

トピックス

液体金属のダイナミクス —ESRF における X 線非弾性散乱実験—

細川 伸也

Institute of Physical-, Nuclear-, and Macromolecular Chemistry, Philipps University of Marburg*

Dynamic Properties of Liquid Metals —Inelastic X-ray Scattering Experiments at ESRF—

Shinya HOSOKAWA

Institute of Physical-, Nuclear-, and Macromolecular Chemistry, Philipps University of Marburg

Recent development of the inelastic x-ray scattering technique at ESRF, France delivers us a wide opportunity to investigate dynamic properties of materials. In this article, some advantages of the inelastic x-ray scattering method are shown compared with inelastic neutron scattering measurements. The intelligent technique of the spectrometers at the beamline ID16 and ID28 at ESRF is reviewed. Then our recent experimental results for the dynamics of liquid metals (Na and Ge) using these spectrometers are reported with several interesting anomalies of phonon dispersion relations and diffusions. Finally the future of this technique and its applications are discussed.

1. はじめに

以前に、本誌海外ビームラインレポートで、European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) での実験環境について報告する機会があった¹⁾が、続けて今回、その実験内容について本稿を書く機会を与えていただいた、放射光学会誌編集委員会の方々にもまず感謝したい。

わたしたちは ESRF で、新世代放射光の特長を十分に生かした X 線非弾性散乱、X 線異常散乱、高エネルギー X 線弾性散乱の実験を行っている。このなかで X 線非弾性散乱実験については、ESRF はそのエネルギー分解能を meV レンジまで向上させる技術で常に世界をリードし、最も先進的かつ実用的なビームラインを複数持っている。本稿ではまず、分解能の面では今もって中性子線非弾性散乱が優れているにもかかわらず、フォノン分散や粒子拡散などのダイナミクスの研究に、放射光 X 線非弾性散乱を使う数々の決定的なメリットについて説明する。次に ESRF・ID16 および ID28 ビームラインの実験技術について紹介し、そのうえでそれらのビームラインを使ったわたしたちの液体金属 (Na と Ge) の実験結果を報告する。

最後にこの技術とその応用について将来の発展性を述べたい。

2. なぜ、放射光 X 線でダイナミクスの研究?

Fig. 1 はフランス・グルノーブルにある ESRF のリングの全景である。グルノーブルの街の中心からそう遠くない (中央駅から歩いて行けない距離ではない)、イゼール川とドランク川の合流点に建設された ESRF と同じ敷地内には、世界最強の研究用原子炉 Institut Laue-Langevin (ILL) が、徒歩わずか 2, 3 分のところに以前からあった。

原子炉からの熱中性子は、物質中のフォノンなどの素励起と同じレベルのエネルギーを持つため、中性子線非弾性散乱実験は物質のダイナミクスの研究のためには、ほとんど唯一無二の実験手段であった。しかしながら、中性子線散乱にはいくつかの難点がある。それは、測定できる (A) Q - ω 範囲や、(B) 元素、(C) 試料サイズと測定条件、が限られていることである。その結果、これまで非常に限られた液体金属 (Rb, Te, Cs, Pb, Bi) の融点直上でしか、中性子線非弾性散乱実験は行われていない。以下、これらにつ

* Institute of Physical-, Nuclear-, and Macromolecular Chemistry, Philipps University of Marburg, Hans-Meerwein-Str. D-35032 Marburg (Lahn), Germany
TEL (+49)6421 2822396 FAX (+49)6421 2828916 e-mail hosokawa@mail.uni-marburg.de



Figure 1. Photograph of ESRF in Grenoble, France.

いて詳しく説明する。

(A) 限られた Q - ω 範囲

Fig. 2 に中性子の散乱現象を模式的に示す。波数ベクトル k_0 、エネルギー E_0 を持つ中性子は、ある原子核に散乱されて、波数ベクトル k 、エネルギー E となる。散乱波数ベクトル $Q = k - k_0$ 、エネルギー遷移 $\hbar\omega = E - E_0$ である。エネルギーが変化しない ($E = E_0$) 場合、弾性散乱で、 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ (k は k の大きさ) であるから、 $k = k_0$ となる。

非弾性散乱の場合、Fig. 2(b) のように散乱角 2θ は同じでも、散乱後の波数ベクトル k の大きさ (すなわちエネルギー E) によって Q の大きさ Q は異なる。つまり、

$$\begin{aligned} Q^2 &= k_0^2 + k^2 - 2k_0 k \cos 2\theta \quad (k > 0) \\ &= \frac{2m}{\hbar^2} (E_0 + E - 2\sqrt{E_0 E} \cos 2\theta) \\ &= \frac{2m}{\hbar^2} (2E_0 + \hbar\omega - 2\sqrt{E_0(E_0 + \hbar\omega)} \cos 2\theta) \end{aligned} \quad (-E_0 < \hbar\omega) \quad (1)$$

である。Fig. 3 に ILL で最もよく用いられている time-of-flight 型非弾性散乱スペクトロメータ IN6 ($E_0 = 4.75$ meV, $10.33^\circ < 2\theta < 113.49^\circ$) の測定 Q - ω 曲線を各散乱角 2θ について実線で示す。ある散乱角に対して Q は一定ではないので、ある Q に対して $S(Q, \omega)$ 曲線を求めようとすれば、対応するさまざまな散乱角のデータを詳細につなぎ合わせる必要がある。いずれにしろ、IN6 で測定可能な

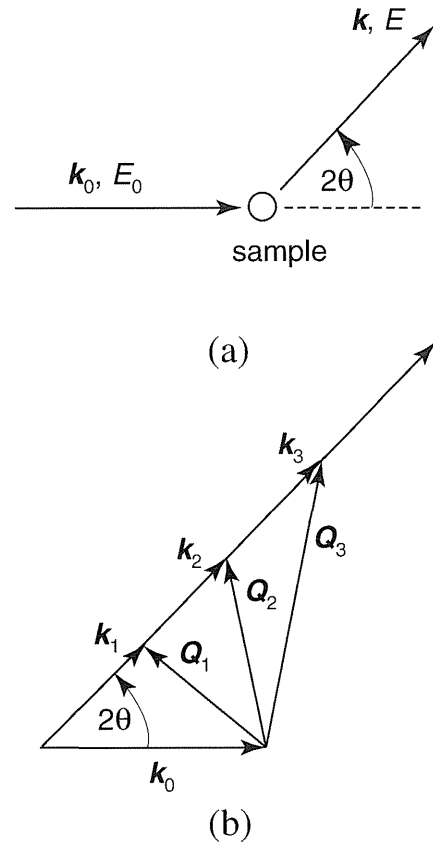


Figure 2. Schematic diagram of the process of inelastic neutron scattering. For details see text.

