

液体金属の横波モード： 教科書の常識を覆すのか？

細川伸也*

1. はじめに

振動・波動は、その変位をもとに戻そうとする復元力が存在すると必ず起こる、物質のダイナミクスの基本となる現象である。固体を伝わる波には、振動の方向が波の進む方向と同じになる「縦波」と、互いに直角になる「横波」の2つに種類があり、それぞれ物質の縦弾性係数(ヤング率)とせん断弾性係数(剛性率)がそれぞれ関係している。しかしながら液体の場合には、ずれ(せん断)方向に変化を加えても、元に戻そうとする復元力が全くといって良いほど働かないので、「横波」は液体中を伝わらないものと考えられてきた。例えば、どの高校の物理Iの教科書を見ても、「横波は固体中しか伝わらない。これは液体や気体では、媒質を少しずらしたとき、もとにもどそうとする力がはたらかないからである。」(数研出版・物理Iより引用)のような明瞭な記述がある。

物質は原子の集団でできているが、図1(a)のように、それを観測するために波長の長い音波や光などを用いると、一つ一つの原子の姿はよく見えず、単に連続的な媒質(連続体)であると考えてよいので、「横波」が媒質中を伝わらないとして、全く矛盾はなく、教科書の記述は正しい。しかしながら、図1(b)のように、X線や中性子のように波長が原子間距離に近づいてくると、一つ一つの原子の様子が観測に影響を与える。特に、液体中に、短寿命であっても固体のような原子配列の「かご」状の原子集団が存在する(ケージ効果)とすれば、それに影響されてさまざまな固体的な性質が現れて不思議ではない。実際、理論計算上では、分子動力学(MD)計算により30年以上も前より、液体中の「横波」の存在が予期されてきた⁽¹⁾⁽²⁾。

(a) 音波・光



(b) X線・中性子

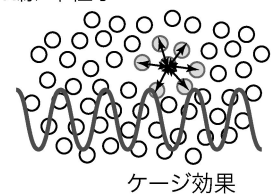


図1 さまざまな波長の波と液体のケージ効果。

しかしながら、これまで行われてきた中性子非弾性散乱実験からは全く横波は観測されなかった。その結果、(1)横波は直接的には物質中に密度ゆらぎを引き起こさないため非弾性散乱では観測が難しい、(2)固体では第1ブリリュアンゾーンでは横波を観測することは原理的にできないので、その類推として、主として擬第1ブリリュアンゾーンでしかダイナミクスを観測できない液体では原理的に横波は観測できない、(3)理論的には存在するといっても、その信号強度は小さいと予想される、などの理由から、これまで横波を液体中で実験的に観測できるとはあまり信じられていなかった。

最近著者のグループが大型放射光施設 SPring-8 を用いて行った、高エネルギー分解能 X 線非弾性散乱 (IXS) 実験により、単純な液体金属であると思われる液体 Ga⁽³⁾、Fe などの IXS スペクトルに横波を起源とする信号が見いだされた。本稿では、まず非弾性散乱と横波の関係について解説したのち、高エネルギー分解能 IXS スペクトロメータや高温液体の散乱実験のための試料容器など実験技術について概説する。続いて実験結果と解析について述べたのち、それを議論する。

* 広島工業大学教授；工学部建築工学科(〒731-5193 広島市佐伯区三宅 2-1-1)

Transverse Excitation Modes in Liquid Metals: Do They Contradict a Common Sense Written in Textbooks?; Shinya Hosokawa (Faculty of Engineering, Hiroshima Institute of Technology, Hiroshima)

Keywords: liquid metals, lattice dynamics, transverse modes, inelastic scattering, synchrotron radiation, clusters, icosahedron, covalent bonds, elastic properties

2010年8月9日受理

2. 非弾性散乱の背景

液体金属の原子振動と IXS については、筆者はこれまでいくつかの解説⁽⁴⁾⁽⁵⁾を書いているので参考にさせていただきたい。また、国際誌にはこの分野の研究のレビューも報告されている⁽⁶⁾。ここでは、IXS と横波の関係について、少し詳細に述べておいた方がよいと思われる点だけを取り上げる。

まず、完全結晶中における高振動フォノンモードについて考える。結晶中の l 番目の単位格子内の κ 番目の原子の安定位置を $\mathbf{r}_{\kappa l}$ とすれば、瞬間的な原子の変位ベクトル $\mathbf{u}_{\kappa l}(t)$ は、

$$\mathbf{u}_{\kappa l}(t) = \frac{1}{\sqrt{Nm_{\kappa}}} \sum_j \sqrt{\frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})}} e_{\kappa,j}(\mathbf{q}) \exp [i\{\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\kappa l} - \omega_j(\mathbf{q})t\}] \quad (1)$$

と表すことができ、そのときの原子位置は $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_{\kappa l} + \mathbf{u}_{\kappa l}(t)$ である⁽⁷⁾。ここで、 N は単位格子あたりの原子数、 m_{κ} は κ 番目の原子の質量、 q は単位格子内の振動の格子モードの波数ベクトル、 $E_j(\mathbf{q})$ は結晶中の j 番目の分散ブランチに属する格子振動モードの平均エネルギー、 $\omega_j(\mathbf{q})$ はその角振動数、 $e_{\kappa,j}(\mathbf{q})$ は結晶中においてモード j で振動するときの κ 番目の原子の分極ベクトルである。

結晶による X 線散乱強度を決めるために、原子の移動に瞬間的に電子も追従していると仮定(断熱近似)すれば、X 線の散乱強度 $I(\mathbf{Q})$ は電子単位で、以下のような複素共役の時間平均で表すことができる。

$$I(\mathbf{Q}) = \langle Y^*(\mathbf{Q}, 0) Y(\mathbf{Q}, t) \rangle \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{Q} は X 線の散乱ベクトル、

$$Y(\mathbf{Q}, t) = \sum_{\kappa l} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) \exp [i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}(t)] \quad (3)$$

は、ある時刻にある位置における平均密度からのずれをフーリエ変換したものに比例し、 $f_{\kappa}(\mathbf{Q})$ は κ 番目の原子の X 線散乱の原子形状因子で、 $\langle \dots \rangle$ は原子振動の時間より十分長い時間の時間平均を表す。 $f_{\kappa}(\mathbf{Q})$ は原子の種類に固有な量であり、 \mathbf{Q} の関数である。

