

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540401

研究課題名(和文) プラズモン観測による膨張金属流体中の電子ダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Investigation of the electron dynamics in expanded fluid metals through the observation of plasmons

研究代表者

松田 和博 (Matsuda, Kazuhiro)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50362447

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ金属流体中のプラズモン挙動について、流体保持用試料セルと非弾性X線散乱法を駆使することにより、実験的に明らかにした。主にルビジウムを対象として、励起エネルギーおよび線幅を精度よく測定し、これらの物理量の変化を観測した。低密度化の出発点となる融点近傍の液体状態におけるプラズモン挙動は、固体に比較して、より電子ガスに近い挙動を示すことが判明し、液体状態に着目することが電子ガスの物性を理解する上で有効であることを示した。さらに膨張アルカリ金属流体のプラズマ振動観測の要素技術を構築し、1000℃に至る高温領域における測定を実現し、膨張に伴う励起エネルギーの低下挙動を初めて観測した。

研究成果の概要(英文)：Experimental investigations for the electronic states in fluid alkali metals were carried out through the observation of the plasmon excitation. Plasmon energies and the line widths were measured by inelastic x-ray scattering experiments using synchrotron radiation. It was found that plasmon behaviors in liquid Rb near the melting point, which become a reference for characterizing plasmon behaviors in fluid Rb, exhibit characteristics more close to those of the electron gas model than solid Rb. This finding indicates that the liquid state is quite effective to get insight into behaviors of the electron gas. Furthermore, by using techniques for the experiments at high temperature regions developed in this study, inelastic x-ray measurements up to 1000 C were successfully carried out. The observation reveals that the plasmon energy decreases with increasing temperature, which reflects the reduction of the average electron density with volume expansion of the fluid.

研究分野：金属物性

キーワード：液体金属 非弾性散乱 電子状態

1. 研究開始当初の背景

一様な正電荷を背景として互いにクーロン相互作用する多体電子集団のモデルである電子ガスは、金属中の価電子を記述する基本モデルとして認知されている。電子ガスが希薄極限で結晶化するというウィグナーによる先駆的理論[1]以来、低密度化した電子ガスの物性が高い学術的関心を集めている。低密度領域では、電子どうしの相互作用の影響が増大し、上述のウィグナー結晶状態も含め、基底状態では、磁性など様々な多体効果の出現予測がなされている[2]が、低密度電子ガスの相挙動には、未だ解明されていない部分が多い。

金属元素の中でも、アルカリ金属はほぼ球形のフェルミ面を有し、現実物質において最も良く電子ガスモデルにより記述される。液体状態になっても、三重点付近ではその基本的な描像は変わらず、価電子はほぼ電子ガス近似により記述される。一方、気体のアルカリ金属は、原子・分子を主な構成要素とする絶縁体であり、価電子は原子・分子軌道に局在している。気液共存線に沿って連続的に膨張させると、アルカリ金属は、臨界点近傍で金属から絶縁体へと転移する。非金属化に至るまでの低密度領域におけるアルカリ金属流体は、低密度の電子ガスの物理を現実のものとする系と位置付けられる。

研究代表者らは、これまでアルカリ金属の流体ルビジウムを対象として、融点近傍から臨界点(2017 K, 12.45 MPa)を超えて 2123K, 22.0 MPa まで、SPring-8 の放射光を用いた X 線回折実験を実現した。その結果、体積膨張による平均原子間距離の増大にもかかわらず、二体分布関数から求めた最近接原子間距離が逆に縮小するという特異な局所構造の変化を観測した[3]。このような構造変化が始まる領域は、臨界密度から離れた金属領域であることが特徴であり、さらには、電子ガスモデルにおいて不安定化予測(圧縮率発散)がなされている密度領域とも定性的に一致している。金属流体中では、イオン間に働く有効的な相互作用は、電子ガスによる遮蔽効果の影響を受ける。このような特異な構造変化の背景には、低密度化に伴う電子間相互作用の影響増大に伴い、電子ガスの遮蔽効果が有意に変調されていることを強く示唆する。従って、その電子状態を直接観測することは学術的にも重要である。特に、電子どうしの相互作用を反映する集団運動(プラズマ振動)に着目し、その挙動を明らかにすることは有意義であると考えられる。

[1] E.P. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).

