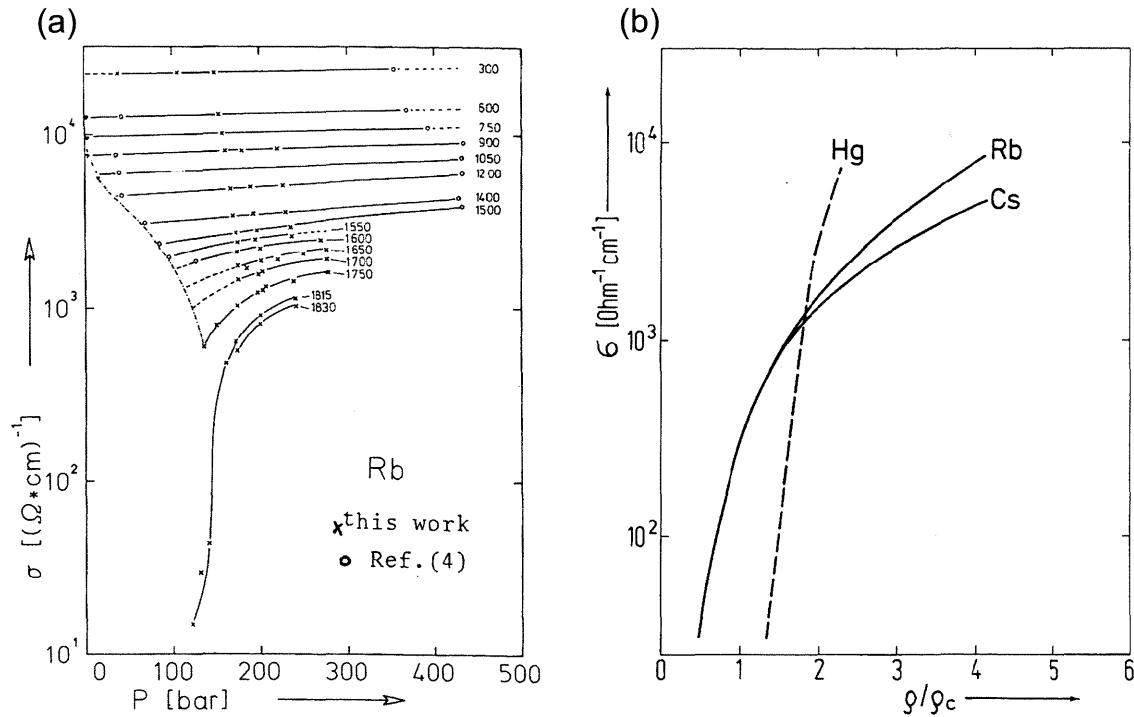


Fig.1.2 (a) Experimental results of the electrical conductivity, σ , as a function of pressure, P , and temperature T for fluid rubidium, (b) Electrical conductivity, σ , versus reduced density, ρ/ρ_c , for a constant supercritical temperature $T/T_c = 1.05$. (after Franz[9]).

Fig. 1.3(a) には、Gonzalez ら [10] により報告された流体ルビジウムに関する実測の電気伝導度と、Ziman 公式 [7] を用いて計算された電気伝導度の比較を示す。

Ziman 公式によれば、電気伝導度 σ は以下のように、構造因子 $S(Q)$ と関連付けられる。

$$\sigma^{-1} = \frac{3\pi m^2 \Omega}{4\hbar^3 e^2 k_F^6} \int_0^{2k_F} S(Q) |V(Q)|^2 Q^3 dQ \quad (1.1)$$

ここで、 $V(Q)$ は、遮蔽された擬ポテンシャル、 k_F はフェルミ波数、 Ω は原子体積を表す。Ziman 公式における構造因子 $S(Q)$ は、後述する Franz ら [11] の中性子回折実験により測定されたものである。電気伝導度の密度依存性をみると、 1.1 g cm^{-3} 付近から

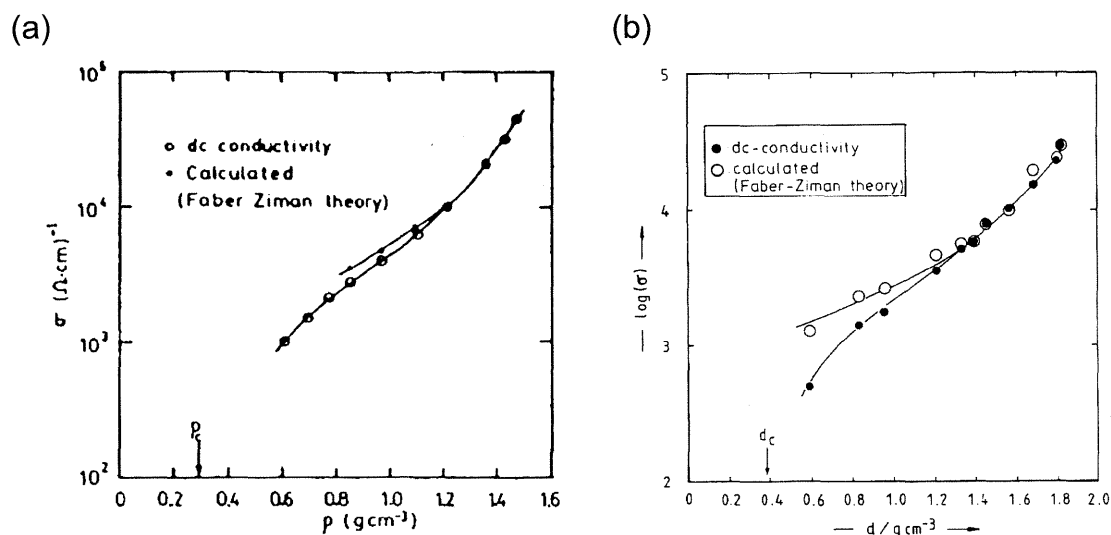


Fig.1.3 (a) Measured and calculated electrical conductivity of liquid rubidium (after Gonzalez[10]), and (b) cesium (after Winter[12]) as a function of density.

実測値と計算値の差が大きくなり始めることがわかる。1.1 g cm^{-3} という密度は、臨界密度 (0.29 g cm^{-3}) のおよそ 3.5 倍程度に対応する。Fig. 1.3(b) には、Winter らにより報告された流体セシウムに関する同様な計算結果を示す [12]。流体密度が 1.3 g cm^{-3} 付近から実測値と計算値の差が大きくなり始める。セシウムの臨界密度は 0.38 g cm^{-3} であり、1.3 g cm^{-3} は臨界密度のおよそ 3.5 倍程度である。流体ルビジウム、及び流体セシウムが実際に絶縁体へと転移するのは臨界密度近傍であるが、NFE モデルからの輸送特性の偏差は、比較的高密度から現れていることが特徴である。

1.3.3 熱力学的性質

流体の物性を理解する上で、状態方程式などの熱力学的関係式の決定は極めて重要である。Fig. 1.4 には、Jüngst ら [13] により報告された流体ルビジウム及びセシウムの気液共存線上の密度測定結果を示す。通常、アルゴンなどのファン・デル・ワールス流体では、液体-気体の密度をそれぞれ ρ_l 、 ρ_g とすると、 $(\rho_l + \rho_g)/2 = \rho_{av}$ が温度に対し直線的な依存性を示す、いわゆる直線径 (the law of the rectilinear diameter) の法則が成り立つ。ところが、金属流体ではこの法則が成り立たず、臨界点に近づくにつれて直線からの偏差が生じることが明らかにされている。実際に Fig. 1.4(a)(b) に示されたセシウム、ルビジウムにおける ρ_{av} の温度依存性をみると、臨界温度付近で直線からの偏差を示してい

ることがわかる。

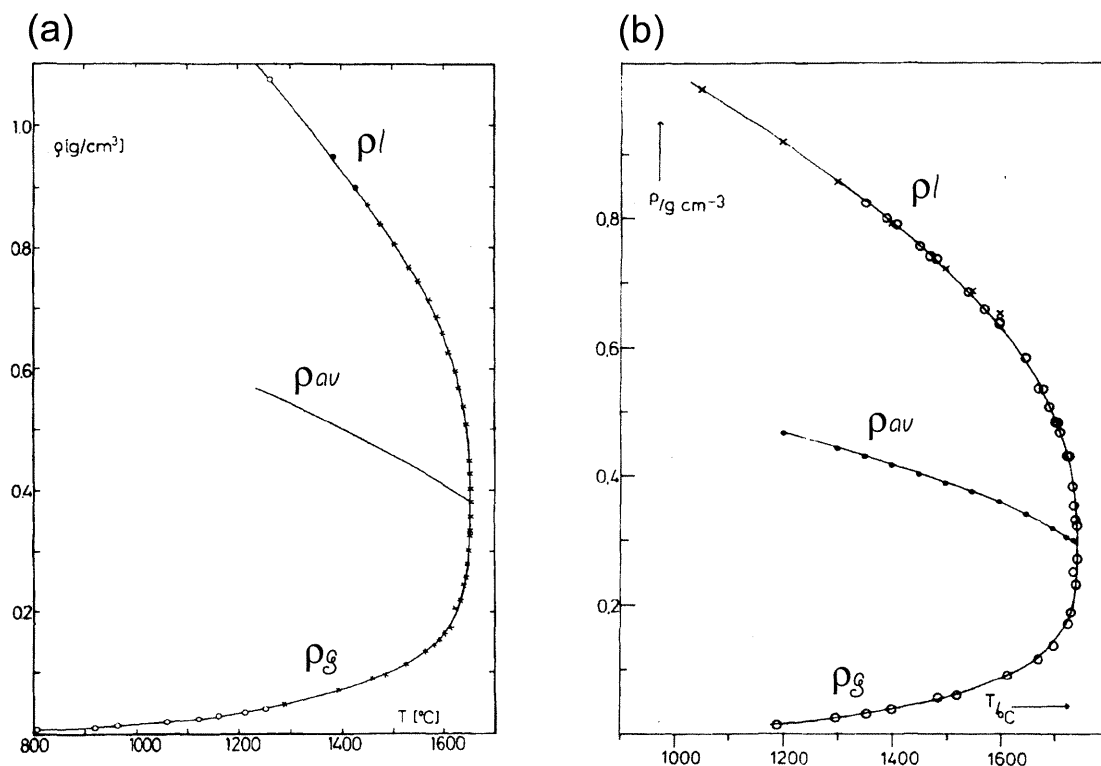


Fig.1.4 (a) Liquid-vapor coexistence curve of Cs and (b) liquid-vapor coexistence curve of Rb. (after Jüngst[13])

このような線形性からのずれは、ファン・デル・ワールス流体のような絶縁性流体とは異なる金属流体に固有の特徴であり、低密度化に伴う構成粒子の変化を反映したものと考えられている。アルカリ金属流体において観測されるこのようなずれは、臨界点近傍におけるクラスターの存在を示唆するものであるとの指摘がなされている [14]。ルビジウムやセシウムの密度測定は、気液共存線上以外にも幅広い温度圧力条件下で測定されている [15, 16]。得られた温度圧力相図上の等密度線はほぼ直線となり、以下の熱力学関係式により記述される。

$$P = \gamma_V T - p_i = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T T - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (1.2)$$

ここで、 γ_V は isochoric thermal pressure coefficient、 p_i は internal pressure と呼ばれ、以下により定義される。

$$\gamma_V \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (1.3)$$

$$p_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (1.4)$$

前者は粒子間相互作用における斥力部分を、後者は引力部分を反映する。Fig. 1.5(a) には、Franz らにより報告された γ_V のモル体積依存性を示す [17]。また、Fig. 1.5(b) には、Hensel らにより報告された p_i のモル体積依存性を示す [18]。低密度化に伴いこれらのパラメータには変化が現れるが、特に注目すべき特徴は、引力項を反映すると考えられる p_i の密度依存性である。

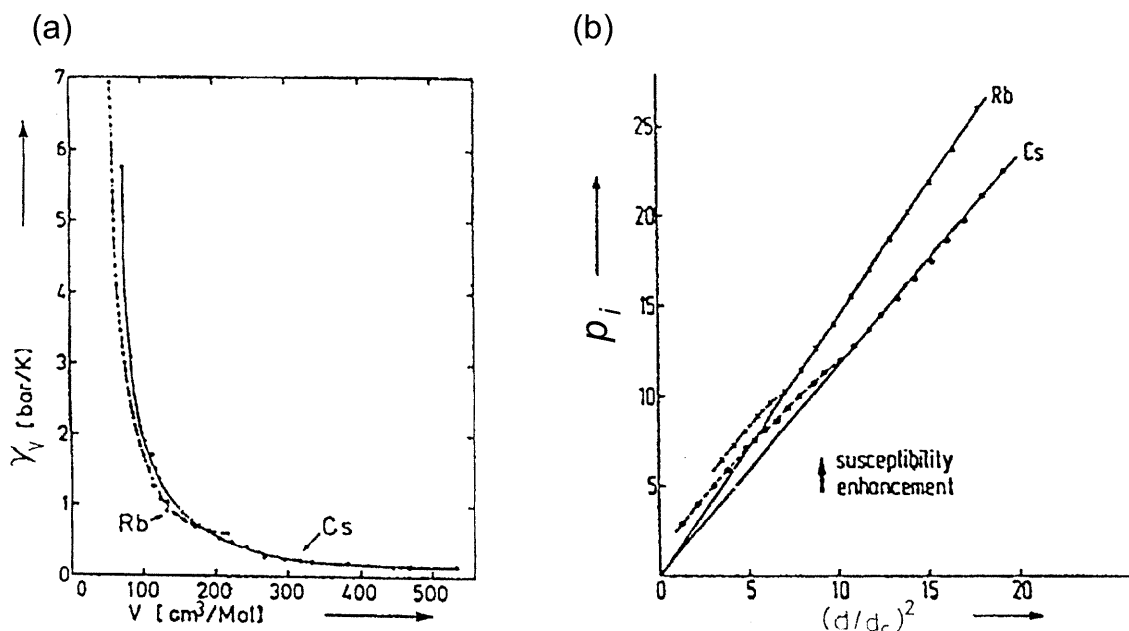


Fig.1.5 (a) Thermal pressure coefficient γ_V of Rb and Cs versus molar volume[17]. (b) Comparison of experimental internal pressures of Rb and Cs with those calculated with the pseudo potential approach[18].

Fig. 1.5(b) における実線は、NFE 理論に基づいた計算結果である。点線が実験的に得られた p_i であるが、 p_i の $(d/d_c)^2$ に対する依存性をみると、ルビジウムでは $(d/d_c)^2 \sim 7$ 、つまり $(d/d_c) \sim 2.6$ 付近から、セシウムでは $(d/d_c)^2 \sim 10$ 、つまり $(d/d_c) \sim 3.1$ 付近から、計算結果とのずれが生じ始め、その依存性に変化が現れていることがわかる。このことは流体の低密度化に伴い、構成粒子間の相互作用の変化が NFE 理論では記述不可能と

なることを示す。この密度領域は、前述した電気伝導度が Ziman 理論からずれを生じ始める領域 ($d \sim 3d_c$) とともに定性的に符合している。

1.3.4 磁氣的性質

アルカリ金属流体は、密度低下に伴いその磁氣的性質も大きく変化することが見出されている。1980 年に Freyland により、流体ルビジウム及び流体セシウムを対象として、帯磁率の測定結果が報告された [19, 20]。Fig. 1.6 には流体ルビジウムと流体セシウムの質量帯磁率の温度依存性を示す。

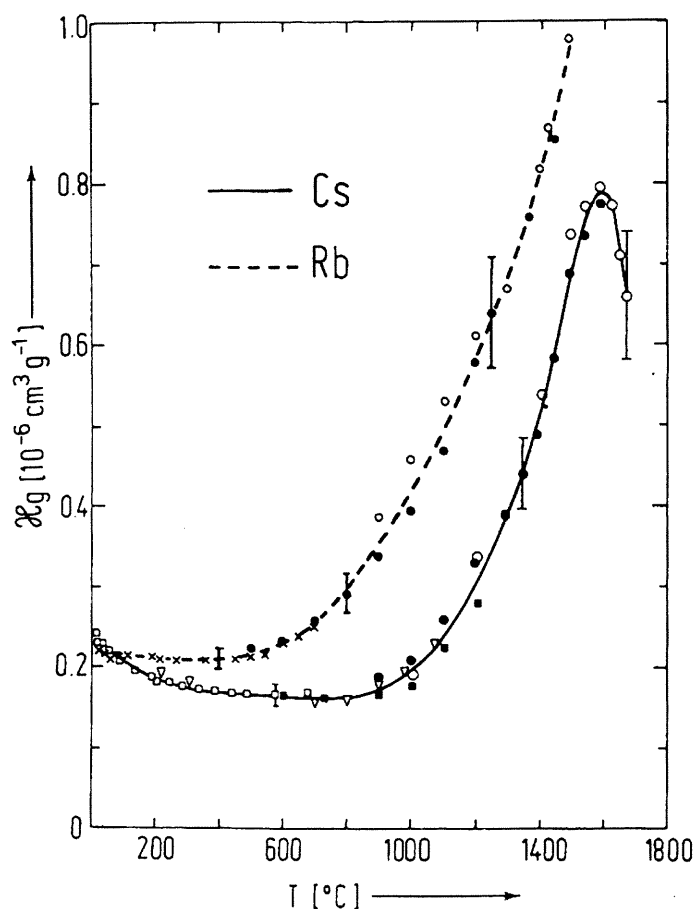


Fig.1.6 Magnetic susceptibility, χ_g , of expanded liquid cesium and rubidium measured along the saturation curve. (after W. Freyland [19])

ルビジウムの帯磁率は約 600 °C までほぼ一定で、その後、急激な増大を示す。一方、セシウムは融点付近から約 400 °C まで若干の低下傾向を示し、その後およそ 900 °C ま

ではほぼ一定であるが、900 °C 以上では増大に転じる。ルビジウム、セシウム共に密度の低い領域で帯磁率の増大を示していることが特徴である。帯磁率が増大し始める温度に対応する密度は、それぞれルビジウムで 1.1 g cm^{-3} 、セシウムで 1.3 g cm^{-3} であり、電気伝導度が、NFE に基づく Ziman 公式から偏差を示し始める密度領域と一致している。

Fig. 1.7 には、流体セシウムの常磁性体積帯磁率の密度依存性を示す [21]。データは、Freyland により得られた全質量帯磁率 (total mass susceptibility) のデータ [20] から、イオン殻からの反磁性の寄与と、伝導電子によるランダウ反磁性の寄与を差し引くことにより補正されたものである。融点近傍における常磁性帯磁率は、状態密度より求められるパウリ常磁性帯磁率 ($\gamma_{\text{pauli}} = 2\mu_{\text{B}}N(E_F)$) よりも 1.8 倍大きい。この増大は、いわゆる Stoner enhancement [22] と呼ばれ、電子間の交換相関効果に起因する。常磁性帯磁率は密度の低下に伴い徐々に低下するが、密度 1.3 g cm^{-3} ($\rho/\rho_c \sim 3.5$) からその依存性は逆転し、増加傾向を示す。さらに密度が約 0.8 g cm^{-3} 付近で帯磁率は極大を示し、その後、臨界密度まで低下する。図中には、計算により得られたキュリー帯磁率の値も示されている。臨界点近傍ではキュリー則に沿う形で帯磁率が変化している。

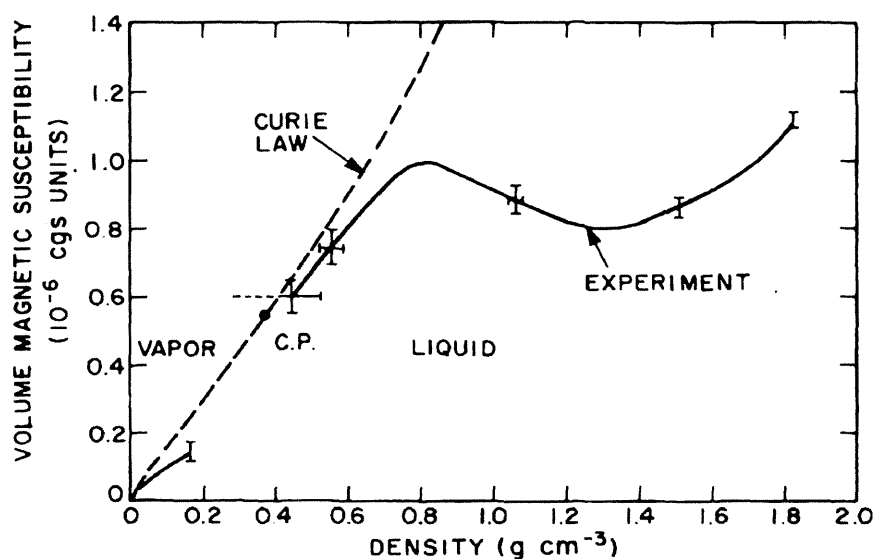


Fig.1.7 Electronic, paramagnetic susceptibility of liquid cesium (derived from data of Freyland, 1979 [20]) as a function of fluid density. (after Warren [21])

Warren ら [21] は、この $\rho/\rho_c \sim 3.5$ 以下の低密度領域における帯磁率の増大は、Stoner enhancement によるものではなく、Brinkman と Rice により提唱された電子間の相関効

果に起因する帯磁率の増大機構 [23] によるものと考えた。その増大機構は、いわゆるハバード模型 [24] に基づく。ハバード模型では、電子間のクーロン相互作用を on site のクーロン反発として取り扱い、クーロン反発 U がバンド幅 W に比較して大きくなると、金属から絶縁体へ転移する。Brinkman と Rice は、金属-絶縁体転移近傍における電子相関の強い系では、常磁性磁化率は以下のように W と U に関連付けられることを示した。

$$\frac{\chi}{\chi_p} \propto \frac{1}{1 - (U/W)^2} \quad (1.5)$$

流体の膨張による電子密度の低下により、電子間相互作用が電子の運動エネルギーに対して支配的になると、 U/W は増大し、その結果として帯磁率は増大する。

アルカリ金属流体の低密度化に伴う磁氣的性質に関しては、主にセシウムを対象とした実験データや考察が多く、ルビジウムに関しては比較的少ない。しかしながら、低密度領域における帯磁率の増大はルビジウム、セシウムともに観測されており、いずれも電子密度の低下に伴う相関効果の増大によるものと考えられている。

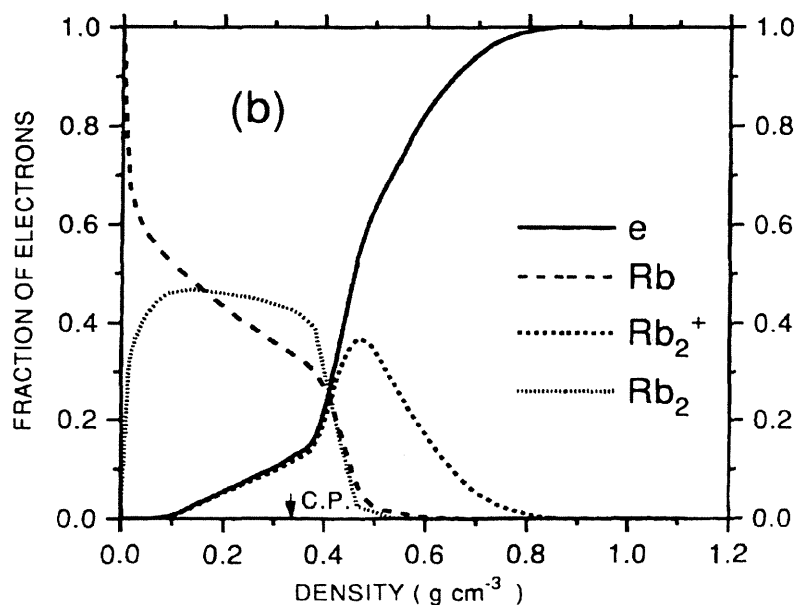


Fig.1.8 Composition of Rb versus density along liquid-gas coexistence curve. Shown is the fraction of free electrons (continuous line) and of electrons localized in atoms (broken line), molecular ions (short broken line), and dimers (short dotted line). Critical point (C.P.) is indicated by arrows. (after Redmer [25])

Redmer ら [25] は、アルカリ金属流体の帯磁率に関する理論計算を行った。計算はプラ

ズマ模型に基づくもので、 Rb^+ 、 Rb_2^+ 、 Rb 、 Rb_2 や Cs^+ 、 Cs_2^+ 、 Cs 、 Cs_2 などの化学種 (Chemical Species) を仮定することにより、流体中におけるそれらの存在比率と磁気的性質を議論している。Fig. 1.8 には、彼らの計算により得られた流体ルビジウム中の化学種の存在比率を示す。

注目すべきは、帯磁率が增大する低密度領域で Rb_2^+ の存在比率が増大しており、この化学種が帯磁率の増大に寄与するとの推測がなされている。しかしながら、計算によって得られた帯磁率の値は、実験で観測された帯磁率の密度依存性を定性的に再現するものの、絶対値のずれが大きく、 Rb_2^+ や Cs_2^+ といった特定の化学種の存在を仮定することに対して問題を残している。

1.3.5 ミクロ構造

融点直上のアルカリ金属液体に関しては、X線回折や中性子回折による多くの実験がなされている [26, 27, 28]。一般に金属が融解すると、結晶のような長距離秩序は失われるが、局所的には結晶と同様の規則性を保持する。実際に融点付近の液体ルビジウムの二体分布関数から得られた局所構造は結晶におけるそれと類似しており、例えば最近接原子間距離も $4.97 \text{ \AA}$ [27] と、結晶の最近接原子間距離 $4.837 \text{ \AA}$ (at 5K) [29] に比較的近い値である。また、融点近傍のアルカリ金属液体は、適当な剛体球半径を設定すれば、その構造が理論的にもよく再現される単原子性の単純液体 (monatomic simple liquid) として振舞う [30]。しかしながら、臨界点に至る低密度化の過程で、アルカリ金属は、単純液体という描像では捉えられない複雑な液体へと変化する。流体密度の低下は伝導電子の密度の低下を伴い、その遮蔽効果に大きな変化を引き起こす。遮蔽効果の変化は、金属流体におけるイオン間の相互作用に影響を及ぼし、その結果、ミクロ構造変化に反映する。

低密度化したアルカリ金属流体のミクロ構造研究は、1980年代にドイツ・マルブルグ大学の Hensel らの研究グループにより、中性子による回折・散乱測定を用いて精力的に進められた。しかしながら、アルカリ金属流体はその臨界温度・圧力が高く、強い反応性を有するために、高圧容器の耐圧性や試料容器の耐食性等の問題があり、実験技術的に難しい。本研究以前に報告された実験データは、彼らのグループのものに限られている。

Franz ら [11] は、中性子回折により流体ルビジウムの局所構造変化を報告した。Fig. 1.9(a) には、Franz らにより測定された流体ルビジウムの構造因子を示す。測定条件は、350 K における 1.46 g cm^{-3} より 2000 K における 0.51 g cm^{-3} である。融点近傍の

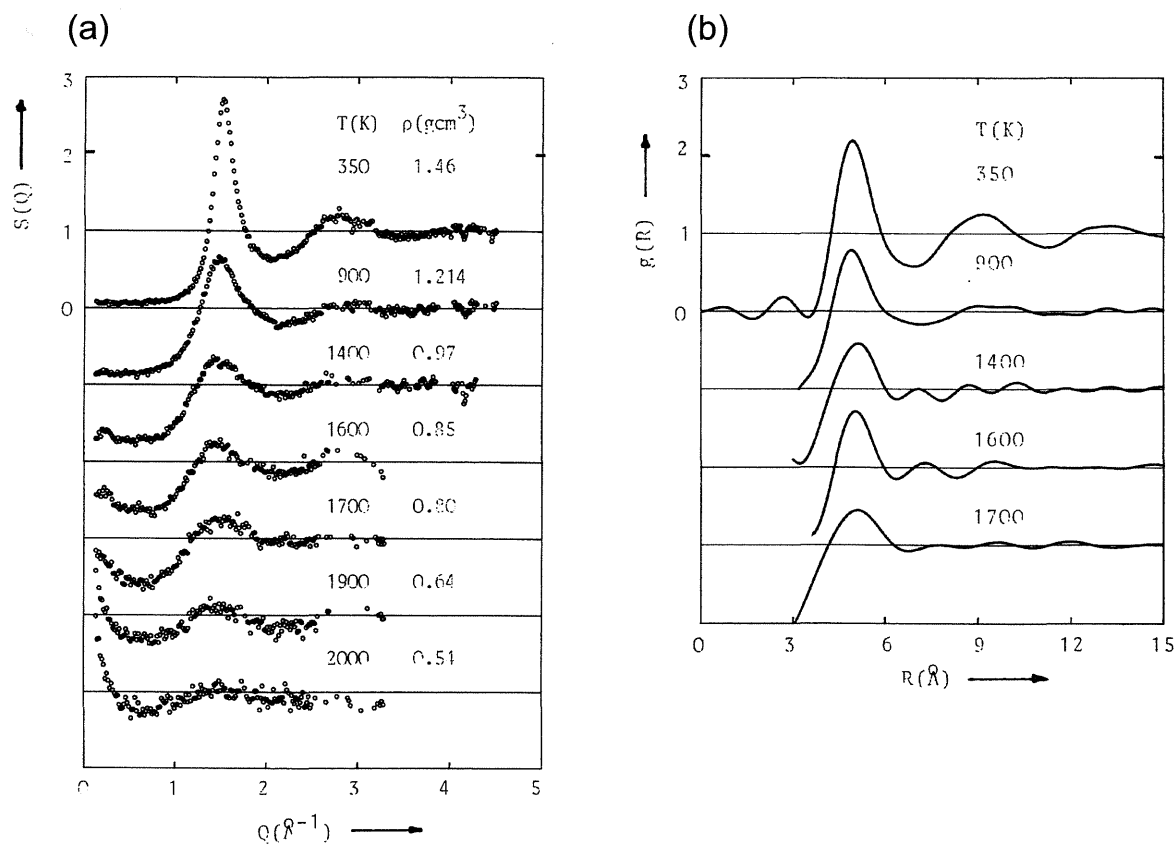


Fig.1.9 (a) Structure factor and (b) pair distribution function of expanded fluid rubidium. [11]

1.46 g cm^{-3} では、 $Q=1.52 \text{ \AA}^{-1}$ に第一ピークがあり、温度上昇に伴い密度が低下すると、ピーク位置は低 Q 側へと移動し、ピーク幅はブロードになる。臨界点に近づくにつれ低波数側の $S(Q)$ が増大し、流体中の密度ゆらぎの増大を示している。二体分布関数 $g(R)$ (Fig. 1.9(b)) から導出された最近接原子間距離と配位数の密度依存性 (Fig. 1.10) によれば、流体の密度が低下するとき、配位数はおよそ 9 から 3 までほぼ直線的な減少を示す。一方、最近接原子間距離は 4% ほどの増大を示す。当時としては極めて先駆的な実験であったが、低密度領域では構造因子の高波数領域における十分な信号強度が得られておらず、実験精度上の問題を残している。

Winter ら [12] は、同じく中性子回折測定により、流体セシウムの回折実験を報告している。流体セシウムの構造因子の密度依存性も定性的には同様であり、最近接原子間距離は数 % 長くなり、配位数も密度の低下とともにほぼ単調に減少することが報告されている。最近では Hosokawa ら [31] により、放射光を用いた X 線回折実験が行われている。

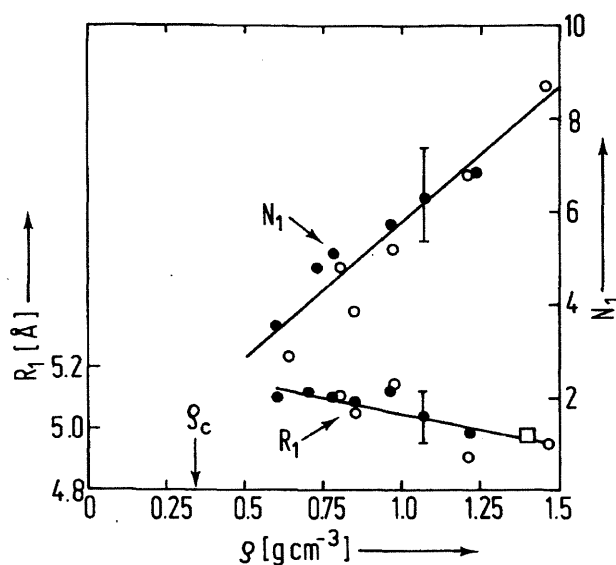


Fig.1.10 Density dependence of the nearest neighbor distance and the coordination number of expanded fluid rubidium. [11]

しかしながら、試料容器の材質としてサファイアを用いており、高温領域では試料と反応するため、測定温度範囲の上限は 1300 °C となっている。臨界点付近までの低密度化は実現されていない。1300 °C までの結果によれば、最近接原子間距離はほぼ一定で配位数はほぼ単調に減少し、Franz らの実験結果とほぼ同様な傾向を示している。

一方、Pilgrim ら [32] により、低密度化した流体ルビジウムの中性子非弾性散乱実験が行われ、融点から臨界点近傍に至る広い密度領域で、その動的構造因子 $S(Q, \omega)$ が測定されている。Fig. 1.11 には、流体ルビジウムの動的構造因子および縦流速密度相関関数 $J_l(Q, \omega)$ (longitudinal current correlation function) の温度依存性を示す。特徴的なことは、温度が 1873 K (密度 0.61 g cm $^{-3}$) になると、動的構造因子に局在振動モードに起因するピークが現れることである。彼らはこのモードの出現を流体中における二原子分子形成の兆候と捉え、その存在比率を 25% 程度と見積もっている。

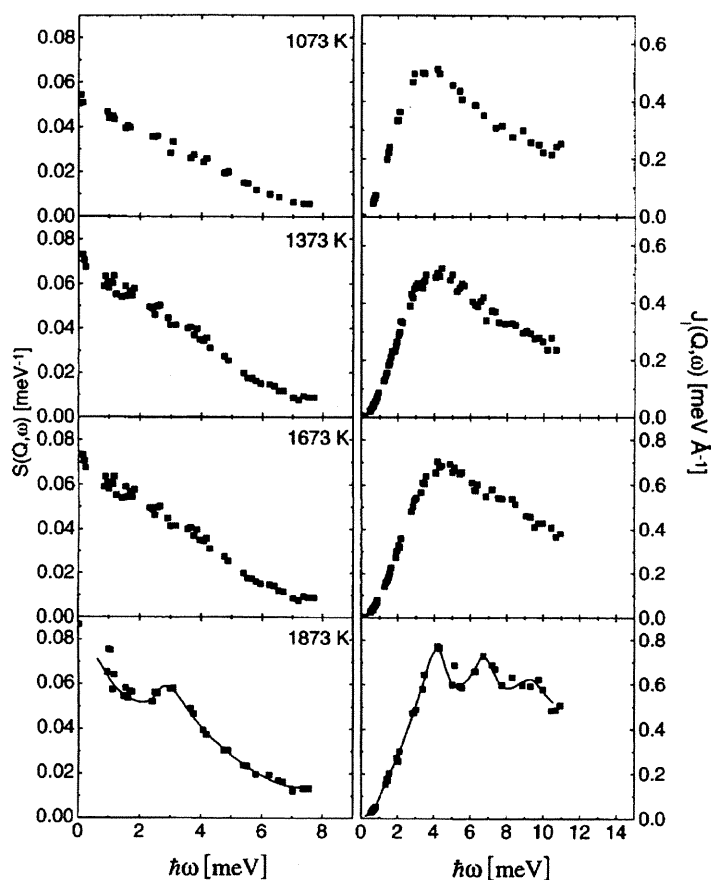


Fig.1.11 Dynamic structure factor (at the momentum transfer of $1.0 \text{ \AA}^{-1}$) and longitudinal current correlation function (at the momentum transfer of $1.3 \text{ \AA}^{-1}$) of expanded fluid rubidium. [32]

Hoshino ら [33, 34]、Matsuda ら [35] は、MHNC(Modified-Hypernetted-chain) 近似を用いた液体の積分方程式理論により、アルカリ金属流体の膨張に伴うミクロ構造の変化について報告している。Fig. 1.12 には、計算により得られたアルカリ金属液体 (Na, K, Rb, Cs) の最近接原子間距離及び、配位数を示す。計算結果は、Franz ら [11] や、Winter[12] らの中性子回折実験により得られた局所構造の変化とほぼ同様の挙動 (最近接原子間距離が一定、配位数は単調減少) を示すとされている。また、Kahl ら [36] によってもルビジウムの静的構造についての計算がなされており、同様の傾向が報告されている。

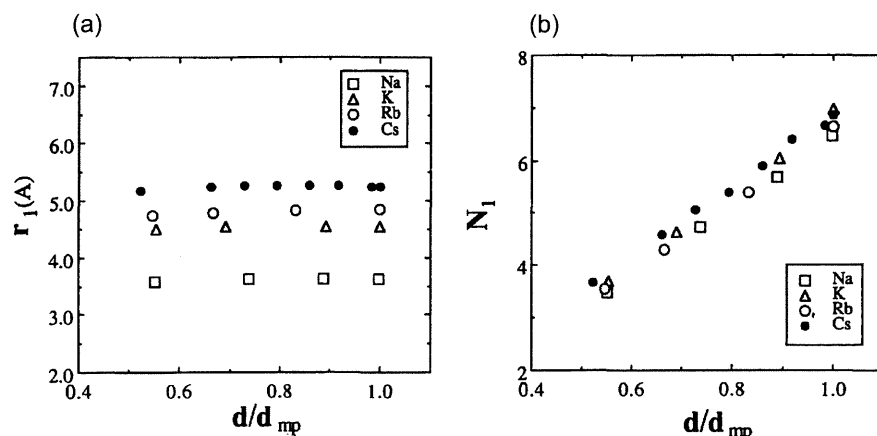


Fig.1.12 (a) The position of the first peaks of the pair correlation functions $g(R)$, calculated in the MHNC approximation, of several expanded alkali metals as a function of density d scaled with d_{mp} at the melting temperature. (b) The density dependence of the coordination number of several alkali metals, calculated in the MHNC approximation. (after Hoshino [34])

以上述べてきたように、観測された静的な構造変化、及び、計算によって得られた静的構造は、単純液体と同様の膨張様式を示している。しかしながら、Pilgrim ら [32] により観測された動的な構造変化と如何なる形で両立し得るのかという問題は未だ解決されていない。

1.4 電子ガス

1.4.1 電子ガスモデル

一様な正電荷を背景として互いにクーロン相互作用する多体電子集団のモデルを電子ガスモデルと呼ぶ。全電子数を N とすると、電子ガスモデルのハミルトニアンは以下の式で記述される。

$$\hat{H} = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + \hat{H}_{e-b} + \hat{H}_{b-b} \quad (1.6)$$

ここで $\mathbf{p}_i$ は i 番目の電子の運動量、 m は電子の質量、 e は電子の素電荷、 $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{r}_{i'}$ は、 i 番目、 i' 番目の電子の位置を表す。また、 $\hat{H}_{e-b}$ は電子ガスと正電荷との相互作用エネルギー、 $\hat{H}_{b-b}$ は正電荷と正電荷の相互作用エネルギーを表す。相互作用部分を $\mathbf{q}$ 空間で表

すと、上記のハミルトニアンは以下ようになる。

$$\hat{H} = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2\Omega_t} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{4\pi e^2}{q^2} [\hat{n}_{-\mathbf{q}} \hat{n}_{\mathbf{q}} - \hat{N}] \quad (1.7)$$

ここで $\hat{n}_{\mathbf{q}}$ は、電子密度演算子 $\hat{n}_{\mathbf{q}} = \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}$ を表し、 $\hat{N}$ は $\hat{n}_{\mathbf{q}=0}$ である。この表現では、相互作用の $\mathbf{q}$ に関する総和において $\mathbf{q} = 0$ の寄与が除かれている。これは、式 (1.6) における $\hat{H}_{e-b}$ と $\hat{H}_{b-b}$ の第二量子化の項と相殺することによる。

電子ガスモデルは、イオンを一樣な正電荷の背景 (jellium) として塗り潰すモデルであり、現実の固体と大きく異なるように見える。しかしながら、電子のド・ブロイ波長が格子定数よりもずっと長いと、各電子はド・ブロイ波長の範囲にある多数のイオンに由来するポテンシャルの効果を平均的に受け止めるはずであり、この状況は電子ガスモデルにおける電子と jellium の相互作用に類似している。事実、電子ガスモデルは、その適用範囲も広く、金属中の価電子を記述する有効なモデルとして認知されている。アルカリ金属中の価電子は典型的な電子ガスモデルに従い、三次元電子ガスの理想的な実現例とされ、この状況は融解によりイオン配置が不規則となってもほぼ維持されることは前節にて述べた通りである。

電子ガスの性質を特徴づける r_s パラメータという無次元量がある。 r_s パラメータは、電子についての Wigner-Seitz 球の半径を Bohr 半径 a_B で規格化した値として以下の式のように定義される。

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}} a_B^{-1} \quad (1.8)$$

ここで、 n は電子密度である。 r_s パラメータは電子間の平均距離を表す。電子ガスにおける平均の運動エネルギーは $1/r_s^2$ に比例し、相互作用エネルギーは $1/r_s$ に比例する。従って平均の運動エネルギーに対する相互作用エネルギーの比が r_s に比例することになる。従って r_s の値は、電子ガスにおける相互作用の強さの指標となる。電子密度の低密度化は、 r_s パラメータの増大を意味する。すなわち電子ガスの低密度化は、相互作用エネルギーが運動エネルギーに対して支配的となる状態への移行を意味する。

1.4.2 低密度電子ガスの諸物性

A. 電子ガスの相挙動

電子ガスの希薄極限では、互いのクーロン反発により結晶化が起こるという予測が1934年に Wigner[37] によりなされて以来、低密度電子ガスに関する理論的研究が精力的に進められている。多体電子が結晶化した状態はウィグナー結晶と呼ばれる。また希薄極限ではなく中間的な電子密度領域、すなわちウィグナー結晶に至る以前の中間の密度領域では、運動エネルギーと相互作用エネルギーの微妙なエネルギー差が系全体の物性を決定することから、電子ガスの理論的な物性予測は極めて困難な課題となっている。

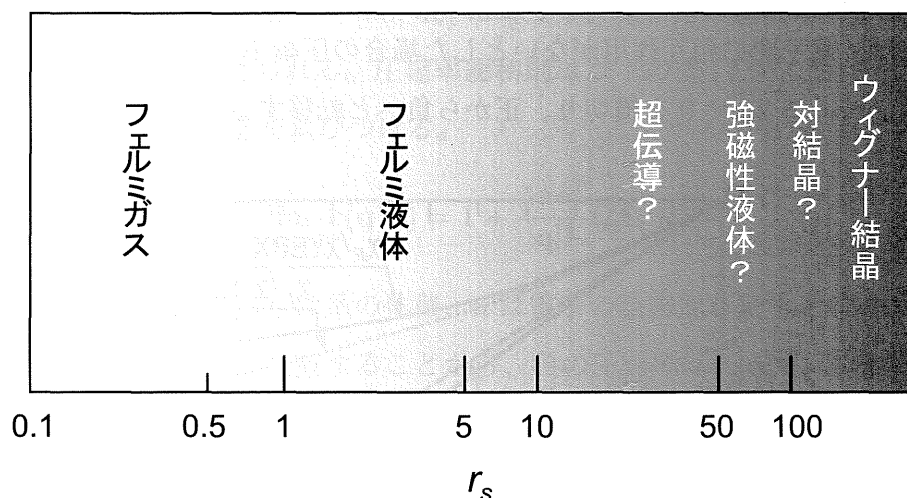


Fig.1.13 r_s dependence of the ground state of electron gas. The question mark in the figure indicates the phases which have been suggested but not established. [38]

Fig. 1.13 には、 r_s パラメータに対して、電子ガスの基底状態の変化を示したものである [38]。 r_s の増大に伴い、いわゆるフェルミガスの領域から、希薄極限のウィグナー結晶へと電子ガスの基底状態は移り変わっていく。ウィグナー結晶に至る以前に、超伝導 [39] や強磁性液体 [40]、さらには対結晶 [41] の出現予測がなされている。このような物性の出現は、相互作用が運動エネルギーに対して支配的となる領域で顕在化しており、電子間の相互作用が、物性の出現に対して重要な要因となっていることを示す。

これまで電子ガスの基底状態に関して最も高精度な情報を提供している計算手法は、1980 年に Ceperley[40] らにより初めて導入された量子モンテカルロ法によるものであ

る。これまで行われた計算結果 [42, 43, 44] によれば、 $r_s \sim 75$ で強磁性液体への転移が、 $r_s \sim 100$ でウィグナー結晶への転移が起こることが予測されている。

B. 熱力学的不安定性

前述の量子モンテカルロ計算を始め、種々の電子系の多体理論は、 r_s の関数として電子ガスの基底エネルギーを与えている。注目に値することは、基底エネルギーから導出される圧縮率が、 r_s の増大に伴い負に転ずるという理論計算結果である [45, 46]。低密度電子ガスにおける負の圧縮率の出現は、電子系の多体理論において確立された共通認識となっており、圧縮率が負に転ずる r_s の値は 4 ~ 6 の範囲をとる [48]。Fig. 1.14 は、圧縮率 κ の逆数、すなわち体積弾性率を r_s パラメータに対してプロットしたものである [38]。その値は、電子間に相互作用がないとした場合の圧縮率 κ_F の値で規格化されている。 κ_F/κ は、 $r_s = 5.25$ で 0 を横切り、正から負へと転移する。

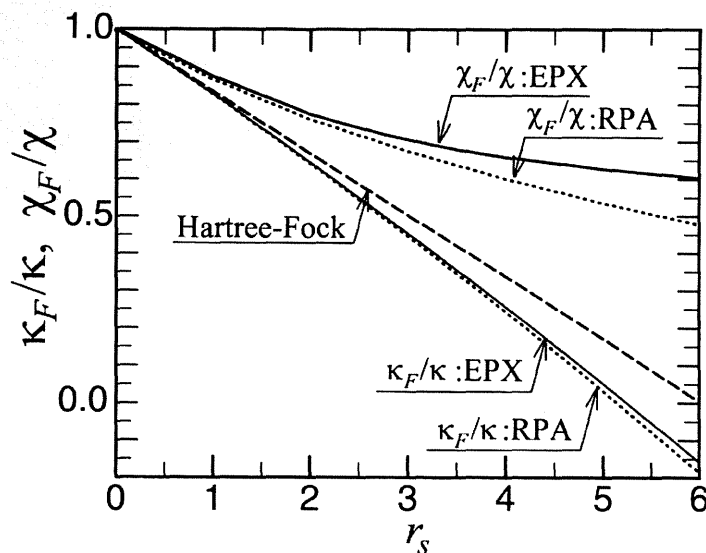


Fig.1.14 Inverse compressibility of electron gas ($1/\kappa$) compared to that of the non-interacting electron gas ($1/\kappa_F$). The values calculated with three theories, Hartree-Fock, RPA, EPX [38], are shown in the figure.

電子ガスモデルが予測する圧縮率は、電気的中性条件を常に満たすために一様な正電荷のバックグラウンドも一緒に押し縮められていると考えているが、その正電荷の部分の圧縮率への寄与は考慮されておらず、あくまでも電子系のみを考慮したものである。従って、その圧縮率は、電子系に固有の圧縮率 (*proper compressibility*) とも表現される [46]。

従って電子系の圧縮率が負になったとしても、現実にはイオン系の有限の硬さがそれを補償することにより、必ずしも全体の不安定化には至らないとされている [47]。しかしながら、電子系に固有の圧縮率が負になるという状況は、電子系が、自発的収縮や相分離といった不安定傾向にあることを意味する [38, 48, 49, 50]。前述の超伝導や強磁性といった物性の出現領域は、このような負の圧縮率領域に相当しており、それら物性の出現と不安定性との関連を示唆する。低密度領域における電子系の不安定傾向が、現実の物質におけるイオン系の有限の硬さを考慮した場合に、どのような形で現れるのかということは一つの問題提起となる。事実、そのような問題の重要性が Ichimaru らにより指摘されているが [47]、これまでに本格的な検証がなされたことはない。

電子系の圧縮率は、圧縮率総和則 [38, 46] によって、電子系の遮蔽効果を記述する静的誘電関数 $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ に関連付けられる。圧縮率総和則は以下の式 (1.9) で示される関係式であり、圧縮率と静的誘電関数を結びつける。

$$\lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2} \Omega_t n^2 \kappa \quad (1.9)$$

ここで、 e は電子の素電荷、 Ω_t は系の体積、 n は電子の数密度を表す。 $\kappa < 0$ の状況下では、式 (1.9) の左辺が $-\infty$ に発散することから、負の圧縮率は、 $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$ の極限で右辺の静的誘電関数 $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ が負になることを意味する [51]。Pines ら [52] は、電子ガスモデルにおいて、仮に一様な正電荷に密度揺らぎの発生が許容される状況下では、電子系の静的誘電関数が負になると、正電荷の背景にも自発的に密度揺らぎが発生することを指摘している。このことは、電子系における電荷応答の変化が原因となって正電荷の空間的な密度変調を引き起こすことを意味し、正電荷の空間配置が電子系の物性変化に対するプローブとなることを示す。

1.5 本研究の目的

前節までに述べたアルカリ金属流体および電子ガスの諸物性を背景として、本研究ではアルカリ金属流体におけるイオン系の空間配置、すなわちマイクロ構造を明らかにし、低密度電子ガスの不安定性との関連を解明することを目的とする。マイクロ構造を解明する手段として放射光を用いた高精度の回折・散乱実験を用いる。

アルカリ金属流体は、低密度電子ガスにおける不安定性の問題を解明するための最適の材料である。なぜなら、1) 温度・圧力を制御して流体の超臨界状態を利用することによ

り、イオン密度だけでなく電子密度をも大幅にかつ連続的に低下させることができる、2) アルカリ金属流体における伝導電子は、典型的な電子ガスモデルの具現例である、3) 流体中のイオンは揺動可能であり、固体中のイオンに比較して容易に電子系の物性変化に回答し得るためである。誘電関数を通じて電子系とイオン系は結合しており、前述の Pines ら [52] による指摘のように、電子系の負の誘電関数、は正電荷の空間的な密度変調を引き起こす。アルカリ金属流体におけるイオン系の空間配置、すなわちそのミクロ構造の変化は、電子系の性質変化を捉えるプローブであり、低密度化した電子ガスの物性解明にとって極めて重要な鍵となる。ミクロ構造の変化を r_s パラメータによりスケールすることで、電子ガスの相挙動との関連性を考察する。

アルカリ金属流体は、臨界密度付近まで密度を低下させると、金属-絶縁体転移を起こす。一価金属であるアルカリ金属流体の金属-絶縁体転移は、定性的にモット転移タイプの転移機構であると考えられている [53]。いわゆるペロブスカイト型酸化物をはじめとする強相関電子系では、モット絶縁体近傍における金属相は電子相関が極めて強く、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果を発現する、いわゆる「異常金属相」として認知されている [54]。これらの物性の背景には、電子-電子相互作用と電子-格子相互作用の競合が深く関わっていると考えられている。本研究が明らかにしようとする、電子間相互作用の極めて強い条件下にあるアルカリ金属流体のミクロ構造に関する知見は、このような異常金属相の理解にも洞察を与えるものと考ええる。

1.6 本論文の構成

本論文の構成を以下に述べる。本論文は、研究の背景と目的を述べた本章を含め、全 4 章より構成される。第 1 章では、これまでに行われてきた低密度アルカリ金属流体の代表的な物性について概説し、流体密度の低密度化に伴いその物性が顕著に変化することを述べた。また、その物性変化は、流体中の伝導電子間の相互作用が強くなる状況下で生じることを述べた。一方、アルカリ金属中の伝導電子は、金属元素の中でも電子ガスモデルにより最もよく記述されることに着目し、アルカリ金属流体の低密度化を電子ガスの低密度化の観点から捉えた。低密度電子ガスにおける諸物性について概説した。未だ十分に理解されていない熱力学的不安定性の問題について述べ、アルカリ金属流体の研究がこの点に着目したものであることを述べた。

第 2 章では、実際に低密度アルカリ金属流体の実験を行う上で最も重要な技術的克服課

題である試料容器の開発について述べた。本研究では、電子密度の低密度化を実現するために、気液共存線に沿ったアルカリ金属流体の連続的な膨張過程を利用する。臨界点近傍における高温高圧条件下で、反応性の極めて高いアルカリ金属流体を安定に保持し、なおかつ放射光 X 線回折・散乱実験を可能とする試料容器の技術開発について述べた。

第3章では、アルカリ金属流体である流体ルビジウムを対象とした X 線回折実験について述べた。SPring-8 における放射光を用いて、融点近傍から臨界点を超える温度圧力領域において X 線回折測定を実現し、得られた結果について記述した。

第4章では、流体ルビジウムを対象とした X 線小角散乱実験について述べた。SPring-8 における放射光を用いて、融点近傍から臨界点を超える温度圧力領域において X 線小角散乱測定を実現し、得られた結果について記述した。

第5章では、本研究で得られた結果を総括し、得られた研究結果の意義を述べた。

参考文献

- [1] 佐古 猛, 超臨界流体 -環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開-, アグネ承風社, (2001).
- [2] 竹内 栄 編, 金属物性基礎講座 5 金属液体の構造と物性, 丸善, (1978).
- [3] F. Hensel and W. W. Warren, Jr., *Fluid metals: The Liquid-Vapor Transition of Metals* (Princeton University Press, 1999).
- [4] N. Cusack and J. E. Enderby, *Proc. Phys. Soc.* **75**, 395 (1960).
- [5] T. E. Faber, *An Introduction to the Theory of Liquid Metals*, 335 (Cambridge, 1972).
- [6] A. J. Greenfield, *Phys. Rev.* **135**, A1589 (1964).
- [7] J. M. Ziman, *Phil. Mag.* **6**, 1013 (1961).
- [8] S. F. Edwards, *Proc. Roy. Soc. A* **267**, 518 (1962).
- [9] G. Franz, W. Freyland and F. Hensel, *J. Phys. Colloque* **C8**, 70-73 (1980).
- [10] D. J. Gonzalez, D. A. NG and M. Silbert, *J. Non-Crystalline Solids* **117/118** 469-472 (1990).
- [11] G. Franz, W. Freyland, W. Gläser, F. Hensel and E. Schneider, *J. Phys. Colloque* **C8**, 194-198 (1980).
- [12] R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner and W. Gläser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**, 1327-1330 (1987).
- [13] S. Jüngst, B. Knuth, and F. Hensel, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2160-2163 (1985).
- [14] P. Tarazona, E. Chacón, J. P. Hernandez, *Phys. Rev. Lett.* **74** 142 (1995);
E. Chacón, J. P. Hernandez, P. Tarazona, *Phys. Rev. B* **52**, 9330 (1995).
- [15] H. P. Pfeifer, W. Freyland, and F. Hensel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 204-211 (1979).

- [16] F. Hensel, S. Jüngst, B. Knuth, H. Uchtmann and M. Yao, *Physica* **139-140B**, 90-95 (1986).
- [17] G. Franz, *Doctoral Thesis, Universitat Marburg*, (1980); F. Yonezawa and T. Ogawa, *Suppl. Prog. Theor. Phys.* **72**, 1 (1982).
- [18] F. Hensel, *Proceedings of the 8th Symposium on Thermophysical Properties*, ed. J. Sengers, p151, (New York: ASME, 1982).
- [19] W. Freyland, *J. Phys. Colloque* **C8**, 74-76 (1980).
- [20] W. Freyland, *Phys. Rev. B* **20**, 5104-5110 (1979).
- [21] W. W. Warren, Jr. and G. F. Brennert, *Phys. Rev. B* **39**(7), 4038-4050 (1989).
- [22] V. L. Moruzzi, J. F. Janek and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon, New York, 1978).
- [23] W. F. Brinkman and T. M. Rice *Phys. Rev. B* **2**, 4302-4304 (1970).
- [24] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser.*, **A277**, 237 (1964); **A281**, 401 (1964).
- [25] R. Redmer and W. W. Warren, Jr., *Phys. Rev. B* **48**, 14892-14906 (1993).
- [26] Y. Waseda, *The structure of non-crystalline materials; liquids and amorphous solids* (Mc-Graw-Hill, New York, 1980).
- [27] N. S. Gingrich and LeRoy Heaton, *J. Chem. Phys.* **34**(3), 873-878 (1961).
- [28] M. S. Zei, *Phys. Rev. B* **24**, 4509-4514 (1981).
- [29] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* 6th ed., (John Wiley and Sons, New York, 1986).
- [30] J. P. Hansen, L. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, (Academic Press inc., London, 1986).
- [31] S. Hosokawa et al., *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 159-162 (1999).
- [32] W. -C. Pilgrim, M. Ross, L. H. Yang, and F. Hensel, *Phys. Rev. Lett.* **78** 3685-3688 (1997).
- [33] K. Hoshino, N. Matsuda and M. Watabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 2027-2035 (1990).
- [34] K. Hoshino, *Review of High Pressure Science Technology*, **1**, 280 (1992).
- [35] N. Matsuda, H. Mori, K. Hoshino, M. Watabe, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 827-836 (1991).
- [36] G. Kahl, and J. Hafner, *Phys. Rev. A* **29**, 2210 (1984).