横波モードの特徴は、式(1)で表される原子の変位 $\mathbf{u}_{\kappa l}$ の方向(あるいは原子の分極ベクトル $e_{\kappa,j}(\mathbf{q})$ の方向)と単位格子内の振動モードの波数ベクトル \mathbf{q} が常に直交していることである。もしも非弾性散乱が結晶の第一ブリュアンゾーンで行われたとすれば、散乱ベクトル \mathbf{Q} は \mathbf{q} と等しいので $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{\kappa l} = 0$ となり、式(2)で示される $I(\mathbf{Q})$ スペクトル中の $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}$ には横波モードによる情報は、常に含まれない。したがって、結晶の横波モードを観測するためには、わざわざ高次のブリュアンゾーンにおいて測定を行うこと($\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H} + \mathbf{q}$, ここで \mathbf{H} を横波の振動方向に選ぶ)により、この問題を回避している。

試料が非晶質や液体のような非結晶物質の場合、ブリュアンゾーンが定義できないが、 $S(\mathbf{Q})$ には、結晶のブラッグ反射の第一ピークに相当する位置に比較的鋭い第一散乱ピークが現れることが多い。それに対応して、単結晶の第一ブリュアンゾーン、還元ゾーンに現れる分散関係に似た、音響

モードの分散関係を非結晶物質でも観測することができる。したがって、 $S(\mathbf{Q})$ の第 1 ピークの半分の Q までの Q 領域を非結晶の擬第一ブリュアンゾーンと呼ぶ。結晶と異なり、そこでの分散関係はより高い Q 領域で繰り返されることはない。つまり、横波モードがもし結晶に対応して擬第一ブリュアンゾーンでは観測されないのであれば、横波による信号が非弾性散乱実験からは見いだされない。

3. 実験技術

(1) 高エネルギー分解能 X 線非弾性散乱スペクトロメータ

本研究では、液体金属中の横波モードの測定を、大型放射光施設 SPring-8(兵庫県佐用町)のビームライン BL35XU に設置された高エネルギー分解能 IXS スペクトロメータを用いて行った。この装置の詳細については、理化学研究所の Baron 博士らによる解説⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾や、筆者による紹介⁽⁴⁾⁽⁵⁾を参考にさせていただくことにして、ここではその概略について述べる。

IXS で技術的に最も難しい点は、数 10 keV の硬 X 線に対して、いかにエネルギー分解能をフォノン励起の典型的なエネルギーである meV オーダーとするか、ということに尽きる。このような高エネルギー分解能は、第 3 世代の放射光施設で達成された極めて平行度の高い入射 X 線と、Si などの完全単結晶を使った背面反射配置での高次ブラッグ散乱(例えば、散乱角約 89.98°, ブラッグ反射 (11 11 11))を用いることによって可能である。とはいえ、非弾性散乱は散乱確率がきわめて小さいので、IXS 実験に必要なことは、エネルギー分解能だけではなく、高輝度 X 線や高検出効率、低バックグラウンドも同時に要求される。

図 2 に、SPring-8 のビームライン BL35XU に建設された、高エネルギー分解能 IXS スペクトロメータ⁽⁸⁾⁽⁹⁾の概略図を示す。放射光リングに設置されたアンジュレータから出た準単色放射光 X 線はまず、液体窒素冷却された Si(111) 前置二結晶モノクロメータを用いて、およそ 20 keV 程度のエネルギーで粗く単色化する。その後、試料まわりに十分な作業スペースを確保するために再び 2 つの Si 結晶を使ってビームをはねあげ、背面反射モノクロメータに入射する。ほ

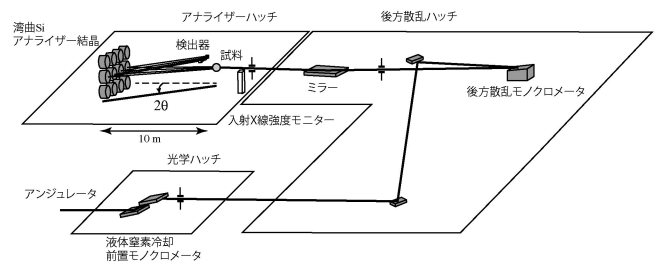


図 2 SPring-8 のビームライン BL35XU に建設された、高エネルギー分解能 IXS スペクトロメータの概略図。

ぼ90°で背面反射されたX線(エネルギー分解能~1 meV程度)は、全反射湾曲ミラーによって、試料位置でおよそ70 μm くらいのサイズになるように集光する。

試料によって散乱されたX線は、試料から10 m先にあり、それぞれQ値の異なる12個のSi分光結晶により、エネルギー分析される。分光結晶は、高いエネルギー分解能と高効率の測定を実現するために、小さな平板Si単結晶が10,000個以上も、集光するために直径10 cmの球面に設置されている。分光結晶によってモノクロメータと同じ反射指数で散乱X線は反射され、高エネルギー分解能が実現できる。分光結晶によって反射、集光された散乱X線は、試料のすぐ近くに置かれたCdZnTe半導体検出器により検出される。この検出器は数え落としが少なく、バックグラウンドとなるノイズがきわめて小さい、IXS測定に適したものである。

エネルギー走査は分光結晶の温度を1 mK程度に安定させておき、背面反射モノクロメータの温度を変化させ、Si結晶の熱膨張による格子定数の小さな変化によってブラッグ反射のエネルギーがわずかに変化することを利用する。約18 mKの温度変化が1 meVのX線エネルギーの変化に対応する。分光結晶とモノクロメータの温度差を精密に制御、測定を行いながらX線散乱を測定することにより、スペクトロメータ全体のエネルギー分解能として、1.4-1.5 meVが達成されている。

大きくQを変化させるときは、12個の分光結晶が設置され、試料からの巨大な真空パスを持った検出器のアームを、圧気浮遊して散乱角2θを変化させる。これにより、ゴニオメータの2θは0°から55°まで変化させることができるので、100 nm⁻¹までの広い範囲でQを変化させることができる。Q分解能は直径10 cmの分光結晶に入る散乱X線を全て検出したときは±0.6 nm⁻¹であるが、試料と分光結晶の間に設置されたスリットを開閉することにより、適切な分解能と検出効率を選択することができる。

