

講義ノート

退官記念最終講義

不規則系の研究

— 液体金属・半導体を中心として —

京大・理 遠藤裕久

(1994年6月3日受理)

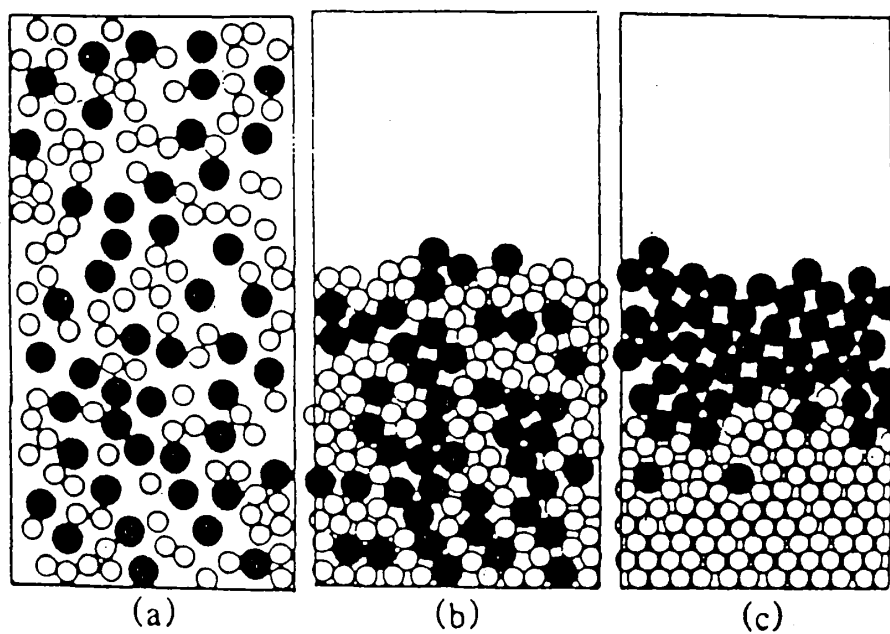
このようなタイトルにさせて戴きました。私は、エスプリのきいたお話ができるタイプでもなく、勿論力量ありません。最終講義ということですので、私がこの物理教室を足場に、多くの協力者を得て、一つ覚えの「不規則系」の問題を対象に長年楽しんで来たことでもありますから、これまで進めてきた研究の中いくつかの話題を拾ってお話したいと思います。

不規則系はお馴染みの窓ガラスのみならず、アモルファス太陽電池、アモルファストランス、メモリー素子など新素材として注目を集めております。また、物性物理の基礎的問題としてもガラス転移点近傍での動的構造、二液相分離に伴うゆらぎの時間発展（パターン形成）、超臨界流体の時空相関等、脚光を浴び始めています。最近は、「清酒大関」が冷蔵庫に冷やし過冷却（融点 -8°C 、ガラス転移温度 -27°C ）した「細雪」という酒を冷たいガラスコップに注ぐと、過冷却酒がシャーベット（結晶化）に変わって、大変美味しいとか宣伝してしまて、食品の世界にまで進出しております。これがその宣伝の写真です〔第1図〕。2成分が混じるか、混じらないかという問題も、そんなに簡単ではありません。この第2図のように、ブラジル・ナッツの缶詰を空けてみると、均一に混ぜたはずなのに輸送のときの振動のためか、大きいナッツが上に、小さいナッツが下にあります。この不思議も、最近コンピュータで検討したという論文がPhysical Review Letters【1】に載っています。物性物理の研究者がタブーとして避けて通った複雑な液体の研究も、今や、物性物理研究者に残された数少ないテーマになりつつあるのかも知れません。

液体やアモルファスの原子のならばは、結晶と異なり不規則であります。このように原子配置が並進対称性や、回転対称性をもたない系を構造不規則系と呼んでおります。我々はこれまで液体にひそむ不規則性の特徴を捜し求めてきました。御存じの方も多いと思いますが、ロンドン大学のバナル教授は1950～1960年にかけて液体の原子の分布の研究に打ち込んだ方でした。彼は鉄球を薄いゴム袋の中に密に詰めて振り、不規則な秩序の分布を得ました。これにベンキを流し込んで固め、求めた鉄球の空間分布が液体中の原子の配列の幾何学的特徴を表すと主張しました。私は、1966年バナル教授の研究室を訪れる機会がありまして、教授が根気よく作成した液体の原子分布の模型を見せてもらいました。この写真はバナル教授の研究室に



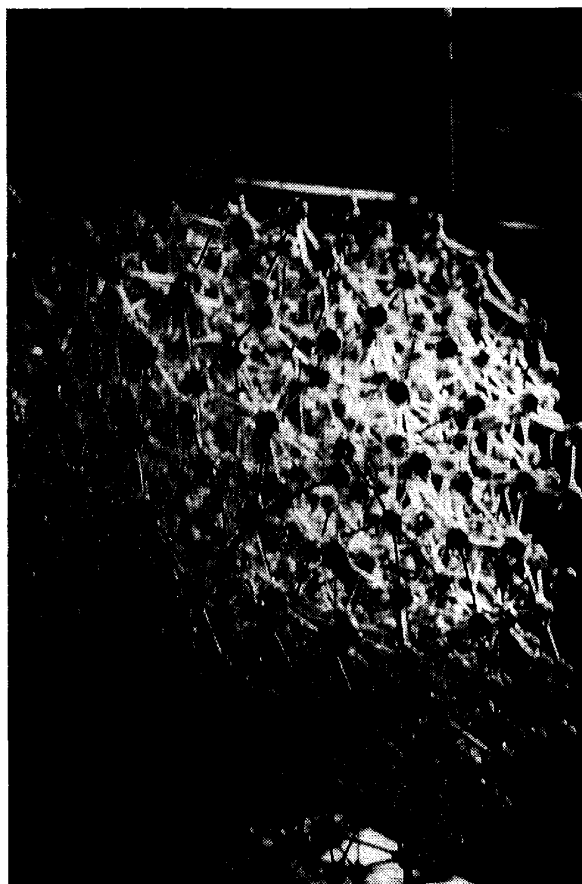
[図 1]



容器に振動を与えると、大きな球は重くてもせり上がっていく

[図 2]

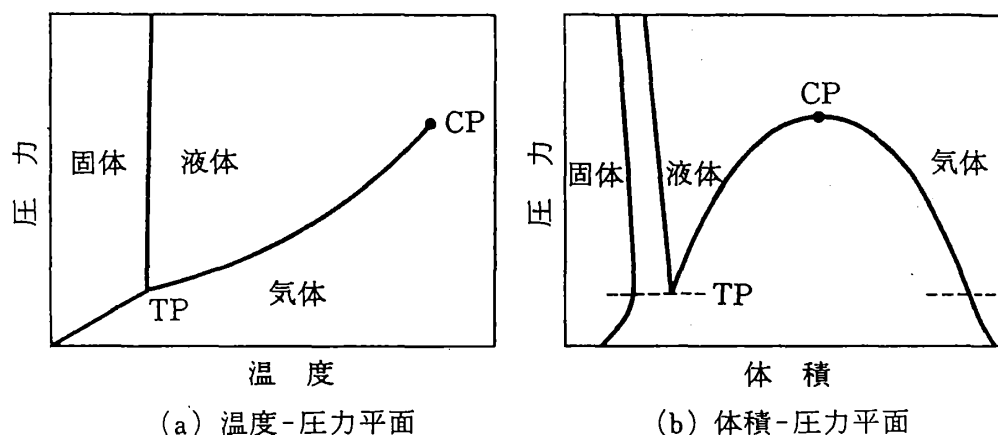
展示してあった液体模型です〔第3図〕。彼が強調した点は、分布の特徴として結晶でみられない正20面体の対称性が局所的に存在することです。



〔図3〕

最近、世界各地で強力な中性子源、高輝度の放射光源が開発され、広い運動量、エネルギー領域での散乱実験が可能になり、また電子状態と原子配置の時間発展を追跡する画期的な計算機シミュレーション法が、カーとパリネロにより提唱され【2】、不規則系の研究は飛躍的に進展しつつあります。

