

## 液体研究について

京都大学理学部

遠藤 裕久

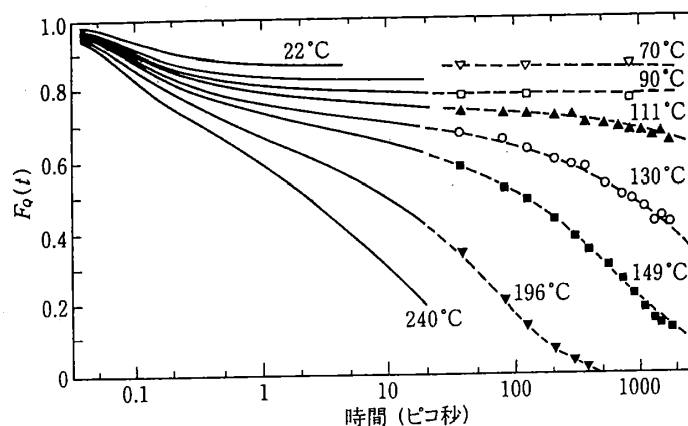
### § 1. はじめに

液体研究に関する興味ある問題として、ここで触れたい課題は、電子の状態が構造に、また構造が電子状態に強く反映される液体金属、液体半導体、イオン性液体に特有なダイナミックスである。近年の強力線源の開発、コンピュータ・シミュレーション技法の発展は我々に種々の空間、時間スケールにおける液体中の原子あるいは分子の運動、例えば個別運動、集団運動及びそれに関わる電子状態についての情報を提供している。興味ある研究分野のひとつはガラス転移の問題である。これは、Goetze グループら<sup>(1)</sup>によって提唱されたモード結合理論などを背景に、実験的、理論的研究が飛躍的に進展しつつある。もう1つの興味ある対象として、高分子に類似な鎖状構造を持つセレン、テルルなど、カルコゲン液体がある。この研究は、私どもの研究室で長年取り上げてきたテーマでもある。カルコゲン液体は、温度、圧力、混合比を変えると、ラセン局所構造から平面ジグザグ局所構造へ、あるいは半導体から金属へと転移するなど、興味深い物性を示す。上記2つの課題にしばって、液体に潜む本質を抽出し、理解するうえで重要と考える点を議論したい。もちろん、液体-気体臨界点近傍の密度ゆらぎとクラスター形成や二液相分離領域における原子の集団運動と個別運動など、電子の関わる臨界現象も興味ある研究課題であるが、ここでは省く。

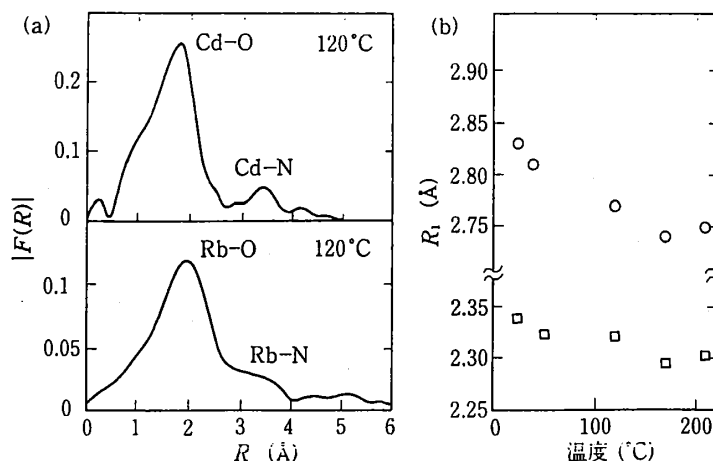
### § 2. ガラス転移のダイナミックス

液体が冷却される過程で原子の拡散が抑制され、結晶には至らず、不規則構造が凍結される過程が、いわゆるガラス転移である。Mezei ら<sup>(2)</sup>による中性子スピネコーなどの新しい手法を用いた中性子非弾性散乱の実験、Torell<sup>(3)</sup>やCummins<sup>(4)</sup>らによるブリルアン散乱の実験は、このガラス転移の研究の進展に大きなインパクトを与えた。彼らが特に注目しているのは、カルシウム-カリウム硝酸塩など、Angell<sup>(5)</sup>によりFragile系として分類された系である。溶融石英などStrong系と呼ばれる系では、ずり粘性率 $\eta$ はアレニウス型の温度依存性を示すのに対し、Fragile系では所謂Vogel-Fulcher則を満たす。即ち、Fragile系は過冷却液体状態でも比較的さらさらしているが、ガラス転移温度 $T_g$ に近づく急激に粘性が増大する。