[2] G. Giuliani and G. Vignale, Quantum Theory of the Electron Liquid (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2005).

[3] K.Matsuda, K.Tamura and M.Inui, Phys.

Rev. Lett. **98**, 096401(1-4) (2007).

2. 研究の目的

伝導電子の集団運動であるプラズマ振動、その素励起であるプラズモンは、電子間のクーロン相互作用を起源とする典型的な多体効果である。本研究課題は、アルカリ金属流体中における価電子プラズモンに着目し、融点近傍の液体状態から出発してより高温の低密度領域に至る過程で、その挙動を実験的に明らかにする。電子集団運動の理解を通じて、未だ明らかとなっていない低密度電子ガスの微視的様相を明らかにし、その相挙動、およびそのイオン系の構造との関わりについて、学術的知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

流体状態の試料の電子状態を観測する上で、高輝度 X 線は極めて強力な手法である。液体金属の電子状態研究においても測定手法として利用することは有効である。本研究課題では、プラズモンの観測手法として放射光非弾性 X 線散乱測定を用いた。

測定対象とする金属元素は、その価電子挙動が最も良く電子ガスモデルにより記述されるアルカリ金属である。アルカリ金属の臨界定数は、温度 1000 以上、圧力 90 気圧以上であるため、その実験には高温高压条件が必須となる。アルカリ金属流体の気液共存線に沿った低密度化過程を実現するために、これまで研究代表者が製作した専用の内熱型ガス圧縮式圧力容器を用いた。以上を踏まえ、本研究課題では、主として以下の項目を実施した。

(1) 専用試料セルの作製

溶融アルカリ金属は、その高い反応性のために、およそ 1000 を超える温度領域ではサファイア等のセラミックス系材料を用いることができず、モリブデン等の高融点遷移金属を用いる必要がある。しかしながらサファイアセル[4]は、金属セルに比較して高い透過性の観点から有利である。本研究課題では、サファイアセルと金属セルを、温度条件により使い分け、測定を行う方針とした。金属セルに関しては、研究代表者らが、先に述べた X 線回折測定の実現のため、反応性の高い高温のアルカリ金属流体を安定に保持するモリブデン製の試料容器を開発した経緯がある[5]。セルは X 線回折測定用であるため、本研究課題が行う非弾性 X 線散乱測定には、新たにセルの開発が必要となる。本研究課題では、1000 付近およびそれを超える測定の実現のため専用金属セルの開発を実施した。

(2) 放射光を用いた非弾性 X 線散乱測定

試料の熱力学条件(温度・圧力)を制御して、アルカリ金属流体を実現し、非弾性 X 線散乱測定を実施した。様々な条件におけるアルカリ金属流体におけるプラズモン挙動を

調べる上で、参照状態についての精密な知見を得ることは重要である。そこで、融点直上を参照状態とし、プラズモン挙動を精密に明らかにすることを試みた。さらに、固体(結晶)状態における測定も行い、液体状態におけるプラズモン挙動との差異にも着目した。その後、さらに低密度領域におけるプラズモン挙動を観測するため、高温条件における非弾性 X 線散乱測定を実施した。得られた散乱スペクトルから、プラズモン励起エネルギーとその分散関係(励起エネルギー・散乱波数関係)の導出や、プラズモン線幅の評価を行い、価電子集団運動の様相についての考察を行った。

[4] K. Tamura, M. Inui, S. Hosokawa, Rev. Sci. Instrum. **70**, 144 (1999).

[5] K. Matsuda, K. Tamura, M. Katoh, and M. Inui, Rev. Sci. Instrum. **75**, 709 (2004).