-
- [37] E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002-1011 (1934).
- [38] 高田康民, 多体問題, 朝倉書店, (2001).
- [39] Y. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 786 (1978); *Phys. Rev. B* **47**, 5202 (1993).
- [40] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566-569 (1980).
- [41] K. Mouloupoulos and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2444 (1992).
- [42] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244-13249 (1992).
- [43] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nuisair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [44] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048-5079 (1981).
- [45] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, pp.352-356 (Kluwer Academic/Plenum, New York, 2000).
- [46] G. Giuliani and G. Vignale, *Quantum Theory of the Electron Liquid* (Cambridge, 2005).
- [47] S. Ichimaru, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1017-1059 (1982).
- [48] C. M. Care and N. H. March, *Adv. Phys.* **24**, 101 (1975).
- [49] N. Wiser and M. H. Cohen, *J. Phys. C* **2**, 193-199 (1969).
- [50] M. D. Llano and V. V. Tolmachev, *Phys. Lett. B* **37**, 37-40 (1971).
- [51] V. D. Gorobchenko, and E. G. Maksimov, *Sov. Phys. Usp.* **23**, 35-58 (1980).
- [52] D. Pines and P. Nozieres, *The Theory of Quantum Liquids* Vol.1 pp.206-210 (W. A. Benjamin, inc., New York, 1966).
- [53] F. Yonezawa, M. Watabe, M. Nakamura, and Y. Ishida, *Phys. Rev. B* **10**, 2322-2332 (1974).
- [54] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039-1263 (1998).

第2章

X線回折・散乱用試料容器

2.1 試料容器開発の必要性

臨界点近傍におけるアルカリ金属流体の構造実験を行うためには、1500 °C、100 気圧を超える高温高压の極端条件下で安定に試料を保持する試料容器 (試料セル) が必要である。高温高压条件下におけるアルカリ金属流体の構造実験用の試料セルは、1980 年に Franz[1] らにより作製された中性子回折用のものが唯一である。彼らは試料セルとしてアルカリ金属との反応性の低いモリブデンを用いた。しかし、試料容器の X 線透過部は 0.2 mm であり、透過力の強い中性子では問題とならないが、X 線を用いる場合には吸収が大きく、そのままでは X 線を用いた構造実験に用いることはできない。第三世代放射光施設の登場により、これまでよりも格段に輝度の高い放射光源を利用する環境が整い、高精度の構造実験が可能となっている。さらに中性子に比較して、極小ビーム径 (~ 0.1 mm) を実現できる放射光では、試料部も小さくすることができるため、高温高压などの極端条件下における測定にも有利である。しかしながら、このような条件下におけるアルカリ金属流体の構造実験用の試料セルの開発は従来なく、放射光を用いた臨界点近傍におけるアルカリ金属流体の構造データはこれまで存在しなかった。このような背景のもと、本研究ではアルカリ金属流体を高温高压条件下で安定に保持することができ、なおかつ X 線を用いた構造実験の可能な試料セルの開発を行った。[2, 3]

2.2 試料容器

2.2.1 試料容器の構成

Fig. 2.1 には、本研究において作製した試料セルの構成図を示す。試料セルの材質にはモリブデンを使用した。モリブデンやタングステン等の高融点金属は、上述の中性子回折測定用だけでなく、電気伝導度測定 [4] や状態方程式 (equation of state) [5] の測定用の試料セルとしても用いられており [4]、高温でもアルカリ金属との反応性の低い材料としての実績を有する。試料セルは、透過型の散乱実験に対応した構造をとり、Fig. 2.1(a) に示すように、外筒 (outer pipe) [外径 4 mm 内径 3 mm 図中 (1)]、内筒 (inner pipe) [外径 3 mm 内径 1.5 mm 図中 (2)]、試料溜め (reservoir) [図中 (3)]、試料スペーサ (sample spacer) [図中 (4)]、二つのディスク (Mo disks) [(5), (6)] の六つの部品よりなる。二つのディスクは X 線の透過窓であり、試料は二つのディスクの間に保持される。試料厚みは、試料スペーサの厚みにより決定される。試料溜めに導入された試料は、内筒に開けられた 0.5 mm 径の穴を通り、さらに外筒と内筒との間に形成された隙間を通して、試料容器左端の試料部へと導入される。なお、試料スペーサには、液体試料の導入を容易にするため、切り欠きを設け、Fig. 2.1(c) に示すように “C” 型の形状に加工を施した。X 線は試料容器の右方向から入射し、試料により左方向に散乱される。広角の散乱 X 線が遮られないように、外筒の左端はテーパ形状に加工を施した。外筒、内筒、試料溜め、試料スペーサの三つの部品は、多結晶モリブデンを用いて通常の機械加工により作製した。外筒、内筒、試料溜めには、それぞれネジ加工が施してあり、互いにネジにより嵌め合わされる。一方、ディスク部分には、単結晶モリブデンを用いた。次節で述べるように、単結晶を用いることで、多結晶よりも低バックグラウンドを実現することができる。

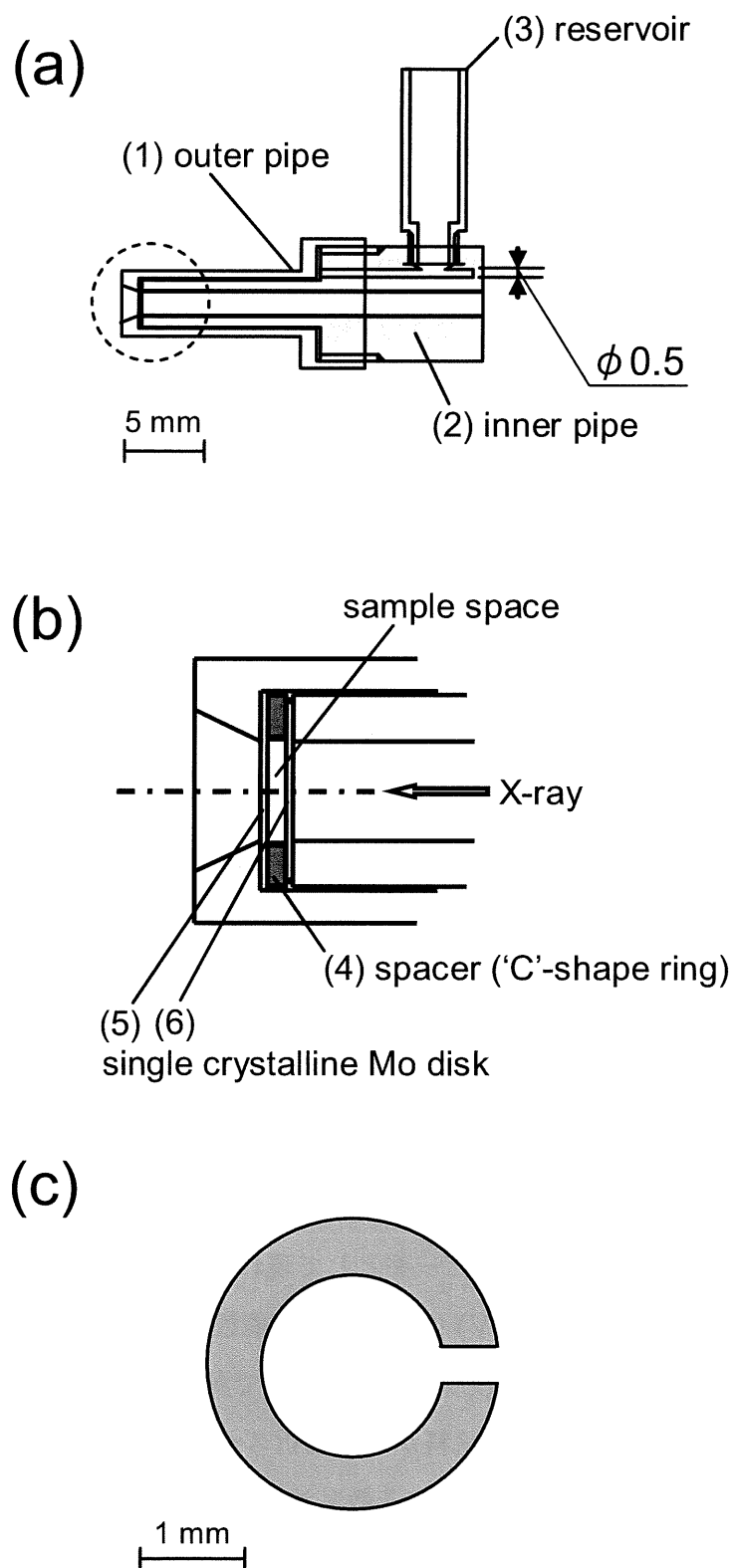


Fig.2.1 The construction of a sample cell made of molybdenum, (b) the enlargement of the area enclosed with the broken circle in (a) and (c) a 'C'-shape ring spacer.

2.2.2 単結晶モリブデンを利用したX線窓の作製

流体試料からのブロードな散乱X線を精度よく観測する上で、試料容器からの散乱は可能な限り低減することが望まれる。3章にて後述するように、本研究で実施するX線回折実験はエネルギー分散型であり、入射X線は白色X線である。従ってX線透過窓に多結晶を用いた場合、広範な波長領域にわたり Bragg 条件が満たされる結果、回折スペクトルに大きなバックグラウンドノイズが形成される。従って単結晶の利用は必須となる。しかし、単結晶を用いたとしても Bragg 条件が満たされる特定の波長は存在するため、これらのスポットが検出器に入った場合には、大きなピークとして観測され、流体からの散乱X線のスペクトルを乱す可能性がある。これらのピークが回折データに現れないようにするため、さらに単結晶の方位を制御してディスク(X線透過窓)の作製を行った。具体的には、単結晶の方位が、後述する高圧容器散乱窓の 2θ で Bragg 条件を満たさないように単結晶母材から切り出しを行った。なお単結晶母材は、固相成長により形成されたもの((株)アライドマテリアル社製)を利用した[6]。

モリブデンディスクの作製方法を以下に述べる。まず単結晶モリブデン母材を三軸ゴニオメータヘッドに取り付け、ラウエカメラにより回折斑点の撮影を行った。切り出し面が(123)面となるように放電加工機に設置して丸棒状に切り出した。(123)面は、立方晶系の標準ステレオ三角形上で中心付近に存在し、低面指数を有する面方位(100)、(110)、(111)より離れた位置に存在する。従って(123)面をX線透過窓の面として採用した場合、入射X線は(100)、(110)、(111)面のいずれに対しても比較的高角度($2\theta \geq 19.1^\circ$)をなして入射することになる。仮にいずれかの低指数面に対して入射X線が低角で入射するような状況になると、消滅則によりピークとして現れない指数はあるものの、回折ピークが測定エネルギー範囲(20 ~ 130 keV)内に現れる可能性が高くなる。例えばモリブデンの(110)面の $2\theta = 4^\circ$ における Bragg 条件は 82 keV で満たされ、このエネルギーは散乱波数で $3 \text{ \AA}^{-1}$ に相当する。従って、試料からの回折スペクトルを乱すことになる。融点近傍の液体ルビジウムの構造因子は、およそ散乱波数 $8 \text{ \AA}^{-1}$ までで、ほぼその振動は減衰する。その波数領域をカバーする高圧容器の散乱窓は、低角側の $2\theta = 4^\circ, 7^\circ, 11.5^\circ$ であり、その角度でX線透過窓からの回折ピークの出現をできるだけ回避する必要がある。このような理由により、本研究で作製した試料容器におけるX線透過窓の面方位を(123)とした。

次に、切り出し面が (123) となるように切り出した丸棒を回転精密切断機によりスライスして、厚み $250\text{ }\mu\text{m}$ のディスクを作製した。ディスクをさらに機械研磨により $80\text{ }\mu\text{m}$ まで薄くし、その後、電解研磨することにより $40\text{ }\mu\text{m}$ まで薄膜化する。この領域にまで薄膜化すると、加工工程におけるディスクの取り扱い時に、歪みが容易に導入されるという問題がある。結晶中の歪みはラウエ斑点をブロードにし、結果として回折スペクトル中に Bragg ピークが現れてしまう。このため X 線が実質的に透過するディスクの中心領域のみを薄膜化して全体の剛性を高めるなど、歪みの入りにくい形状にする必要がある。そこでディスク径 2.7 mm のうち、直径 2.0 mm の同心円部分のみを研磨した。具体的には Fig. 2.2(a) に示すようなステンレス製のリング (材質 SUS304) を作製することにより、中心部分のみを薄膜化したディスクを作成した。リングは、外径 3 mm 、内径 2 mm で、厚みが $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。このリングを使用した電解研磨の方法を Fig. 2.2(b) に示す。

モリブデンの電解研磨液としてメタノールと硫酸の混合液 (混合比 7:1) を用いた [7]。また、陰極としてステンレス板 (材質 SUS304) を使用した。ステンレスリングを二つ用いてモリブデンディスクを挟み、ピンセット等で掴んで図のように固定する。さらに反対側の端部に、図に示したようなステンレス製のクリップを作製してリングとディスクを掴み十分に接触させる。電解電圧は 5 V 、電解時間は 3 min で行った。ステンレスリングから露出したモリブデン表面が優先的に電解研磨される。このようにすることで、X 線の透過する部分が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下のモリブデンディスクを作製することが可能となった。

Fig. 2.3 には、作製した単結晶のモリブデンディスクを示す。なお図中には同時に試料スペーサを示す。ディスクの中央部が周辺に比較して薄膜化されていることがわかる。

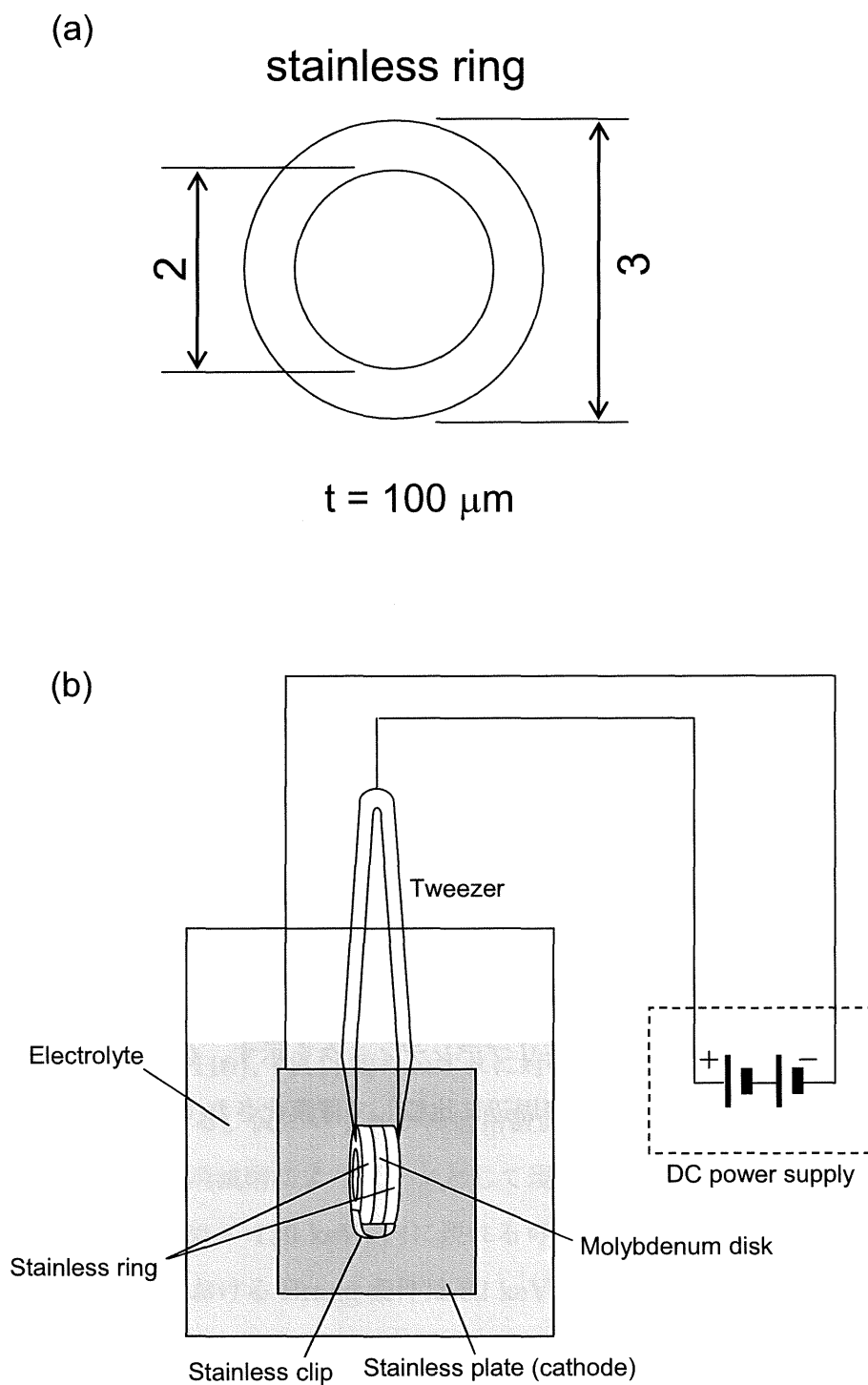


Fig.2.2 (a) A stainless cover ring for electrolytic etching of single crystalline molybdenum disk. (b) Schematic illustration of the experimental set-up for electrolytic etching of molybdenum disk. The electrolyte is methanol- H_2SO_4 (volume fraction 7:1) solution.

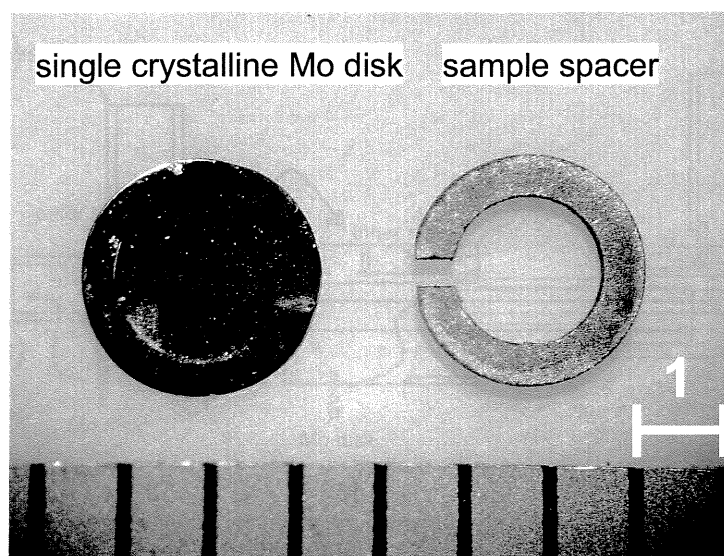


Fig.2.3 A single crystalline Mo disk and a sample spacer with "C" shape.

2.2.3 ロウ付け処理による試料セルの接合

各部品の接合は、高温ロウ材である Ru-Mo 合金粉末を用いたロウ付け処理により実施した [8]。ロウ材の合金組成比は 43wt.%Ru-Mo であり、Mo-Ru 合金の共晶組成に対応する。融点は、およそ 1960 °C であり、ロウ付け処理は 2000 °C の炉内熱処理により実施した。具体的な部品の接合工程を以下に示す。まず Fig. 2.4 に示すように内筒に試料溜めをねじ込み、内筒に開けられた 0.5 mm 径の放電加工穴を塞ぐためのモリブデン小片 (pin) (円柱形状) を挿入する。

次にそれぞれの部品の接合部に 43wt.%Ru-Mo 合金ロウ材を Fig. 2.5 のように塗布する。この状態で、高温真空炉で 2000 °C、5 min の熱処理を行う。真空度は 1×10^{-5} Torr 以下である。この熱処理によりロウ材が溶解し、接合部位でロウ接できる。次に、それぞれの単結晶モリブデンディスクを外筒、内筒に接合するため、Fig. 2.6 のように各ディスクを外筒と内筒にセットし、Fig. 2.7 に示した箇所に 43wt.%Ru-Mo 合金ロウ材を塗布する。

その後、再度 2000 °C、5 min の熱処理を行う。Fig. 2.8 には熱処理後の外筒と内筒の外観を示す。このようにして、外筒、及び内筒にモリブデンディスクがロウ接される。

次に Fig. 2.9 に示すように、試料スペーサを外筒に挿入し、内筒の先端が試料スペーサ

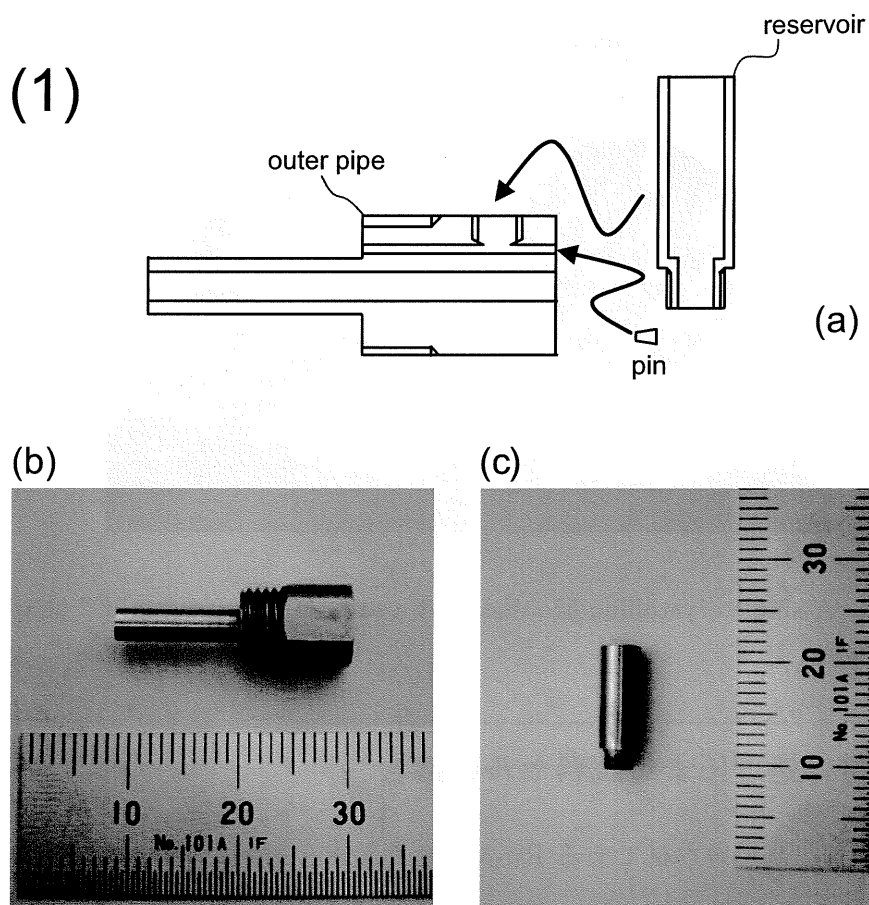


Fig.2.4 (a) The first step of assembling the sample cell. The reservoir is screwed with the inner pipe and a small Mo pin is inserted into the hole at the right end of the inner pipe. (b) The photograph of an inner pipe and (c) a reservoir.

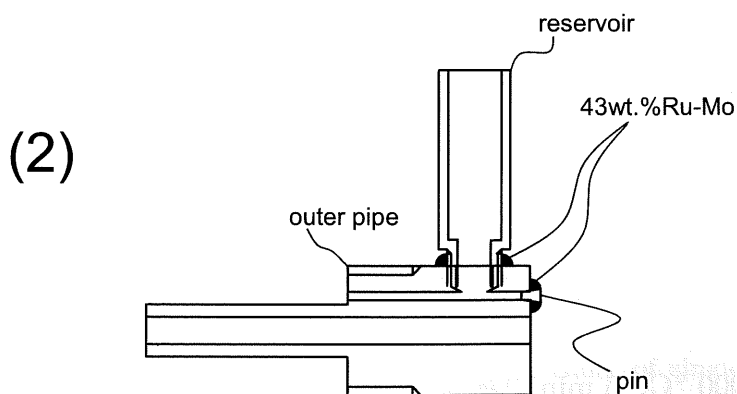


Fig.2.5 The second step of assembling the sample cell. The brazing metal (43wt.%Ru-Mo alloy powder) is filled into the connected area.

(3)

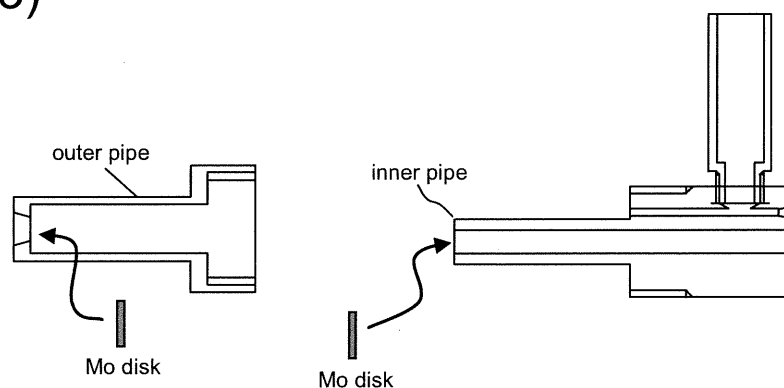


Fig.2.6 The third step of assembling the sample cell. Two Mo disks are set on the inner and outer pipe respectively.

(4)

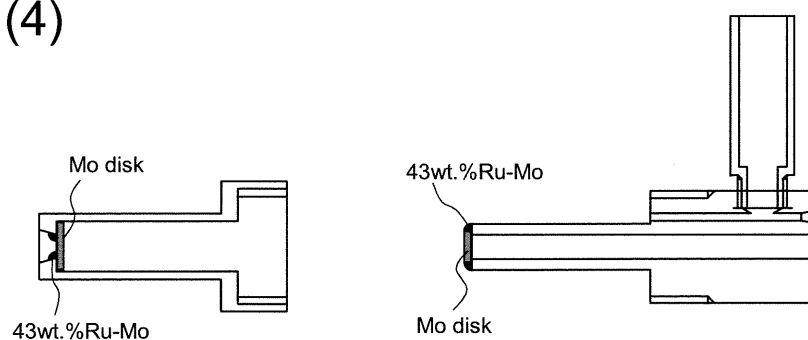
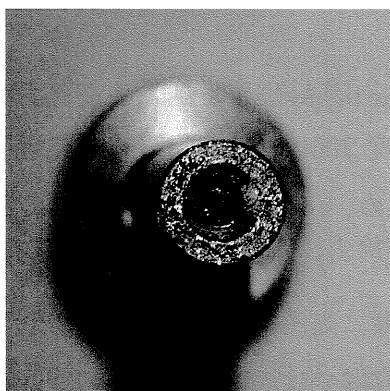


Fig.2.7 The fourth step of assembling the sample cell. The brazing metal is filled into the contact area between the disk and the pipe.

(a)



(b)

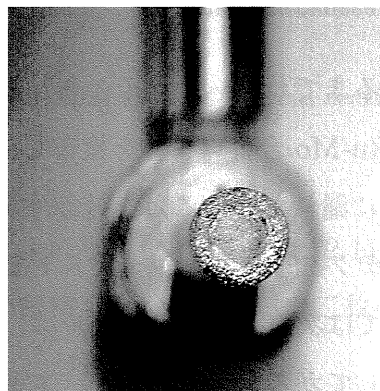


Fig.2.8 The photograph of an outer pipe (a) and an inner pipe (b) after molybdenum disks were brazed with these components.

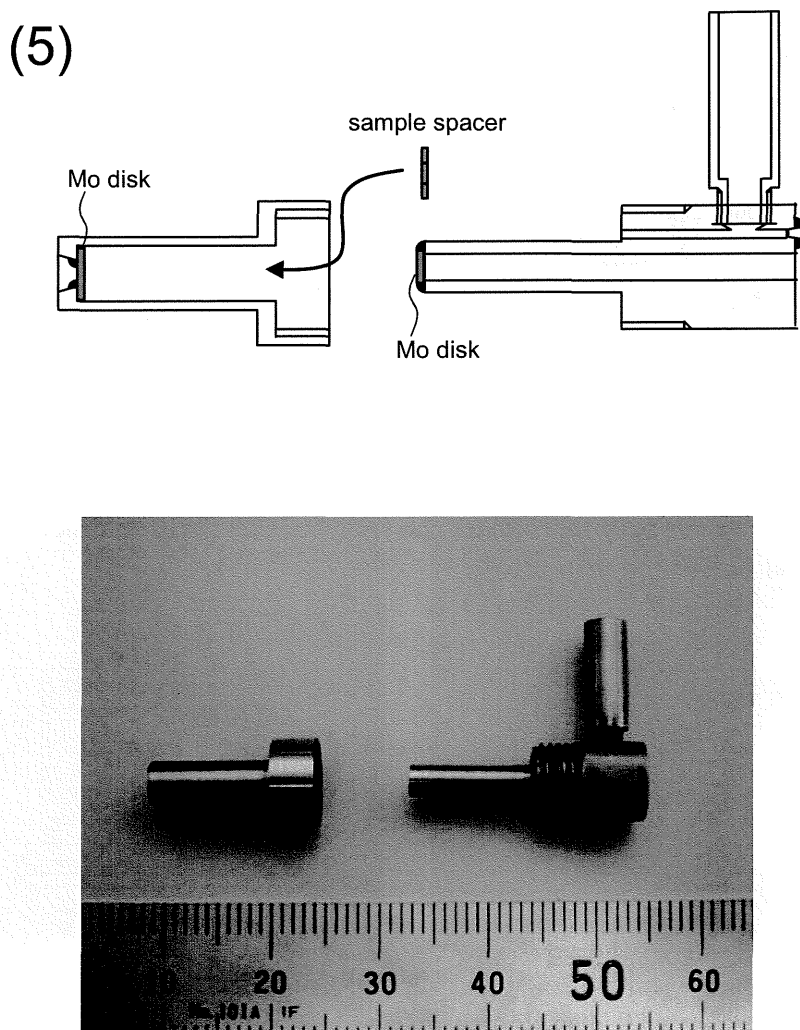


Fig.2.9 The fifth step of assembling the sample cell. A sample spacer is inserted into the outer pipe and they are screwed with each other. The photograph shows actual components made of molybdenum.

に接触して止まるまでねじ込む。その後、Fig. 2.10 に示すように、外筒と内筒のねじの隙間に 43wt.%Ru-Mo 合金ロウ材を塗布し、再度 2000 °C、5 min の熱処理を行う。なおセルの接合部分に漏れがないことを確認するため、(4) の工程後と、(6) の工程後にヘリウムリークディテクターによる気密テストを行い、リークがないことを確認した。気密テスト方法については次節で述べる。セルは、実際に高圧条件下にて使用される。後述するが、圧力媒体としてガスを用いており、本試料容器では、試料溜め部の液面に印加される圧力と、X 線の透過窓に印加される圧力とがバランスすることで、40 μm に薄膜化した透過窓には全く応力がかからないことを一つの特徴としている。

(6)

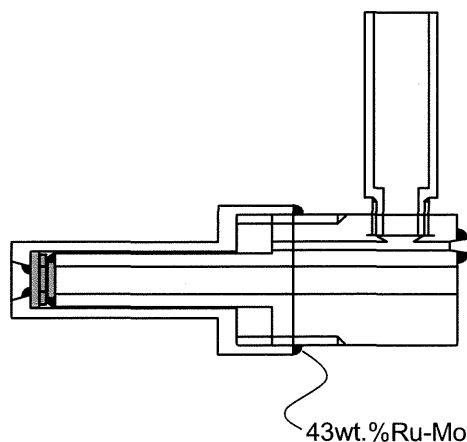


Fig.2.10 The final step of assembling the sample cell. The inner and outer pipes are screwed with each other, and then the brazing metal is filled into the connected area.

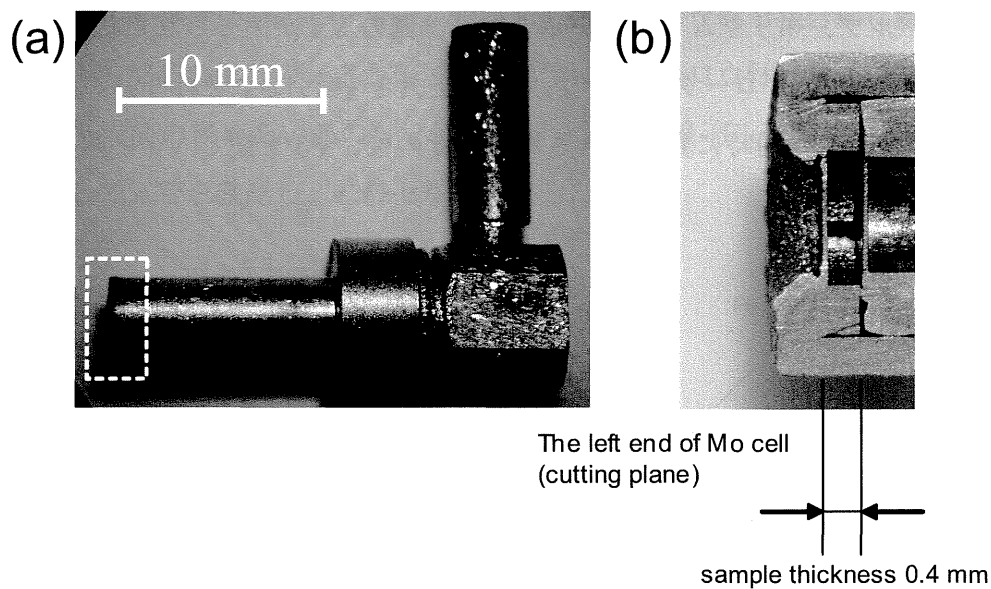


Fig.2.11 (a) A sample cell made of molybdenum (b) and a cross sectional view of the left end of the cell.

Fig. 2.11(a) には、最終的に完成した試料セルの写真を示す。Fig. 2.11(b) は、実験終了後にセルの左側先端部を切断し、その断面を観察したものである。二枚のディスクがロウ接され、その間に試料部が形成されていることがわかる。

2.2.4 気密テスト方法

試料セルの完成要件の一つにセルの気密性がある。2.3 節で述べる試料導入時における作業でも述べるが、セルの試料溜め部分から、セル先端部の試料部に試料が導入されるためには、各口ウ接箇所にリークがないことが必要である。セルの気密テスト方法は、モリブデンセル用に気密テスト方法を考案して実施した。ヘリウムリークディテクターをリーク検出器として用いるもので、その装置構成を Fig. 2.12 に示す。セルは図中に示すように真空ベルジャの中にセットされ、減圧雰囲気にてテストが実施されるようになっている。

真鍮製のフランジと真空ベルジャは、O-ring によりシールされる。フランジには二つの真空引き口を設け、片方にシリコンチューブを接続し、さらにセルと接続される。He gas 側の V1、V2 バルブ、ヘリウムリークディテクター側の V4 が閉じられた状態で、Main Valve と V3 を開き、まずロータリーポンプで真空引き（粗引き）を行う。この際に、セル側と真空ベルジャ側が同時に真空引きされる。その後、V3 を閉じ V4 を開け、ヘリウ

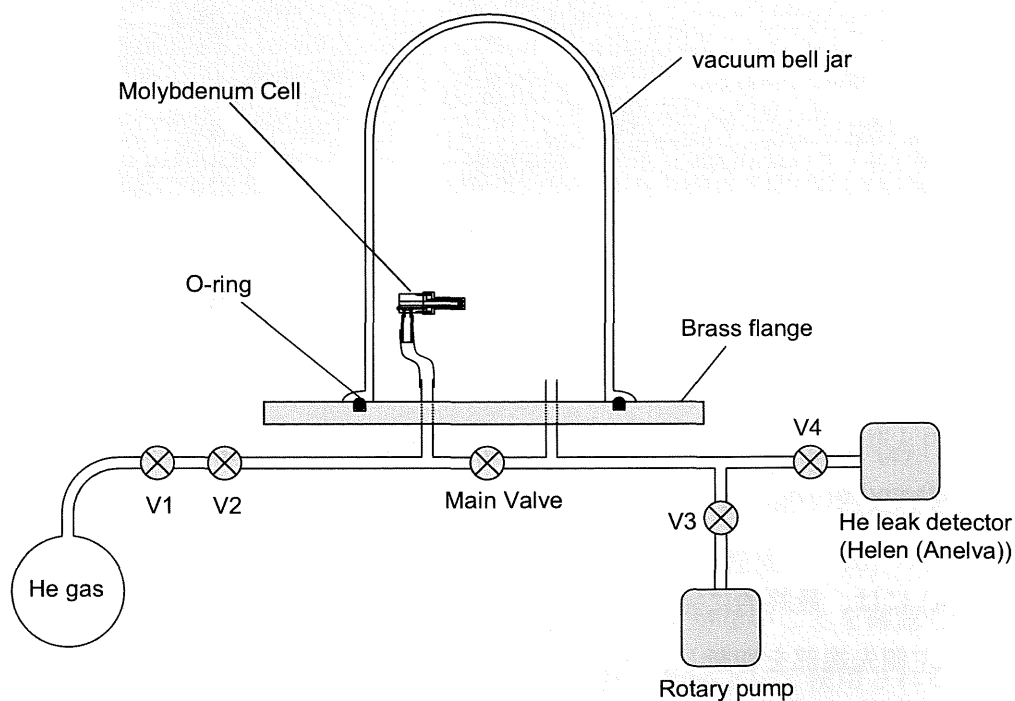


Fig.2.12 Schematic illustration of the experimental set-up for the leakage test of the sample cell.

ムリークディテクターによる真空引き（本引き）を行い、ヘリウムリークディテクターの質量分析を開始する。Main Valve を閉じた後、V1 を開閉しヘリウムを V1 と V2 の配管内に導入する。その後 V2 を徐々に開いて微量のヘリウムガスがセルに導入されるようにする。もしセルにリーク箇所があれば、真空ベルジャ内にヘリウムが漏れ、右側の配管を通してヘリウムリークディテクターで検出される。リークがなければヘリウムは検出されず、セルの気密性を確認することができる。

真空ベルジャを用いてセル側とベルジャ側を同時に減圧する理由は、セルの外部と内部の圧力差を極力小さくすることで、薄い単結晶モリブデンディスク（ $\sim 40 \mu\text{m}$ ）への応力負荷を可能な限り低減し、ディスクへの歪みの導入を防ぐためである。図中には、最終ロウ付け工程後のセルのテストの様子を示しているが、気密テストは前述のようにロウ付け処理の途中工程（Fig. 2.7 の後）においても実施した。セルにリークがあった場合には、顕微鏡観察によりロウ接部のピンホールを確認し、再度ロウ材を接合部に塗布して炉内熱処理を行う。各部品の単独の気密が確認された後に、次のロウ付け熱処理を実施した。最終的に外筒と内筒の嵌めあい部のロウ付け処理を行った後（Fig. 2.10）、最終のリークテストを実施して気密を確認し、試料セルを完成した。

2.3 試料取り扱い及び試料導入技術

2.3.1 グローブボックスの利用

酸素や水との強い反応性を有するアルカリ金属は大気中で取り扱うことが不可能であり、その取り扱いはグローブボックス中で実施した。グローブボックスは MBRAUN 社製の labmaster 130 を用いた。内部は高純度ヘリウムガスが循環しており、 O_2 濃度は 2 ppm 以下、および H_2O 濃度は、1 ppm 以下にまで低減されている。

2.3.2 試料導入方法

SPring-8 における放射光実験の前に、グローブボックス中にて試料セルに試料を導入する作業を行う。作業はすべてグローブボックス中で実施する。ルビジウム試料をセルに導入するために、Fig. 2.13 に示すような真空デシケータを用いた試料導入機構をグローブボックス中に設置した。真空デシケータ内には、図に示すようなセルを加熱するヒーターを設けた。加熱ヒーターは、円柱状のアルミにセルが挿入されるように溝加工を施し、外

周部にマイカシートを介してニクロム線を巻き付けたものである。デシケータの蓋にはバルブ V3 を介してベローズチューブ (Swagelok) を接続し、図に示すように T 字に分岐して両側にバルブ (V1, V2) を取り付けた。片方のバルブには、さらにベローズチューブを接続して、グローブボックス外に取り出し、ロータリーポンプに接続した。ロータリーポンプ側にもバルブ (V4) を取り付けた。Fig. 2.13(b), (c) には、グローブボックス中に設置した実際の導入機構の写真を示す。

セルの試料溜めとセル先端の試料部は、極めて狭いパスにより接続されている。従って、試料を導入する際には、以下に述べるようにセル内部を一旦減圧して液体試料に圧力印加する必要がある。実際の導入方法の手順を述べる。あらかじめ試料セルの試料溜めに固体ルビジウム試料をセットする。次に V1~V4 のバルブのうち、V3 と V4 を開け、V1 を開いてデシケータを真空引きしてセル周りを減圧する。圧力ゲージで ~ -0.1 MPa 程度にまで減圧されたら、ルビジウムの融点 (39°C) 以上にセルを加熱する。試料が試料溜めで溶解したことを確認した後、V1 を閉じ、V2 を開いてヘリウムガスによりデシケータ内をリークする。ヘリウムガスにより試料溜めの液体ルビジウムの表面が加圧され、試料はセル先端部にまで圧入される。

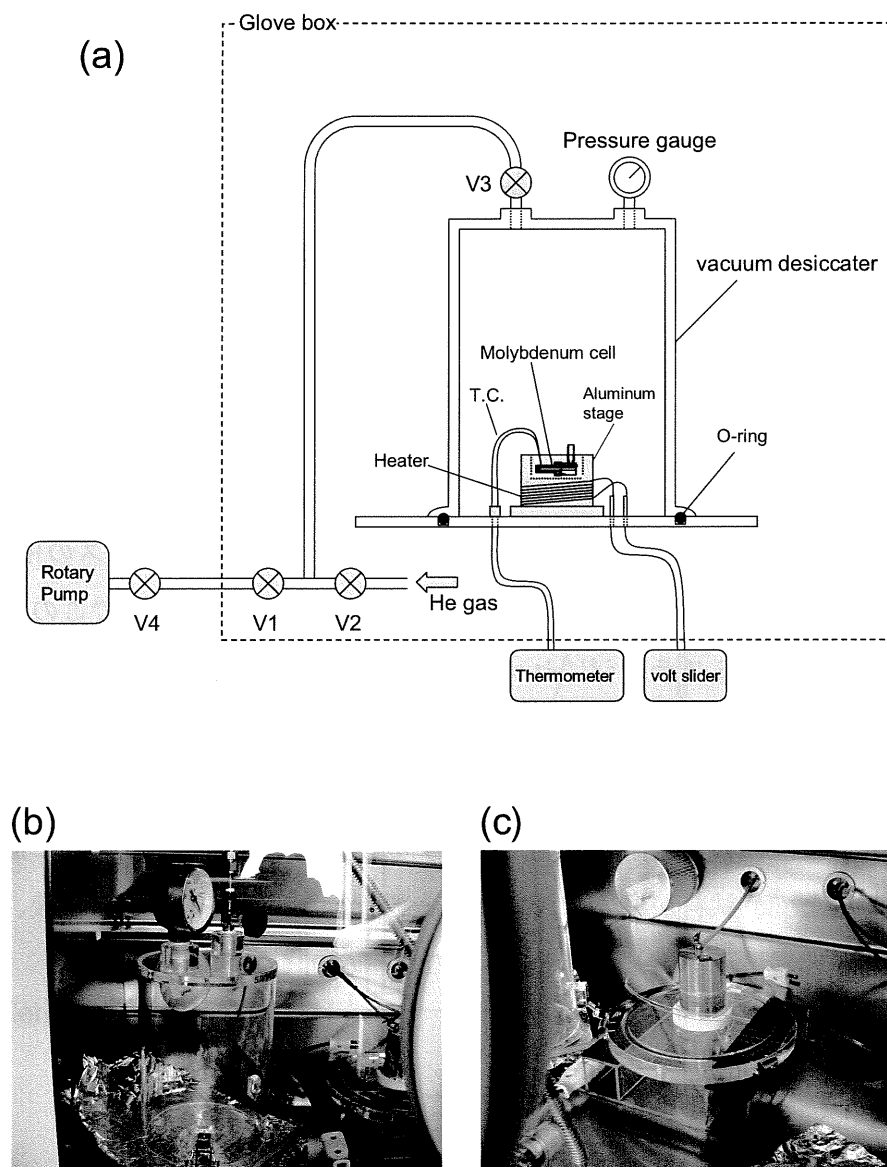


Fig.2.13 (a) Schematic illustration of the experimental set-up for introducing liquid sample in the cell. Introduction of liquid sample was carried out in the glove box. (b)(c) The photograph of the actual experimental set-up installed in the glove box.

2.3.3 透過 X 線測定を利用した試料導入確認

グローブボックス中でルビジウム試料の導入作業を行った後、実際に試料がセル先端部の試料部に導入されたか否かをチェックする必要がある。試料の導入確認は、透過 X 線の変化を調べることにより行った。X 線装置にセルをセットするために、グローブボック

スからセルを取り出す必要があるが、アルカリ金属を大気中に曝すことはできない。従って、Fig. 2.14 に示した密封容器を作製し、その中にセルを入れることで外気に曝すことなく X 線による透過率を調べた。NW40 規格のニップルの上下に、同様規格のブランクフランジ、クランプ、センターリングを用いて内部をシールする。ニップルの側面には 5 mm 径の穴を開けてカプトン膜を接着し、X 線の透過窓を設けた。内部にはセルが固定されるように溝加工を施した円柱状のアルミステージを取り付けた。アルミのステージは、セルのセットを繰り返しても位置が再現されるように加工が施されている。セルへの試料導入の前に、試料の入っていないセルを密封容器にセットして X 線の透過率を測定する。X 線装置は、研究室所有の X 線発生装置 (RIGAKU 社製) を用いた。X 線源は、回転対陰極による Mo-K α 線源である。次にセルと密封容器をグローブボックスの中に入れる。2.3.2 節で述べたセルへの試料導入作業の終了後、グローブボックス内でこの密封容器の上蓋を開け、セルをアルミステージにセットする。上蓋を閉めた後、密封容器をグローブボックスの外に取り出し、X 線発生装置にセットして X 線の透過率を測定する。Mo-K α 線に対するルビジウムの X 線吸収係数、密度、試料厚みから求められる透過率を予め計算し、試料を導入する前後の透過率の変化を測定する。実測した透過率の変化と計算値との符合を確認することで、試料が導入されたものと判断した。試料の導入確認後、さらに回折・散乱用の高圧容器にセットして SPring-8 のビームラインへ搬入した。

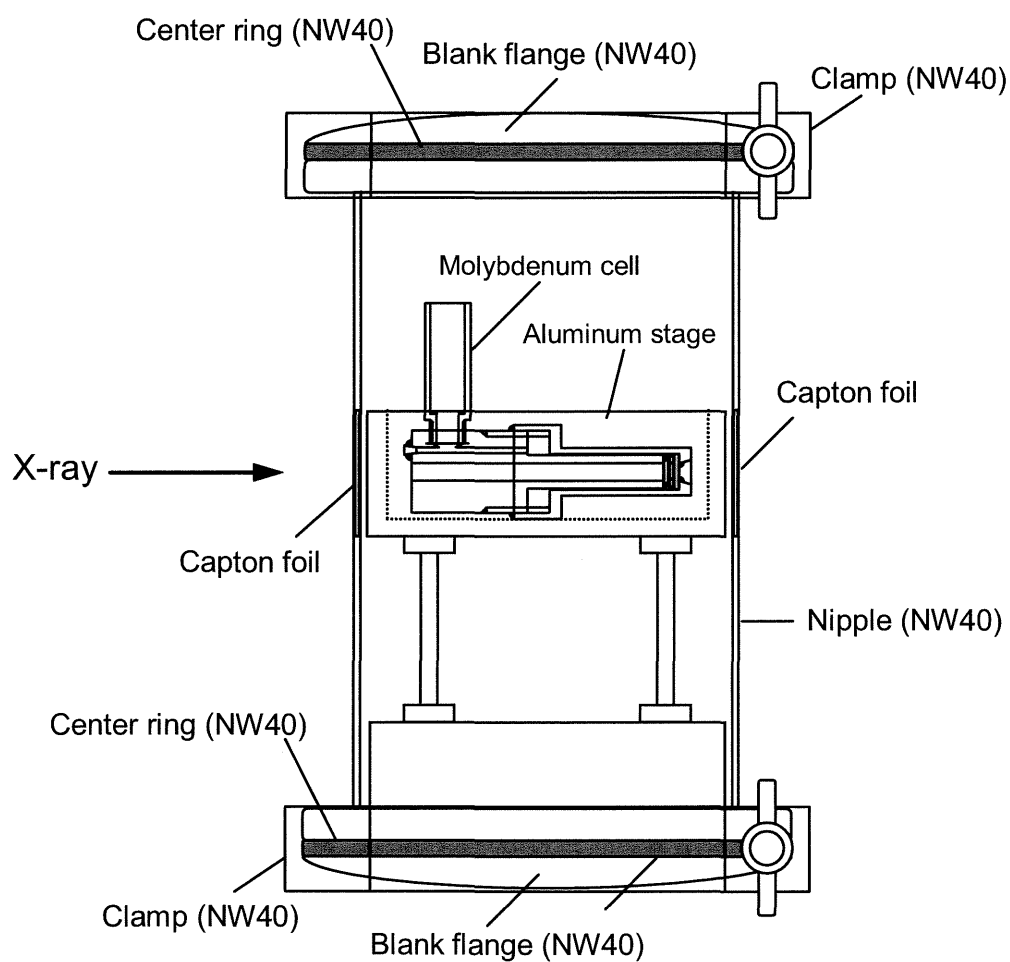


Fig.2.14 Schematic illustration of the sealed container for checking the introduction of the sample in the cell. Whether the sample was introduced in the cell was checked by the change in x-ray transmission after the operation of introducing the sample in the cell.

参考文献

- [1] G. Franz, W. Freyland, W. Gläser, F. Hensel and E. Schneider, *J. Phys. Colloque* C8, 194-198 (1980).
- [2] K. Matsuda, K. Tamura, M. Katoh, and M. Inui, *Rev. Sci. Instrum.* **75**(3) 709-712 (2004).
- [3] 松田和博、田村剛三郎、加藤昌宏、乾雅祝、特開 **2005-083885** “試料容器及び流体試料分析方法”.
- [4] G. Franz, W. Freyland and F. Hensel, *J. Phys. Colloque* C8, 70-73 (1980).
- [5] H. P. Pfeifer, W. Freyland, and F. Hensel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 204-211 (1979).
- [6] K. Okamoto, M. Mori, T. Fujii, and Y. Hiraoka, in *Proceeding of the 12th International Plansee Seminar '89*, edited by H. Bildstein and H. M. Ortner, pp. 171-184 (Reutte, Tirol, Austria, 1989).
- [7] ギュンター・ペツォー (著), 内田裕久, 内田晴久 (訳), 組織学とエッチングマニュアル, 日刊工業新聞社, (1997).
- [8] Y. Hiraoka and T. Fujii, in *Proceeding of the 12th International Plansee Seminar '89*, edited by H. Bildstein and H. M. Ortner, pp. 265-279 (Reutte, Tirol, Austria, 1989).

第3章

放射光 X 線回折測定による流体ルビジウムの局所構造

3.1 緒言

流体ルビジウムの低密度化に伴う局所構造変化についての知見を得るため、放射光を用いた X 線回折実験を行った。超臨界領域では、流体密度の低下に伴い、試料からの信号強度が低下する。従って、高精度の X 線回折スペクトルを得るためには、大型放射光施設における強力かつ高輝度の X 線が必須条件となる。本研究では、流体ルビジウムの X 線回折実験を大型放射光施設 SPring-8 の BL28B2 ビームラインにおいて実施した。BL28B2 ビームラインは、高温高压条件を実現するために我々の研究グループが開発した高压ガス圧縮設備を備えており、超臨界金属流体の X 線回折実験ができる。

3.2 エネルギー分散型 X 線回折測定

回折実験は、入射 X 線として白色 X 線を用いるエネルギー分散型である。後述するように、試料の加圧にはガス圧縮による加圧方式を用いており、測定温度条件も 1500 °C を超える高温であるために、散乱 X 線の取り出し窓を大きくすることは、保安の観点から容易ではない。エネルギー分散型の回折実験であれば、X 線を取り出す窓の径を大きくすることなしに、最小限の X 線窓で必要な散乱ベクトルの領域を確保することができるため、高温高压という極端条件における実験には適している。Fig. 3.1 には BL28B2 ビームラインの光学系を模式的に示す。

BL28B2 は二結晶モノクロやミラー等はなく、偏向電磁石から直接でてくる白色 X 線

を用いる。エネルギー範囲は、5 keV 以上である。入射 X 線として、偏向電磁石から出てくる最大 170 keV の白色 X 線を用いた。強度が高くエネルギーの高い白色 X 線を用いることによる大きな問題は、スリットなどで散乱された二次 X 線のために、実験ハッチ内のバックグラウンドが極めて大きくなることである。これはデータ解析の際に問題となる。

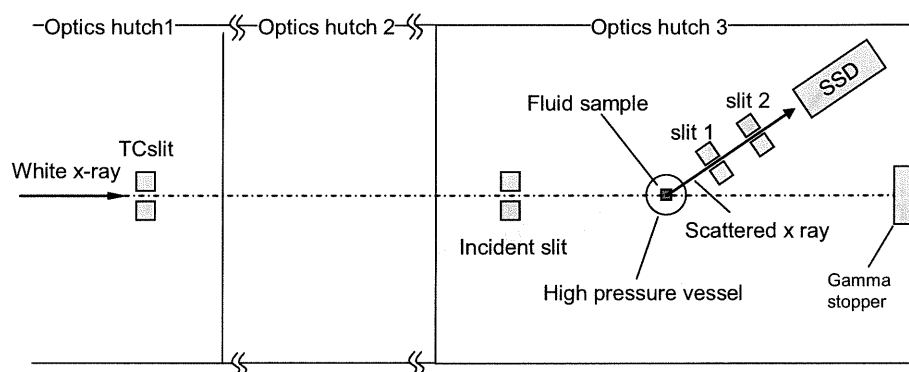


Fig.3.1 Schematic diagram of optical set-up for energy-dispersive x-ray diffraction measurements in BL28B2.

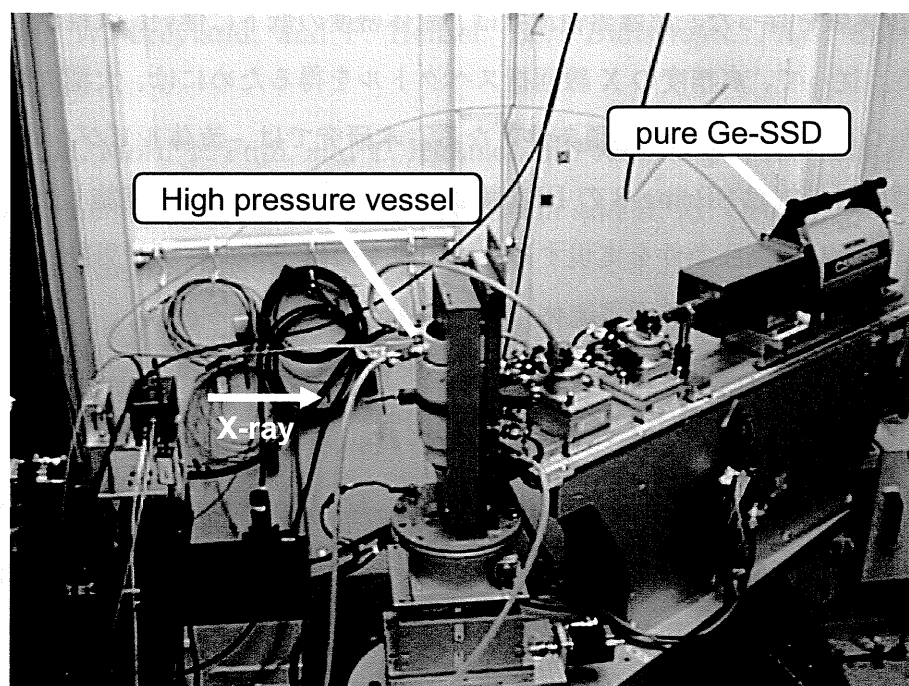


Fig.3.2 Apparatus in experimental hutch at BL28B2 in SPring-8.

