

X線非弾性散乱によって測定した液体水銀のダイナミクス

細 川 伸 也*

(平成16年7月22日受理)

Dynamics of liquid Hg measured by inelastic X-ray scattering

Shinya HOSOKAWA

(Received Jul. 22, 2004)

Abstract

Recent development of the inelastic X-ray scattering (IXS) technique using third-generation synchrotron facilities delivers us a wide opportunity for investigations of dynamic properties of materials. In this article, several advantages of the IXS method are explained by comparing to the corresponding neutron inelastic scattering. Intelligent techniques of IXS spectrometers at ESRF, APS, and SPring-8 are reviewed. Then our recent results on the phonon dynamics of a typical liquid metal, liquid Hg, are reported with several interesting anomalies of phonon dispersion relation and diffusion. Finally the future of this technique and its application are discussed.

1. はじめに

私たちは ESRF (フランス, グルノーブル), APS (アメリカ, アルゴンヌ), あるいは SPring-8 (日本, 兵庫県) に近年建設された, 第三世代放射光の特長を十分に活かした X線非弾性散乱, X線異常散乱, 高エネルギー X線弾性散乱などの, 様々な X線散乱実験を行っている。このなかで X線非弾性散乱については, そのエネルギー分解能が meV のレンジまで向上した先進的かつ実用的なビームラインが, 3つの施設に計4つ誕生し, 格子振動(フォノン)分散や粒子拡散などの物質の動的な性質(ダイナミクス)の研究に大きく貢献するようになった。

本稿ではまず, エネルギー分解能の面では今もって中性子非弾性散乱法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のために, 放射光 X線を用いる数々の決定的なメリットについて説明する。次に, それぞれのビームラインの実験技術について紹介し, そのうちの一つのビームライン(APS・3-ID-C)を用いて私たちが行った液体水銀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をするのか

第三世代放射光と呼ばれている大型放射光施設は現在, ヨーロッパ諸国が共同で運営している ESRF (電子エネルギー 6GeV), アメリカのアルゴンヌ国立研究所に設置された APS (7GeV), と兵庫県の西播磨で財団(高輝度光科学研究センター)によって運営され, SPring-8 という愛称で知られる 8GeV のリングの3つある。Fig. 1 は, 今回液体水銀(Hg)の実験に使用した, アメリカ・アルゴンヌにある APS のリングの全景である。アメリカ・イリノイ州シカゴ近郊アルゴンヌのアルゴンヌ国立研究所の広大な土地の一角に建設されたリングと同じ敷地内には, 研究用原子炉をはじめとして, 数々の大型研究施設が建設され, テネシー州オークリッジにある国立研究所と並んで, 全米の先進的な科学研究を支える重要な拠点となっている。

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大きさのエネルギーを持つため, 物質のダイナミクスの研究のために, 中性子線非弾性散乱実験は, ごく最近までほとんど唯一無二の実験手段であった。しかしながら, 中性子散乱実験にはいくつかの難点がある。そ

* 広島工業大学工学部建設工学科, 第三世代放射光利用研究推進センター

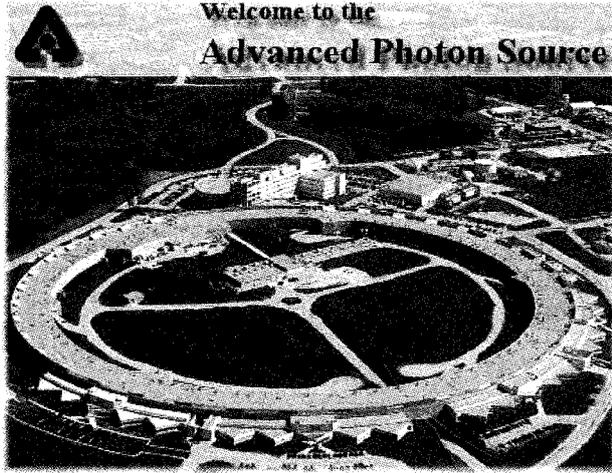


Fig. 1 Photograph of APS in Argonne, USA.

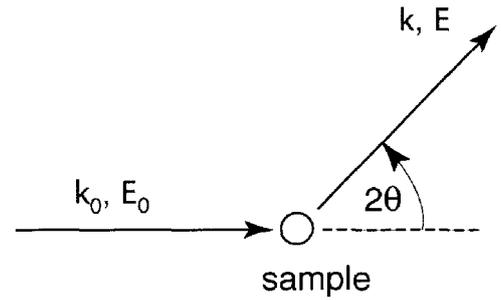
これは、測定できる (a) Q - ω 範囲, (b) 元素, (c) 試料サイズと測定条件に限られるということである。その結果、これまでに非常に限られた液体金属 (Rb, Te, Cs, Pd, Bi, Ga) の、しかも融点直上でしか、中性子線非弾性散乱実験は行われていない。以下に、これらの難点について詳しく説明する。