第1図に示した結果は、Mezei ら<sup>(2)</sup>がカルシウム-カリウム硝酸塩 ( $0.4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.6\text{KNO}_3$  : CKNと略される) についてガラス転移点近傍 (約60°C) での原子の緩和過程を、中性子散乱により調べた有名な実験である。中間散乱関数  $S(Q, t)$  を  $S(Q)$  で規格化した  $F_Q(t)$  を図示する。Qとして  $S(Q)$  の第一極大を与える  $Q_1 = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  を選んである。実線は飛行時間法、点線は中性子スピネコー法から導出されたものである。図から見られるように遅い構造緩和には2つのステップがある。たとえば、130 °Cの  $F_Q(t)$  曲線は20ピコ秒の時間領域を境に緩やかな減少関数から上に凸の急激な減少関数へと移行する。前者は $\beta$ 緩和、後者は $\alpha$ 緩和と呼ばれている。過冷却温度が90°Cより下がると曲線は殆ど時間に依存しなくなる。周囲の原子によって作られるポテンシャルの籠の中での原子の運動が $\beta$ 緩和であり、その籠がくずれ、隣接する籠へと原子が移動する過程が $\alpha$ 緩和であるという考え方もあるが、明確な微視的描像は得られていない。



第1図 硝酸塩混合系  $0.4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.6\text{KNO}_3$  のガラス化過程における  $F_Q(t)$ . 実線は飛行時間法、破線はNSE法による結果を表わす。



第2図  $\text{CaRb}(\text{NO}_3)_3$  イオン性液体のガラス転移点近傍の分布関数(a)と Cd-O, Rb-O 間の距離  $R_1$ (b)。

我々は、CKNと類似のカドミウム-ルビジウム硝酸塩について、CdとRb双方のK-吸収端近傍のEXAFS測定を行っている<sup>(6)</sup>。第2図は、 $\text{CdRb}(\text{NO}_3)_3$ の過冷却液体状態でのEXAFSの結果である。左図はEXAFS振動をフーリエ変換して得た分布関数 $F(R)$ で第一極大はCdあるいはRbとO間の距離、第二極大はCdとN間の距離を示す。右図の $R_1$ は最近接原子間距離で、Cd及びRbとO間距離の温度変化を示している。興味あることは、Cdに比べてRbはガラス転移点に近づく時、 $R_1$ に急激な変化が現れることである。これはガラス転移点に近づく時、成分イオンの周辺の変化が非常に異なっていることを意味する。すなわち、 $\text{Cd}^{2+}$ イオンと $\text{NO}_3^-$ イオン間に強いクーロン相互作用が働くため、それらの局所構造の再配列の緩和時間は著しく長いと考えられる。注目すべきことは、ガラス転移点に近づく時、 $\text{Rb}^{1+}$ イオンの周辺の構造緩和が強く反映されることである。このような実験事実は、CKNについての複素誘電率と交流伝導度の測定からHowellら<sup>(7)</sup>も指摘している。

また、Kleinのグループ<sup>(8)</sup>はガラス転移点近傍におけるCKNについて分子動力学シミュレーションを行っている。彼らは、Ca-O、Ca-N及びCa-Caには明瞭な相関が見られ、通常の正・負イオンからなるイオン性液体に特有なパターンを示しているが、Kイオンの部分相関K-N、K-Oは非常に弱いと述べている。EXAFSの結果においても、 $F(R)$ のピーク幅から、2価のCdイオンと $\text{NO}_3$ イオンが比較的強い相関をもつことが推測される。