第4図は固体、液体、気体状態の温度-圧力平面及び体積-圧力平面における相図を示したものであります。図のTPは三重点でCPは液体-気体臨界点であります。三重点近傍では液体の原子配列は、先程のパナールが考えたような剛体球モデル、即ち原子間のポテンシャルが斥力のみであると仮定するモデルによる理論計算は実験から導かれる原子の分布状態をよく再現出来ます。圧力を制御して高温、高圧下にある臨界点に近づく時、液体の密度は著しく減少します。例えば、セシウムの臨界密度は融点での値の約5分の1にもなります。この臨界点



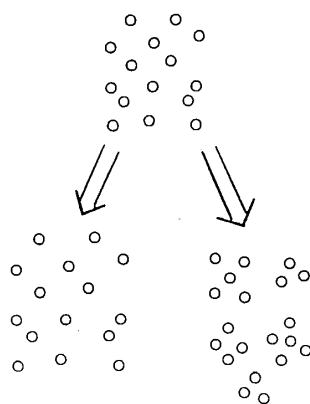
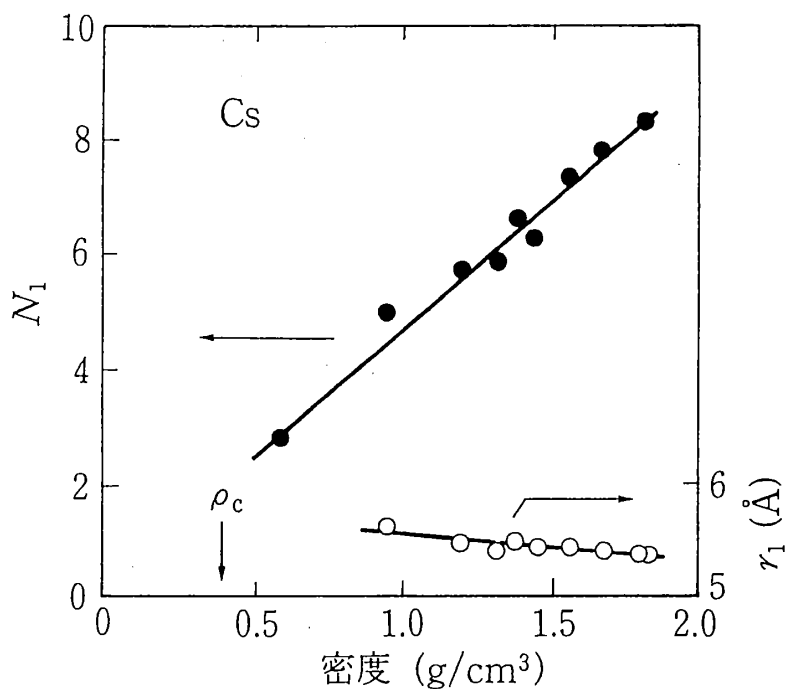
[図 4]

近傍では、統計熱力学が教えるように液体特有の密度ゆらぎの空間スケールが大きくなり、液体中の原子は時々刻々離合・集散しております。従って、この領域では斥力に加えてポテンシャルの引力項が重要となります。このように著しく低密度化された液体の状態、即ちあたかも負の圧力をかけて物質を引きのばした状態を実現し研究する事は、固体試料を対象としては不可能で、液体ならではの物性探究の興味ある1つの断面でもあります。

我々の研究は、融点近傍の液体にとどまらず液体-気体臨界点近傍に至る広い温度、圧力領域にわたって液体が示す構造や物性を探究しようというのが出発点でありました。特に、対象物質として金属、半導体、塩など電子と構造の間に強い相関が存在する系の液体状態に焦点を当てて研究を進めました。

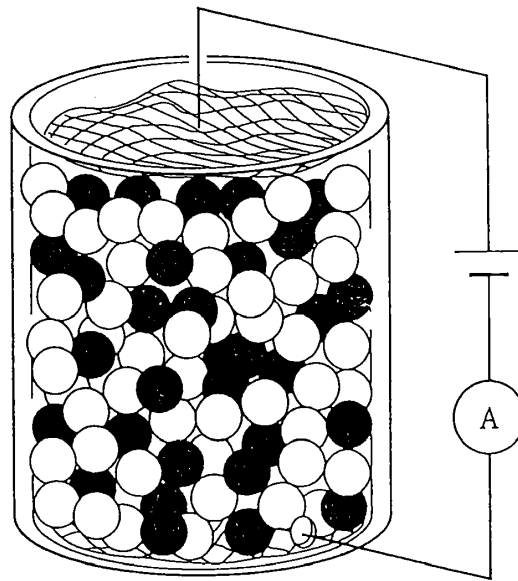
通常の金属結晶は融解に際し数%体積膨張を伴いますが、電気伝導度の変化は比較的小さくほぼ2分の1程度の減少であります。前述のように融点から臨界点に近付くと、体積は著しく増大し、金属は構成する原子間の平均距離が広がり、原子の分布が希薄気体のようになると考えれば、融点近傍で比較的高い電気伝導性をもつ液体金属は電気を流さない絶縁体に変化することが予測されます。「どれ程体積膨張した状態でこの金属から絶縁体への転移がおこるのか?」、「この過程で微視的原子配列及び電子状態はどの様に変化するのか?」、興味ある問題であります。

さて、温度の上昇と共に液体中の原子は一様に膨張するという考えは極めて自然であります。第5図に示すようにHenselグループによる中性子回折の結果【3】は、飽和蒸気圧曲線に沿って臨界点に近付くとき、原子は一様に膨張するのではなく、原子間距離はほぼ一定に保たれ、配位数が著しく減少することを明らかにしております。理論的にも計算機シミュレーションを用いて高温・高圧下における微視的構造変化を精力的に研究しているグループがあります。

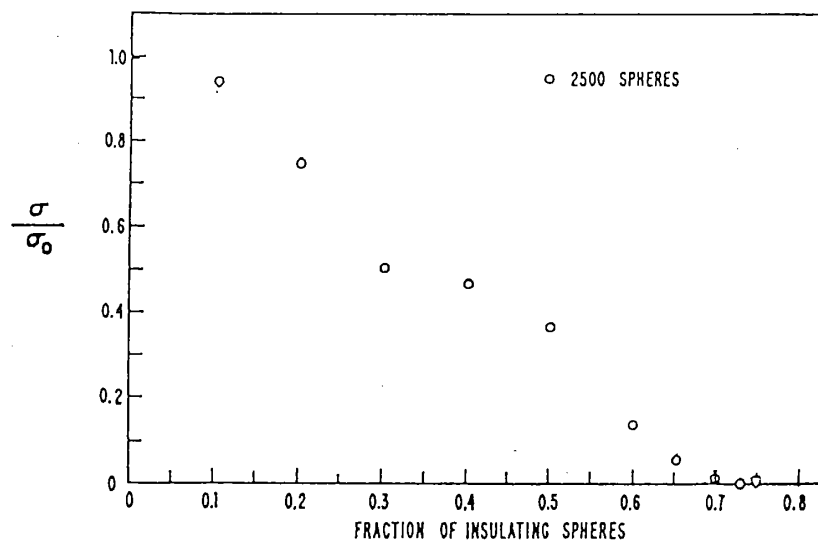


〔図 5〕

膨張による金属－非金属転移の現象を理解するために、次のような模擬実験を4回生の課題研究Q1の学生の一つのテーマとして取り上げたのは、学生紛争もおさまって、京大キャンパスが静けさを取り戻した1973年でありました。具体的には第6図[†]に示すようなビー玉、即ち絶縁体球とパチンコ玉の金属球を適当な割合で円筒容器につめ、底に置いた電極と上に置いた電極の間に絶縁体球と金属球がどのくらいの割合になると電流が流れなくなるのかを調べようとする実験でありました。使用したパチンコ玉には油がついていたこともあり、また球と球の微妙な点接触のために通電が不安定になり、4回生がこのパーコレーションの結果を出すには困難な演習問題でありました。スムーズな円筒の内壁は金属球及び絶縁体球の配列に規則性を