4. 研究成果

(1) 融点近傍における液体アルカリ金属のプラズモン挙動

アルカリ金属流体におけるプラズモンの研究において、融点近傍の液体状態は、低密度化の出発点となる参照状態であり、そのプラズモン挙動について把握することは極めて重要である。本研究課題では、アルカリ金属元素の中でも比較的臨界点が低く、臨界点近傍の温度圧力条件の実現が容易な Rb や Cs を対象としたため、それらの元素におけるプラズモン挙動に着目した。

Rb, Cs の固体状態におけるプラズモン分散は、いわゆる電子エネルギー損失分光法(EELS)による測定がなされている[6]。固体 Rb, Cs のプラズモン分散については、電子ガスモデル予測との不一致が報告されており、この不一致の原因は、これまでバンド構造効果(電子-イオン相互作用に起因するプラズモン分散の変調)の影響であるとして理論的には解釈されてきた。しかし、実験的にこの効果の影響を調べた例はなく、Rb, Cs のプラズモン分散の問題は未解決であった。このような観点からも、液体状態におけるプラズモン挙動を調べることは有意義である。

固体・液体 Rb に対して、SPring-8 の放射光を用いた非弾性 X 線散乱実験(ビームライン BL12XU)を行い、プラズモンを観測した。液体状態の測定は、融点(39)より高い 60 で行った。なお、融点近傍における測定のため、サファイア製の試料セルを用いた。

固体と液体状態それぞれについての Rb の非弾性 X 線散乱スペクトルを図 1 に示す。図中には、測定範囲において最も低い散乱波数のスペクトルにおける非弾性ピーク位置を縦線として示す。高波数側への移行に伴い、液体状態における非弾性ピーク位置が、高エネルギー側にシフトしていることがわかる。

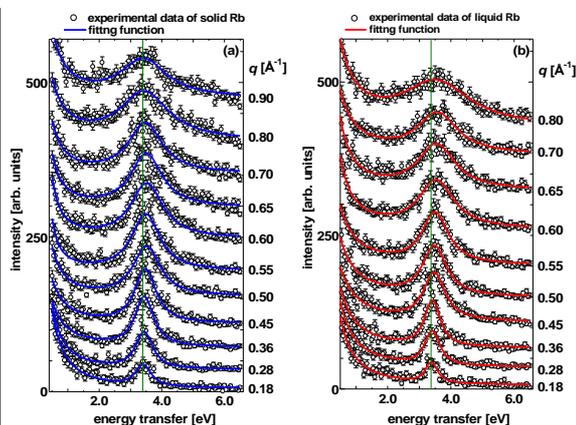


図 1 Rb の非弾性 X 線散乱スペクトル (a) 固体 Rb (室温) (b) 液体 Rb(60) (それぞれの 3.4 eV 付近の縦のラインは、 $q=0.18 \text{ \AA}^{-1}$ のスペクトルのピーク位置を示す。)

得られたスペクトルからプラズモン分散関係(励起エネルギー Energy vs. 散乱波数 q)を導出した。図 2 には、固体および液体状態の Rb の分散関係を示す。散乱波数 $\sim 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ を超える比較的高波数領域では、両者のエネルギーには明瞭な差が観測された。

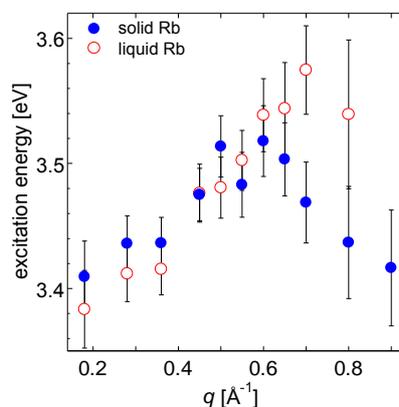


図 2 固体・液体 Rb のプラズモン分散関係

分散関係は、誘電関数 $\epsilon(q, \omega)$ がゼロとなる q - ω 関係で定義され、 $\epsilon(q, \omega)$ から融解による分散関係の変化を考察することができる。 $\epsilon(q, \omega)$ は電子遷移を反映することから、電子状態密度(DOS)が有用な情報の 1 つとなる。固体と液体の DOS を比較検討することにより、観測された分散関係の変化がバンド構造効果の低減に起因するものであることが強く示唆された[発表論文]。バンド構造効果の低減はプラズモン挙動が電子ガスモデルに近づくことを意味する。実際に、液体 Rb の分散曲線の形状は、散乱波数 q に対して単調に増加する傾向を示し、電子ガス予測に近い。