(a) 限られた Q - ω 範囲

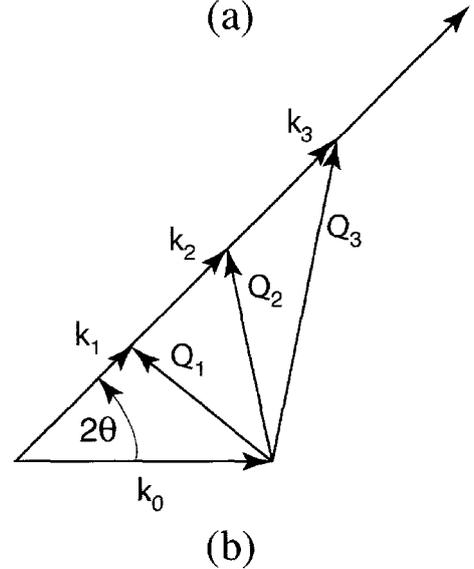
Fig. 2 に中性子の散乱現象を模式的に示す。波数ベクトル k_0 、エネルギー E_0 を持つ中性子は、物質中のある原子核に散乱されて、波数ベクトル k 、エネルギー E となる。散乱波数ベクトル遷移 $Q = k - k_0$ 、エネルギー遷移 $\hbar\omega = E - E_0$ である。エネルギーが変化しない ($E = E_0$) 場合、弾性散乱で $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ (k は k の大きさ) であるので、 $k = k_0$ となる。一方、非弾性散乱の場合、Fig. 2 (b) に示すように、散乱角 2θ は同じであっても、散乱後の波数ベクトル 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、

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

である。Fig. 3 に、フランス・グルノーブルにある世界最強の研究用原子炉ラウエ・ランジュバン研究所 (ILL) で最もよく用いられている飛行時間型非弾性散乱スペクトロメータ IN6 ($E_0 = 4.75 \text{ meV}$, $10.33^\circ < 2\theta < 113.49^\circ$) の測定可能 Q - ω 曲線を各散乱角 2θ について実線で示す。ある散乱角 2θ に対して Q は一定ではないので、ある Q に対して $S(Q, \omega)$ 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。IN6 で測定可能な Q - ω 領域は、実線で示した範囲の内側に限られる。



(a)



(b)

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

Fig. 3 の●印は融点直上の液体 Rb について、Copley と Rowe¹⁾ が1974年にアメリカ・アルゴンヌの原子炉を使って、 $E_0 = 33.0 \text{ meV}$ で測定した、フォノンの分散関係の結果である。入射中性子線エネルギーが高いために、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} より大きな Q 領域でフォノンを観測することが可能であった。ただ、それと引き換えに入射中性子線量が極端に減るため、測定に32日を費やしている。Fig. 3 の○印は Sinn らが X 線非弾性散乱法を使って測定した、融点直上の液体 Li のフォノン分散関係²⁾ である。液体 Li は非常に速い音速 (4.530 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 $3,000 \text{ m/s}$ 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、 $2,000 \text{ m/s}$ を超えると、入射中性子線量の関係から統計精度を極端に欠く。液体金属を例にすると、前

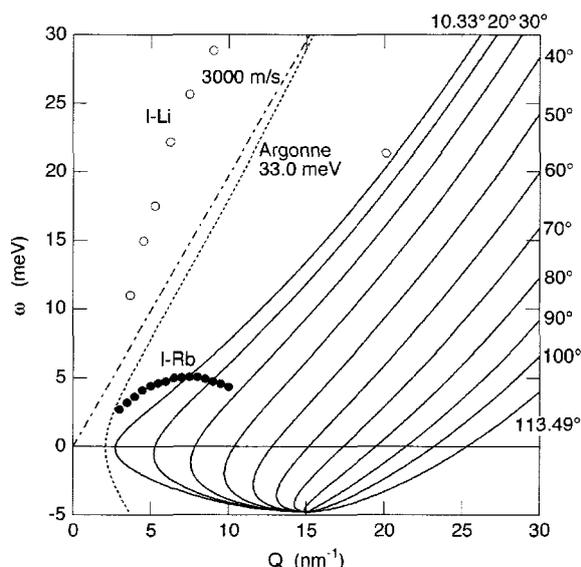


Fig. 3 Kinematic region (solid curves) of the inelastic neutron scattering spectrometer IN6 ($E_0 = 4.75\text{meV}$) at Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble, France. The possible region using another spectrometer ($E_0 = 33.0\text{meV}$) at Argonne, US, locates at the right-hand side of the dashed curve. Full and empty circles indicate experimentally obtained dispersion relation of phonons in liquid Rb¹⁾ and Li²⁾, respectively. The chain line shows hydrodynamic phonon dispersion of a material who has a sound velocity of 3,000m/s.

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。

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 20keV 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 10meV オーダーのフォノン励起のような観測の場合、(1)式で $\hbar\omega \ll E_0$ であるので、 Q は 2θ だけでほとんど決まり、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、

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

と表される。ここで N は散乱にたずさわった原子核数、 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。また、熱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 I に中性子非弾性散乱実験が難しい元素とその σ_{coh} , σ_{incoh} , σ_{abs} を示す³⁾。単位は barn すなわち

10^{-24}cm^2 で、特に原子量を示していないものについては天然同位体存在比に基づいて示してある。上段は、 σ_{abs} が非常に大きな元素 (同位体) である。原子炉での中性子吸収材として用いられている 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 のなかでも、フェルミ流体である ³He は σ_{abs} が極端に大きく、中性子非弾性散乱は不可能である。また、室温で唯一の液体金属である Hg も吸収が大きい。それ以外にも、貴金属 Ag, Au や、その他 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 線の吸収は、特定な吸収端によるジャンプを除けば、原子番号に従って大きくなる。しかしながら、20keV のエネルギーを持つ X 線を散乱実験に用いた場合、最も重い元素でも厚さ 10 数ミクロン程度での透過型の実験が可能で、全く元素を選ばない。本稿では、これまで中性子による実験が非常に難しかった液体 Hg の実験^{4,5)} の結果について報告する。

Table I の下段に示したのは、 σ_{coh} と比べて 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、中性子線散乱には通常、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標準試料として用いる。⁷Li や Na の σ_{incoh} は σ_{coh} と同程度であるが、(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ふ。

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

Table I Coherent, incoherent, and absorption cross-sections of several elements or isotopes for which inelastic neutron scattering experiments are hardly carried out. Upper column; high neutron absorption, lower column; high incoherent contribution³⁾.