† 図は、小田垣孝著「パーコレーションの科学」（裳華房）から借用しました。

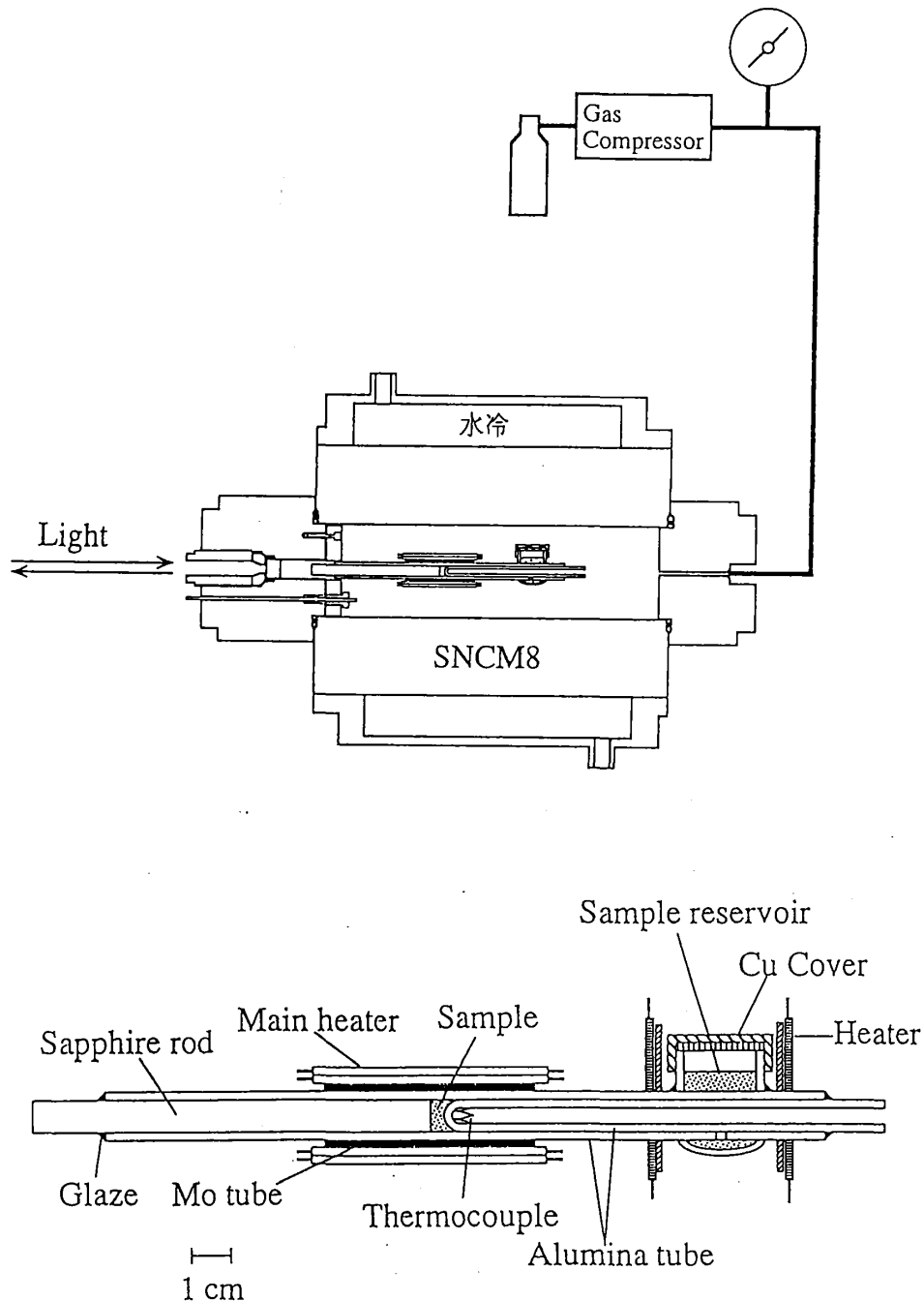


[図 6]

誘出し、金属球と絶縁体球のサイズ差が大きくなると配列が不規則になるという発見は学生が得たわずかな貴重な結果でありました。学生らが卒業した翌年、私は欧文誌Physics Lettersに、米国ハーバード大学の研究者による同様な実験の見事な報告を見出しました【4】。著者らは硬いスチールでできたパチンコ玉の代わりに柔らかいアルミニウム金属球、ビー玉の代わりにアクリル樹脂でできた球を使用しました。彼等は電気伝導度の測定を始める前にアルミニウム間の接触を安定化するため、漬物を漬けるときのように毎回上部から一定の加重をかけま

した。第6図には、彼等による金属球の割合と共に電気伝導度がどのように変化するかについての結果が示されております。課題研究の学生らは、一見、簡単な実験を完成するにも、頭で考えるだけではダメで手を動かす事、また思いつきが大事であることをつくづく味わったことでしょう。

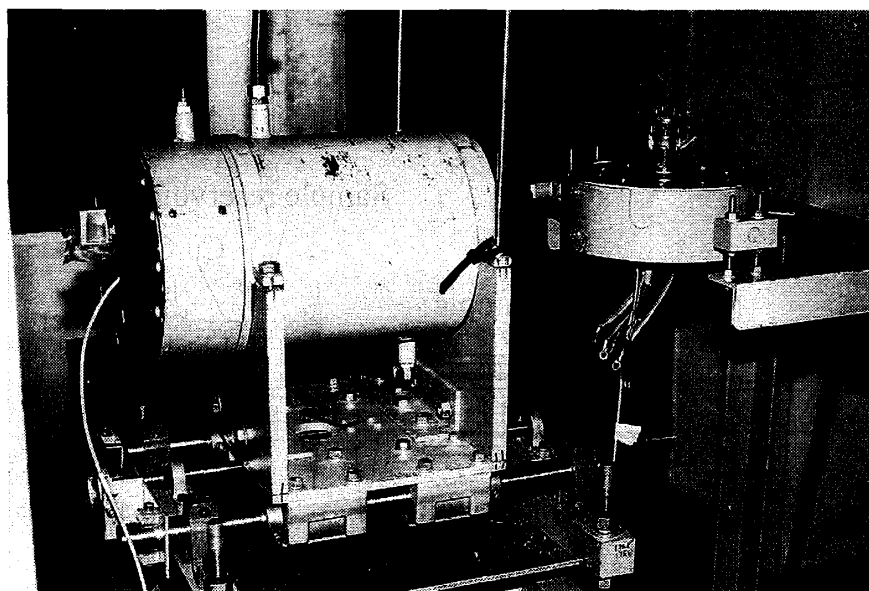
我々が、前にも述べましたように液体研究の突破口として計画した研究は、高温・高圧下の超臨界領域にわたる広い密度領域で、液体の物性を浮き彫りにすることでありました。即ち高



[図 7]