(2) 液体金属用試料容器と高温実験

液体Ga、およびFe試料は、試料と化学反応を起こさず、高温での測定が可能な単結晶サファイア製の試料容器内に保持した。これは田村型と呼ばれ、エネルギー分散X線回折実験用に開発されたもの⁽¹⁾を液体Ga用にはそのまま使い、高融点金属である液体Fe用にはわずかに改良を加えたもの⁽¹²⁾を使用した。図3に、液体FeのIXS測定に用いた、単結晶サファイア製の試料容器を示す。容器は、2つの一端封止サファイア管をはめあわせて作ってある。管の封止部分をX線透過部として、0.25 mm程度まで薄く研磨してあり、2つの管の間のすきまに収まる試料の厚みは、試料によるX線の吸収係数を考慮した結果、いずれの試料もおおよそ0.05 mmとした。

サファイアは単結晶であるため、強いX線弾性散乱はラウエ斑点のみで起こる。これはIXS測定のとくに試料容器の結晶軸の方向を適切に選ぶことにより、分光結晶が走査す

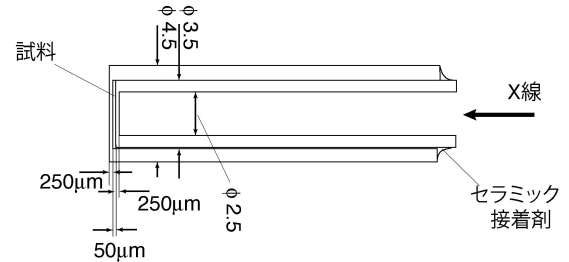


図3 液体FeのIXS測定に用いた、単結晶サファイア製の試料容器。

る面から容易に避けることができる。また、サファイアの音速は非常に速い(~11,000 m/s)ため、そのフォノンによる非弾性散乱は、着目する液体金属のフォノン励起よりはるかに高いエネルギー位置に現れる。したがって、試料の入っていないサファイア容器のIXS測定を行い、バックグラウンドを完全に補正できる。

このサファイア試料容器は、厚さ0.5 mm程度の単結晶Si製X線窓の付いた容器⁽¹³⁾の中に置いた。この窓により、2θが0°より25°までの散乱X線を測定できる。X線の吸収、散乱を最小限とするため、容器内は約1.5気圧の高純度Heガスで充填した。0.5 mm径のW線あるいはMo線を用いて、ジグザク型のヒーターを自作⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾し、これに15~20 Aの電流を流して高温を得た。2対のW-5%Rh:W-26%Rh熱電対(C型)を用いて、温度の測定と制御を行った。

(3) X線非弾性散乱測定とデータ解析

今回の液体金属中の横波モードの観察には、高い統計精度が要求される。IXSの測定は、Q値が約10 nm⁻¹となるように2θを設定し、ω値は-50 meVから50 meVまでの範囲でエネルギー走査を行った。Qの分解能は±0.4 nm⁻¹とした。この条件で、1回のエネルギー走査におよそ3時間を費やす。横波モードの存在の実験的な証拠を得るため、一試料について3日間のビームタイムのうち、分解能関数の測定やバックグラウンドの測定を除いた2日半を使って、試料からのIXSスペクトルS(Q, ω)の測定を行い、できる限り統計精度の良いデータを得ることを試みた。

得られたS(Q, ω)の結果の解析は、S(Q, ω)についてある妥当なモデル関数を仮定し、実験的に求めたエネルギー分解能でたたみ込みを行い、それを実験データに対してフィットしてモデル関数のパラメータを最適化するやり方が一般的である。S(Q, ω)のモデルとして、減衰調和振動子(Damped Harmonic Oscillator, DHO)モデル⁽¹⁴⁾が、フォノン励起による非弾性散乱スペクトルの形状を良く再現することが知られており、本研究でもこのモデルを用いた。このモデルによれば、1つのフォノン励起による非弾性散乱成分は、励起の熱的平衡を考慮すれば、

$$\left[\frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \right] \frac{A_Q}{\pi} \frac{4\omega\omega_Q\Gamma_Q}{(\omega^2 - \omega_Q^2)^2 + 4\Gamma_Q^2\omega^2}$$

と表すことができる。ここで、A_Q, ω_Qはそれぞれ、フォノ

ン励起の強度およびエネルギーを示す。また、 Γ_Q は励起の幅を示し、ほぼ半値半幅と等しい。また、原子の拡散を示す準弾性散乱ピークとして、一般的に Lorentz 関数が用いられる。原子が、例えば Einstein の酔歩のように、Fick の法則に基づいて拡散を行うと仮定すれば、Lorentz 関数は準弾性散乱ピークの形状を良く表している。

ここで求めたパラメータより、さまざまなミクロスコピックな物理量を算出することができる。 $c(Q) = \omega_Q/Q$ は動的な音速である。また、Heisenberg の不確定性原理を用いれば、フォノン励起の寿命 $\tau(Q)$ は Γ_Q の逆数に比例する、すなわち、 $\tau(Q) = \hbar / (2 \hbar \Gamma_Q) = \pi / \Gamma_Q$ で表すことができる。ここで、 \hbar は Planck 定数および $\hbar = \hbar / 2\pi$ である。さらに、 $c(Q)$ と $\tau(Q)$ の積より、フォノンの伝搬距離 $L(Q)$ を算出することができる。また、Poisson 比 σ は、得られた縦波および横波の動的音速 ($c_L(Q)$ および $c_T(Q)$) より、

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{c_L^2 - 2c_T^2}{2c_T^2} = c_T^2 = \frac{1}{2} \frac{1 - 2(c_T/c_L)^2}{1 - (c_T/c_L)^2}$$

で求めることができる⁽¹⁵⁾。

4. 実験結果

まず、最も早く横波モードの存在が実験的に示唆された液体 Ga の結果を示す⁽³⁾。Ga は金属元素の中で 3 番目に融点が低く (29.8°C)、IXS 測定は融点直上の 40°C で行った。図 4 は、 $Q=9.2$ および 10.6 nm^{-1} における IXS スペクトルの測定結果、および DHO モデルを用いたフィットの様子を示す。中央のピークは準弾性散乱で、原子の拡散移動の性質を反映し、その両側の $\pm 17 \text{ meV}$ 付近にある比較的大きなピークは、縦波励起による信号である。+側が、X 線から励起へエネルギーを与える Stokes 線、-側が、励起から X 線へエネルギーを受け取る逆 Stokes 線である。スペクトルを詳細に観察すれば、 $Q=9.2$ および 10.6 nm^{-1} では、準弾性散乱ピークの両側、 $\pm 7 \text{ meV}$ 付近に小さな肩が見られる。

