

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05209

研究課題名(和文) 非弾性X線散乱の精密化による低密度極限金属の電子状態観測

研究課題名(英文) Investigation of the electronic states in low-density metals by inelastic X-ray scattering technique

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：液体金属中の価電子ダイナミクスを明らかにするため、非弾性X線散乱測定を用いて、アルカリ金属液体中のプラズモン挙動を調べた。流体密度低下に伴い励起エネルギーは低下し、電子ガスモデル予測と符合したが、実験的に観測された励起エネルギーは、高密度側で低い値を示した。この差は、電子-イオン相互作用を通じ、イオン系の構造が与える影響によるものであることが判明した。溶融状態でも、電子集団運動に対してイオン系の構造が重要な役割を担うことが示された。さらに、液体金属中の価電子状態に関する知見を得るため、非弾性X線散乱手法を精密化し、散乱スペクトルから実空間・実時間における電子応答関数を構成する試みを実施した。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate dynamics of valence electrons in liquid metals, we carried out inelastic X-ray scattering experiments for investigating plasmon behaviors in liquid alkali metals. Plasmon excitation energy tends to decrease with decreasing fluid density, which is consistent with the prediction of the electron gas model. However, the value of the observed excitation energy takes a lower value than that of the model at a relatively high density region. This discrepancy is explained by the effect of structure of ionic system through the electron-ion interaction, which indicates that the structure of ionic system is crucial for understanding the collective behaviors of valence electrons even in the liquid state. On the other hand, in order to gain new information on the valence electronic state in liquid metals, we tried to develop a technique to construct electron response functions (in real time and real space) from the scattering spectra.

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

超高温・超高压などの極端条件下にある物質の凝集状態とその金属性の対応の理解は、物性物理のみならず惑星内部物質科学や高エネルギー密度科学における重要課題となっている。このような対応を考える上で、電子ガスの物性を理解することは重要である。電子ガスが希薄になると、電子どうしのクーロン反発で結晶化することが Wigner により予測された[1]。電子ガスモデルは、金属中の価電子を記述する基本モデルであるが、凝集状態と金属性という観点から、現実の金属との対応を調べる試みは少ない。金属元素を対象として、その凝集状態とその金属状態との間に如何なる相関があるのか、基底状態だけでなく励起状態も含めて様々な熱力学条件における価電子挙動を把握することは重要である。そこで重要となる物質パラメータが密度である。密度でその物性をスケールでき、かつ測定対象を金属元素の中でも最も電子ガ斯的であるアルカリ金属とすれば、凝集状態と金属性の相関を理解する上で有効である。そこで本研究では、アルカリ金属の流体状態に着目する。流体状態を利用することにより、金属元素の密度を連続的に低密度化させることができ、凝集状態と金属性の相関についての知見を得ることができる。

研究代表者は、これまで高温の熔融アルカリ金属用の試料セルを独自開発し、ルビジウムを対象として、融点近傍から超臨界状態まで放射光 X 線散乱実験を実現した。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[2]。さらに、放射光コンプトン散乱を利用して、熔融金属中の電子運動量分布の測定を行い、低密度化した流体ルビジウムのコンプトンプロファイルが、一様電子ガス予測から逸脱する傾向を観測している。これらはイオン系と電子系に空間不均質性が出現していることを示唆しており、さらにその出現密度領域も一様電子ガスの不安定化予測領域と近いことから、その本質的な理解が、凝集状態と金属性の相関を解明する上で重要と考えた。そこで、本研究では、電子どうしの相互作用を鋭敏に反映する電子の集団運動(プラズマ振動)に着目した。

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

[2] K. Matsuda, K. Tamura and M. Inui, Phys. Rev. Lett. **98**, 096401(1-4) (2007).