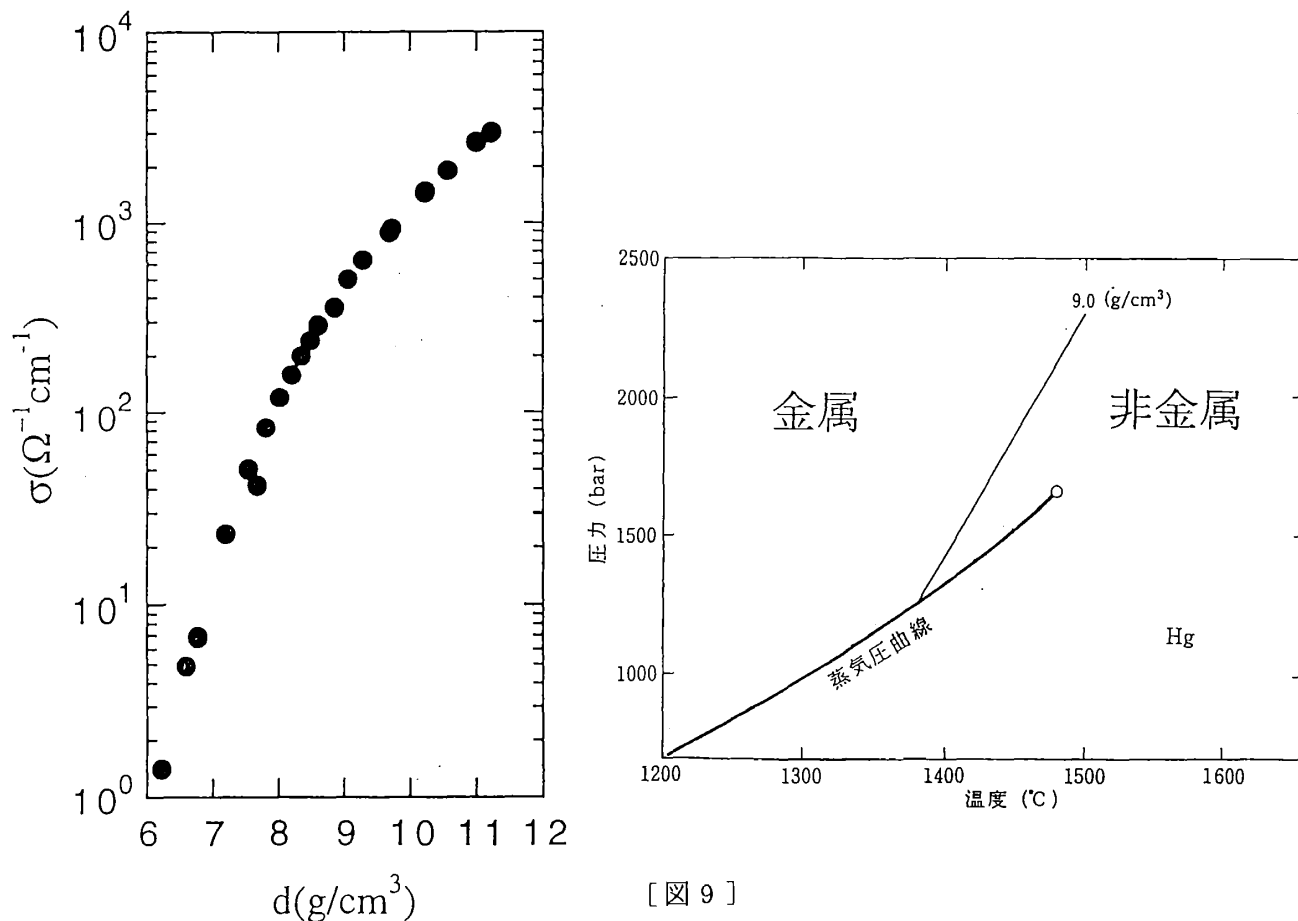
密度の液体と低密度の液体には、著しい明瞭な差異があるはずだし、規則性をもつ固体側からと全く不規則な気体側の両側面から液体を見てみようというのが動機です。測定装置の製作を始めたのは1971年で、研究室の大学院生であった辻和彦君（現在、慶應大・理工）、当時プラズマ研究所にいた池地弘行氏、犬竹正明氏（現在、東北大・工）、東大の鈴木賢次郎氏、星野英興氏（現在、弘前大・教育）の協力を得ました。その後、八尾誠君が、この計画に参加することになり、研究は現在まで続けられております。また、広島大学でも田村剛三郎君と細川伸也君が関連の研究を精力的に行っています。

第7図は、測定装置の概略図であります。高圧容器は、外部から水冷した耐圧・耐熱材料の超高力鋼SNCM8製円筒から構成されます。試料容器としては加工をほどこした高純度アルミナおよびサファイア棒や管が用いられました。加熱用ヒーターとしてはアルミナ管に巻いたモリブテンあるいはタングステン線が使用されております。熱対流を防ぐために、内部はアルミナ粉末を充填し、圧力媒体として、アルゴンガスが用いられております。特に熱電対や電極を高圧内部から外部に導出するための圧力シールには、種々の工夫が加えられました。臨界点近傍では密度ゆらぎが大きいので、高精度の物性測定を行うには温度や圧力の精密な制御が必要となります。この装置を用いて、密度、電気抵抗、熱電能、光吸収、光反射率、音速、交流伝導度などの測定を行ってきました。この高温高圧下の装置、最近流行のターミノロジーで言えば、多重極限状態を実現する装置を、世界に先駆けて完成出来たのは、ドイツのマルブルグ大学のヘンゼル教授、英国のイーストアングリア大学のキューサック教授の協力によるところが大きかったと思っています。次の写真（第8図）は、装置の全容を示したものであります。



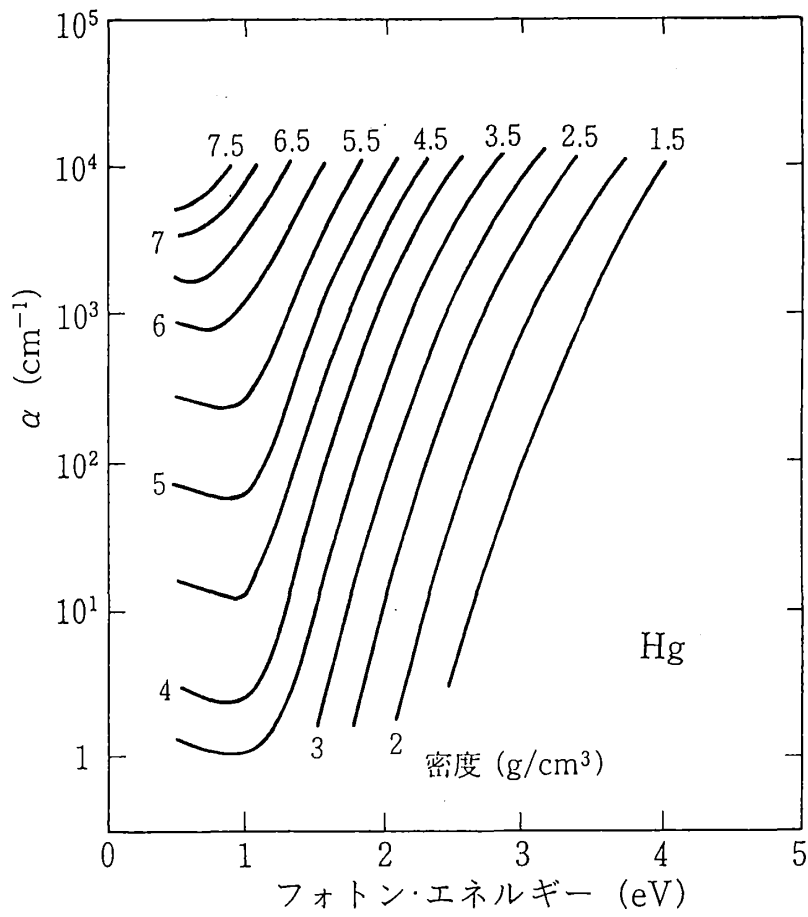
〔図8〕

第9図は、液体水銀の電気伝導度を密度の関数として示したものであります【5】。伝導度は密度9 g/ccを境に急速に減少し、水銀は金属から絶縁体へ転移することが見られます。挿入図は温度・圧力平面上に水銀の金属領域と非金属領域とを区分けしたものであります。液体水銀の金属絶縁体転移が臨界密度5.8 g/ccよりもかなり高密度の9 g/ccで起こることは興味深い結果です。2価の水銀液体における金属—絶縁体転移は、基本的には6 s バンドと6 p バンドの重なるの消失によると考えられます。