Q - ω 領域は、実線で示している範囲の内側に限られる。

Fig. 3 の ● は融点直上の液体 Rb について、Copley と Rowe²⁾ が 1974 年に米・アルゴンヌの原子炉を使って、 $E_0 = 33.0$ meV で測定したフォノン分散の結果である。入射中性子線エネルギーが高いため、測定可能な Q - ω 範囲は破線の右側となってやや広がり、 2.5 nm^{-1} より大きい Q 領域でフォノンを観測することが可能であったが、それと引き換えに入射中性子線量が減るため、測定に 32 日を費やしている。Fig. 3 の ○ は Sinn³⁾ が最近 X 線非弾性散乱で測定した、融点直上の液体 Li のフォノン分散である。液体 Li は非常に速い音速 (4530 m/s) を持つため、 Q の小さな領域でのフォノン分散の傾きは非常に大きく、中性子線非弾性散乱による観測は、全く不可能であった。

これを平易に言うと、熱中性子の飛行スピードが格子振動のスピードに全く追いつかないのである。音速が 3000 m/s を超え、 Q の小さな領域でのフォノン分散が Fig. 3 の一点鎖線で示した直線よりも急な傾きを持つと、現在世界中のどの中性子線非弾性散乱スペクトロメータを用いても、その観測は不可能であるし、 2000 m/s を超えると、入射中性子線量の問題から、統計精度を欠く。液体金属を例にとると、前者には Li, Mg, Al, Si が、後者には Na, Ca, Cu, Zn, Ga, Ge, Sn が、それぞれ対応する。

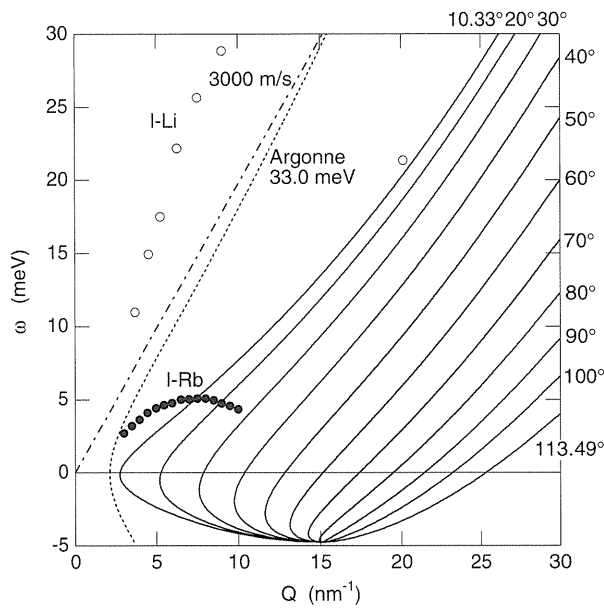


Figure 3. Kinetic region of the inelastic neutron scattering spectrometer IN6 ($E_0=4.75$ meV) at ILL in Grenoble, France (solid lines). The possible region of the measurements using another spectrometer ($E_0=33.0$ meV) at Argonne, US, locates at the right-hand side of dashed line. Full and empty circles indicate the experimentally obtained dispersion relations of phonons in liquid Rb²⁾ and Li³⁾, respectively.

これに対して X 線非弾性散乱では、入射 X 線エネルギーは後に示すように 20 keV 程度であるので、ほぼ全 Q - ω 領域で励起現象を観測できる。また、励起が 10 meV オーダーのフォノンの観測のような場合、(1)式で $\hbar\omega \ll E_0$ であるので、 Q は 2θ だけで決まり、中性子線散乱のような複雑な解析を必要としない。

(B) 限られた元素

元素がスピンを持つ場合、中性子線散乱の微分断面積 $\partial^2\sigma/\partial\Omega\partial\omega$ には、非干渉性自己動的構造因子 $S_s(Q, \omega)$ と干渉性動的構造因子 $S(Q, \omega)$ の両方の寄与があり、

$$\frac{1}{N} \frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega} = \sigma_{\text{incoh}} S_s(Q, \omega) + \sigma_{\text{coh}} S(Q, \omega) \quad (2)$$

と表される。ここで N は散乱にたずさわる原子核数、 σ_{incoh} , σ_{coh} はそれぞれ非干渉性および干渉性の散乱断面積で各元素 (同位体) に固有な値を持つ。スピンのない同位体の σ_{incoh} は 0 である。単位は barn すなわち 10^{-24} cm² で示してある。また、中性子の吸収の大きさも同様に吸収断面積 σ_{abs} として示すことができ、これも各元素 (同位体) に固有な量である。

Table 1 に中性子線散乱が難しい元素の σ_{incoh} , σ_{coh} , σ_{abs} を示す⁴⁾。特に原子量を示していないものは天然同位体存在比に基づいて示してある。上段は σ_{abs} が非常に大きい元素 (同位体) である。原子炉での中性子吸収材として用

Table 1. The incoherent, coherent, and absorption cross-sections of several elements or isotopes for which neutron scattering experiments are hardly carried out. Upper column; high neutron absorptions, lower column; high incoherent contributions

	σ_{coh}	σ_{incoh}	σ_{abs}
³ He	4.42	1.2	5333
Li	0.454	0.91	70.5
B	3.54	1.70	767
Ag	4.407	0.58	63.3
Cd	3.3	2.4	2520
In	2.08	0.54	193.8
Au	7.32	0.36	98.65
Hg	20.14	6.7	372.3
H	1.7599	79.91	0.3326
⁷ Li	0.619	0.78	0.0454
Na	1.66	1.62	0.530
V	0.0184	5.187	5.08

いられている Cd や B はもちろん大きな σ_{abs} を持つ。特異な量子的性質を示す He の中でも、フェルミ流体である ³He は σ_{abs} が極端に大きく、中性子線散乱実験は不可能である。また室温で唯一の液体金属 Hg も吸収が大きい。それ以外にも貴金属 Ag や Au、および In の吸収も大きい。ただ、これらの中でわずかに Li, B, Cd の測定は、ある同位体を用いることで可能である。

X 線非弾性散乱では、X 線の吸収はほぼ原子番号に従って大きくなる。20 keV のエネルギーを持つ X 線を実験に用いた場合、最も重い元素でも、厚さ 10 数ミクロンで透過型の散乱実験が可能で、全く元素を選ばない。実際、わたしたちは重元素のうちの一つ、液体 Hg のテスト実験を ESRF で既に行い、フォノンを観測できている。

Table 1 の下段に示したのは、 σ_{coh} に比べて σ_{incoh} が大きく、干渉性現象であるフォノン分散などの研究が困難な元素である。H はその典型的なもので、中性子線散乱測定は通常、試料を重水素置換したものを実験に用いる。また、V は σ_{coh} がほぼ 0 であるため、中性子線散乱検出器の規格化用の試料として用いる。⁷Li や Na の σ_{incoh} は σ_{coh} と同程度なのだが、(2)式で $S(Q, \omega)$ が Q の小さな領域で非常に小さいため、ほとんど散乱に寄与しなくなってしまう。

X 線非弾性散乱実験では、meV オーダーのエネルギー遷移で散乱される X 線は、非干渉性成分の全く混じらない純粋干渉性であるため、特にフォノン分散などの研究には補正をほとんど必要とせずに観測ができる。

(C) 限られた試料サイズと測定条件

中性子線散乱実験で常に問題となることは、入射中性子線量が小さいことである。特に液体の非弾性散乱の実験では、 $\phi 1$ cm \times 10 cm オーダーの試料を使用し、1 週間のビームタイムでやっと一熱力学条件での測定ができるというのが一般的である。試料サイズを大きくしなければなら

いという拘束条件は、試料の測定条件を極めて狭くする。例えば、1000°C以上の高温での測定ができる非弾性散乱スペクトロメータは世界でも稀であるし、極低温の実験でも多量の液体窒素、液体Heを消費する。高圧下の実験も、ガス圧縮での200気圧以下、液体圧縮での1万気圧以下が限界で、さらに高圧を得るための各種アンビルを用いた固体圧縮 (mm オーダー) やダイヤモンドアンビル (μm オーダー) は試料サイズが小さすぎて測定不可能である。さらに、単結晶が mm オーダー以下の微小なものしか得られない物質の非弾性散乱実験もこれまで不可能であった。