	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

は、非干渉性成分の補正を全く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

中性子線非弾性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、 $\phi 10\text{mm} \times 100\text{mm}$ 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的条件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ぬ、という拘束条件は、試料の測定条件をきわめて狭くする。例えば、 $1,000^\circ\text{C}$ 以上の高温での測定のできる非弾性散乱スペクトロメータは世界でもまれであるし、超低温の実験でも多量の液体窒素、液体 He を浪費する。高圧下の実験も、ガス圧縮での200気圧以下、液体圧縮での1万気圧以下の実験が限界で、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が不可能である。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、さらに湾曲ミラーによって $0.1 \times 0.1\text{mm}^2$ オーダー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. 第三世代放射光源を用いた X 線非弾性散乱の実験技術

非弾性散乱実験を行うためには、meV オーダーの極めてエネルギー分解能の良い X 線を入射させることと、散乱した X 線を極めて良いエネルギー分解能で分光する検出器を用いることを必要とする。前者としては、現在二つの方法が用いられている。Fig. 4 (a) と (b) にこの二つの方法を模式的に示した。いずれの方法でも入射 X 線源として、取り出したい X 線エネルギーにその強度分布を最適化したアンジュレータ挿入光源からの強い X 線を用い、液体窒素でクライオ冷却した高熱負荷前置 Si モノクロメータを用いて粗い単色化を行ってある。

Fig. 4 (a) は ESRF あるいは SPring-8 で用いられている方法で、入射 X 線はビームラインの最後方にある超高分解能 Si モノクロメータによって、ほとんど後方 (ブラッグ角 89.975°) に散乱され、超高分解能で単色化される。この超高分解能モノクロメータと試料の間は 20m くらいの距離がある。実際のビームラインでは、そこには湾曲ミラーが設置してあり、これによって入射 X 線は試料中心へ $0.1 \sim 0.5\text{mm}$ 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

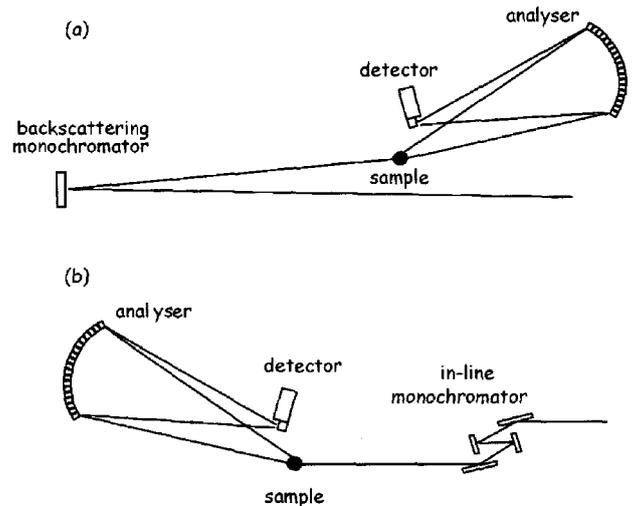


Fig. 4 Schematic views of inelastic X-ray scattering spectrometers at (a) ESRF or SPring-8, and (b) APS.

射となっているときは 17.794keV 、Si (11 11 11) 反射のときは 21.748keV で、その選択は前置モノクロメータによって行う。

一方検出器側は、長さ 7m (ESRF) $\sim 10\text{m}$ (SPring-8) の長尺の水平アームに乗っている。試料により散乱された X 線は、ゴニオメータ先端に取り付けられた、それぞれ散乱角の異なる 5 個 (ESRF) ~ 12 個 (SPring-8) の、2次元集光型 Si 分光結晶により再び Si (999) あるいは Si (11 11 11) 反射で後方散乱され、試料位置のすぐ近くの検出器で検出される。Fig. 5 にエネルギー分析結晶を示す。直径 10cm のガラス曲面の上に、約 700 個の小さな結晶が貼付けられてある。

エネルギー走査は、超高エネルギー分解能 Si モノクロメータ結晶の温度を上下させて結晶の格子定数を伸縮させ、ブラッグ条件を変えることによって行う。Si (11 11 11) 反射の場合、 18mK の温度変化がおよそ 1meV のエネルギー走査に対応している。散乱側のエネルギー分析結晶の入ったチャンバーは断熱材で覆い、温度変化を最小にするようにしてある。一般的に分析結晶の温度変化は 1mK 以内である。

Fig. 4 (b) にその概要を示したのは、APS で用いられている方法で、複数の反射を用いて入射 X 線の単色化を行っている。これは、2つのチャンネルカットした Si 単結晶を使って入射 X 線を 4 回反射させて単色化を行う。そのうち 2つの反射は後方散乱に近く、これが超高分解能を生み出している。エネルギーはチャンネルカット結晶の精密な回転によって変化させる。反射の回数が多いために X 線強度の損失が大きいのが難点であるが、X 線エネルギーの絶対精度は、結晶温度を変化させる後方散乱型と比較して信頼性が高く、またエネルギーを広い範囲にわたって変化させることができるという利点も持

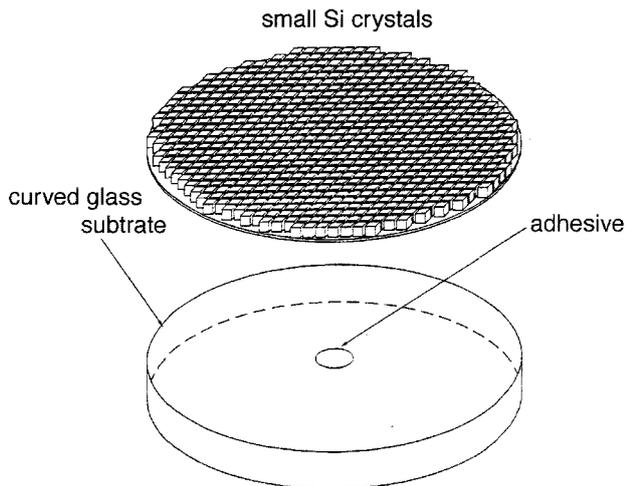


Fig. 5 Two-dimensionally curved analyzer crystal for the energy analysis in an inelastic X-ray scattering spectrometer.