## 2. 研究の目的

本研究では、単体の液体金属の温度圧力を制御し、連続的な密度低下を実現しながら、低密度金属を実験的に作り出し、価電子ダイナミクスと流体金属の凝集状態との相関に

ついて明らかにすることを目的とする。具体的には、価電子状態が電子ガスモデルでよく記述されるアルカリ金属を対象として、電子集団運動であるプラズマ振動に着目する。実験手法として、非弾性 X 線散乱測定を用い、電子動的構造因子の測定を行う。さらに、そのための非弾性 X 線散乱手法の精密化を行う。

## 3. 研究の方法

熔融状態にある試料の電子状態の観測において、放射光 X 線は非常に有効である。本研究では、電子動的構造因子の測定、およびプラズモン観測のため、高輝度 X 線である放射光による非弾性 X 線散乱測定を実験手法として用いた。

## (1) アルカリ金属液体用専用セルの作製

高温状態にある金属流体試料を安定に保持しながら散乱実験を行うためには、アルカリ金属に対する耐食性があり、かつ X 線計測が可能な試料セルが必要である。さらに、散乱断面積の比較的小さな非弾性 X 線散乱測定において高 S/N のスペクトルを取得するためには、セルの X 線に対する高透過性も重要となる。その点、従来のサファイアセル[3]は、金属に比較して、X 線の透過性が高く信号強度を上げられる点で有利である。しかしながら、アルカリ金属は、高温での反応性が強く、およそ 1000 以上の温度では、このようなセラミックス系の材料を用いることは難しい。そのため、高温領域でもアルカリ金属との反応性が低い高融点遷移金属を材質として利用したセルの作製を行った。セルは、二つの金属製円筒にそれぞれ極薄金属箔を接合し、その間に試料空間を設け、その空間に流体試料が保持される構造である[4]。液体試料であるゆえ、各部品の気密接合が必須である。接合手法として電子ビーム溶接法を採用した。具体的に、比較的溶接性の高いニオブを X 線透過窓 (15  $\mu\text{m}$  厚) として用いたセルを作製し、高温領域における散乱実験用セルとして用いた。なお、1000 未満の温度条件では、信号強度の向上の観点からサファイアセルを作製し、それを測定に用いた。

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

[4] K. Matsuda, K. Tamura, Rev. Sci. Instrum. **75**, 709-712.

## (2) 非弾性 X 線散乱によるアルカリ金属液体における価電子ダイナミクスの観測

アルカリ金属であるルビジウムを対象として、温度・圧力を制御し、流体密度を連続的に低下させながら散乱実験を実施した。散乱実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL12XU ビームラインで実施した。

一方、非弾性 X 線散乱実験手法の新たな展開として、電子動的構造因子の情報から、実空間・実時間における応答関数を構成すると

いう手法の構築を試みた。測定対象は融点近傍の液体ナトリウムである。散乱波数とエネルギーの測定範囲を大幅に拡張した。限られたマシンタイムの間に有意なスペクトルを取得するため、高カウントレートの測定を実施した。同時に、バックグラウンドを低下させるために、CdTe 検出器を導入し、検出器の高分解能化を図った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 流体ルビジウムにおけるプラズモン観測と分散関係

流体ルビジウムを対象として、融点近傍から 1000 に至る測定を実施した。試料の温度・圧力を制御して、融点以上の温度である 300、500、650、800、900、1000 で非弾性 X 線散乱測定を行った。測定散乱波数は、300-500 で  $0.28-0.80 \text{ \AA}^{-1}$ 、650 で  $0.28-0.55 \text{ \AA}^{-1}$ 、900 で  $0.28-0.70 \text{ \AA}^{-1}$ 、1000 で  $0.36-0.60 \text{ \AA}^{-1}$  である。高温での液体状態の安定性を確保するため、圧縮 He ガスによる試料への加圧を行った。入射 X 線として、エネルギー 13.8 keV の X 線を利用した。エネルギー分解能は 0.2 eV である。