この肩の存在は、2DHO と 1DHO のフィットの様子を見れば、さらに明らかとなる。いずれの図も、上側には DHO を 2 つ仮定したときの最善フィット (2DHO) の結果、下側には DHO を 1 つだけ仮定したときの最善フィット (1DHO) の結果、およびそれぞれの残差を 2 倍に拡大したものを実線で示してある。新たな励起モードを無視した 1DHO モデルによるフィットでは、準弾性散乱のピークの高さ、その両側の肩、および縦波励起モードの高エネルギー側のすそでは、モデル関数と実験結果の一致がかなり良くない。特に残差に矢印で示す部分の不一致が目立つ。それに対して、2DHO モデルによるフィットでは、全エネルギー範囲にわたって実験結果と良く一致している。

図 5 に液体 Fe の IXS スペクトルの測定結果を示す。図 4 と同様に、上側が 2DHO モデルを使った最善フィット、下側に 1DHO モデルを使った最善フィットを示している。液体 Fe においても、1DHO モデルでは、準弾性ピークと縦波励起モードの間の谷を埋めるように、余剰の散乱強度が現れ

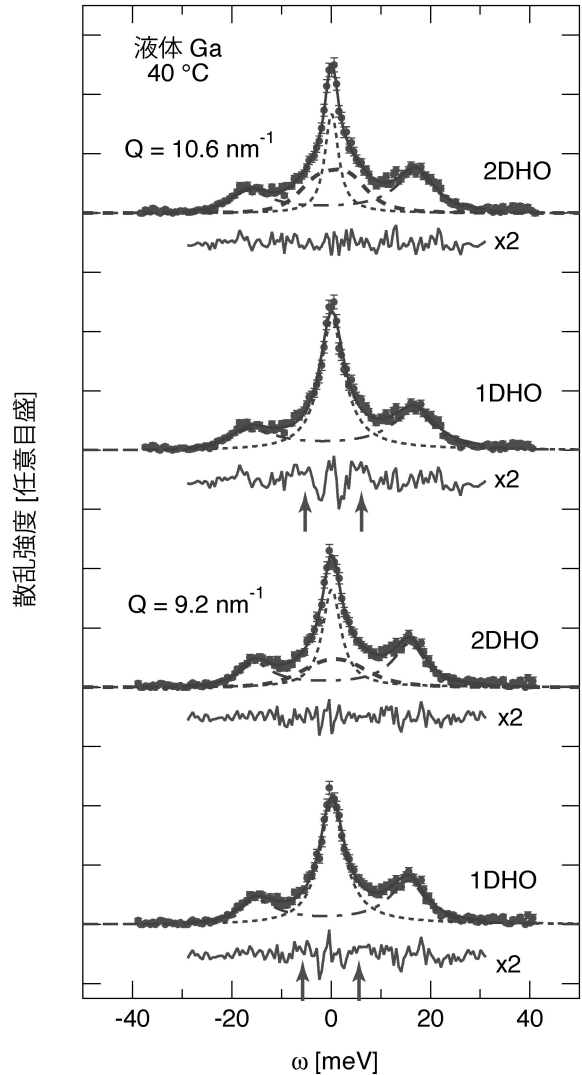


図 4 液体 Ga の IXS スペクトル、および DHO モデルを用いたフィット。上側には DHO を 2 つ仮定したときの最善フィット (2DHO) の結果、下側には DHO を 1 つだけ仮定したときの最善フィット (1DHO) の結果、およびそれぞれの残差を 2 倍に拡大したものを実線で示す。破線が横波励起モード、一点鎖線が縦波励起モード、点線は準弾性散乱の、それぞれ成分を示す。矢印部分でフィットの残差が大きい。

ている。これは新しい励起モードのエネルギーが、液体 Ga と比較すると高い側にあるためである。実験結果の図を見ただけでは、新しい励起モードの存在を主張することが非常に困難であるが、DHO モデルを用いたフィットを行うと、その存在は明らかである。

5. 議論

図 6 に、40°C における液体 Ga の、2DHO モデルでフィットすることにより求めた縦波および横波励起モードの分散関係を、それぞれ▲印および○印で示す。以前行った 100°C での測定結果を、1DHO モデルでフィットすることにより求

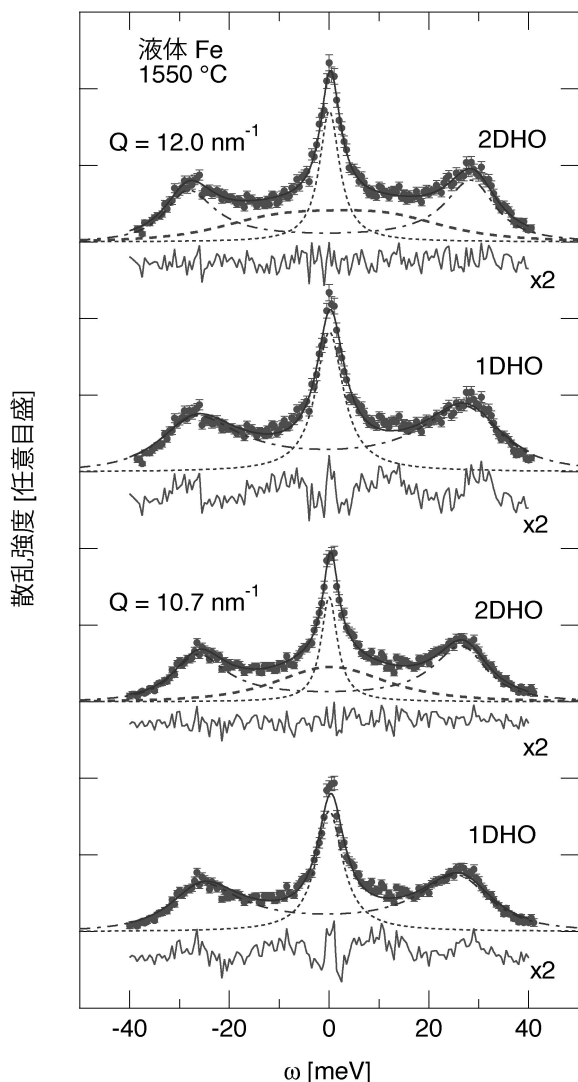


図5 液体 Fe の IXS スペクトル, および DHO モデルによる最善フィットの結果. 図の記号等は図4と同じである.