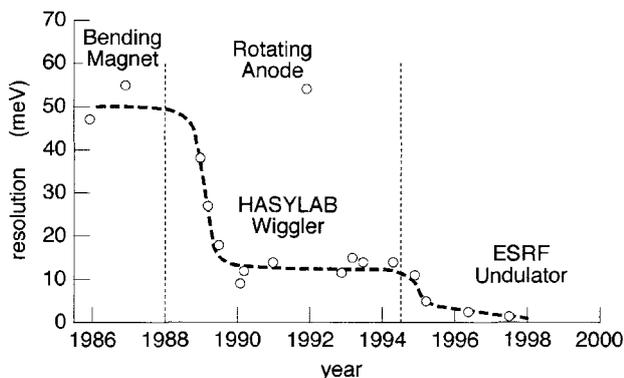


Fig. 6 Development of the resolution of inelastic X-ray scattering spectrometers.

つ。すなわち、核共鳴 X 線非弾性散乱の実験に一般的に用いられている X 線分光器でもあるので、その実験と共用できる。散乱 X 線の検出器側は、原理的に後方散乱型と同じやり方で組み上がっている。ただし、APS では距離 6m のテーブル上に Si (18 6 0) 結晶を置いて、反射強度の改善を行っている。

これらのスペクトロメータの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、その $S(Q)$ が最大となる Q 位置でエネルギー走査を行って決めている。Fig. 6 に、得られたエネルギー分解能関数の半値全幅を、年代順に、用いた放射光源と共に示す。1980年代には 50meV 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 まで向上し、現在第三世代放射光のアンジュレータ挿入光源を用いたスペクトロメータの場合、後方反射型の ESRF や SPring-8 では、Si (999) 反射の場合で約 2.9 meV, Si (11 11 11) 反射の場合で約 1.5meV である。また、チャンネルカット型の APS では、1.9meV である。エネルギー操作時間は 2, 3 時間で、十分に統計性の良い

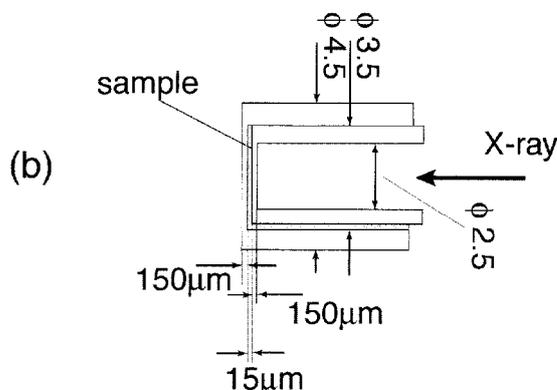
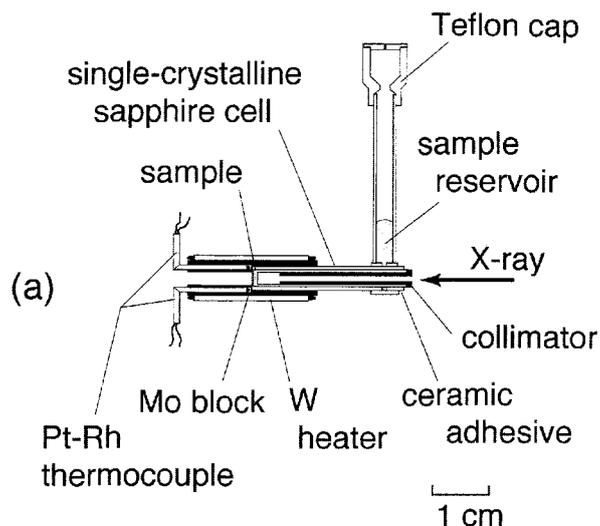


Fig. 7 Single crystal sapphire cell used for the IXS experiment.

データが得られる。現在、SPring-8 や ESRF では Si (13 13 13) 後方反射を使って、エネルギー分解能が約 1.0meV のスペクトロメータの開発を行っており、近日中に使用が可能になるものと思われる。

4. 液体 Hg の X 線非弾性散乱の実験結果

液体 Hg は室温で唯一液体状態である金属として古くから知られ、その人体への有害性が指摘されるまで、広く化学工業などに使われてきた。その動的性質については極めて興味あるところではあるが、第 2 章で述べたように、Hg の中性子吸収断面積は極めて大きく、つい最近まで中性子非弾性散乱が試みられた例はなかった。最近私たちの X 線非弾性散乱実験^{4,5)} と相前後して、中性子線非弾性散乱実験⁶⁾ が試みられてはいるが、結果の統計的精度は非常に悪く、得られた結果には大きな疑問が残る。

