

## 研究会報告

### 第9回液体およびアモルファス金属国際会議 (LAM9) 報告<sup>1</sup>

京都大学大学院理学研究科 八尾 誠  
広島大学総合科学部 星野公三

(1995年12月26日受理)

標記の国際会議が1995年8月27日から9月1日まで、シカゴ市内中心部のホテルで開催された。組織委員長はアルゴンヌ国立研究所のSaboungi博士とPrice博士ご夫妻であった。

液体およびアモルファス金属国際会議は、液体金属・アモルファス金属に関する最も重要な国際会議で、1967年にブルックヘブン(アメリカ)で第1回会議が開かれて以来、最近では3年毎に開催されている。当初は、単純液体金属における原子配列(静的構造)や電気抵抗などの輸送現象が最大の問題点であったが、その後、研究対象が広がり、液体-気体臨界点近傍の低密度化した液体金属、液体半導体、アモルファス金属などが中心的な課題となってきた。更に、液体とアモルファスを結びつけるガラス転移の研究が第6回のガルミッシュ＝パルテンキルヒェン会議(1986年)で、第一原理計算機シミュレーションやシンクロトロン放射光など強力線源を利用した実験的研究が第7回京都会議(1989年)で、自由空間中のマイクロクラスターの研究が前回のウイーン会議(1992年)で、新しい課題として取り上げられてきた。

今回の第9回会議の開会式では、主催者を代表してシカゴ大学の副学長・事務長の挨拶があり、さらに来年度の日本物理学会会長に就任予定の米沢富美子教授(慶応)が挨拶に立ち、今年度から発足した重点領域研究『複雑液体における協力現象』(米沢富美子代表)の内容について説明し、広く国際的な研究協力を呼びかけた。

会議の進行は形式的にはこれまでと同様、口頭発表がシリアルで行われ、大部分の発表はポスターで行われた。口頭発表のセッションとして、液体金属・合金、液体半導体、金属-非金属転移、低密度化液体金属、アモルファス金属、準結晶、高圧、ガラス転移、計算機シミュレーション、表面、クラスター、などがあった。開催地の事情も反映して、ナノ結晶や固体金属水素など、伝統的な液体研究からはみ出した研究も多く見られた。また、会期中のシカゴ美術館でのバンケット、船によるシカゴの超高層ビル群の夜景見物などの粋な計らいとともに、会議終了後、組織委員長の所属するアルゴンヌ国立研究所見学ツアーもあった。会議参加者数は233名で、日本からは開催国アメリカに次ぐ、42名の参加があった。以下に、実験的研究と理論的研究に分けて今回の会議での新しい話題などについての印象をまとめてみる。

<sup>1</sup>本国際会議報告は、重点領域研究「複雑液体における協力現象」のニューズレターより転載

## (1) 実験的研究

金属-非金属転移、高压下の物性、新しいタイプの相転移、準結晶、クラスター、実験技術に分けて概観する。

(i) Enderby(Bristol) は、フェルミ準位近傍での電子状態密度と易動度に着目して、種々の伝導性液体を液体金属、広い意味での液体半導体、狭い意味での液体半導体 (real gap semiconductor) に分類している。金属-半導体あるいは金属-金属元素から構成される液体二元系では、通常、荷電移動のため化学量論的組成で帯磁率および電気伝導度に極小が出現するが、その例外として  $\text{Ag}_2\text{Se}$  の組成近傍で伝導度が局所的な極大を示す銀カルコゲン系を挙げている。また、ギャップの形成において荷電移動よりも電子相関が重要な役割を果たす系として  $\text{MnTe}$  を取り上げた。しかし、このような分類は環境条件によって変わりうることに留意しなければならない。実際、融点近傍で真のギャップをもつ液体セレンでも臨界点近傍の高温高压領域では金属的性質を示すようになり、逆に融点近傍で金属的性質を示すテルルは著しく過冷却した液体状態で半導体へと遷移する。八尾(京都)と遠藤(福井)は EXAFS 測定や中性子回折実験から得られる動径分布関数、中性子非弾性散乱から得られる振動状態密度等の実験結果に基づき、液体テルルが長短2種類の共有結合で結ばれた鎖状構造を有していること、過冷却に伴い長い結合が消失することを提案している。更に、長い結合の割合が $^{125}\text{Te}$ 核のナイトシフトと強い相関をもつことに着目し、3電子結合が関与する長い共有結合が液体テルルの金属性を与えていると議論している。因みに遠藤は、全参加者のうち最多の9論文を提出している。一方、田村(広島)は臨界点近傍のセレンのX線回折実験および第3世代の放射光源のひとつであるフランスの ESRF での EXAFS 測定より、セレンが金属化する領域で共有結合が収縮することを報告している。また、この領域で液体-気体共存曲線の特徴づける臨界指数 $\beta$ に異常な振舞を観測し、3次元 Ising クラスから2次元系へのクロスオーバーを提案している。