従って、ビームラインの上流に位置する TC スリット (Transport Channel Slit) を調整して予め $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ に絞り、実験ハッチ内へ入射ビームを導入した。このことに

より、低バックグラウンドを実現することができる。実験ハッチ内に導入された入射 X 線ビームは、さらに incident slit ($0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$) を通って後述する高圧容器のベリリウム製の X 線窓に導入する。高圧容器内部の流体試料から散乱された X 線は、二つのスリット (Slit 1 ($0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$), Slit 2 ($0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$)) を通過して、純粋ゲルマニウムを検出素子とする半導体検出器 (Solid State Detector: キャンベラ製) によりエネルギー波高分析される。

3.2.1 高圧容器

Fig. 3.3 には、測定に用いた内熱型の高圧容器を示す [1]。1900 °C、200 MPa までの高温高圧下で X 線回折実験を行うことが可能である。その側面図を (a)、上面図を (b) に示す。高圧容器は、上下のフランジとシリンダーから構成される。上下のフランジは、高圧ガスの圧力によって高張力鋼製のフレイムに押し付けられる形で固定される。高圧容器の中央部には試料セルがセットされる。

図中 (b) 右側の X 線窓を通して入射した X 線は、流体試料により散乱される。散乱 X 線は高圧容器の図中左側に設けた 7 つの X 線窓 ($2\theta = 4^\circ, 7^\circ, 11.5^\circ, 15^\circ, 20^\circ, 25^\circ, 33^\circ$) より取り出され、後方に設置された SSD により検出される。X 線窓には、金属ベリリウム (5 mm 厚、4 mm 径) を用い、圧力シールが施されている。また、圧力媒体として X 線吸収係数の小さいヘリウムガスを用いた。

なお、高圧容器へのヒーター電極と熱電対の導入部分には、Fig. 3.4 に示す Bridgman 型圧力シールが施されている。

透過 X 線は、ビームストッパー (Beam stopper) により遮蔽される。高圧容器の外に取り出された散乱 X 線は、SSD によりエネルギー分析される。回折データは、エネルギーに対する散乱 X 線の強度分布として収集される。さらに散乱ベクトル (エネルギーと高圧容器の窓の角度から求められる) に対する強度分布に換算したデータから、各種の補正を行うことにより、金属流体の構造因子を導出することができる。構造因子を導出するためのデータ解析方法は 3.2.3 節にて述べる。

Fig. 3.5 は、試料容器周辺部の加熱機構について示したものである。加熱方式は抵抗加熱方式で、ヒーター (Main heater) には 0.4 mm 径のタングステン線を用いた。モリブデン製の炉心管 (図中 Molybdenum tube) にセル先端が挿入され、炉心管の外側にヒーターを巻き付ける。炉心管は均熱性の実現のためである。ヒーターの絶縁管としては、内

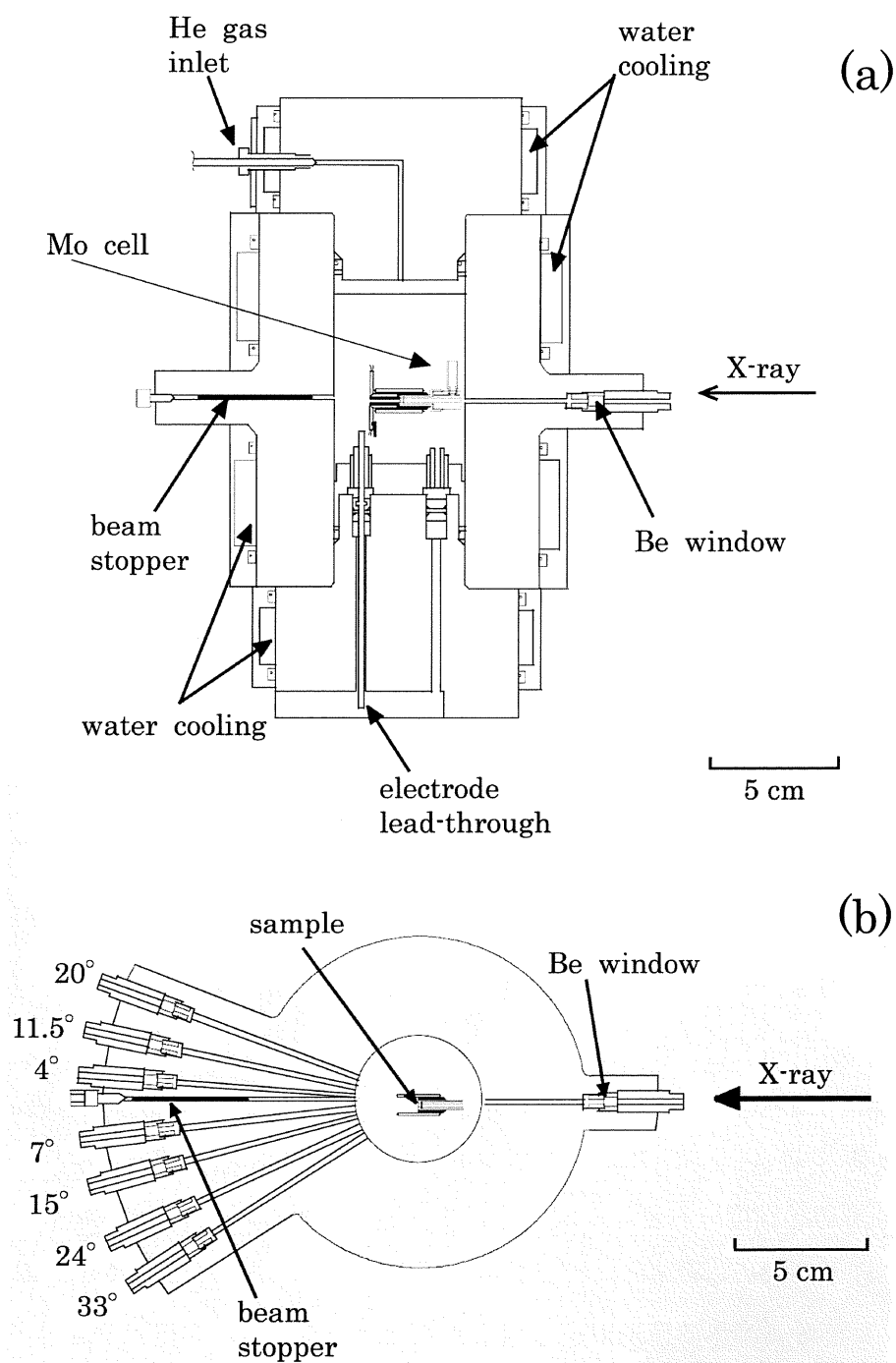


Fig.3.3 (a) A side view of the high-pressure vessel for energy-dispersive x-ray diffraction measurements. (b) A top view of the high-pressure vessel with seven windows for scattered x-rays.

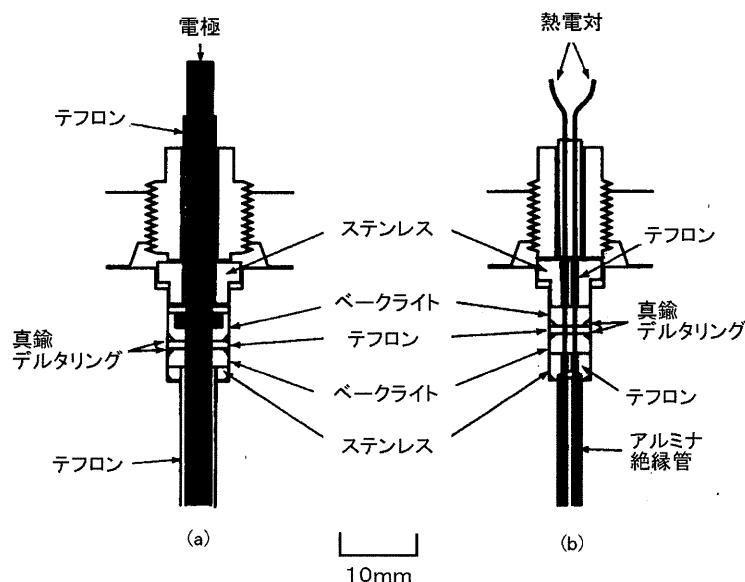


Fig.3.4 Bridgman-type high-pressure seals for electrode (a) and for thermocouple (b).

径 0.6 mm、外径 1 mm の高純度アルミナ管 (デグッサ社製 AL23) を用いた。試料温度は、モリブデン炉心管の図中左側に開けた 1.3 mm 径の穴に W-Re (W-26%Re:W-5%Re) 熱電対を挿入して測定する。熱電対は、炉心管の上下の二つの穴にそれぞれ挿入し、それらの平均を試料温度とした。PID 制御による温度調整器を用い、温度の制御精度は $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ である。試料部は 1000°C を超える高温まで加熱されるため、セル自身の熱伝導により試料溜め温度も上昇してしまう。過度の温度上昇により試料が蒸発して枯渇することを防止するために、試料溜め上部を Cu 製の冷却ステージに接触させる。また、セルは試料溜め部が開放されており、液面がヘリウムガスにより加圧されることで圧力印加されることを述べたが、開放される液面の表面積を少なくして試料の蒸発を最小限にするため、図に示すステンレス製のキャップを作製した。なお、キャップはいわゆる落とし蓋形状をしており、液面に浮上可能な重量で作製している。試料溜めの煙突部分の下部には、サブヒーターをステンレス製の炉心管を介して巻き付けた。セル先端の試料部のみを溶解すると、試料の膨張によるモリブデンディスクへの応力負荷が懸念される。従って、実験の最初はサブヒーターを用いて、試料溜めの試料を先に溶解してからセル先端の試料部を溶解した。また、高圧容器内の隙間には、X 線のパスを除いて 1 mm 径のアルミナボールを充填した。アルミナボールを充填することにより、ヘリウムガスの対流による高圧容器の内

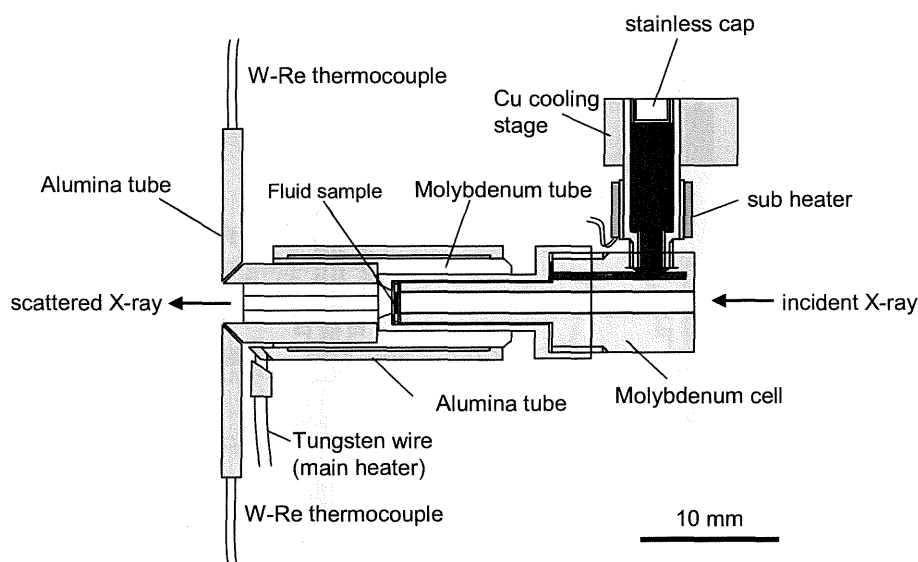


Fig.3.5 The construction of the Molybdenum cell and the heating elements of the fluid sample.

壁の温度上昇を防ぐことができる。また、アルミナボールの充填は、高圧容器内の余分な空洞体積を減らすという保安の役目も担っている。

3.2.2 測定手順及び測定条件

ルビジウムを導入した試料セルをグローブボックス中で高圧容器中にセットし、SPring-8のBL28B2ビームラインへ持参する。ビームラインでは、各種スリットの設置と、その光軸調整を行う。調整後、実験ハッチに設置されたゴニオメータに高圧容器をセットした。高圧容器の設置後、高圧容器の入射窓へのビーム通しの作業を行う。ビームが通った後、SSDを設置して、高圧窓の各 2θ 角位置での散乱強度の最適化を行う。

次に試料を溶解し、実際の測定に入る。まずコンプレッサーによって1 MPaまで昇圧し、その後サブヒーターに通電して試料溜め部分を 80°C まで昇温した。この時、セル先端の温度は 40°C 以上となり、先端部の試料も熱伝導により溶解する。次にコンプレッサーにより目的の圧力までさらに昇圧する。その後メインヒーターに通電し、目的の温度まで昇温する。このようにして、融点付近から臨界点を超える幅広い温度圧力条件にてX線回折スペクトルの測定を行った。Fig. 3.6には、ルビジウムの気液共存線と各測定点を示す。 373 K 、 1.0 MPa から臨界点を迂回するように幅広い温度圧力条件でX線回折実験を行った。1つの散乱角における回折スペクトルの測定時間は約20分である。一連の

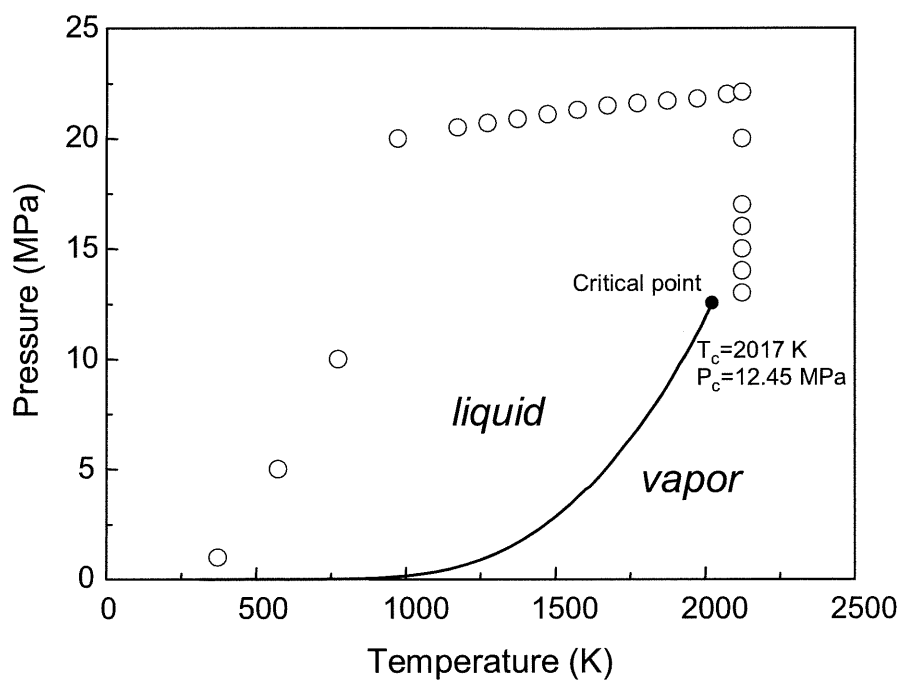


Fig.3.6 The liquid-vapor coexistence curve of fluid Rb and the measured conditions (open circles).

回折スペクトルを測定後、入射 X 線スペクトルの導出に必要な参照試料 (石英ガラス) の測定を行った。参照試料からの入射 X 線スペクトルの決定は、後節 3.2.3 のデータ解析にて述べる。Fig. 3.7 には、X 線回折実験より得られた強度スペクトルを示す。散乱角 2θ は 4° である。45 keV 付近のピークは、流体ルビジウムの構造因子の第 1 ピークに相当する。温度上昇に伴い、すなわち密度の低下に伴い、スペクトルがブロードになっていく様子がわかる。

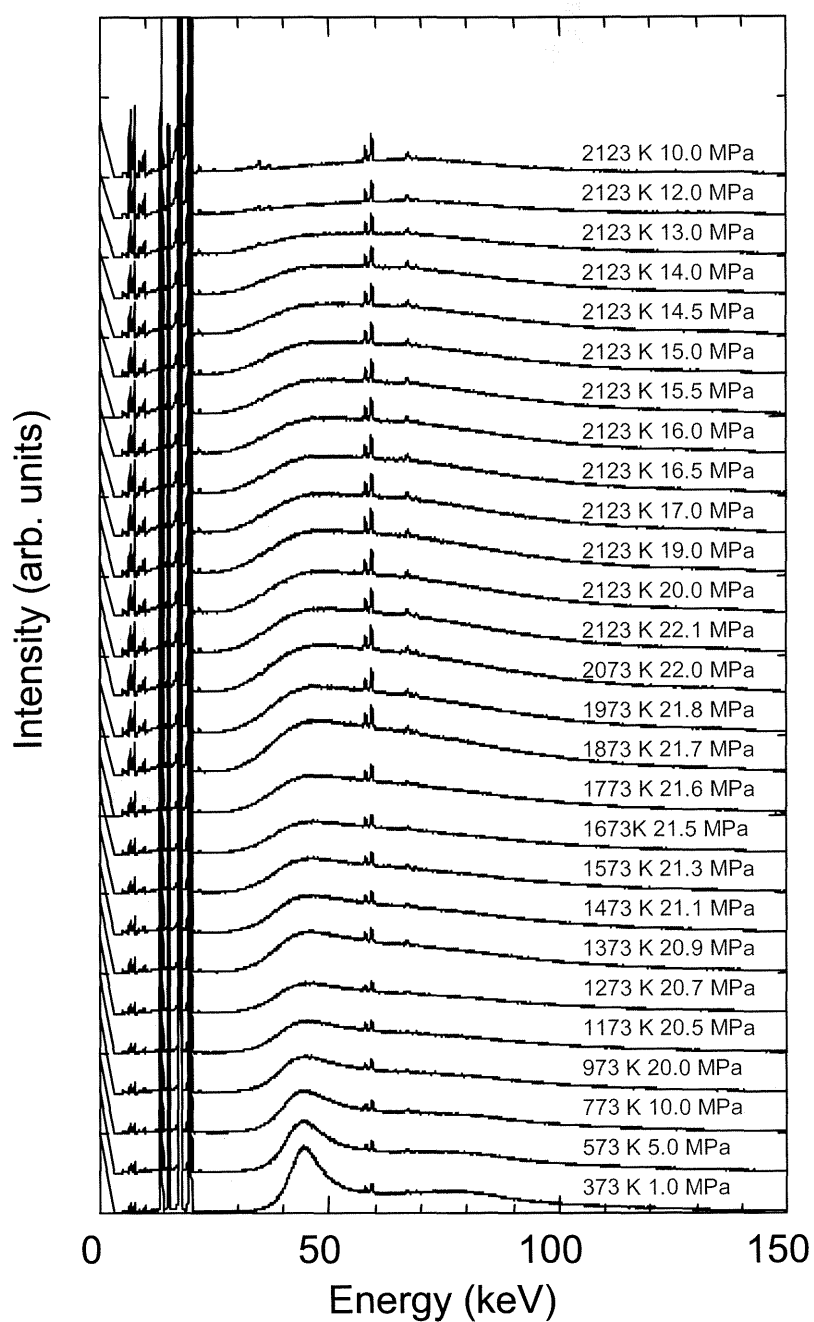


Fig.3.7 Raw diffraction spectra at various conditions of temperatures and pressures obtained by energy-dispersive x-ray diffraction measurements.

3.2.3 データ解析

エネルギー分散型 X 線回折の強度スペクトルより、流体試料の構造因子を導出するためには、種々の補正を行う必要がある。主として、(A) 純粋 Ge-SSD の検出スペクトルに対するエスケープ補正、(B) 入射 X 線スペクトルの決定、(C) バックグラウンド、コンプトン散乱の除去、および各種の吸収補正 (ヘリウムガス、ベリリウム高圧窓、試料セル (モリブデン)、試料 (ルビジウム)) である。以下にデータ解析手順について述べる。このうち、(A)、(B) はエネルギー分散法に特有のものである。データの解析に関しては、Nishikawa ら [2]、Hosokawa ら [3]、Tamura ら [4] の解析手法を参照した。

(A) 純粋 Ge-SSD の検出スペクトルに対するエスケープ補正

純粋 Ge-SSD を検出器として用いる場合、いわゆるエスケープ効果が問題となる。エスケープ効果とは、検出器に入射した X 線のエネルギーを E とすると、 E における X 線強度ピークよりも、Ge の蛍光 X 線のエネルギー ($E_{k\alpha}$, $E_{k\beta}$) に相当する分だけ低エネルギー $E - E_{k\alpha}$, $E - E_{k\beta}$ のところにも小さな X 線強度ピークが現れる現象である。さらに、それらの組み合わせである $E - mE_{k\alpha} - nE_{k\beta}$ のエネルギーにもピークが現れる。エスケープ効果は、入射 X 線の一部により励起された Ge が $K\alpha$ 線あるいは $K\beta$ 特性蛍光 X 線を出す際、検出器に再吸収されずに外部に逃避 (エスケープ) してしまうことにより生じる現象である。そのため、検出器からのパルス波高は、エスケープした Ge の特性蛍光 X 線のエネルギー分だけ小さくなる。本実験データの解析では、最初にこのエスケープ効果の補正を行う [2-4]。

(B) 入射 X 線スペクトルの決定

エネルギー分散法により得られた X 線回折スペクトルの解析には、入射 X 線の強度スペクトルを精度よく決定する必要がある。本実験では、流体試料の測定とは別に、厚さ 1.5 mm の石英ガラスを高圧容器にセットして、同様にエネルギー分散型 X 線回折測定によりスペクトルを測定し、それを用いることにより入射 X 線の強度スペクトルを導出した。以下にその導出方法を述べる。石英ガラスの散乱による回折強度スペクトルは理論的に次のように書くことができる。

$$I_{SiO_2}^{obs}(2\theta, E) = I_0(E) \cdot P \cdot N \cdot A(2\theta, E) \cdot (f_{SiO_2}^{coh}(Q)^2 S_{SiO_2}(Q) + f_{SiO_2}^{comp}(Q) + f_{SiO_2}^{inc}(Q)) \quad (3.1)$$

ここで、 $Q = (4\pi \sin \theta / hc) \cdot E$ 、 P は偏光因子、 N は散乱に寄与する原子数、 $A(2\theta, E)$ は石英ガラスと高圧容器の散乱窓である Be による吸収因子の積 ($A_{SiO_2}(2\theta, E) \cdot A_{Be}(2\theta, E)$) である。

$S_{SiO_2}(Q)$ は石英ガラスの構造因子である。 $f_{SiO_2}^{coh}(Q)$ 、 $f_{SiO_2}^{comp}(Q)$ 、 $f_{SiO_2}^{inc}(Q)$ は SiO_2 の原子散乱因子、コンプトン散乱因子、不規則系多元合金におけるコンプトン散乱以外の incoherent 散乱因子であり、以下のように求められる。それぞれの値は文献 [5] を参照した。

$$f_{SiO_2}^{coh}(Q) = (f_{Si}^{coh}(Q) + 2f_O^{coh}(Q))/3 \quad (3.2)$$

$$f_{SiO_2}^{comp}(Q) = (f_{Si}^{comp}(Q) + 2f_O^{comp}(Q))/3 \quad (3.3)$$

$$f_{SiO_2}^{inc}(Q) = (f_{Si}^{coh}(Q)^2 + 2f_O^{coh}(Q)^2)/3 - f_{SiO_2}^{coh}(Q)^2 \quad (3.4)$$

従って、観測された石英ガラスの回折スペクトル $I_{SiO_2}^{obs}(2\theta, E)$ を、(3.1) 式の右辺 $I_0(E)$ 以外の項で割ることにより、入射 X 線強度を求めることができる。なお、石英ガラスの構造因子 $S_{SiO_2}(Q)$ は、Kohara[6] により角度分散法で測定されたものを入力として用いた。また、偏光因子 P は、

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} + \frac{(1 - \cos^2 2\theta)\Pi(E)}{2} \quad (3.5)$$

ここで $\Pi(E)$ は偏光度を示す。本実験では放射光を X 線源として用いているために、入射 X 線は 100% 偏光している。よって偏光度 $\Pi(E) = -1$ として偏光因子は、

$$P = \cos^2 2\theta \quad (3.6)$$

として解析を行った。高圧容器の比較的広角の窓である $2\theta = 19.8^\circ$, -14.9° , -24.8° , -32.7° からのスペクトルを用いて入射スペクトルの導出を行った。これらの 2θ からのスペクトルを平均することにより、最終的な入射 X 線スペクトルを決定した。Fig. 3.8 にこの方法により得られた入射 X 線スペクトルを示す。

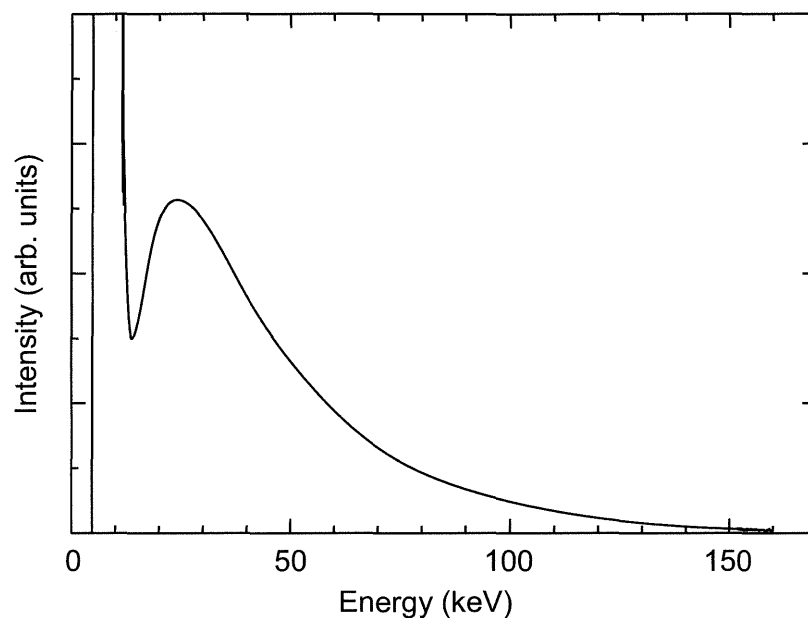


Fig.3.8 Spectrum of incident x-rays estimated from SiO₂ measurement.

(C) 構造因子の導出 (バックグラウンド、コンプトン散乱の除去、および吸収補正)

入射スペクトル $I_0(E)$ を決定した後、実際にルビジウムの回折スペクトルの解析を行い、ルビジウムの構造因子を導出する。まず、実験により観測される全散乱スペクトルは、ルビジウムからの散乱、試料容器からの散乱とヘリウムガスからの散乱の和として以下の (3.7) 式のように表すことができる。解析では、まず始めに、全散乱スペクトルからヘリウムガスの散乱と試料容器からの散乱を差し引く。

$$I_{total}^{obs}(E, 2\theta) = I_{Rb}(E, 2\theta) + I_{He}(E, 2\theta) + I_{Cell}(E, 2\theta) \quad (3.7)$$

各項は、以下のように書ける。

$$I_{Rb}(E, 2\theta) = C \cdot I_0(E) \cdot S \cdot P \cdot A_{Rb}(E, 2\theta) \cdot A_{Cell}(E, 2\theta) \cdot A_{Be}(E, 2\theta) \cdot A_{He}(E, 2\theta) \\ \times [n_{Rb} l_{Rb} (f_{Rb}^{coh}(Q))^2 S_{Rb}(Q) + f_{Rb}^{inc}(Q)] \quad (3.8)$$

$$I_{He}(E, 2\theta) = C \cdot I_0(E) \cdot S \cdot P \cdot A_{Rb}(E, 2\theta) \cdot A_{Cell}(E, 2\theta) \cdot A_{Be}(E, 2\theta) \cdot A_{He}(E, 2\theta) \\ \times [n_{He} l_{He} (f_{He}^{coh}(Q))^2 S_{He}(Q) + f_{He}^{inc}(Q)] \quad (3.9)$$

$$I_{Cell}(E, 2\theta) = A_{Rb}(E, 2\theta) \cdot A_{He}(E, 2\theta) \cdot I_{Cell}^{obs}(E, 2\theta) \quad (3.10)$$

ここで C は規格化定数、 $I_0(E)$ は入射 X 線スペクトル、 S はビームサイズ、 P は偏光因子、 $A_{Rb}(E, 2\theta)$ 、 $A_{Cell}(E, 2\theta)$ 、 $A_{Be}(E, 2\theta)$ 、 $A_{He}(E, 2\theta)$ は、ルビジウム試料、ヘリウムガス、試料セル (モリブデン)、高圧容器窓のベリリウムの吸収因子である。 n_{Rb} はルビジウムの数密度、 l_{Rb} は試料厚みである。また、 $f_{Rb}^{coh}(Q)$ は、ルビジウムの原子散乱因子、 $f_{Rb}^{inc}(Q)$ はルビジウムのコンプトン散乱因子である。 n_{He} はヘリウムの数密度、 l_{He} は散乱に寄与するヘリウムガスの path length である。なお、各吸収因子は、以下の通りである。

$$A_{Rb}(E, 2\theta) = \exp(-\mu_{Rb}(E) \cdot l(2\theta)_{Rb}) \quad (3.11)$$

$$A_{He}(E, 2\theta) = \exp(-\mu_{He}(E) \cdot l(2\theta)_{He}) \quad (3.12)$$

$$A_{Cell}(E, 2\theta) = \exp(-\mu_{Cell}(E) \cdot l(2\theta)_{Cell}) \quad (3.13)$$

$$A_{Be}(E, 2\theta) = \exp(-\mu_{Be}(E) \cdot l(2\theta)_{Be}) \quad (3.14)$$

各吸収因子は、それぞれの密度と厚み及び質量吸収係数 [7] の値より計算することができる。ヘリウムガスの密度は、Redlich-Kwong の状態方程式 [8] より導出した。なお、実際にはヘリウムガス自身からの散乱は小さく、第二項 ((3.9) 式) の寄与はほぼ無視できる。また、第三項は (3.10) 式のように、実際に空の試料容器を測定し、それにルビジウム試料とヘリウムによる吸収補正を行うことで、全散乱スペクトルより差し引いた。このようにして (3.7) 式の第一項 $I_{Rb}(E, 2\theta)$ が得られる。 $I_{Rb}(E, 2\theta)$ は (3.8) 式のように干渉性散乱成分と非干渉性散乱成分からなり、以下のように展開できる。第一項が干渉性散乱成分、第二項が非干渉性散乱成分である。

$$\begin{aligned} I_{Rb}(E, 2\theta) = & C \cdot I_0(E) \cdot S \cdot P \cdot A_{Rb}(E, 2\theta) \cdot A_{Cell}(E, 2\theta) \cdot A_{Be}(E, 2\theta) \cdot A_{He}(E, 2\theta) \\ & \times n_{Rb} l_{Rb} f_{Rb}^{coh}(Q)^2 S_{Rb}(Q) \\ & + C \cdot I_0(E) \cdot S \cdot P \cdot A_{Rb}(E, 2\theta) \cdot A_{Cell}(E, 2\theta) \cdot A_{Be}(E, 2\theta) \cdot A_{He}(E, 2\theta) \\ & \times n_{Rb} l_{Rb} f_{Rb}^{inc}(Q) \quad (3.15) \end{aligned}$$

構造因子 $S(Q)$ を求めるためには、 $I_0(E)$ スペクトルとルビジウムのコンプトン散乱因子 $f_{Rb}^{inc}(Q)$ 、各吸収因子から計算した第二項の非干渉性散乱成分を差し引く。次に以下

の (3.16) 式、いわゆる、“相関のない孤立したルビジウム原子による散乱強度”を計算し、これにより第一項の干渉性散乱成分を割ることによって最終的にルビジウムの構造因子 $S_{Rb}(Q)$ を求めることができる。

$$C \cdot I_0(E) \cdot S \cdot P \cdot A_{Rb}(E, 2\theta) \cdot A_{Cell}(E, 2\theta) \cdot A_{Be}(E, 2\theta) \cdot A_{He}(E, 2\theta) \cdot n_{Rb} l_{Rb} f_{Rb}^{coh}(Q)^2 \quad (3.16)$$

Fig. 3.9 には、373 K、1.0 MPa の温度圧力条件におけるルビジウムの $2\theta = 4^\circ$ における回折スペクトルを示す。上部に示した回折スペクトルは、X 線透過窓 (Mo 単結晶ディスク) の方位をディスク面に対して制御していないスペクトルであり、下部に示した回折スペクトルは、ディスク面に垂直な方向の結晶方位を $\langle 123 \rangle$ としてディスクを作製したものである。上部のスペクトルには、82 keV 付近にモリブデンの (110) 面からの回折ピークが現れており、ルビジウムの構造因子の第 2 ピークに相当する部分に対して大きなバックグラウンドノイズとなっている。この試料セルからの回折ピーク、すなわち干渉性散乱は、吸収補正を施して全散乱スペクトルから差し引くことが実際には難しい。

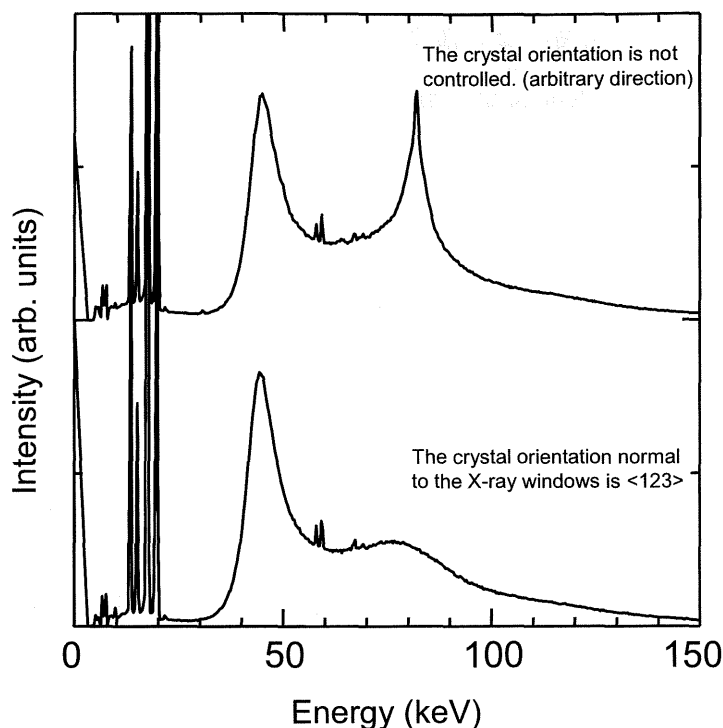


Fig.3.9 Comparison between two diffraction spectra from fluid Rb contained in different cells. The upper spectrum is that from fluid Rb and the cell with its crystal orientation of the windows is not controlled and is in arbitrary direction. The lower spectrum is that from fluid Rb and the cell with its crystal orientation $\langle 123 \rangle$ set normal to the surface of the windows.

ディスク面に対する結晶方位の制御の重要性については第二章で述べたが、方位の制御の重用性がデータ解析の信頼性を上げる上でも必須となる。Fig. 3.10 には、373 K、1.0 MPa におけるルビジウムの $2\theta = 4^\circ$ の高圧窓からの回折スペクトルを示したものである。X 線透過窓の方位は Fig. 3.9 に示した $\langle 123 \rangle$ 方位のものである。図中の全散乱強度 (Total scattering intensity) から、空の試料セルからの Background、及びルビジウムの非干渉性散乱強度を差し引き、相関のない孤立したルビジウム原子による散乱強度 (Self scattering intensity from Rb atoms) との比により $S(Q)$ が導出できる。なお、エネルギーから散乱波数への変換には前出の通り、 $Q = (4\pi \sin \theta / hc) \cdot E$ を用いる。

各散乱角からの構造因子 $S(Q)$ を決定し、最終的にそれらを繋ぎ合わせることで、一つの温度圧力条件に対応する $S(Q)$ を導出する。Fig. 3.11 には、 $2\theta = 4^\circ, 7^\circ, 11.5^\circ$ からの回折スペクトルから構造因子 $S(Q)$ を導出したものを示す。

導出した $S(Q)$ を以下の式を用いてフーリエ変換することにより、二体分布関数 $g(R)$

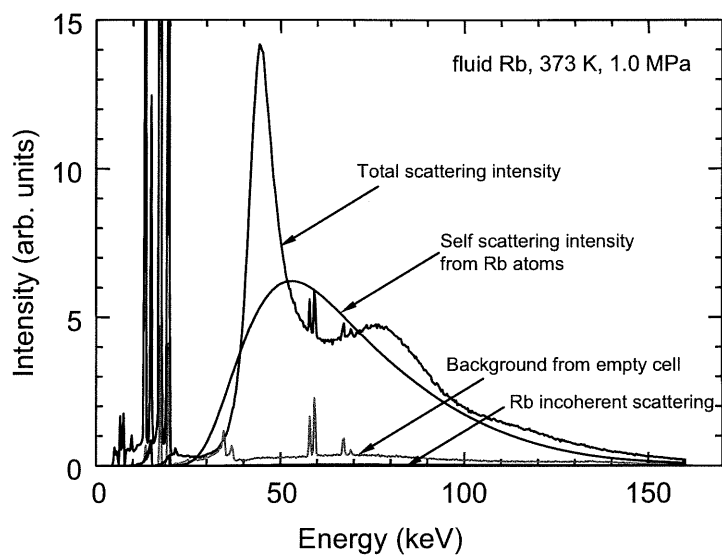


Fig.3.10 X-ray diffraction spectra of fluid Rb at 2θ angle of 4° .

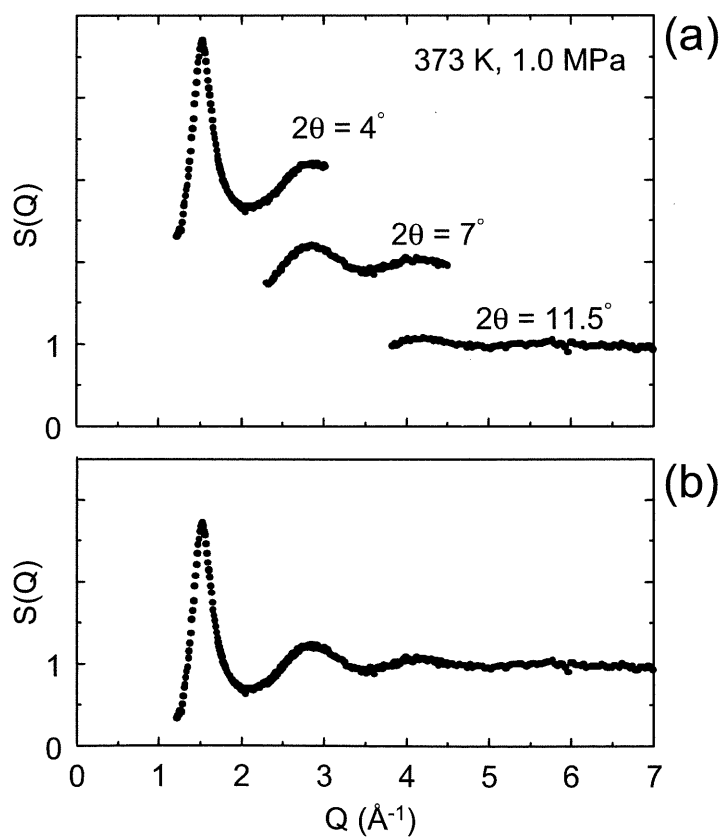


Fig.3.11 (a) $S(Q)$ data obtained at different angles for fluid Rb at 100°C and 1 MPa. (b) $S(Q)$ obtained finally by merging multiple $S(Q)$ s at different angles.

を求める。

$$g(R) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho_0} \int_0^\infty (S(Q) - 1) \frac{\sin(Q \cdot R)}{Q \cdot R} Q^2 dQ \quad (3.17)$$

データ解析により求めた構造因子 $S(Q)$ には、試料セルからのバックグラウンド以外にも、ハッチ内の迷光などに起因するブロードなバックグラウンドなどを含んでいる場合がある。このようなバックグラウンドを $S(Q)$ が含む場合、 $g(R)$ における R の小さな領域に ghost ピークが現われることがある。この ghost を除去するには、Levy ら [9]、Kaplow ら [10] により提案されている逆フーリエ変換の方法が有効である。まず、実験的に求められた $S(Q)$ から $g(R)$ を求める。次に、 $g(R)$ の $R = R_{max}$ までの逆フーリエ変換を $S'(Q)$ とする。 $g(R)$ の第 1 ピークが始まるまでの位置 $R = R_0$ までの $g(R)$ を 0 とおいた二体分布関数 $g(R)$ を $g'(R)$ とし、これを逆フーリエ変換したものを $S''(Q)$ とする。 $S'(Q)$ と $S''(Q)$ の差が補正曲線に対応する。本実験データの解析においても彼らの方法を採用し、フーリエ変換と逆フーリエ変換を交互に行うことにより、適正な構造因子 $S(Q)$ と二体分布関数 $g(R)$ を決定した。

3.3 実験結果

3.3.1 構造因子

Fig. 3.12 には、融点近傍から超臨界領域に至る各温度圧力領域における構造因子 $S(Q)$ を示す。低散乱ベクトル領域における構造因子のデータは、第 4 章にて述べるように小角散乱実験より測定したものである。図中の 373 K における構造因子の第 1 ピークは、 $1.52 \text{ \AA}^{-1}$ に位置しており、融点付近における液体ルビジウムの従来報告 [11-15] と同様の値を示している。

温度上昇 (密度低下) に伴い、第 1 ピークと第 2 ピークの強度は低下していく。しかしながら、第 2 ピークは完全に減衰してしまうのではなく、2123 K までその振動が残っていることが特徴である。この特徴は、以前に報告された Franz ら [16] や Winter ら [17] の報告とは明瞭に異なる挙動である。第 1 ピークの位置は、1473 K まで、徐々に低 Q 側にシフトしていく。1473 K における第 1 ピークの位置は、およそ $1.46 \text{ \AA}^{-1}$ である。その後の密度低下に対しては、ほぼ一定値を示した。一方、第 2 ピークの位置は、密度低下に伴い高 Q 側にシフトしていくことがわかる。373 K における構造因子の第 2 ピークの

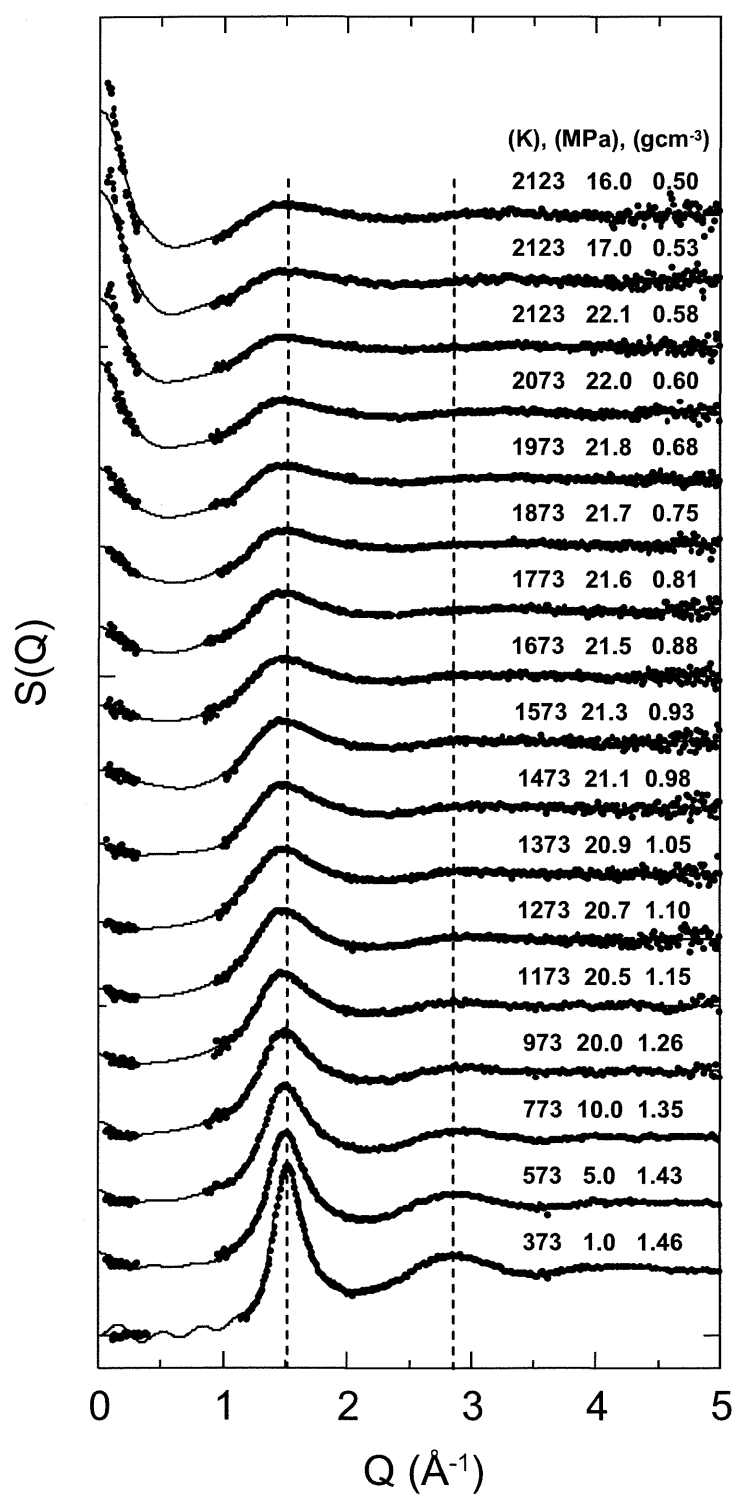


Fig.3.12 Structure factor $S(Q)$ s for fluid rubidium from the triple point up to the supercritical region.

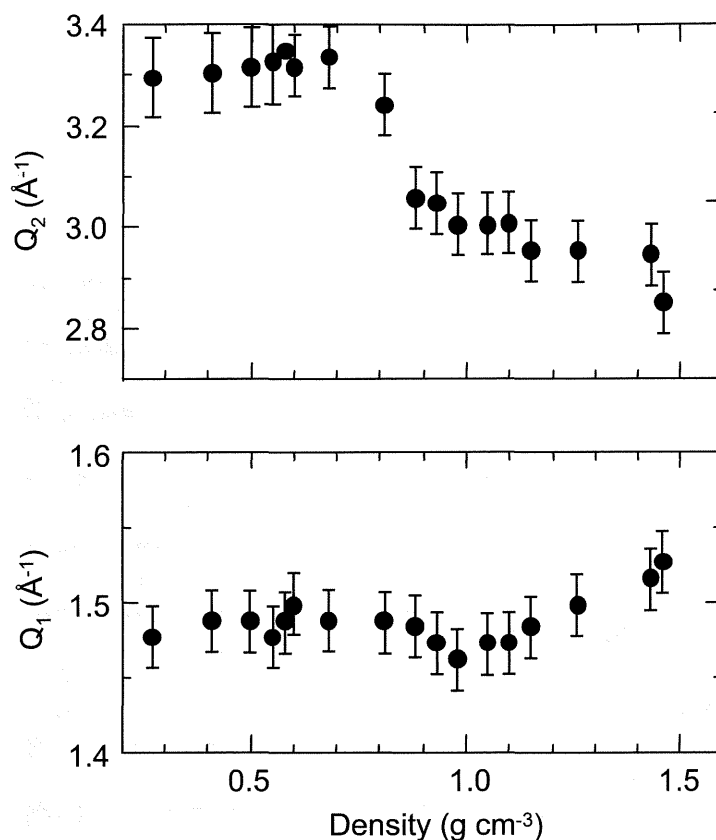


Fig.3.13 Variation of the position of the first peak of structure factor, Q_1 and that of the second peak of the structure factor, Q_2 of fluid Rb as a function of the density.

位置は $2.85 \text{ \AA}^{-1}$ である。その位置は、 1473 K (密度 $\sim 1.0 \text{ g cm}^{-3}$) にかけて $3.0 \text{ \AA}^{-1}$ にまでシフトし、さらに 2123 K ($\sim 0.6 \text{ g cm}^{-3}$) までに $3.3 \text{ \AA}^{-1}$ にまでシフトする。Fig. 3.13 にはそれらのピーク位置の密度依存性について示した。

流体の短距離構造に関して信頼性の高い情報を得るためには、 $S(Q)$ を高 Q 領域まで測定することが極めて重要である。しかし、これまでに報告された流体ルビジウムの低密度領域における $S(Q)$ は $3.0 \text{ \AA}^{-1}$ までであり、本実験における $5 \text{ \AA}^{-1}$ まで測定された例はない。従って、観測された高 Q 領域も含めた $S(Q)$ の変化は、低密度流体ルビジウムの新たな特徴を捉えたものといえる。一方、低散乱ベクトル領域においても、密度 1.0 g cm^{-3} 付近から $S(Q)$ が増大しており、この密度領域からの密度ゆらぎの出現を意味している。小角散乱の結果の詳細は第4章にて述べる。

3.3.2 二体分布関数

Fig. 3.14 には、構造因子を以下の式に従ってフーリエ変換することにより求められた二体分布関数 $g(R)$ を示す。

1573 K に至るまで、第 1 ピークの強度は徐々に低下していく。一方、第 2 ピークの強度はこの温度までに大きく減衰する。第 1 ピークの位置は、最近接の原子間距離に相当する。その位置は、1473 K までほぼ一定で、それ以上の温度領域で R の小さい側にシフトしていくことがわかる。密度 0.5 g cm^{-3} 付近からは $g(R)$ の第 1 ピークの形状はそれまでの形状に比較してややシャープになり、この密度付近での挙動の変化を示している。Fig. 3.15 には、いくつかの温度圧力条件において、 $g(R)$ の第 1 ピーク付近の形状を拡大して比較したものである。1673 K 付近ではすでにピークは R の小さい側にシフトしていることが見てとれる。1973 K、2123 K ではさらにそのシフトは明瞭となる。

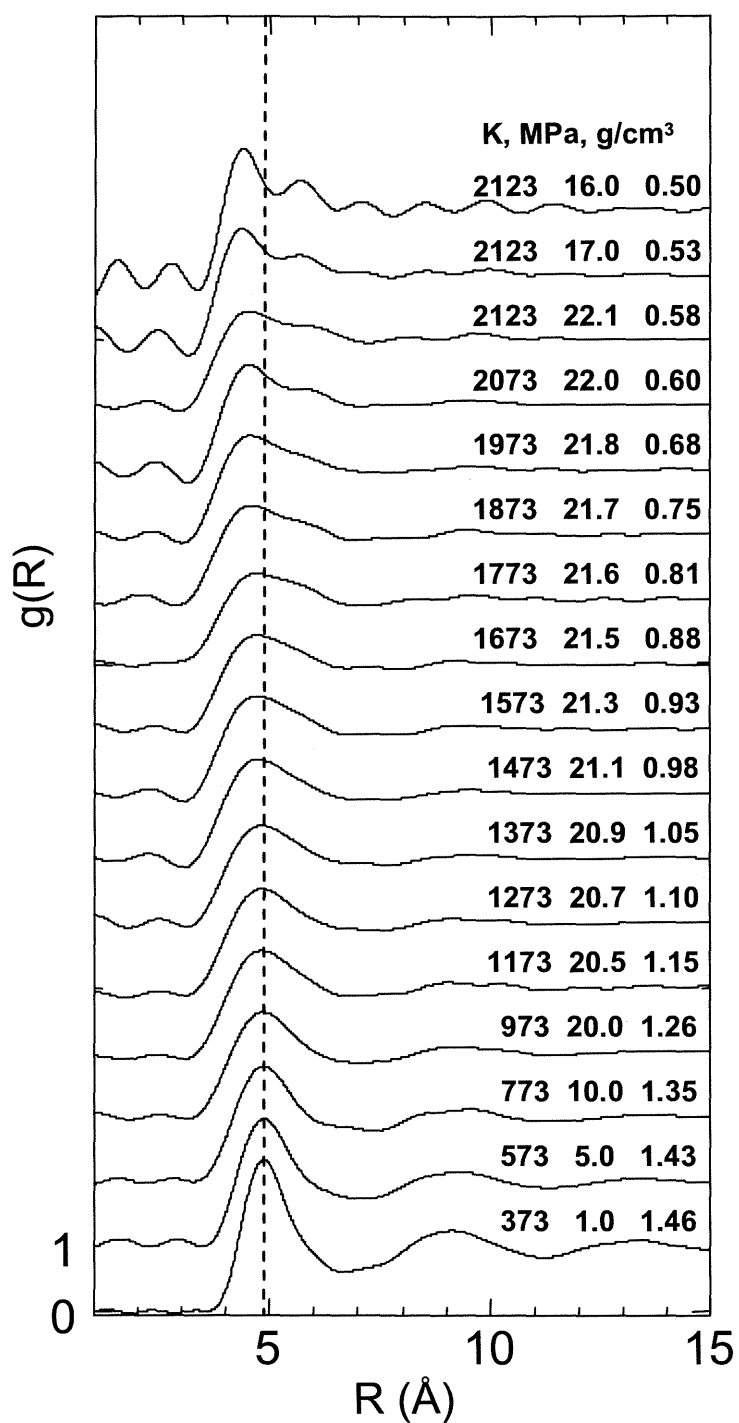


Fig.3.14 Pair distribution function $g(R)$ s for fluid rubidium from the triple point up to the supercritical region.

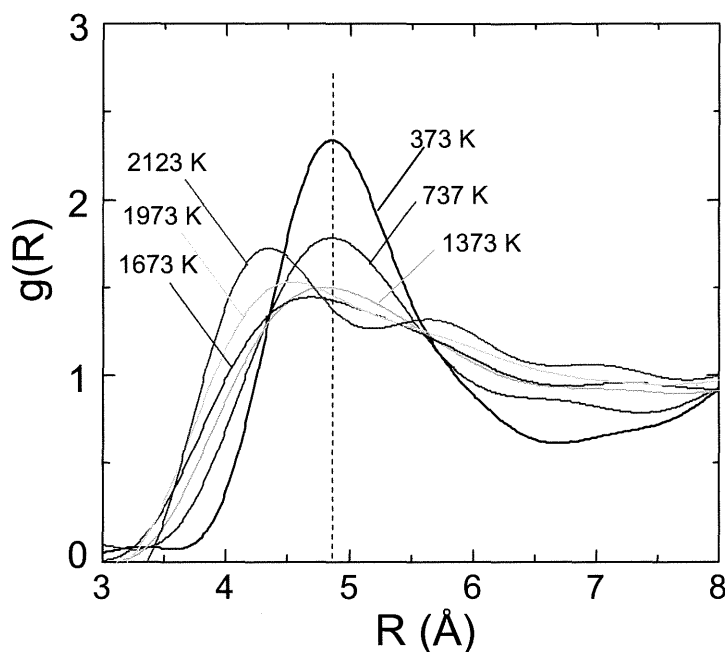


Fig.3.15 Variation in the shape of the first maximum of $g(R)$ at several experimental conditions.