一方、散乱スペクトルから固体・液体 Rb のプラズモン線幅を評価したところ、 $q=0$ 付近で融解に伴い、線幅が狭小化することを見出した。さらに、長波長極限($q=0$)における

線幅の理論式を用いた考察を行い、線幅の狭小化を定量的に再現することができた。液体状態の線幅に関しては、液体の構造因子 $S(q)$ を取り入れた形で定式化を行った[発表論文]。融解に伴う線幅の狭小化は、Rb におけるプラズモンが固体状態よりもむしろ液体状態においてよく規定されることを示す。電子ガスモデルでは $q=0$ でプラズモン線幅がゼロになることを考慮すると、融解による狭小化は、液体状態のプラズモン挙動が固体と比較してより電子ガ斯的であることのさらなる証拠であるとも解釈できる。さらに、他のアルカリ金属に対して理論式を適用すると、融解による線幅の狭小化は、Rb に限らずアルカリ金属共通の特徴であることを見出した。

アルカリ金属の液体状態における電子状態に着目することが、学術的にも重要な電子ガスの挙動を理解する上で有効であることを示した点で、有意義な結果が得られた。

(2) 高温領域における液体 Rb の非弾性 X 線散乱測定

融点近傍の測定結果を踏まえ、より低密度の領域における測定を行うため、Rb を対象として、高温条件における非弾性 X 線散乱測定を実施した。

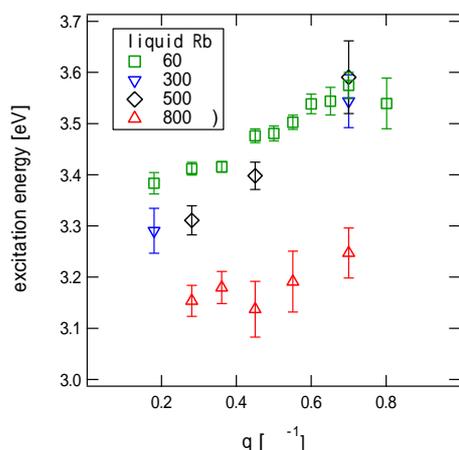


図3 高温領域(800 Kまでの)における液体 Rb のプラズモン分散関係(融点近傍の条件である 60 K のデータも同時に示した。)

図3には、800 Kまでの液体 Rb のプラズモン分散関係を示す。この温度領域までは、試料セルとしてサファイアセルを用いた。プラズモン励起エネルギーは、低密度化と伴に減少する挙動を示しており、その密度依存性が明瞭に観測されている。観測された励起エネルギーの減少挙動は、電子ガス理論予測とも符合しているが、励起エネルギーの値そのものは、電子ガス理論予測よりも系統的に低い値を示すという結果が得られている。また、低波数側の挙動に関しては、800 K でやや分散が平坦化する傾向が見て取れる。電子ガスモデルでは、電子間相互作用(交換相関効果)の効果は、分散係数に対して負の寄与をする。

高温領域における測定により、これらとの関連を示唆する結果が得られており、より詳細な考察を進めている。

(3) 高融点遷移金属を用いた試料セルの開発とその有効性実証

1000 K を超える測定の実現のため、高融点遷移金属のニオブを用いた試料セルの開発を実施した。作製したセルを用いて 1000 K における散乱スペクトル(散乱波数 $q=0.7 \text{ \AA}^{-1}$)の取得に初めて成功し、開発したセルの有効性を実証することができた。本研究課題において、高温条件の測定を可能とする実験環境技術の構築を行うことにより、液体アルカリ金属のプラズマ振動観測の低密度領域への展開が可能となった。