X 線非弾性散乱の測定のためには、液体 Hg を厚さ 15 μ m の薄膜状態にして X 線を透過させる必要がある。そのために私たちは単結晶サファイアでできた試料容器⁷⁾を準備した。Fig. 7 にサファイア容器を模式的に示す。(a) は全体図、(b) は試料部分の拡大図である。サファイア

試料容器の X 線透過部分は 0.25mm まで薄く研磨してあり、二つの一端封じサファイア管ではさまれた空洞に収まる Hg 試料のサイズは $\phi 2.5\text{mm} \times 15\mu\text{m}$ と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、ラウエ斑点を除いて起こらない。また、フォノンによる非弾性散乱は室温では液体 Hg からの散乱と比較して無視できるほど小さなだけでなく、サファイアの音速は非常に速い ($\sim 11,000\text{m/s}$) ため、そのフォノンピークは着目する Hg のフォノンの極端に高エネルギー側に現れる。従って、測定データに対する試料容器の補正は全く必要がない。このサファイア試料容器の構成、作製法などは文献⁷⁾に詳しい。この試料容器は、カプトン薄膜製の X 線透過用窓のついた容器に入れた。X 線の吸収、散乱を押さえるため、高純度 He ガスを容器内に充填した。

X 線非弾性散乱測定は、APS のビームライン 3-ID-C に設置された水平型の非弾性散乱スペクトロメータを用い、室温で行った。測定を行ったのは、 3nm^{-1} から 27nm^{-1} での 11 の Q の値である。典型的なエネルギー走査は、 -20eV から 20eV の範囲で行い、一走査あたり約 2 時間半を要した。統計精度を上げるため、散乱強度の弱いけれども重要な干渉性散乱の信号の見られる 17nm^{-1} 以下の Q 領域では、7 回から 10 回の走査を繰り返し行った。試料を入れない空の試料容器についても別途に測定を行い、バックグラウンドの校正に用いた。

Fig. 8 に得られた非弾性散乱スペクトルをそのエネルギー積分値で規格化したデータを示す。このスペクトルはエネルギー分解能関数による広がりを除けば、 $S(Q, \omega)/S(Q)$ と同一のものである。エネルギー分解能関数は、図の下に破線で示してある。実験を行ったときのエネルギー分解能関数は、 2.15meV の半値全幅を持ち、約 60% のローレンツ関数と残りをガウス関数で表すことのできる擬 Voigt 関数を使ってよく近似できた。

17nm^{-1} 以下の小さな Q の領域では、非弾性散乱成分が中央の準弾性ピークの両脇の肩として見いだすことができる。 Q の増加と共に、この非弾性散乱のエネルギーは増加する。従ってこの結果は、液体 Hg の非弾性成分が縦波でできた伝搬性の素励起ピークによってできていることを結論付けている。これはこれまで液体アルカリ金属⁸⁻¹²⁾ やいくつかの非単純液体金属 (液体 Si¹³⁾, Ge¹⁴⁾, Sn¹⁵⁾, Ga^{16,17)} 見いだされているものと同じである。

Fig. 8 で示したスペクトルの準弾性あるいは非弾性成分の幅は、分解能関数の幅と比較して同じオーダーの広さであるので、分解能関数の補正を必要とする。方法としては、 $S(Q, \omega)$ にモデル関数を仮定して、そのモデル関数を分解能関数で広げたものを実際の実験データにフィットさせる手法を用いた。モデル関数として、準弾性散乱成分には

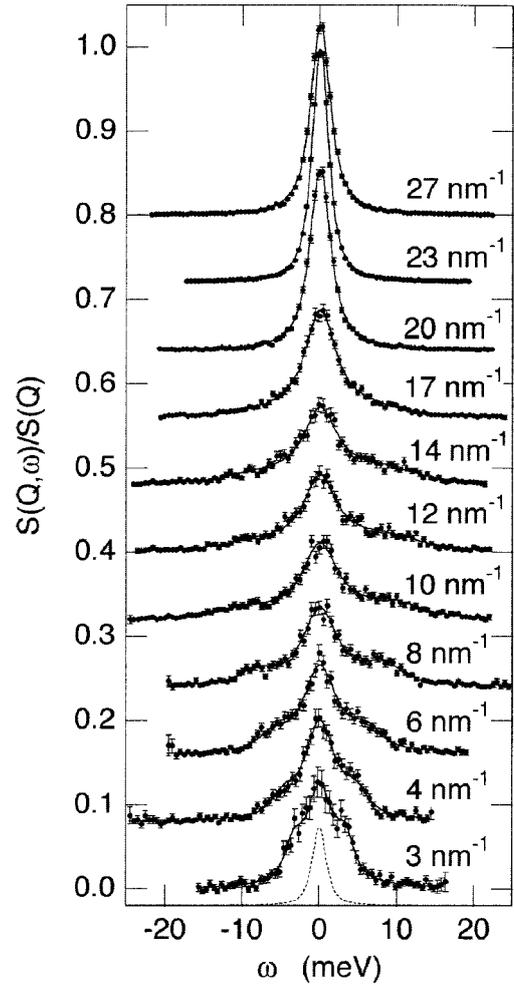


Fig. 8 $S(Q, \omega)$ spectra normalized to $S(Q)$. Solid curves represent the best fits of a DHO model convoluted with the resolution function given by the dashed curve.