3.3.3 最近接原子間距離・配位数の密度依存性

Fig. 3.16(a) には、 $g(R)$ の第 1 ピークを与える位置 R_1 の密度依存性を示す。 R_1 は最近接の原子間距離に相当する。373 K における R_1 の値は、4.85 Å で、ほぼ固体における最近接原子間距離の値 (4.837 Å (at 5 K)[18]) に等しい。これは金属液体が融解に際しても固体とほぼ同様の短距離構造を保持するという報告 [19] とも符合する。 R_1 は、密度 1.1 g cm^{-3} まで若干の低下傾向を示しつつ 4.8 Å 程度の値を示す。さらに密度の低下に伴い、その低下傾向が増し、 1.1 g cm^{-3} 以下では明瞭に R_1 が低下していく。すなわち、最近接間距離は縮まっていく。0.6 g cm^{-3} 付近では、 R_1 の値は 4.4 Å で、最終的に 0.5 g cm^{-3} 以下では 4.2 Å 付近で一定になるような挙動を示している。4.2 Å という R_1 の値はルビジウムの孤立二原子分子 (isolated dimer) の平衡核間距離 (4.17 Å) [20] に近い値であり、臨界密度付近における二原子分子の存在を示唆している。このことは、臨界点近傍における帯磁率の減少、すなわち反磁性的な寄与として帯磁率測定 [21] から推測されている二原子分子の存在とも矛盾しない。なお、Fig. 3.16(a) の上軸のスケールである r_s^* については後節の 3.4 で説明する。

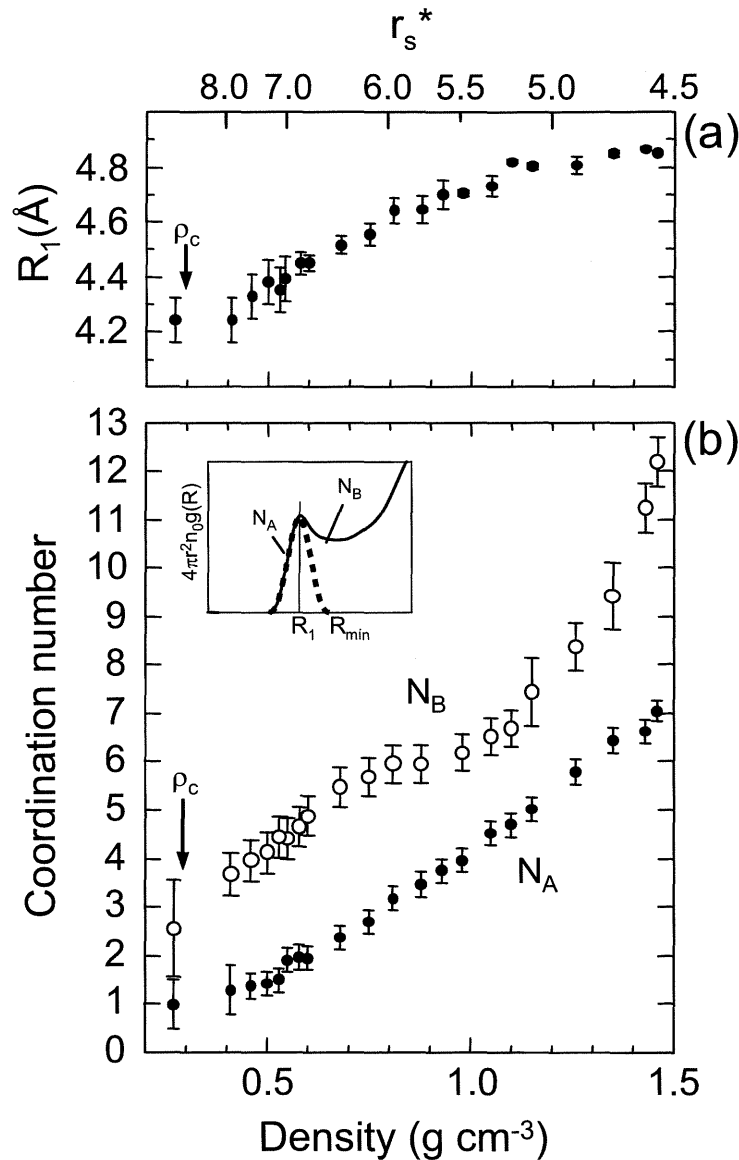


Fig.3.16 (a) Density dependence of interatomic distance R_1 . (b) Density dependence of coordination number. The critical density is denoted ρ_c . The corresponding scale of r_s^* is shown on the upper axis of the graph of R_1 .

Fig. 3.16(b) には、流体ルビジウムの配位数の密度依存性を示す。最近接配位数は、液体構造を考察する上で、最近接原子間距離とともに重要な情報である。長距離秩序をもたない流体では、配位数は一義に定めることはできないが、このような流体における配位数の計算には、いくつかの方法が以前から提案されている [22]。ここでは Fig. 3.17 に示すように、二つの方法で導出した [1,3,22-24]。

第一の方法は、 $g(R)$ より、 $4\pi R^2 n_0 g(R)$ で定義される動径分布関数を $g(R)$ の第一ピー

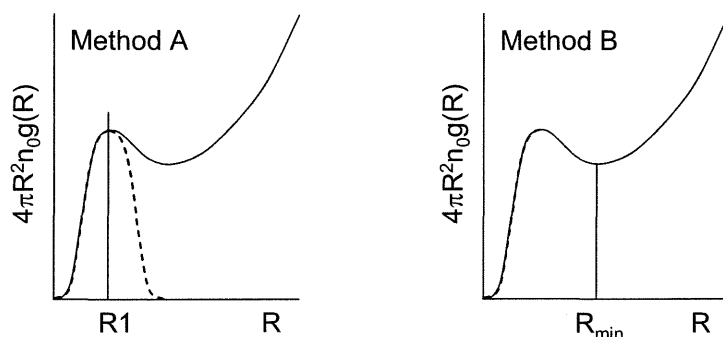


Fig.3.17 To obtain the definite coordination number from the diffusive and broad $g(R)$ pattern of the liquid, we tried two different methods of calculation. The first one (method A) is the method of integrating radial distribution function (RDF) defined as $4\pi R^2 n_0 g(R)$ up to the maximum position of $g(R)$, R_1 , and taking twice the integral, where n_0 denotes the average number density of rubidium. Coordination number derived by this method is denoted as N_A , which represents the number of ions coordinated at the shortest distance in the first coordination shell. The second one (method B) is integrating RDF up to the first minimum of it ($=R_{min}$). Coordination number derived by this method is denoted as N_B , which counts the nearest neighbor atoms within more distant range.

クまで積分したものを2倍して得られる値である。ここで n_0 は流体の数密度である。この方法で導出された配位数を N_A とする。この方法で導出された配位数は、最近接配置の中で最も内側にある原子をみており、一方、第二の方法で求めた配位数 N_B は、最近接原子の配位数を最も広い範囲で考えていることに相当する。Fig. 3.16(b) よりわかるように、 N_A は密度の低下に伴い 1.46 g cm^{-3} における6から 0.5 g cm^{-3} における2へとほぼ直線的に低下する。さらに密度が低下すると N_A は1に近づく。一方、 N_B は密度の低下に伴い 1.1 g cm^{-3} までは単調に減少するが、 1.1 g cm^{-3} よりも密度が低下すると N_A とは対称的にその低下傾向は緩慢になり、線形性からのずれを示す。 1.1 g cm^{-3} から 0.7 g cm^{-3} の間で N_B は5～6の値を示す。密度が 0.7 g cm^{-3} 以下になると N_B は再び減少し、4程度の値となる。 N_B が線形性からの偏差を示す密度領域 1.1 g cm^{-3} 付近は、最近接原子間距離 R_1 の低下傾向も同時に強まっている領域に相当している。また、 N_B を求める際の R_{min} の値は、ほぼ5～6 Åであった。

本実験で得られた最近接原子間距離、配位数といった短距離構造の変化は、従来の中性子回折により報告されている挙動 [16,17] と明瞭に異なっていることが特徴である。第一

章の Fig. 1.10 にも示しているが、中性子回折により得られた短距離構造の変化は、密度が低下すると最近接原子間距離は 4% の増大を示し、配位数はほぼ線形に減少する。このようなミクロな膨張様式はアルゴンなどの希ガス流体で観測されることから、アルカリ金属流体でも本質的には希ガス流体、すなわち単純液体の膨張様式と同様であると信じられてきた。本実験により明らかにされた膨張するルビジウムの局所構造は、このような単純液体という描像で捉えることはできない。以下の章でこのミクロ構造の変化について考察する。

3.4 考察

本実験の X 線回折により得られた流体ルビジウムの局所構造の密度依存性によれば、臨界密度 (0.29 g cm^{-3}) から離れた 1.1 g cm^{-3} の金属液体領域ですでに短距離構造の変化が現れていることが明らかとなった。最近接原子間距離が密度の低下に伴い短くなり、融点近傍では $4.85 \text{ \AA}$ の値が 0.6 g cm^{-3} では $4.4 \text{ \AA}$ にまで短くなる。一方、配位数は、 1.1 g cm^{-3} 付近からその低下傾向が緩慢になる。流体は膨張して密度が低下しているという事実を考慮すると、上記の構造変化は流体中に 1.1 g cm^{-3} 以下の密度領域で、クラスター形成等のミクロ構造の不均質性が生じていることを示すものといえる。 N_B を求める際の R_{min} の値が $5 \sim 6 \text{ \AA}$ であることからその不均質性のスケールは比較的小さい。そのような不均質性の存在は、Shimojo ら [25] による第一原理分子動力学計算や、Chacón ら [26] のモンテカルロシミュレーションによっても見出されている。

最近接原子間距離 R_1 が密度の低下に伴って低下するという挙動は、Pilgrim ら [27] による中性子非弾性散乱により推測されている流体中の二原子分子の存在との関連を示唆する。しかし、彼らが観測した二原子分子のモードに対応するスペクトルの出現は、流体密度 0.6 g cm^{-3} 以下であり、我々が観測しているミクロ構造の変化の生じる密度領域 1.1 g cm^{-3} よりも低密度領域である。 0.6 g cm^{-3} 以下の密度領域では、我々の実験データも R_1 が Rb_2 の核間距離 $4.2 \text{ \AA}$ に、また近接の配位数 N_A が 1 に近づくということにより、二原子分子の存在を確かに支持する結果となっている。しかしながら、 1.1 g cm^{-3} という高密度の液体領域から始まるミクロ構造の変化は、むしろクラスター形成の描像を与えており、彼らが流体ルビジウムの膨張様式に与えている解釈、すなわち流体中の二原子分子の出現とその存在比率の増大という描像では捉えられない。むしろ、以下に説明していくように、電子系の物性変化に関わる構造変化である可能性を強く示唆する。

第1章で述べた帯磁率測定をはじめアルカリ金属流体に関するこれまでの多くの実験結果が、低密度領域における電子相関の重要性を指摘している [21,28-30]。しかしながら、これまで電子相関の効果と流体のミクロ構造 (イオンの空間配置) の関連性については未だ十分に議論されていない。この関連を理解するためには、1章の後半で述べた、アルカリ金属流体中の伝導電子が三次元電子ガスの理想的な実現例であるとの認識から考察を進める必要がある。この認識およびその背景については第1章にて述べた通りである。電子ガスモデルにおける基底状態は電子間の平均距離に相当する r_s パラメータにより特徴付けられ、この r_s パラメータが電子間相互作用の指標となる。 r_s パラメータの定義は、(1.8) 式で与えられる。従って、X線回折実験から得られた短距離構造をこの r_s パラメータによりスケールすることは有意義と考えられる。

現実の金属では、内殻電子による分極効果 (core polarization) があり、それは電子間の相互作用を弱めるように作用する。Kukkonen ら [31] らは、このイオンコアの分極率を一定値に設定することにより、イオンを一様な正電荷の分極性媒質とみなすことが可能であることを示した。電子ガスモデルにおいて、電子間の相互作用の強さに相当する r_s パラメータは、現実の物質におけるイオンコアの分極率補正を行うことにより、以下のようにより再スケールされる。

$$r_s^* = \frac{r_s}{\epsilon_B} \quad (3.18)$$

ϵ_B は、誘電媒質の誘電率であり、

$$\epsilon_B = 1 + 4\pi n\alpha \quad (3.19)$$

で定義される。

ここで、 α はイオンの分極率、 n はイオンの数密度である。Fig. 3.14(a) の上部の横軸は、 r_s^* によりスケールされている。 r_s^* は、ルビジウムのイオンコアの分極率 $\alpha = 1.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ [31] を用いて上式により r_s に対して補正を行ったものである。注目すべきは、配位数の減少傾向が線形性からずれて緩慢になり始め、最近接原子間距離の低下傾向が強まる領域が、 $r_s^* \sim 5.3$ に相当しているということである。第1章の電子ガスの物性に関する背景でも述べたが、電子ガスモデルでは、 r_s の増大に伴い 5.3 で圧縮率が正から負へと転じ、これよりも r_s が増大する低密度領域で電子系には不安定性が発生するという理論予測がある [32,33]。実際に二次元電子ガスでは負の圧縮率が実験的にも観測されている

[34]。

電子ガスモデルにおける負の圧縮率は、圧縮率総和則 [33] によれば、静的誘電関数 $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ が $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$ で負になることを意味する [35]。Dolgov らは、電子系の負の静的誘電関数は、電子系の交換・相関効果を考慮した場合にのみ出現し、理論的にも可能であること、相互作用を考慮しない自由電子ガスでは圧縮率は負にならないことを指摘している [36]。また、Takada [37] は、負の静的誘電関数は、同符号のテスト電荷間の相互作用を引力的にすると指摘を行っている。従って、イオン間の相互作用も低密度化に伴いより引力的になると考えられる。

さらに、負の静的誘電関数は、電子ガスの密度が空間的に変調した状態、すなわち電荷密度波 (Charge Density Wave: CDW) の形成条件に相当するとの指摘がなされている [38]。しかし、rigid で一様な正電荷のバックグラウンドを想定する電子ガスモデルでは、電子系が CDW 状態を形成するのは、大きなクーロンエネルギーを必要とするため、実際にはそのような状態への転移が起こるのは、 $r_s \sim 85$ とされている [39]。しかしながら、流体中のイオンは揺動可能であり、電子系におけるクーロンコストを相殺するように、イオンが応答することが可能である [40]。従って、イオン系の空間配置は、電子系の空間的な密度変調状態、CDW 状態を反映する可能性がある。同様な指摘は、第1章における低密度電子ガスの諸問題においても述べたが、Pines ら [41] によってもなされている。

一方、負の誘電関数に関する直接の言及はないが、交換・相関相互作用による CDW の出現予測は、Overhauser らによっても先駆的な研究がなされており、Hartree-Fock 近似に基づき、通常の密度のアルカリ金属にも CDW の存在が理論的に予測されている [42]。Overhauser により指摘された CDW は、波数空間で $2k_F$ (k_F は Fermi 波数) に相当しており、実空間ではおよそ $5 \sim 6 \text{ \AA}$ 程度の周期を有する。この値は、前述の R_{min} のスケールと定性的に一致しており、CDW 的な空間変調状態との関連を示す。

本研究の対象は、流体であり、イオン系と電子系は互いに強く結合している。従って、電子系が空間的な密度変調への不安定傾向を有する状況化では、固体結晶に比較してイオン系は容易に応答する可能性がある。本実験で見出された $r_s \sim 5.3$ 以下、すなわち密度 1.1 g cm^{-3} 以下の不均質膨張は、電子系の不安定性 (すなわち負の圧縮率、負の静的誘電率) による不均質状態の出現傾向によってもたらされているものと推察される。

3.5 結言

アルカリ金属との反応性の低いモリブデン製の試料セルを作製し、流体ルビジウムを対象として、融点近傍から超臨界領域に至る幅広い密度領域において放射光 X 線回折実験を実現することに成功した。測定により得られた構造因子から二体分布関数を導出し、短距離構造の変化について調べた。得られた結論は以下の通りである。

(1) 流体の膨張に伴い、平均の原子間距離は広がっているのにもかかわらず、二体分布関数から得られる最近接原子間距離は逆に縮小し、配位数の低下が緩慢となる密度領域 ($\sim 1.1 \text{ g cm}^{-3}$) が存在することが明らかとなった。このような変化は、流体中において構造不均質性が生じていることを強く示す結果である。この結果は、従来報告されていたアルカリ金属流体のミクロな膨張様式とは全く逆の傾向であり、低密度化したアルカリ金属流体が希ガスなどのファン・デル・ワールス流体とは全く異なる挙動を示すことが明らかとなった。

(2) 電子半径パラメータ r_s^* によって短距離構造をスケールすることで、上述の特異なミクロ構造の現れる領域が、従来、電子系の多体理論により予測されていた低密度電子ガスの圧縮率が負に転ずる密度領域と極めてよい一致を示していることを見出した。電子ガスにおける負の圧縮率は、いわゆる電子間の相互作用 (交換効果、相関効果) に起因し、負の誘電関数を意味する。負の誘電関数は、テスト電荷 (イオン) 間の相互作用を引力的にし、電荷密度波の形成条件にも相当する。この密度領域で出現した流体のミクロ構造の不均質性は、電子ガスの不安定性起源の構造変化であることを強く示唆する結果である。

参考文献

- [1] K. Tamura and M. Inui, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R337-368 (2001).
- [2] K. Nishikawa, T. Iijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 1750-1759 (1984).
- [3] 細川伸也, 田村剛三郎, 広島大学総合科学部紀要 IV, 第 17 卷, 1-34 (1992).
- [4] K. Tamura, M. Inui and S. Hosokawa, *Rev. Sci. Inst.* **70** (1), 144 (1999).
- [5] 早稻田嘉夫, 松原英一郎, X 線構造解析, 内田老鶴圃, (1998).
- [6] Koraha, private communications.
- [7] S. Sasaki, *KEK Report* **90-16**, 1-143 (1990).
- [8] O. Redlich, J.N.S. Kwong, *Chemical Reviews* **44** (1), 233-244 (1949).
- [9] H. A. Levy, M. D. Danford and A. H. Narten: ORNL-**3960**, July 1966.
- [10] R. Kaplow, S. L. Strong, and B.L. Averbach, *Phys. Rev.* **138**, A1336-A1345 (1965).
- [11] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials; Liquids and Amorphous Solids* (McGraw-Hill, New York, 1980).
- [12] N. S. Gingrich and LeRoy Heaton, *J. Chem. Phys.* **34** (3), 873-878 (1961).
- [13] J. R. D. Copley and J. M. Rowe, *Phys. Rev. A* **9**, 1656 (1974).
- [14] D. I. Page, P. A. Egelstaff, J. E. Enderby, and B. R. Wingfield, *Phys. Lett. A* **29**(6), 296 (1969).
- [15] K. Suzuki, M. Misawa, and Y. Fukushima, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **16**(5) 297-304 (1975).
- [16] G. Franz, W. Freyland, W. Gläser, F. Hensel and E. Schneider, *J. Phys. Colloq.* **C8** 194-198 (1980).
- [17] R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner and W. Gläser, *Phys. Chem.* **91**, 1327-1330 (1987).

- [18] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* 6th ed., (John Wiley and Sons, New York, 1986).
- [19] 竹内 栄 編, 金属物性基礎講座 5 金属液体の構造と物性, 丸善, (1978).
- [20] Miroslav Urban and Andrzej J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **103**, 9692-9704 (1995).
- [21] W. Freyland, *J. Phys. Colloq.* **C8**, 74-76 (1980); W. Freyland, *Phys. Rev. B* **20**, 5104-5110 (1979) .
- [22] S. J. Pings, in *Physics in Simple Liquids*, edited by H. N. V Temperley, J. S. Rowlinson, and G. S. Rushbrooke (North- Holland, Amsterdam, 1968).
- [23] M. Inui, Xinguo Hong, and Kozaburo Tamura, *Phys. Rev. B* **68**, 094108 (2003).
- [24] K. Tamura, and S. Hosokawa, *Phys. Rev. B* **58** 9030 (1998).
- [25] F. Shimojo, Y. Zempo, K. Hoshino, and M. Watabe, *Phys. Rev. B* **52**, 9320-9329 (1995).
- [26] E. Chacón, M. Reinaldo-Falagan, P. Tarazona, E. Velasco and J. P. Hernandez, *Phys. Rev. B* **71**, 024204-1-7 (2005).
- [27] W. -C. Pilgrim, M. Ross, L. H. Yang, and F. Hensel, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3685-3688 (1997).
- [28] F. Hensel and W. W. Warren, Jr., *Fluid Metals; Liquid-Vapor Transition of Metals*, (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1999).
- [29] W. W. Warren, Jr. and G. F. Brennert, *Phys. Rev. B* **39**, 4038-4050 (1989).
- [30] R. Redmer and W. W. Warren, *Phys. Rev. B* **48**, 14892-14906 (1993).
- [31] C. A. Kukkonen and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **19**, 6075-6093 (1979).
- [32] D. Ceperley, *Phys. Rev. B* **18**, 3126 (1978).
- [33] G. Giuliani and G. Vignale, *Quantum Theory of the Electron Liquid* (Cambridge University Press, 2005).
- [34] J. P. Eisenstein, L. N. Pfeiffer and K. W. West, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 674-677 (1992).
- [35] Y. Takada, J. Superconductivity, DOI: 10.1007/s10948-005-0081-3, (2005).
- [36] O. V. Dolgov, D. A. Kirzhnits, and E. G. Maksimov, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 81-93 (1981).
- [37] Y. Takada, Abstract submitted for the March 2006 Meeting of The American

Physical Society.

- [38] O. V. Dolgov and E. G. Maksimov, *Sov. Phys. Usp.* **25**, 688-704 (1982).
- [39] S. Ichimaru, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1017-1059 (1982); H. Iyetomi, K. Utsumi, and S. Ichimaru, *Phys. Rev. B* **24**, 3226 (1981).
- [40] C. A. Burns, P. M. Platzman, H. Sinn, A. Alatas, and E. E. Alp, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2357-2360 (2001).
- [41] D. Pines and P. Nozieres, *The theory of quantum liquids* Vol.1 206-210 (W. A. Benjamin, inc., New York, 1966).
- [42] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **167**, 691-698 (1968).

第 4 章

放射光 X 線小角散乱測定による流体ルビジウムの中・長距離構造

4.1 緒言

流体ルビジウムの低密度化に伴う密度ゆらぎや密度ゆらぎの相関長といった中・長距離のミクロ構造変化についての知見を得るため、放射光を用いた X 線小角散乱実験を行った。臨界点近傍では、流体密度の低下に伴い、試料からの信号強度が低下する。従って、高精度の X 線小角散乱スペクトルを得るためには、大型放射光施設における強力かつ高輝度の X 線が必須条件となる。本研究では、流体ルビジウムの X 線小角散乱実験を大型放射光施設 SPring-8 の BL04B2 ビームラインにおいて実施した。BL04B2 ビームラインは、高圧条件を実現するために我々の研究グループが開発した高圧ガス圧縮設備を備えており、超臨界金属流体の X 線小角散乱実験ができる。得られた中・長距離構造に関する知見と、電子物性の変化との関連を探る。

4.2 X 線小角散乱測定

実空間でおよそ数 $10 \text{ \AA}$ ~ 数 $1000 \text{ \AA}$ 程度の中・長距離の構造を調べる上で、小角散乱実験は有用な実験手法となっている。実空間における大きな空間の情報は、逆空間では小さな散乱ベクトル領域に現れる。散乱ベクトルとして $0 \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ の領域をカバーする X 線小角散乱実験は、流体のような乱れた系の不均一度を、密度ゆらぎや、密度ゆらぎの相関長といった構造パラメータにより定量的に評価することが可能である。しかし、小角散乱は、広角散乱に比較して散乱強度が弱く、バックグラウンドの低減などの技術的な工夫

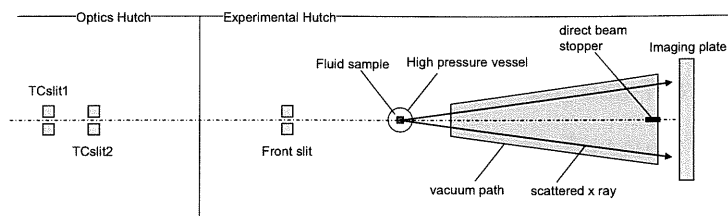


Fig.4.1 Schematic diagram of the optical set-up for SAXS measurements at BL04B2.

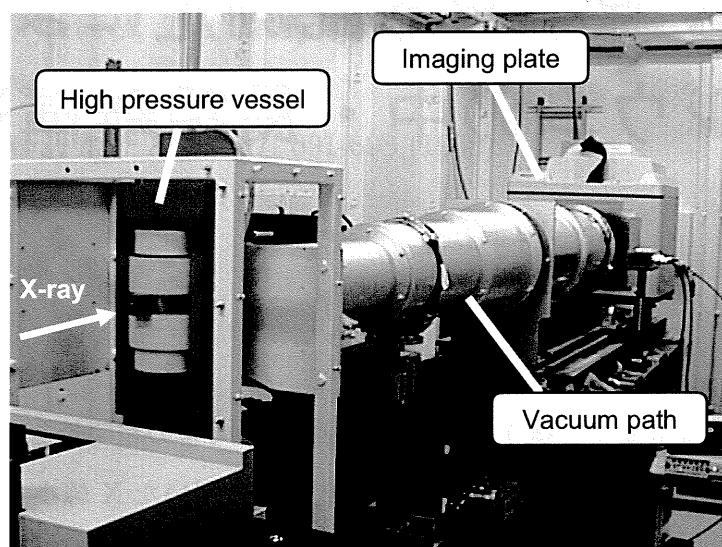


Fig.4.2 Experimental apparatus for SAXS measurements in the experimental hutch at BL04B2.

が必要とされる。

Fig. 4.1 には、BL04B2 における X 線小角散乱測定の光学系の模式図を示す。BL04B2 は、37 keV 以上の高エネルギー X 線 (37.8 keV, 61.7 keV, 113.3 keV) により回折実験を行うことのできるビームラインである。本研究における小角散乱実験では、入射 X 線として、Si(111) 面から反射した 37.8 keV の高エネルギー単色 X 線を用いた。図中の実験ハッチ (Experimental hutch) よりも上流にある光学ハッチ (Optics hutch) 内の TC (Transport Channel) スリット 1 と TC スリット 2 を用いて入射 X 線を $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ まで絞り、実験ハッチ内の高圧容器近くのフロントスリット (Front slit) で TC スリットからの寄生散乱を取り除く。フロントスリットを通った X 線が高圧容器の入口窓に入射する。

Fig. 4.2 には、実験ハッチ内における高圧容器、真空パス、イメージングプレート

示す。入射した X 線は写真手前の高圧容器 (黄色の容器) 内の試料により散乱され、高圧容器から出た散乱 X 線は、カメラ距離約 3 m に設置したイメージングプレートで検出される。高圧容器と、イメージングプレートの間には、真空パスを置いて、空気散乱によるバックグラウンドを低減した。

4.2.1 高圧容器

Fig. 4.3 には SPring-8 ビームライン BL04B2 に設置した 1900 °C、196 MPa まで測定可能な X 線小角散乱用高圧容器の側面図を示す [1,2]。

X 線回折実験用の高圧容器と同様、内熱型である。高圧容器は上下のフランジとシリンダーからなる。上下のフランジは、高圧ガスの圧力によって高張力鋼製のフレームに押し付けられる形で固定される。圧力媒体は、X 線回折実験と同様 X 線吸収係数の小さい高純度ヘリウムガスを用いた。高圧容器 X 線窓からの小角散乱の影響を低減するため、入口窓と出口窓に、円柱形に加工した高純度人工ダイヤモンド (入口側: 直径 3 mm 厚さ 2 mm、出口側: 直径 6 mm 厚み 2.5 mm) を用いた。ダイヤモンドは、X 線の透過性がよく、高圧に耐えることができ、X 線の窓材として適している。高圧容器を用いたときに測定可能な波数は $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ から $0.4 \text{ \AA}^{-1}$ であり、最大波数は出口窓の制約による。

高圧容器の中心部には、X 線回折実験と同様に、モリブデン製の試料セルに導入されたルビジウム試料をセットし、タングステンヒーターにより試料部を高温に加熱し、温度は W-Re 熱電対 (W-26%Re:W-5%Re) で測定する。試料溜めの温度は試料の沸点を超えないように、X 線回折実験と同様 Cu 製の冷却ステージで冷却されており、試料溜めの液面を通して圧力が試料部に印加される。このような高圧容器とモリブデン製の試料容器を用いることにより、流体ルビジウムの X 線小角散乱実験が可能となった。

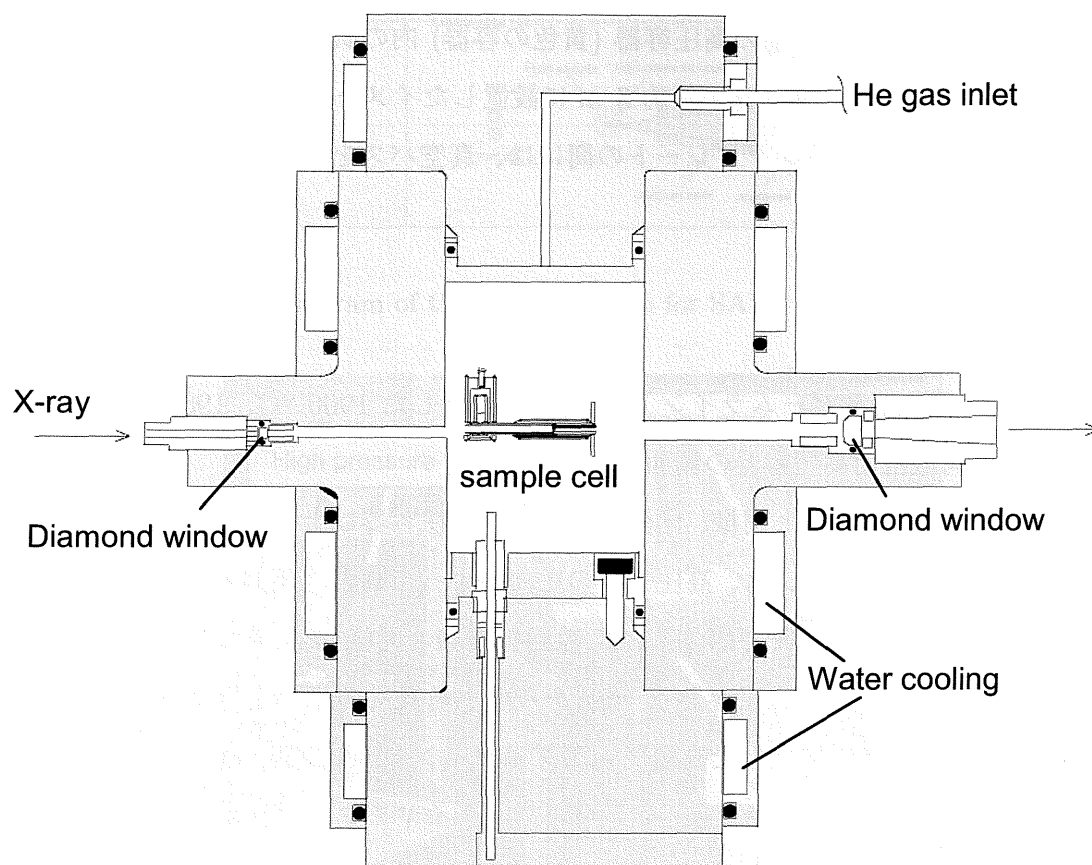


Fig.4.3 High-pressure vessel for SAXS measurements.

4.2.2 測定手順および測定条件

グローブボックス中でルビジウム試料をセルに導入し、さらに高圧容器にセットしてビームラインに持参する。まずビームラインの実験ハッチに、フロントスリットと真空パス（装置間の干渉をさけるために常設していない）を設置する。設置後、入射ビームの調整を行う。光学ハッチの TC スリット 1 と TC スリット 2 を用いてビームを $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ に絞る。次に TC スリット 1 と 2 から発生する余分な寄生散乱を取り除くため、実験ハッチ内に設置したフロントスリットの調整を行う。しかし、強い放射光に対しては、

フロントスリットを絞り過ぎると逆にエッジ散乱が発生し、ダイレクトビームストッパーからのビームの漏れとして現れ、小角領域のバックグラウンドを増大させる。従って、フロントスリットの調整は、イメージングプレートによる撮影とスリット幅の変更を繰り返しながら、ダイレクトビームストッパー周囲のビームの漏れがなくなるようにスリット幅の調整を行った。ビーム調整後、実験ハッチ中央付近のゴニオメータに高圧容器をセットし、高圧容器へのビーム通しを行う。ビームが通ったら、1 MPa まで加圧し、サブヒーターとメインヒーターにより試料を加熱する。所定の温度圧力条件になったら X 線を照射して測定を行う。放射光を用いても、通常の結晶の回折スペクトルに比較すると散乱強度は弱く、通常は 1 スペクトルにつき 20 分間イメージングプレートを感光させる。

イメージングプレートからは、散乱強度は 2 次元データとして得られる。この 2 次元データをダイレクトビーム位置を中心とする円状に積分することにより、1 次元データへの変換を行う。1 次元データに変換する際はノイズレベルも含めて積分し、別にノイズレベルのみを積分した 1 次元データを差し引いて、実測のデータとして用いた。実測データから、セルやヘリウムガスからのバックグラウンドを精度良く差し引くため、試料を透過した X 線強度を、アルゴンガスフローのイオンチャンバーを用いてモニターした。小角散乱スペクトルを測定する前後に、イメージングプレートの前面にイオンチャンバーを設置して測定する。この操作は X 線の吸収率から流体の密度を求め、測定前後で状態の変化がないことを確認するためでもある [2]。

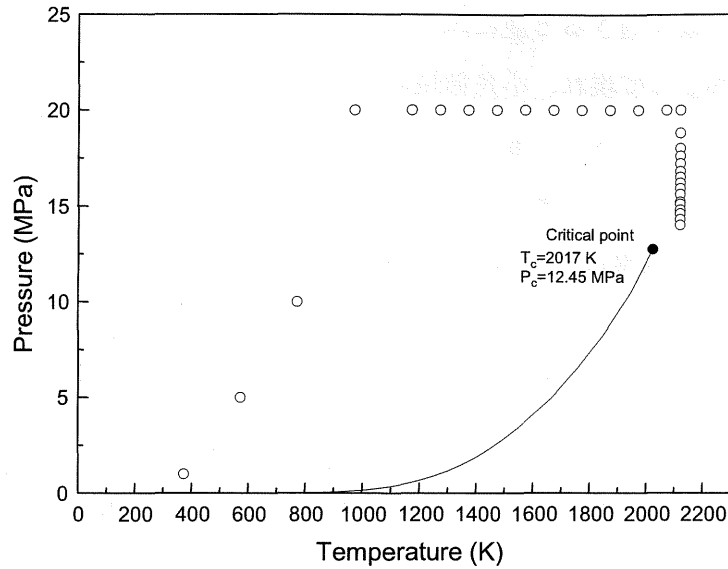


Fig.4.4 The liquid-vapor coexistence curve of fluid Rb and the conditions of temperatures and pressures where SAXS measurements were carried out (open circles).

Fig. 4.4 には、X 線小角散乱実験における測定点を示す。X 線回折実験にほぼ対応する温度圧力条件で測定を行った。融点近傍の 373 K から臨界点を超える 2123 K までの温度圧力領域で測定を行った。また、X 線小角散乱スペクトルの絶対値を評価するため、圧縮した He ガスの小角散乱スペクトルの測定を室温で圧力を変えながら、10 MPa から 60 MPa 付近まで行った。なお、後述するが、圧力を 5 MPa、10 MPa、15 MPa、20 MPa と数段階に設定し、その温度依存性も調べた。

4.2.3 データ解析

(A) バックグラウンドの除去と吸収補正

観測される X 線小角散乱強度 $I_{sample}^{obs}(Q)$ は、以下の式で表される。

$$I_{sample}^{obs}(Q) = (I_0 N f^2(Q) S(Q) + I_B(Q)) \times A_S \times A_B \quad (4.1)$$

ここで、 I_0 は入射 X 線強度、 N はターゲットの粒子数、 $f(Q)$ は原子散乱因子、 $S(Q)$ は構造因子、 $I_B(Q)$ は、バックグラウンド (セル、ヘリウムガス、ダイヤモンド窓による) の散乱、 A_S と A_B は、試料とバックグラウンドによる吸収因子を表す。なお、試料による吸収因子は、イオンチャンバーによる透過 X 線強度から求められる。観測された I_{sample}^{obs} と

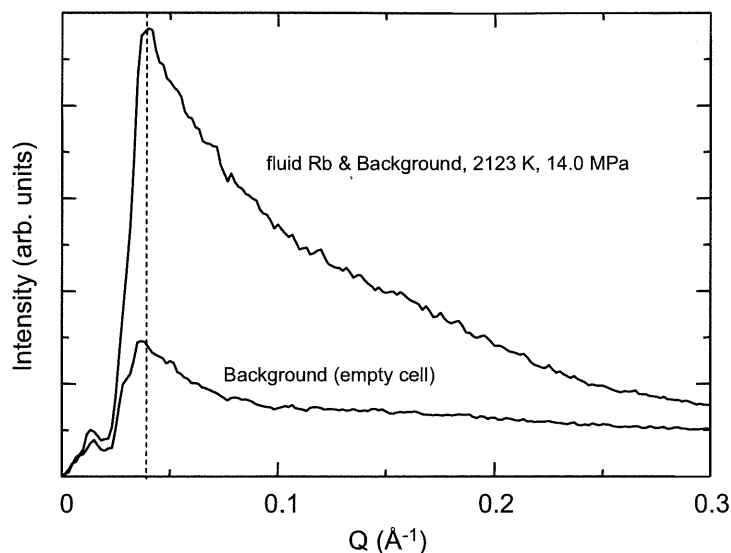


Fig.4.5 SAXS intensity spectra of an empty cell at 373 K and the cell and fluid Rb at 2123 K and 14.0 MPa near the critical density after absorption correction.

$I_B^{obs}(Q)$ ($= I_B(Q) \times A_B$) を用いて、以下のように吸収補正を施し、 $I_{sample}(Q)$ を求める。

$$I_{sample}(Q) = \frac{I_{sample}^{obs}(Q)}{A_S} - I_B^{obs}(Q) = I_0 A_B N f^2(Q) S(Q) \quad (4.2)$$

Fig. 4.5 には、2123 K、14.0 MPa における流体ルビジウムの小角散乱強度スペクトルと、373 K における空の試料セルからの小角散乱強度スペクトルを比較して示す。流体ルビジウムのスペクトルは試料による吸収補正を施したものである。図中に示した Background は試料容器からのものであるが、実際にはヘリウムガスからの Background もルビジウムのスペクトルには含まれる。そこで、さらにヘリウムガスからの Background も差し引き、 $I_{sample}(Q)$ を導出する。得られた $I_{sample}(Q)$ を $I_0 A_B N f^2(Q)$ で割ることにより、 $S(Q)$ を導出することができるが、実際には、 $I_0 A_B$ の値を求める、すなわち小角散乱強度の絶対値を決定する必要がある。この $I_0 A_B$ を装置定数として求める方法について以下に述べる。

(B) 装置定数の決定

小角散乱強度の絶対値の評価は、圧縮されたヘリウムガスの散乱強度を観測し、ヘリウムガスの密度と圧縮率から計算した強度と比較することで、上述した $I_0 A_B$ を装置定数として求める。これは Inui ら [2,5] により提案されている手法であり、本実験データの解析

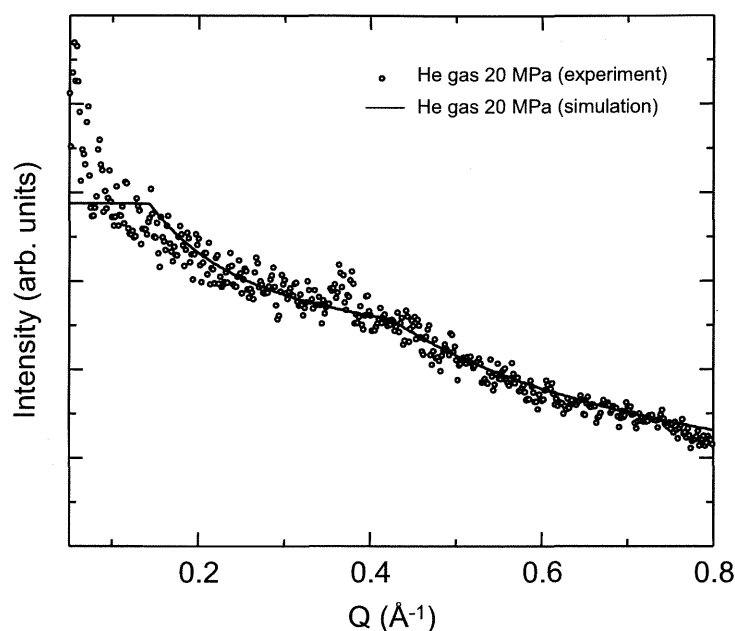


Fig.4.6 Scattering intensity of pressurized He gas at 20 MPa. Open circles indicate the experimental data and the solid curve indicates the simulated one.

においてもこの手法によった。Fig. 4.6 には、20 MPa のヘリウムガスの実測の小角散乱強度スペクトルと、計算値の比較を示す。計算値は、ヘリウムガスの密度と圧縮率、さらに高圧容器窓とイメージングプレートの幾何学的形状を考慮してシミュレートした散乱強度に、装置定数を乗じて実測のスペクトルに一致するように合わせたものである。スペクトルの低角側の最大強度が水平になるのは、入射 X 線上にある高圧容器内部に満たされたヘリウムガスの全ての散乱が寄与する領域があるためである。高角側では出口窓付近のヘリウムガスからの散乱のみが寄与するため、散乱強度が徐々に低下する。最大波数 $0.4 \text{ \AA}^{-1}$ は試料位置からの値であるが、実際にはヘリウムガスは高圧容器の出口窓まで分布するため、この波数よりも高波数側でも散乱が観測される。計算値は、観測された散乱強度スペクトルの形状をよく再現していることがわかる。以上のようにして、ヘリウムガスの散乱スペクトルを利用して装置定数を決定し、小角散乱の絶対強度を決定した。得られた装置定数を用いて、流体ルビジウムの小角散乱強度から構造因子 $S(Q)$ を導出した。次節に実験結果を述べる。

4.3 実験結果

4.3.1 構造因子

Fig. 4.7 と Fig. 4.8 には、流体ルビジウムの $S(Q)$ を示す。Fig. 4.7 には融点近傍の 1.42 g cm^{-3} から 0.56 g cm^{-3} までの $S(Q)$ を、Fig. 4.8 には、 0.5 g cm^{-3} から 0.45 g cm^{-3} 付近まで $S(Q)$ を示す。なお、各 $S(Q)$ のスペクトルは、0.5 ずつ上方向にシフトさせて示している。

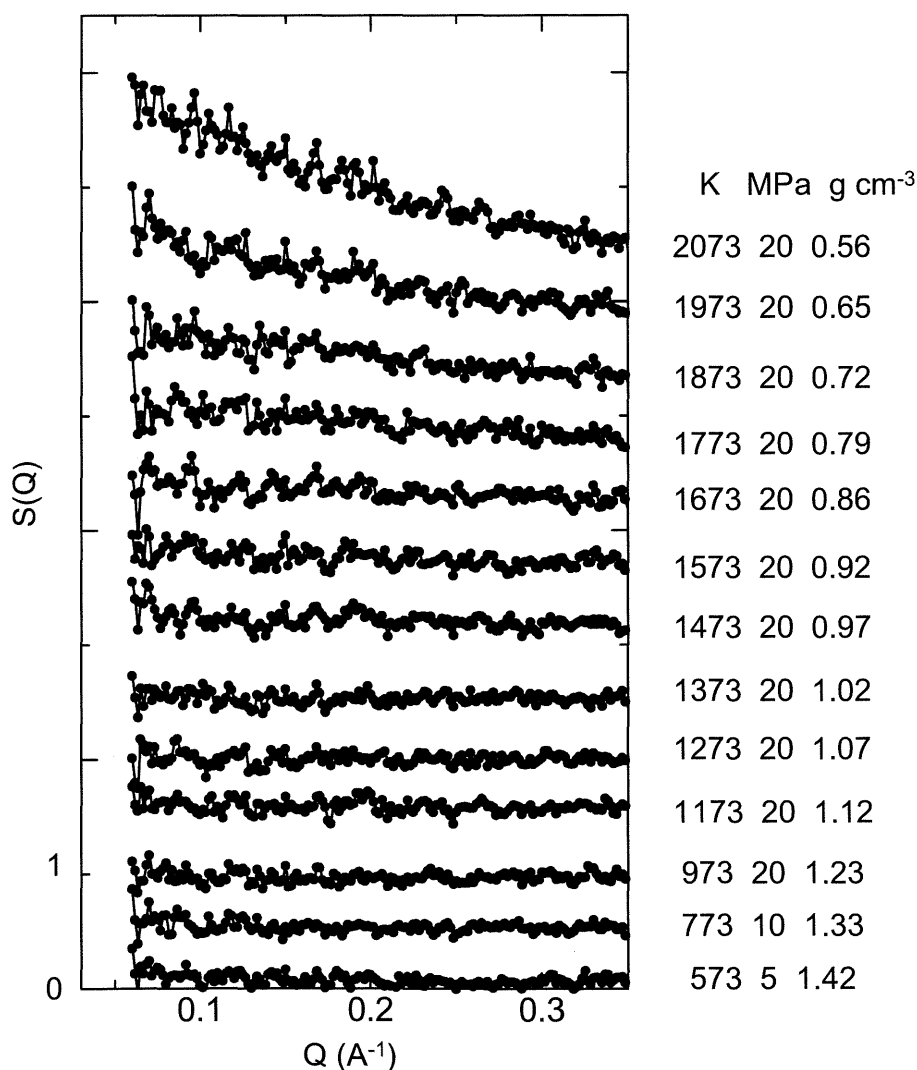


Fig.4.7 Structure factor of expanded fluid Rb at low Q region (in high density metallic liquid range). The condition of temperatures and pressures and the fluid density are shown in the figure.

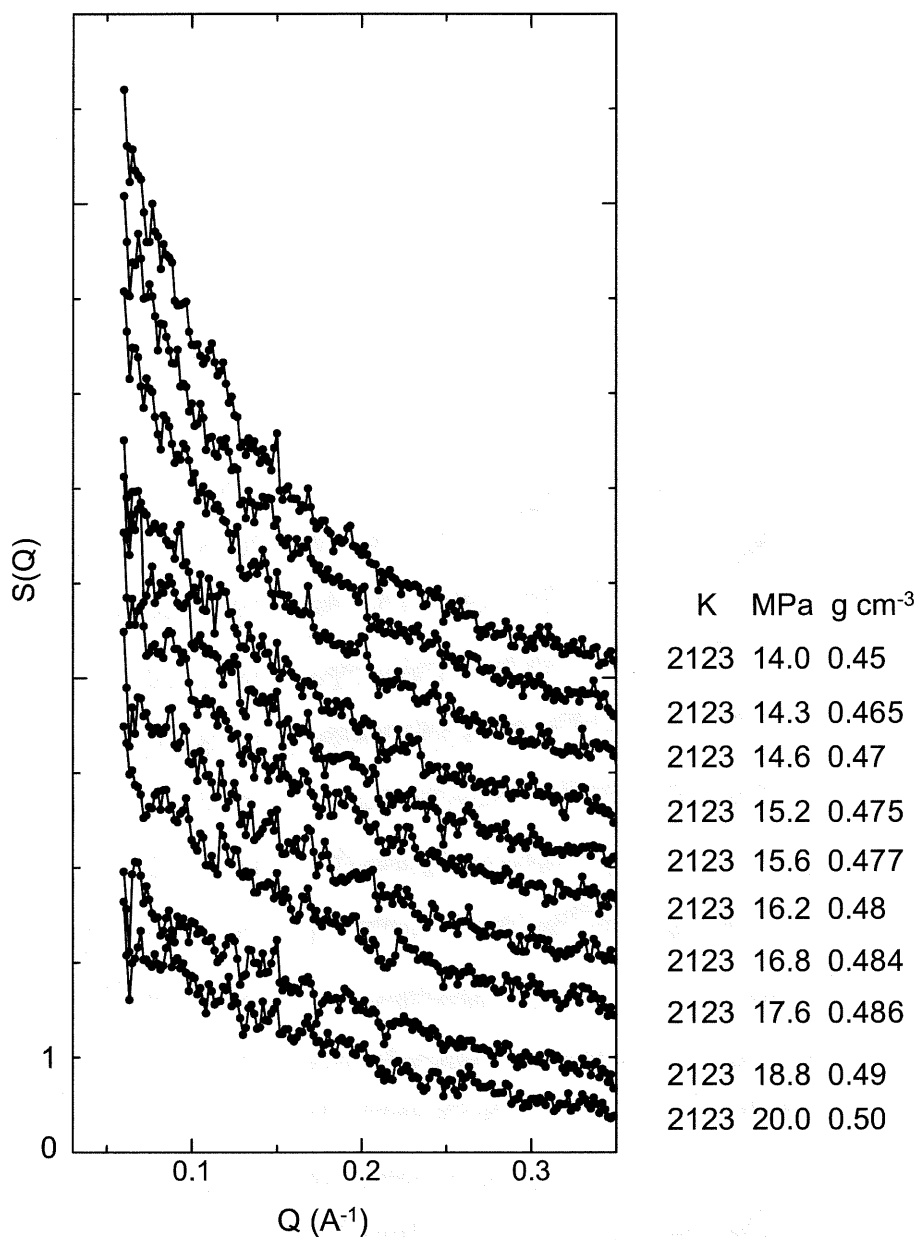


Fig.4.8 Structure factor of expanded fluid Rb at low Q region (near the critical density). The condition of temperatures and pressures and the fluid density are shown in the figure.

Fig. 4.7 における $S(Q)$ のスペクトルの変化を見ると、およそ 0.97 g cm^{-3} 付近から小角散乱強度が徐々に増大し始めることがわかる。この様子は以下の Fig. 4.9 を見るとより明瞭となる。Fig. 4.9 には、高密度の液体側における $S(Q)$ を、三つの密度 (1.33 g cm^{-3} , 0.97 g cm^{-3} , 0.86 g cm^{-3}) について、X 線回折測定より得られた $S(Q)$ と比較したものである。

$S(Q)$ を $Q \rightarrow 0$ に外挿した値、すなわち $S(0)$ の値は、密度 0.97 g cm^{-3} で 0.2、密度 0.86 g cm^{-3} で 0.6 程度である。Fig. 4.7 では読み取りにくい、広角側の $S(Q)$ と合わせて小角散乱の変化を見ると、小角領域における $S(Q)$ の立ち上がりがこの密度領域から顕著になっていることが Fig. 4.9(a) からわかる。

一方、Fig. 4.8 における $S(Q)$ の挙動を見ると、 0.45 g cm^{-3} への密度の低下に伴い、急激に小角散乱の立ち上がりが見られている。この小角散乱の増大は流体密度が臨界密度に近づくにつれ、いわゆる臨界散乱による散乱の増大を観測しているものと考えられる。

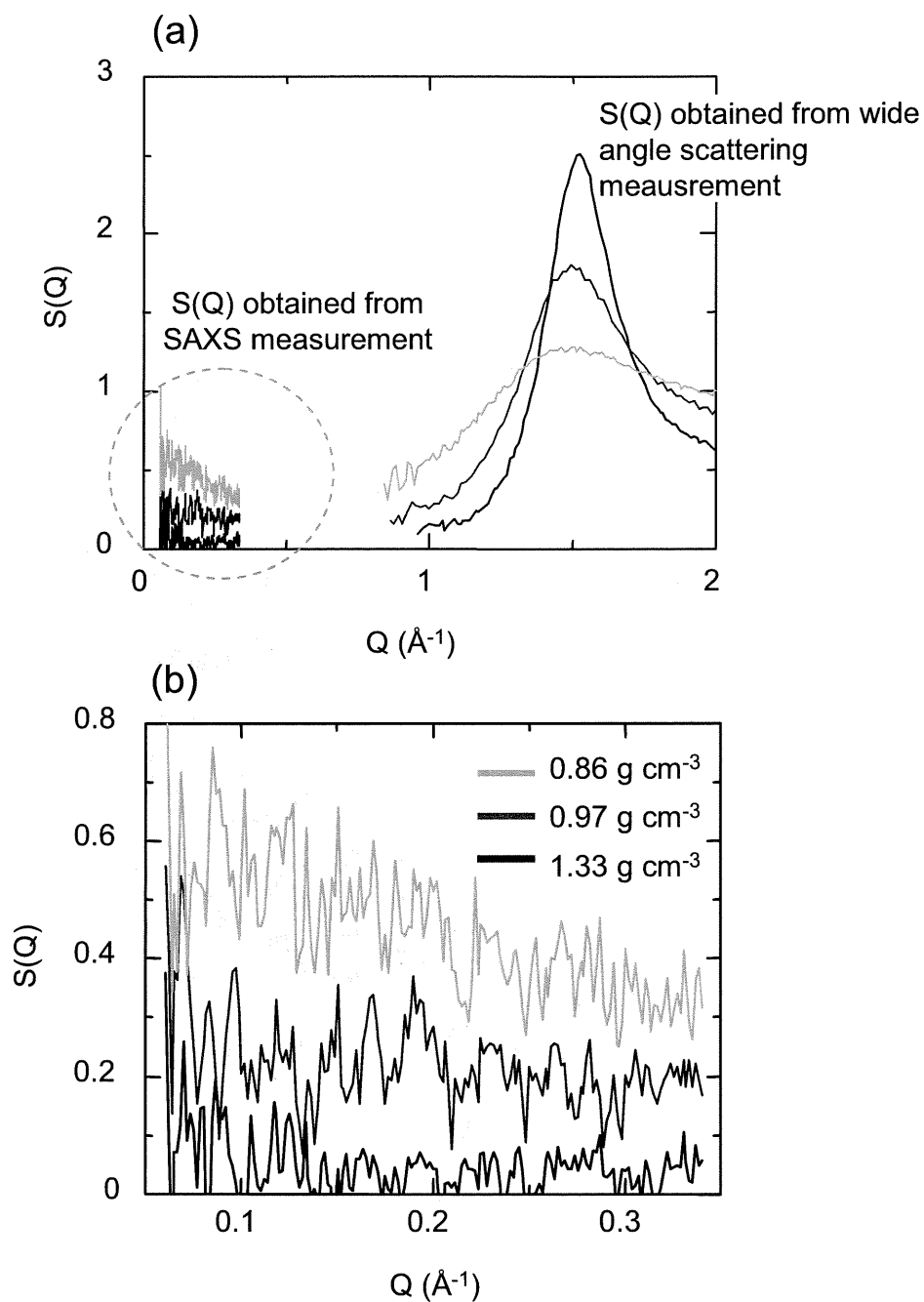


Fig.4.9 (a) Comparison between structure factors of expanded fluid Rb at low Q region and those at high- Q region. (b) SAXS spectra at three different densities in the metallic liquid range. (The enlargement of the area enclosed with the circle shown in (a).)

4.3.2 密度ゆらぎ・相関距離の密度依存性

$S(Q)$ の $Q \rightarrow 0$ 極限の値、すなわち $S(0)$ は以下の式のように粒子数の揺らぎと関係付けられる。

$$S(0) = \frac{(N - \bar{N})^2}{\bar{N}} \quad (4.3)$$

また、平均数密度 ρ と等温圧縮率 χ_T を用いて、

$$S(0) = \rho k_B T \chi_T \quad (4.4)$$

のように表される。

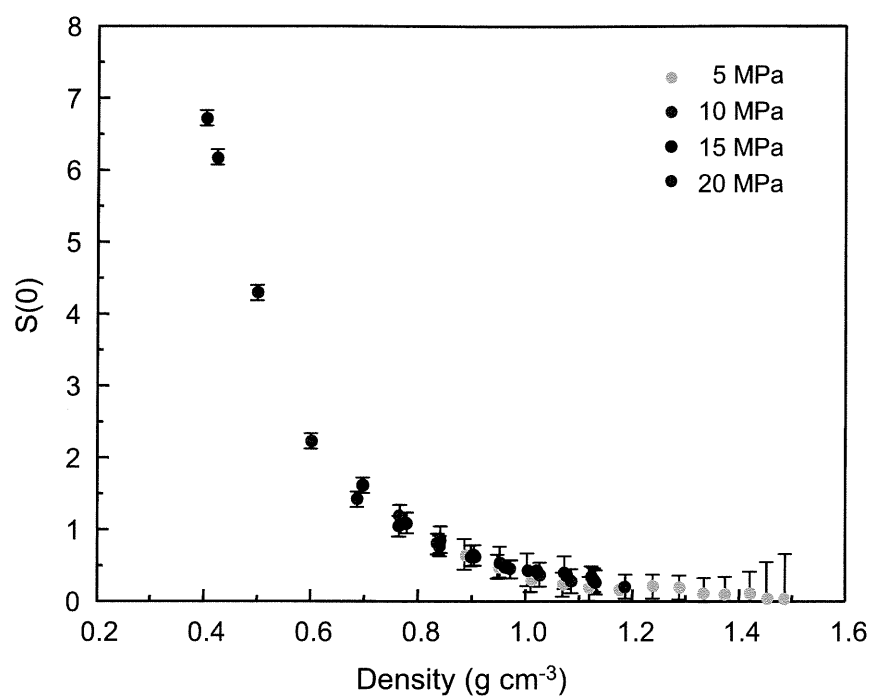
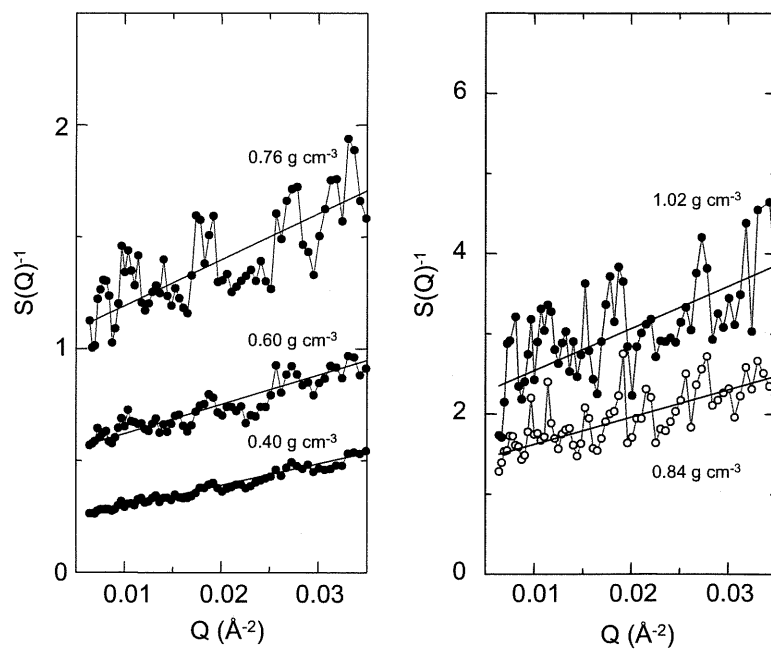
小角散乱実験より得られた $S(Q)$ を以下の Ornstein-Zernike 式 [6,7] を用いることにより解析を行った。

$$S(Q) = \frac{S(0)}{1 + \xi^2 Q^2} \quad (4.5)$$

ここで、 ξ は密度揺らぎの相関長である。Fig. 4.10 には、 $S(0)$ の密度依存性を示す。4.2.3 節の測定手順および測定条件でも述べたが、Fig. 4.4 の温度圧力条件以外にも、圧力を 5 MPa、10 MPa、15 MPa、20 MPa と数段階に設定し、その温度依存性についても調べた。Fig. 4.10 を見ると、圧力条件の違いにはほぼよらずに、密度に対して同様の依存性を示している。Fig. 4.9 において、小角散乱により得られた $S(Q)$ を広角散乱の $S(Q)$ と比較した場合に、その増大が現れてくる領域が 1.0 g cm^{-3} 付近であることを指摘した。Fig. 4.10 では、 $S(0)$ は密度に対して徐々に増大する傾向を示しているが、その増大傾向は 1.0 g cm^{-3} 付近から顕著になっている。

Fig. 4.11 には、いくつかの密度について $S(Q)^{-1}$ を Q^2 に対してプロット (いわゆる Ornstein-Zernike プロット) を示したものである。高密度側では信号強度が小さくばらつきが大きいものの、定性的にはいずれも直線的な挙動を示している。

さらに Fig. 4.12 には、本実験で得られた $S(0)$ と Franz ら [8] により行われた中性子散乱、及び Pfeifer ら [9] により行われた状態方程式の測定により得られた $S(0)$ の密度依存性と比較して示したものである。本実験で得られた $S(0)$ は、これらの測定結果ともよい一致を示している。

Fig.4.10 Density dependence of $S(0)$ for expanded fluid rubidium.Fig.4.11 Ornstein-Zernike plot of $S(Q)$ at several densities.