(株)江洋圧接の脇田忠司氏、(株)三菱電機の平子順治氏、山田次男氏、(株)アライドマテリアルの加藤昌弘氏、(株)神戸製鋼所の真鍋康夫氏、鈴木一也氏、仲井伯享氏には技術的な面でご協力を頂いた。

[6] A. vom Felde, J. Sprösser-Prou, and J. Fink, Phys. Rev. B **40**, 10181 (1989).

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5件)

K. Kimura, K. Matsuda, N. Hiraoka, T. Fukumaru, Y. Kajihara, M. Inui, M. Yao, Inelastic x-ray scattering study of plasmon dispersions in solid and liquid Rb, Physical Review B **89**, 014206(1-6) (2014). 査読有

<http://hdl.handle.net/2433/193244>,
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.014206>

K. Kimura, K. Matsuda, M. Yao, Plasmon Line Width in Liquid Metals, Journal of the Physical Society of Japan, **82**, 115001(1-2) (2013). 査読有
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.115001>

K. Matsuda, T. Nagao, Y. Kajihara, M. Inui, K. Tamura, J. Nakamura, K. Kimura, M. Yao, M. Itou, Y. Sakurai, N. Hiraoka, Electron momentum density in liquid silicon, Physical Review B **88**, 115125(1-7) (2013). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.115125>

[学会発表](計21件)

萩谷透, 木村耕治, 松田和博, 平岡望, 宮武至, 石黒陽太郎, 梶原行夫, 乾雅祝, 八

尾誠, 高温領域における液体 Rb のプラズモン測定, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 03 月 23 日~2015 年 03 月 23 日, 早稲田大学.

木村耕治, 萩谷透, 松田和博, 平岡望, 宮武至, 石黒陽太郎, 梶原行夫, 乾雅祝, 八尾誠, 低密度アルカリ金属流体における電子励起観測のための Nb 製試料容器の開発, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 03 月 23 日~2015 年 03 月 23 日, 早稲田大学.

木村耕治, 松田和博, 平岡望, 萩谷透, 宮武至, 石黒陽太郎, 八尾誠, 低密度アルカリ金属流体の電子状態研究 高温・高圧下における非弾性 X 線散乱測定, 第 28 回放射光学学会年会・放射光化学合同シンポジウム, 2015 年 01 月 12 日~2015 年 01 月 12 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

松田和博, 木村耕治, 宮武至, 石黒陽太郎, 萩谷透, 梶原行夫, 乾雅祝, 平岡望, 田村剛三郎, 八尾誠, 伊藤真義, 櫻井吉晴, 膨張金属流体の電子状態観測, 第 55 回高圧討論会, 2014 年 11 月 24 日~2014 年 11 月 24 日, 徳島大学常三島キャンパス

K. Kimura, Plasmons in liquid alkali metals: An inelastic x-ray scattering study, 2nd International Symposium on Kumamoto Synchrotron Radiation(招待講演), 2014 年 05 月 16 日~2014 年 05 月 16 日, Kumamoto, Japan.

木村耕治, 宮武至, 松田和博, 平岡望, 梶原行夫, 石黒陽太郎, 乾雅祝, 八尾誠, 液体 Cs におけるプラズモン分散: 非弾性 X 線散乱による研究, 日本物理学会年次大会, 2014 年 03 月 27 日~2014 年 03 月 30 日, 東海大学湘南キャンパス, 平塚市.

木村耕治, 松田和博, 平岡望, 乾雅祝, 梶原行夫, 八尾誠, 液体 Rb におけるプラズモン線幅: 非弾性 X 線散乱による研究, 第 27 回放射光学学会年会・放射光化学合同シンポジウム, 2014 年 01 月 11 日~2014 年 01 月 13 日, 広島国際会議場, 広島市.