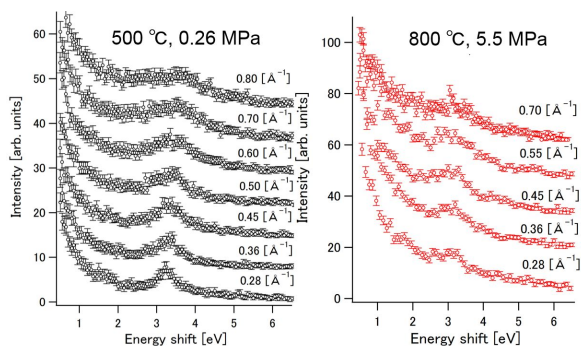


図 1: 流体ルビジウムの非弾性散乱スペクトル (500 と 800 のスペクトルを示す。)

図 1 には、500 と 800 における流体ルビジウムの非弾性散乱スペクトルを示す。プラズモン励起に相当する 3 eV 付近のピークが観測されている。図 2 には、解析により得られたいくつかの条件におけるプラズモン分散関係を示す。低波数領域では、密度低下に伴う励起エネルギーの低下傾向が観測され、電子ガス予測と定性的に符合する。

図 3 には、解析により得られたプラズモン励起エネルギー (長波長極限) を示す。プラズモン励起エネルギーの値は電子ガスのそれとは異なり、 $1.25 \text{ g/cm}^3$  以上の密度で、電子ガスの値より低い値を取る傾向を示した。電子ガスモデルに電子-イオン相互作用を摂動として取り入れた理論計算を行ったところ、実験データから見積もられたプラズモン励起エネルギー (長波長極限) は、計算値とよい一致を示すことが明らかになった (図 3)。計算式には、イオン系の空間配置を記述する

物理量である構造因子が含まれるため、流体金属においても、プラズモン励起エネルギーに、イオン系の構造が重要な役割を担っていることが明らかとなった [5]。また、図 3 より見て取れるように  $1.25 \text{ g/cm}^3$  以下の密度領域では、励起エネルギーは電子ガスモデルに近づくような挙動を示している。

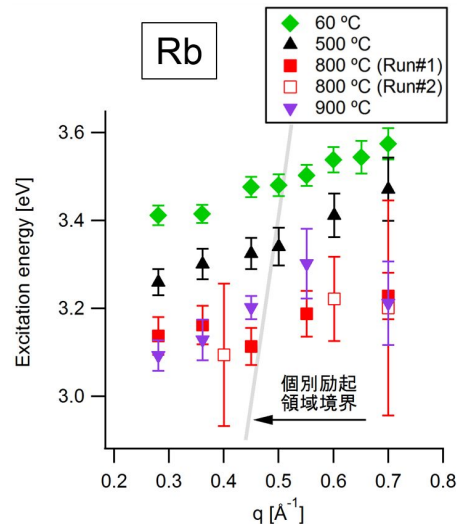


図 2: 流体ルビジウムのプラズモン分散関係 (灰色の直線は、個別励起領域との境界)

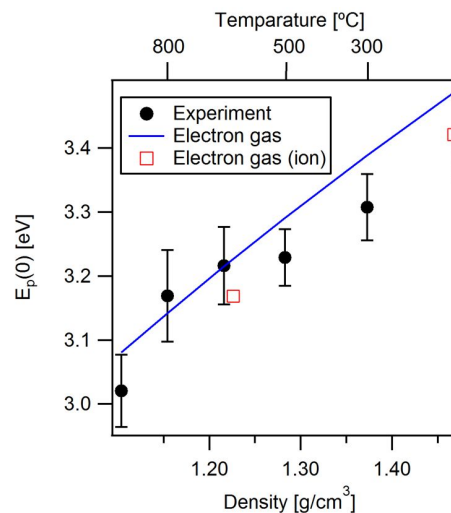


図 3: 流体ルビジウムのプラズモン励起エネルギー (長波長極限) の密度依存性 (黒丸は実験値、青線は電子ガスの計算値、赤四角は電子ガスに電子-イオン相互作用を取り入れた計算値)