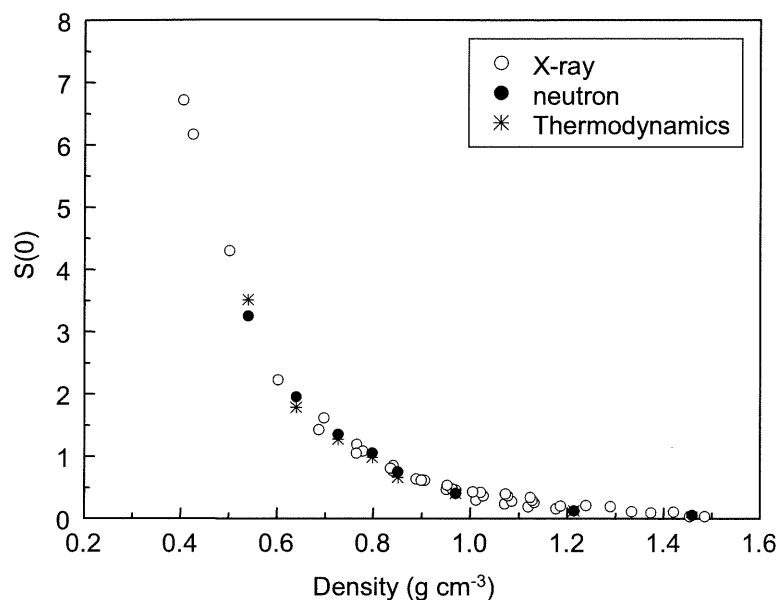


Fig.4.12 Comparison between $S(0)$ measured in the present experiment and those previously measured by neutron diffraction[8] and the equation of state[9] (thermodynamic measurement) for expanded fluid rubidium.

Fig. 4.13 には、(4.5) 式の Ornstein-Zernike 式により得られた相関距離 ξ を示す。融点近傍における密度領域では、小角散乱強度が小さく、エラーが大きい。密度が 1.2 g cm^{-3} よりも小さくなると、 $\sim 5 \text{ \AA}$ 程度の値を示す。相関距離は密度の低下に伴い徐々に増大し、 0.4 g cm^{-3} では $7.5 \text{ \AA}$ 程度の値を示す。さらに密度が低下するとその増大傾向が強まり、臨界密度付近で $10 \sim 12 \text{ \AA}$ まで増大する。

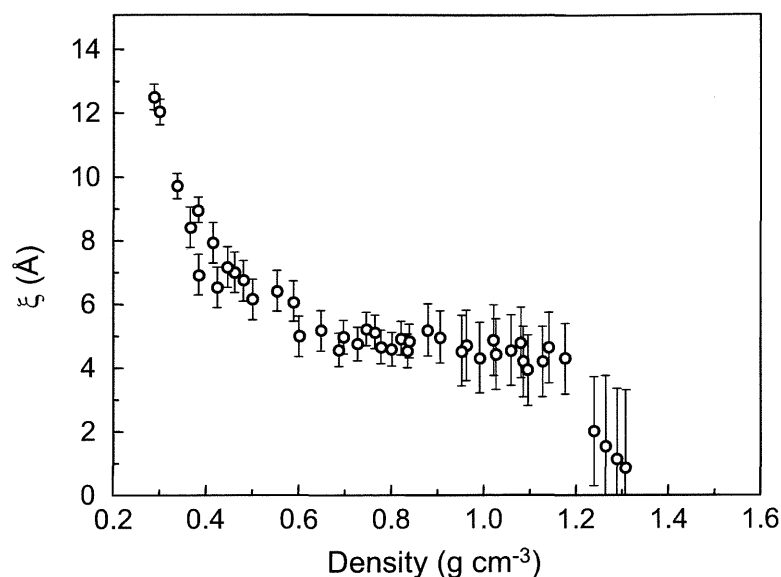


Fig.4.13 Density dependence of the correlation length ξ for expanded fluid rubidium.

4.3.3 直接相関関数と influence parameter

Ornstein と Zernike[7] は、原子 1 と 2 との間の相関を 2 つの寄与からなるものとし、以下に示す相関関数についての関係式、いわゆる Ornstein-Zernike equation ((4.6) あるいは (4.7)) を導入した。以下にそれについて述べる。原子 1 と 2 との間の相関に対する 2 つの寄与のうち、第 1 の寄与は、直接の相互作用及びこれらの原子の周囲に存在する他の原子が原子 1 及び 2 に対して生ずる相互作用を通じて、原子 1 と原子 2 の間に直接の相関を与える直接相関である。この直接相関を記述する関数を (direct correlation function) $c(r_{12})$ とする。一方、第 2 の寄与は、原子 1 と 2 には直接の相関がなくても、原子 1 と他の原子例えば 3 との間には直接相関があり、原子 3 と原子 2 の間に相関があるときには、原子 1 と 2 には一種の相関を引き起こすことになる。これは原子 1 と 2 の間接的な相関 (indirect correlation) である。従って、原子 1 と 2 の全相関関数 (total correlation function) $h(r_{12})$ は、2 つの寄与の和として、

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{32})dr_3 \quad (4.6)$$

あるいは、 $r_{12} = |\mathbf{r}| = r$ 、 $r_{32} = |\mathbf{r}'| = r'$ 、 $r_{13} = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ として、

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r') d\mathbf{r}' \quad (4.7)$$

のように書くことができる。ここで ρ は数密度である。式 (4.7) の両辺をフーリエ変換することにより、直接相関関数のフーリエ変換 $c(Q)$ は、全相関関数のフーリエ変換 $h(Q)$ と以下のように関連付けられる。

$$h(Q) = \frac{c(Q)}{1 - \rho c(Q)} \quad (4.8)$$

$S(Q)$ は全相関関数 $h(r)$ のフーリエ変換 $h(Q)$ を用いて以下のように定義される。

$$S(Q) = 1 + \rho h(Q) \quad (4.9)$$

従って、以下の式が導かれる。

$$S(Q) = \frac{1}{1 - \rho c(Q)} \quad (4.10)$$

上式の逆数をとると、

$$S(Q)^{-1} = 1 - \rho c(Q) \quad (4.11)$$

一方、 $S(0) = \rho k_B T \chi_T$ であり、臨界点では圧縮率が発散、すなわち $S(0)$ が発散するので、 $S(0)^{-1} \rightarrow 0$ となる。従って、その右辺も臨界点では 0 に漸近する。

$$1 - \rho c(0) = 1 - \rho \int c(r) d\mathbf{r} \rightarrow 0 \quad (4.12)$$

を得る。一方、

$$S(0) = 1 + \rho h(0) = 1 + \rho \int h(r) d\mathbf{r} \quad (4.13)$$

であるから、臨界点付近で $S(0)$ が発散するということは、 $1 + \rho \int h(r) d\mathbf{r}$ が発散することを意味し、これは $h(r)$ が遠距離範囲に及ぶことを示す。一方、式 (4.12) は、直接相関関数 $c(r)$ が短範囲に及ぶものであり、 r の増大に伴い $h(r)$ より速く 0 になることを意味している。このことが臨界点近傍における $c(r)$ の短範囲性の理由である。

式 (4.10) を Q の多項式で展開すると、

$$S(Q) = \frac{1}{1 - \rho(c(0) + c_2 Q^2 + \dots)} \quad (4.14)$$

となる。ここで Q の奇数次の項は、以下の式 (4.16) の展開式に示されているように、実際には展開項に現れない。いわゆる小角領域、すなわち Q の小さな領域で、(4.14) 式の高次の項 (三次以上) が無視できると仮定すると、

$$S(Q) = \frac{1}{1 - \rho c(0) - \rho c_2 Q^2} \quad (4.15)$$

となる。上述の $c(Q)$ の具体的な展開式は、以下のようになる [10]。

$$\begin{aligned} c(Q) &= \int c(r) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \int c(r) e^{iQr \cos \theta} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= 4\pi \int_0^\infty c(r) \frac{\sin Qr}{Qr} r^2 dr \\ &= 4\pi \int_0^\infty c(r) \left[1 - \frac{1}{3!} Q^2 r^2 + \frac{1}{5!} Q^4 r^4 - \dots \right] r^2 dr \\ &= 4\pi \int_0^\infty c(r) dr + \left[-\frac{4\pi}{3!} \int_0^\infty c(r) r^4 dr \right] \cdot Q^2 + \left[\frac{4\pi}{5!} \int_0^\infty c(r) r^6 dr \right] \cdot Q^4 + \dots \end{aligned} \quad (4.16)$$

従って、 $c(Q)$ の展開式の Q^2 の係数 c_2 は、

$$c_2 = -\frac{4\pi}{3!} \int_0^\infty c(r) r^4 dr \quad (4.17)$$

となる。

一方、 $c(r)$ の二次のモーメント (2nd moment of $c(r)$) は、 $\int r^2 c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ で定義され、以下のように変形される。

$$\int r^2 c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 4\pi \int_0^\infty c(r) r^4 dr \quad (4.18)$$

従って、 c_2 と $c(r)$ の二次のモーメントは比例関係にあり、以下の関係式が成り立つ。

$$c_2 = -\frac{4\pi}{3!} \int_0^\infty c(r) r^4 dr = -\frac{1}{6} \int r^2 c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\frac{1}{6} \times (\text{2nd moment of } c(r)) \quad (4.19)$$

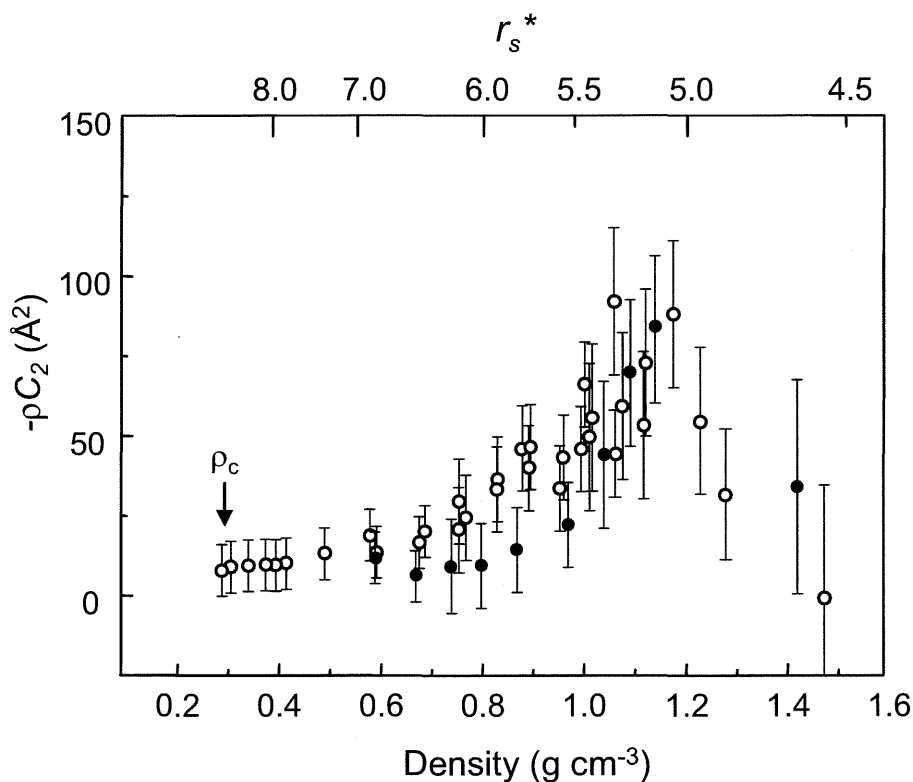


Fig.4.14 Density dependence of $-\rho c_2$ for fluid rubidium. Open circles indicate those obtained from SAXS measurements. Closed circles indicate those deduced by the second moment of $c(r)$ obtained from a wide angle x-ray scattering measurements. The corresponding scale of r_s^* is shown on the upper axis of the graph.

Ornstein-Zernike 式 (4.5) によれば、 $-\rho c_2 = \xi^2/S(0)$ である。従って、 $\xi^2/S(0)$ を求めることにより、 $-\rho c_2$ すなわち、直接相関関数の二次のモーメントに比例する量を計算することができる。

Fig. 4.14 には、Ornstein-Zernike 式を用いて $S(Q)$ をフィットすることにより得られた $-\rho c_2$ の密度依存性を示す。Evans ら [11] は、

$$R^2 \equiv \frac{\xi^2}{S(0)} \quad (4.20)$$

として、短範囲相関距離 (short range correlation length)、 R を導入し、Ornstein-Zernike の相関距離 ξ とは異なり、臨界点付近でも原子半径程度の値にとどまることを指摘している。実際、アルゴンなどでは臨界点近傍における R の値は $4 \text{ \AA}$ [12] 程度である。このことは、直接相関関数 $c(r)$ が、臨界点近傍においても、その及ぶ範囲が短距離であ

ることに起因している。さらに Fig. 4.14 における特徴的な振る舞いは、この値が 1.1 g cm^{-3} で極大を示す傾向にあることである。そして、臨界点近傍では、 $-\rho c_2$ の値はむしろ 1.1 g cm^{-3} よりも小さな値となっており、発散傾向も見られず、希ガス流体と同様の挙動を示している。

Ornstein-Zernike 式 (4.7) により、 $c(r)$ について知ろうとするためには、 $c(r)$ と $h(r)$ を関係付ける近似が必要となる。Percus-Yevick 近似 [13] によれば、直接相関関数 $c(r)$ は、 r の大きいところで、以下の式のように粒子間の相互作用ポテンシャル $\phi(r)$ と関係付けられる [14]。

$$c(r) \sim -\frac{\phi(r)}{k_B T} \quad (4.21)$$

従って、 $c(r)$ の二次のモーメントに比例する $-\rho c_2$ 、すなわち R^2 の値は、定性的には、その相互作用の及ぶ範囲を相対的に反映する量と考えられる。また、相互作用ポテンシャルの遠距離部分の変化に強く影響を受ける。従って、 R^2 の増大は、粒子間の相互作用ポテンシャルの及ぶ範囲が 1.1 g cm^{-3} 付近で最も広範囲に及ぶことを示すものと言える。Fig. 4.14 の黒丸で示した点は、第3章で述べた X 線回折実験から導出した $S(Q)$ を用いて $c(r)$ を求め、その二次のモーメントから $-\rho c_2$ を導出したものである。絶対値としての差はあるが、定性的には小角散乱から求めた $-\rho c_2$ と同様の挙動を示している。Munejiri ら [15] は、擬ポテンシャル理論を用いた摂動理論から有効イオン間相互作用を導出し、流体ルビジウムの低密度化に伴い、有効イオン間相互作用の引力部分が遠距離に及ぶとの指摘を行っている。

一方、臨界密度 (0.29 g cm^{-3}) 付近における $-\rho c_2$ の挙動は比較的小となしい。この領域で、Ornstein-Zernike の相関距離 ξ はむしろ急に増大する。 $c(r)$ の及ぶ範囲が相互作用ポテンシャル $\phi(r)$ の及ぶ範囲と同程度であることから、相関距離 ξ の増大は、“直接相関が伝播する結果として広範囲にまでその相関が及ぶ”という、希ガス流体などの臨界点近傍における挙動と定性的には同様の挙動を示している。

図中の上軸に示した r_s^* は、第3章において述べたイオンコアの分極率補正を行った r_s パラメータである。図中のピークが 1.1 g cm^{-3} 付近であり、 r_s^* で 5 ~ 5.5 の間に位置し、最近接原子間距離や配位数などの局所構造の変化が始まる領域と符合している。この r_s^* パラメータによる議論は後の考察で述べる。

濃度ゆらぎを考慮した不均質流体の理論 (Gradient theory of nonuniform fluid)[16-19]

によれば、その自由エネルギーは、密度の揺らぎが緩慢に変化しているとすれば、局所濃度を $n(\mathbf{r})$ として、以下のように与えられる [18]。

$$F\{n(\mathbf{r})\} = F_0 + \int \left[\frac{a}{2}(n(\mathbf{r}) - \bar{n})^2 + \frac{b}{2}(\nabla n(\mathbf{r}))^2 \right] d\mathbf{r} \quad (4.22)$$

ここで、 F_0 は、均質流体の自由エネルギー、 b は流体の濃度勾配 $\nabla n(\mathbf{r})$ の二乗の係数で、濃度勾配エネルギー係数や、“influence parameter”と呼ばれ、流体の界面エネルギーを反映する量とされている [20]。この influence parameter は、Yang ら [21] の考察により、直接相関関数の二次のモーメントに比例する。以下のような関係式が成り立つ。

$$b = \frac{k_B T}{6} \int r^2 c(r) dr \quad (4.23)$$

従って、(4.18) によれば、まさに c_2 と関係付けられる。

$$b = -c_2 k_B T \quad (4.24)$$

Fig. 4.15 には、influence parameter の密度依存性を示す。 $-\rho c_2$ の挙動とやはり定性的には同様であり、 $1.1 \sim 1.0 \text{ g cm}^{-3}$ 付近で極大を示す傾向がある。すなわち、(4.22) における b の役割を単純に解釈すれば、この密度領域で流体の界面エネルギーは増大しており、急峻な濃度の空間変化はエネルギー的に不利となる状況に対応する。その後、さらに密度が低下すると、influence parameter の値は低下していく。界面エネルギーが低下することにより、空間的にも比較的急な数密度勾配を伴う揺らぎが形成されやすい状況へと移行していくと考えられる。

第3章では、X線回折測定による局所構造の変化について述べた。その結果によれば、 1.1 g cm^{-3} 付近から、流体密度の低下に伴い最近接原子間距離 R_1 が縮小し、配位数の低下が緩慢となり、系における不均質性が増大していく。X線小角散乱の結果によれば、同様の密度領域から $S(0)$ や ξ が出現し始める。このように、X線回折で得られた局所構造の変化と、小角散乱から得られた構造パラメータの変化する密度領域は対応を示しており、このゆらぎが、いわゆる臨界ゆらぎとは異なる、電子系の不安定性に起因するゆらぎである可能性を示す。以下、その関連について考察する。

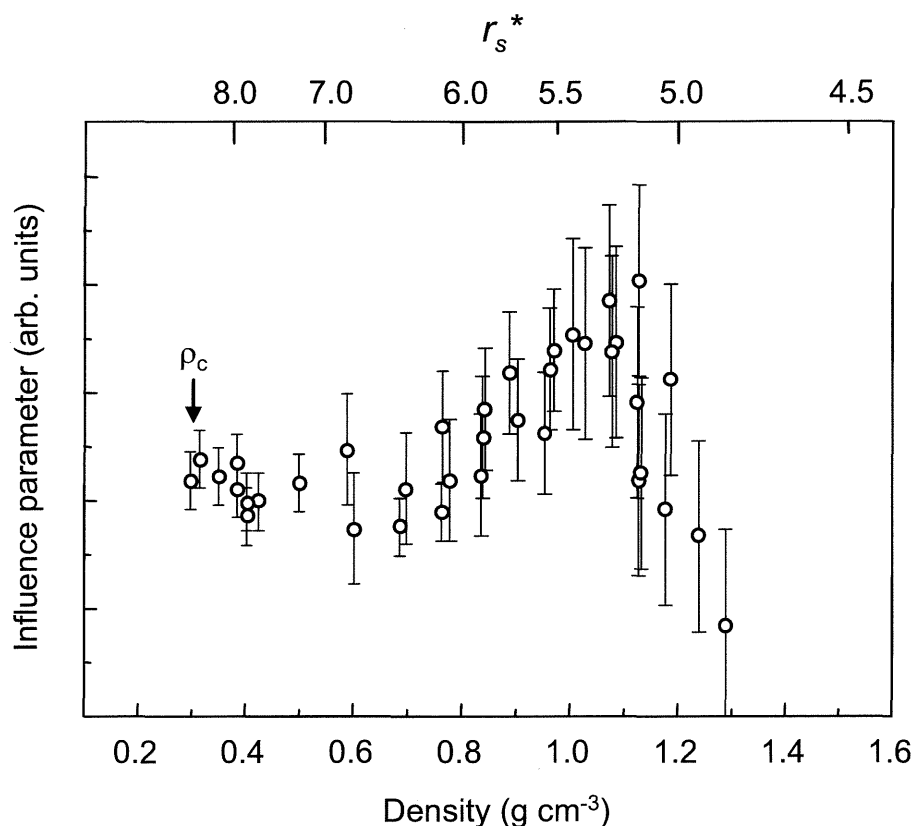


Fig.4.15 Density dependence of influence parameter for fluid rubidium. The corresponding scale of r_s^* is shown on the upper axis of the graph.

4.4 考察

短範囲相関距離、及び influence parameter が極大を示す密度は、電子半径パラメータ r_s^* で 5 ~ 5.5 に位置することを指摘した。また、電子ガスモデルによれば、電子系に固有の圧縮率が $r_s^* = 5.25$ で負に転ずるという理論計算結果を第 1 章で述べた。また、圧縮率のみならず電子系にはこの密度領域ですでに負の圧力が発生している [22,23]。このことは、電子密度の低密度化により、系全体が自発的に収縮しようとする不安定傾向を示し [24,25]、ある種の引力が系全体に生成されることを意味する。一方、気液相転移のように相分離をしようとする不安定傾向 [26-28] や、Wigner 結晶への相転移の傾向を示すものであるといった指摘もある [29,30]。

アルカリ金属流体は、電子系とイオン系の二成分の荷電粒子系である。流体密度の低下に伴い、イオン系と電子系が同時に低密度化するが、ルビジウムにおける $r_s^* = 5.25$ は流

体密度で 1.1 g cm^{-3} に相当する。従って、気液臨界密度よりも相当に離れた金属側の密度領域で電子系にはすでに理論上は不安定化が生じることになる。第1章でも述べたように電子ガスモデルが予測する圧縮率には正電荷の寄与が含まれないために、このことは必ずしも系全体の相転移を意味しない [31]。実際に系に相転移が起こるためには正電荷も同時に収縮しなければならない。このことは、系全体の圧縮率 κ_{total} の逆数が、定性的に以下のように電子系の寄与 $\kappa_{electron}$ とイオン系の寄与 κ_{ion} からなるため、たとえ電子系の圧縮率が発散してさらに負になっても、系全体の不安定化には至らないと理解されている [23]。すなわち、以下の式において、 $1/\kappa_{electron}$ が負になっても、 $1/\kappa_{ion}$ がそれを上回って補償することにより、系全体の安定性が維持されるということである。

$$\frac{1}{\kappa_{total}} = \frac{1}{\kappa_{electron}} + \frac{1}{\kappa_{ion}} \quad (4.25)$$

しかしながら、電子系が一樣に収縮しようとする傾向は、何らかの形で現れる可能性がある。正のバックグラウンドが完全に rigid、すなわち $1/\kappa_{ion} = \infty$ であれば、電子系のみが収縮するためには相当のクーロンエネルギー (electrostatic energy) の増大が予想される。従って、現実のイオンが完全に rigid でない場合には、電子系の一樣収縮傾向は、格子 (イオン系) の一樣収縮傾向となって現れると予想される。イオンの一樣収縮の傾向は、定性的には波数 $\mathbf{q}$ が 0 に近い領域の引力相互作用が強まることを示しており、influence parameter の増大は、そのことを反映したものと考えられる。この influence parameter が増大する密度領域は、電子ガスの圧縮率が負に転ずる密度領域とよく一致していることから、その不安定性との関連を強く示す。

アルカリ金属の融点直上における高密度の液体状態では、電子系によるイオンの正電荷が十分に遮蔽され、イオンは遮蔽電子雲をまとった中性擬原子 (neutral pseudo-atom) として振舞う [32]。さらに、イオン間の相互作用ポテンシャルの引力部分の寄与は斥力部分に比較して相対的に小さく、適当な剛体球半径を仮定することにより剛体球モデルがよく成り立つ単原子性の単純液体である [33]。一方、臨界点近傍では、流体は分子性を帯び、アルカリ金属流体中には相当の比率で二原子分子が存在する。それら分子間の相互作用はファン・デル・ワールス相互作用であり、その引力部分は、 r^{-6} の依存性をもつ。代表的なファン・デル・ワールス流体であるアルゴン流体の短範囲相関距離 R が $4 \text{ \AA}$ であり、熱力学的条件に対する依存性が少ないこと [12] を考慮すれば、直接相関の及ぶ範囲は通常原子半径程度の短範囲といえる。本実験における短範囲相関距離、及び influence パラメー

タの密度依存性は、融点近傍の金属液体状態から臨界点近傍の分子性の強い状態へと粒子間相互作用が変化する過程で、これらのパラメータに大きな変化が生じることを示しており、その変化の生ずる密度領域は、低密度電子系の不安定化領域と極めてよく一致する。

不均質流体の自由エネルギー (4.20) の観点からは、電子系の一様収縮傾向は、第二項の濃度勾配の項の係数の増大、すなわち界面エネルギーの増大傾向として現れていると推察される。前述のように、電子系はイオン系とクーロン相互作用で結合しており、電子系のみの一様収縮にはクーロンコストの増大を伴う。従って、一様収縮の傾向は、イオン系の一様収縮の傾向を誘起する。しかしながら、イオン系のコア体積弾性率の寄与やイオン系の熱運動に起因する正の圧力により、全体として収縮することは、現実的には抑制された状況にあると考えられる。一様収縮の傾向は、イオン系が空間的に濃度勾配を形成する傾向とは逆の傾向であり、この状況が influence parameter の増大に反映しているものと考えられる。

一方、前章で明らかとなった局所構造の変化によれば、 1.1 g cm^{-3} 以下の密度領域で、平均の流体密度は低下しているにもかかわらず、最近接原子間距離が短くなり、配位数の停滞が生じる。このことは、局所的なイオン系の収縮と解釈することもでき、負の圧縮率という電子系の熱力学的な不安定性が、現実には局所的な収縮というイオン系の構造応答によって解消されているという描像を示唆する。 1.1 g cm^{-3} 以下の密度での influence parameter が徐々に低下している傾向は、そのようなイオン系の構造的な応答により、不安定性が除去され、相互作用の及ぶ範囲が小さくなっていくことを示すものである。この局所的なイオン系の収縮 (ゆらぎ) のスケールは、臨界ゆらぎのスケールに比較して極めて小さいことが特徴である。例えば前章で述べた電荷密度波のスケールは、波数空間で $2k_F$ に相当し、その実空間スケールが $5 \sim 6 \text{ \AA}$ 程度であることを指摘した。実験により得られた長距離構造パラメータである ξ は、流体密度 1.1 g cm^{-3} 以下で $\sim 5 \text{ \AA}$ という極めて小さな値である。このことは、観測されたイオン系のゆらぎが、電子系に固有のゆらぎに起因するものであることを示唆している。

高温超伝導体などに代表される強相関電子系では、Mott 絶縁体近傍におけるキャリア密度の低い状況下で、その強い電子相関を反映して相分離への不安定傾向を示すことが数多く認識されている [34-37]。しかしながら、そのような相分離傾向は、イオン系がリジッドである場合、常にクーロン相互作用の増大により阻害される傾向を有する。そのような電子系の相分離 (electronic phase separation) が阻害される場合には、局所的な格子の変

形という形で、イオン系の空間的な粗密 [38,39] や、フォノン周波数異常 [40] が生じることが実験的にも理論的にも報告されている [41-45]。

本実験の結果は、電子系の不安定性駆動の構造変化を強く示す結果である。このような強相関電子系において観測されている実験事実は、電子系の不安定性駆動の構造変化という視点を定性的に指示するものと言える。

4.5 結言

流体ルビジウムを対象とし、融点近傍から超臨界領域に至る幅広い密度領域において放射光を用いた X 線小角散乱実験を実現することに成功した。測定により得られた構造因子から、Ornstein-Zernike 式を用いて、密度ゆらぎ、及び密度ゆらぎの相関長、短範囲相関距離 R^2 ($= -\rho c_2$) を導出し、その密度変化について調べた。得られた結論は以下の通りである。

(1) 流体の膨張に伴い、密度ゆらぎ $S(0)$ 、密度ゆらぎの相関距離は増大する。圧力条件の違いにはほぼよらずに、 $1.1 \text{ g cm}^{-3} \sim 1.0 \text{ g cm}^{-3}$ 付近の密度領域から密度ゆらぎ、相関距離の増大が見られた。同様の密度領域から局所構造の変化 (最近接原子間距離、配位数) が顕著となり、流体の構造的な不均質性を示しているが、本小角散乱の実験結果はこのことを支持するものである。

(2) 臨界密度に近づくとつれて、密度ゆらぎ $S(0)$ 、密度ゆらぎの相関距離は大きな増大を示した。流体ルビジウムの臨界散乱に起因する小角散乱強度の増大を、本実験で初めて観測したものと考えられる。

(3) 短範囲相関距離 R^2 、及び influence parameter の密度依存性によれば、それらは 1.1 g cm^{-3} 付近で極大を示すことが明らかとなった。粒子間の相互作用の及ぶ範囲が、この密度領域で大きくなっていることを示すものである。臨界密度付近では、その密度依存性はほとんどなく、希ガス流体で報告されている挙動と同様の傾向を示した。このことは、 1.1 g cm^{-3} 付近から出現するゆらぎが、臨界ゆらぎとは異なるゆらぎであることを示すものである。

(4) 電子半径パラメータ r_s^* によって、上記のパラメータ (短範囲相関距離 R^2 、influence parameter) をスケールすると、これらのパラメータが極大をとる密度領域は、 r_s^* が 5 ~ 5.5 に対応し、熱力学的な不安定性を生じる密度に対応することが明らかとなった。電子系の熱力学的不安定性とは、電子系が負圧を発生し、なおかつ圧縮率が発散して負に転ずる状況である。これは系全体が収縮する、すなわち引力的な作用が系全体に誘起されている可能性を示し、互いのクーロン相互作用で強く結合したイオン系にも同様に一様収縮の傾向 (遠距離の引力相互作用) をもたらすものと考えられる。そのような状況下における $S(0)$ 、 ξ の比較的小さなゆらぎの発生は、電子系の不安定性を除去しようとするイオン系の局所的な構造応答として捉えることができ、電子系に固有のゆらぎに起因するものと考えられる。

参考文献

- [1] K. Tamura and M. Inui, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R337-368 (2001).
- [2] M. Inui, K. Matsuda, K. Tamura and D. Ishikawa, *J. Cryst. Soc. Jpn.* **48**, 76-80 (2006).
- [3] R. W. Ohse ed., *Handbook of thermodynamics and transport properties of alkali metals*, p.508 (Blackwell Scientific Publications, 1985).
- [4] F. Hensel and W. W. Warren, Jr., *Fluid Metals; Liquid-Vapor Transition of Metals*, (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1999).
- [5] M. Inui, Y. Oh'ishi, I. Nakaso, H. Kazi and K. Tamura, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 531 (1999).
- [6] J. P. Hansen and I. R. McDonald, 2nd ed. *Theory of simple liquids* (Academic, London, 1986).
- [7] L. S. Ornstein and F. Zernike, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **17**, 793 (1914).
- [8] G. Franz, W. Freyland, W. Gläser, F. Hensel and E. Schneider, *J. Phys. Colloq.* **C8**, 194-198 (1980).
- [9] H. P. Pfeifer, W. Freyland, and F. Hensel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 204-211 (1979).
- [10] 小出昭一郎, 物理現象のフーリエ解析, 東京大学出版会, p.127 (1981).
- [11] R. Evans and T. J. Sluckin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 3137-3153 (1981).
- [12] J. S. Lin and P. W. Schmidt, *Phys. Rev. A* **10**, 2290 (1974).
- [13] J. K. Percus, and G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958).
- [14] 竹内 栄 編, 金属物性基礎講座 5 金属液体の構造と物性, p.108, 丸善, (1978).
- [15] S. Munejiri, F. Shimojo, K. Hoshino, M. Watabe, *J. Non-Cryst. Solids* **205-207**, 278-281 (1996).

- [16] L. D. Landau, and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 3rd ed. Chap XII (Butterworth Heinemann, 1980); ランダウ・リフシッツ、統計物理学 第3版 下 第12章 岩波書店 (1980).
- [17] M. E. Fisher, *J. Math. Phys.* **5**, 944 (1964).
- [18] 戸田盛和、松田博嗣、樋渡保秋、和達三樹 著、液体の構造と性質、岩波書店 (1976).
- [19] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
- [20] V. G. Baidakov, S. P. Protsenko, G. G. Chernykh, and G. Sh. Boltachev, *Phys. Rev. E* **65**, 041601 (2002); P. M. W. Cornelisse, C. J. Peters and J. de Swaan Arons, *J. Chem. Phys.* **106**, 9820 (1997).
- [21] A. J. M. Yang, P. D. Fleming III, and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **64**, 3732 (1976).
- [22] D. Ceperley, *Phys. Rev. B* **18**, 3126 (1978).
- [23] Giuliani, G. and Vignale, G. *Quantum Theory of the Electron Liquid* (Cambridge University Press, 2005).
- [24] V. D. Gorobchenko, and E. G. Maksimov, *Sov. Phys. Usp.* **23**, 35-58 (1980).
- [25] 高田康民, 多体問題, 朝倉書店 (2001).
- [26] N. Wiser and M. H. Cohen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **2**, 193-199 (1969).
- [27] J. P. Hernandez, E. Chacón, and G. Navascues, *Phys. Rev. B* **47**, 6911-6917 (1993).
- [28] M. D. Llano, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6**, L121 (1973).
- [29] H. M. Van Horn, *Phys. Rev.* **157**, 342 (1967).
- [30] C. M. Care, and N. H. March, *Adv. Phys.* **24**, 101 (1975).
- [31] S. Ichimaru, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1017-1059 (1982).
- [32] J. M. Ziman, *Adv. Phys.* **13**, 89 (1964).
- [33] N. W. Ashcroft and D. Stroud, *Solid State Phys.* **33**, 1 (1978).
- [34] E. L. Nagaev, *Sov. Phys. Usp.* **38** (5), 497-521 (1995).
- [35] C. Castellani, C. Di Castro, and M. Grilli, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4650-4653 (1995).
- [36] U. Low and V. J. Emery, K. Fabricius, S. A. Kivelson, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1918-1921 (1994).
- [37] M. Hennion et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1957-1960 (1998).

-
- [38] M. Uehara, S. Mori, C. Chen, and S-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
 - [39] D. E. Cox, P. G. Radaelli, M. Marezio, S-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **57**, 3305-3314 (1998).
 - [40] T. Fukuda, J. Mizuki, K. Ikeuchi, K. Yamada, A. Q. R. Baron, and S. Tsutsui, *Phys. Rev. B* **71**, 060501 (2005).
 - [41] M. Tachiki, M. Machida, T. Egami, *Phys. Rev. B* **67**, 174506 (2003).
 - [42] S. Ishihara, T. Egami, M. Tachiki, *Phys. Rev. B* **49**, 8944 (1994).
 - [43] E. Tutiš, H. Nikšić, S. Barišić, *Solid State Physics: From Quantum Mechanics to Technology*, edited by Z. Petru, J. Przystawa, and K. Repcewicz, p.161 (Springer, Berlin, 1996).
 - [44] J. Lorenzana, C Di Castro and C Castellani, *J. Phys. A: Math. Gen.* **36**, 9165-9185 (2003).
 - [45] J. Lorenzana, C. Castellani and C. Di Castro, *Europhys. Lett.* **57**, 704-710 (2002).

第5章

総括

低密度化したアルカリ金属では、電子密度の低下を反映し、電子間相互作用の影響が極めて大きくなる。アルカリ金属中の価電子が電子ガスの理想的な実現例であり、低密度化に伴う電子系の相挙動の理解は、強相関電子系の物性をはじめ、様々な物性の理解への洞察を与えるという認識のもと、本研究を遂行した。流体の超臨界状態を利用することにより、気液共存線を回避して、電子密度を連続的に変化させることで電子系固有の相挙動の顕在化可能性について追求した。

結晶とは異なり、流体のような不規則系では電子系とイオン系が強く結合していることから、イオン系がそのプローブとなることに着目し、アルカリ金属流体であるルビジウムを対象として、X線回折実験、およびX線小角散乱実験を行った。構造実験は、第三世代大型放射光施設 SPring-8 のビームライン (X線回折: BL28B2, X線小角散乱: BL04B2) において実施した。

反応性の高いアルカリ金属を高温高压条件下で安定に保持するため、アルカリ金属との反応性の低いモリブデンを用いた試料セルを開発し、この研究において最大の技術的課題を克服することができた。そして、流体ルビジウムの融点近傍から臨界点 (2017 K、12.45 MPa) を超えた超臨界領域の 2123 K、20 MPa に至る幅広い温度圧力条件でエネルギー分散型 X線回折測定、及び X線小角散乱測定を実施し、流体の低密度化に伴うマイクロ構造の変化を観測することに成功した。本研究の実験結果によれば、この低密度化の過程において、電子間相互作用の増大とともに、極めて特異なマイクロ構造の変化を示すことが明らかになった。

流体ルビジウムの密度は融点直上で 1.46 g cm^{-3} であるが、体積膨張による密度の低下

により、 1.1 g cm^{-3} から最近接原子間距離が低下し始め、かつ配位数の低下が停滞するという興味深い挙動が観測された。このことは、イオン間の相互作用が、対応する領域から引力的になっていることを強く示唆する。この局所構造の変化は、希ガス流体などの、いわゆるファン・デル・ワールス力により相互作用し、かつ密度低下に伴う相互作用の変化がない単純流体の膨張様式（最近接原子間距離が一定で、配位数が単調に減少）とは全く異なるものである。膨張しているのにも関わらず、このような局所的な縮小傾向が現れることは、流体中に、例えばクラスター形成といった、系を不均質にするマイクロ構造が出現していることを強く示唆する。実際に、X線小角散乱の結果によれば、同様の密度領域（ $\sim 1.0 \text{ g cm}^{-3}$ ）から小角散乱強度の増大が見られ、イオン系の密度ゆらぎが生じることが明らかとなった。

電子密度をあらわす指標の一つであり、かつ電子間相互作用の強さの指標となる電子半径パラメータ r_s^* により局所構造をスケールすることで、電子系の熱力学的な不安定性が生じる転移領域から、その特異なマイクロ構造の変化が始まっていることが明らかとなった。量子モンテカルロ計算を含む種々の電子系の多体理論は、およそ $r_s^* = 5.3$ で電子系の圧縮率が発散し、負に転ずるという多体電子系の熱力学的不安定性を予測している [1-6]。これらの理論は一様な正電荷を背景としてクーロン相互作用する電子集団、いわゆる電子ガス系という一つのモデルに基づいてなされている。しかし、本研究により明らかになった特異なマイクロ構造の変化は、この電子系の熱力学的不安定性が、モデルに依存した理論予測ではなく、現実にはイオンの構造的な応答を引き起こすという形で、系が内包している可能性を強く示唆する。イオン間相互作用が電子の遮蔽効果に関わることを第1章にて述べた。負の圧縮率は、遮蔽効果を記述する電子の静的誘電関数 $\epsilon(\mathbf{q}, 0)$ が $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$ で負になることを意味し、仮に一様な正電荷に密度のゆらぎの生成を許容すれば、正電荷に自発的に密度ゆらぎが生じることを示す [7]。また、Takada [8] によれば、負の静的誘電関数は、同符号のテスト電荷を引力的にするとの指摘がある。最近、Takada と Maebashi [9] は、負の静的誘電関数を用いてルビジウムの有効ペアポテンシャルを導出し、古典モンテカルロ法によるシミュレーションにより、ルビジウムの二体分布関数 $g(R)$ を導出している。その結果は本実験結果と極めてよい一致を示しており、電子ガス不安定性との関連を示すものと推察している [8]。

低密度化した電子系の圧縮率が負になることは、二次元電子系では実験的に確かめられている [10] が、電子系の圧縮率が負になった場合、相転移が生じる可能性については

必ずしも単純ではない。このような系では、流体中のイオンに比較してイオン系はさらに rigid であり、電子系の不安定化はイオン系の構造応答として顕在化しにくい。従って、電子系は、それ自身でクーロンコストをなるべく低下させるような形で、たとえばストライプ構造のような縞状の電荷密度の空間変調状態を形成することが観測されている [11]。

いずれにせよ、電子系における負の圧縮率は、熱力学的不安定性を意味し、その不安定性はなんらかの形で除去されていると考えられるが、そのミクロスコピックな描像の解明は現在でも多体電子論における困難な課題の一つとされている。最近の電子ガスの多体理論計算によれば、低密度化に伴い、プラズモンとは異なる、電子-正孔対の集団運動の新たなモードの存在が見出されており [12]、このモードのソフト化と自発的励起が負の圧縮率と密接に関連することが指摘されている。また、負の圧縮率における電子系の基底状態に関してもいくつかの考察があり [13,14]、未だにそのミクロな描像は解明されていない。さらに、フォノン周波数異常といったダイナミクスへも影響を与えることが指摘されており、分散関係において、 $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$ における励起エネルギーのソフト化が予測されている [15]。また、電子系の負の静的誘電関数は、超伝導の発現機構の一つの可能性としても注目されている [16-19]。

本研究の意義は、放射光を用いた高精度の構造実験を行うことにより、アルカリ金属流体において、これまで見出されていなかった特異な構造変化を示す液体金属側の密度領域を明らかにし、電子系の不安定性起源のイオン系の構造異常として見出したことにある。これは、アルカリ金属流体の超臨界状態、すなわち気液共存線を迂回することによりはじめて現れてきた、電子系に固有の相挙動を反映したものと考えられる。

本研究で見出した、このようなルビジウムにおける特異な構造変化が電子ガスの不安定性に関わるとすれば、同族の他のアルカリ金属元素では如何なる形で現れるのか。その関連は普遍性を有するのか。そのようなルビジウム以外の他のアルカリ金属における構造変化も今後の研究課題となり得る。そのような実験を行うことで、上述した電子系の不安定性が実在のものか否かを実験的に明らかにすることも今後の展開である。

アルカリ金属におけるミクロ構造の変化が r_s^* パラメータにより統一的にスケールされれば、その変化が電子ガスの不安定性起源であることを明確に示すものとなる。このことは電子系に不安定性が発現することを実証したことになり、基礎物理学における長年の課題に明確な回答を与えることになる。さらに、電子系の不安定性を起源とする新規物性の探索や材料開発への展開へと繋がるものであると考える。

参考文献

- [1] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244-13249 (1992).
- [2] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nuisair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [3] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048-5079 (1981).
- [4] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, pp.352-356 (Kluwer Academic/Plenum, New York, 2000).
- [5] G. Giuliani and G. Vignale, *Quantum theory of the electron liquid* (Cambridge, 2005).
- [6] S. Ichimaru, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1017-1059 (1982).
- [7] D. Pines and P. Nozieres, *The theory of quantum liquids* Vol.1, pp.206-210 (W. A. Benjamin, inc., New York, 1966).
- [8] Y. Takada, Abstract submitted for the March 2006 Meeting of The American Physical Society.
- [9] Y. Takada and H. Maebashi, private communications.
- [10] J. P. Eisenstein, L. N. Pfeiffer and K. W. West, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 674-677 (1992).
- [11] I. J. Maasilta, Subhasish Chakraborty, I. Kuljanishvili, and S. H. Tessmer, M. R. Melloch, *Phys. Rev. B* **68**, 205328 (2003).
- [12] Y. Takada, J. Superconductivity, DOI: 10.1007/s10948-005-0081-3, (2005).
- [13] A. M. J. Schakel, *Phys. Rev. B* **64**, 245101-1-6 (2001).
- [14] K. Takayanagi and E. Lipparini, *Phys. Rev. B* **56**, 4872-4877 (1997).
- [15] Hoang T. Tran, John P. Perdew, *Am. J. Phys.* **71**, 1048 (2003).
- [16] M. Tachiki, M. Machida, and T. Egami, *Phys. Rev. B* **67**, 174506-1-12 (2003).
- [17] F. Chen, J. Shulman, S. Tsui, Y. Y. Xue, W. Wen, P. Sheng, and C. W. Chu,

Phil. Mag., to be published.

- [18] Tudor D. Stanescu, Ivar Martin, and Philip Phillips, *Phys. Rev. B* **62**, 4300-4308 (2000).
- [19] D. R. Penn, S. P. Lewis and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **51**, 6500-6514 (1995).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多大なる御指導、御鞭撻を賜りました京都大学大学院工学研究科 教授 田村剛三郎先生に謹んで心からお礼申し上げます。本実験の遂行に対し、懇切かつ真摯な御指導と御助言を頂きました広島大学総合科学部助教授 乾雅祝先生に厚く御礼申し上げます。また、筆者が博士課程での研究を始める上で励ましを頂きました京都大学名誉教授 山口正治先生に深く感謝申し上げます。さらに、本実験の出発点となりました試料容器の開発に際し、貴重なご助言を頂きました京都大学名誉教授 長村光造先生、岡山理科大学教授 平岡裕先生に深く感謝申し上げます。

株式会社 アライドマテリアル材料研究部主査 加藤昌宏氏には、試料容器の設計から開発段階まで、大変に粘り強くご協力頂き、数多くの貴重なアドバイスを頂きました。時には相当のご無理もして頂き、試料容器の完成に向けてご協力頂きました。ここに厚くお礼申し上げます。同じくアライドマテリアル材料研究部 長谷川則彦氏にも試料容器作製に粘り強くご協力頂きました。また、試料容器作製にご理解を示して頂きました、同じくアライドマテリアル理事 材料研究部長 山本良治博士にお礼申し上げます。

また、試料容器のコア部品である単結晶モリブデンディスク作製の際に装置の利用を快諾頂きました京都大学大学院工学研究科教授 乾晴行先生、同助教授 伊藤和博先生、同助手 岸田恭輔先生、日本学術振興会特別研究員 岡本範彦博士に深く感謝申し上げます。特に伊藤和博先生にはディスク薄膜化の際に貴重なご助言も頂きました。感謝申し上げます。

高輝度光科学研究センター (SPring-8) の加藤和男氏、小原真司博士には、放射光実験遂行に際し、大変お世話になりました。厚くお礼申し上げます。また、理化学研究所特別研究員 石川大介氏には、放射光実験に関して数々のご教示、ご助言、ご協力を頂きました。厚く感謝申し上げます。

東京大学物性研究所教授 高田康民先生、広島大学総合科学部教授 星野公三先生、熊本

大学助教授 下條冬樹先生には、理論面においてご助言、ご議論を頂きました。深く感謝申し上げます。京都大学工学研究科 助教授 沼倉宏先生、同助教授 田中克志先生 (現 結晶物性工学研究室所属) には実験面で様々なアドバイスを頂きました。感謝申し上げます。

本論文を執筆するに際し、京都大学工学研究科助教授 市坪哲先生、同助教授 宇田哲也先生、同助手 着本享先生をはじめ、京都大学工学研究科材料工学専攻の諸先生方には貴重なご支援とご助言を頂きました。謹んで感謝申し上げます。

広島大学総合科学部 助手 梶原行夫先生、大阪府立産業技術総合研究所研究員 岡本明博士、東京大学大学院新領域創成科学研究科 助手 岡田純平先生には、暖かい励ましとアドバイスを頂きました。ここにお礼申し上げます。また、本実験にご協力頂きました構造物性学研究室の卒業生、伊藤 英之氏、伊藤有氏、草刈美里氏、三船耕平氏、佐藤江平氏、傍島農之氏、西井匠氏、丹羽創氏、また、現構造物性学研究室 大学院生 向本修平氏、多田裕俊氏、林健太郎氏、成瀬聖氏、尾崎祐輔氏をはじめ、研究室の皆様に感謝申し上げます。

修士学位論文

流体ルビジウムの高分解能 X 線非弾性散乱実験

京都大学大学院工学研究科
(材料工学専攻)

向本 修平

平成 19 年 2 月

概 要

電子密度の低密度化に伴い、電子ガス系は相互作用エネルギーが運動エネルギーに対して支配的となる状態へと移行する。多体電子理論は、相安定性の指標となる圧縮率が、電子間の相互作用に起因して、低密度領域で負に転ずることを予測している。負の圧縮率とは、電子系の自発的な収縮を意味し、また圧縮率総和則によれば、静的誘電関数が長波長極限において負の値をもつことを意味する。従って、引力的な作用が系全体に誘起され、系全体が自発的に収縮する可能性が考えられる。電子ガスにおいて背景の正電荷は一様であり、負の圧縮率に正電荷の寄与は含まれていないが、現実の系では正電荷が有限の硬さを持つため、そのような収縮は起こらず、電子ガスの負の圧縮率は必ずしも系全体の不安定化を意味しない。しかし、流体のように正電荷が揺動可能である場合、現実はこの不安定性が顕在化する可能性がある。本研究では、電子ガスモデルに良く従うとされるアルカリ金属のルビジウムについて非弾性 X 線散乱実験を行い、流体ルビジウムの連続的な低密度化に伴う動的構造の変化の解明に取り組んだ。集団運動の分散関係から見積もった音速と、超音波測定により得られている断熱音速を比較したところ、電子系が不安定性を示す低密度領域において、流体ルビジウム内に構造不均質性が生じ始めることがわかり、それが 1.4~2.0 nm 程度のスケールを持つ動的な密度揺らぎに起因することが示された。さらに、散乱ベクトル $Q = 3.19^{-1}, 4.53^{-1}$ で観測された集団運動の励起エネルギーは、低密度化に伴い減少傾向を示したが、電子系が不安定性を示す密度領域より、その減少傾向に停滞が見られた。以上の結果は、低密度化に伴いイオン系に局所的な構造変化が生じていることを示しており、その構造変化が電子系の不安定性に起因するものであることを示唆している。

目 次

1	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	アルカリ金属流体	2
1.3	電子ガス	3
1.3.1	電子ガスモデル	3
1.3.2	低密度電子ガスの諸物性	4
1.4	ルビジウムのマイクロ構造	7
1.4.1	緒言	7
1.4.2	X線回折実験	8
1.4.3	X線小角散乱実験	9
1.4.4	非弾性中性子散乱実験	9
1.5	電子ガスと流体ルビジウムのマイクロ構造の関連	13
1.6	本研究の目的	13
2	非弾性 X 線散乱実験	14
2.1	実験装置	14
2.2	高圧容器	15
2.3	試料容器	16
2.3.1	構成	17
2.3.2	作製方法	18
2.3.3	バナジウムを用いた X 線窓	20
2.3.4	気密テスト方法	21
2.4	試料導入方法	22
2.5	測定条件	25

3	流体ルビジウムの動的構造	26
3.1	データ解析	26
3.1.1	動的構造因子の導出	26
3.1.2	静的構造因子 $S(Q)$ との比較	36
3.1.3	分解能関数	37
3.1.4	減衰調和振動子 (Damped Harmonic Oscillator) モデルによる $S(Q, \omega)$ のフィッティング	39
3.2	結果	40
3.2.1	集団励起の分散関係	40
3.2.2	断熱音速との比較	43
3.2.3	動的揺らぎの緩和時間の密度依存性	47
3.2.4	電子ガス系の不安定性との関連	49
3.2.5	ルビジウムイオンコアの影響	53
4	総括	56
	参考文献	58
	謝辞	61

1 序論

1.1 はじめに

液体 - 気体共存線を横切るように物質の温度圧力を変化させると、液体 - 気体間の一次相転移が起こり、密度は不連続に変化する。金属流体の場合、一次相転移によりその物性が大きく変化する。融点直上での金属流体は、イオンと伝導電子から構成され、典型的な金属的性質を示す [1]。すなわち、融解に際しても依然として高い電気伝導度を保持し、イオンが不規則な配置を有しつつも伝導電子が存在する。一方で、希薄気体状態の金属元素は、単一原子あるいは複数の原子からなる分子より構成される絶縁体である。伝導電子は存在せず、原子・分子軌道に局在している。このように金属流体は、一次相転移に伴い、その電氣的性質を大きく変化させる。金属流体の液体状態では、イオン間には、直接的なクーロン相互作用に加え伝導電子を介した間接的な相互作用が働く。一方で、希薄気体状態では、その相互作用は定性的にファン・デル・ワールス力に記述される [2]。一次相転移に伴うイオン間相互作用のこのような大きな変化は金属流体の特徴であり、伝導電子の遍歴から局在への変化を強く反映したものである。

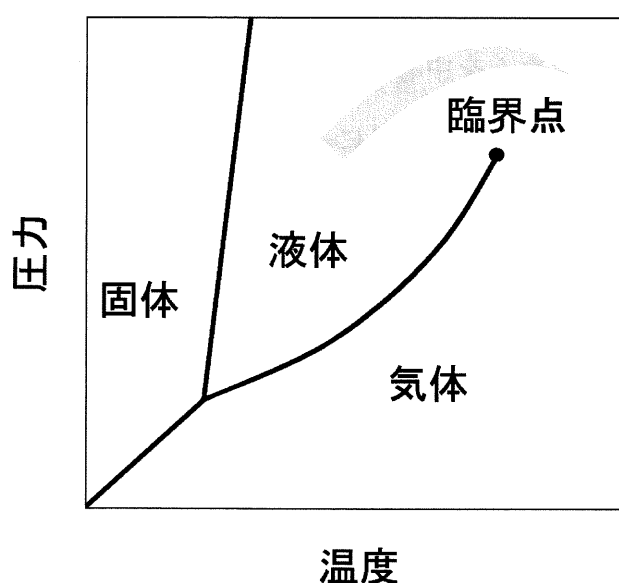


図 1: 典型的な流体の圧力温度相図

図1に示すように液体-気体共存線を迂回するように温度圧力を制御すると、一次相転移を起こすことなく液体-気体間の連続的な密度変化が実現できる。このような連続的な低密度化は、固体では容易ではなく、流体のような不規則系ではじめて可能となる。すなわち、三重点近傍の熱力学的条件では実現できない中間的な密度領域を実現することができる。

金属流体の密度を連続的に低下させた場合、前述したような電子の局在化傾向を反映して、電子系に固有の相転移や不安定性に起因する物性変化が現れる可能性がある。特に流体のような不規則系では、その電子状態はイオン系のダイナミクスと強く結合しており、電子状態の変化はイオン系の空間配置に強い影響を及ぼす。従って、イオン系の空間配置、すなわち構造は、電子系の状態を探る重要なプローブとなる。

1.2 アルカリ金属流体

アルカリ金属は、一価金属であり、その物性は金属元素の中でも最も良く自由電子ガスモデルに従うとされている。このような性質が、融解に際して維持されるか否かは必ずしも自明ではないが、Zimanによって、アルカリ金属液体中の価電子もまた、ほぼ自由な電子として記述可能であることが示されている [3]。低密度化したアルカリ金属流体に関しては、ルビジウム、セシウムを中心に、電子的性質 [4]、磁氣的性質 [5][6] などの物性がこれまでに測定されてきた。実験結果によれば、それらの物性変化は、臨界点から離れた比較的密度の高い液体領域から顕在化する。事実、電気伝導度は、臨界密度のおよそ 3.5 倍程度の密度領域より、自由電子モデルからの偏差が大きくなり始め [5]、帯磁率もまた同様の密度領域より増大が見られている [6]。これらの物性変化に関しては未だ十分に解明されていないが、低密度状態における自由電子ガスモデルの破綻を示唆する結果となっている。

金属流体を連続的に低密度化させることは、イオン密度を低下させることだけでなく、価電子密度を低下させることにも相当する。従って、アルカリ金属流体中の価電子が、融点近傍ではほぼ自由な電子ガスとして記述されることを踏まえると、アルカリ金属流体を

低密度化することは、電子ガスを低密度化することに相当する。後述するが、低密度化は、電子ガスの物性に大きな影響を及ぼす。電子密度の低下に伴い、電子ガスは、自由な電子ガスから相互作用の強い、“自由でない”電子ガスへと変化していく。低密度電子ガス系では、電子間の多体効果を反映して様々な不安定性や相転移の問題が存在し、現在でも十分に解明されていない低密度領域が存在する。低密度領域における電子系の相挙動は理論的にも大きな関心を集めている。

1.3 電子ガス

1.3.1 電子ガスモデル

前述したように融点近傍の高密度液体領域におけるアルカリ金属の物性は自由電子ガスモデルで良く表現される。しかし、系の低密度化に伴い、電子間のクーロン相互作用の影響が大きくなり、運動エネルギーに対して支配的となる。そこで、一様な正電荷を背景として互いにクーロン相互作用する多体電子集団のモデル(電子ガスモデル)を考える。全電子数を N とすると、電子ガスモデルのハミルトニアンは以下の式で記述される。

$$H = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|^2} + \hat{H}_{a-b} + \hat{H}_{b-b} \quad (1)$$

ここで $\mathbf{p}_i$ は i 番目の電子の運動量、 m は電子の質量、 e は電子の素電荷、 $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_{i'}$ は、 i 番目、 i' 番目の電子の位置を表す。また、 $\hat{H}_{a-b}$ は電子ガスと正電荷との相互作用エネルギー、 $\hat{H}_{b-b}$ は正電荷と正電荷の相互作用エネルギーを表す。

電子ガスモデルは、イオンを一様な正電荷の背景(jellium)として塗り潰すモデルであり、現実の固体と大きく異なるように見える。しかしながら、電子のド・ブロイ波長が格子定数よりも十分に長い場合、各電子は、ド・ブロイ波長の範囲にある多数のイオンに由来するポテンシャルの効果を平均的に受け止めるはずであり、この状況は電子ガスモデルにおける電子とjelliumの相互作用に類似している。事実、電子ガスモデルは、その適用範囲も広く、金属中の価電子を記述する有効なモデルとして認知されている。アルカリ金属中の価電子は典型的な電子ガスモデルに従い、三次元電子ガスの理想的な実

現例とされている.