しかしながら、X線非弾性散乱実験では、入射X線光子量が非常に大きく、さらにわん曲ミラーによって $0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$ 位まで集光できるため、試料サイズを非常に小さくできる上、一熱力学条件での測定は一日程度である。この結果、非常に幅広い測定条件での実験が可能となった。

3. ESRF-ID16およびID28ビームラインの実験技術

Fig. 4にESRFの非弾性散乱ビームラインID16の概略を示す^{5,6)}。新しいビームラインID28もおおむね同じである。アンジュレータ挿入光源から出た白色X線は、試料位置のすぐ下を通り、クライオ冷却されたSi(111)二結晶前置モノクロメータによって粗く単色化される。さらにこの単色X線はビームラインの最も後ろにある超高分解能モノクロメータにより、ほとんど後方散乱 (ブラッグ角 89.975°) され、わん曲ミラーによってゴニオメータ中心へ $0.3 \sim 0.5 \text{ mm}$ 角に集光される。入射X線エネルギーは超高分解能モノクロメータがSi(999)反射のとき17.794 keV, Si(11 11 11)反射のとき21.748 keVで、その選択は前置モノクロメータによって行う。この単色化は全て、測定室後方にある長さ約20 mのモノクロメータハッチ内で行われ、X線経路は全て超高真空である。

Fig. 4のX線検出器側は、図には、高Q低エネルギー分解能実験用の長さ2 mの垂直ゴニオメータを載せているが、低Q高エネルギー分解能実験用には、さらに巨大な長さ7~10 mの水平ゴニオメータを使用している。今後さらに分解能を良くするため、ID28では水平ゴニオメータの長さを約20 mにまで延長できるように、そのスペースが既に確保されている。Fig. 5はID28のゴニオメータ中心付近で作業している筆者の写真、Fig. 6は水平ゴニオメータアーム (左端が試料位置、右端が分析結晶の入ったチャンバー) である。

試料により散乱されたX線はゴニオメータアーム先端に取付けられた、それぞれ散乱角の異なる5個の2次元集光型Si分析結晶により、再び後方散乱され、試料位置のすぐ近くで検出される。Fig. 7に分析結晶を示す⁷⁾。直径10 cmのガラス曲面の上に、約700個の小さな結晶が貼

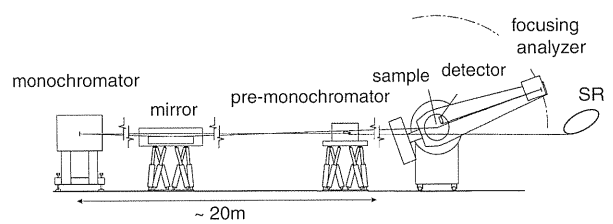


Figure 4. Schematic view of an inelastic x-ray scattering spectrometer at ID16 in ESRF.

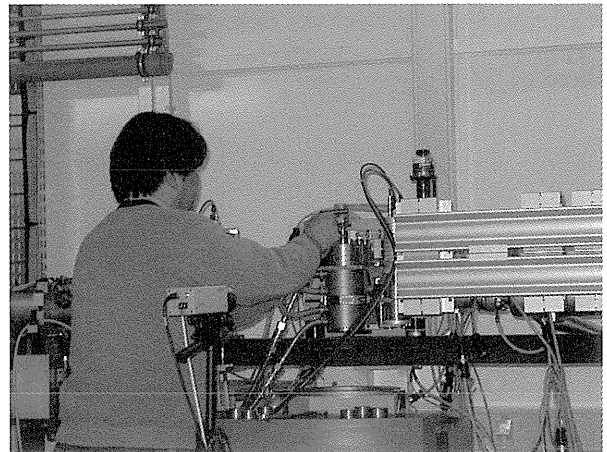


Figure 5. Photograph of the author working around the center of the goniometer at ID28.

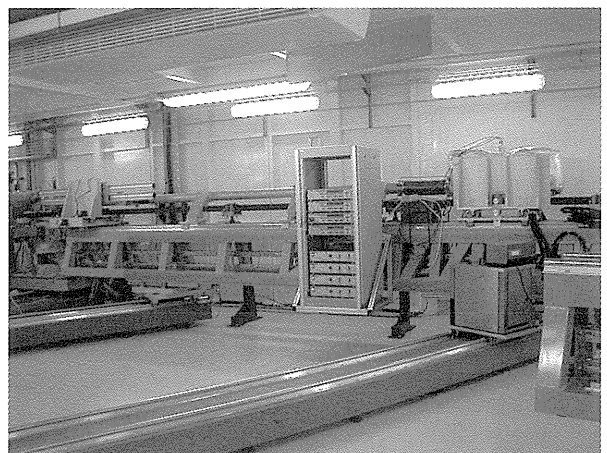


Figure 6. Photograph of the long arm of the goniometer at ID28.

り付けてある。軟X線の集光分光、例えばX線逆光電子分光装置によく用いられているものと同種のものである。

エネルギー走査は、超高分解能モノクロメータ結晶の温度を変化させ、Si結晶の格子定数を変化させ、ブラッグ条件を変えることによって行う。Fig. 6で見られるように、分析結晶の入ったチャンバーは断熱材で覆い、温度変化ができる限り起こらないようにしてある。Fig. 8(a)に超高分解能モノクロメータと分析結晶の温度変化の様子の

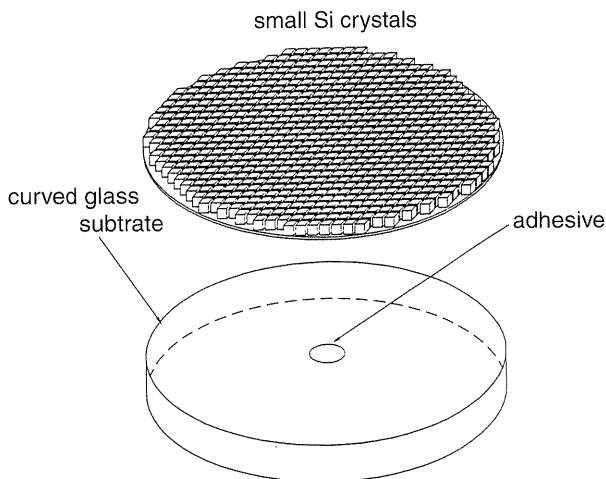


Figure 7. Two-dimensionally focused analyzer crystal for the energy analysis in the ID16 spectrometer.

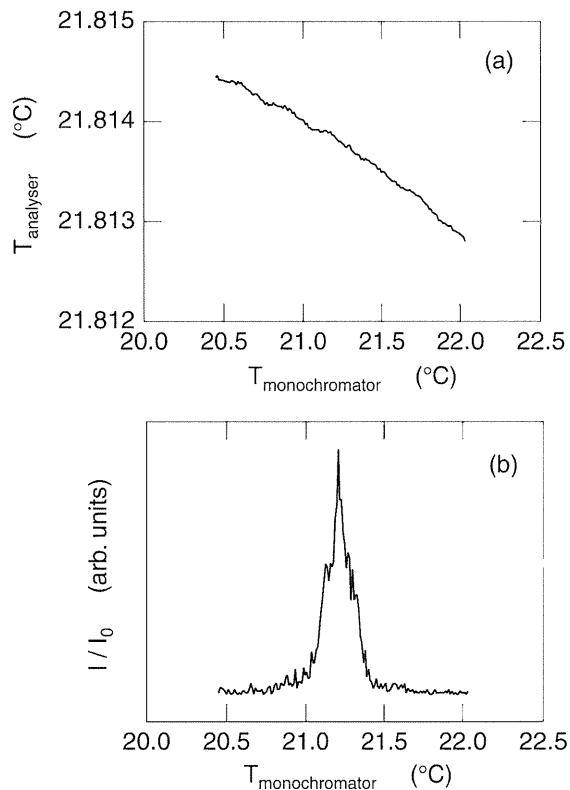


Figure 8. (a) Temperatures of the analyzer crystal vs. the monochromator crystal. (b) Normalized scattering intensity as a function of temperature of the monochromator crystal.