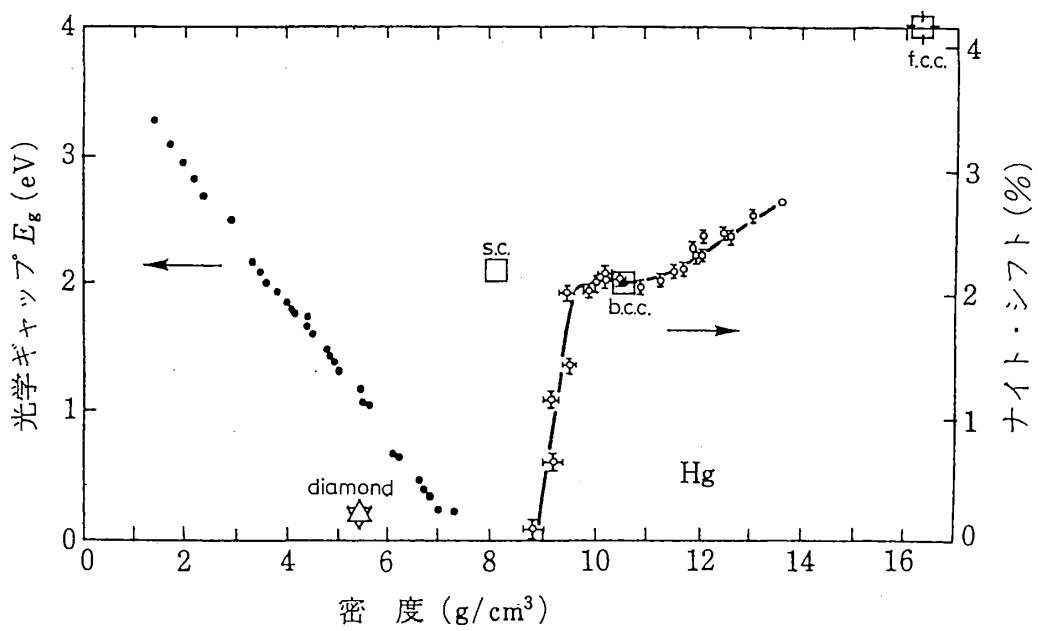


[図9]

第10図は、液体から気体領域にわたる水銀の光吸収スペクトル $\alpha(\omega)$ を示したものであります【5、6】。希薄な気体状態から出発して密度を増加させる時、光吸収端はすみやかに低エネルギー側へ移動します。不規則系では、k 選択則は成り立たず吸収定数は始状態と終状態の密度の重ね合わせで近似的に書き表わされます。光吸収スペクトルにおいて吸収係数 $\alpha(\omega)$ が 10^4cm^{-1} の値を持つエネルギーを光学ギャップ E_g に対応するとして光吸収スペクトルの密度変化の外挿から、第11図に見られるように光学ギャップが密度約9 g/cc近傍で消失することがわかります【5】。図には、核磁気共鳴測定から得られるナイト・シフトの密度依存性からもフェルミ準位 E_f でのs電子密度が9 g/cc近傍で消失する結果もあわせ示してあります。



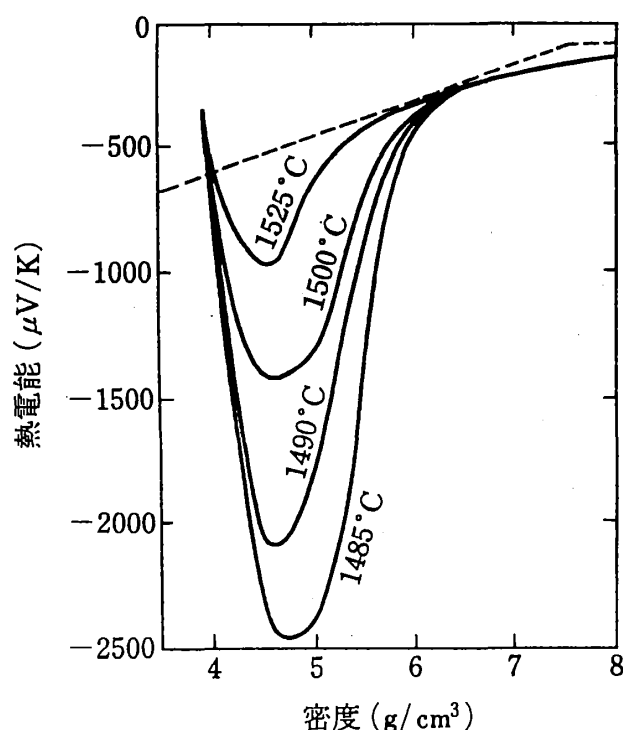
[図 10]



[図 11]

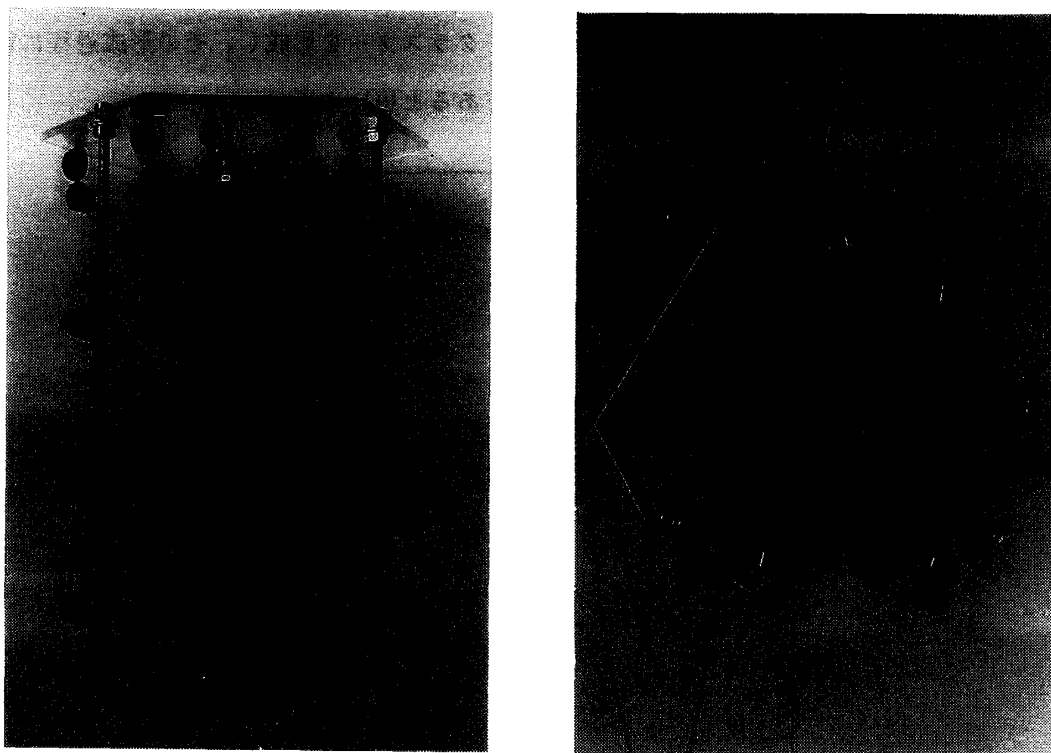
前述のように、液体が膨張し低密度化するとき、原子間距離の変化は小さく、配位数が大きく減少しますが、液体が低密度化するとき局所構造が配位数 12、8、6、4 の面心立方、体心立方、単純立方、ダイヤモンド格子へと変化していくと考え、各々の密度に対応して、s 電子密度のを計算してみます。第 11 図中にプロットしてある値が得られますが、実験との一致はよくありません【7】。また、吸収スペクトルでは 3.5 g/cc を越えるより高い密度領域で、低エネルギー側に新たに吸収の増加が見られますが、これが何に起因するかは明かではありません。金属-絶縁体転移領域を越えて臨界点に近付くと、よく知られたように大きな密度ゆらぎが出現します。即ち、乱れた原子分布をもつ液体原子の運動は、最近ブームのサッカーにたとえば、ブラジル・サッカー的な個別運動とドイツ・サッカー的な集団運動の絡み合いとして把握されます。臨界点は集団運動の異常として現れます。この臨界点近傍での水銀の熱電能 S の密度依存性を第 12 図に示します【5、6】。図に見られるように臨界密度近傍では S は異常に大きな負の値を持ちます。また、ここでは誘電率が異常に大きくなることも見出されています。Turkevich-Cohen【8】は臨界点近傍で熱励起により液体水銀の 6 s 軌道にホール、6 p 軌道に電子が生成され、これらが互いに静電的に束縛される時、励起子が形成され、双極子間引力によりクラスターが安定化されることを提案しております。