電子ガスの性質を特徴づけるものとして r_s パラメータという無次元量がある. r_s パラメータは, 電子についての Wigner-Seitz 球の半径を Bohr 半径 a_B で規格化した値として以下の式のように定義される.

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}} a_B^{-1} \quad (2)$$

ここで, n は電子密度である. すなわち, r_s パラメータは電子間の平均距離を表す. 電子ガスにおける平均の運動エネルギーは r_s^{-2} に比例し, 相互作用エネルギーは r_s^{-1} に比例する. 従って平均の運動エネルギーに対する相互作用エネルギーの比は r_s に比例することになる. このことから, r_s の値は, 電子ガスにおける相互作用の強さの指標となる. 電子密度の低密度化が, r_s パラメータの増大に相当することからも分かるように, 電子ガスの低密度化は, 相互作用エネルギーが運動エネルギーに対して支配的となる状態への移行を意味する.

1.3.2 低密度電子ガスの諸物性

A. 電子ガスの相挙動

電子ガスの希薄極限において, 電子は互いのクーロン反発にも関わらず結晶化するという予測が 1934 年に Wigner[7] によりなされて以来, 低密度電子ガスに関する理論研究が精力的に進められている. 多体電子が結晶化した状態はウィグナー結晶と呼ばれる. また, ウィグナー結晶に至る以前の中間の密度領域では, 運動エネルギーと相互作用エネルギーの微妙なエネルギー差が系全体の物性を決定することから, 電子ガスの理論的な物性予測は極めて困難な課題となっている.

r_s の増大に伴い, いわゆるフェルミガスの領域から, 希薄極限のウィグナー結晶へと電子ガスの基底状態は移り変わっていく. ウィグナー結晶に至る以前に, 超伝導 [8] や強磁性液体 [9], さらには対結晶 [10] の出現予測がなされている. このような物性の出現は, 相互作用が運動エネルギーに対して支配的となる領域で顕在化しており, 電子間の相互作用が, 物性の出現に対して重要な要因となっていることを示す.

r_s パラメータに対する電子ガスの基底状態の変化を図2に示す[11]. 電子ガスの基底状態に関して最も高精度な情報を提供している計算手法は, 1980年にCeperleyらにより初めて導入された量子モンテカルロ法によるものである[9]. これまでに行われた計算結果[12, 13, 14]によれば, $r_s \sim 75$ で強磁性液体への転移が, $r_s \sim 100$ でウィグナー結晶への転移が起こることが予測されている.

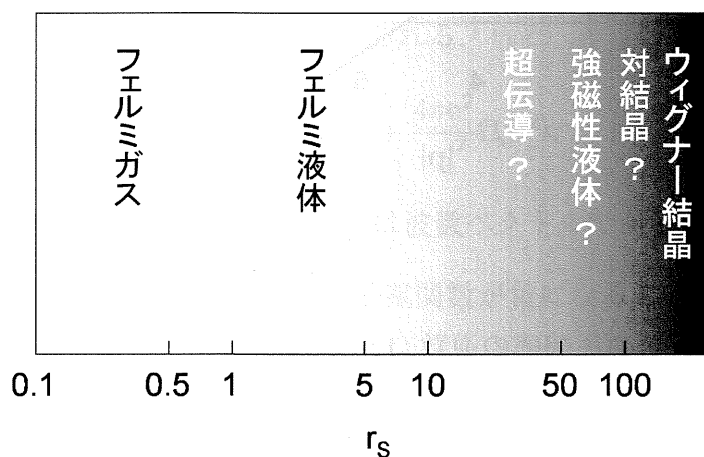


図2: 密度パラメータ r_s の変化に伴う電子ガス系の基底状態の変化を示した模式図. ?マークを付したところは, 提案があるが確認されていない状態である.[11]

B. 熱力学的不安定性

前述の量子モンテカルロ計算をはじめ, 種々の電子系の多体理論は, r_s の関数として電子ガスの基底エネルギーを与えている. ここで注目すべきところは, 基底エネルギーから導出される圧縮率が, r_s の増大に伴い負に転ずるという理論計算結果である[15, 16, 17]. 低密度電子ガスにおける負の圧縮率の出現は, 電子系の多体理論において確立された共通認識となっており, 圧縮率が負に転ずる r_s の値は4~6の範囲をとる[18].

図3は圧縮率 κ の逆数を r_s パラメータに対してプロットしたものである[16]. その値は, 電子間に相互作用がないとした場合, すなわち自由電子ガスモデルにおける圧縮

率 κ_F の値で規格化されている. κ_F は常に正の値をとる. κ_F/κ は, $r_s = 5.25$ で 0 を横切り, 正から負へと転移する.

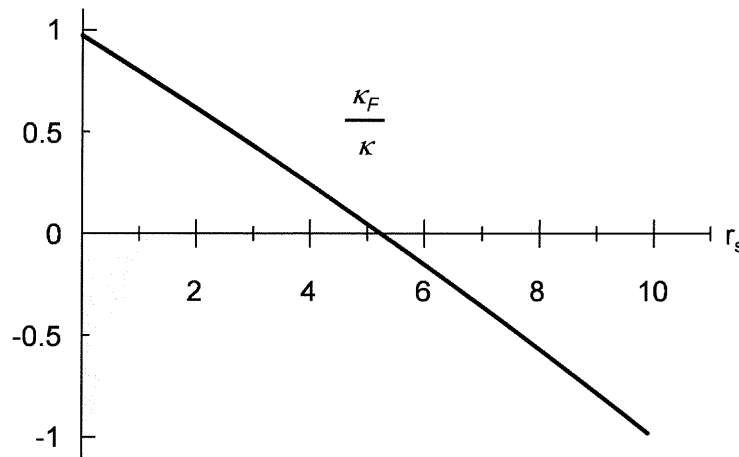


図 3: 自由電子ガスの圧縮率の逆数 ($1/\kappa_F$) で規格化した電子ガスの圧縮率の逆数 ($1/\kappa$)[16]

電子ガスモデルが予測する圧縮率は, 電気的中性条件を常に満たすために一様な正電荷のバックグラウンドも一緒に押し縮められていると考えている. しかし, その際正電荷部分の圧縮率の寄与は考慮されておらず, あくまでも電子系のみを考慮した圧縮率である. 従って, その圧縮率は, 電子系に固有の圧縮率 (*proper compressibility*) と表現される [16]. 現実の物質のように, 正電荷のバックグラウンドが外力なしには縮まらない場合, 電子系のこのような不安定性に基づく相転移は起こらないとされている. このことは, 系全体の圧縮率 κ_{total} の逆数が, 定性的に電子系の寄与 κ_{electron} とイオン系の寄与 κ_{ion} からなるため, たとえ電子系の圧縮率が発散して負に転じても, 系全体の不安定化には至らないと理解されている. すなわち, 以下の式において, $1/\kappa_{\text{electron}}$ が負になっても, $1/\kappa_{\text{ion}}$ がそれを上回って補償することにより, 系全体の安定性が維持されるということである.

$$\frac{1}{\kappa_{\text{total}}} = \frac{1}{\kappa_{\text{electron}}} + \frac{1}{\kappa_{\text{ion}}} \quad (3)$$

しかしながら, 電子系に固有の圧縮率が負になるという状況は, 電子系が, 自発的収縮

や相分離といった不安定傾向にあることを意味する [11, 19, 20, 21]. 前述の超伝導や強磁性といった物性の出現領域は, 電子系がこのような負の圧縮率を示す領域に相当しており, それら物性の出現と電子系の不安定性との関連を示唆している. 低密度領域における電子系の不安定傾向が, 現実の物質におけるイオン系の有限の硬さを考慮した場合に, どのような形で現れるのかということは一つの問題提起となる.

電子系の圧縮率は, 以下の式, いわゆる圧縮率総和則 [13] によって, 電子系の遮蔽効果を記述する静的誘電関数 $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ に関連付けられる.

$$\lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2} \Omega_t n^2 \kappa \quad (4)$$

ここで, e は電子の素電荷, Ω_t は系の体積, $\mathbf{q}$ は波数ベクトルである. 圧縮率総和則によれば, 負の圧縮率は, $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$ の極限で静的誘電関数が負になることを意味する. Pines ら [22] は, 電子ガスモデルにおいて, 仮に一様な正電荷に密度揺らぎの発生が許容されたとすれば, 電子系の静的誘電関数が負になった場合, 正電荷の背景に自発的な密度揺らぎが発生することを指摘している. このことは, 電子系における不安定性が原因となって正電荷の空間的な密度変調を引き起こすことを意味しており, 正電荷の空間配置が電子系の物性変化に対するプローブとなることを示している.

1.4 ルビジウムのミクロ構造

1.4.1 緒言

これまで当研究室では, アルカリ金属ルビジウムを対象として融点直上から臨界点 ($T_c = 1744^\circ\text{C}$, $P_c = 124.5\text{ bar}$, $\rho_c = 0.38\text{ gcm}^{-3}$) を超えて気体にいたる幅広い温度圧力領域で X 線回折実験及び X 線小角散乱実験を実施してきた. これまでの実験結果によれば, 流体ルビジウムの低密度化に伴い, 1.1 gcm^{-3} 以下の低密度流体領域においてミクロ構造に特異な変化が現れることが明らかとなっている [23]. また, Copley ら [24], Pilgrim ら [25] により, 流体ルビジウムの非弾性中性子散乱実験が行われており, 融点から臨界点近傍に至る広い密度領域で, その動的構造因子が測定されている. 以下にその内容について述べる.

1.4.2 X線回折実験

図4に、流体ルビジウムのX線回折実験の結果を示す[23]。二体分布関数から得られた最近接原子間距離と配位数を密度に対してプロットしたものである。1.1 g cm^{-3} 以下の密度領域において、最近接原子間距離に縮小傾向が見られ、配位数を挿入図に示すように定義した場合、配位数の低下傾向が緩慢となる挙動が観測された。このようなマイクロ構造の変化は、希ガスなどのファン・デル・ワールス相互作用を有する流体の膨張様式（最近接原子間距離が一定、配位数が単調に減少）とは全く異なるものである。

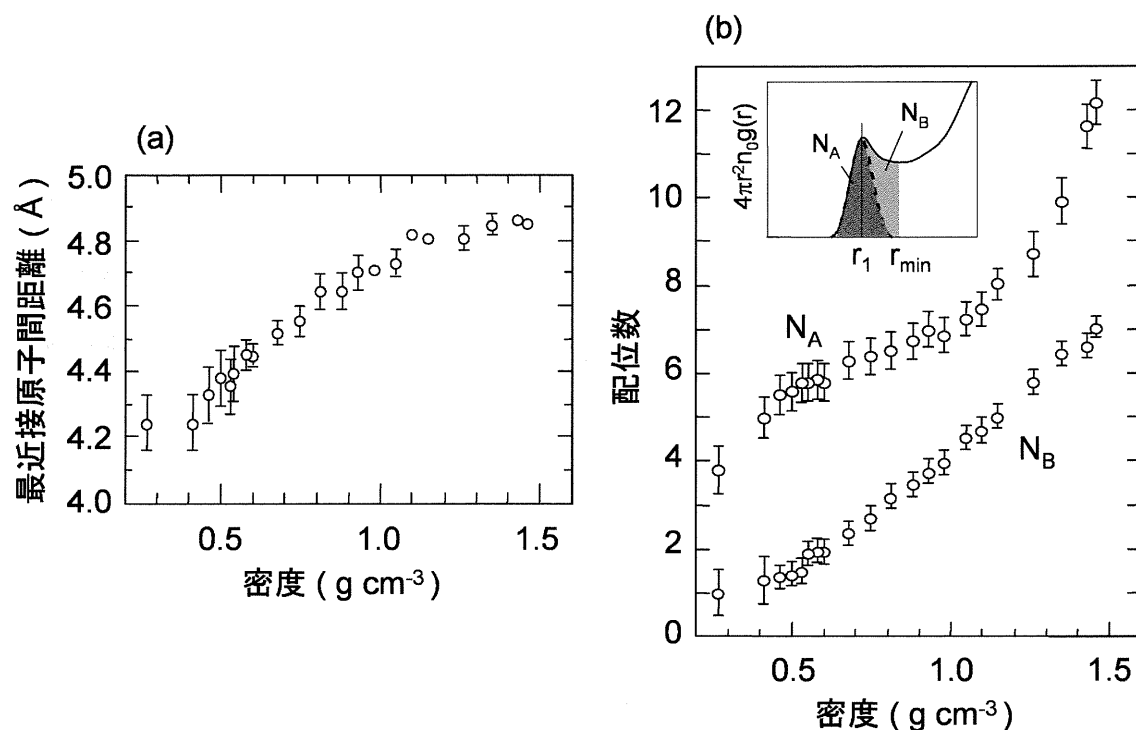


図 4: (a) 最近接原子間距離の密度依存性 (b) 配位数の密度依存性 [23]

1.4.3 X線小角散乱実験

流体ルビジウムのX線小角散乱実験から得られた密度ゆらぎ $S(0)$ の密度依存性を図5に示す。流体の低密度化に伴い, $S(0)$ に増大が見られ, 圧力条件の違いにほぼよらずに $1.1 \text{ g cm}^{-3} \sim 1.0 \text{ g cm}^{-3}$ 付近の密度領域から増大が始まる結果となった。また, Ornstein-Zernike の式を用いた解析により, 0.6 g cm^{-3} 付近で, 相関距離が $6 \sim 7 \text{ \AA}$ という値をもつことが明らかとなっている。

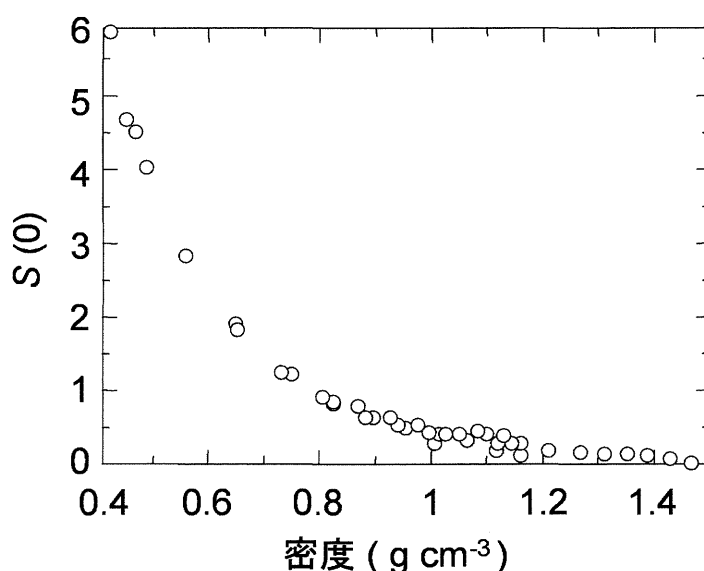


図 5: 密度揺らぎ $S(0)$ の密度依存性 [23]

1.4.4 非弾性中性子散乱実験

図6に Copley ら [24] によって測定された融点直上における動的構造因子 $S(Q, \omega)$, 及び $S(Q, \omega)$ から得られた音響的な集団運動の分散関係を示す。

$S(Q, \omega)$ のグラフにおいて, 黒丸は散乱中性子線がエネルギーを受け取った場合, 白丸は損失した場合に対応しているが, 共に明確な集団励起ピークが確認できる。またそのピーク位置は散乱ベクトルの変化に依存し移動している。分散関係のグラフには, 超音波測定によって得られている, 同条件でのルビジウムの音速データを実線で示している

が、低散乱ベクトル領域における集団励起エネルギーは音速に対し正に分散していることがわかる。一般的に液体金属について、低散乱ベクトル領域の分散関係の傾きから見積もった音速は、超音波測定により測られた断熱音速よりも正に分散することが知られている。

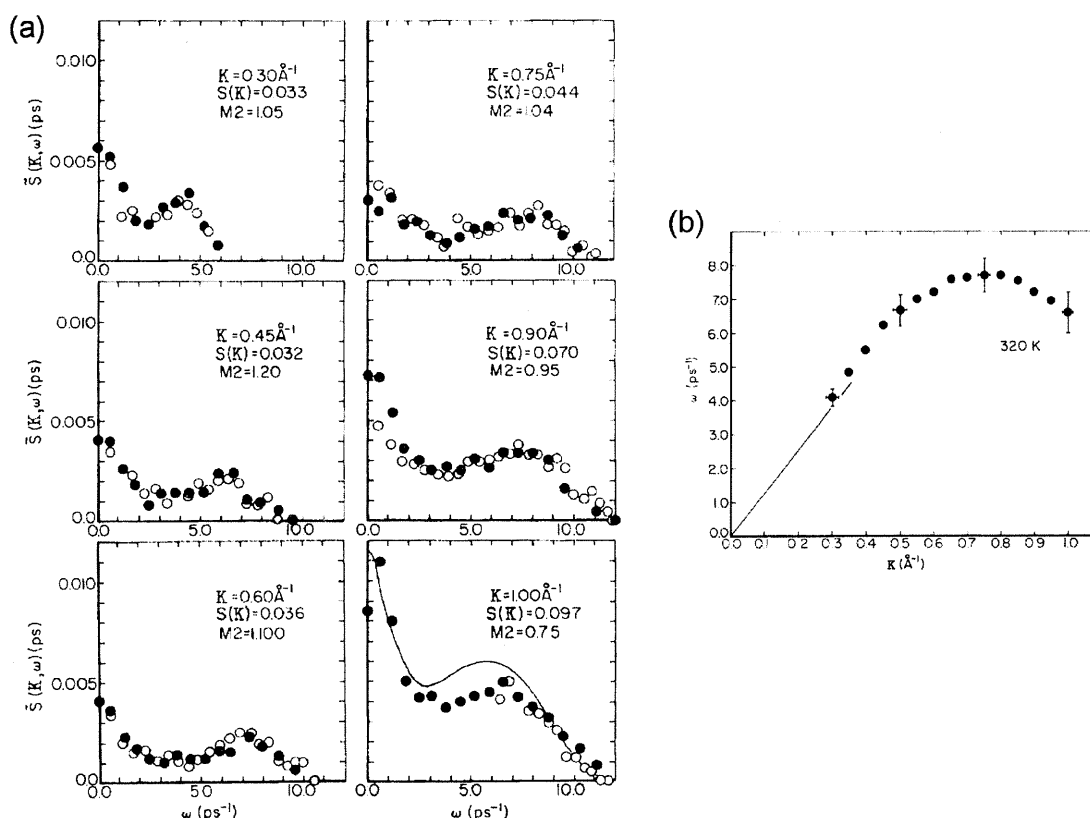


図 6: (a) 各散乱ベクトルについて得られた動的構造因子 $\tilde{S}(K, \omega)$. 白丸は中性子エネルギーの損失, 黒丸は利得を表している. 散乱ベクトル $K=1.00 \text{ \AA}^{-1}$ で見られる曲線は, 別に行われた測定で得られた結果である. また, 0 次のモーメント $S(K)$ 及び正確な 2 次のモーメントと測定された 2 次のモーメントの比率を各散乱ベクトルについて示している.

(b) 動的構造因子 $\tilde{S}(K, \omega)$ から得られた分散曲線. 直線は超音波測定により得られている音速を示す.[24]

Pilgrim ら [25] によって得られた流体ルビジウムの動的構造因子, 縦流速密度相関関数 (longitudinal current correlation function) の温度依存性を図 7 に示す. 縦流速密度相関関数とは, 式 (4) に示すように, 密度相関関数である $S(Q, \omega)$ に速度の次元をもつ ω/Q の二乗をかけたものにより定義される.

$$J(Q, \omega) = \frac{\omega^2}{Q^2} S(Q, \omega) \quad (5)$$

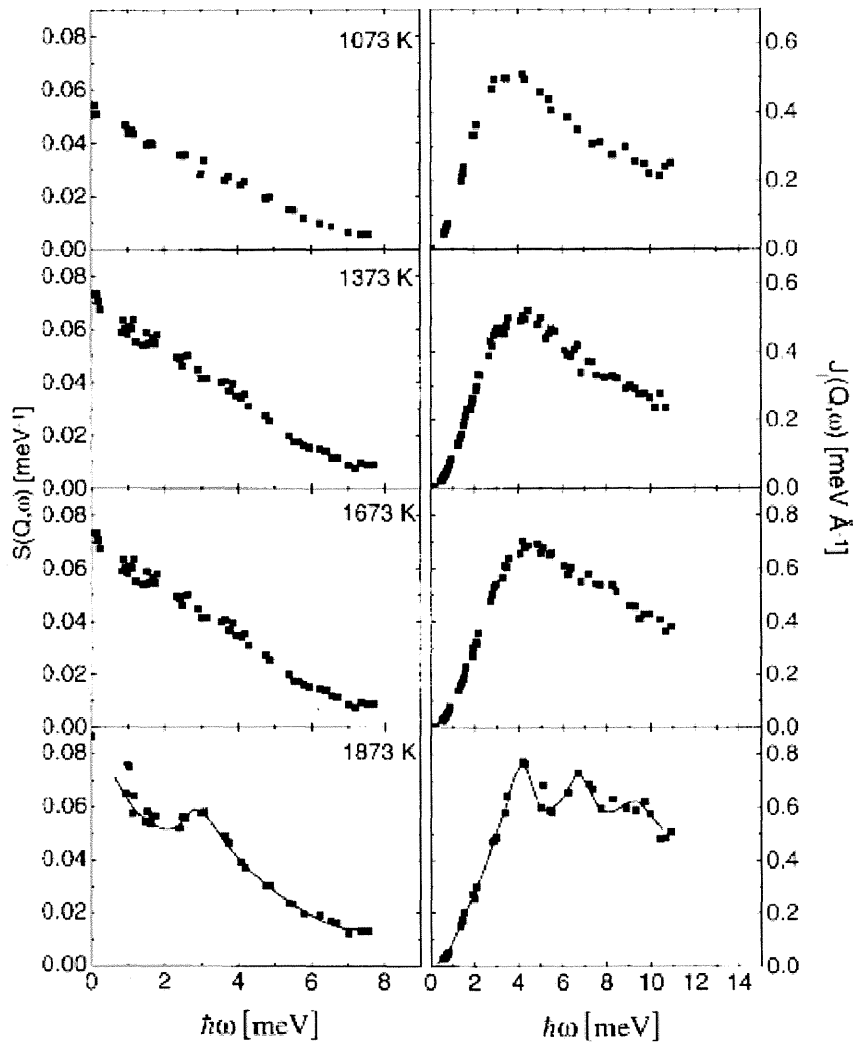


図 7: 散乱ベクトル $Q=1.0 \text{ \AA}^{-1}$ での動的構造因子と散乱ベクトル $Q=1.3 \text{ \AA}^{-1}$ での縦流速密度相関関数 [25]

特徴的なことは、温度が1873 K (密度 0.61 gcm^{-3}) になると、動的構造因子に局在振動モードに起因するピークが現れることである。彼らはこのモードの出現を流体中における二原子分子形成の兆候と捉え、その存在比率を25 %程度と見積もっている。

音響的な集団運動の分散関係を図8に示す。320 Kの結果はCopleyら[24]のデータを用いている。幅広い散乱ベクトル領域において、1073 Kから1723 Kまでの低密度領域の分散関係が得られているが、中性子の運動力学的な制約により、低散乱ベクトル領域での測定は統計精度を欠くため、低密度領域における測定は行われていない。

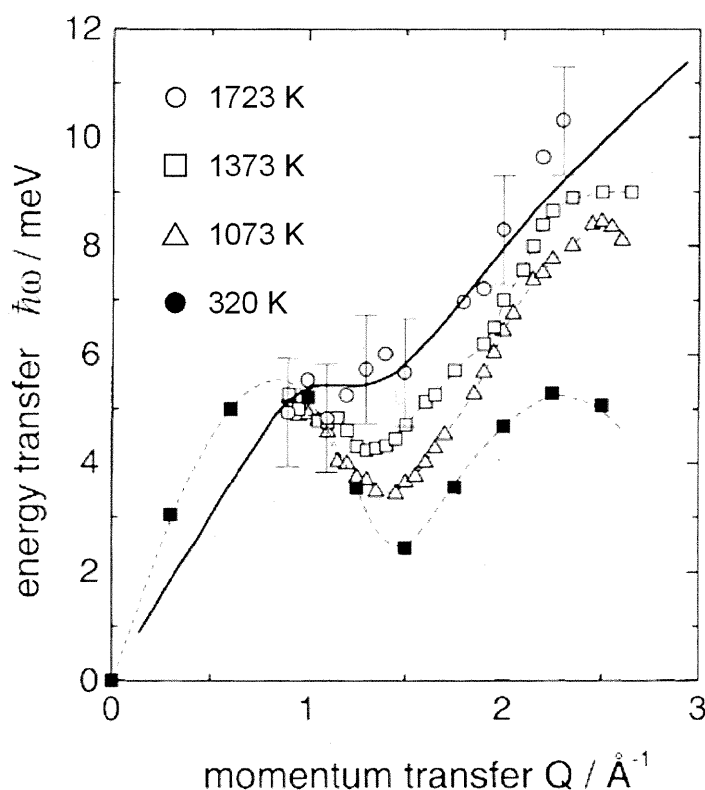


図 8: 縦流速密度相関関数から得られた分散関係. 320 Kの結果はCopleyらの結果を参照している. 点線はアイガイドであり, 実線は星野らによる1700 Kでの理論計算結果である.[25]

1.5 電子ガスと流体ルビジウムのミクロ構造の関連

X線回折実験, X線小角散乱実験で見られた特異な構造変化は, 流体中において, 例えば, クラスタ形成といった, 構造不均質性が生じていることを強く示している. 流体ルビジウムの密度は融点直上で 1.46 gcm^{-3} であり, r_s の値はおよそ 4.5 に相当する. 電子系の圧縮率が負に転ずる領域, すなわち $r_s = 5.25$ に相当する流体ルビジウムの密度は, およそ 1.1 gcm^{-3} である. r_s パラメータによって短距離構造をスケールすることで, 上述の特異なミクロ構造の出現領域が, 電子系の多体理論により予測されている, 電子ガスの圧縮率が負に転ずる密度領域と極めてよく一致することが示された. つまりこの密度領域で出現した流体のミクロ構造の不均質性は, 電子ガスの不安定性に起因した構造変化であることを強く示唆する.

しかし, そのような静的なミクロ構造変化と Pilgrim ら [25] による非弾性中性子散乱実験の結果が如何なる形で両立し得るのかという問題は未だ解決されていない. 前述した通り, 電子ガスにおける負の圧縮率は, いわゆる電子間の相互作用 (交換効果, 相関効果) に起因し, 長波長極限における負の誘電関数を意味する. 負の誘電関数は, テスト電荷間の相互作用を引力的にするため, イオン間の相互作用もより引力的になると考えられる. 長波長極限は低散乱ベクトル領域に相当しており, 非弾性散乱実験では, 低散乱ベクトル領域の低密度領域での測定において, 特異な変化が観測される可能性がある.

1.6 本研究の目的

前節までに述べた, アルカリ金属流体及び電子ガスの諸物性を背景として, アルカリ金属流体の低密度化に伴うイオン系の空間配置, すなわちミクロ構造変化を明らかにし, 電子間相互作用の強い領域における電子系の物性との関連を解明することを目標とする. これまでの研究により, ルビジウムにおけるミクロ構造の特異な変化と密度ゆらぎの発生は, 電子ガスにおける熱力学的不安定性に関連している可能性が論じられてきた. そこで本研究では, 低密度流体ルビジウムについて高分解能非弾性 X 線散乱実験を行い, そのような特異な構造変化の動的側面を解明することを目的とする.

2 非弾性 X 線散乱実験

2.1 実験装置

流体ルビジウムの低密度化に伴う局所構造変化の動的側面を調べるため、放射光を用いた非弾性 X 線散乱実験を行った。超臨界領域では、流体密度の低下に伴い、試料からの散乱強度は低下する。従って、低密度のルビジウム流体から高精度の X 線非弾性散乱スペクトルを得るためには、大型放射光施設における強力かつ高輝度の X 線が必須条件となる。そこで本研究では、流体ルビジウムの非弾性 X 線散乱実験を大型放射光施設 SPring-8 の BL35XU ビームラインにおいて実施した。BL35XU ビームラインは、高温高圧条件を実施するための高圧ガス圧縮装置を備えており、超臨界金属流体の非弾性 X 線散乱実験ができる。図 9 は BL35XU ビームラインの模式図である。

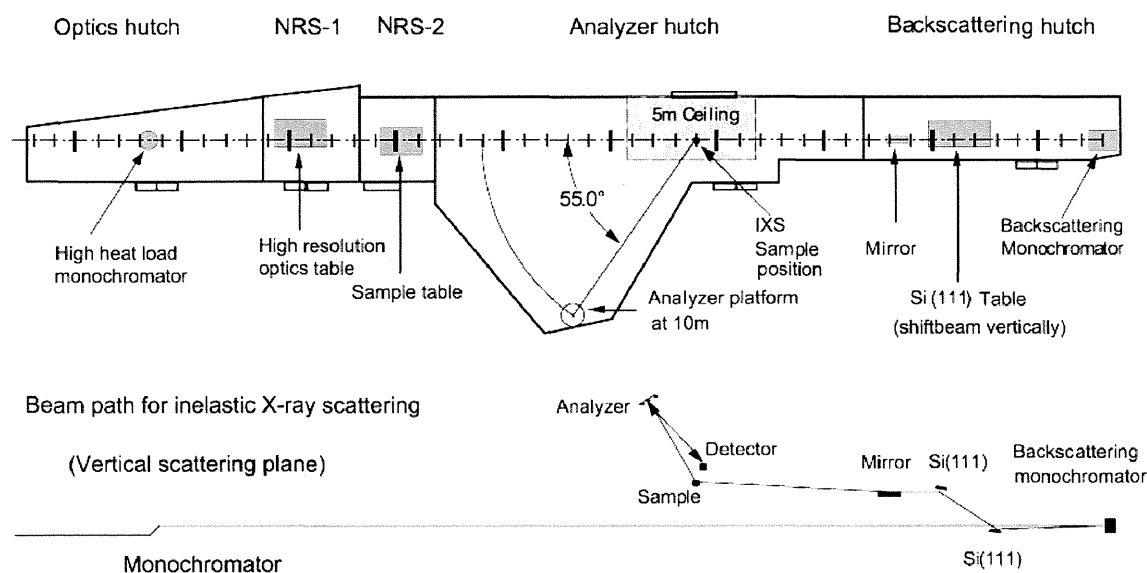


図 9: BL35XU ビームライン模式図

Si(11 11 11) 反射による後方散乱により、0.8 meV の帯域幅を持つ 3×10^9 photons/s のビームが高圧容器内に設置された試料に入射される。入射 X 線のエネルギーと後方散乱のブラッグ角は、それぞれ 21.747 keV, 89.98° である。今回の測定では、10m の水平なアームの端に 3 個の結晶アナライザーを使用している。分光器の分解能は 1.5 ~ 1.8 meV

である。図 10 に高圧容器周辺部の外観写真を示す。

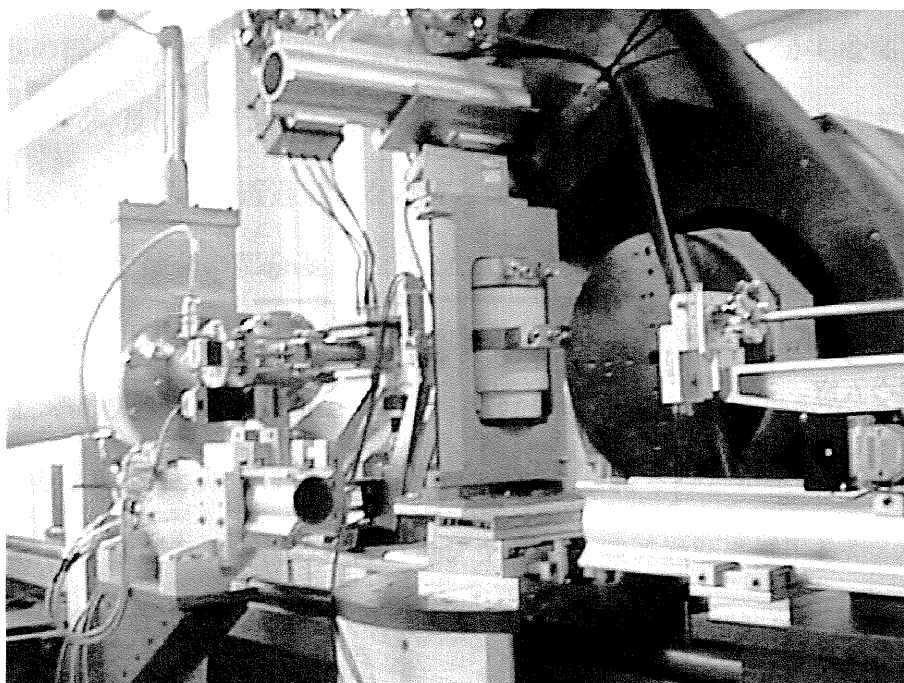


図 10: 高圧容器周辺外観 (BL35XU ビームライン実験ハッチ内)

2.2 高圧容器

図 11 に高圧容器の模式図を示す。高圧容器は上下のフランジとシリンダーからなり、高圧容器を円柱の形をしたフレームの中にいれ、加圧の際に上下のフランジが動かないように固定する構造になっている。高圧容器の中央には、ルビジウム試料を導入した試料容器が置かれており、高圧容器の軸の中心でアルミナ円盤によって支えられている。熱の対流によって容器内の壁の温度が上がるのを防ぐため、X 線の通る道筋以外の容器内の隙間にはアルミナボールを充填してある。また、このアルミナボールは高圧容器内の余分な空洞体積を減らすという保安上の役割も果たしている。入射 X 線用の複数のベリリウム窓と散乱 X 線を取り出すための複数のベリリウム窓を組み合わせることにより、散乱ベクトルを選択することができる。散乱ベクトルを連続的に変えることのできる大きな窓を設置することが望ましいが、高圧条件下では技術的に容易ではない。圧力の媒体としては X 線吸収係数の小さい高純度 (99.9999 %) ヘリウムガスを使用した。

容器の側面には水冷ジャケットを装備している。

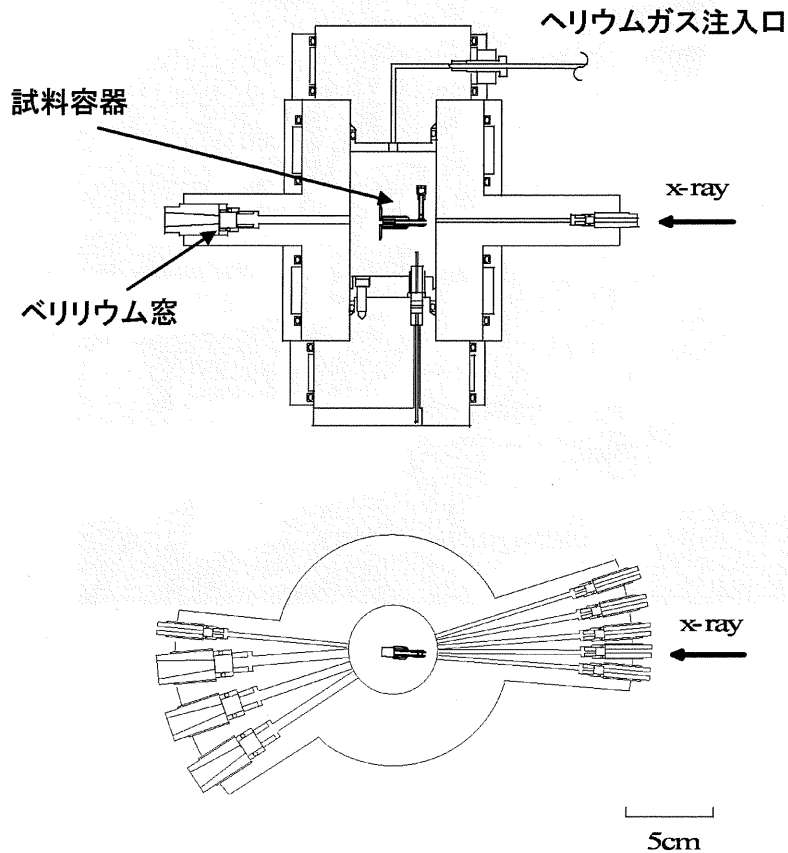


図 11: 高压容器模式図

2.3 試料容器

この実験では反応性の高いアルカリ金属を高温高压の極端条件下でも安定に保持する試料容器が必要である。これまで当研究室における放射光を用いた散乱実験では、モリブデン製の試料容器を用いてきた [26]。モリブデンやタングステン等の高融点金属は、高温でもアルカリ金属との反応性が低い材料としての実績を有する。本研究では、従来の試料容器では十分な透過 X 線強度を得ることが困難であったため、非弾性 X 線散乱実験用の試料容器を新たに開発した。以下に本研究において作製した試料容器の構成、作製方法、及び作製手順を示す。

2.3.1 構成

試料容器の模式図を図 12 に示す。試料容器は、多結晶モリブデンからなる外筒、内筒、試料溜め、リング、及びバナジウム製ディスクにより構成されている。これまでに行ってきた散乱実験では、X 線の透過窓となるディスクには単結晶モリブデンを用いていた。本来ならば、加工や接合の都合上、ディスク部分にも従来通りの単結晶モリブデンを使用することが望ましい。しかし、今回、非弾性 X 線散乱実験を実施した BL35XU ビームラインでは、その入射 X 線エネルギーは前述した通り 21.747 keV であり、モリブデンの吸収端である 20 keV と非常に近く、十分な散乱強度を得ることが極めて困難であった。そこで、単結晶モリブデンの代わりにバナジウムを X 線透過部に採用した。バナジウムもまた高融点金属であり、その吸収端は 5.4651 keV である。初回に行った低散乱ベクトル領域 ($Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}, 4.53 \text{ nm}^{-1}$) における測定実験では、多結晶バナジウムを用いた。二回目の測定実験 ($Q = 8.31 \text{ nm}^{-1} \sim 20.94 \text{ nm}^{-1}$) では、バックグラウンドの低減を目的として単結晶バナジウムを用いた。多結晶と単結晶の違いによる散乱スペクトルの差異については後で述べる。

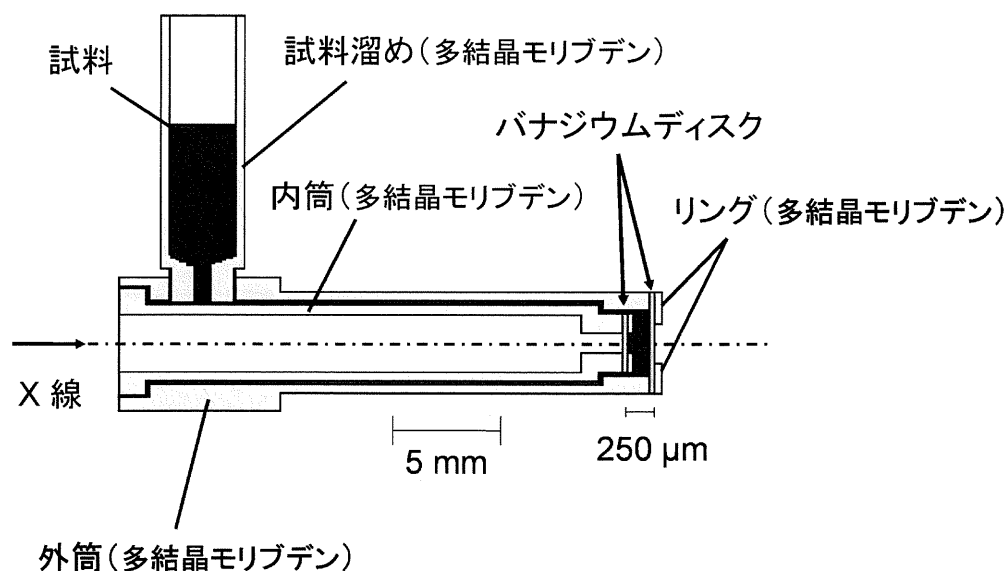


図 12: 試料容器模式図

2.3.2 作製方法

旋盤, フライス盤を用いて外筒, 内筒, 試料溜め, 及びリングを自作した後, 湿式機械研磨によりそれぞれ目的の寸法に合わせた. 各部品を図 13 に示す.

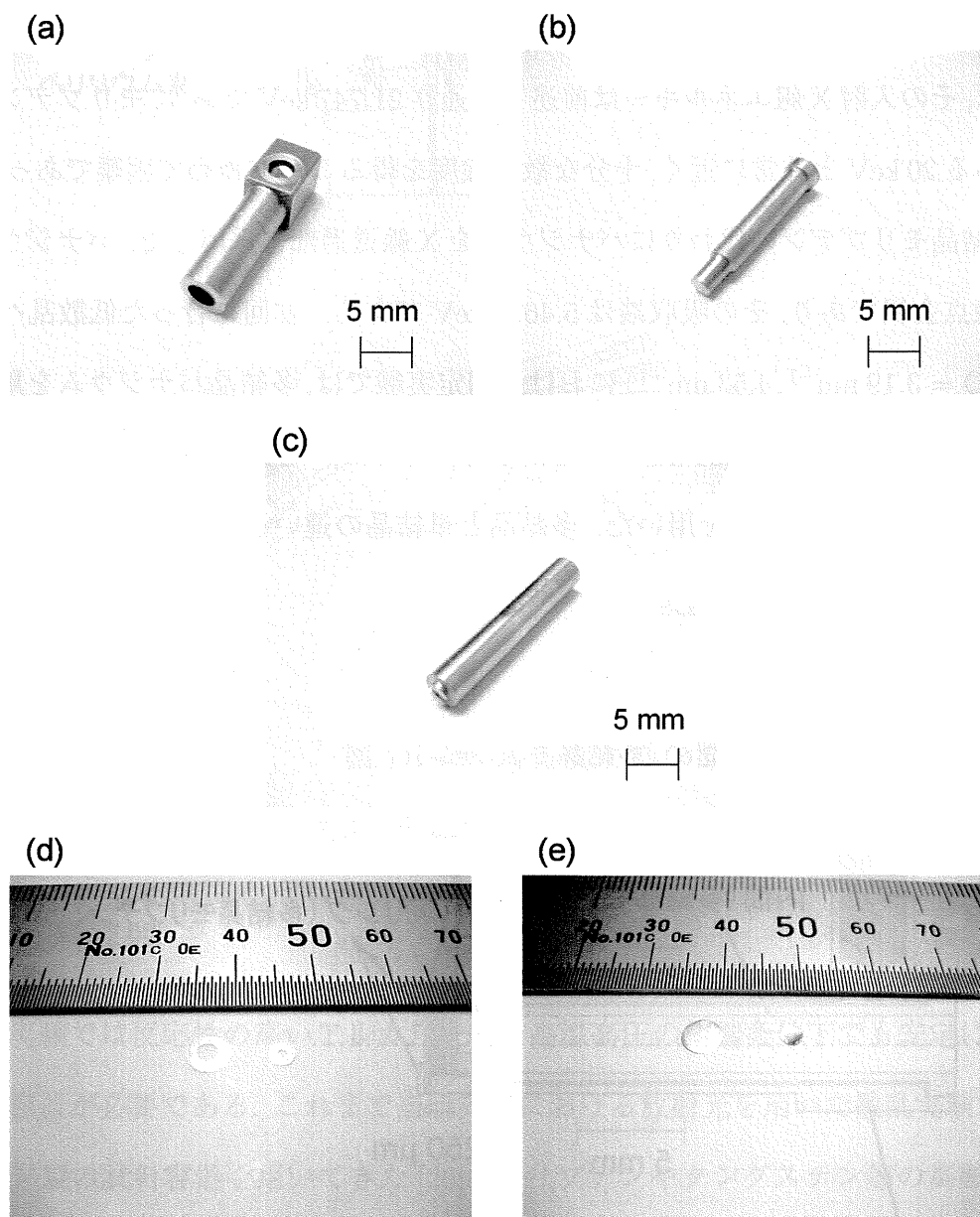


図 13: 試料容器構成部品. (a) 外筒 (b) 内筒 (c) 試料溜め
(d) リング (e) バナジウムディスク

バナジウムディスクの作製に関しては後に詳細を述べる。各部品の接合には、高精度で精密加工に優れる電子ビーム溶接を用いた。バナジウムはモリブデンと全率固溶であり、融接に適している。電子ビーム溶接は、多田電機株式会社 応用機工場 ビーム技術開発センターにて実施した。装置の定格出力は 6 kW、加速電圧は 60 kV である。溶接の際のモリブデン、バナジウムの酸化を極力防ぐために、真空度は 0.07 Pa まで上げている。以下に溶接の手順を示す。

最初に外筒、内筒にバナジウムディスクを溶接する。(図 14) ビーム電流は 6 mA、加工速度は 5 m/min である。

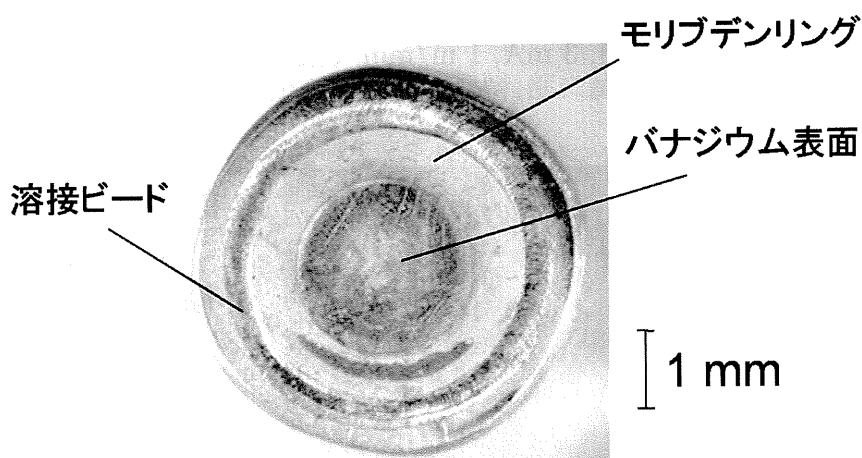


図 14: ディスクの溶接

この際、バナジウムディスクを挟み込むような形でモリブデンリングと一緒に溶接しているが、これは電子ビーム溶接途中のディスクの歪み、はがれを防ぐ目的である。気密性が保たれていることを確認した後、次の部品の溶接に移る。気密テストについては後で述べる。

次は、外筒と内筒の底面部分での溶接である。(図 15) ビーム電流は 10 mA、加工速度は 3 m/min である。局所的な膨張収縮による外筒、内筒の割れを防ぐために、10 mA、3 m/min で予熱を 4 秒間、3 mA、3 m/min で後熱を 5 秒間行っている。

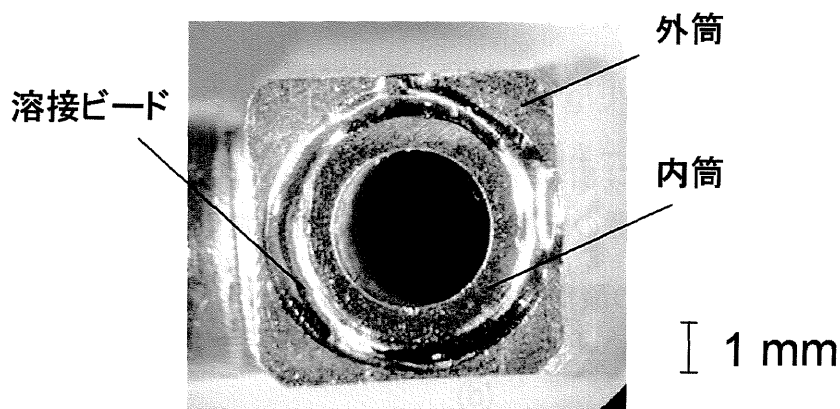


図 15: 底面の溶接

最後に試料溜めを溶接する。(図 16) ビーム電流は 8 mA, 加工速度は 0.7 m/min である。10 mA, 1 m/min で予熱を一周, 3 mA, 1 m/min で後熱を一周行っている。

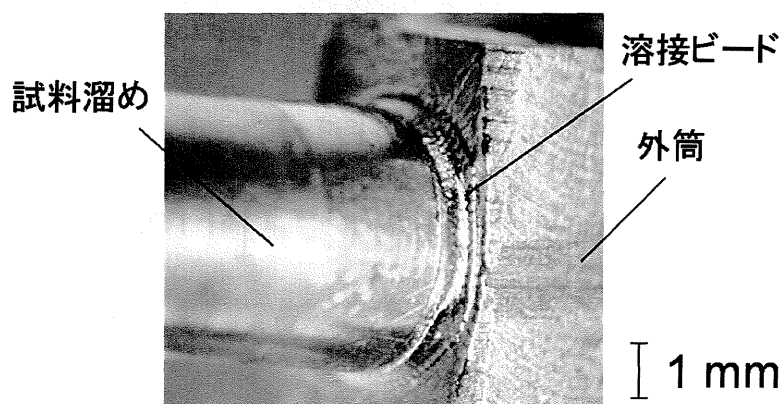


図 16: 試料溜めの溶接

再度気密性が保たれていれば試料容器の完成である。

2.3.3 バナジウムを用いた X 線窓

多結晶バナジウムディスクは, 厚み $40\mu\text{m}$ の多結晶バナジウム箔 (ニラコ社で購入) をディスク状に切り取り作製した。

単結晶バナジウムディスクの作製方法を以下に述べる。まず, 単結晶バナジウム母材 ($\phi 12 \times 50\text{mm}$ (111), ニラコ社で購入) を三軸ゴニオメータヘッドに取り付け, ラウエカ

メラにより回折斑点の撮影を行った。切り出し面が(123)面となるように放電加工機に設置して丸棒状に切り出した。(123)面は、立方晶系の標準ステレオ三角形上で中心付近に存在し、低面指数を有する面方位(100),(110),(111)より離れた位置に存在する。入射X線は(100),(110),(111)面のいずれに対しても比較的高角度をなして入射することになり、試料容器の製作過程で多少ディスクの方位がずれても、強い干渉性散乱は入らない。次に、切り出し面が(123)面となるように切り出した丸棒を回転精密切断機により500 μm の厚みにスライスして、機械研磨によりおよそ30 μm まで薄膜化した。

2.3.4 気密テスト方法

試料容器の完成要件の一つに容器の気密性がある。次節で述べる試料導入時において、試料容器の試料溜めの部分から、先端部の試料部に試料が導入されるためには、各溶接箇所にはリークがないことが必要である。従来、当研究室で行っていたヘリウムリークディテクターをリーク検出器として用いた気密テスト方法を実施した。その装置構成を図17に示す。

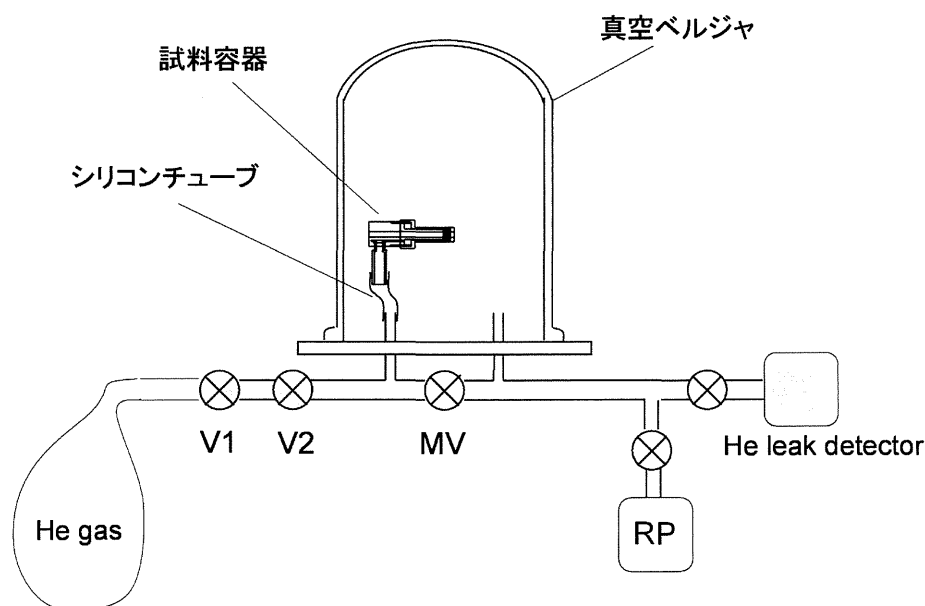


図 17: 気密テスト装置

試料容器は図中に示すように真空ベルジャの中にセットされ、減圧雰囲気にてテストが実施されるようになっている。真鍮製のフランジと真空ベルジャは、Oリングによりシールされる。フランジには二つの真空排気口を設け、片方にシリコンチューブを接続し、さらに試料容器と接続される。ヘリウムガス側のV1、V2バルブ、ヘリウムリークディテクター側のV4が閉じられた状態で、主バルブとV3を開き、まずロータリーポンプで真空排気(粗排気)を行う。この際に、試料容器側と真空ベルジャ側が同時に真空排気される。その後、V3を閉じV4を開け、ヘリウムリークディテクターによる真空排気(本排気)を行い、ヘリウムリークディテクターの質量分析を開始する。主バルブを閉じた後、V1を開閉し、ヘリウムをV1とV2の配管内に導入する。その後、V2を徐々に開いて微量のヘリウムガスが試料容器に導入されるようにする。もし試料容器にリーク箇所があれば、真空ベルジャ内にヘリウムが漏れ、右側の配管を通してヘリウムリークディテクターで検出される。リークがなければヘリウムは検出されず、試料容器の気密性を確認することができる。

真空ベルジャを用いて試料容器側とベルジャ側を同時に減圧する理由は、試料容器の外部と内部の圧力差を極力小さくすることで、薄いバナジウムディスクへの応力負荷を可能な限り低減し、ディスクへの歪みの導入を防ぐためである。図中では、最終電子ビーム溶接工程後の試料容器のテストの様子を示しているが、気密テストは前述のように、電子ビーム溶接の途中工程においても実施した。

2.4 試料導入方法

試料導入作業は全てグローブボックス内で行った。図18に試料導入の模式図を示す。グローブボックスはMBRAUN社製のlabmaster130を用いた。グローブボックス内部は高純度ヘリウムガスが循環しており、O₂濃度は2 ppm以下、及びH₂O濃度は1 ppm以下にまで低減されている。

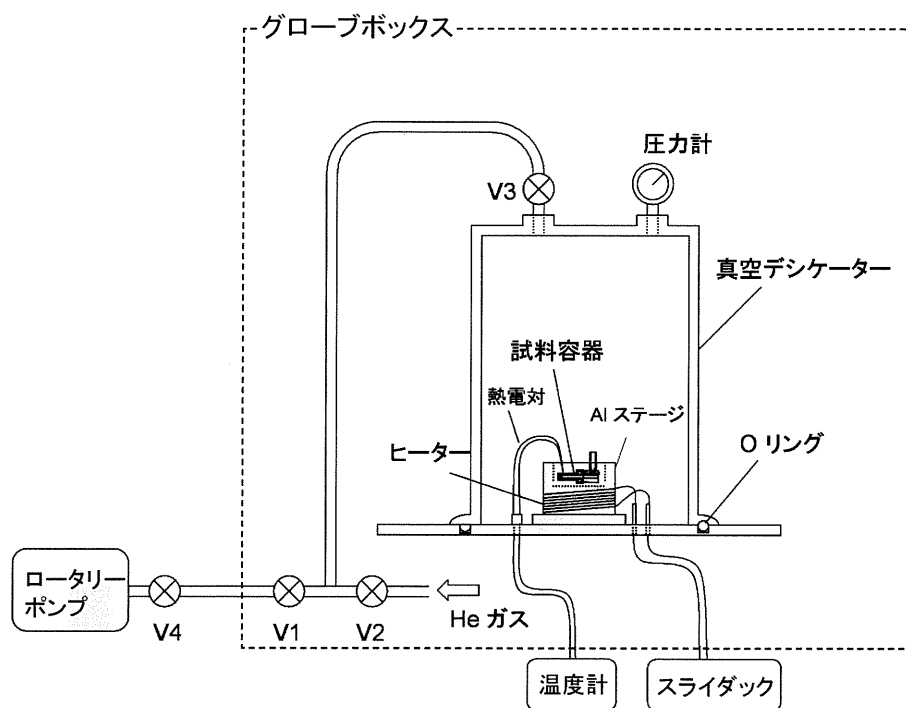


図 18: 試料導入環境模式図

実際の導入方法の手順を以下に述べる。(図 19 参照)

- (a) あらかじめステンレスパイプ中にルビジウム試料をセットする
- (b) パイプ中の試料が固まっていることを確認した後, 試料容器の試料溜め部分にパイプを連結する. このとき, 試料の上にはモリブデン棒をのせておく.
- (c) 真空排気を行い試料容器内部及び周囲を減圧する. ヒーターで試料容器を加熱し, 再びパイプ中の試料を溶かす. パイプ中の試料は融解すると同時に試料溜め部分に導入されるが, これはモリブデン棒が落ちこむことにより確認できる.
- (d) ヘリウムをリークし, ヘリウム圧により試料を試料容器の試料スペースまで押し込む.
- (e) 試料導入後, 試料溜めにはモリブデン製の落とし蓋 ($\phi 4 \times 5 \text{ mm}$) を入れる. これにより実験中の試料の蒸発を軽減する.