一例を示す。横軸がモノクロメータの温度、縦軸が分析結晶の温度である。モノクロメータ結晶の温度は約20.5°Cから22.0°Cまで、約1.5°変化しているが、分析結晶の温度変化は0.002°以下である。Fig. 8(b)は、モノクロメータ結晶の温度に対する、入射X線強度で規格化した散乱X線強度の変化を示す。モノクロメータ温度が約21.2°Cのピー

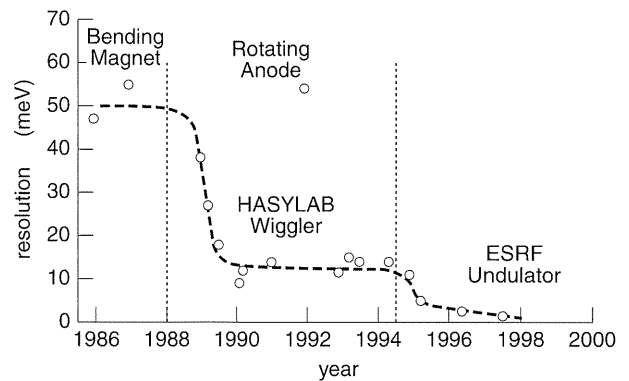


Figure 9. Development of the resolution of several inelastic x-ray spectrometers.

ク位置が弾性散乱、すなわちエネルギー遷移 $\omega=0$ に対応し、そこを中心としてエネルギーは±約40 meV 走査されている。この結果、温度約21.1°Cあるいは21.3°Cにフォノンによるサイドピークが観測できている。

エネルギー分解能は一般的に、標準試料として Plexiglas を用いて、非常に小さな散乱角、あるいはその $S(Q)$ が最大となる Q 位置でエネルギー走査を行い、その半値全幅から決めている。Fig. 9 に X 線非弾性散乱スペクトロメータのエネルギー分解能を、年代順に、用いた光源とともに示す。1980年代には50 meVであった分解能は、1990年代の前半には HASYLAB でのウィグラー挿入光源の利用により10数 meV まで良くなり、現在、アンジュレータ挿入光源を用いた ID16 では、Si(999) 反射時で 2.9 meV (1996年)、Si(11 11 11) 反射時で 1.5 meV (1997年) まで向上している。エネルギー走査時間はそれぞれ約1時間、約4時間で十分に統計性の良いデータが得られる。SPring-8 で、このような高エネルギー分解能 X 線非弾性散乱ビームライン BL-35XU が建設中であるが、是非早く完成して、日本や近隣アジア諸国のさまざまな分野の研究者に道を開いてほしい。

4. 液体金属 (Na と Ge) の実験結果

最近わたしたちは、ID16で液体 Na^{8,9)}、ID28で液体 Ge¹⁰⁾の X 線非弾性散乱測定を行った。

液体 Na は、フェルミ面がほぼ球形の最も単純な液体金属として知られ、モデル物質として実験、理論の両面から極めてよく研究がなされてきたが、そのダイナミクスについては、先に述べたように、中性子線散乱スペクトルに多大な非干渉性成分が混入しているため、これまで実験的な探究が非常に難しかった。X 線非弾性散乱は純粋干渉性であるため、わたしたちはフォノンの分散曲線を融点直上から900°Cまでの温度範囲で精密に得ることができた。

Na は高純度 Ar ガス雰囲気グローブボックス中で、単結晶サファイア試料容器に充填し、これを Be 製の連続 X 線透過窓のついた高压容器内にセットした。単結晶サ

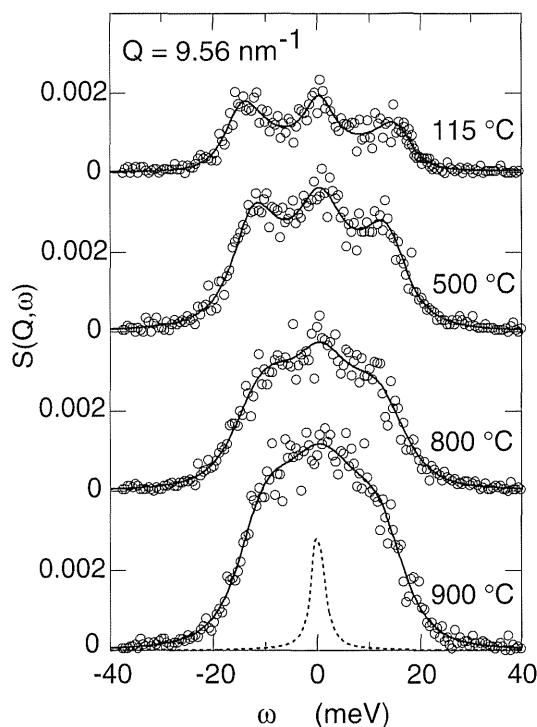


Figure 10. Selected inelastic x-ray scattering spectra. Circles indicate the experimental data, and solid lines denote best-fit convolutions of the enhanced hydrodynamic modes (EHM) model function with the resolution function (dashed line).

ファイア試料容器の構成、作製法などは文献11)に詳しい。サファイア試料容器のX線透過部分は0.25 mmまで薄く研磨してあり、Na試料のサイズは $\phi 2.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ になるように作製した。サファイアは単結晶であるため、X線弾性散乱はほとんど起こらない。また、フォノンによる散乱は液体Naの散乱と比較して無視できるほど小さいだけでなく、サファイアの音速は非常に速い(9500 m/s)ので、フォノンピークは注目する液体Naのフォノンより常に外側に現れる。そのため測定データの試料容器による補正は全く必要がない。高圧容器あるいはその内蔵物の構成は文献12)にすぐ紹介されることになっている。X線の吸収、散乱を押さえるため、高圧容器内には高純度Heガスを充填した。0.4 mm ϕ のMo線を使って昇温し、温度の測定は2対のW-5%Re : W-26%Re熱電対で行った。

Fig. 10に得られた $S(Q, \omega)$ スペクトルの一例を示す。この測定ではSi(999)反射を用いたので、エネルギー分解能は2.9 meVである。○が測定データ、破線がエネルギー分解能曲線である。融点直上(115°C)では、弾性散乱ピークのほかに、 $\pm 15 \text{ meV}$ 付近にフォノンによるサイドピークが現れている。温度の上昇に伴って、3つのピークは成長するとともに、音速が遅くなっていくためにフォノンのピークエネルギーは小さくなり、3つのピークの区別が難しくなってくる。