臨界点近傍で希薄な液体中の水銀原子が集合してクラスターを形成し、その形成過程に電子が関わっている現象は将来の興味ある課題の一つであると思います。



[図 12]

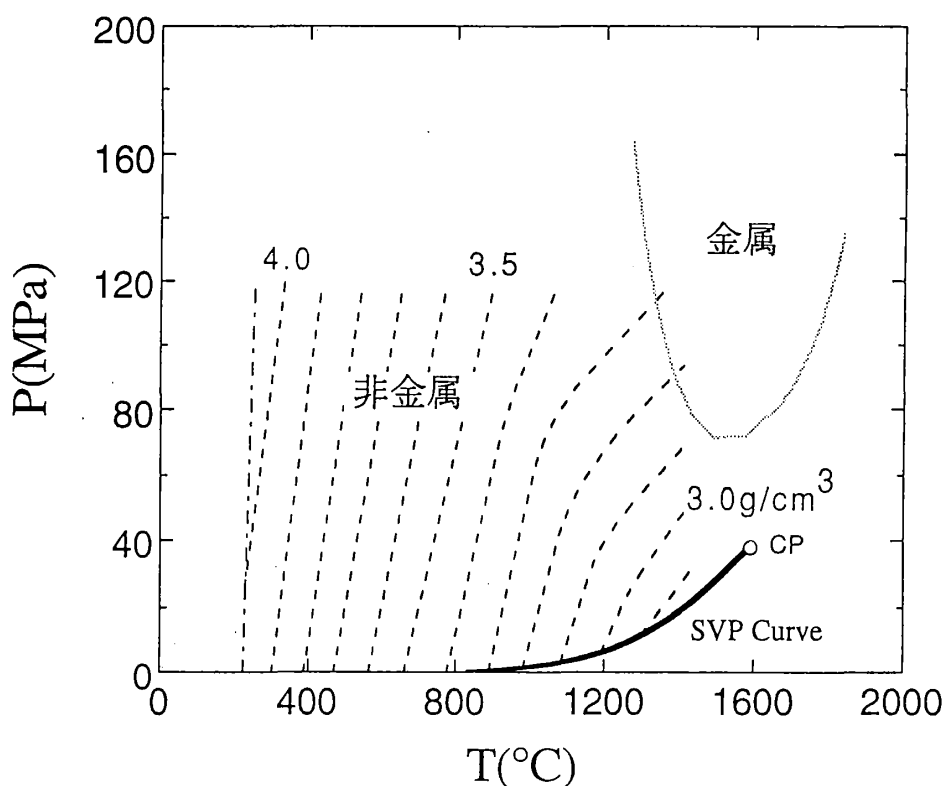
ここで臨界点近傍におけるクラスター形成のもう一つの興味ある話題として、我々が取り組んだ対象は、セレン、テルルなどに代表されるカルコゲン半導体であります。すなわち、液体半導体セレンが臨界点近傍で金属的性質を持つクラスターを形成するという現象であります。幸い、この研究は福留教授のグループにより、理論的側面から援助をいただきました。第13図は、カルコゲンのtrigonal相の原子配置の様子を示した模型であります。カルコゲンの結晶は2配位共有結合で結ばれ、c軸上に伸びたラセン鎖がhexagonalに配置した構造を持ちます。結合角、2面角は90度に近く、それぞれ103度、107度であります。液体状態では、結合角のゆらぎは小さいのですが、2面角に大きなゆらぎが現れ、結晶と違って隣接鎖間の相関はほとんど消失し、あたかも孤立した鎖の集団のようにふるまっております。融点近傍の液体セレンのそれぞれの鎖は約数万個の原子から構成されていると考えられますが、高温の液体-気体臨界点近傍では熱的攪乱、あるいは大きな密度ゆらぎにより鎖は切断され、鎖を構成する原子の数はわずか10個程度になります。このとき、鎖間に頻繁に電荷のやりとりが起こり、鎖は互いに引合い集合し、ついには金属クラスターが形成されます。池本弘之君（現在、富山大・理）と山本逸郎君が、これらの系の光反射スペクトルを測定しています【9】。



[図 1 3]

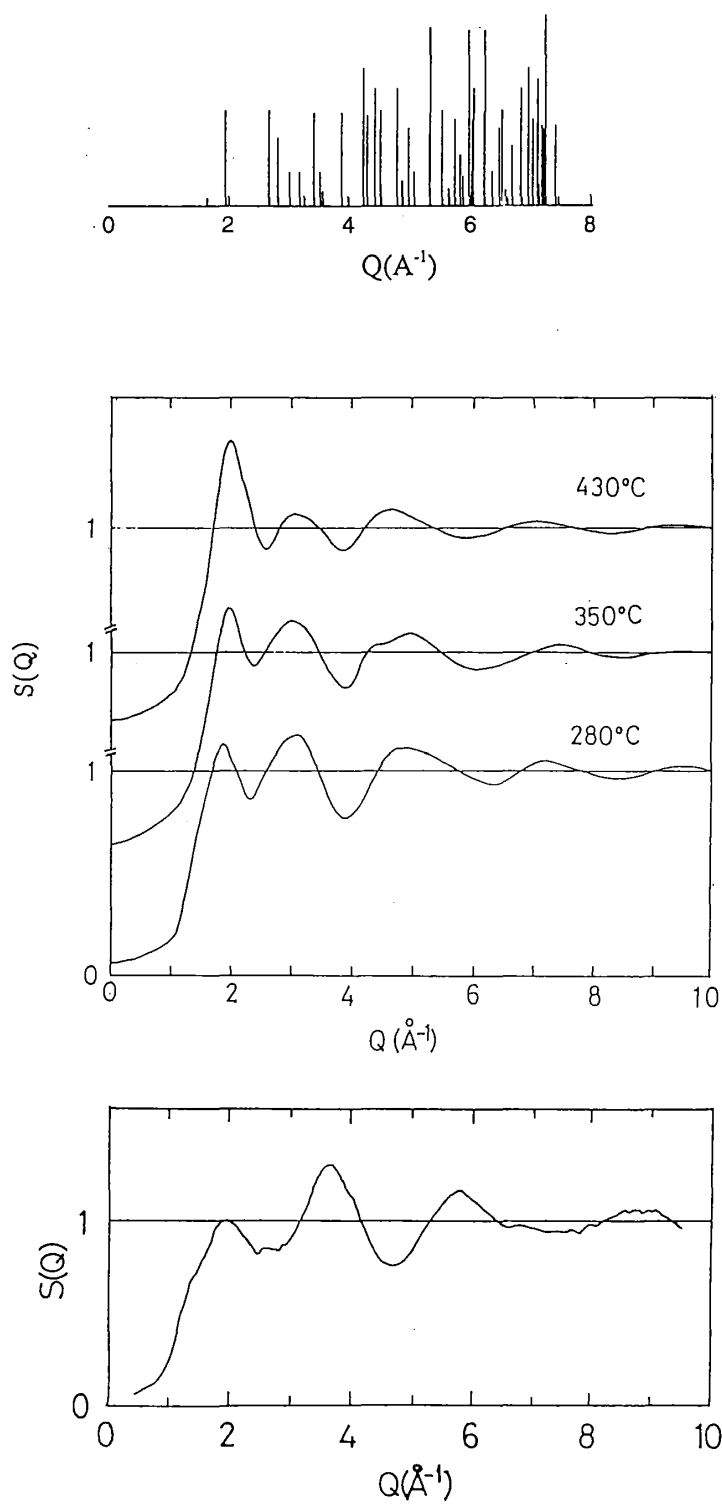
第14図は、高温・圧力平面上に液体セレンの半導体的振舞いを示す領域と金属的振舞いを示す領域を図示したものであります。図中の破線は等密度線であります。半導体から金属領域への変化が現れる温度・圧力上で等密度線に折れ曲がりが見られ、転移に際し体積収縮が現れることが示唆されております。金属化の引金となるクラスター形成は比較的大きな空間スケールの舞台で、時間と共に離合集散すると考えられますが、そのダイナミックスについては今後の課題であると思います。