以上の方法で試料の導入を行い, 導入の確認は試料の導入前後の X 線透過強度を測定することにより行った.

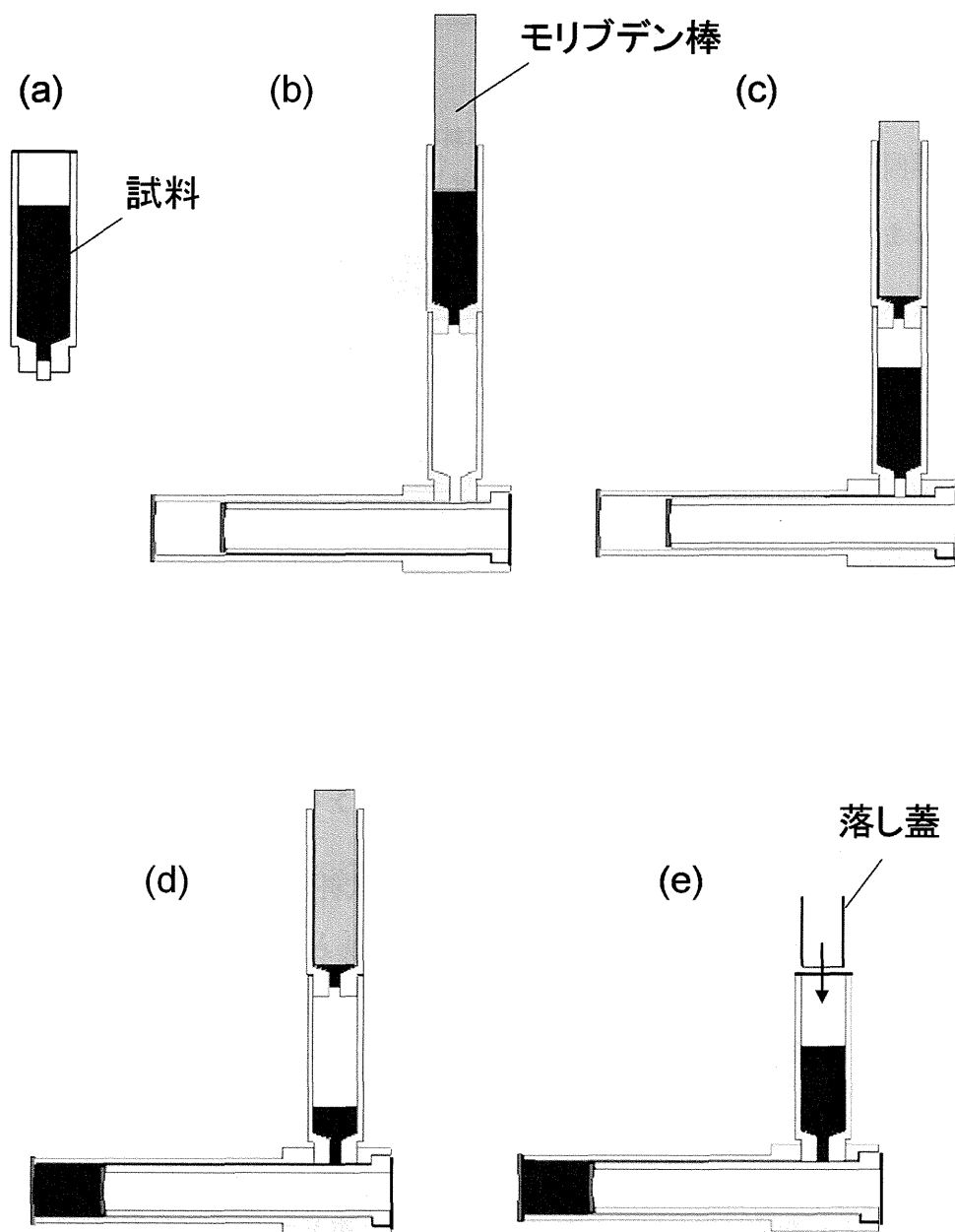


図 19: 試料導入手順

2.5 測定条件

ルビジウムの圧力温度相図と本実験での測定点を図 20 に示す。連続的な密度低下を実現するためには、気液共存曲線を横切らないように温度圧力を制御する必要がある。本実験では 100 °C 10 bar から 500 °C 200 bar, 800 °C 200 bar, 1100 °C 200 bar, 1400 °C 200 bar の条件において測定を行った。当初は、さらに流体を膨張させ、液体からより希薄な気体状態にいたる幅広い密度領域での測定を予定していたが、測定上のトラブルにより 1400 °C 200 bar までの測定となった。100 °C 10 bar においてルビジウムの密度は 1.46 gcm^{-3} であり、1400 °C 200 bar では 0.88 gcm^{-3} にいたる。1つの条件における散乱スペクトルの測定時間は約 90 分である。

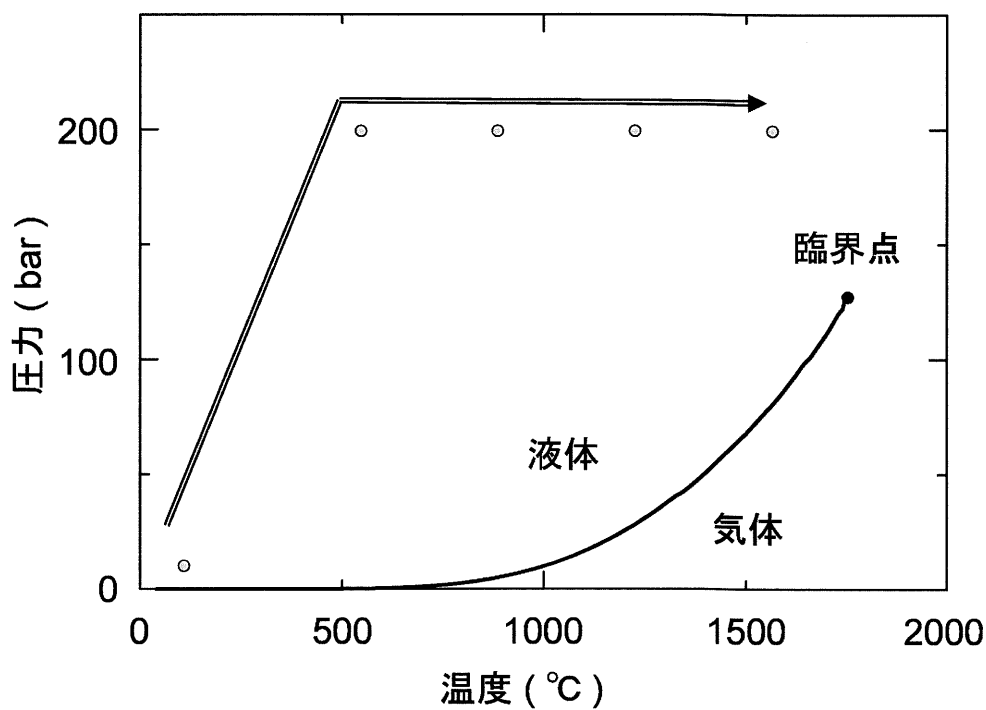


図 20: 測定温度圧力条件

3 流体ルビジウムの動的構造

3.1 データ解析

3.1.1 動的構造因子の導出

測定によって得られる散乱スペクトルには, 流体ルビジウムからの散乱だけではなく, 試料容器自体からの散乱も含まれている. 以後, ルビジウムと試料容器全体からの散乱を“散乱スペクトル ($I_{\text{total}}(Q, \omega)$)”, 試料容器のみからの散乱を“バックグラウンド ($I_{\text{bg}}(Q, \omega)$)”と表記する.

A. 散乱スペクトル

図 21 に各条件において得られた散乱スペクトルを示す. 各スペクトルの比較が行いやすいように, それぞれ散乱スペクトルの積分強度で規格化してある. 100 °C 10 bar においては明確な非弾性ピークが見られ, 散乱ベクトルの変化に伴いそのピーク位置は変化している. 他の条件においても同様の変化が見られる.

B. バックグラウンド

前述の通り測定実験は二回に分けて行っている. 初回の測定 ($Q=3.19 \text{ nm}^{-1}, 4.53 \text{ nm}^{-1}$) では, X線透過部に多結晶バナジウムを用いた試料容器を使用しており, バックグラウンド測定は空の試料容器を別に準備し行った. 二回目の測定 ($Q=8.31 \text{ nm}^{-1} \sim 20.94 \text{ nm}^{-1}$) ではX線透過部に単結晶バナジウムを用いた試料容器を使用した, 1400 °C 200 bar の時点でルビジウム試料が試料容器から枯渇してしまったため, その後, 空になった試料容器をバックグラウンドの測定用として用いた. 図 22 に各条件において得られたバックグラウンドを示す. 散乱スペクトルの時と同様に, それぞれ散乱スペクトルの積分強度で規格化してある.

バナジウムの融点は 1726 °C と言われており, 720 °C 付近から再結晶が始まる. 単結晶バナジウムディスクに関して, 作製の工程上, ディスク内に歪が入っている可能性は高い. 今回行った測定実験はバナジウムの再結晶温度を超える温度領域に達しており, 測

定中にバナジウムディスクが再結晶する可能性がある。特に多結晶バナジウムを用いた初回の測定では、バックグラウンド測定も 100 °C から順に温度を上げて測定しているため、再結晶温度の前後でスペクトルの形に変化が生じることが考えられる。しかし、500 °C 以上の測定温度条件におけるバックグラウンドのスペクトルは、形、強度ともに大きな違いは見られなかった。また、二回目の測定に関しては、測定の都合上 1400 °C 200 bar から順に温度を下げてバックグラウンドの測定を行っているが、初回の測定と同様に 500 °C 以上の測定温度条件において大きな違いは見られなかった。以上のことより、バナジウムディスクの単結晶と多結晶の違いによるバックグラウンドの差異はほぼないと考えてよい。

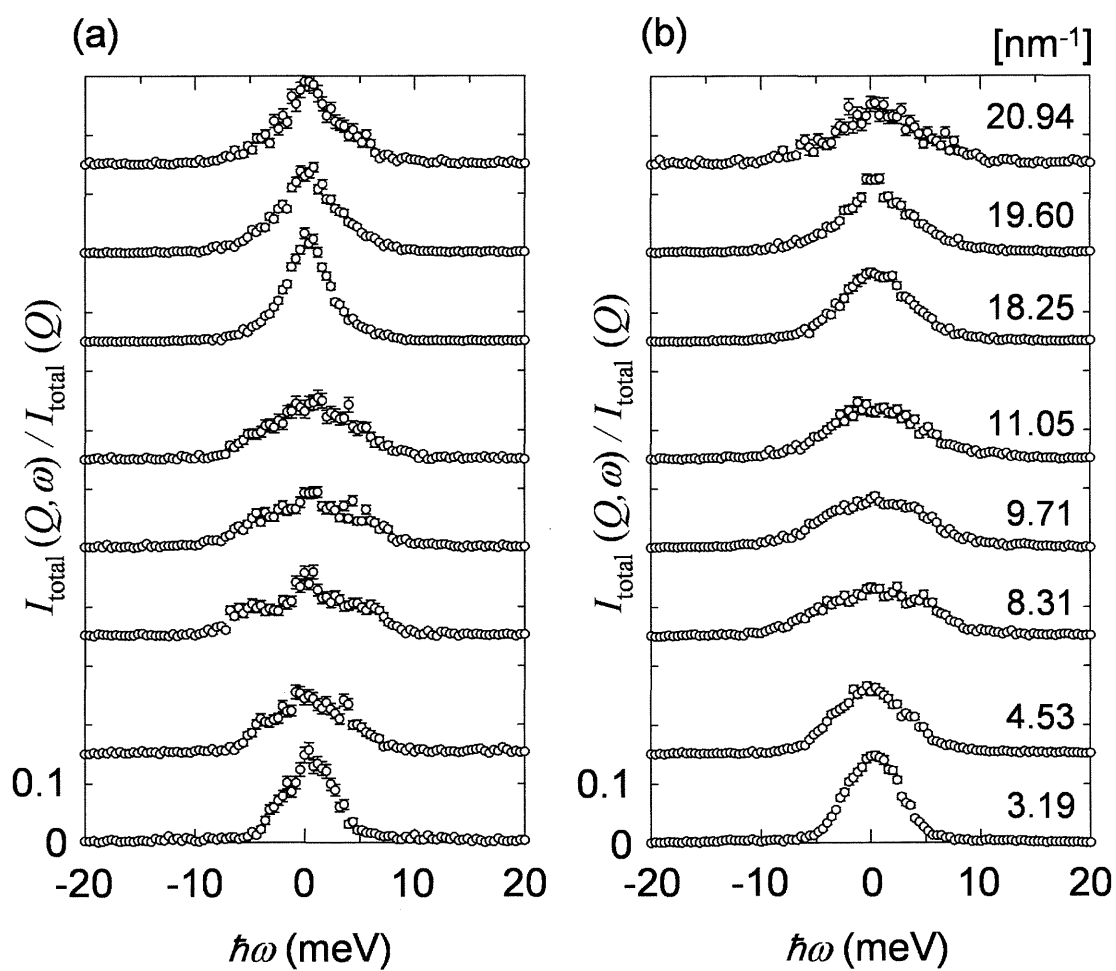


図 21: 散乱スペクトル. (a) 100 °C 10 bar (b) 500 °C 200 bar

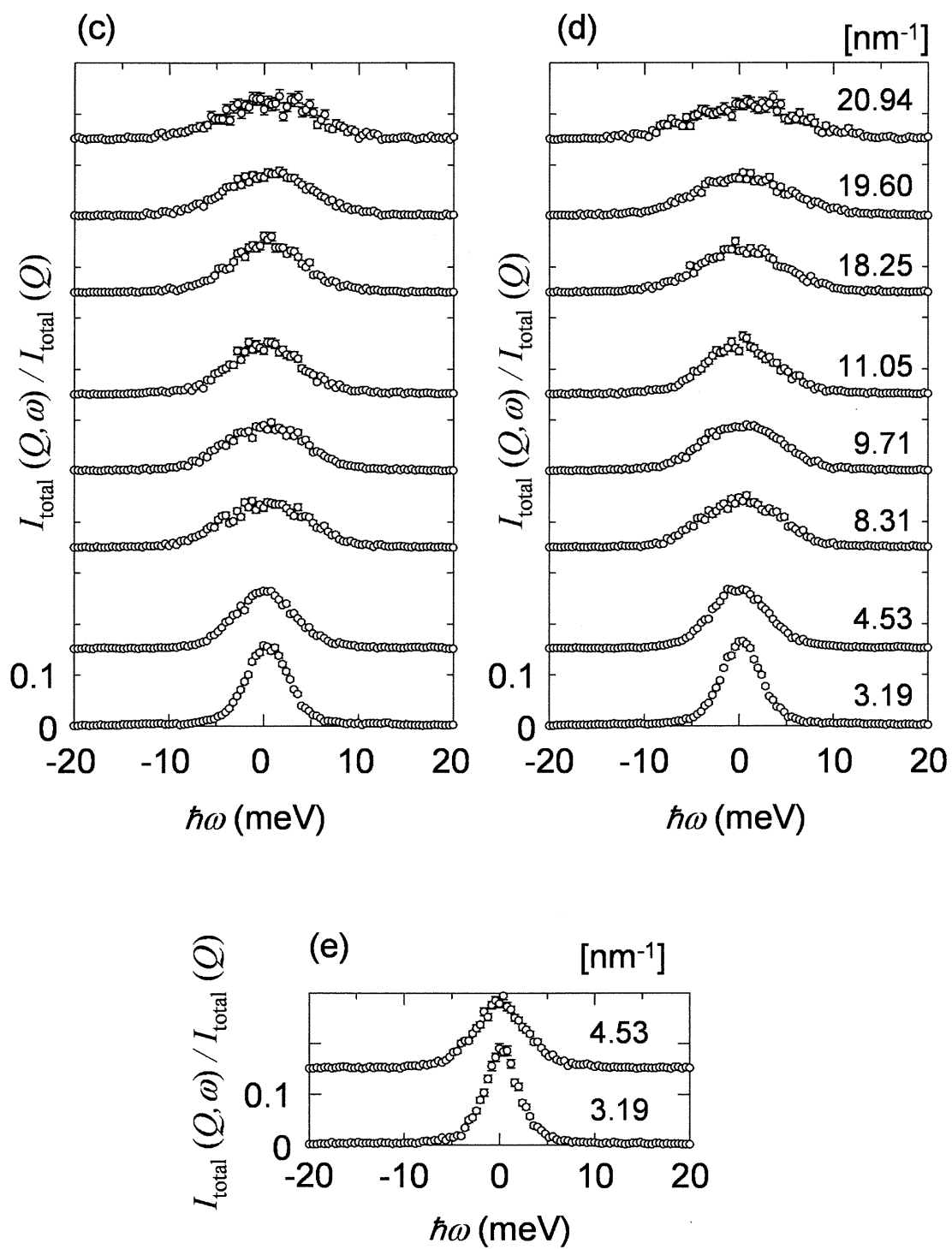


図 22: 散乱スペクトル. (c) 800 °C 10 bar (d) 1100 °C 200 bar
(e) 1400 °C 200 bar

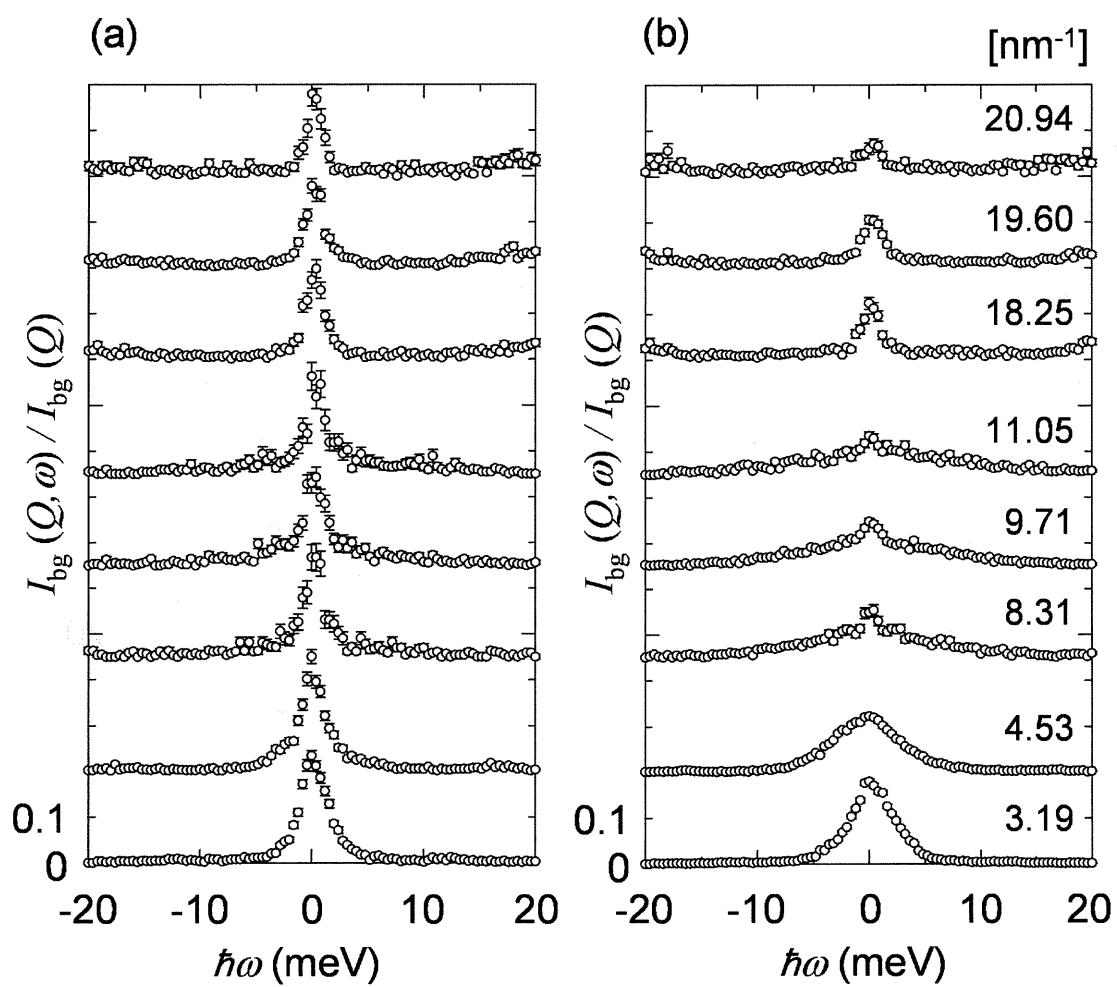


図 23: バックグラウンド. (a) 100 °C 10 bar (b) 500 °C 200 bar

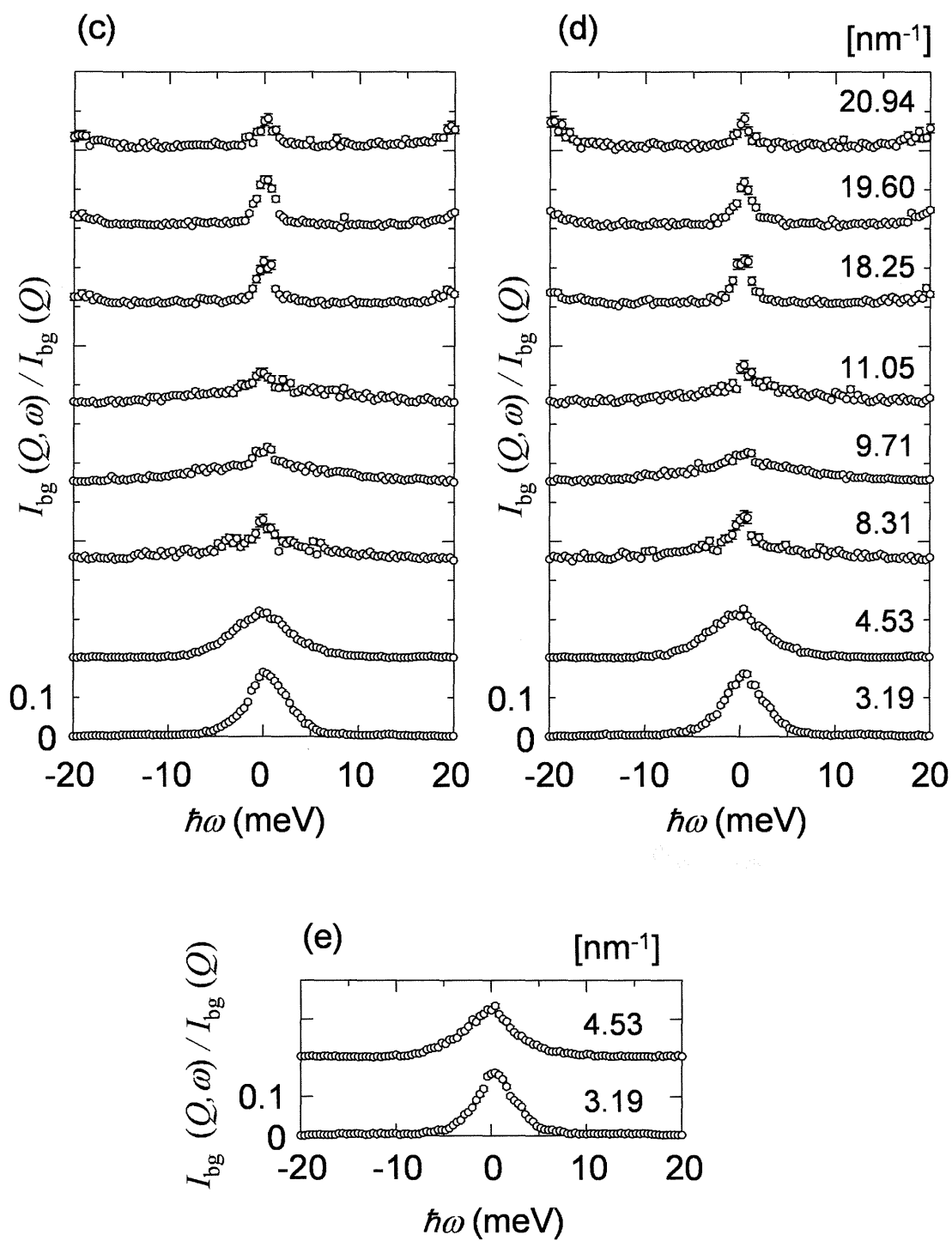


図 24: バックグラウンド. (c) 800 °C 200 bar (d) 1100 °C 200 bar
(e) 1400 °C 200 bar

各条件について、散乱スペクトルからバックグラウンドを差し引くことで、動的構造因子を導出する。その際、式(5)に示すように試料の入った試料容器と空の試料容器での透過X線強度の比によりバックグラウンドの吸収補正を行っている。

$$I_{\text{sample}}(Q, \omega) = I_{\text{total}}(Q, \omega) - \frac{I_{\text{total}}}{I_{\text{bg}}} I_{\text{bg}}(Q, \omega) \quad (6)$$

ここで、 I_{total} 、 I_{bg} はそれぞれ、試料の入った試料容器、空の試料容器を測定したときの透過X線強度であり、 $I_{\text{sample}}(Q, \omega)$ は流体ルビジウムのみからの散乱を示す。例として500 °C, 200 bar, $Q = 9.71 \text{ nm}^{-1}$ における $I_{\text{total}}(Q, \omega)$ 、 $I_{\text{bg}}(Q, \omega)$ 、及び $I_{\text{sample}}(Q, \omega)$ を図25に示す。

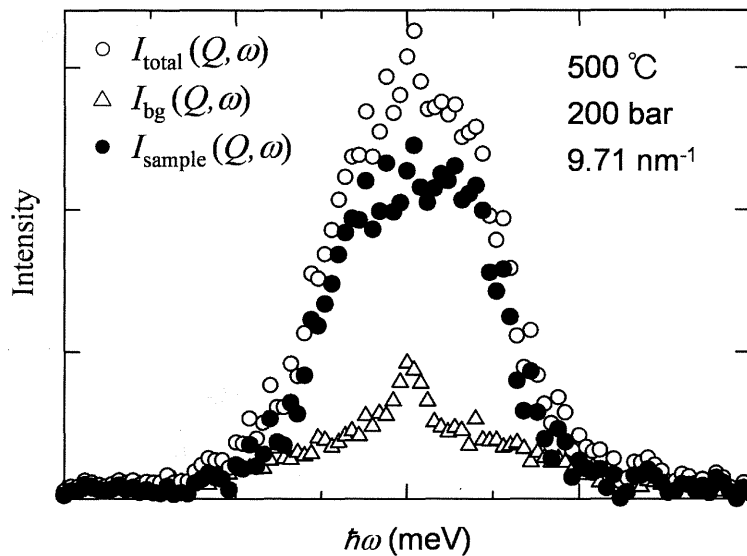


図 25: $I_{\text{sample}}(Q, \omega)$ の導出

$I_{\text{sample}}(Q, \omega)$ を積分強度、すなわち $I_{\text{sample}}(Q)$ で規格化した値は以下の式で動的構造因子 $S(Q, \omega)$ と関連づけられる。

$$\frac{I_{\text{sample}}(Q, \omega)}{I_{\text{sample}}(Q)} = \frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} \quad (7)$$

ここで、 $S(Q)$ は $S(Q, \omega)$ の積分強度である。

以上の手順で各条件における流体ルビジウムの動的構造因子を導出した。図26,27に得られた動的構造因子を示す。

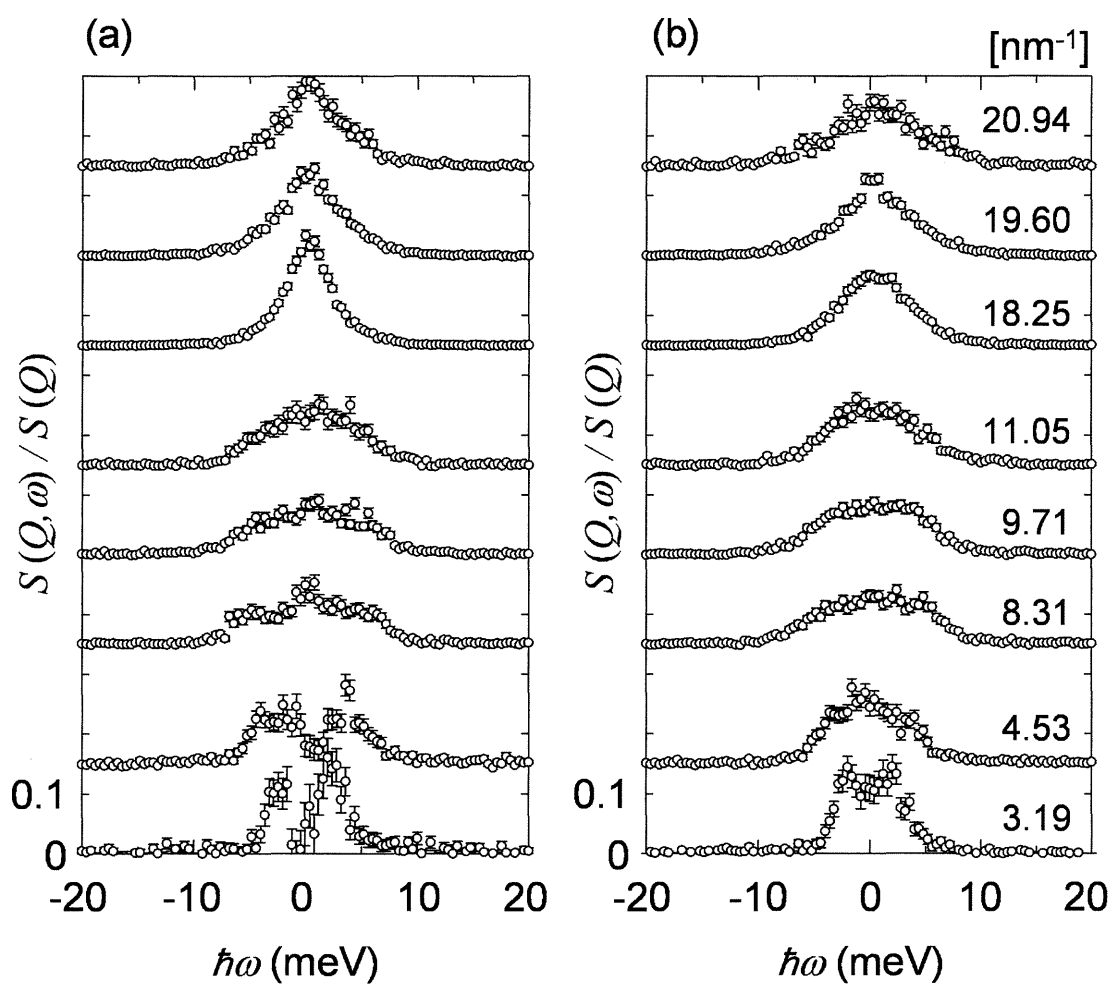


図 26: 動的構造因子. (a) 100 °C 10 bar (b) 500 °C 200 bar

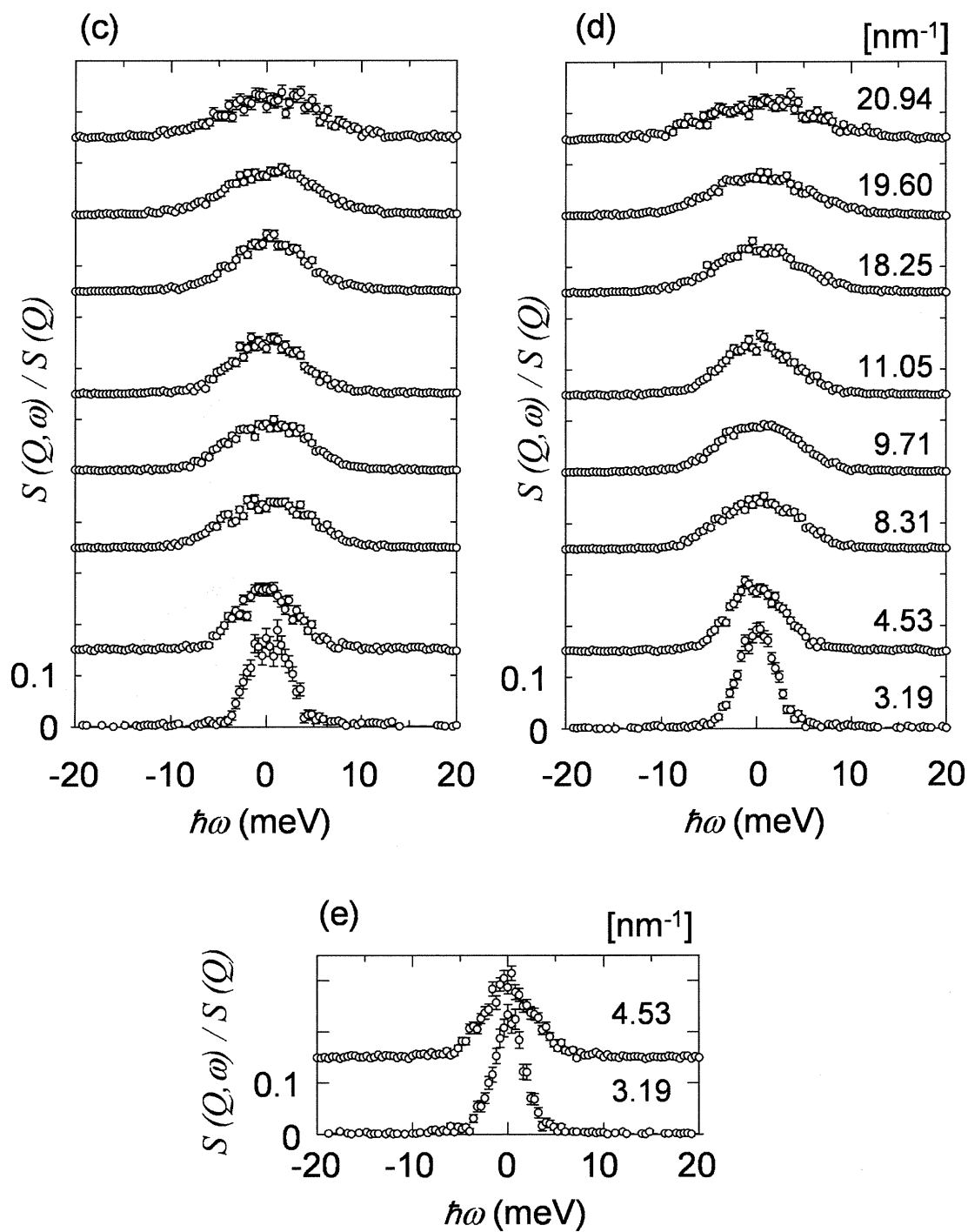


図 27: 動的構造因子. (c) 800 °C 200 bar (d) 1100 °C 200 bar
(e) 1400 °C 200 bar

100 °C 10 bar では, 散乱強度が小さいため, 低散乱ベクトル領域においてスペクトルの形に乱れがあるものの, 集団運動による明確な非弾性ピークが観測された. そのピーク位置は散乱ベクトルの変化に伴い移動する. $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$ から散乱ベクトルが増大するに伴い, 非弾性ピークの位置は高エネルギー側へと移行していく. しかし, $Q = 8.31 \text{ nm}^{-1}$ を境に, 今度は逆に低エネルギー側へと移動する. $Q = 18.25 \text{ nm}^{-1}$ 以上の散乱ベクトル領域では, 非弾性ピークは準弾性ピークの中に隠れてしまっているため, その位置を特定することが難しいが, スペクトルの形が Q の増大と共に広がっていることから, 再び高エネルギー側へと移行していることが推測される. 他の温度圧力条件での測定結果もまた,それほど明確な非弾性ピークは見られないものの, スペクトルの形には全 Q 領域にわたり同様の变化傾向が見て取れる.

静的構造因子 $S(Q)$ の第一ピークの位置に対応する散乱ベクトル付近では, 音響的な集団運動は著しく減退すると言われている. de Gennes narrowing[27] と呼ばれる現象である. 今回の測定条件である 100 °C 10 bar から 1400 °C 200 bar において, 静的構造因子の第一ピークは $1.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に見られ, この散乱ベクトル領域では音響的な集団運動は著しく減衰すると予想される. 本実験で観測された動的構造因子のスペクトル変化は de Gennes narrowing を反映している.

3.1.2 静的構造因子 $S(Q)$ との比較

当研究室でこれまでに測定されてきたルビジウムの静的構造因子(以下, $S(Q)$)を用いて今回の測定データを検証する. 図 28 は 100 °C 10 bar, 500 °C 200 bar, 1100 °C 200 bar 及び 1400 °C 200 bar について, $S(Q)$ と本実験で得られた $I_{\text{sample}}(Q, \omega)$ の積分強度を比較したものである. $I_{\text{sample}}(Q, \omega)$ の積分強度は原子散乱因子の二乗と偏光因子によって規格化し, さらに $S(Q)$ と一致するように定数倍している. 図から分かるように, 密度依存性, 各散乱ベクトル依存性, 共に定性的に良い一致を示している. これは今回の測定データの信頼性を示す.

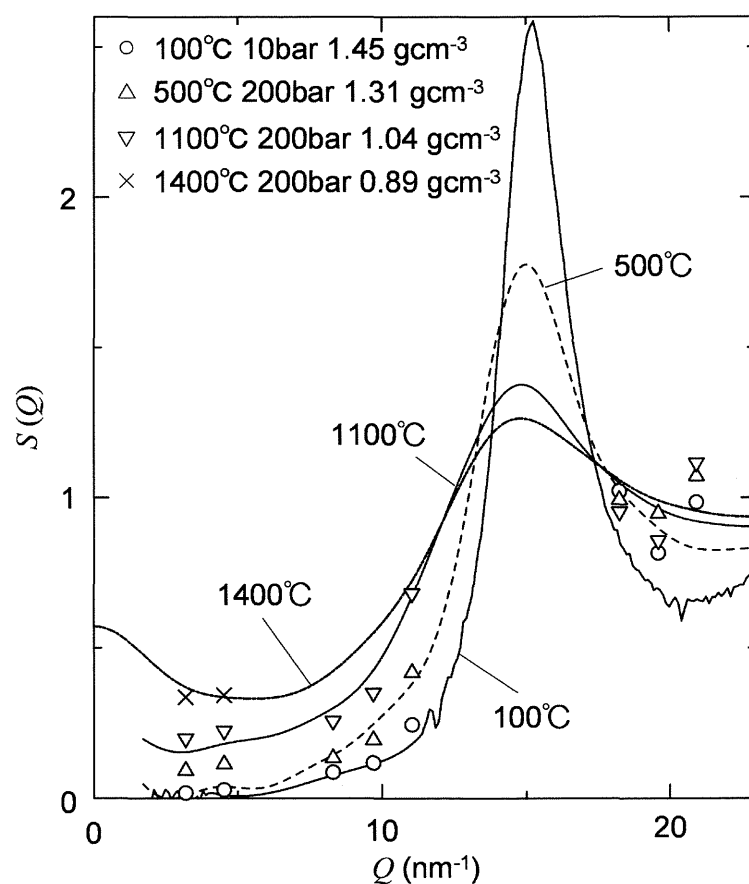


図 28: $S(Q, \omega)$ の積分強度と $S(Q)$ の比較

3.1.3 分解能関数

各散乱ベクトルについて測定した分解能関数を図 29,30 に示す. データ解析には二つのローレンツ関数で最小二乗フィッティングしたものをモデル関数として用いた.

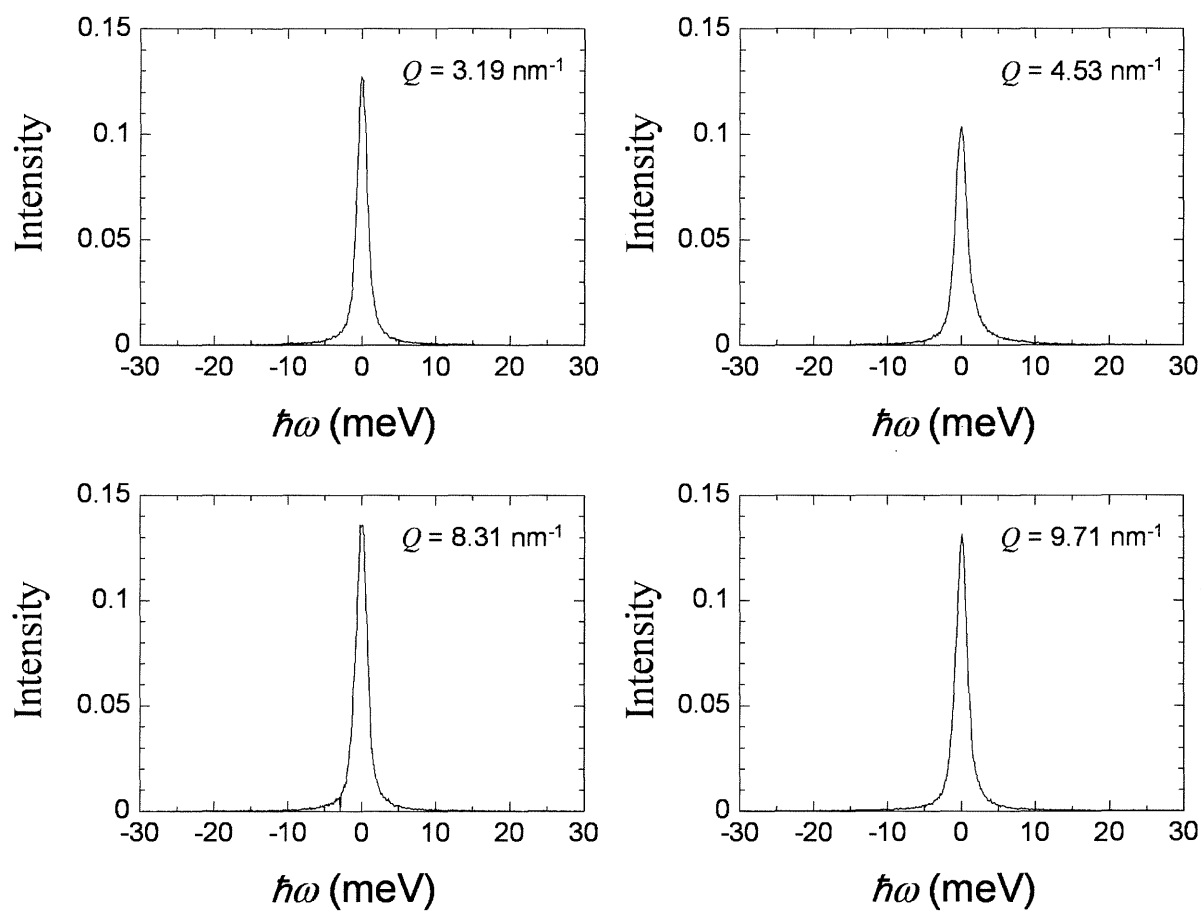


図 29: 分解能関数

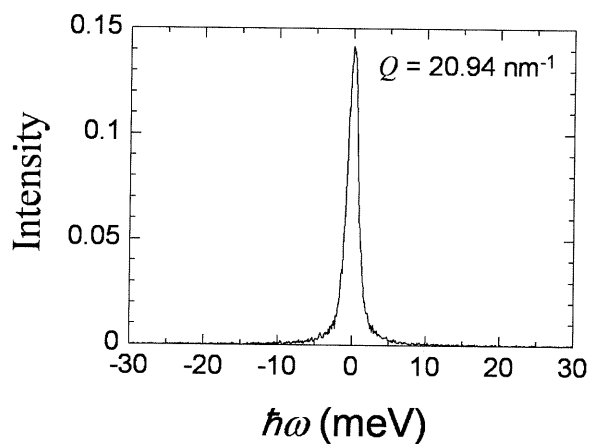
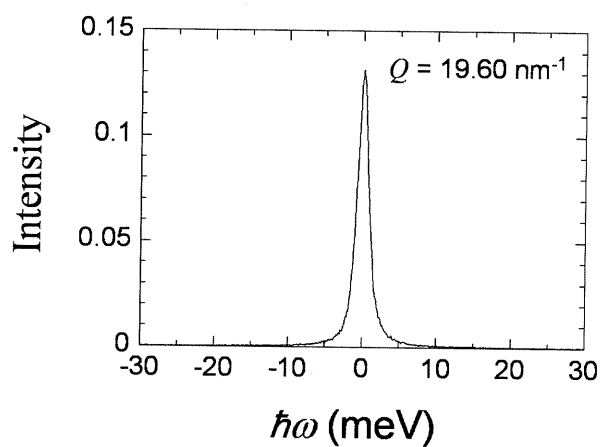
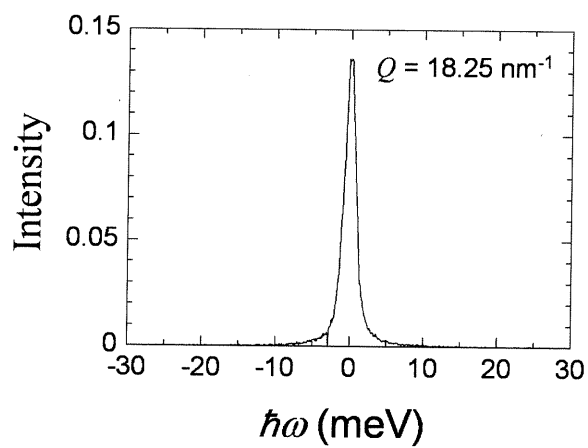
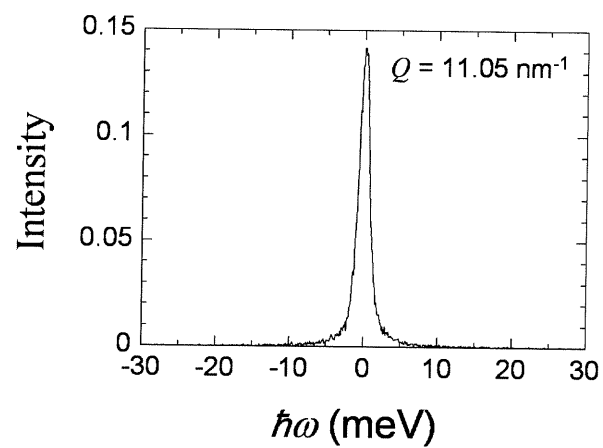


図 30: 分解能関数

3.1.4 減衰調和振動子 (Damped Harmonic Oscillator) モデルによる $S(Q, \omega)$ のフィッティング

エネルギー移動量が0に対応するローレンツ関数と、音響モードに対応する減衰調和振動子 (Damped Harmonic Oscillator: DHO) [28] からなるモデル関数 (以後, DHO モデル) で $S(Q, \omega)$ のフィッティングを行った。DHO モデルは、流体水銀 [29] など、液体に関する数多くの測定実験の解析において成功を収めている。DHO モデルは下式で示され、統計的な占有係数も考慮されている。

$$\frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} = \frac{\hbar\omega/k_B T}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \left\{ \frac{A_0}{\pi} \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} + \frac{A_Q}{\pi k_B T \hbar} \frac{4\Gamma_Q \sqrt{\Omega_Q^2 - \Gamma_Q^2}}{(\omega^2 - \Omega_Q^2)^2 + 4\omega^2 \Gamma_Q^2} \right\} \quad (8)$$

第一項が準弾性ピークとなるローレンチアン、第二項が非弾性ピークとなる DHO である。 A_0 と Γ_0 は準弾性ピークの強度と幅に相当する。また、 A_Q , Ω_Q そして Γ_Q はそれぞれ、非弾性ピークの強度、位置、幅に相当する。DHO モデルと本実験において測定した分解能関数で畳み込み積分を行い、 $S(Q, \omega)$ に対して最小二乗フィッティングすることで、上記パラメータの最適化を行った。フィッティングの一例を図 31 に示す。

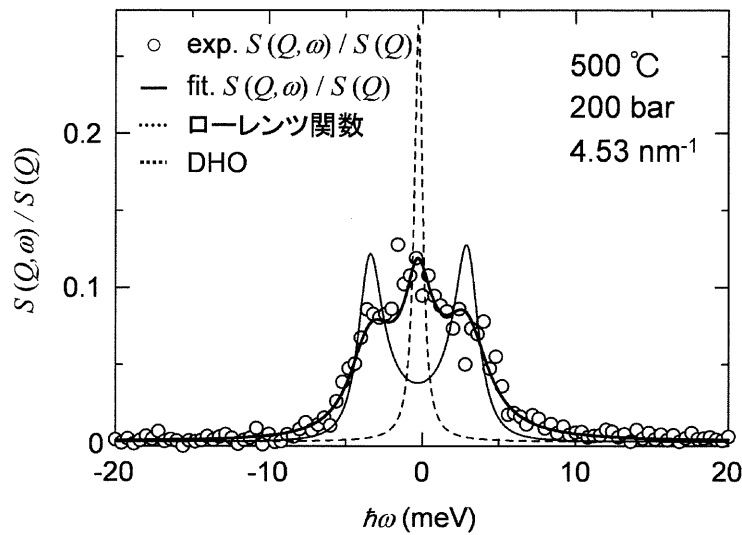


図 31: DHO モデルによる $S(Q, \omega)/S(Q)$ のフィッティング

0 meV, 数 meV の位置に見られる点線はそれぞれローレンチアン, DHO に相当する。実際のフィッティングにより得られた $S(Q, \omega)$ を実線で示している。

3.2 結果

3.2.1 集団励起の分散関係

$S(Q, \omega)$ が明確な非弾性ピークをもち、散乱ベクトルの変化に伴うピーク位置の移行が見られることから、流体ルビジウム内に音響的な集団運動が存在していることが示された。縦流速密度相関関数 (longitudinal current correlation function 以後, $J_l(Q, \omega)$) を求め、そのピーク位置を流体ルビジウム内に存在する集団運動の励起エネルギーとした。その導出の際、 $S(Q, \omega)$ には DHO モデルでフィッティングしたものをを用いている。 $J_l(Q, \omega)$ の一例を図 32 に示す。

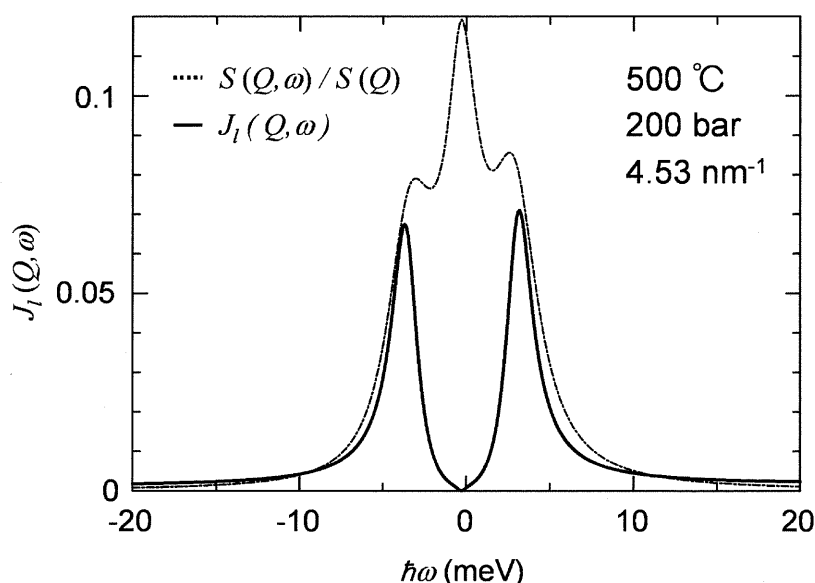


図 32: 縦流速密度相関関数 (current correlation function)

各条件において得られた集団運動の分散関係を図 33 に示す。100 °C 10 bar については Copley らが行った非弾性中性子散乱実験の 320 K の結果と非常に良い一致を示した。100 °C 10 bar から 1400 °C 200 bar まで系統的に変化している。低散乱ベクトル領域では温度の上昇に伴い、集団励起エネルギーは減少する傾向にあるが、高散乱ベクトル領域では逆に増加の傾向がある。 $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}, 4.53 \text{ nm}^{-1}$ における低密度流体ルビジウムの分散関係は本実験により初めて得られた。

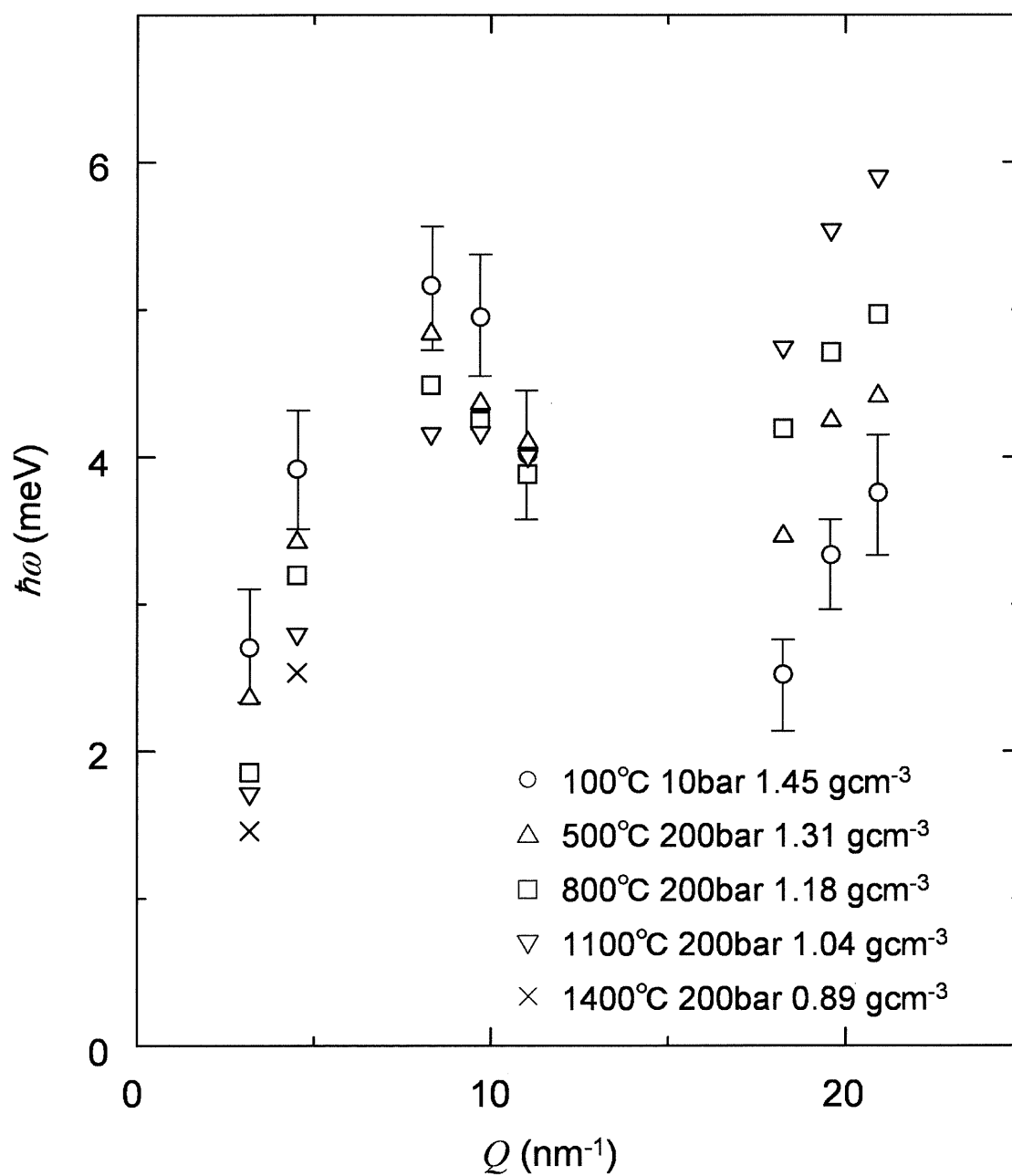


図 33: 縦流速密度相関関数から導出した集団励起の分散関係

DHO の半値幅, Γ_Q の散乱ベクトル依存性を図 34 に示す. 誤差範囲が大きい為, 各散乱ベクトルに対する密度依存性の議論は不可能だが, 散乱ベクトル依存性は密度に依らずほぼ同様の变化傾向を示しており, Γ_Q の値は散乱ベクトルの増加と共に増大する傾向にある. Γ_Q はその逆数が集団運動の持続時間に対応しており, その周波数はサブピコ秒のオーダーである.