めた縦波励起モードの分散関係も小さな●印で示した. 破線は, 超音波測定による縦波音速の値から推測される低 Q 領域での縦波の分散関係である. 新旧の実験の縦波励起モードの分散関係の一致は非常に良い. 新たな励起モードの音速は, 1,050 m/s をやや越える程度である. これは縦波励起モードの音速のおよそ $1/3$ の 36% である. このモードが横波励起であるとすれば, ミクロスコピックな, せん断弾性率はおよそ 6.5 GPa で, 結晶固体の値⁽¹⁶⁾のおよそ 40 GPa の約 $1/6$ で, かなり小さい. Poisson 比 σ は 0.42 程度で, 一般的な金属固体の値 0.3 に近い結晶 Ga の値 0.22 と比較すると大きく, ゴムなどのように縦変形に対して大きく横変形を起こすことがわかる.

最近, L. E. González と D. J. González は, 液体 Ga の軌道自由第一原理 MD 計算を 100°C で行い, 横波励起モードについて詳細に議論している⁽¹⁷⁾. 筆者の依頼により, 彼らに温度 40°C で同じ計算を行っていただいた. 図6の実線は, 計算によって求められた横波励起モードのエネルギー位置を

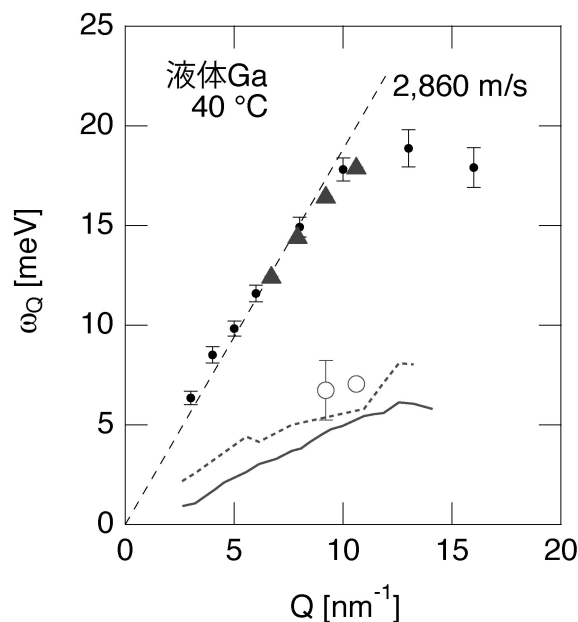


図6 40°C における液体 Ga の, 2DHO モデルでフィットすることにより求めた縦波および横波励起モードの分散関係を, それぞれ▲印および○印で示す. 以前行った 100°C での測定結果より, 1DHO モデルでフィットすることにより求めた縦波励起モードの分散関係も小さな●印で示した. 破線は, 流体力学的な縦波音速の値から推測される低 Q 領域での縦波の分散関係である. 実線は, 軌道自由第一原理 MD 計算による横波励起のピークエネルギー, 点線は, それによる縦波励起モード中の擬横波ブランチのピークエネルギーの分散関係を示す.

示す. 理論計算の結果は, 実験で求められた新しい励起モードよりわずかに低い位置ではほぼ一致しており, 新しい励起モードは横波励起によると考えてよい.

これまで横波励起モードの存在を実験的に明らかにしようという試みがあまりなされてこなかったのには, 主として2つの理由がある. 一番目には, 第2章で述べたように, 結晶において横波励起モードは第一ブリリユアンゾーンでは観測できないという制約があることが, 原理上でも実験上でも明白であることに起因する. しかしながら非結晶物質では, 擬第一ブリリユアンゾーンの範囲が厳密ではないので, その境界は一意的に定義できないとも考え得る. したがって, 横波励起モードは, 擬第一ブリリユアンゾーンの境界付近では観測可能であると考えられることができる. 実際, 今回の液体 Ga の結果では, 約 12.5 nm^{-1} にあるゾーン境界に近い 10.6 および 9.2 nm^{-1} の IXS スペクトルには, 横波励起モードは見いだされたが, より離れた 7.9 および 6.7 nm^{-1} の IXS スペクトルには, 横波励起は明瞭には見られなかった⁽³⁾.

二番目の理由は, 非弾性散乱で観測できる密度ゆらぎを直接的に横波励起は引き起こさないと信じられていたためである. 水の横波音響励起は, Ruocco と Sette によって議論されている⁽¹⁸⁾. MD 計算より, 彼らは水の縦波および横波の $S(Q, \omega)$ を得ているが, $Q > 4 \text{ nm}^{-1}$ の領域で, その双方に擬

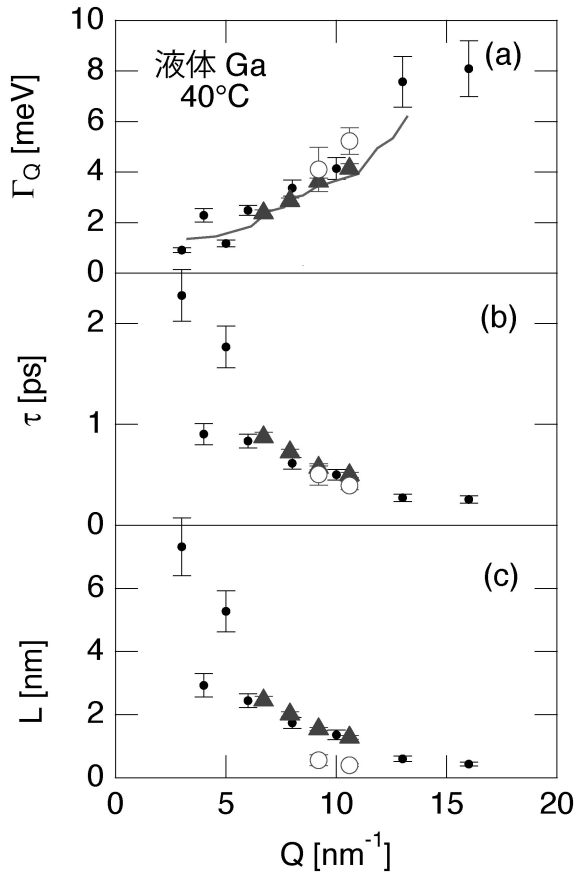


図7 40°Cにおける液体 Ga の励起モードの(a)幅, (b)寿命, および(c)伝搬距離. 縦波および横波励起モードをそれぞれ▲印および○印で, 以前行った100°Cでの縦波励起モードの結果も小さな●印で示した.