液体半導体セレンが臨界領域の低密度化した、膨張した状態で金属化する現象を把握するには、同族の液体テルルの性質が参考となるでしょう。



〔図14〕

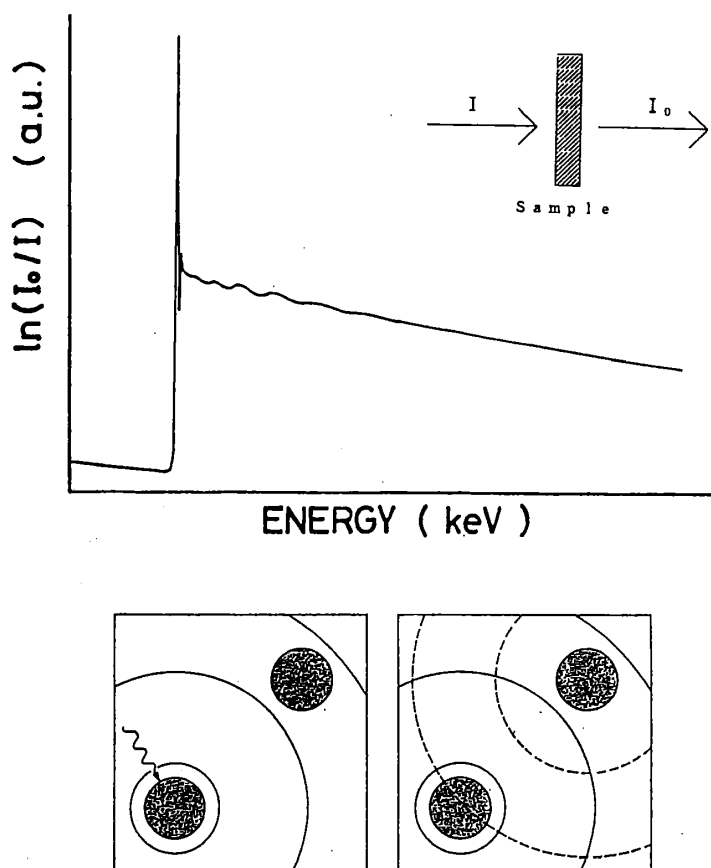
融点近傍で半導体的性質を示す液体セレンとは異なり、液体テルルは融点で既に金属的性質を示します。第15図に中性子回折測定から得られた液体テルルの回折像の温度変化を示します【10】。これは相関関数 $S(Q)$ と呼ばれており、ここで Q は波数で散乱角と関係づけられます。温度が低下すると共に第1極大の高さが減少し、第2極大の高さが増加します。低温の280 °Cまで過冷却された液体テルルの回折像は下に示した265 °Cにおける液体セレンの回折像とよく似ております。この実験では低温まで試料が過冷却されるように、試料サイズをナノメートル程度に小さくしました。 $S(Q)$ の詳細な解析から、第1極大は隣接鎖間の相間を強く



[図 1 5]

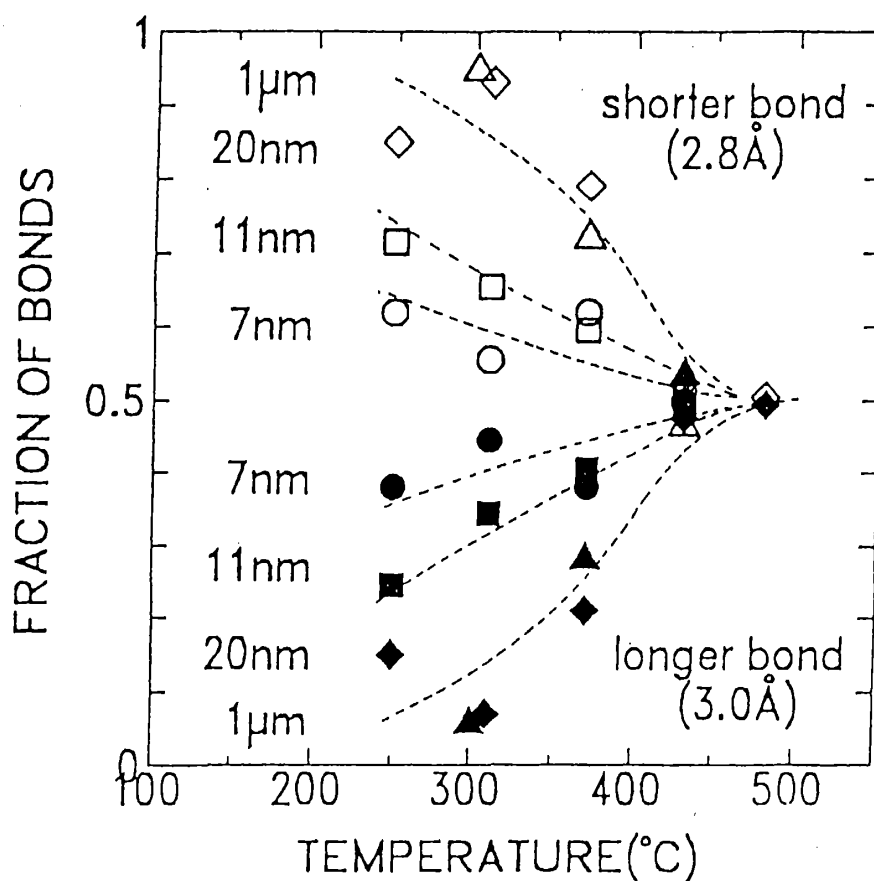
反映することが明らかになり、融点近傍の430 °Cにおけるテルルの回折像の第1極大が第2極大より大きい事実は、鎖間の相互作用が液体セレンに比べて強いことをしめしていることがわかりました。また、局所的に螺旋構造よりも平面ジグザグ構造が比較的頻繁に現れることが明らかになりました。さらに我々は、EXAFSの測定から液体テルルの局所構造について検討を加えております。

EXAFSは、第16図に示すように、試料の吸収端近傍のエネルギーに対応するX線を照射するとき、吸収スペクトルに現れる微細構造であります。X線吸収により励起された内殻電子は、光電子となり球面波として広がりますが、周辺にある他の原子により散乱され、もとの波と干渉します。EXAFS法は、この干渉による振動を解析することにより、着目する原子周辺の原子配列の情報を抽出しようとするものであります。近年、放射光から得られる強力X線源を利用することにより、高精度の解析が可能になりました。



〔図 16〕

不規則な原子配列をもつカルコゲン液体に関して、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ります。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りました【10、11】。EXAFSの実験および解析には、乾雅祝君（現在、広島大・総合科）、片山芳則君（現在、慶応大・理工）、丸山健二君（現在、新潟大・理）らが、精力的に協力してくれました。第17図は、種々のサイズのドロップレットの長い結合と短い結合の