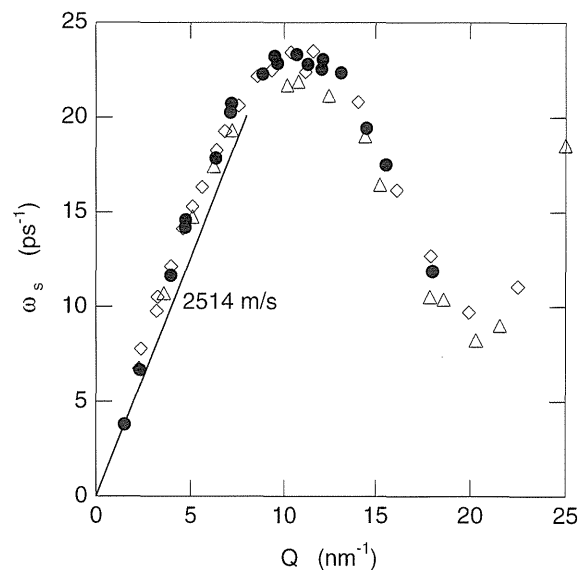


Figure 11. Dispersion relation of phonons in liquid Na at 115°C. Full circles; the present experimental data, diamonds; results of a molecular-dynamics simulation using an effective pair potential calculated by a pseudopotential theory¹⁵⁾, triangles; results of a molecular-dynamics simulation using a modified Car-Parrinello method¹⁶⁾. Solid line shows the slope expected by sound velocity¹⁴⁾.

このデータの解析のために、分解能関数を使って deconvolution をすることは、分解能関数のエネルギー幅がそれぞれのピークの幅と同じ程度の大きさであり、しかもデータのばらつきもそう小さくないため、非常に難しい。Sinnら^{3,7)}は、彼らの液体LiのX線非弾性散乱スペクトルのデータ解析のために、拡張流体力学モードモデル¹³⁾による、弾性散乱ピークにローレンツ関数、フォノンピークに非対称ローレンツ関数から成る関数

$$S(Q, \omega) = \frac{A_0 z_0}{\pi \omega^2 + z_0^2} + \frac{A_s z_s + (\omega + \omega_s) \tan \phi}{\pi (\omega + \omega_s)^2 + z_s^2} + \frac{A_s z_s - (\omega - \omega_s) \tan \phi}{\pi (\omega - \omega_s)^2 + z_s^2} \quad (3)$$

を理論関数として用い、これを分解能関数で広げたもので測定データにフィットを試み、非常に良い結果を得ている。上の式で、 A_0, z_0 はそれぞれ弾性散乱ピークの大きさ、半値半幅であり、 A_s, z_s, ω_s および $\tan \phi$ はそれぞれフォノンピークの大きさ、半値半幅、エネルギー位置および非対称性を示す。Fig. 10の実線はこの理論関数をエネルギー分解能関数で広げたもののベストフィットである。

Fig. 11に、融点直上(115°C)でのフォノンの分散曲線を示す。●がこの実験での結果である。X線非弾性散乱から求められたフォノンのエネルギーは、最初 Q とともに大きくなるが、 Q がさらに大きくなると、結晶固体のウムクラップ過程(反転過程)と同じように液体金属でも減少することが良く知られており、 $S(Q)$ が極大を持つ

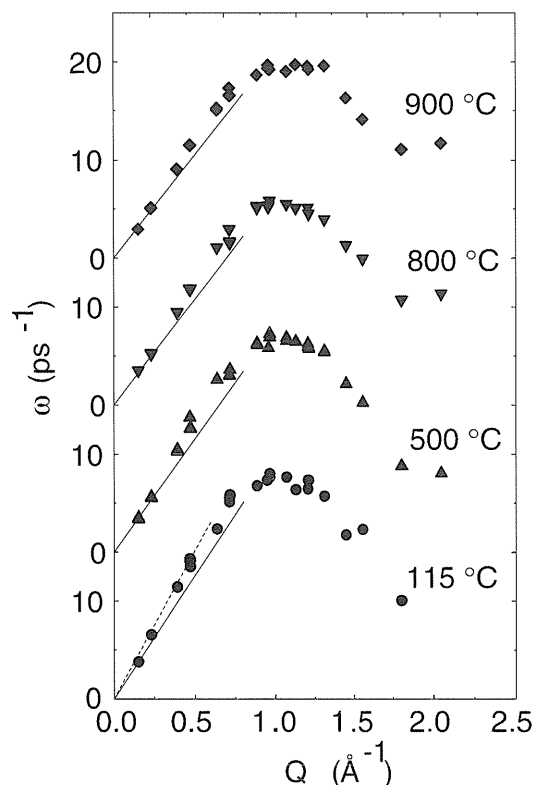


Figure 12. Temperature dependence of the phonon dispersion relations. Solid line shows the slope expected by sound velocity¹⁴⁾.

Q (液体 Na の場合, 20 nm^{-1}) で極小を示す。実線は音速の測定結果¹⁴⁾から求められるフォノン分散の立ち上がりである。非弾性散乱実験から求められた分散曲線の、 Q の小さな領域での傾きは、音速のデータ 2514 m/s より約 20% 大きい、正の異常分散を示している。Fig. 11 の \diamond および \triangle はそれぞれ、下条らによる擬ポテンシャル理論から求めた有効二体ポテンシャルを用いた分子動力学計算¹⁵⁾ および Foley らによる修正した第一原理分子動力学計算¹⁶⁾ の結果求められた融点直上の液体 Na のフォノン分散を示す。いずれの理論計算の結果も、わたしたちの実験結果と非常によく一致した正の異常分散が得られている。

Fig. 12 にフォノン分散の温度変化を示す。記号が実験結果、実線が音速の測定結果¹⁴⁾から求められる立ち上がりである。融点直上から 900°C までの 4 つの温度での測定結果が得られているが、いずれの温度でも非弾性散乱から求められるフォノン分散は、音速のデータよりも急激に立ち上がる異常分散を示す。そのずれの大きさはいずれの温度でも 15–20% 程度で、明白な温度変化は実験誤差の範囲内では見られない。

液体金属のこのようなダイナミクスを的確に表現できる理論は、厳密に言うと今のところまだ全く無く、得られた実験結果について手探りで理論的説明を試みている段階である。Morkel ら¹⁷⁾は、彼らの測定した液体 Cs のフォノンの異常分散を説明するため、一般的には液体 Ar などの

レナード・ジョーンズ型ポテンシャルを持つ非金属液体に成り立つとされる一般化された流体力学の適用を試みた。その結果、液体 Cs のフォノン分散の異常は液体中の強いずれ粘性によるとした。彼らは、この強いずれ応力の原因として、融点直上の液体には結晶のかけらが多く残存し、その 3 体相関が存在するため、と考えている。わたしたちも同様の解析を試み⁸⁾、そのずれ応力の大きさを見積っている。しかしながら、融点直上はともかく、 900°C の液体 Na にも同様な結晶のかけらが存在しているとは一般的に考えがたく、高温のデータについては別の原因を取り入れる必要があると思う。

Balucani ら¹⁸⁾は、粘弾性理論を用いて、水や液体 Ar、液体 Cs の結果を比較し、2 体ポテンシャルの形と粒子の分布関数との関係が正の異常分散の大きさを決めていると考えている。その結果、液体 Cs などのアルカリ金属の斥力は非常に緩やかなので、比較的小さな異常分散を持つと結論している。液体アルカリ金属のポテンシャルの温度変化は非常に小さいことが知られており、異常分散の程度にあまり温度変化のない、わたしたちの実験結果は、彼らの結論を支持しているようにも思える。しかしながら、彼らの理論の定量的な正当性を議論するだけの、いろいろな形のポテンシャルやいろいろな原子分布を持つ液体金属の実験はまだ非常に少ない。例えば Hg などの、非常に険しい斥力を持つ液体金属の、広い温度範囲における非弾性散乱実験が望まれる。