(ii) LAM9で新たに設けられた高压のセッションは、Hemley(Carnegie)と Silvera (Harvard) の高压水素に関する火花を散らす講演合戦で始まった。メガバール域には hcp 構造の低压相 (I 相) の他に高压低温相 (II 相) と 150 GPa 以上で安定な III 相 (または A 相) が存在し、いずれも2原子分子から構成されていると考えられている。Hemley らは金属的性質を示す III 相では分子間の荷電移動が重要であることを、Silvera はこの相の構造として  $P2_1/m$  が有力であることを提案している。

本来の課題である液体については、辻ら(慶応)が Rb の体積を、融点近傍に比べ 50% 近くまで圧縮して、放射光を用いた X 線構造解析に成功している。これまでの研究から、Rb を臨界点近傍まで体積膨脹させるときには構造因子  $S(Q)$  の第一極大の波数  $Q_1$  が殆ど移動しないことが知られている。これとは対照的に、常圧から 3 GPa まで加圧する場合には液体が一様圧縮されるため、 $Q_1$  は体積の  $-1/3$  乗でスケールされて移動すること、および 3 GPa 以上では  $Q_1$  の動きが鈍くなることを報告している。更に、このような結果を高压下の多価金属の結果とも比較している。

Tolbert ら (Berkeley) は高压下の CdSe ナノ結晶について、構造転移におけるヒステリシスや励起子の量子閉じ込め効果など精力的な研究の結果を報告した。

(iii) 新しいタイプの相転移として注目を集めた仕事として、Hensel(Marburg)と八尾の臨界点近傍の流体水銀における濡れ転移が挙げられる。日常経験から水銀がガラスなど

のセラミックスに全く濡れないことが知られているが、液体水銀が金属-非金属転移を起こすと、サファイアとの界面で濡れが観測される。この濡れ現象は prewetting transition と呼ばれる 1 次相転移 (2 次元での気液転移) として起こり、その臨界点はバルク 3 次元の臨界点よりわずかに低温低圧側に存在する。一方、密度ゆらぎの著しいバルクの臨界点近傍では臨界吸着現象が観測されるが、これは prewetting に連続的に繋がるものではなく、むしろ互いに競合関係にあるという予想外の結果も見出されている。濡れ現象は Nattland と Freyland(Karlsruhe) により、Ga-Bi 混合液体とその蒸気との界面においても見出されている。

ガラス転移点近傍でも 1 次相転移が Angell ら (Arizona) により取り上げられた。最近、低密度アモルファス氷から高密度アモルファス氷への 1 次相転移が 150K 以下の低温高圧下で発見されているが、これは水素結合がよく発達した strong 系過冷却液体から水素結合の欠陥が多い fragile 系への転移とも考えられている。Angell らは純粋の Si や Ge、あるいはカルコゲン系において同様の転移が観測される可能性について計算機シミュレーションや実験を通して検討を加えている。

液体強磁性の実現可能性については 60 年代後半から議論されているが、最近ドイツのグループは、Co-Pd 液体合金を空中浮遊法により著しく過冷却させて帯磁率測定を行い、磁氣的長距離秩序の形成を示唆するデータを得ている。彼らと同じ研究所に属する Wilde ら (Köln) は比熱を測定し、帯磁率の結果を支持する実験データを得ている。

(iv) Güntherodt (Basel) は種々の固体表面を走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察している。最も印象深い結果は、5 回対称性を有する AlPdMn 準結晶のテラスが 6.8Å と 4.2Å の 2 種類のステップをもち、それらがフィボナッチ列を形成していることを直接観測したものであった。準結晶の静的・動的構造を考える上で、phason は重要な概念である。柴田ら (東北) は、AlCuRu 系準結晶で phason を含む試料と phason を含まない完全準結晶試料、および近似結晶試料について中性子非弾性散乱実験を行い、一般化振動状態密度を導出している。準結晶では phason の有無に依らず、デバイ型の顕著な低エネルギー励起モードが観測され、比熱の結果ともつじつまが合っている。また、phason 歪みが存在する系ではその緩和に関係する準弾性散乱ピークも観測されている。

(v) クラスターの研究は、液体中の密度ゆらぎや Zintl イオン形成を考える新しい視点を与えると期待されている。自由空間中のクラスターの研究は質量分析から始められ、質量選別から更には形状選別へと研究が進められている。Riley (Argonne) は、Ni クラスターや Co クラスターをアンモニアガスや水蒸気と反応させ、その生成物よりクラスター形状を推測する方法を用いている。その結果、Co はバルクと類似な原子の充填が期待されるのに対し、Ni では 5 回対称性が存在すると結論している。