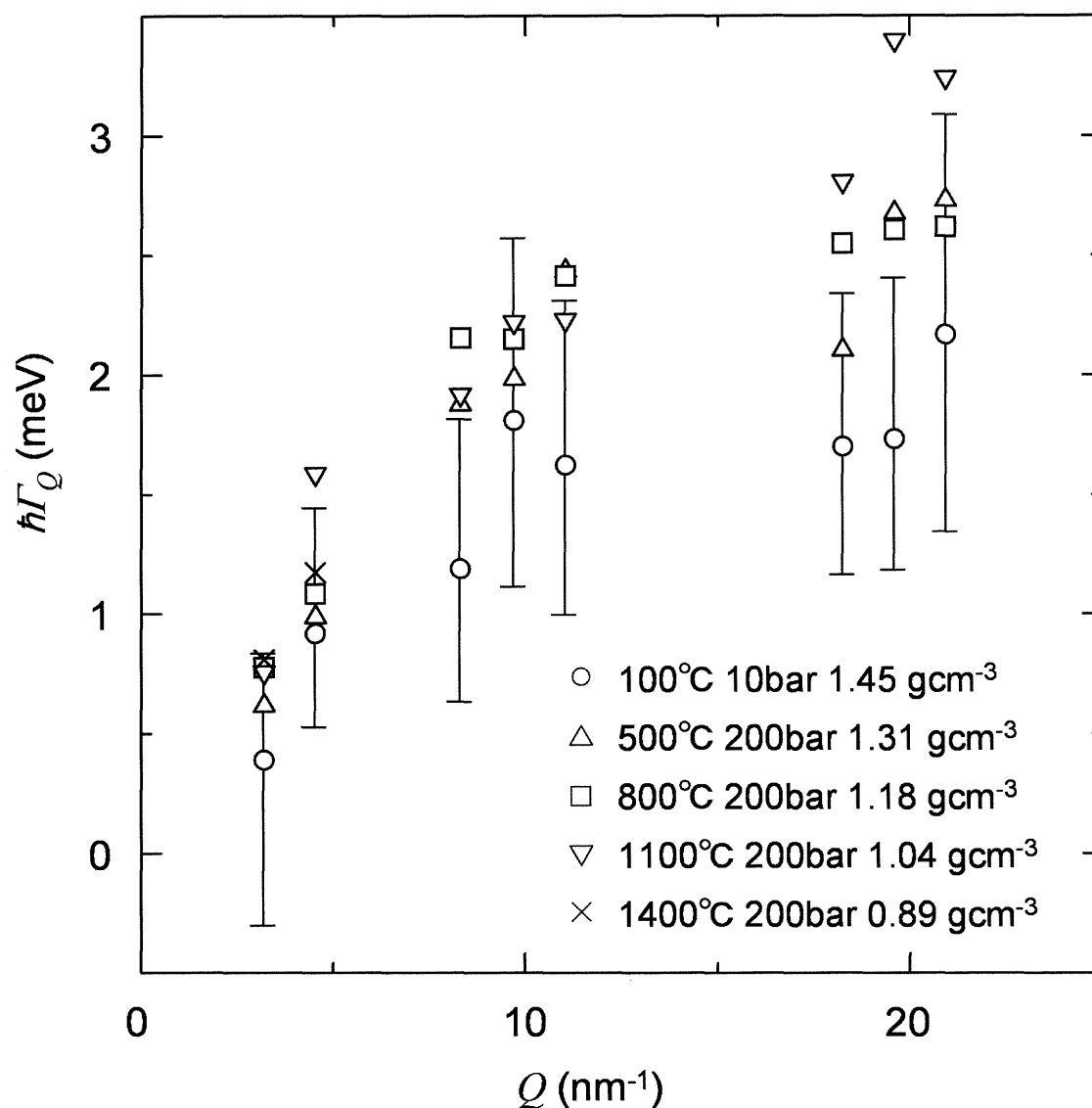


図 34: DHO の半値幅 Γ_Q の各密度における散乱ベクトル依存性

3.2.2 断熱音速との比較

ω/Q が速度の次元を持つことから分かるように、長波長極限における分散関係の傾きは断熱音速に相当する。低密度流体ルビジウムの断熱音速については、Arnold らが幅広い温度圧力領域において超音波測定を行っている [30]。本実験で得られた分散関係における $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}, 4.53 \text{ nm}^{-1}$ の結果と、同条件について超音波測定により得られている断熱音速を図 35 に示す。100 °C 10 bar での断熱音速の値は、Ohse の結果 [14] を用いている。全条件において、 $Q = 4.53 \text{ nm}^{-1}$ における励起エネルギーは断熱音速に対して正に偏差していることがわかる。

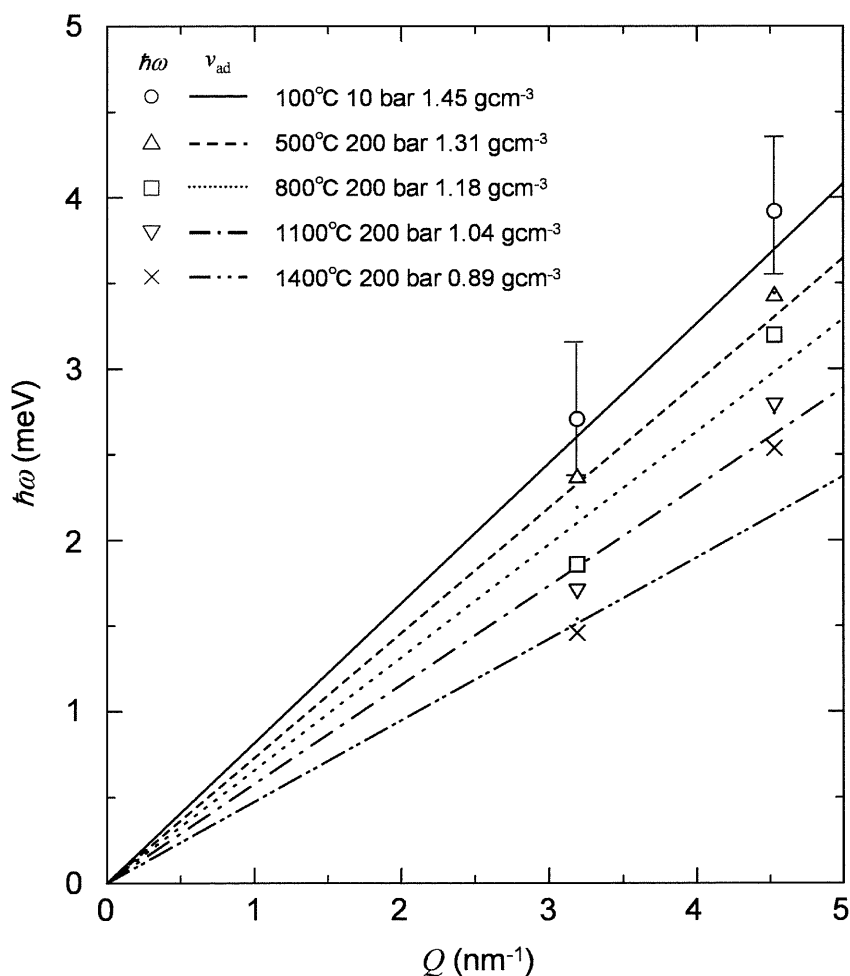


図 35: $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}, 4.53 \text{ nm}^{-1}$ における集団運動の励起エネルギーと断熱音速との比較

$Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$ と $Q = 4.53 \text{ nm}^{-1}$ の励起エネルギーの断熱音速に対する偏差の密度依存性を図 36 に示す. $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$ において, 励起エネルギーは 2 meV 付近の値をとるが, 分光器の分解能は $1.5 \sim 1.8 \text{ meV}$ である. 従って, その絶対値は信頼性に欠けるため議論しないが, 1.1 gcm^{-3} 付近の密度領域を境に偏差の密度依存性は変化する. 1.1 gcm^{-3} 以上の密度領域では低密度化に伴い減少傾向を示すが, 1.1 gcm^{-3} 以下の領域では一定に落ち着く傾向にある. $Q = 4.53 \text{ nm}^{-1}$ では, 100°C 10 bar において, 若干の正の偏差が見られ, 低密度化してもその偏差はほぼ一定であるが, それは最も低密度となる 1400°C 200 bar において増大する.

ある散乱ベクトルにおいて励起エネルギーが断熱音速に対して正に偏差するという結果は, その散乱ベクトルに対応する波長の音波が断熱音速よりも速い速度で伝わることを表している. $Q = 4.53 \text{ nm}^{-1}$ は実空間上で 1.4 nm 程度のスケールに対応する. 従って, 密度の低下に伴い $Q = 4.53 \text{ nm}^{-1}$ の励起エネルギーの偏差が増大することは, 流体内に不均質性が生じ, 1.4 nm 程度の硬い部分が存在し始めることを意味する. 一方, $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$ は実空間上で 2.0 nm 程度のスケールに対応する. $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$ に関して, その偏差が低密度化と共に減少することが何に起因するかは分からないが, $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$, 4.53 nm^{-1} 共に, 偏差の密度依存性に変化が見られた密度領域は電子系が不安定となる領域に対応している.

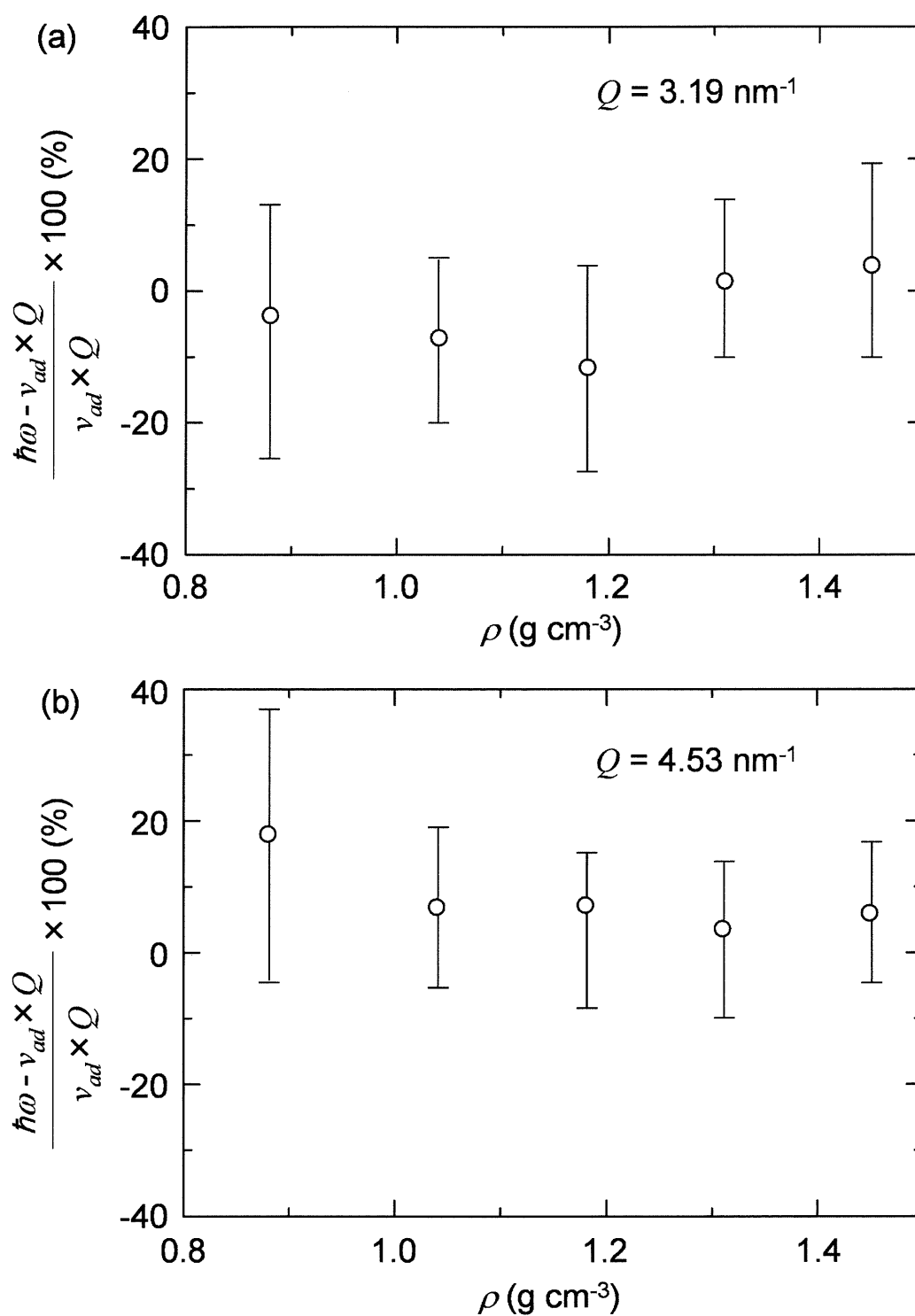


図 36: $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}, 4.53 \text{ nm}^{-1}$ における集団運動の励起エネルギーの断熱音速 v_{ad} に対する分散. (a) $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$ (b) $Q = 4.53 \text{ nm}^{-1}$

分散関係より音速を見積もり, 断熱音速と比較する. 分散関係の低散乱ベクトル領域を一次直線でフィッティングし, その傾きより音速を求めた. 図 37 は断熱音速と分散関係から得られた音速の比較である. 白丸は分散関係より見積もった音速, 実線は超音波測定により得られている音速 [30] である.

分散関係より見積もった音速は, 断熱音速と良く一致しているが, 最も低密度である 0.88 g cm^{-3} において, 大きく正に偏差する結果となった. これは, 流体ルビジウム内に, 速い音速を示す, すなわち硬い部分が存在することを捉えた結果であり, 構造不均質性が生じていることを支持するものである.

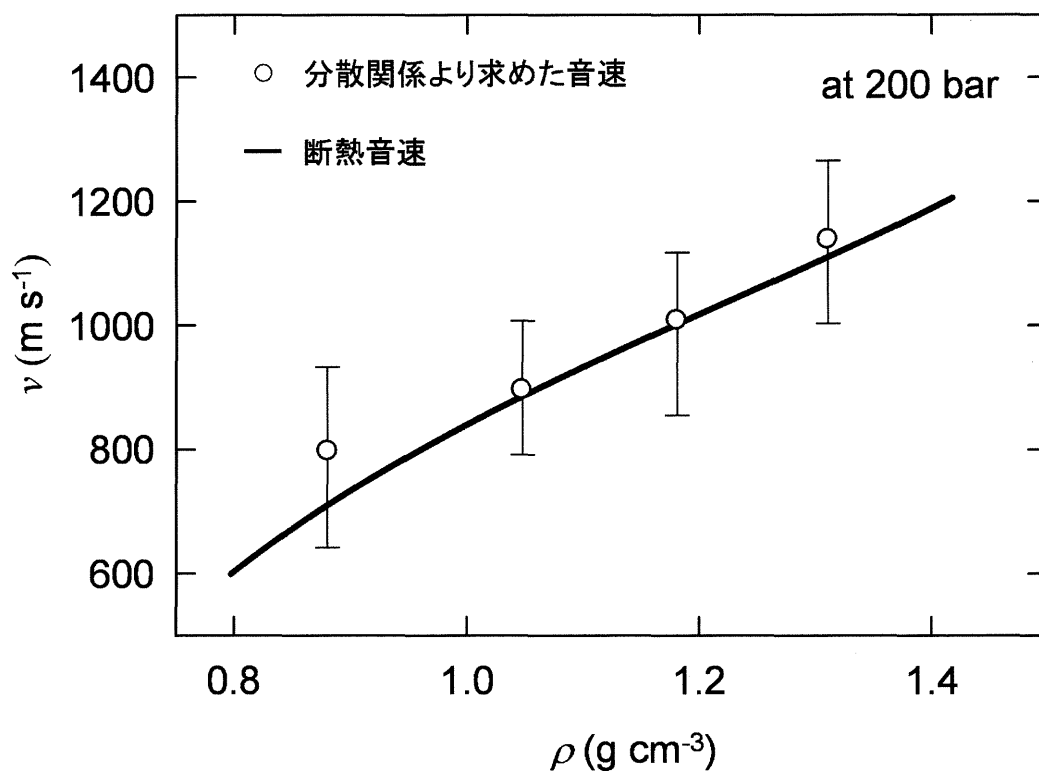


図 37: 分散関係から見積もった音速と断熱音速との比較

3.2.3 動的揺らぎの緩和時間の密度依存性

粘弾性理論によれば動的揺らぎの緩和時間は近似的に以下の式で表される [32].

$$\frac{1}{\tau(Q)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\omega_L^2(Q) - \omega_0^2(Q)} \quad (9)$$

$\omega_L(Q)$ は $S(Q, \omega)$ の 4 次のモーメントであり, 以下の式で近似される.

$$\omega_L^2(Q) \sim \frac{3k_B T Q^2}{m} + \omega_E^2 \left(1 - \frac{3 \sin(Qr_1)}{Qr_1} - \frac{6 \cos(Qr_1)}{(Qr_1)^2} + \frac{6 \sin(Qr_1)}{(Qr_1)^3} \right) \quad (10)$$

$$\omega_E^2 = \frac{4\pi n}{3m} \int r^2 g(r) \frac{d^2 \phi(r)}{dr^2} dr \quad (11)$$

m は原子の質量, ω_E はアインシュタイン振動数, r_1 は原子の種類, 熱力学的条件により決まる定数である. $c_L(Q) = \omega_L(Q)/Q$ は高周波数極限での音速を示し, $Q < 10 \text{ nm}^{-1}$ の Q 領域において, 非弾性 X 線散乱実験より得られる位相速度 $v(Q) = \omega_Q(Q)/Q$ と良く一致することが確認されている [33]. 音速の周波数依存性を模式的に表したものを図 38 に示しているが, 非弾性 X 線散乱実験では十分に大きい周波数まで測定可能であり, $c_L(Q) = v(Q)$ となる.

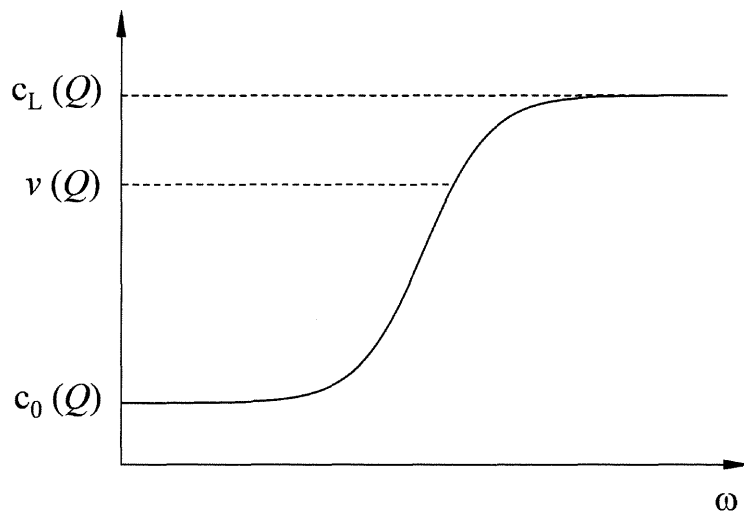


図 38: 音速の周波数依存性

$\omega_0(Q)$ は2次のモーメントであり (12) 式で定義される.

$$\omega_0(Q) = \sqrt{\frac{k_B T}{m S(Q)}} Q \quad (12)$$

これまでの X 線小角散乱実験と X 線回折実験において測定された $S(Q)$ を用いて, (12) 式より二次モーメントの導出を試みた. しかし, $Q < 5 \text{ nm}^{-1}$ の低散乱ベクトル領域に関しては, 実際に測定されていない Q 領域があること, 誤差が大きく二次モーメントが発散してしまうことなどの問題点があり, 二次モーメントの導出は困難であった.

そこで, $Q = 8.31 \text{ nm}^{-1}, 9.71 \text{ nm}^{-1}, 11.05 \text{ nm}^{-1}$ について, $\omega_L(Q)$ には本実験で得られた分散関係 $\omega_Q(Q)$ を使用し, 上式より緩和時間を導出した. 図 39 に緩和時間の密度依存性を示す. 誤差範囲が大きいいため, 散乱ベクトル依存性に関する議論はできないが, 緩和時間はサブピコ秒のオーダーを持ち, 低密度化に伴い増加する傾向が示された.

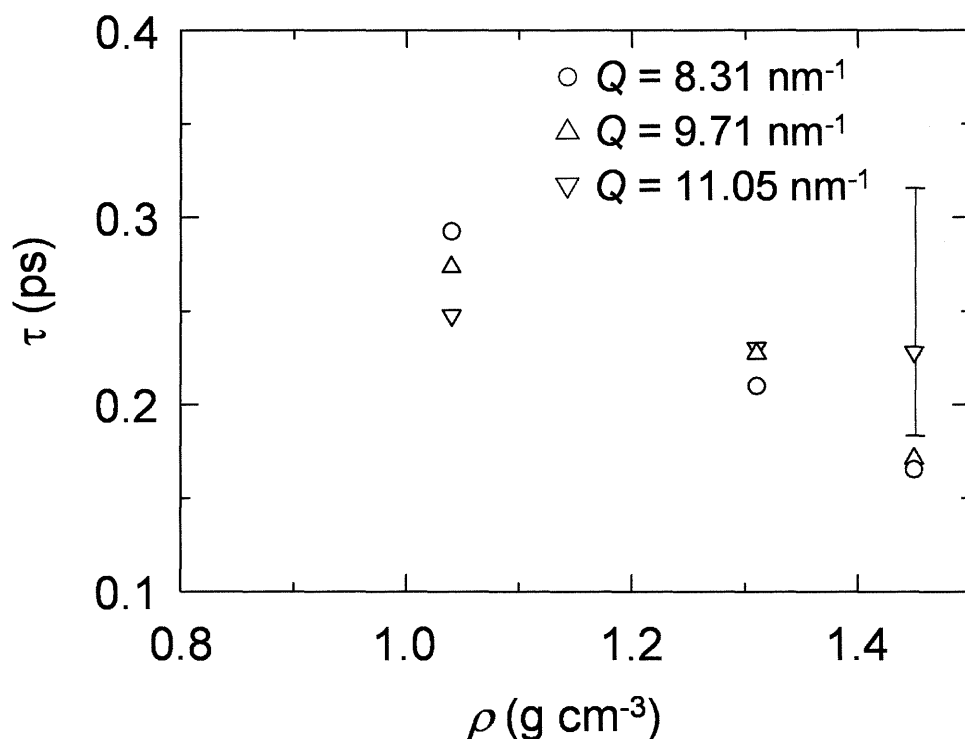


図 39: 緩和時間の密度依存性

3.2.4 電子ガス系の不安定性との関連

電子系の不安定性が系に与える影響を調べるため, 電子ガス固有の分散関係を導出する. 前述の通り, 電子ガスのバックグラウンドには一様な正電荷を仮定しているが, 電子系が熱力学的に不安定となり, 例えば電荷密度波 (Charge Density Wave: CDW) が生じた場合, 系の基底エネルギーが最小となるのは, 必ずしも正電荷が一様なときであるとは限らない. そこで, 正電荷背景の変形を許容する (deformable jellium) モデルを考える [34]. 通常の jellium は, deformable jellium に対し rigid jellium とも呼ばれる. Tran ら [35] は, rigid jellium 及び deformable jellium 内に電子の電荷密度波が生じる場合の音響的な集団運動を考察しており, 以下にその結果を示す.

deformable jellium において静的な密度揺らぎを許容した場合, 静的誘電関数は以下の式で表される [35].

$$e_{\text{DJ}}^{\text{CDW}}(\mathbf{q}, 0) = \frac{k_F^2}{12F_s(X)} + \frac{k_F}{12\pi X^2}[-G_{xc}(X, r_s)] \quad (13)$$

ここで, $X = q/2k_F$ であり, k_F はフェルミ波数である. また, k_F は (15) 式で r_s パラメータと関連づけられる.

$$k_F = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s} = \frac{1.9192}{r_s} \quad (14)$$

$F_s(X)$ は (16) 式で示されるリンドハルト関数 [11] である.

$$F_s(X) = \frac{1}{2} + \frac{1-X^2}{4X} \ln \left| \frac{1+X}{1-X} \right| \quad (15)$$

F_s は正の値をとり, $X \rightarrow 0$ では $1 - X^2/3$, $X \rightarrow 1$ では $1/2$, そして $X \rightarrow \infty$ では $1/3X^2$ の極限をとる. G_{xc} は静的局所場補正と呼ばれるもので, 電子ガス中の二電子間に働く有効相互作用に関係している. (17) 式は局所密度近似による量であり, 交換相関エネルギー E_{xc} に起因する. $X \leq 1$ の領域において静的局所場補正は (17) 式で正確に表現される.

$$G_{xc}(X, r_s) = \Gamma(r_s)X^2 \quad (16)$$

ここで,

$$1 < \Gamma(r_s) = - \left(\frac{k_F^2}{\pi} \right) \frac{d^2(n\epsilon_{xc})}{dn^2} = 1 - \left(\frac{k_F^2}{\pi} \right) \frac{d^2(n\epsilon_c)}{dn^2} < 1.93 \quad (17)$$

であり, ϵ_{xc} , ϵ_x はそれぞれ交換相関エネルギー, 交換エネルギーである.

$Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$, $Q = 4.53 \text{ nm}^{-1}$ について (8) 式より得られた静的誘電関数の密度依存性を図 40 に示す. $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$, 4.53 nm^{-1} 共に, $r_s > 5.25$ となる 1.1 gcm^{-3} 以下の領域で静的誘電関数が 0 を横切り負に転じている. 前述の通り, 圧縮率総和則によれば, 電子系の負の圧縮率は $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$ 極限で静的誘電関数が負になることを意味する. より高い散乱ベクトル領域においても, r_s が増加し, 負の圧縮率がさらに低下することで, 誘電関数は負に転ずる.

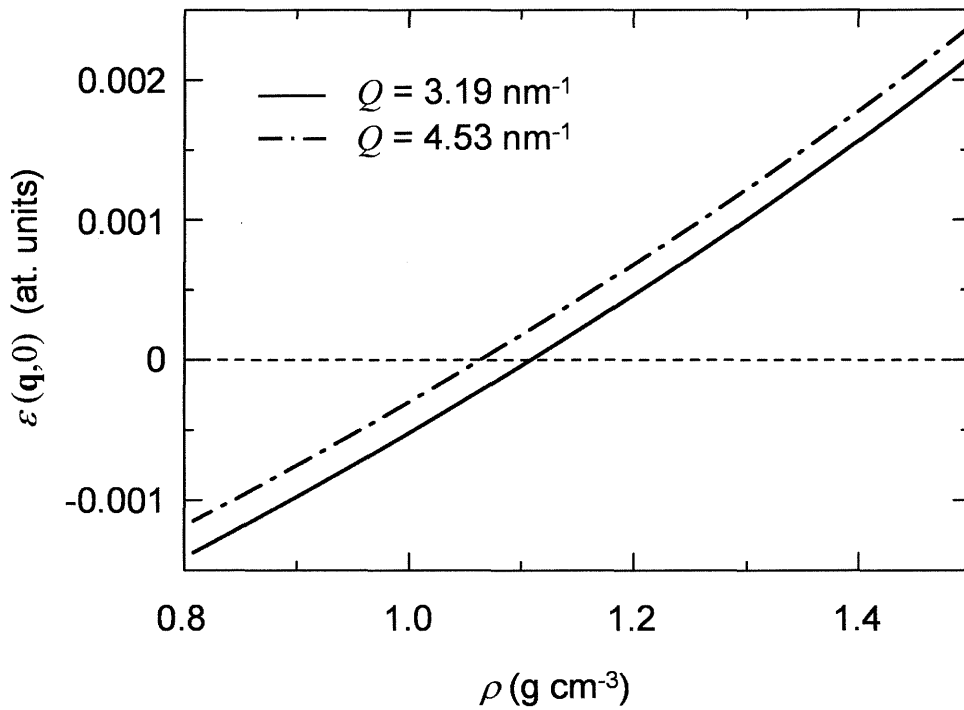


図 40: deformable jellium モデルで導出した $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$, 4.53 nm^{-1} での静的誘電関数の密度依存性

散乱ベクトル $\mathbf{q}$ における縦波の振動数 ω_{EG} は (19) 式で示される [35].

$$\omega_{\text{EG}}(q) = \left[\frac{4e_{\text{DJ}}^{\text{CDW}}(\mathbf{q}, 0)}{M} \right]^{1/2} q \quad (18)$$

M は一電子あたりの deformable jellium の質量である. (13) 式を用いて, 流体ルビジウムのイオン系を deformable jellium と考え, イオンコアの系全体の圧縮率への寄与を無視した, すなわち電子ガス固有の分散関係を導いた. 本実験の測定条件に対応する電子密度での分散関係を図 41 に示す. 横軸の散乱ベクトルはフェルミ波数の 2 倍で規格化している. 前述したとおり $r_s > 5.25$ での低散乱ベクトル領域において静的誘電関数は負の値をとるため, 分散関係は断裂を示している.

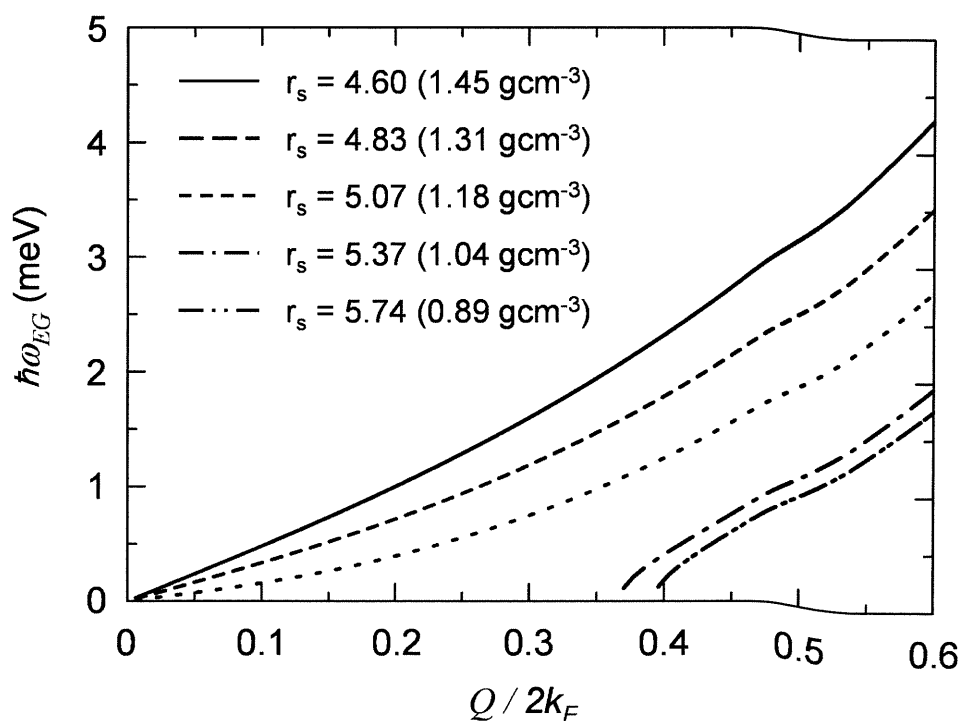


図 41: deformable jellium モデルで導出した電子ガス固有の分散関係

本実験で測定した分散関係と各条件に対応する電子ガス固有の分散関係について、静的局所場補正が (11) 式で正確に記述される低散乱ベクトル領域の結果を図 42 に示す。誘電関数が負の値を示す 1.1 gcm^{-3} 以下の領域では、電子ガス固有の分散関係は破断しているため値を持たない。

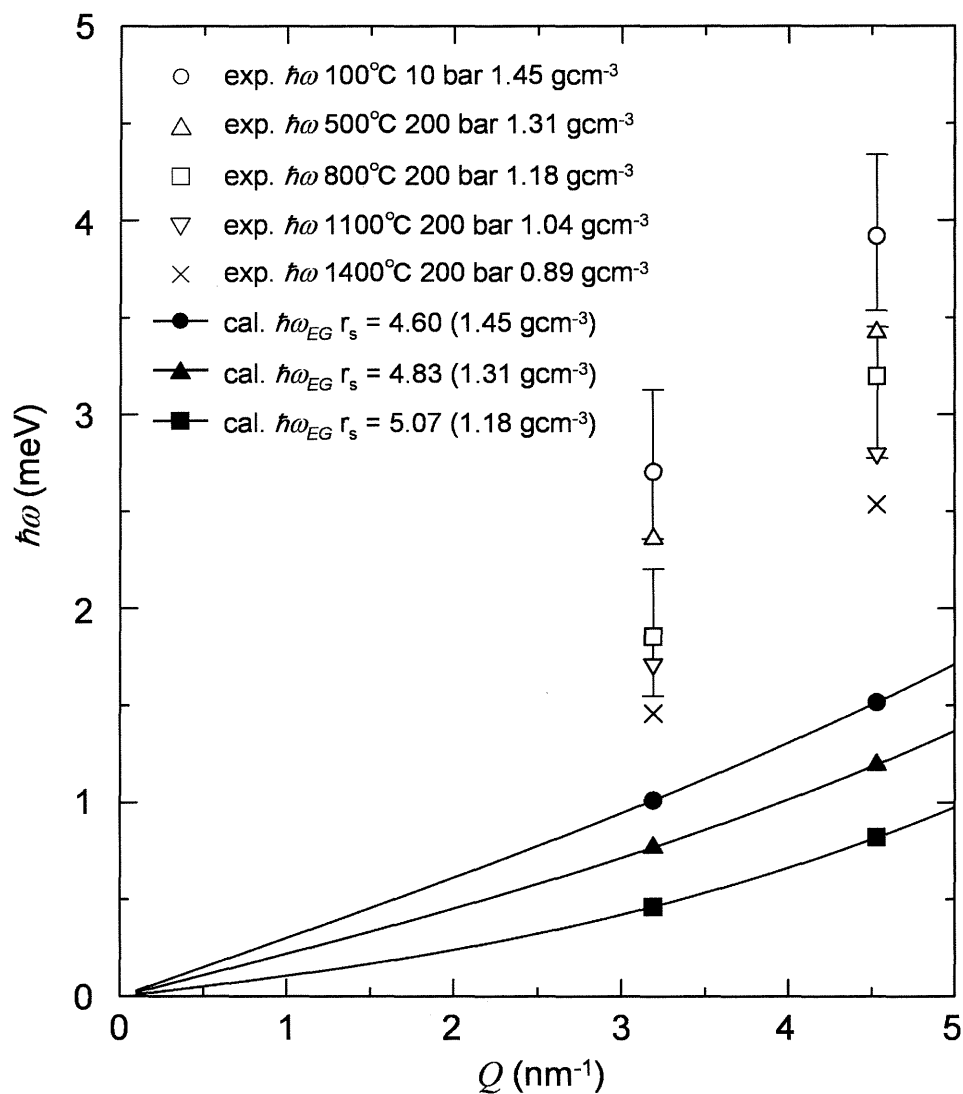


図 42: 測定により得られた $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$, 4.53 nm^{-1} における集団運動の励起エネルギーと電子ガス固有の分散関係の比較

3.2.5 ルビジウムイオンコアの影響

$Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$, 4.53 nm^{-1} について, 本実験より得られた励起エネルギーの二乗 ($\hbar\omega^2$) と, 電子ガスモデルから導出した励起エネルギーの二乗 ($\hbar\omega_{\text{EG}}^2$) の密度依存性を図 43 に示す. $\hbar\omega_{\text{EG}}^2$ は $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$, 4.53 nm^{-1} 共に, 低密度化に伴い一様に減少し, $r_s > 5.25$ の領域において負に転ずる. $\hbar\omega^2$ は $\hbar\omega_{\text{EG}}^2$ と同様に, 低密度化に伴い減少傾向を示すが, $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$ においてその減少傾向は一様ではなく, 1.2 gcm^{-3} を境に, 減少傾向に停滞が見られる. $Q = 4.53 \text{ nm}^{-1}$ についても若干ではあるが, 低密度側においてその減少傾向にかげりが見られる. この傾向の変化は $\hbar\omega_{\text{EG}}^2$ が負の値をとる, すなわち静的誘電関数が負の値を示す領域において見られており, イオン系の構造変化と電子系の不安定性が強く関係していることを示唆している.

$\hbar\omega^2$ と $\hbar\omega_{\text{EG}}^2$ を比較することは, ルビジウムイオンコアの存在が系全体に与えている影響を見る上で一つの指標となる. 実際, Bove ら [36] は Bohm-Staver (BS) モデルにおいて乱雑位相近似 (RPA) を用いることで静的誘電関数を導出し, BS モデル固有の音速を求め, 実験で測定されている音速との二乗差を多種の金属について比較している. そこで以下の式で示されるような値をもってその影響の変化を調べた.

$$\omega_{\text{core}} = \sqrt{\omega^2 - \omega_{\text{EG}}^2} \quad (19)$$

図 44 に ω_{core} の密度依存性を示す. $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$, $Q = 4.53 \text{ nm}^{-1}$ 共に, ω_{core} は低密度化に伴い減少傾向を示す. $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$ では, $r_s > 5.25$ となり, 静的誘電関数が負の値をとる 1.1 gcm^{-3} 以下の密度領域において減少傾向に明確な停滞が見られる. $Q = 4.53 \text{ nm}^{-1}$ では, 電子系が同様に不安定となる 1.05 gcm^{-3} 以下の密度領域において, 若干ではあるが減少傾向の停滞が見られる.

電子系の不安定性を示す密度領域において, イオン系に特異な構造変化が生じることが前に述べた. 以上の結果は, そのようなイオン系の構造変化が電子系の不安定性に回答するかたちで生じていることを示唆するものである.

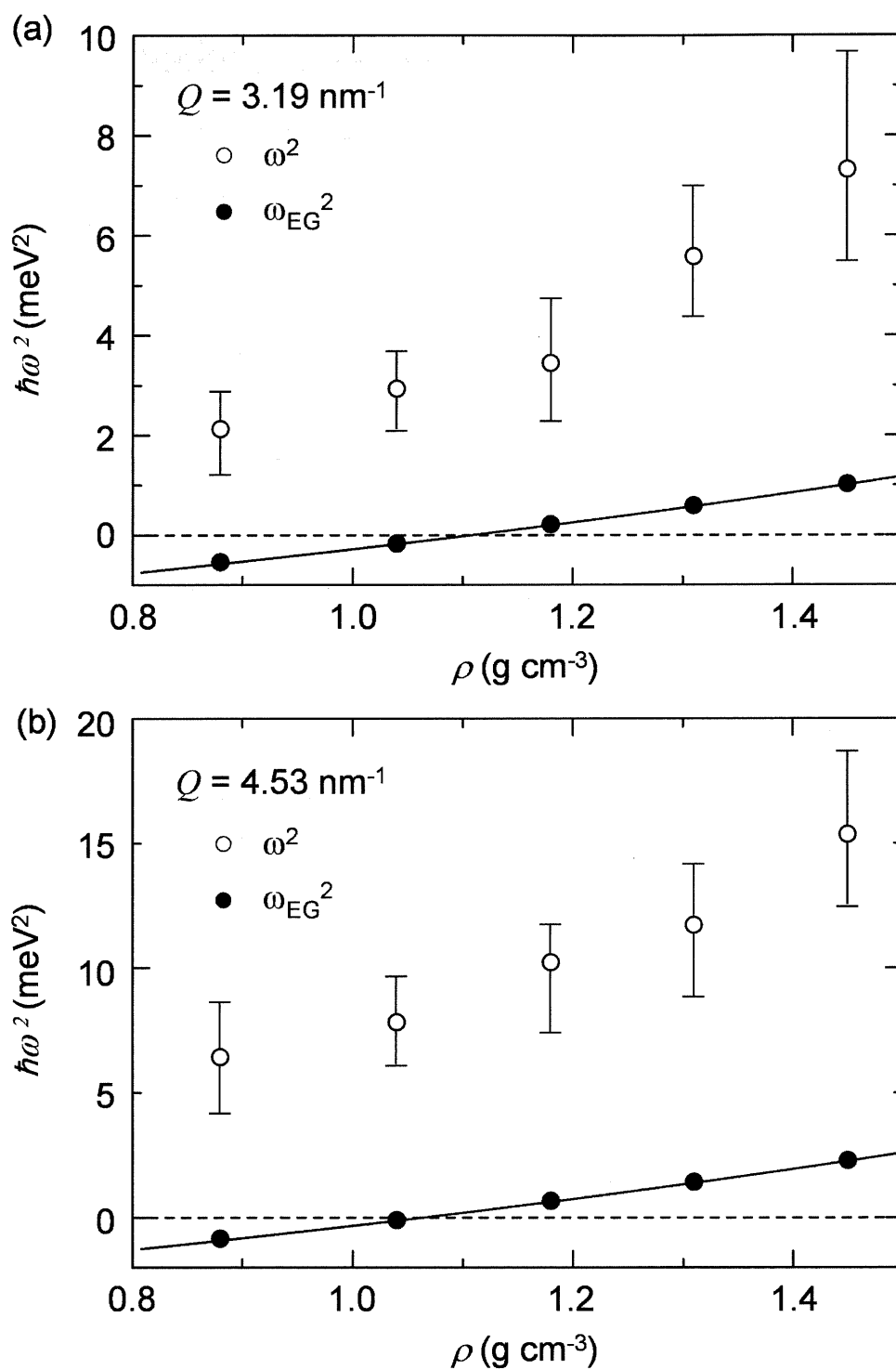


図 43: $\hbar\omega^2$ と $\hbar\omega_{\text{EG}}^2$ の密度依存性. (a) $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$ (b) $Q = 4.53 \text{ nm}^{-1}$

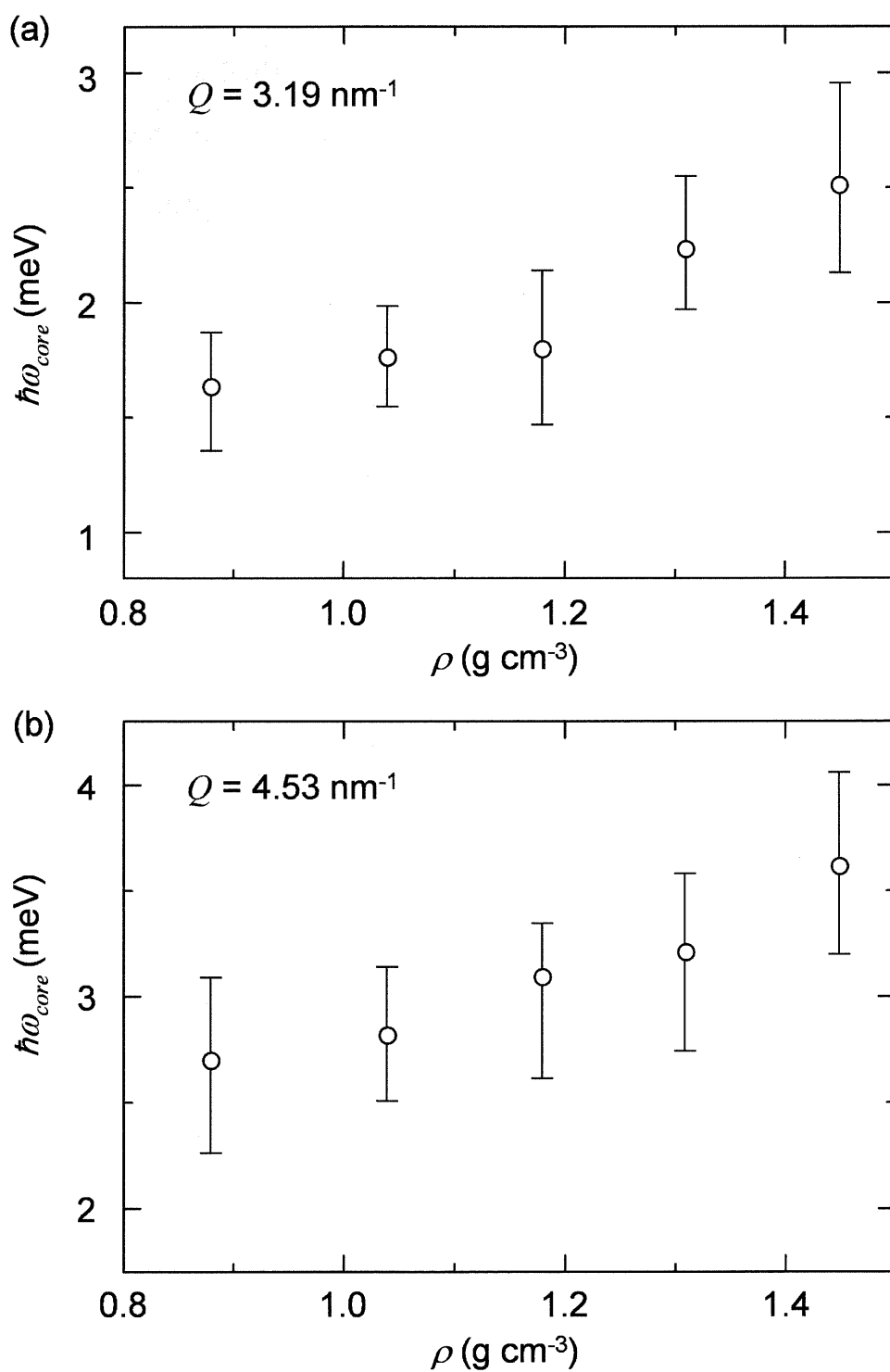


図 44: $\hbar\omega_{\text{core}}$ の密度依存性. (a) $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$ (b) $Q = 4.53 \text{ nm}^{-1}$

4 総括

低密度化したアルカリ金属では、電子密度の低下を反映し、電子間相互作用の影響が極めて大きくなる。アルカリ金属中の価電子は電子ガスの理想的な実現例であり、低密度化に伴う電子系の相挙動の理解は、強相関電子系の物性をはじめ、様々な物性の理解への洞察を与えるという認識のもと、本研究を遂行した。流体を膨張させるにあたり、気液共存曲線を迂回して、電子密度を連続的に変化させることで電子系固有の相挙動の顕在化可能性について追求した。

結晶とは異なり、流体のような不規則系では電子系とイオン系が強く結合していることから、イオン系が電子系のプローブとなることに着目し、アルカリ金属であるルビジウムを対象として、非弾性X線散乱実験を行った。構造実験は、第三世代大型放射光施設 SPring-8 の BL35XU ビームラインにて実施した。 $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$ から $Q = 20.94 \text{ nm}^{-1}$ までの散乱ベクトル領域について、 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 bar から $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 200 bar までの動的構造因子 $S(Q, \omega)$ を得ることに成功した。 $S(Q, \omega)$ を減衰調和振動子モデルでフィッティングし、縦流速密度相関関数を導出することで、集団運動の分散関係を得た。

低散乱ベクトル領域に関して、本実験で得られた励起エネルギーと、断熱音速から見積もられる励起エネルギーとの比較を行い、その偏差の密度依存性が $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$, 4.53 nm^{-1} 共に、電子系が不安定性を示す領域で変化することを見出した。分散関係から見積もった音速と断熱音速を比較したところ、低密度領域においてその密度依存性に差が生じ始めた。これらの結果は、低密度化に伴い、電子系の不安定性に起因して流体ルビジウム内に構造不均質性が現れ、 $1.4 \sim 2.0 \text{ nm}$ 程度のスケールを持つ硬い部分が存在することを示している。

粘弾性理論から導かれた緩和時間の近似式より、 $Q = 8.31 \text{ nm}^{-1}$, 9.71 nm^{-1} , 11.05 nm^{-1} について動的な密度揺らぎの緩和時間を求めたところ、緩和時間はサブピコ秒のオーダーを持ち、低密度化と共に増加する傾向にあった。

deformable jellium モデルで導出した電子ガス固有の分散関係と、本実験で得られた分散関係とを比較することで、イオンコアの存在が系全体に与えている影響を計る指

標となる値, ω_{core} を導出した. 比較は, 電子ガス固有の分散関係が正確に記述される $Q = 3.19 \text{ nm}^{-1}$ と $Q = 4.53 \text{ nm}^{-1}$ で行い, 各散乱ベクトルについて電子系が不安定性を示す密度領域より, ω_{core} の密度依存性に変化が見られた. 低密度化に伴い ω_{core} は減少傾向を示すが, 電子系が不安定となる領域より, その減少傾向に停滞が見られた.

電子系の不安定性とは, 電子系が負圧を発生し, さらに圧縮率が発散して負に転ずる状況である. さらに, 静的誘電関数が長波長極限で負の値を持つことを意味する. これらは, 系全体が収縮する, すなわち引力的な作用が系全体に誘起されている可能性を示しており, 互いのクーロン相互作用で強く結合したイオン系にも同様に一様収縮の傾向をもたらすものと考えられる. そのような状況下における, 構造不均質性の現れ, 分散関係の密度依存性の変化は, イオンが揺らぎ, 電子系の不安定性を除去しようとするイオン系の構造応答として捉えることができ, 電子系固有の不安定性に起因するもの考えられる.

参考文献

- [1] 竹内 栄 編, 金属物性基礎講座 5 金属液体の構造と物性, 丸善 (1978).
- [2] F. Hensel, W. W. Warren, Jr., *Fluid metals: The Liquid-Vapor Transition of Metals* (Princeton University Press, 1999).
- [3] J. M. Ziman, *Phil. Mag.* **6**, 1013 (1961).
- [4] G. Franz, W. Freyland, F. Hensel, *J. Phys. (Paris) Colloque* **C8**, 70-73 (1980).
- [5] W. Freyland, *J. Phys. (Paris) Colloque* **C8**, 74-76 (1980).
- [6] W. Freyland, *Phys. Rev. B* **20**, 5104-5110 (1979).
- [7] E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002-1011 (1934).
- [8] Y. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 786 (1978); *Phys. Rev. B* **47**, 5202 (1993).
- [9] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566-569 (1980).
- [10] K. Mouloupoulos, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2444 (1992).
- [11] 高田康民, 多体問題, 朝倉書店 (2001).
- [12] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nuisair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [13] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244-13249 (1992).
- [14] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **23**, 5048-5079 (1981).
- [15] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, pp.352-356 (Kluwer Academic/Plenum, New York, 2000).
- [16] G. Giuliani, G. Vignale, *Quantum theory of the electron liquid* (Cambridge, 2005).
- [17] S. Ichimaru, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1017-1059 (1982).

- [18] C. M. Care, N. H. March, *Adv. Phys.* **24**, 101 (1975).
- [19] N. Wiser, M. H. Cohen, *J. Phys. C* **2**, 193-199 (1969).
- [20] M. D. Llano, V. V. Tolmachev, *Phys. Lett. B* **37**, 37-40 (1971).
- [21] V. D. Gorobchenko, E. G. Maksimov, *Sov. Phys. Usp.* **23**, 35-58 (1980).
- [22] D. Pines, P. Nozieres, *The theory of quantum liquids* Vol. 1 pp.206-210 (W. A. Benjamin, inc., New York, 1966).
- [23] 松田和博, 京都大学大学院博士学位論文 (2006).
- [24] J. R. D. Copley, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 49-52 (1974).
- [25] W. -C. Pilgrim, M. Ross, L. H. Yang, F. Hensel, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3685-3688 (1997).
- [26] K. Matsuda, K. Tamura, M. Katoh, M. Inui, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 709 (2004).
- [27] P. G. deGennes, *Physica* **25**, 825 (1959)
- [28] B. Fåk, B. Dorner, *Inst. Laue-Langevin Rep.* No. 92FA008S (1992).
- [29] D. Ishikawa, M. Inui, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 9 (2004).
- [30] D. I. Arnold, O. I. Girney, *J. Non-Cryst. Solids* **205-207**, 459-461 (1996).
- [31] R. Ohse, *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals* (Oxford: Blackwell, 1985).
- [32] S. W. Lovesey, *Phys. Lett. A* **36**, 413 (1971).
- [33] D. Pasqualini, R. Vallauri, F. Demmel, Chr. Morkel, U. Balucani, *J. Non-Cryst. Solid* **250-252**, 76-81 (1999).

- [34] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **167**, 691-698 (1968).
- [35] H. T. Tran, J. P. Perdew, *Am. J. Phys.* **71** (10), 1048-1061 (2003).
- [36] L. E. Bove, F. Formisano, F. Sacchetti, C. Petrillo, A. Ivanov, B. Dorner, F. Barocchi, *Phys. Rev. B* **71**, 014207 (2005).

謝辞

本研究を進めるに当たり、貴重な御助言と温かいご指導をして頂きました京都大学工学研究科教授 田村剛三郎先生に心から感謝申し上げます。また、修士課程を進める上で数多くのご指導を頂きました京都大学工学研究科助教授 沼倉宏先生に厚くお礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり数多くの御助言をして頂き、日々、直接ご指導をして頂きました京都大学工学研究科助手 松田和博先生に心からお礼申し上げます。

放射光実験を遂行するにあたり、多大なるご協力、ご指導を頂きました広島大学総合科学部助教授 乾雅祝先生、同助手 梶原行夫先生に深く感謝申し上げます。

試料容器の作製に当たり、開発段階から大変粘り強く支援して頂き、時には相当のご無理もして頂き、試料容器の完成に向けてご協力頂きました多田電気株式会社 応用機工場 技術第一部 ビーム技術開発センター専任 山田次男氏、三菱電機株式会社 関西支社 産業メカトロニクス部 メカトロシステム課専任 平子順治氏に厚くお礼申し上げます。

本実験にご協力頂きました構造物性学研究室の卒業生 丹羽創氏、現修士二回生 多田裕俊氏に感謝申し上げます。

最後に、大学院生活を共にし、苦楽を分かち合った研究室の皆様、筆者のこれまでの学生生活を支えて下さった両親、友人、全ての物事に心から感謝申し上げます。