

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540403

研究課題名（和文）

液体中の横波音波モード：X線非弾性散乱法による観測

研究課題名（英文）

Transverse phonon modes in liquids: Observation by inelastic x-ray scattering

研究代表者

細川 伸也 (HOSOKAWA SHINYA)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：30183601

研究成果の概要（和文）：高校物理の教科書ではその存在が否定されている液体中の横波が、液体金属ではナノメートル・ピコ秒の空間・時間スケールでは一般的に存在することを、大型放射光を用いた X 線非弾性散乱により実験的に立証した。その結果から得られたミクロな弾性的性質は、これまで求められてきたマクロな性質と大きく異なっており、液体中に短寿命で存在することが予言されている共有クラスターや正 20 面体クラスターなどの弾性的性質を反映している。

研究成果の概要（英文）：We have confirmed the existence of transverse wave in liquids in general by inelastic x-ray scattering experiments using third-generation synchrotron radiation, which has believed to be negative, in particular in high-school physics textbooks. The microscopic elastic properties obtained from these experiments are very different from the existing macroscopic ones, which are reflected by elastic properties of short-lived covalent- or icosahedral clusters predicted for a long time.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理、物性基礎

キーワード：放射光、液体、ダイナミクス、X線非弾性散乱、国際共同研究

## 1. 研究開始当初の背景

高校物理の教科書に明確に書かれているように、液体中を伝播できる音波は縦波のみであり、横波は存在しないという考え方が一般的である。これは液体では「ずれ」応力が固体に比較して著しく小さく、横方向の復元力がない、とされてきたためである。しかし

ながらこれまで研究代表者らが X 線非弾性散乱 (IXS) 法により行った実験から、液体ガリウムにはナノメートル、ピコ秒の空間・時間スケールで、横波音波の存在を示唆する X 線非弾性散乱スペクトルが得られている。また、第一原理分子動力学 (MD) 計算から、ピークの励起エネルギーが横波のものと同ほ

一致することがわかっている。

しかしながら一方、原理的には横波は X 線の進行方向には液体の密度の濃淡（ゆらぎ）を示さないで、非弾性散乱スペクトルにその信号は得られないものと信じられてきた。

## 2. 研究の目的

本研究では、1)このような横波励起モードが、普遍的に液体金属に存在することを、スズ、亜鉛、銅、鉄、水銀、鉛での IXS 実験から証明すること、2)なぜ、非弾性スペクトルでは観測できないとされている横波が、実験的に観測できるかを、第一原理 MD 計算を援用して明らかにすること、および 3) IXS スペクトルの解析から求めることのできる、液体中に予想される固体的な「かご」状態のミクロな弾性的性質を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

IXS 実験は、SPring-8 の BL35XU ビームラインに設置されている、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（論文 10）。

液体金属の実験のために使用したセルはおおむね図 1 のようなものである。セルは単結晶サファイア棒からダイヤモンド工具やペーストを用いて自作した。2 つの一端封止管をはめあわせた構造になっており、その一端は X 線が容易に透過できるように 0.25 mm まで薄く、平行に加工した。その一端面相互の「すきま」に液体金属試料をサンドイッチする。すきまの幅は試料の X 線透過率を考慮して、50 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度に固定した。X 線は、右側の管の内側を通して入射し、試料で散乱する。

セルおよびヒーター類は、IXS スペクトロメータの立体障害とならないようにコンパクトにまとめた容器内に置き、容器は X 線の散乱の非常に小さなヘリウムガスと置換した。

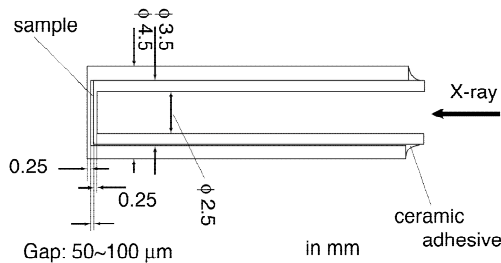


図 1 実験に用いたサファイア製試料セル（論文 2 より引用）

## 4. 研究成果

図 1 に、液体鉄、銅、およびガリウムの、波数遷移  $Q = 10.6 \sim 12.0 \text{ nm}^{-1}$  における IXS

スペクトルを示す。液体ガリウムは以前に測定した結果である。一見するとスペクトルは、原子の拡散と関係しエネルギー遷移  $\omega \sim 0 \text{ meV}$  の準弾性ピーク（点線）と、 $\omega = 10.6 \sim 12.0 \text{ meV}$  の縦波音響モードによる励起ピーク（一点鎖線）でできているように思われる。しかしながら、よくスペクトルを観察すると、それらのピークの間、減衰調和振動子モデルにより横波音響モードと考えられる低エネルギー励起モード（破線）が、どの液体金属にも存在する。液体スズ、亜鉛、水銀および鉛にも、同様の励起モードを見出すことができ、横波励起モードは液体金属に普遍的に存在すると思われる。