(vi) 今回提出された新しい実験方法として、非弾性核共鳴散乱による振動状態密度の研究【Sturhahn ら (Argonne)】、音波減衰法による液体超薄膜の粘弾性の研究【Shinn ら (Albuquerque)】などが挙げられる。

## (2) 理論的研究

### これまでの研究の流れ

第1回液体金属国際会議におけるハイライトのひとつは Ziman の電気抵抗の理論であった。その背景には、当時の活発な実験的研究と擬ポテンシャル理論の発展があった。Ziman の式で電気抵抗を計算するには擬ポテンシャルと構造因子が必要であるが、当時は構造因子を理論的に精度良く求める方法はなく、実験値や剛体球モデルのものが用いられていた。その後、液体金属の構造の理論的研究は、擬ポテンシャル摂動論により得られた有効イオン間ポテンシャルにもとづいて、(i) 剛体球モデルを基準系とした摂動論、(ii) 分子動力学法あるいはモンテカルロ法によるシミュレーション、(iii) MHNC(modified hypernetted-chain) 近似、などの積分方程式理論により活発に行われてきた。これらのアプローチは、有効イオン間ポテンシャルが精度良く求まると考えられる単純液体金属において成功をおさめているが、擬ポテンシャル摂動論にもとづいていることと対相互作用近似である点で適用限界がある。

液体金属の構造の理論的研究に新たな飛躍をもたらしたのは1985年に提唱された Car-Parrinello 法である。この方法は、密度汎関数理論と分子動力学法を組み合わせた方法であり、原子に関する情報のみを必要とし、対相互作用を用いる必要がないという意味で第一原理計算法であり、互いに強い相関をもつイオンの構造と電子状態を同時に求めることができる画期的な方法である。1989年のLAM7(京都)において、液体およびアモルファス Se の Car-Parrinello 法による計算が報告されて以来、1992年のLAM8(ウィーン)、今回のLAM9において、多様な第一原理分子動力学法の提案、多様な物質への適用が活発になされている。かつて擬ポテンシャルの発展が Ziman 理論の成功につながったように、ノルム保存型擬ポテンシャルや Vanderbilt のウルトラソフト擬ポテンシャル(1990年)などの最近の擬ポテンシャル理論の発展が第一原理計算の幅広い適用を可能にしていることは興味深い。

一方、1980年のLAM4(グルノーブル)以来、液体金属・合金に加えてアモルファス金属・合金の研究もこの会議に加わってきた。また、京都、ウィーンでは、準結晶の研究も盛んに発表された。

### 今回の会議のトピックス

会議全体をレビューするのは難しいので、詳細は会議録にゆずることにして、ここでは、筆者にとって印象深かったことをいくつか書いてみる。

(i) LAM7で液体金属への Car-Parrinello 法の適用が報告されて以来、第一原理分子動力学法による液体金属の構造と電子状態の研究は世界的に広く行われつつある。今回は、さらに多様な物質への第一原理分子動力学法の適用が報告され、この方法が液体金属の理論的研究における主要な方法として確固たる地位を確立したと言える。今回報告されたのは、三重点から臨界点近傍までの飽和蒸気圧曲線に沿った液体アルカリ金属 (Kresse, 下條ら, Costa Cabral and Martins)、液体水銀 (Kresse) および液体 Se(Kirchhoff ら)に加えて、液体 Ga-Se(Holender and Gillan)、熔融塩  $\text{Ag}_2\text{Se}$ (Kirchhoff ら)、金属 Cd クラスター(米沢と谷川)などの構造と電子状態の計算である。最近の傾向としては、オリジナルの Car-Parrinello 法そのものではなく、各イオンの配置に対して電子系のエネルギーを共役

勾配法で高速に最小化し、その状態で Hellmann-Feynman 力を求めて次のイオン配置を分子動力学法で求めるという方法が、液体金属の研究では広く用いられている。また、動径分布関数や構造因子などの静的構造のみではなく、拡散係数、動的構造因子、電子状態密度、電気伝導度なども定量的に計算できるようになった。