縦波ブランチと擬横波ブランチの2つのブランチを見出し, $Q > 4 \text{ nm}^{-1}$ では両方のモードがそれぞれの励起モードの中に同じ程度に混入しあっている. したがって横波励起は, 縦波励起モードの擬横波ブランチを通じて観測できると彼らは考えた.

液体 Ga においては, 先に述べた軌道自由第一原理 MD 計算においても, やはり縦波の $S(Q, \omega)$ に擬横波ブランチが小さなピークあるいは肩として現れている. そのエネルギー位置を図6に点線で示す. この位置は, 横波励起モードのエネルギー位置とほぼ一致している. このことは, 横波励起モードが IXS 測定によって観測可能ということの明瞭な証拠であると考えられる. すなわち, 液体 Ga 中の横波励起の観測は, 横波励起を直接的ではなく, それとほぼ同じエネルギーを持ち, しかも密度ゆらぎを起こす縦波励起モード中の擬横波ブランチを通じて検出された, と考えるのが, よりもっともらしい.

図7(a)に, 液体 Ga のモード幅 Γ_Q を, 横波励起(○印), 縦波励起(▲印), および以前の測定⁽¹⁹⁾から求めた縦波励起(小さな●印)について示す. 横波励起のモード幅の値はおよそ5~6 meV で, 励起エネルギー ω_Q の値7~8 meV に近

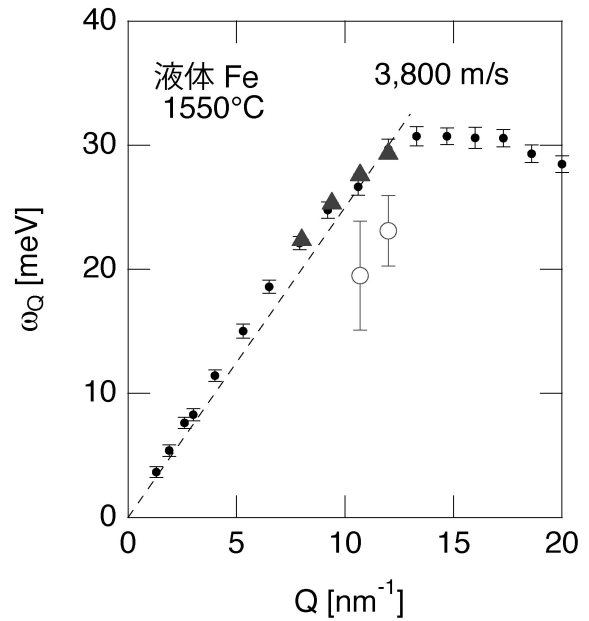


図8 1,550°Cの液体 Fe の, 2DHO モデルでフィットすることにより求めた縦波および横波励起モードの分散関係をそれぞれ▲印および○印で示す. 以前行った測定結果⁽²¹⁾を, 1DHO モデルでフィットすることにより求めた縦波励起モードの分散関係も小さな●印で示した. 破線は, 流体力学的な縦波音速の値から推測される低 Q 領域での縦波の分散関係である.

い. すなわち, 横波励起モードはかなり緩慢化している. また, その値は, 縦波励起モードの幅よりわずかに大きく, 双方とも Q とともに増加する.

このモード幅より求めたモードの寿命 $\tau(Q)$ を図7(b)に, 横波励起(○印), 縦波励起(▲印), および以前の測定⁽¹⁹⁾から求めた縦波励起(小さな●印)について示す. 横波励起モードの寿命は, およそ0.5 ps で, 縦波励起モードの寿命とはほぼ等しい. 以前測定した液体 Ga の準弾性散乱ピークの形状について, $S(Q)$ が第一極大を示す Q 付近で, ローレンツ関数だけでは再現できず, ややゆっくりとした緩和を示すガウス関数が必要であることがわかった. このガウス関数のピーク幅から求められる緩和時間は, 温度100°Cで0.39 ps であり, 今回求めた横波励起モードの寿命0.5 ps に近い. また, Gong 等⁽²⁰⁾によって行われた第一原理 MD 計算によって存在が確認された, Ga 原子間に短寿命で現れる共有結合の寿命に対応している.

図7(c)に, 励起モードの伝搬距離 $L(Q)$ を示す. 横波励起の伝搬距離(○印)はおよそ0.4~0.5 nm で, 縦波励起の伝搬距離(▲印および小さな●印)の約1/3である. したがって, 横波励起モードは, 2原子間距離程度(0.4~0.5 nm)の大きさで, 0.5 ps 程度の短い寿命で液体 Ga 中に形成される共有結合クラスターに局在して生じていると考えられる.

図8に, 1,550°Cの液体 Fe の, 2DHO モデルでフィットすることにより求めた縦波および横波励起モードの分散関係をそれぞれ▲印および○印で示す. 以前行った測定結果⁽²¹⁾