松田和博, 木村耕治, 梶原行夫, 乾雅祝, 田村剛三郎, 八尾誠, 伊藤真義, 櫻井吉晴, アルカリ金属流体の X 線コンプトン散乱測定 II, 第 54 回高圧討論会, 2013 年 11 月 14 日~2013 年 11 月 16 日, 朱鷺メッセ, 新潟市.

木村耕治, 松田和博, 平岡望, 梶原行夫, 乾雅祝, 八尾誠, アルカリ金属流体におけるプラズモン線幅, 日本物理学会秋季大会, 2013 年 09 月 25 日~2013 年 09 月 28 日, 徳島大学 常三島キャンパス, 徳島市.

K. Kimura, K. Matsuda, N. Hiraoka, Y. Kajihara, M. Inui, M. Yao, Plasmon damping in liquid Rb: An inelastic x-ray scattering study, 15th international conference on liquid and amorphous metals (LAM 15), 2013 年 09 月 16 日~2013 年 09 月 20 日, Beijing, China.

K. Matsuda, T. Fukumaru, K. Kimura, Y. Kajihara, M. Inui, K. Tamura, M. Yao, M. Ito and Y. Sakurai, Electronic states in expanded fluid alkali metals investigated by inelastic X-ray Compton scattering, 15th international conference on liquid and amorphous metals (LAM 15), 2013 年 09 月 16 日~2013 年 09 月 20 日, Beijing, China.

K. Kimura, K. Matsuda, N. Hiraoka, T. Fukumaru, M. Inui, Y. Kajihara, M. Yao, Plasmon Line Width in Liquid Alkali Metal Studied by Inelastic X-ray Scattering, 8th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, 2013 年 08 月 11 日~2013 年 08 月 16 日, Menlo Park, California, USA.

K. Matsuda, The electronic states in fluid alkali metals: inelastic X-ray scattering study, 8th International Conference on Inelastic X-ray Scattering (招待講演), 2013 年 08 月 11 日~2013 年 08 月 16 日, Menlo Park, California, USA.

松田 和博, アルカリ金属流体の X 線コンプトン散乱測定, 第 53 回高圧討論会, 2012 年 11 月 07 日~2012 年 11 月 09 日, 大阪大学 会館.

K. Matsuda, T. Fukumaru, K. Kimura, Y. Kajihara, M. Inui, K. Tamura, M. Yao, M. Itou, Y. Sakurai, Compton scattering study of expanded fluid alkali metals, 14th International Conference on the Physics of Non-ideal Plasmas, 2012 年 09 月 09 日~2012 年 09 月 14 日, Rostock, Germany.

K. Kimura, T. Fukumaru, K. Matsuda, N. Hiraoka, Y. Kajihara, M. Inui, M. Yao, Inelastic X-ray Scattering Study of Plasmons in Solid and Liquid Rb, 14th International Conference on the Physics of Non-ideal Plasmas, 2012 年 09 月 09 日~2012 年 09 月 14 日, Rostock, Germany.

K. Matsuda, X-ray Compton Scattering Measurements of Expanded Fluid Alkali Metals, Sagamore XVII Conference on Electron Charge, Spin and Momentum Densities (招待講演), 2012 年 07 月 15 日~2012 年 07 月 20 日, Hokkaido, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 和博 (MATSUDA, Kazuhiro)
京都大学・理学研究科・准教授
研究者番号：50362447

(2) 研究協力者

平岡 望 (HIRAOKA, Nozomu)
台湾 NSRRC・SPring-8 Office・Assistant
Scientist

木村 耕治 (KIMURA, Koji)
京都大学・理学研究科・博士後期課程院生
(日本学術振興会特別研究員 DC2)

乾 雅祝 (INUI, Masanori)
広島大学・総合科学研究科・教授
研究者番号：40213136

梶原 行夫 (KAJIHARA, Yukio)
広島大学・総合科学研究科・助教
研究者番号：20402654