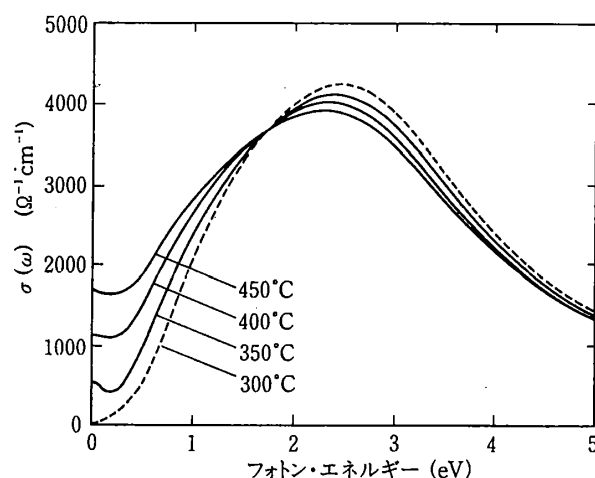
多成分からなる系のガラス転移の微視的機構を考える上で各種イオンの運動がイオン周辺の配位構造に強く支配されることに留意しなければならない。また、共晶点を持つこれらの硝酸塩混合系は吸湿性が強く、正確な組成をもった試料の作製が困難であり、データの信頼性には注意を払う必要がある。前述のシミュレーションの結果が示すように、イオン性液体では、注目するイオン周辺の荷電が中性に保たれていると考えられる。ガラス転移の機構を支配する因子とし、この荷電中性の条件がどのように働くか興味ある問題である。また、系の局所的に強く束縛された(over-constraint)状態や弱く束縛された(lower-constraint)状態と関係する構成イオン間の相互作用、イオンサイズの差異、構成イオンの個別運動が周辺イオンの集団運動とどの程度coupleしているか、ガラス転移点近傍で何故2つの緩和過程が観測されるか等もガラス転移の微視的機構に重要に関わっていると考えられる。

このようなガラス転移の機構を知る実験として、(a) 圧力下のカルコゲンの過冷却液体は興味ある実験と考えられる。液体カルコゲンは、圧力をかけると隣接鎖間の距離が縮まると共に、鎖内のボンドは弱まり結合長は伸びる。<sup>(9)</sup>これは加圧により隣接鎖からの荷電移動が起こるためと考えられている。このとき、光吸収端は赤方変位し、光学ギャップは縮小する。また、

鎖の切断・分岐によりギャップ内に欠陥準位が出現する。すでに、ガラス転移温度は圧力と共に増大することが知られている。圧力下で液体カルコゲンが過冷却状態からガラス化する過程の動的構造と電子状態の変化を研究することは興味ある実験の1つと考えられる。また、(b) ナノ・ドロップレットのガラス転移の実験も転移の微視的機構の情報を知るうえで興味ある問題であろう。ドロップレットでは、ドロップレットを構成する原子数が少ないため、密度のゆらぎが著しく大きい。その結果、鎖のトポロジーに大きな変化が現れることが期待される。実際、ドロップレットの粒径を小さくするとガラス温度が低下することが我々の実験から確かめられている。このセレンドロップレットのガラス化の動的過程の研究は、ユニークな研究の1つかと考える。

### § 3. 液体テルルにおける金属-半導体転移とダイナミクス

半導体的性質を示す液体イオウやセレンとは異なり、液体テルルは金属的性質を示す。第3図は、光反射率の測定結果から導出した光伝導度  $\sigma(\omega)$  の温度変化を示したものである<sup>(10)</sup>。 $\sigma(\omega)$  は、価電子帯の状態密度  $N_v(E)$  と電子が励起される空の伝導帯の状態密度  $N_c(E+h\omega)$  の積および電子の波動関数の重なりに関係している。図から明らかなように融点近傍の450 °Cでは金属性を反映したDrude 項が低エネルギー側に見られる。また、2 eV 近傍にブロードなバンド間遷移に対応する極大が見られ、液体テルルにおける共有結合の存在を示唆している。我々は液体テルルの金属性は、鎖間方向にlone pair (LP) ホールが広がることに起因すると考えている。温度の低下と共にその極大の位置は高エネルギー側に次第に移動し、低エネルギー



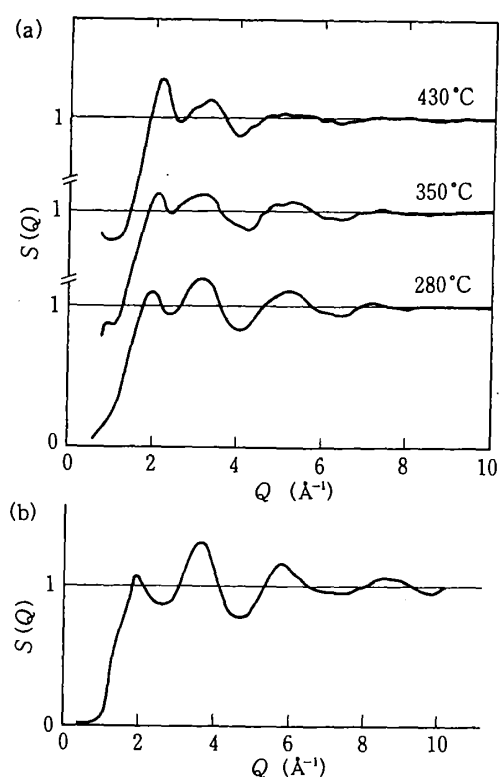
第3図 液体テルルの光反射率.