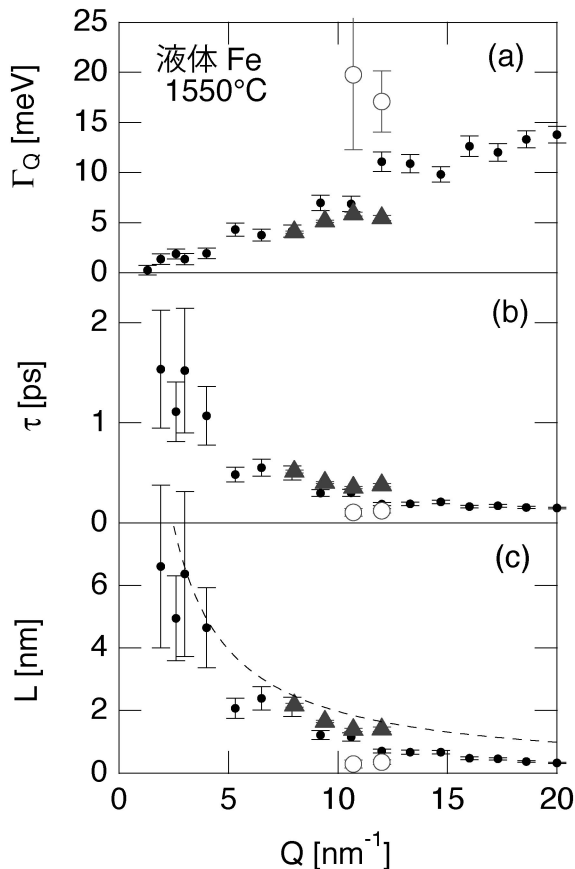


図9 1,550°Cの液体Feの励起モードの(a)幅, (b)寿命, および(c)伝搬距離. 縦波および横波励起モードをそれぞれ▲印および○印で, 以前行った縦波励起モードの結果も小さな●印で示した.

を, 1DHOモデルでフィットすることにより求めた縦波励起モードの分散関係も小さな●印で示した. 破線は, 流体力学的な縦波音速の値から推測される低 Q 領域での縦波の分散関係である.

図8で示されるように, 液体Feで新たな横波励起と思われるモードの音速は, およそ2,850 m/sである. これは縦波励起モードの動的音速4,400 m/s⁽²¹⁾の約65%であり, 液体Gaにおける割合と比較して非常に大きい. ミクロスコピックなせん断弾性率はおよそ56 GPaで, bcc単結晶固体の値116 GPa⁽²²⁾の約半分であり, 多結晶の値81.83 GPaと比べると70%に近い. またPoisson比 σ は大まかに見積もって0.13で, この値は標準的な金属の値である結晶の値⁽²²⁾の0.288と比較するとかなり0に近い. すなわち, 液体Feに縦変形を起こしても, 横方向の変化はほとんど起こさないことを示しており, 液体中に生じるクラスターは結合の角度保持性が著しく強い.

図9(a)に, 液体Feのモード幅 Γ_Q を, 横波励起(○印), 縦波励起(▲印), および以前の測定⁽²¹⁾から求めた縦波励起(小さな●印)を示す. 横波励起のモード幅の値はおよそ17~20 meVで, 励起エネルギー ω_Q の値18~19 meVに非常に近い. すなわち, 横波励起モードは極めて緩慢化し, その

値は, 縦波励起モードの幅の3倍ほどある.

図9(b)に, モードの寿命 $\tau(Q)$ を, 横波励起(○印), 縦波励起(▲印), および以前の測定⁽²¹⁾から求めた縦波励起(小さな●印)について示す. 横波励起モードの寿命は, およそ0.1 psあまりで極めて短く, 縦波励起モードの寿命の1/3弱しかない. したがって, 液体Fe中に形成される固体的なクラスターの寿命は, 非常に短い.

図9(c)に, 励起モードの伝搬距離 $L(Q)$ を示す. 横波励起の伝搬距離(○印)はおよそ0.3 nmで, 縦波励起の伝搬距離(▲印および小さな●印)の約1/5で, 非常に短い. したがって, 横波励起モードは, 原子間距離程度(~0.25 nm)をやや超える大きさで, 0.1 ps程度の非常に短い寿命で液体Fe中に形成されるクラスターに局在して生じていると考えられる.

液体Feに生じるクラスターとして容易に想像できるのは, Frank⁽²³⁾が1952年に過冷却液体中にその存在を提唱した, 正二十面体中距離構造であろう. これは, 13個の原子からなるコンパクトな原子クラスターである. このクラスターだけで空間を埋め尽くすことができないので結晶のユニットセルとはなり得ない. しかしながら, 局所的には稠密に原子が配列しており, 原子の結合がLennard-Jones型のポテンシャルで形成されていると仮定すると, 結晶の最稠密構造であるfcc構造やhcp構造と比較して8.4%もエネルギー的に安定している⁽²³⁾.

正二十面体中距離クラスターは, 融点より温度の高い通常の液体Feでも, 中性子散乱⁽²⁴⁾やX線散乱⁽²⁵⁾で, 実験的に存在が証明されている. さらに, 以前に行ったIXS実験⁽²¹⁾からも, 液体Feでは, 遅い粘弾性緩和(緩和時間は約0.2~0.3 ps)が $Q < 4 \text{ nm}^{-1}$ の領域で著しく大きくなる結果が得られており, 安定な正二十面体クラスターによって原子が捕獲されていることに起因すると考えられる. また, 液体Fe中の正二十面体クラスターの存在は, 最近の第一原理MD計算⁽²⁶⁾の結果からも示されている.

得られたPoisson比 σ の小さな値も, このクラスターの性質を考慮すれば容易に理解できる. 縦波励起と横波励起では測定している空間スケールがやや異なっている, すなわち伝搬距離 $L(Q)$ から考えると横波励起は確かにクラスター内部の弾性的性質を反映しているが縦波励起はクラスター外部の弾性的性質を含んでいると考えられるので, この数値がそのまま正二十面体クラスターの弾性的性質を直接表しているとは考えられないが, 定性的には正二十面体クラスターは結晶Fe固体(bcc構造)よりさらに稠密であることから, その結合が瞬間的には非常に頑強であると想像できる. これは液体Gaの場合, 共有結合による瞬間的に生成するクラスターの弾性的性質がゴムのように変形しやすい性質を持つこととは対照的である.