臨界点近傍の液体金属における金属-非金属転移の説明は、重要な理論的課題のひとつである。液体水銀の場合は2価金属であるので、密度の減少にともなってsバンドとpバンドの分離が起こることが、金属-非金属転移の主要なメカニズム(いわゆる Wilson 転移)であることが知られている。Kresse(Vienna)は液体水銀を蒸気圧曲線に沿って臨界点に向かって低密度にしていくと、このようなバンドの分離が起こることを、第一原理計算によって示した。これに対して、液体アルカリ金属の場合には1価金属であり、電子相関が重要であることから、第一原理分子動力学法といえども、金属-非金属転移を説明するのは難しい。下條ら(広島)は、三重点近傍から高温・高圧下までの液体 Rb の構造と電子状態を計算し、低密度でのイオン配列のゆらぎが電子状態に及ぼす影響を調べた。また、電気伝導度を久保公式により計算し実験的に得られている密度依存性を再現した。現在のところ、第一原理計算が実行できるのは、原子数が数十個から百数十個程度の系であるので、臨界点近傍の長波長の密度ゆらぎを直接扱うことは難しい。また、臨界点近傍では密度汎関数理論で用いられている局所密度近似の妥当性も問題であり、これらは今後に残された課題である。

液体 Se の第一原理計算は以前から行われていたが、上記の Gillan グループ(Keele)により高温・高圧下の液体 Se、Se を含む液体合金や溶融塩など、より多様で複雑な液体の研究が本格的に始まったことが今回顕著に見られた特徴である。

また、米沢ら(慶応)は金属 Cd クラスターにおける金属-非金属転移がどれくらいの原子数で起こるのかについて第一原理計算で調べ、原子数が7~20個で転移が起こることを明らかにした。さらに、この計算で得られた魔法数が spheroidal jellium のものと一致することを示し、後者の有用性を支持した。

(ii) 液体アルカリ金属の臨界点近傍における金属-非金属転移では、電子相関が本質的な役割を果たしていると考えられている。この問題に取り組む研究として、Hernandezら(North Carolina)の息の長い研究がある。今回は、これまでの格子気体モデルにもとづいたモンテカルロ計算をさらに発展させた分子動力学計算により、臨界点近傍の気液共存曲線の振る舞いを調べ、実験との比較を行っていた。従来は、臨界温度や臨界圧力が実験値と大きくずれていたが、定量的にかなり改善されてきているようである。

(iii) 一連のこの会議では異例のこととして、初日の午前中が準結晶のセッションに当てられ、トップバッターとして大御所の Penrose(Oxford)が登壇した。数学的に可能な様々なタイリングについて紹介し、それらが現実の物質と関わりをもつ可能性を指摘した。その他には、最近の準結晶の理論の課題として、実験的に見い出されている異常な電子輸送現象のメカニズムを解明する試みがいくつか報告された。今回はこれまでの会議に比べて準結晶に関する発表が少なかった。その理由の一つは、LAM9の3か月前にフランスで準結晶に関する国際会議があったことのようなのである。

(iv) 液体 Se は鎖構造を持つので、そのダイナミクスに関するシミュレーションは、高分子のダイナミクスに関するシミュレーションと類似した点がある。原子モデルや粗視化

モデル(プロブモデル)などの異なる長さのスケールで多様な研究(Bermejo ら (Madrid)) がなされつつある。これらのアプローチが第一原理分子動力学法と相補い合うことによって、液体 Se のような複雑な液体の構造とダイナミクスの理解が深まると考えられる。

(v) 液体金属の表面付近での密度プロファイルに関する研究は、近似理論やシミュレーションにより調べられてきた。液体 Cs や液体 Na-Cs について Rice(Chicago) が話した内容は、LAM6 で話したものとほとんど同じものであったが、最近、X線反射実験により液体金属・合金の表面付近の密度プロファイルが求められるようになり、理論的に得られている表面付近での層状構造が確認されているという点が新しい。Ga, Hg, Ga-Bi に関する X線反射実験の結果も Regan ら (Harvard) により報告された。今後、蒸発や表面の汚染などの困難を克服して、理論と実験の定量的な比較ができるようになることが期待される。

### (3) 今後の予定

本会議の会議録は Elsevier-North-Holland 社から Journal of Non-Crystalline Solids の特別号として出版される予定である。

次回については、会議期間中に International Advisory Board の会議が開かれ、LAM10 が 1998 年にドイツで Winter 教授 (Dortmund) を組織委員長として開催されることが決定された。最終セッションで実験的研究のまとめを行った Warren(Oregon) がジョーク混じりでしめくくったように、今後の LAM 会議では、液体金属およびアモルファス金属にとらわれない幅広い物質に関する実験的・理論的研究の発表が活発になされるであろう。ただし、液体研究の歴史と伝統をもつヨーロッパで開催される次回の会議は、液体の研究者が少ないアメリカでの今回の会議とはひと味違ったものになるだろう。

なお、液体に関する国際会議としては、ヨーロッパ物理学会主催の第 3 回液体国際会議 (Third Liquid Matter Conference) が、1996 年 7 月 6 日から 10 日まで英国ノリッジ (East Anglia) において開催される。この会議は、第 1 回が 1990 年にリヨンで、第 2 回が 1993 年にフィレンツェで開催されており、幅広い液体を研究対象としている。