ローレンツ関数、非弾性散乱成分には「緩慢化した調和振動子」(Damped harmonic oscillator, DHO) 関数¹⁸⁾を仮定した。その関数形は、

$$S(Q, \omega) = \left[\frac{\hbar\omega/k_B T}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \right] \frac{A_0}{\pi} \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} + \left[\frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \right] \frac{A_Q}{\pi} \frac{4\omega\Omega_Q\Gamma_Q}{(\omega^2 - \Omega_Q^2)^2 + 4\Gamma_Q^2\omega^2} \quad (3)$$

である。ここで、 $\Omega_Q = \sqrt{\omega_Q^2 - \Gamma_Q^2}$ である。この式で、 A_0 および Γ_0 はそれぞれ、準弾性散乱成分の強度と幅、 A_Q , ω_Q および Γ_Q はそれぞれ、非弾性散乱成分の強度、励起エネルギー、および幅を示す。Fig. 8 の実線は、最適フィットの結果である。

得られた ω_Q および Γ_Q を Q の関数として Fig. 9 (a) に示す。○が ω_Q , ●が Γ_Q である。このフォノンによる非弾性散乱成分は、非常に緩慢、すなわち Γ_Q が非常に大きい。他の試料との実際的な比較の指標は幅と励起エネルギーの比、 Γ_Q/ω_Q である。液体 Hg の場合、0.20 から 0.53

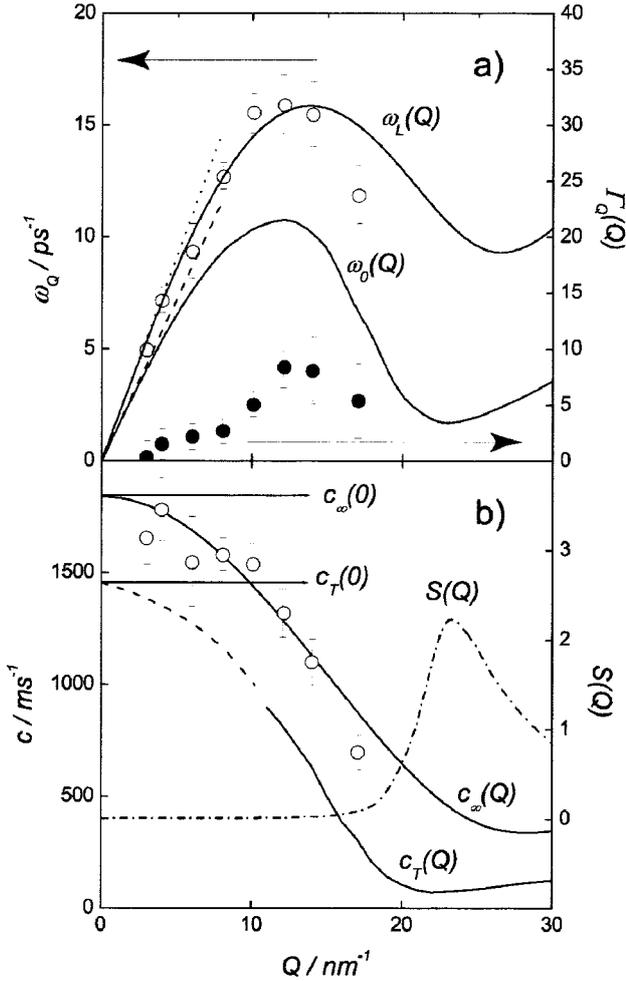


Fig. 9 (a) Dispersion relation (empty circles) and line width (solid circles) of the inelastic contribution. Also given are the slopes for the low-(dashed line) and high-frequency (dotted line) limits at $Q \rightarrow 0$. (b) Q dependence of the mode velocity, c_Q , together with the upper and lower limits, $c_\infty(Q)$ and $c_T(Q)$. See the text for details.

という値が得られるが、典型的な単純液体金属である液体 Cs の場合、0.11から0.28とかなり小さい¹²⁾。これは液体 Hg 中に生じたフォノンの寿命が、液体 Cs の場合の約半分であることを示している。

Fig. 9 (a) の中の破線は、流体力学的に考えたときのフォノンの分散関係を示している。その傾きは、音速 ($c_s = 1.455 \text{ m/s}$ ¹⁹⁾) で決めることができる。 ω_Q は明白に流体力学が与える値と比較して速い振動を与えている。この「正の異常分散関係」は、これまでも液体アルカリ金属⁸⁻¹²⁾, Si¹³⁾, Sn¹⁵⁾, Ga^{16,17)}, Mg²⁰⁾, 熔融塩²¹⁾, 液体カルコゲン²²⁾ などでも観測されている一般的な現象である。この現象は、一般化された流体力学^{23,24)} の枠内で説明できる。その理論では振動数 (すなわちエネルギー) に依存した音速の最大と最小を決めることができる。もし縦波モードによる系の摂動が、系の緩和時間 τ よりも著しく小さい場合、すなわち $\omega\tau \ll 1$ のとき、 $Q \rightarrow 0$ での音速の最小

は等温音速 c_T で与えられる。 Q が大きくなってくると、このモードは規格化された二次振動モーメント $\omega_0(Q)$ に従い、この音速の最小極限の Q 変化は、

$$c_T(Q) = \frac{\omega_0(Q)}{Q} = \sqrt{\frac{k_B T}{m S(Q)}} \quad (4)$$

で与えられる。ここで k_B はボルツマン定数、 m は粒子の質量である。

振動数が大きくなるにつれて、モード速度は速くなり、その最大値 c_∞ に向かう。その $Q \rightarrow 0$ 極限では、液体の弾性的性質に直接的に関係している^{23,24)}。もしもモードが物質の緩和時間の逆数 $1/\tau$ よりも著しく速く振動するとき、すなわち $\omega\tau \gg 1$ のとき、分散関係は近似的に規格化された4次の振動モーメント $\omega_L(Q)$ で決まり、最大音速の Q 変化は $c_\infty(Q) = \omega_L(Q)/Q$ で与えられる。結論として、縦波の干渉性モードの伝搬速度は、どんな ω であっても $c_0(Q)$ と $c_\infty(Q)$ の間を行き来することになる。