Ge は結晶では半導体であるが、 937.4°C で融解すると、電気伝導度が 1 ケタ以上増え、金属化する。また、融解に伴い、約 4.7% の体積収縮をする。局所的原子配列は、配位数が 4 配位の四面体構造から約 6.5 配位に増える^{19,20)}。しかしながら、液体アルカリ金属のように 10–12 配位にはほど遠く、比較的粗であると言える。また、 $S(Q)$ の第一ピークはそう高くなく、またその高 Q 側に肩を持つ (後に示す Fig. 14 の上部参照)。このような $S(Q)$ の特徴は、液体 Ge が金属的な原子のつながりと共有的なものが混在しているためと理解されている。半導体の単結晶成長の応用的な面を含めて、液体 Ge は実験、理論の両面から非常に興味を持たれている。しかしながら、そのダイナミクスについては、わずかに自己拡散係数の測定^{21,22)}がなされているだけで、その融点が高いためか、非弾性散乱の測定はなされていなかった。

液体 Ge の X 線非弾性散乱測定に用いた装置などは、液体 Na の場合とほぼ同じである。測定は融点直上の 980°C でのみ行った。Fig. 13 に $Q=13 \text{ nm}^{-1}$ での $S(Q, \omega)$ スペクトルの測定結果を示す。この測定でも Si(999) 反射を用い、エネルギー分解能は 2.98 meV であった。○ が測定データ、破線がこの測定でのエネルギー分解能関数、実線が式(3)の理論曲線を分解能関数で広げたもののベストフィットである。液体 Na と比較して非常に小さく、幅の広いフォノンピークが、統計精度は悪いけれど

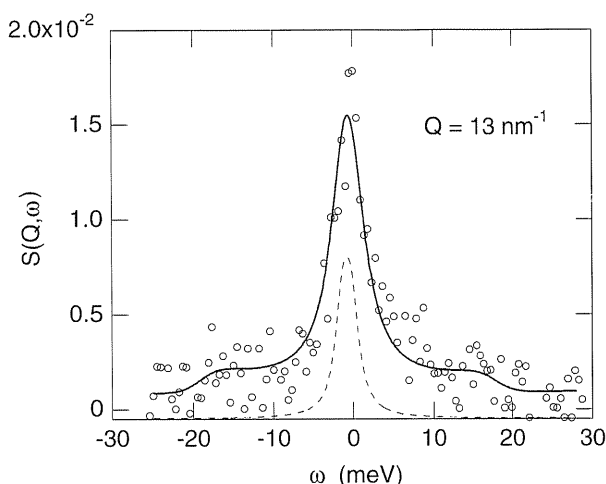


Figure 13. Inelastic x-ray scattering intensity at $Q=13 \text{ nm}^{-1}$. Circles indicate the experimental data, and solid lines denote best-fit convolutions of the EHM model function with the resolution function (dashed line).

も、エネルギー $18.1 \pm 1.5 \text{ meV}$ の位置に確かに存在する。 $S(Q, \omega)$ スペクトルの測定は $Q=13, 17, 20, 24$ および 28 nm^{-1} の5つの Q で行ったが、フォノンピークを見いだすことができたのは、 $Q=13$ および 17 nm^{-1} のみで、これより高い Q ではピークが広がり、中央の大きな弾性ピークに近づくせいか、よく識別できなかった。

理論面からは、数多くのグループが、擬ポテンシャルを使った理論計算や、3体相関項を含む経験的ポテンシャルや第一原理的手法を用いて分子動力学計算機実験を行い、液体 Ge の特徴ある $S(Q)$ を再現できている。また特に、第一原理分子動力学計算²³⁻²⁵では、液体 Ge のダイナミクスについても、Ge 原子の速度相関関数を求め、自己拡散の様子について詳しく調べている。興味あることに3つの独立した計算は共に、約 20 meV のエネルギーを持つ Ge 原子の振動を見だしている。Fig. 13 で示した $S(Q, \omega)$ スペクトルの Q 位置 13 nm^{-1} は、液体 Ge の $S(Q)$ の第一ピーク位置 25 nm^{-1} のおよそ半分、すなわちフォノン分散曲線の極大位置に対応し、そのフォノンのエネルギー 18.1 meV でフォノン状態密度はピークあるいは肩を持つと思われる。速度相関関数は一粒子の拡散を表す量であるのに対し、フォノンエネルギーは多数の粒子の干渉的運動を示しているため、厳密にはその関係を議論できないけれども、そのエネルギーがほぼ一致していることは非常に興味深い。もちろんこのことを正確に見通すためには、さらに細かい Q 位置での $S(Q, \omega)$ の精密な実験測定と、さらに大規模、長時間の分子動力学計算による $S(Q, \omega)$ の理論的導出の、双方を必要とする。

Fig. 14 に ● で示したのは、準弾性ピークの半値半幅 z_0 の Q 変化である。図の上部には参考のために、早稲田ら¹⁹⁾によって測定された $S(Q)$ を、小さな○印で載せてあ

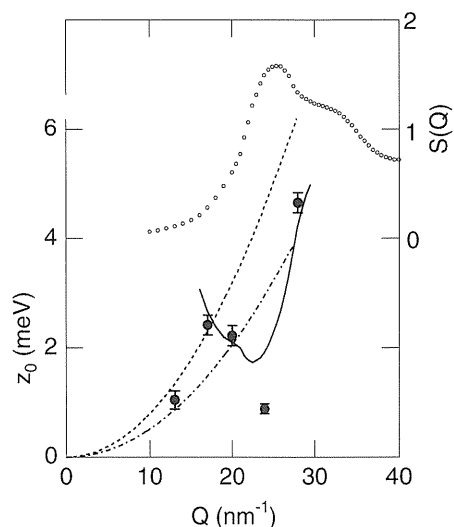


Figure 14. The Q dependence of the width z_0 of the central Rayleigh peak together with $S(Q)$ (open circles) at 980°C . Solid line indicates the results of equation (4).

る。 Q の増加に伴い、 z_0 は最初増加するが、 $S(Q)$ の第一ピーク付近の Q 領域では、減少して鋭い極小をつくる。さらに Q が増加し、 $S(Q)$ では肩となる Q 領域に至ると、 z_0 は再び著しく増加する。

これまでの研究から、 z_0 は液体中の粒子の自己拡散に極めて密接に関係していることが知られている。最も簡単な粒子拡散のモデルは、良く知られたブラウン運動で、アインシュタインによってその定量的な解釈がなされている。このモデルによると、非干渉性動的構造因子 $S_s(Q, \omega)$ はひとつのローレンツ関数で表わすことができ、その半値半幅は DQ^2 になる²⁶⁾。ここで D は拡散定数である。Fig. 14の破線および一点鎖線はそれぞれ、Pavlov ら²⁷⁾によって測定された 980°C における自己拡散定数の2つのデータ (1.21 および $0.78 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) を用いて、この式に従ったピーク幅の Q 変化を示したものである。de Gennes は、干渉性動的構造因子 $S(Q, \omega)$ の準弾性ピークの幅 z_0 について考察を行い、 $z_0^2 = DQ^2/S(Q)$ の式にしたがって $S(Q)$ のピーク付近で z_0 が小さくなる、いわゆる 'de Gennes narrowing' を提唱した²⁸⁾。その後、 z_0 の Q 変化について理論的な改善の努力が続けられた。特に Cohen ら²⁹⁾は、単純で稠密な (配位数が $10-12$) の剛体的な流体について近似表式、

$$z_0 = \frac{D_E Q^2}{S(Q)} \frac{1}{1 - j_0(Q\sigma) + 2j_2(Q\sigma)} \quad (4)$$