一側のDrude 項は次第に減少し、300 °C以下では、液体テルルは金属から液体S eに類似な半導体へと転移する。

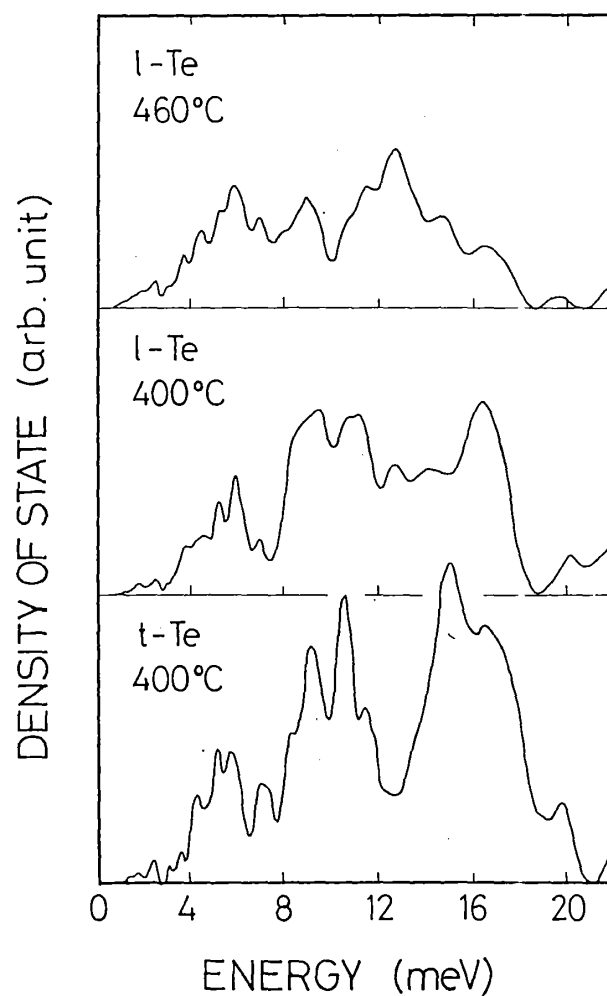
第4図に中性子回折測定から得られた液体テルルの相関関数 $S(Q)$ の温度変化を示す<sup>(9,12)</sup>。実験は、低温まで過冷却状態を実現するため、KIマトリックス中に分散させたテルル・ドロップレット(20nm径)を使用している。温度が低下すると共に第1極大の高さが減少し、第2極大の高さが増加する。低温の280 °Cまで過冷却された液体テルルの回折像は下に示した265 °Cにおける液体セレンの回折像とよく似ている。 $S(Q)$ の詳細な解析から、第1極大は隣接鎖間の相間を強く反映することが明らかになり、融点近傍の430 °Cにおけるテルルの回折像の第1極大が第2極大より大きい事実は、鎖間の相互作用が液体セレンに比べて強いことを示唆している。また、融点近傍において、一本の鎖を構成する平均原子数は10程度であると見積られている。さらに我々は、EXAFSの測定から液体テルルの局所構造について検討を加えている。EXAFSでは強い共有結合で結ばれた鎖内の原子の状態のみを抽出し、弱い結合の鎖間の情報はEXAFS信号に反映されないという利点がある。EXAFS信号から導出した分布関数は、液体テルルでは明らかに2配位の共有結合で結ばれた鎖が存在すること、また、鎖は長・短2種類の結合からなることが明らかになった。長い結合は3.0 Å、短い結合は、2.8 Åの長さをもつ。長い結合は温度の低下と共に減少し、金属-半導体転移が起こる300 °C以下で消失することが明らかになった。液体テルルは融点近傍ではジグザグ構造を有するが、低温ではセレンに類似なラセン鎖構造に移行すると、我々は考えている。また、この過程で体積膨張が起こることが知られている<sup>(12)</sup>。