音速の最小値は、 $S(Q)$ がよく分かっているため²⁵⁾、容易に計算できる。しかしながら最大音速は、粒子間ポテンシャルの精密な知識が必須である。すなわち、規格化された4次の振動モーメント $\omega_L(Q)$ は、

$$\omega_L^2(Q) = \frac{3k_B T}{m} Q^2 + \Omega_0^2 - \Omega_Q^2 \quad (5)$$

$$\Omega_Q^2 = \frac{n}{m} \iiint dr \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial z^2} \exp(iQz) g(r)$$

で与えられるため、ポテンシャル $\phi(r)$ の二次微分を正確に知る必要がある。しかしながら、単純な単一元素液体の場合、 $\omega_L(Q)$ は以下のような式で近似的に与えられる²⁶⁾。

$$\omega_L^2(Q) = \frac{3k_B T}{m} Q^2 + \omega_E^2 [1 - j_0(Q\sigma) + 2j_2(Q\sigma)] \quad (6)$$

ここで、 σ と ω_E はそれぞれ、粒子の剛体球半径およびアインシュタイン振動数であり、 j_0 と j_2 はそれぞれ0次と2次の球形ベッセル関数である。 σ の値は、輸送現象²⁷⁾あるいは状態密度²⁸⁾の文献から0.282nmと定めた。 ω_E は、 $c_\infty(Q)$ の最小を与えるパラメータとして用いた。その結果、 $\omega_E = 1.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ という妥当な値を得ている。Fig. 9 (a) の実線は、求めた $\omega_0(Q)$ および $\omega_L(Q)$ を示す。実験から求めた $\omega_Q(Q)$ は、最も大きな Q での値以外は、 $\omega_L(Q)$ の曲線によく乗っている。

Fig. 9 (b) には、モード伝搬速度 $c_Q(Q) = \omega_Q(Q)/Q$ が、その最小値 $c_0(Q)$ および最大値 $c_\infty(Q)$ とともに示してある。 $c_\infty(Q)$ の $Q \rightarrow 0$ 極限は、 $(3k_B T/m + 3\sigma^2 \omega_E^2/10)^{1/2}$ で与えられ、 $c_\infty(0) = 1.840 \text{ m/s}$ という値が得られる。この値は流体力学的な音速より20%程度大きい。

この研究は、ドイツ・マルブルク大学の W.-C. Pilgrim 博士, F. Hensel 教授, アメリカ・APS の H. Sinn 博士, A. Alatas 博士, E. E. Alp 博士と共同で, アメリカ・エネルギー省の物質科学への資金援助 (助成番号: W-31-109-ENG-38) のもとで行ったものである。

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 のエネルギー分解能を持つ入射 X 線を得ており²⁹⁾, また SPring-8 でも同じ反射を使って約 1meV の全エネルギー分解能を得ている³⁰⁾。しかし残念ながらまだこれを実際の非弾性散乱実験に用いることはできていない。これ以外にも, アームの延長など, さまざまな技術改良を行い, 数 100 μ eV 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, これまで中性子線を使って行ってきたダイナミクス研究のかなりの部分を, X 線を使って肩代わりできる。

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におけるいろいろな拘束による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, さまざまな状態の水³¹⁻³³⁾ や, 液体金属^{8-17,20)}, あるいは石英^{34,35)} などの無機ガラスや, ある種の有機ガラス^{36,37)} などに, 次々と新しい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十分には活かしていきっていないように思う。試料サイズを小さくできる長所を考えて行われている実験は, わずかに微小な単結晶を使って, 準結晶のフォノン分散の研究を行っている例³⁸⁾ が一つあるだけである。また, ダイヤモンドアンビルなどを使った高压下での測定は, 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, 高温高压など熱力学的条件を変化させながら $S(Q, \omega)$ の測定を行うことは, 液体金属の基礎物性の理解に極めて有効である。私たちの液体 Na (900 $^{\circ}$ C まで) や Sn (1,000 $^{\circ}$ C まで) の測定だけでも, 考察の幅をかなり広くした。最近, 浮遊法を使って容器の不要な状態での高温液体, 例えば, 液体 Si³⁹⁾ や B⁴⁰⁾ などの測定が試みられており, 非常に興味深い。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過程で金属-非金属転移やクラスター形

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 では最近, ビームライン BL35XU で高温高压下の超臨界流体 Hg の非弾性散乱実験⁴¹⁾ が試みられており, その結果が注目される。