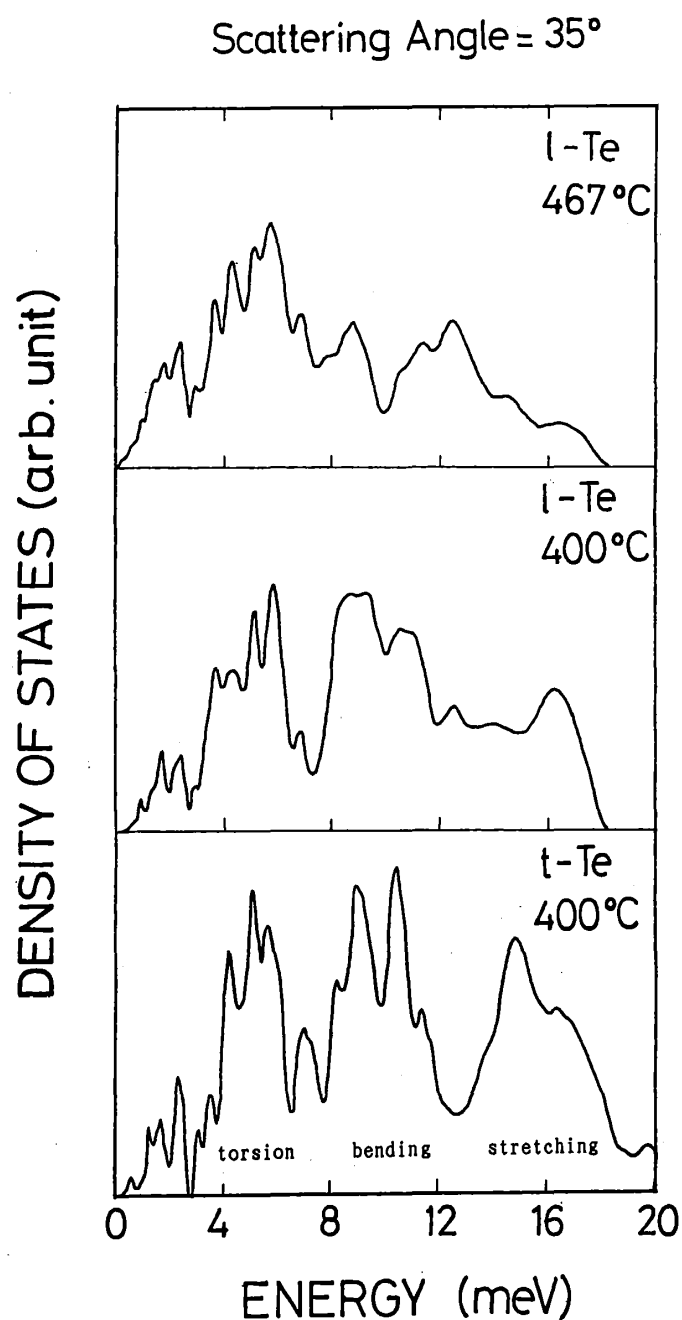


[図 17]

割合が温度の低下と共にどのように変化するかをしめしたものです。長い結合は3.0 Å、短い結合は2.8 Åで、温度の低下と共に長い結合の割合が減少し、300 °C以下で消失します。この温度依存性は、面白いことに、御園生雅郎君（現在、日本板硝子）が測定したナイトシフト【12】の温度依存性によく似ています【5】。また、ドロップレットのサイズが著しく小さくなると、長い結合が低温まで存在するようになります。

液体テルルの原子の運動を調べる手段として、中性子非弾性散乱の実験があります。中性子線のエネルギーはX線のエネルギーに比べて非常に小さいことはよく知られています。そのため中性子線は物質の種々の励起状態、例えばフォノンとの相互作用が強いと考えられます。中性子が原子によって散乱されるとき、原子と運動量を一部やりとりして（ $\pm \hbar Q$ ）、またドップラー効果によってエネルギー（振動数）を増減して（ $\pm \hbar \omega$ ）、ある立体角方向に非弾性散乱されます。この非弾性散乱の断面積は時々刻々の原子の位置や原子の振動スペクトルの情報を与えます。

第18図に、非弾性散乱から得た散乱角 35° （波数スペクトル $Q \sim 0.89 \text{ \AA}^{-1}$ ）における 467°C の液体テルル及び 400°C におけるtrigonal Teの一般化振動状態密度 $G(E)$ スペクトルを図示しました【13】。詳細な解析は今後に残されていますが、液相において 12 meV 近傍に固相では見られないピークが存在しますが、これは前述の、結合の弱い長いボンドの伸縮モードに対応するものと考えられます。 $9 \sim 10 \text{ meV}$ のピークはボンド変角モード、 6 meV のピークはボンドのねじれに対応するモードであるかと思っております。



〔図 18〕

最近の研究から、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いう提案がなされ、注目を集めております。

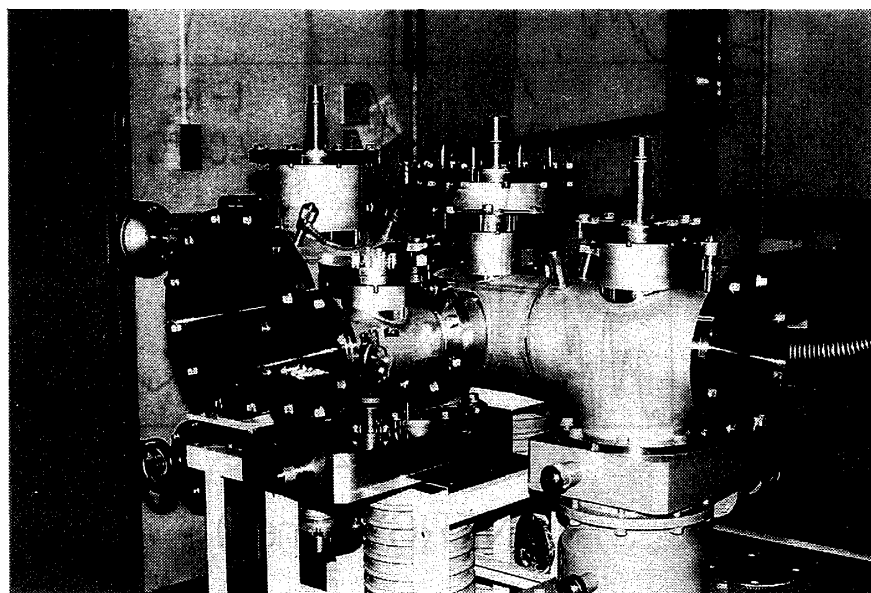
このようにカルコゲンは温度、圧力の変化など種々の条件下で、興味ある構造配置をとり、その構造を反映した物性を示します。

次の我々の研究のターゲットは、臨界点近傍でかいまみた電子の関わるクラスター形成の微視的構造と機構の解明であります。第19図に示す装置は、現在、八尾助教授と山本助手を中心に開発が進められているもので、超音速ジェット法により自由空間中にクラスターを作製し、その電子状態を調べる装置であります。試料は加熱により気化させて、細いノズルから真空中へ噴射させます。この時断熱膨張により温度低下が起こり、クラスターとして凝縮します。このクラスターについて質量分析を行うと同時に光電子分光を行うことにより、質量を選別して各クラスターの電子状態を調べることが可能になります。今後の進展が楽しみです。

以上ながながと、とりとめもなく話してきましたが、キーワードは温度や圧力等、環境条件の変化から出現する液体の姿の面白さであります。臨界点近傍での密度ゆらぎと電子によって誘起されるクラスター、あるいはドロップレットの形成機構とダイナミックスは一つの具体例であります。

最後に、京都大学物理学教室の皆様方、また研究室の人々の暖かい励ましと援助のもとに、無事教育と研究に勤め退官を迎えることが出来ましたことを、厚く御礼申し上げます。

御静聴ありがとうございました。



[図 19]

参考文献

- 【1】 A. Rosato, K.J. Strandburg, F. Prinz and R.H. Swenson: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1038.
- 【2】 R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2471.
- 【3】 R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner and W. Glasser: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91** (1987) 1327.
- 【4】 J.P. Fitzpatrick, R.B. Malt and F. Spaepen: Phys. Letters **47A** (1974) 207.
- 【5】 遠藤裕久、八尾 誠: 「液体の構造と物性」物理学最前線 3 1 (共立 1993年).
- 【6】 M. Yao, K. Takehana and H. Endo: J. Non-Cryst. Solids **156-158** (1993) 807.
- 【7】 L.F. Mattheiss and W.W. Warren Jr.: Phys. Rev. **B16** (1977) 624.
- 【8】 L.A. Turkevich and M.H. cohen: Phys. Rev. Lett. **10** (1984) 2323.
- 【9】 H. Ikemoto, I. Yamamoto, M. Yao and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1611.
- 【10】 H. Endo: J. Non-Cryst. Solids **156-158** (1993) 667.
- 【11】 K. Tamura, M. Inui, M. Yao, H. Endo, S. Hosokawa, H. Hoshino, Y. Katayama, K. Maruyama: J. Phys.: Condens. Matter **3** (1991) 7495.
- 【12】 M. Misonou and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 2285.
- 【13】 H. Endo, T. Tsuzuki, M. Yao, Y. Kawakita, K. Shibata, T. Kamiyama, M. Misawa and K. Suzuki: to be published