さらに、有限の波数における励起エネルギーも含めた波数-励起エネルギー関係、いわゆるプラズモン分散関係の比較においても、実験で得られた分散関係は電子ガスのそれよりも励起エネルギーの低い側へとずれる傾向を示した。このずれは、温度上昇に伴い減少することが明らかとなった。このように分散関係の挙動は、熱力学条件に依存して有意な変化を示すことが明らかとなった。

一方、1000 の高温条件で、低散乱波数

( $0.36 \text{ \AA}^{-1}$ )における非弾性スペクトルを初めて取得することができた。高温かつ低散乱波数におけるスペクトル取得は、これまでバックグラウンドが大きく困難であった。バックグラウンドを低減する技術的措置を行うことでこの問題を克服した。現状、金属セルの高温領域の長時間耐性には課題があるものの、測定散乱波数領域を拡張することに成功している。しかし、スペクトルにおけるプラズモンピークの減衰が著しく、ピーク位置を特定するには至っていない。この密度領域では、これまでの構造と運動量密度測定の結果から、イオン系・電子系ともに不均質化し始める領域に対応するため、それらとの関連性も示唆される。

[5] Hagiya et al., J. Phys. Soc. Jpn., submitted.

(2) 液体金属における価電子の実空間・実時間ダイナミクス 非弾性X線散乱手法の新たな展開-

非弾性散乱手法の精密化し、熱力学条件に依存する流体金属中の価電子状態に関する新たな知見を得るという観点から、散乱実験から得られる電子動的構造因子(波数-エネルギー空間)をフーリエ解析することにより、実空間・実時間における応答関数を構成するという試みを実施した。そのためには、フーリエ解析を可能とする広範囲な散乱波数-エネルギー領域における測定が重要である。

アルカリ金属の中でも、最も電子ガスモデルが成り立つナトリウムを対象に、融点近傍の液体状態( $150 \text{ K}$ )において、広範囲な散乱波数・エネルギー移行領域で測定を行うことに成功した。具体的には、散乱波数  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ - $15.8 \text{ \AA}^{-1}$ 、エネルギー移行  $0$ - $350 \text{ eV}$  の範囲に亘り、スペクトルを取得した。入射X線のエネルギーは  $19.4 \text{ keV}$ 、エネルギー分解能は  $1.2 \text{ eV}$  である。得られたスペクトルから、フーリエ解析により、実時間・実空間における電子応答関数を導出し、電子の密度揺動が散逸する空間スケール、および時間スケールについての情報を取得することができた。その結果、液体状態と固体状態の散逸距離・時間に差異が観測されており、さらに詳細な解析を進めている。実時間・実空間における応答関数に関する知見は、任意の外場に対する密度揺動を可視化することにも繋がる。非弾性X線散乱手法の有効的な適用により、液体金属における価電子状態に関して、波数-エネルギー空間では得られない新たな情報を抽出することができた。

(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。

## 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8件)

Koji Kimura, Kazuhiro Matsuda, Nozomu Hiraoka, Yukio Kajihara, Tetsu Miyatake, Yotaro Ishiguro, Toru Hagiya, Masanori Inui, and Makoto Yao, Inelastic X-ray Scattering Study on Plasmon Dispersion in Liquid Cs, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 084701(1-5) (2015). 査読有  
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.084701>

K. Matsuda, T. Fukumaru, K. Kimura, K. Tamura, M. Katoh, Y. Kajihara, M. Inui, M. Yao, M. Itou, and Y. Sakurai, X-ray Compton scattering experiments for fluid alkali metals at high temperatures and pressures, AIP Conf. Proc. **1673**, 02004(1-7) (2015). 査読有  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4928258>