文 献

- 1) J. R. D. Copley and J. M. Rowe, Phys. Rev. Lett. 32, 49 (1974).
- 2) H. Sinn, F. Sette, U. Bergmann, Ch. Halcoussis, M. Krisch, R. Verbeni, and E. Burkel, Phys. Rev. Lett. 78, 1715 (1997).
- 3) V. F. Sears, *Thermal-neutron scattering length and cross-sections for condensed matter research*, (Chalk River Nuclear Laboratories, Chalk River, Ontario, Canada, 1984).
- 4) S. Hosokawa, H. Sinn, F. Hensel, A. Alatas, E. E. Alp, and W.-C. Pilgrim, J. Non-Cryst. Solids 312-314, 163 (2002).
- 5) S. Hosokawa, H. Sinn, A. Alatas, E. E. Alp, and W.-C. Pilgrim, Phys. Rev. B, in preparation.
- 6) L. E. Dove, F. Sacchetti, C. Petrillo, B. Dorner, F. Formisano, and F. Barocchi, Phys. Rev. Lett. 87, 215504 (2001).
- 7) K. Tamura, M. Inui, and S. Hosokawa, Rev. Sci. Instrum. 70, 144 (1999).
- 8) T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, and F. Sette, Phys. Rev. Lett. 85, 4076 (2000); J. Phys.: Condens. Matter 12, 8009 (2000).
- 9) W.-C. Pilgrim, S. Hosokawa, H. Saggau, H. Sinn, and E. Burkel, J. Non-Cryst. Solids 250-252, 96 (1999).
- 10) T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, and F. Sette, Phys. Rev. E 63, 011210 (2001).
- 11) D. Pasqualini, R. Vallauri, F. Demmel, Chr. Morkel, and U. Balucani, J. Non-Cryst. Solids 250-252, 77 (1999).
- 12) T. Bodensteiner, Chr. Morkel, W. Glaser, and B. Dorner, Phys. Rev. A 45, 5709 (1992).
- 13) S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, Y. Kawakita, K. Ohshima, S. Takeda, D. Ishikawa, S. Tsutsui, Y. Tanaka, and A. Q. R. Baron, J. Phys.: Condens. Matter 15, L623 (2003).
- 14) S. Hosokawa, Y. Kawakita, W.-C. Pilgrim, and H. Sinn, Phys. Rev. B 63, 134205 (2001); Physica B 316-317, 610 (2002).
- 15) S. Hosokawa, J. Greif, F. Demmel, and W.-C.

- Pilgrim, *Chem. Phys.* 292, 253 (2003).
- 16) T. Scopigno, A. Filipponi, M. Krisch, G. Monaco, G. Ruocco, and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* 86, 255506 (2002).
 - 17) S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, H. Sinn, and E. E. Alp, *Physica B* 350, 262 (2004).
 - 18) B. Fåk and B. Dorner, Institut Laue-Langevin Report 92FA008S, 1992.
 - 19) K. J. Singh and Y. Tsuchiya, *Eur. J. Phys. B* 12, 235 (1999).
 - 20) Y. Kawakita, S. Hosokawa, T. Enosaki, K. Ohshima, S. Takeda, W.-C. Pilgrim, S. Tsutsui, Y. Tanaka, and A. Q. R. Baron, *J. Phys. Soc. Jpn.* 72, 1603 (2003).
 - 21) F. Demmel, S. Hosokawa, M. Lorenzen, and W.-C. Pilgrim, *Phys. Rev. B* 69, 012203 (2004).
 - 22) S. Hosokawa, Y. Katayama, A. Q. R. Baron, and S. Tsutsui, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, submitted.
 - 23) J. P. Boon and S. Yip, *Molecular Hydrodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1980).
 - 24) U. Balucani, G. Ruocco, A. Torcini, and R. Vallauri, *Phys. Rev. E* 47, 1677 (1993).
 - 25) K. Tamura and S. Hosokawa, *Phys. Rev. B* 58, 9030 (1999).
 - 26) J. R. D. Copley and S. W. Lovesey, *Rep. Prog. Phys.* 38, 461 (1975).
 - 27) J. van Loef, *Physica* 75, 115 (1974).
 - 28) F. Hensel and W. W. Warren, Jr., *Fluid Metals* (Princeton University Press, Princeton, 1999), p. 131.
 - 29) 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).
 - 30) A. Q. R. Baron and S. Tsutsui, private communication.
 - 31) F. Sette, G. Ruocco, M. Krisch, U. Bergmann, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Signorelli, and R. Verbeni, *Phys. Rev. Lett.* 75, 850 (1995); F. Sette, G. Ruocco, M. Krisch, C. Masciovecchio, R. Verbeni, and U. Bergmann, *Phys. Rev. Lett.* 77, 83 (1996).
 - 32) A. Cunsolo, G. Ruocco, F. Sette, C. Masciovecchio, A. Mermet, G. Monaco, M. Sampoli, and R. Verbeni, *Phys. Rev. Lett.* 82, 775 (1999).
 - 33) M. Krisch, P. Loubeyre, G. Ruocco, F. Sette, A. Cunsolo, M. D' Astuto, R. LeToullec, M. Lorenzen, A. Mermet, G. Monaco, and R. Verbeni, *Phys. Rev. Lett.* 89, 125502 (2002).
 - 34) P. Benassi, M. Krisch, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, and R. Verbeni, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3835 (1996); B. Ruzicka, T. Scopigno, S. Caponi, A. Fontana, O. Pilla, P. Giura, G. Monaco, E. Pontecorvo, G. Ruocco, and F. Sette, *Phys. Rev. B* 69, 100201 (2004).
 - 35) S. Hosokawa, T. Ozaki, A. Q. R. Baron, and S. Tsutsui, *Phys. Rev. B*, in preparation.
 - 36) 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).
 - 37) G. Monaco, C. Masciovecchio, G. Ruocco, and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* 80, 2161 (1998).
 - 38) K. Shibata, private communication.
 - 39) A. Alatas, H. Sinn, E. E. Alp, A. H. Said, B. Reinhart, N. Kodituwakku, D. L. Price, and M.-L. Saboungi, *Proc. Int. Conf. on Inelastic X-ray Scattering* (19-24 Sept. 2004, Argonne), to be published.
 - 40) H. Sinn, *Proc. Int. Conf. on Inelastic X-ray Scattering* (19-24 Sept. 2004, Argonne), to be published.
 - 41) D. Ishikawa, M. Inui, K. Matsuda, K. Tamura, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, *Phys. Rev. Lett.* 93, 097801 (2004).