

氏 名	まつ だ かず ひろ 松 田 和 博
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3914 号
学位授与の日付	平 成 18 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	低密度流体ルビジウムの静的構造に関する研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 田 村 剛 三 郎	教 授 酒 井 明	教 授 田 中 功
--------	------------------------	-----------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アルカリ金属流体であるルビジウムの低密度化に伴うミクロ構造の変化を、放射光を用いた X 線回折実験・X 線小角散乱実験により明らかにした結果についてまとめたものであり、4 章から構成される。

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諸物性について概説した。アルカリ金属流体は、密度の低密度化に伴い、電気伝導度、磁性、熱力学的性質などの物性が顕著に変化する。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系の低密度化の観点から捉え、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低密度電子ガス系における負の圧縮率の出現、すなわち熱力学的不安定性の問題について述べ、低密度流体ルビジウム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。すなわち、温度上昇と同時に圧力を加えることで、気液共存線を横切らないように連続的に密度を低下させる。従って、密度の連続的な低下は必然的に高温高压を実験条件として必要とする。反応性の非常に高い高温の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。試料容器は、アルカリ金属との反応性の低いモリブデンを材質として用いており、特に X 線透過部に 30 μm 程度まで薄膜化した単結晶モリブデンを用いることを特徴としている。この試料容器の完成により、流体からの信号強度が低下する臨界点近傍でも高 S/N 比の X 線回折・散乱スペクトルを得ることができた。

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する 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エネルギー分散型の X 線回折測定を行い、得られた結果について記述した。融点近傍における流体ルビジウムの密度は、 1.46 g cm^{-3} であるが、密度の低下に伴い、流体がまだ金属性を保持している 1.1 g cm^{-3} の密度領域において、すでに最近接の原子間距離が縮小し始め、かつ配位数の低下傾向が緩慢になるという極めて特異なミクロ構造の変化が観測された。この構造変化は、希ガス流体などの、いわゆるファン・デル・ワールス流体のような単純流体の膨張様式とは全く異なるものである。

流体の体積膨張による平均原子間隔の増大に関わらず、局所的な縮小傾向が現れるということは、低密度化に伴い、流体中にクラスターなどの不均質なミクロ構造が出現していることを意味する。これら最近接原子間距離や配位数等の短距離構造パラメータを、電子ガス系における相互作用の指標となる電子半径パラメータ r_s ($r_s = (3/4\pi n)^{1/3} (a^*_B)^{-1}$, n : 電子密度, a^*_B : 有効 Bohr 半径), 換言すれば、有効 Bohr 半径で規格化した Wigner-Seitz 半径でスケールすることにより、このミクロ構造変化の起きる領域が、電子ガス系において負の圧縮率が出現する領域と極めてよく一致することを見出した。このことは、低密度アルカリ金属流体におけるミクロな構造不均質性が、電子ガス系の不安定性を起源とすることを強く示唆する。

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た。得られた結果によれば、X線回折の結果で構造変化が生じる 1.1 g cm^{-3} 付近の密度領域から小角散乱強度の増大が観測され、密度ゆらぎ、すなわち構造不均質性が発生することを確認した。

第5章では、本研究で得られた結果を総括した。本論文の構造変化の結果は、低密度電子ガス系における不安定性が実在することの実験的証拠を与えるものであり、その知見が与える意義について述べた。特に電子間相互作用の強い物質（強相関物質）で観測されている種々の物性との共通の特徴について言及し、本論文で得られた知見がそのような物性の理解に対しても洞察を与えるものであることを述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アルカリ金属であるルビジウムを対象とし、融点直上の金属液体領域から臨界点近傍に至る大幅な流体密度の低下を実現し、低密度化に伴うマイクロ構造の変化を、放射光を用いた高精度のX線回折およびX線小角散乱実験を行うことによりはじめて明らかにしたものである。得られた主な成果は次の通りである。

1. 反応性の高いアルカリ金属を 1500°C 、 100気圧 をこえる高温・高圧条件下で如何に安定に保持するかが、研究遂行上最大の技術的課題であった。本論文では、アルカリ金属との反応性の低いモリブデンを用いたX線実験用試料セルを開発することによりこの困難を克服した。この試料容器を用いることにより、放射光を用いたX線回折およびX線小角散乱実験をはじめて実現することができた。

2. X線回折測定により、融点から遠くない金属液体領域において最近接の原子間距離が縮小し始め、かつ配位数の低下が停滞するという極めて特異なマイクロ構造の変化が観測された。この構造変化は、希ガス流体などの、いわゆるファン・デル・ワールス流体のような単純流体の膨張様式とは全く異なるものである。流体の体積膨張による平均原子間隔の増大にも関わらず、局所的な縮小傾向が現れるということは、低密度化に伴い、流体中にクラスターなどの不均質なマイクロ構造が出現していることを強く示す。実際に、X線小角散乱測定により密度ゆらぎの発生を確認した。

3. 特異なマイクロ構造の変化が生じる密度領域が、低密度電子ガス系に負の圧縮率の出現が理論的に予測されている密度領域と完全に一致することを明らかにした。このことは、低密度電子ガス系において熱力学的不安定性が実在することの実験的証拠を与える。

以上、本論文は、放射光を用いた高精度の流体ルビジウムの構造実験を実現することに成功し、電子ガス系の不安定性を起源とする特異なマイクロ構造変化をはじめて見出したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって本論文は、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年9月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。