Masanori Inui, Yukio Kajihara, Koji Ohara, Kazuhiro Matsuda, Daisuke Ishikawa, and Shinya Hosokawa, Critical Indices and Experimentally Obtained at the Liquid-Vapor Critical Point in Fluid Hg, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 035001(1-2) (2016). 査読有  
<http://doi.org/10.7566/JPSJ.85.035001>

K. Matsuda, K. Kimura, T. Nagao, T. Hagiya, Y. Kajihara, M. Inui, K. Tamura, M. Katoh, M. Itou, N. Hiraoka and Y. Sakurai, Charge inhomogeneity in an expanded fluid metal: X-ray Compton scattering observation, EuroPhys. Lett. **117**, 17004(1-7) (2017). 査読有  
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/117/17004>

Koji Kimura, Kazuhiro Matsuda, Takena Nagao, Toru Hagiya, Yukio Kajihara, Masanori Inui, Jumpei Nakamura, Ayano Chiba, Kouichi Hayashi, Masayoshi Itou, and Yoshiharu Sakurai, X-ray Compton Scattering Study of Liquid Germanium and Tin, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 124703 (2017). 査読有  
<https://doi.org/10.7566/JPSJ.86.124703>

Masanori Inui, Yukio Kajihara, Koji Kimura, Kazuhiro Matsuda, Tetsu Miyatake, Ayano Chiba, Shinya Hosokawa, Satoshi Tsutsui and Alfred Q. R. Baron, Dispersion relations of the acoustic modes in divalent liquid metals, EPJ Web Conf. **151**,

6002 (2017). 査読有  
<https://doi.org/10.1051/epjconf/201715106002>

Yukio Kajihara, Nanako Shibata, Masanori Inui, Kazuhiro Matsuda and Satoshi Tsutsui, Inelastic x-ray scattering measurements of liquid water glycerol mixtures, EPJ Web Conf. **151**, 6003 (2017). 査読有  
<https://doi.org/10.1051/epjconf/201715106003>

Shinya Hosokawa, Masanori Inui, Yukio Kajihara, Tetsu Ichitsubo, Kazuhiro Matsuda, Hidemi Kato, Ayano Chiba, Koji Kimura, Kenji Kamimura, Satoshi Tsutsui, Hiroshi Uchiyama and Alfred Q. R. Baron, Phonon Excitations in Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> Bulk Metallic Glass by Inelastic X-Ray Scattering, Materials Science Forum **879**, 767-772 (2017). 査読有  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.767>

〔学会発表〕(計 16 件)

松田 和博, X 線非弾性散乱によるルビジウムプラズモン測定, SPRUC (SPRING-8 ユーザー協同体) 高圧物質科学研究会・地球惑星科学研究会・機能性材料ナノスケール原子相関研究会 合同研究会 (2015 年 09 月 12 日~2015 年 09 月 12 日,九州大学筑紫キャンパス,福岡)

萩谷透, 木村耕治, 松田和博, 平岡望, 林浩之, 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 II, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (2015 年 09 月 16 日~2015 年 09 月 16 日, 関西大学, 大阪)

松田 和博, 萩谷透, 平岡望, 木村耕治, 林浩之, 乾雅祝, 梶原行夫, 八尾誠, 非弾性 X 線散乱による流体ルビジウムのプラズモン測定, 第 56 回高圧討論会 (2015 年 11 月 11 日~2015 年 11 月 11 日, JMS アステールプラザ, 広島)

T. Hagiya, K. Matsuda, K. Kimura, N. Hiraoka, H. Hayashi, Y. Kajihara, M. Inui and M. Yao, Observation of plasmons in liquid Rb at elevated temperatures, The 9th international conference on inelastic X-ray scattering (2015 年 11 月 22 日~2015 年 11 月 26 日, Hsinchu, Taiwan)

K. Matsuda, T. Fukumaru, K. Kimura, T. Hagiya, Y. Kajihara, M. Inui, K. Tamura, M. Yao, M. Itou and Y. Sakurai, X-ray Compton scattering measurements of fluid

rubidium, The 9th International Conference on Inelastic X-ray Scattering (2015 年 11 月 22 日~2015 年 11 月 26 日, Hsinchu, Taiwan)