を導きだした。ここで D_E はある理論から導きだした自己拡散定数、 j_0 および j_2 はそれぞれゼロ次および2次の球面 Bessel 関数、 σ は粒子の剛体球直径である。彼らは不活性ガスや Rb の実験結果に現れる narrowing に、定量的

に(4)式が非常に良く一致することを示している。

Fig. 14の実線は、(4)式から求めた z_0 の Q 変化である。私たちの実験結果と比較すると、 $Q=24 \text{ nm}^{-1}$ での値が約2倍と、理論の方がnarrowingが浅いことを示している。この違いの原因はおそらく、(4)式が稠密な流体を前提としており、液体Geの原子配列は決して密ではないことに由来しているように思える。例えば、配位数が10-12である、アルカリ金属などの一般的な液体金属のように、 $S(Q)$ の第一ピークが鋭く高ければ(2.5-3)、(4)式は十分に実験結果を再現する。いずれにしろ、わたしたちの実験結果は、動的構造因子の理論に新たな発展が必要であることを提言している。

なお、これらの研究はドイツ・マルブルク大学のF. Hensel教授、W.-C. Pilgrim博士、ドイツ・ロストック大学のE. Burkel教授、アメリカ・APSのH. Sinn博士、九大理の川北至信博士と共同で行った。

5. 将来の発展

X線非弾性散乱法の次の発展を考えるにあたって最も改善が望まれるのは、エネルギー分解能のさらなる向上である。ESRFでは、Si(13 13 13)反射を使って0.45 meVの分解能を持つX線ビームを得ている³⁰⁾が、残念ながらまだこれを非弾性散乱実験に用いることができてはいない。予定されているゴニオメータアームの延長に加えて、さまざまな技術改良を行い、数100 μeV のエネルギー分解能を実際の実験に利用できるようになれば、これまでの中性子線を使ったダイナミクス研究のかなりの部分を、X線で肩代わりできる。

X線非弾性散乱法の利用面を考えると、第2章で述べた中性子線非弾性散乱法のいろいろな拘束によるこれまでのダイナミクス研究の困難さは、X線非弾性散乱法の発展により徐々に緩和されつつある。その結果、水⁵⁾や液体金属⁷⁻¹⁰⁾、あるいはある種の有機ガラス^{31,32)}などに、次々と新たな知見が得られている。しかしながらまだ、X線非弾性散乱法の特長をまだ十分には生かしてはいないように思う。特に試料サイズが小さくできる長所を考えれば、例えば、微小単結晶のフォノン分散や励起状態の研究はすぐに実現可能だし、ダイヤモンドアンビルなどをつかった高圧下での測定は、非常に早い時期に適用が可能になると思う。また、X線非弾性散乱が純粋干渉性であることを考えれば、さまざまな無機、有機流体の相互拡散について新しい情報が得られる。

本稿に関係する液体金属だけに話を限れば、測定元素の数を増やすことはもちろん重要ではあるが、前にも述べたように、高温高圧など熱力学的条件を変えながら $S(Q, \omega)$ の測定をすることは、液体金属の基礎物性の理解にきわめて有効である。私たちの900°Cまでの液体Naの測定だけでも、考察の幅をかなり広くした。さらに、測定可能な温度圧力範囲に気体液体臨界点を持つRb, Cs, Hg, Se, Sな

どは、液体から気体まで密度を連続的に変化させると、その過程で金属-非金属転移、クラスター形成など、極めて興味ある現象が起こり、精力的に研究されている。SPRING-8は、1600°C, 2000気圧までの高温高圧下での $S(Q)$ の測定が可能な世界で唯一のビームラインBL04B1を持ち、HgやSeの原子配列の密度変化に極めて精密な情報が得られつつある³³⁾が、 $S(Q, \omega)$ 測定のビームラインBL-35XUにもその経験が生かされてほしい。

6. 余談：わがマルブルク大学

本稿の最後にわたしの今所属しているマルブルク大学について短く紹介したい。“Andere Städte haben eine Universität, Marburg ist eine.”(他の都市には大学があるが、マルブルクは大学である。)と昔から言われているように、マルブルクは街全体が大学であるような印象を受ける。まるで当たり前のように街中に大学関係の建物が散在しており、散歩するだけでも長い歴史と伝統がうかがえる。また、この街には外国からの研究者や留学生に開かれている温かさがあり、ここで学んだり研究したことのある世界史に登場する人物も数多い。自然科学系では、ブンゼンバーナーのR. Bunsen、大陸移動説のA. Wegener、蒸気機関発明のD. Papin、ノーベル賞受賞者(計9人)のE. von Behring(医学)、F. Braun(物理)、O. Hahn(化学)など。またグリム兄弟がここで法律を学んだことは最もよく知られているかもしれない。わたしが住んでいるのは築100年の古い建物であるが、その外壁には「Boris L. Pasternak, ノーベル文学賞受賞, 1912年, 学生, マルブルク大学」という1枚のプレートが貼ってある。わたしたちの家族が暮らしている部屋で、彼が留学生として生活していたようだ。入居後、彼の代表作「ドクトル・ジバゴ」に興味を湧いてしまった。

ところで、マルブルク大学は正しくは“Philippis Universität”といい、その名は創立者に由来する。1527年(ルターの宗教改革直後)、“Philipp der Großmütige”(気前のいいフィリップ)方伯によって最初のプロテスタント系の大学として設立されたものである。Philippが住んでいた城の半分は、現在は大学の博物館になっている。この城を頂点とする旧市街には、第二次世界大戦での破壊を免れたため、古くて手入れの行き届いた木組みの建物が並んでいる。鮮やかな色彩のもの、落ち着いた色合いのもの、真っ直ぐのもの、歪んだもの……。ひとつひとつが全く違った個性豊かな建物でありながら、街全体の調和が感じられる。これらの建物を縫うように、狭い路地や階段がたくさん複雑に入り組んでいる。Jacob Grimm(グリム兄弟の兄)の言葉に、「マルブルクでは脚を動かし、そして階段を上へ下へ昇降せねばならない。」とあるが、まさにその通りである。昇り方向に歩くとどの道も城に通じている。城からは街の全景や周囲の山々が広々と見渡せる。季節を問わず、また季節毎にその眺めは清々しく美しい。街を一旦見

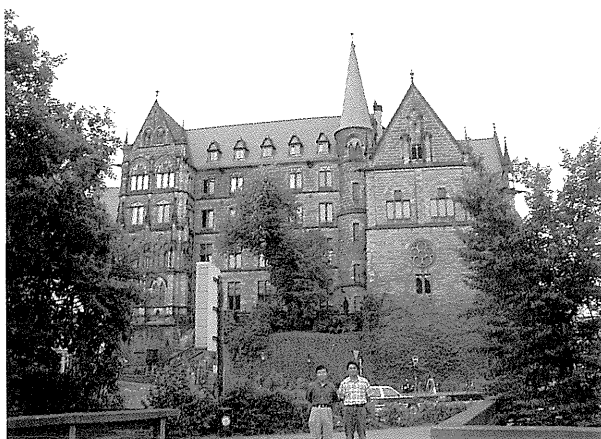


Figure 15. Photograph of a very old building of Philipps University of Marburg, Germany.