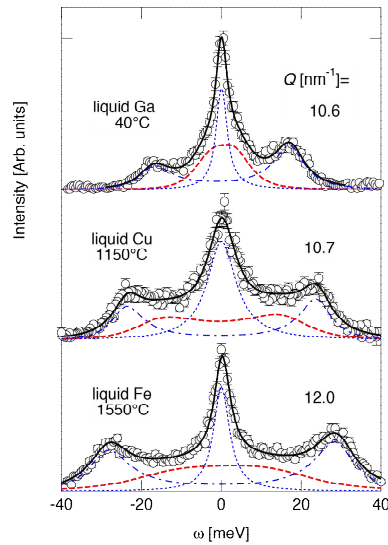


図 2 液体ガリウム、銅および鉄の IXS スペクトル。点線、破線および一点鎖線はそれぞれ、準弾性、横波励起および縦波励起の成分を示す。（論文 2 より引用）

図 3 は、液体スズを対象としたカレント相関関数の  $Q$  変化を示したもので、(a) 第一原理 MD 計算から求めた横波モードと (b) 縦波モード、および (c) IXS 実験の結果である。(c) では、図 2 で示す IXS スペクトルに  $(\omega/Q)^2$  を掛けたものに対応する。

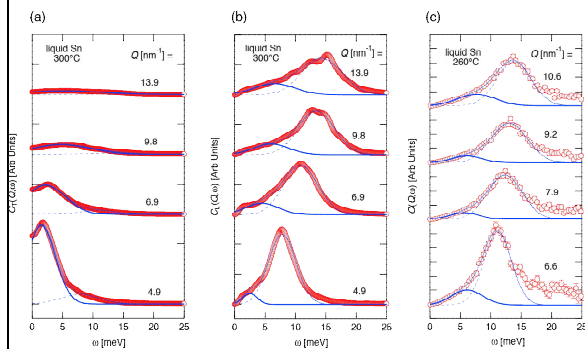


図 3 液体スズのカレント相関関数。(a) 第一

原理 MD 計算から求めた横波モードと (b) 縦波モード、および (c) IXS 実験の結果。実線は横波成分、破線は縦波成分を示す。(論文 1 より引用)

図 3(a) の横波励起の計算結果では、 $Q$  が小さな領域で明瞭なピークを見いだすことができる。しかしながら、 $Q$  の増加に伴い、励起エネルギーは増加するが、強度は著しく減少する。図 3(b) の縦波励起の計算結果では、大きな励起エネルギーを持つ縦波ピークを見ることができる。しかしながら、ピークは対称的ではなく、低エネルギー側に肩を持つ。

図 3(a) と (b) の実線および破線は、計算より求めたスペクトルを 2 つのガウス関数でフィットした結果を示す。それらのガウス関数のエネルギー位置はほぼ一致するため、実線は横波成分、破線は縦波成分を示すと考えられる。すなわち、双方のスペクトルに横波と縦波の混在が見られる。

図 3(c) で示される実験により求められたカレント相関関数は、図 3(b) に示す縦波励起の理論的結果と極めて類似しており、図 3(a) に示す横波励起のものとは異なっている。したがって、IXS 実験の結果は、確かに密度のゆらぎを引き起こす縦波モードを再現しており、横波励起は、縦波カレント相関関数に混在している「擬」横波励起を通じて観測されていることがわかった。

得られた横波、縦波モードの励起エネルギーの位置とその幅から、それらの音速、寿命あるいは伝搬距離を求め、液体金属中に短寿命、短距離で現れるクラスターの寿命およびサイズに対応すると考えられる。また、それらの結果は、第一原理 MD 計算と非常に良い一致が見られる。

そのクラスターのミクロな弾性的性質は、特にポアソン比について解析を行い、鉄、銅に予想される正二十面体は、形状保全性の強い硬いクラスター、ガリウムやスズでは、短寿命の共有結合による柔軟性の高いクラスター、と元素による違いが見いだされた。