萩谷透, 松田和博, 平岡望, 林浩之, 木村耕治, 乾雅祝, 梶原行夫, 八尾誠, 液体カリウムにおけるプラズモン観測, 日本物理学会 第 71 回年次大会 (2016 年 03 月 21 日~2016 年 03 月 21 日, 東北学院大学, 仙台)

林浩之, 松田和博, 萩谷透, 梶原行夫, 乾雅祝, 八尾誠, 伊藤真義, 櫻井吉晴, 液体カリウムの X 線コンプトン散乱測定, 日本物理学会 第 71 回年次大会 (2016 年 03 月 21 日~2016 年 03 月 21 日, 東北学院大学, 仙台)

K. Matsuda, Inelastic x-ray scattering study on the electronic state in fluid alkali metals (oral invited), The 16th international conference on liquid and amorphous metals, (Bad Godesberg, Germany, 4-9 September, 2016)

T. Hagiya, K. Matsuda, N. Hiraoka, K. Kimura, H. Hayashi, M. Inui, Y. Kajihara, and M. Yao, Inelastic X-ray Scattering Measurements of Plasmons in Expanded Liquid Alkali Metals (oral), The 16th international conference on liquid and amorphous metals, (Bad Godesberg, Germany, 4-9 September, 2016)

萩谷透, 林浩之, 松田和博, 木村耕治, 梶原行夫, 乾雅祝, 平岡望, 高温領域における液体 Rb のプラズモン測定 III, 日本物理学会 2016 年秋季大会 (2016 年 9 月 13 日-16 日, 金沢大学, 金沢)

萩谷透, 林浩之, 松田和博, 木村耕治, 梶原行夫, 乾雅祝, 平岡望, 非弾性 X 線散乱実験によるアルカリ金属液体のプラズモン観測, 第 30 回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2017 年 1 月 7 日-9 日, 神戸芸術センター, 神戸)

松田和博, 放射光を用いた金属流体のコンプトン散乱, SPRUC 運動量空間におけるスピン・電子密度科学研究会 (2017 年 1 月 7 日)

林浩之, 萩谷透, 松田和博, 梶原行夫, 乾雅祝, 千葉文野, 伊藤真義, 櫻井吉晴, アルカリ金属液体の X 線コンプトン散乱測定, 日本物理学会 第 72 回年次大会 (2017 年 3 月 17-20 日, 大阪大学, 大阪)

萩谷透, 渡部真弓, 櫻澤智弘, 横野直道, 仁王頭明伸, 松田和博, 平岡望, 梶原行夫, 乾雅祝, 木村耕治, 液体金属における電子密度応答の時空間マッピング, 日本物理学会

秋季大会 (2017).

萩谷透, 渡部真弓, 櫻澤智大, 横野直道, 松田和博, 平岡望, 乾雅祝, 梶原行夫, 木村耕治, 非弾性 X 線散乱実験を用いた液体 Na における電子密度応答の時空間マッピング, 第 31 回日本放射光学会年会 (2018).

萩谷透, 渡部真弓, 櫻澤智大, 横野直道, 松田和博, 平岡望, 乾雅祝, 梶原行夫, 木村耕治, 液体アルカリ金属における電子密度応答の時空間マッピング, 日本物理学会 第 73 回年次大会 (2018).

〔図書〕(計 1 件)

Kazuhiro Matsuda and Masanori Inui, Advanced Applications of Supercritical Fluids in Energy Systems (Chap. 4 (pp.102-134), "X-Ray Scattering Studies of Expanded Fluid Metals"), IGI global, (2017).

## 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  
研究者番号: 30795779

萩谷 透 (HAGIYA, Toru)  
京都大学・理学研究科・博士後期課程院生

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