下ろして、次に目線を上へ移してゆくと、緑の濃い山々が見える。この Lahnberge (ラーン山) には、わたしの属する化学部も含め、ほとんどの自然科学系の研究機関がある。深い森に囲まれた環境抜群の学舎であるが、街から車やバスで10分程の近距離である。マルブルクの街でもそうだが、ここでは更に四季折々の自然の移り変わりを五感でたっぷり楽しむことができる。Fig. 15は街の中心にある旧大学の建物(1871-91年建造、現在でももちろん使われている)を背景に撮った、フンボルト奨学生として滞在中の川北君(九大理)と著者の写真である。フランクフルトから北へ列車で1時間のマルブルクへ、国際会議の合間などに是非一度訪れてください。

参考文献

- 1) 細川伸也: 日本放射光学会誌「放射光」**11**, 317 (1998).
- 2) J. R. D. Copley and J. M. Rowe: *Phys. Rev. Lett.* **32**, 49 (1974).
- 3) H. Sinn, F. Sette, U. Bergmann, Ch. Halcoussis, M. Krisch, R. Verbeni and E. Burkel: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1715 (1997).
- 4) V. F. Sears: *Thermal-neutron scattering lengths and cross-sections for condensed matter research*, Chalk River Nuclear Laboratories, Chalk River, Ontario, Canada, 1984.
- 5) G. Ruocco and F. Sette: *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, R259 (1999).
- 6) http://www.esrf.fr/exp_facilities/BLHB.htm
- 7) H. Sinn: Thesis, University of Erlangen-Nürnberg, 1995, p. 78.
- 8) W.-C. Pilgrim, S. Hosokawa, H. Sinn and E. Burkel: *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 96 (1999).
- 9) W.-C. Pilgrim, S. Hosokawa, H. Sinn and E. Burkel: *Phys. Rev. Lett.*, 投稿中.
- 10) S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, H. Sinn, Y. Kawakita, F. Pignon, M. Lorenzen and M. Krisch: *Chem. Phys. Lett.*, 投稿中.
- 11) K. Tamura, M. Inui and S. Hosokawa: *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 144 (1999).
- 12) S. Hosokawa and W.-C. Pilgrim: *Rev. Sci. Instrum.* 投稿中.
- 13) I. M. de Schepper, P. Verkerk, A. A. van Well and L. A. de Graaf: *Phys. Lett.* **104A**, 29 (1984).
- 14) L. Leibowitz, M. G. Chasanov and R. Blomquist: *J. Appl. Phys.* **42**, 2135 (1971).
- 15) F. Shimojo, K. Hoshino and M. Watabe: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 141 (1994).
- 16) M. Foley, E. Smargiassi and P. A. Madden: *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 5231 (1994).
- 17) Chr. Morkel, T. Bodensteiner and H. Gemperlein: *Phys. Rev. E* **47**, 2575 (1993).
- 18) U. Balucani, G. Ruocco, A. Torcini and R. Vallaury: *Phys. Rev. E* **47**, 1677 (1993).
- 19) Y. Waseda and K. Suzuki: *Z. Phys.* **B 20**, 339 (1975).
- 20) P. S. Salmon: *J. Phys.* **F 18**, 2345 (1988).
- 21) P. V. Pavlov and E. V. Dobrokhotov: *Sov. Phys. Solid State* **12**, 225 (1970).
- 22) T. Itami et al.: *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.* **16**, 79 (1999).
- 23) G. Kresse and J. Hafner: *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- 24) N. Takeuchi and I.L. Garzón: *Phys. Rev. B* **50**, 8342 (1995).
- 25) R. V. Kulkarni, W. G. Aulbur and D. Stroud: *Phys. Rev. B* **55**, 6896 (1997).
- 26) 例えば, M. Bée, *Quasielastic Neutron Scattering: Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Materials Science* (Adam Hilger, Bristol, 1988) p. 150-153.
- 27) P. V. Pavlov and E. V. Dobrokhotov: *Sov. Phys. Solid State* **12**, 225 (1970).
- 28) P. G. de Gennes: *Physica* **25**, 825 (1959).
- 29) E. G. D. Cohen, P. Westerhuijs and I. M. de Schepper: *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2872 (1987).
- 30) R. Verbeni, F. Sette, M. Krisch, U. Bergmann, B. Gorges, C. Halcoussis, K. Martel, C. Masciovecchio, J. F. Ribois, G. Ruocco and H. Sinn: *J. Synchrotron Rad.* **3**, 62 (1996).
- 31) C. Masciovecchio, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, A. Cunsolo, M. Krisch, A. Mermet, M. Soltwisch and R. Verbeni: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 544 (1998).
- 32) G. Monaco, C. Masciovecchio, G. Ruocco and F. Sette: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2161 (1998).
- 33) K. Tamura, M. Inui, I. Nakaso, Y. Oh'ishi, K. Funakoshi and W. Utsumi: *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 11405 (1998).

きいワード

フォノンと非弾性散乱

液体または固体の密度が熱振動の超音波すなわちフォノンによって一定周期の疎密に変化するので、入射 X 線 (光) あるいは中性子線に対して一種の回折格子となり、ブラッグ条件を満たす方向に入射線は著しく散乱される。この際、入射線はフォノンによってドップラー効果を受けるので散乱線のエネルギーが変わる非弾性散乱となる。入射に X 線 (光) を使った場合、音速を v 、散乱角を 2θ 、入射線のエネルギーを $\hbar\omega_0$ とすれば、このエネルギーのずれは、 $\Delta\omega = \pm(2v\omega_0/c) \sin \theta = \pm vQ$ (ここで c は光速、 Q は散乱の運動量遷移) となる。ただしこれは液体あるいは固体を、原子の存在を無視した連続体と考えた場合の近似であって、 Q が小さな領域でしか成り立たない。

特に結晶においては、格子によってブリュアン帯域を形成し、反転過程 (ウムクラップ過程) によって、 Q が 0 でない逆格子点でも $\Delta\omega$ が 0 となる。非弾性散乱実験からフォノンの運動量とエネルギーの分散関係を求めることができる。また、非結晶 (液体やアモルファス) でも $S(Q)$ が極小を示す Q で $\Delta\omega$ が 0 に近づくことが良く知られている。

非弾性散乱スペクトルにはフォノンのほかに、特に分子性

の強い物質の場合、振動、回転などの励起による非弾性ピークを含むが、励起が局所的に起こるため、一般的に Q 依存をしない。フォノンなどの集団運動に起因するものを伝搬モードと言うのに対し、これらを局所モードと呼ぶ。

粒子拡散と非弾性散乱

液体と気体に特徴的なことは、粒子の位置が時間変化をして、拡散していくことである。このダイナミクスの情報も非弾性散乱スペクトルに現れる。すなわち、 $S(Q, \omega)$ は粒子の時間空間分布関数 $G(r, t)$ の、時間、空間の 2 重フーリエ変換で表わすことができる。

粒子の拡散がブラウン運動によって起こるとすると、アインシュタインの酔歩理論によって、 $G(r, t)$ はフィックの法則、 $\partial G(r, t) = D\nabla^2 G(r, t)$ に従う。ここで D は拡散定数である。このひとつの解は $G(r, t) = (4\pi Dt)^{3/2} \exp(-r^2/4Dt)$ であり、そのフーリエ変換 $S(Q, \omega)$ は、半値半幅 DQ^2 のローレンツ関数の準弾性ピークとなる。これは最も簡単なモデルであるが、さらに詳しい解説については文献 26) に詳しい。