これらの結果については、「X 線非弾性散乱についての国際会議」に招待されて講演を行うなど、国内外で行われた計 4 回の国際学会、シンポジウムで招待講演を行うとともに、国内でも日本物理学会でシンポジウム講演を行った。また、関連国際会議、日本物理学会、日本放射光学会において 7 回の口頭発表と 6 回のポスター発表を行った。また、物理学の国際雑誌に、液体金属の横波励起の論文として 3 編および IXS の結果の論文として 5 編を公表した。また、日本金属学会の機関誌などに、解説論文 2 編を掲載した。

さらに、本研究テーマの拡張として、+イオンと-イオンが逆方向に振動する、光学モ

ードが熔融塩中に存在することも、世界で初めて実験的に検出することに成功し、現在論文を執筆中である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

(1) S. Hosokawa, S. Munejiri, M. Inui, Y. Kajihara, W.-C. Pilgrim, Y. Ohmasa, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, F. Shimojo, and K. Hoshino, Transverse excitations in liquid Sn, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25 巻, 2013, 112101-1-5, 査読有

(2) S. Hosokawa, S. Munejiri, M. Inui, Y. Kajihara, W.-C. Pilgrim, A. Q. R. Baron, F. Shimojo, and K. Hoshino, Transverse excitations in liquid metals, *AIP Conference Proceedings*, 1518 巻, 2013, 695-702, 査読有

(3) S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara, K. Matsuda, T. Ichitsubo, W.-C. Pilgrim, H. Sinn, L. E. González, D. J. González, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, Transverse excitations in liquid Ga, *European Physical Journal Special Topics*, 196 巻, 2011, 85-93, 査読有

(4) M. Inui, Y. Kajihara, K. Matsuda, S. Hosokawa, K. Tamura, M. Yao, Y. Tsuchiya, D. Ishikawa, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, Inelastic x-ray scattering measurements of dynamical cross-over in liquid  $As_2Se_3$  at high temperature and high pressure, *European Physical Journal Special Topics*, 196 巻, 2011, 167-174, 査読有

(5) T. Ichitsubo, H. Kato, E. Matsubara, S. Biwa, S. Hosokawa, K. Matsuda, H. Uchiyama, and A. Q. R. Baron, Static heterogeneity in metallic glasses and its correlation to physical properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 巻, 2011, 494-500, 査読有

(6) 細川伸也、液体金属の横波音波モード：教科書の常識を覆すのか？、*日本金属学会誌「まてりあ」*、50 巻、2011、97-104、査読有

(7) 細川伸也、液体金属の横波モード：高校物理の教科書の常識を覆すのか？、*広島工業大学紀要研究編*、45 巻、2011、175-187、査読無

(8) T. Ichitsubo, W. Itaka, E. Matsubara,

H. Kato, S. Biwa, S. Hosokawa, K. Matsuda, J. Saida, O. Haruyama, Y. Yokoyama, H. Uchiyama, and A. Q. R. Baron, Elastic inhomogeneity and acoustic phonons in Pd-, Pt-, and Zr-based metallic glasses, *Physical Review B*, 81 卷, 2010, 172201-1-4, 査読有

(9) K. Yoshida, S. Hosokawa, A. Q. R. Baron, and T. Yamaguchi, Collective dynamics of hydrated  $\beta$ -lactoglobulin by inelastic x-ray scattering, *Journal of Chemical Physics* 133 卷, 2010, 134501-1-7, 査読有

(10) A. Q. R. Baron, M. Inui, E. Ohtani, H. Fukui, S. Hosokawa, T. Masaki, D. Ishikawa, T. Sakai, J. T. Okada, S. Tsutsui, and H. Uchiyama, Atomic dynamics in extreme environments via inelastic x-ray scattering (IXS) at SPring-8, *Synchrotron Radiation News* 23 卷, 2010, 17-25, 査読有

[学会発表] (計 17 件)

(1) 細川伸也、放射光 X 線実験による液体の粒子ダイナミクス: 秩序と非秩序、日本物理学会第 68 回年次大会 (招待講演)、2013. 3. 27、広島大学 (東広島市)

(2) S. Hosokawa, S. Munejiri, M. Inui, Y. Kajihara, W.-C. Pilgrim, A. Q. R. Baron, F. Shimojo, and K. Hoshino, Transverse excitations in liquid metals, 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, 2012. 12. 6, 東北大学 (仙台市)

(3) S. Hosokawa, Subtleties of Liquid Dynamics, RIKEN Workshop on High-Resolution Spectroscopy with X-Rays (招待講演), 2012. 11. 14, 理化学研究所 (和光市)