液体中のテルル鎖の格子振動を調べるために、中性子非弾性散乱の測定を行った。第5図に、非弾性散乱から得た振動状態密度 $G(E)$ スペクトルを図示する<sup>(13)</sup>。上から順に、467 °Cの液体テルル、400 °Cの過冷却液体、400°Cの結晶テルルの結果である。結晶テルルの $G(E)$ は、大きく3つのピークに分けられ、エネルギーの低い順に、鎖のねじれ運動のモード、変角モード、伸縮モードに対応する。過冷却液体の $G(E)$ は結晶に比べ線幅が広がり、また伸縮モードが若干高エネルギー側へシフトしているが、全般的にはよく似ている。ところが467 °Cの液体テルルの $G(E)$ は過冷却液体とは大きく異なり、特に伸縮モードと考えられるピークが著しく低エネルギー側に移動している。この結果も、テルル鎖に特有なジグザグ配置がセレン的なラセン鎖構造に変化していくことを示唆するものである。

テルル鎖が離合集散する様相は、中性子準弾性散乱により調べることができる。準弾性散乱ピークの線幅から見積られる、460°Cの液体テルルにおける鎖間の相互拡散係数は、トレーサー



第4図 (a) 液体テルルの相関関数  $S(Q)$ .  
(b) 液体セレンの265°Cにおける  $S(Q)$ .



第5図 液体テルル 460°C、過冷却液体テルル 400°C、  
結晶テルル 400°Cの振動状態密度。

実験から得られた拡散係数に比べ明らかに小さいことが、最近の我々の研究で見出されている<sup>(13)</sup>。この結果は、近接するテルル鎖が協同的に拡散運動する可能性を示唆するものである。前述の  $S(Q)$  の結果も、局所的に平面ジグザグ構造が出現することを支持している。テルルの短い鎖の鎖端が負に帯電し、鎖内に非局在化したホールが存在するのではないかと提案が為され、注目を集めている。

以上のように液体の研究、特に電子の関わる液体のダイナミックスは多くの魅力的な問題を含んでいる。研究は新しい段階に入り、今後の一層の発展が期待される。

[参考文献]

- (1) W. Gotze and L. Sjogren, Z. Phys., B **65** (1987) 415.  
W. Gotze, J. Phys.: Condens. Matter, **2** (1990) SA201.
- (2) F. Mezei, W. Knaak and B. Farago, Phys. Rev. Lett., **58** (1987) 571.
- (3) L.M. Torell, L. Borjesson and M. Elmroth, J. Phys.: Condens Matter **2** (1990)  
SA 207.
- (4) G. Li, W.M. Du, X.K. Chen, H.Z. Cummins and N.J. Tao, Phys. Rev., A **45** (1992)  
3867.
- (5) C.A. Angell and Sichina, Ann. NY Acad. Sci., **279** (1976) 53.
- (6) M. Yao, Y. Kawakita, K. Nagaya, Y. Ohmasa, T. Tsuzuki, M. Inui and H. Endo,  
J. Non-Cryst. Solids **156-158** (1993) 555.
- (7) F.S. Howell, R.A. Bose, P.B. Macedo and C.T. Moynihan: J. Phys. Chem., **78** (1974)  
639.
- (8) G.F. Signorini, J.-L. Barrat and M.L. Klein, J. Chem. Phys., **92** (1990) 1294.
- (9) K. Tamura, M. Inui, M. Yao, H. Endo, S. Hosokawa, H. Hoshino, Y. Katayama and  
K. Maruyama, J. Phys.: Condens. Matter **3** (1991) 7495.
- (10) H. Ikemoto, I. Yamamoto and H. Endo, Non-Cryst. **117-118** (1990) 493.  
H. Ikemoto, I. Yamamoto, M. Yao and H. Endo, J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1611.
- (11) H. Endo, J. Non-Cryst. Solids **156-158** (1993) 667.  
T. Tsuzuki, A. Sano, Y. Kawakita, Y. Ohmasa, M. Yao, H. Endo, M. Inui and  
M. Misawa: J. Non-Cryst. Solids **156-158** (1993) 695.
- (12) M. Tsuchiya, J. Phys., Condens. Matter **3** (1991) 3163.
- (13) H. Endo, T. Tsuzuki, M. Yao, Y. Kawakita, K. Shibata, T. Kamiyama, M. Misawa, ]  
K. Suzuki, 準備中.