6. おわりに

最近私たちが行ったIXS測定により, 液体GaやFeに横

波励起モードが存在することが明らかとなった。この結果は一見すれば、教科書の「液体には横波が存在しない。」という記述に反するようであるが、IXSでは、psの時間スケールとnmの空間スケールで起きる現象を議論しているので矛盾は無い。実験結果の詳細な解析により、液体Ga中には0.5 ps程度の短寿命の共有結合が作る固体的な原子集団、液体Fe中には0.1 ps程度の瞬間的に生じる正二十面体状のクラスターが、ずれ変形に対して復元力を生み、横波モードを励起させている。

本研究では、液体金属中のミクロスコピックなダイナミクスや弾性的性質が明らかとなり、極めて基礎的な物性研究であるといえるが、いくつかの点で応用につながっている。例えば、液体中に生じるクラスターは、温度が下降することによって、単にそのまま緩和時間が長くなるようであれば、金属ガラスなどのガラス転移のメカニズムの解明に大きな力となる。それにより、どのような元素がバルク金属ガラスに適しているか、直接的な知見を与える。また、緩和のメカニズムが変化し結晶化するようであれば、固化の過程での原子のダイナミクスの変化が縦横両方向にわたって解明でき、例えば高品質の単結晶成長のメカニズムが明らかになると思われる。

このような研究が実現できた背景には、世界的に最も安定で、X線強度が強く、エネルギー分解能に優れ、バックグラウンドの低いIXSスペクトロメータがSPring-8/BL35XUに設置されたことが非常に大きな意味を持つ。SPring-8ではさらに、現状より1桁大きな入射X線強度が見込まれる「理研量子ナノダイナミクスビームライン」がBL43LXUに建設される作業が、Baron博士らによって進められている。これが完成すれば、これまで実現が難しかったダイナミクスの研究を、1 meVを切るさらに高エネルギー分解能で行うことが可能になる。本研究の継続として、液体表面の縦波、横波励起の定量的な研究をぜひ実現したいと考えている。このような高性能の装置を用いて未知の領域に踏み込んだとき、どのような新しいサイエンスを産み出すことができるのか、ユーザーとしての力量が問われる時代に入ってきていることを再認識して、本稿を閉じたい。

これらの研究は、広島大学の乾雅祝教授、梶原行夫助教、京都大学の松田和博准教授、八尾誠教授、市坪哲准教授、広島工業大学の大政義典准教授、ドイツ・マルブルク大学のW.-C. Pilgrim教授、ヨーロッパXFEL社のH. Sinn博士、スペイン・バリャドリード大学のL. E. González教授、D. J. González教授、高輝度光科学研究センター(SPring-8)の筒井智嗣博士、理化学研究所放射光科学総合研究センターのA. Q. R. Baron准主任研究員と共同で行った。またこの研究には、日本学術振興会より科学研究費補助金(基盤研究(C)、課題番号22540403)の助成を受けている。高エネルギー分解能IXS実験は、財団法人高輝度光科学研究センターの認可(課題番号2008A1064および2009B1074)のもとに、SPring-8/BL35XUで行った。

文 献

- (1) D. Levesque, L. Verlet and J. K urkjarvi: Phys. Rev. A, **7** (1973), 1690-1700.
- (2) J.-P. Hansen, I. R. McDonald and E. L. Pollock: Phys. Rev. A, **11** (1975), 1025-1039.
- (3) S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara, K. Matsuda, T. Ichitsubo, W.-C. Pilgrim, H. Sinn, L. E. Gonz alez, D. J. Gonz alez, S. Tsutsui and A. Q. R. Baron: Phys. Rev. Lett., **102** (2009), 105502-1-4.
- (4) 細川伸也: 分光研究, **57** (2008), 301-312.
- (5) 細川伸也: 日本結晶学会誌, **47** (2005), 274-280.
- (6) T. Scopigno, G. Ruocco and F. Sette: Rev. Mod. Phys., **77** (2005), 881-933.
- (7) B. T. M. Willis and A. W. Pryor: Thermal Vibrations in Crystallography, Cambridge University Press, London (1975).
- (8) A. Q. R. Baron, Y. Tanaka, S. Goto, K. Takeshita, T. Matsushita and T. Ishikawa: J. Phys. Chem. Solids, **61** (2000), 461-465.
- (9) A. Q. R. Baron, Y. Tanaka, D. Miwa, D. Ishikawa, T. Mochizuki, K. Takeshita, S. Goto, T. Matsushita, H. Kimura, F. Yamamoto and T. Ishikawa: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **467-468** (2001), 627-630.
- (10) A. Q. R. Baron: 分光研究, **58** (2009), 205-217.
- (11) K. Tamura, M. Inui, and S. Hosokawa: Rev. Sci. Instrum., **70** (1999), 144-152.
- (12) S. Hosokawa, Condens. Matter Phys., **11** (2008), 71-81.
- (13) S. Hosokawa and W.-C. Pilgrim: Rev. Sci. Instrum., **72** (2001), 1721-1728.
- (14) B. F ak and B. Dorner: Physica B, **234-236** (1997), 1107-1108.
- (15) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: Theory of Elasticity, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford (1986).
- (16) T. J. Langill and J. Trivisonno: Can. J. Phys., **53** (1975), 581-582.
- (17) L. E. Gonz alez and D. J. Gonz alez: Phys. Rev. B, **77** (2008), 064202-1-11.
- (18) G. Ruocco and F. Sette: J. Phys.: Condens. Matter, **11** (1999), R259-R293.
- (19) S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, H. Sinn and E. E. Alp: Physica B, **350** (2004), 262-264.
- (20) X. G. Gong, G. L. Chiarotti, M. Parrinello and E. Tosatti, Europhys. Lett., **21** (1993), 469-475.
- (21) S. Hosokawa, M. Inui, K. Matsuda, D. Ishikawa and A. Q. R. Baron: Phys. Rev. B, **77** (2008), 174203-1-10.
- (22) G. Simmons and H. Wang: Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregated Properties: A Handbook, 2nd ed., The MIT Press, Cambridge (1971).
- (23) F. C. Frank: Proc. R. Soc. London A, **215** (1952), 43-46.
- (24) T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent and D. M. Herlach: Phys. Rev. Lett., **89** (2002), 075507-1-4.
- (25) M. Inui, K. Maruyama, Y. Kajihara and M. Nakada: Phys. Rev. B, **80** (2009), 180201 (R)-1-4.
- (26) P. Ganesh and M. Widom: Phys. Rev. B, **77** (2008), 014205-1-10.



細川伸也

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1984年3月に京都大学大学院理学研究科物理学第一専攻単位取得退学。1986年3月理学博士(京都大学)。広島大学総合科学部助手、広島大学理学部助教、ドイツ・マルブルク大学物理科学、核化学およびマクロ分子化学研究所研究員、広島工業大学工学部助(准)教授を経て、2010年10月より広島工業大学工学部教授。現在に至る。

専門分野: ランダム系の原子配列とダイナミクスの研究。

◎地方の私立大学で基礎物理教育と放射光X線を用いた基礎物理研究に忙殺されている。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★