(4) S. Hosokawa, T. Kamiyama, Y. Kiyonagi, K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, Collective Dynamics of Molecular Liquids, EMLG/JMLG Annual Meeting 2012, 2012. 9. 8, Eszterhazy Karoly College (Eger, Hungary)

(5) S. Hosokawa, Transverse modes in liquid metals detected by inelastic x-ray scattering, JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2012 (招待講演), 2012. 3. 7, SPring-8, Lecture Hall in Public Relations Center (佐用町)

(6) S. Hosokawa, Transverse modes in liquid metals, Workshop on Phase-Change Materials and Disordered Materials - Towards New Functional Materials (招待講演), 2011. 11. 12, 大阪科学技術センター (大阪市)

(7) S. Hosokawa, T. Kamiyama, Y. Kiyonagi, K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, Collective dynamics of molecular liquids, EMLG/JMLG Annual Meeting 2011, 2011. 9. 14, Sofitel Victoria Warsaw (Warsaw, Poland)

(8) S. Hosokawa, M. Inui, T. Bryk, I. Mryglod, W.-C. Pilgrim, Y. Kajihara, K. Matsuda, Y. Ohmasa, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, Detection of collective optic excitations in molten NaI, 8th Liquid Matter Conference, 2011. 9. 10, University of Vienna (Vienna, Austria)

(9) S. Hosokawa, S. Munejiri, M. Inui, Y. Kajihara, W.-C. Pilgrim, Y. Ohmasa, A. Q. R. Baron, F. Shimojo, and K. Hoshino, Transverse excitations in liquid Sn, 8th Liquid Matter Conference, 2011. 9. 9, University of Vienna (Vienna, Austria)

(10) 細川伸也、乾雅祝、松田和博、梶原行夫、大政義典、八尾誠、T. Bryk、I. Mryglod、W.-C. Pilgrim、筒井智嗣、A. Q. R. Baron、熔融 NaCl 中の光学モード、日本物理学会第 66 回年次大会、2011. 3. 26、新潟大学 (新潟市)

(11) 細川伸也、乾雅祝、梶原行夫、松田和博、八尾誠、市坪哲、大政義典、W.-C. Pilgrim、筒井智嗣、A. Q. R. Baron、横波励起モードはどんな液体金属にも存在するか?、第 24 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2011. 1. 6、つくば国際会議場 (つくば市)

(12) S. Hosokawa, M. Inui, T. Bryk, I. Mryglod, F. Demmel, W.-C. Pilgrim, Y. Kajihara, K. Matsuda, Y. Ohmasa, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, Optic excitations in molten NaI, 7th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, 2010. 10. 14, World Trade Center (Grenoble, France)

(13) S. Hosokawa, Transverse acoustic excitations in simple liquids, 7th International Conference on Inelastic X-ray Scattering (招待講演), 2010. 10.

13, World Trade Center (Grenoble, France)

(14) M. Inui, Y. Kajihara, K. Matsuda, S. Hosokawa, K. Tamura, M. Yao, Y. Tsuchiya, D. Ishikawa, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, Inelastic x-ray scattering measurements of liquid chalcogen and chalcogenide at high temperatures and high pressures, 14th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, 2010. 7. 15, University of Rome (Rome, Italy)

(15) S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara, K. Matsuda, Y. Ohmasa, M. Yao, T. Ichitsubo, W.-C. Pilgrim, H. Sinn, L. E. González, D. J. González, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, Transverse acoustic phonon excitations in liquid metals, 14th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, 2010. 7. 12, University of Rome (Rome, Italy)

(16) S. Hosokawa, M. Inui, T. Bryk, I. Mryglod, F. Demmel, W.-C. Pilgrim, Y. Kajihara, K. Matsuda, M. Yao, Y. Ohmasa, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, Optic phonon modes in a molten salt, 14th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, 2010. 7. 11, University of Rome (Rome, Italy)

(17) S. Hosokawa, Y. Kawakita, S. Takeda, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, Analysis on the collective dynamics of liquid Mg using generalized Langevin formalism, 14th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, 2010. 7. 11, University of Rome (Rome, Italy)

[その他]

ホームページ等

<http://crocus.sci.kumamoto-u.ac.jp/physics/SR/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

細川 伸也 (HOSOKAWA SHINYA)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：30183601

### (2) 連携研究者

乾 雅祝 (INUI MASANORI)

広島大学・大学院総合科学研究科・教授

研究者番号：40213136

### (3) 研究協力者

梶原 行夫 (KAJIHARA YUKIO)

広島大学・大学院総合科学研究科・助教

研究者番号：20402654