

平成 2010 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19360346

研究課題名 (和文) 過冷却液体からの凝固過程における原子ダイナミクスの解明

研究課題名 (英文) Atomic dynamics in the solidification process from the undercooled liquid state

研究代表者

正木 匡彦 (MASAKI TADAHIKO)

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：00360719

研究成果の概要 (和文)：

金属や半導体材料を融解したのちに冷却すると、ある条件では融点以下に冷却された過冷却液体状態が実現する。この過冷却液体状態を経由して材料を凝固させることにより、アモルファス相など通常の凝固プロセスでは見られない特異な凝固相が現れる。本研究は、静電場レビテーション法、放射光による高エネルギーX線回折等を組み合わせることにより、過冷却液体状態における原子のダイナミクスの特徴を明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

Undercooled liquid state of metals and semiconductors can be observed from those molten states. The novel materials, for example amorphous materials, can be processed from the undercooled liquid state. In this study, we observed undercooled liquid metals from the microscopic points of views by using the electrostatic levitator and high energy x-ray diffraction in the synchrotron radiation facility.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 6,300,000  | 1,890,000 | 8,190,000  |
| 2008年度 | 3,600,000  | 1,080,000 | 4,680,000  |
| 2009年度 | 2,600,000  | 780,000   | 3,380,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 12,500,000 | 3,750,000 | 16,250,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：レビテーション, 原子ダイナミクス, 液体構造

## 1. 研究開始当初の背景

シリコンのような非単純液体や高融点の遷移金属などは、大きな過冷却液体状態を取りうるということが知られている。これまで分子動力学計算の結果から、過冷却液体において正二十面体などの非並進性多面体クラスターが形成され、その結果として過冷却液体状態が安定に存在することが示唆されている。

過冷却液滴を長時間維持し、そこからの相変化を詳細に観察することができる液滴レビテーション法と近年発展の著しい高輝度放射光とを組み合わせることにより、過冷却液体内に形成される非並進性構造から結晶相の周期構造にいたる過程の原子ダイナミクスの実験的な解明が可能であり、凝固相の能動的制御や金属ガラス相の非経験的な探索に加え、ボロンの凝固過程のような超高温における未知の領域の相変化を調べることが可能である。

これまで研究開発を進めてきた静電場による超高温液滴の浮遊法（静電場レビテーション

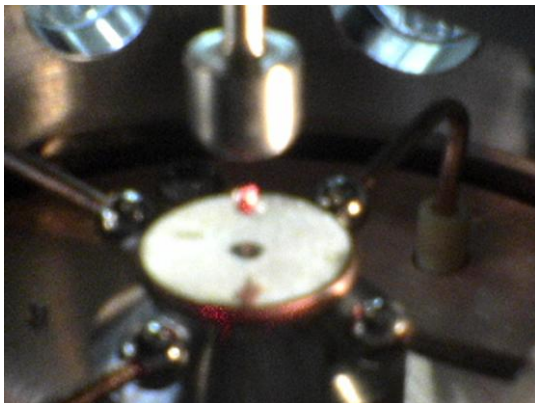


図1 静電場レビテーション法により浮遊させた試料

法)は、図1に示すように、上下の電極間の電場中に帯電させた試料を浮遊させる方法であり、高出力レーザーによる加熱と組み合わせることにより3000℃以上の超高温液体や融点から百数十ケルビン過冷却した液体の実験的研究が可能である。また、高真空雰囲気において無容器状態で試料を保持できるため、雰囲気ガスや容器の散乱をほぼゼロにすることが可能であり、極めて高精度の散乱実験が可能である。本研究は、シリコンや遷移金属の過冷却液体からの凝固やガラス化過程の原子ダイナミクスの観察を静電浮遊法と放射光等の回折実験とを組み合わせることで明らかにすることを目的としている。加えて、この静電場レビテーション法では、電極間の電圧に正弦波を重ね合わせることで液滴を自在に振動させることが可能である。正弦波を

とめた後の振動の減衰から粘性係数を計測することができる（液滴振動法）。この液滴振動法を用いて、過冷却液体および凝固直前の粘性係数を精密に測定し、微視的な動的構造の変化と粘性の関係を調べる。

## 2. 研究の目的

本研究は過冷却液体状態を比較的安定に維持することができるシリコンおよび高融点の遷移金属を対象として、静電場レビテーション法・X線散乱法を用いることにより、過冷却液体および凝固過程の静的・動的構造因子を精密に測定することを第一の目標とする。次に、過冷却液体からの凝固過程に関して、逆モンテカルロ法や平均二体ポテンシャルを用いた古典MDにより三次元実空間の動的構造変化を再構成し、さらに第一原理MDを用いた電子分布の解析を行う。原子間の多体相関の効果やd電子の効果など原子間相互作用の等方的な部分と異方的な部分を分離し、過冷却液体の多面体クラスター形成の起源となる原子間相互作用の実像を明らかにする。また、液滴振動法によりバルクの粘性係数を測定し、古典MDや粘弾性理論における動的構造因子とX線非弾性散乱から得られた実験値との比較を行う。また、同様な手法を用いて、ボロンの過冷却状態およびその凝固過程における新たな物理現象の探索を試みる。

## 3. 研究の方法

本研究は、平成19年度～21年度の3年で実施した。これまでに高輝度放射光と静電場レビテーション法を用いて液体シリコン、ボロンおよび遷移金属液体の過冷却液体と凝固過程における静的・動的構造の測定を試み、相変化過程の原子ダイナミクスについて調べてきた。平成19年度には、高輝度放射光施設の二軸回折計（SPring-8 BL04B2）用の静電場レビテーション装置を用いてボロン、シリコンおよび遷移金属液体の静的構造を測定した。また、液滴振動法を用いてそれらの液体の粘性係数を精密に測定した。20年度には高分解能非弾性X線散乱装置（SPring-8 BL3XU）用の静電場レビテーション装置を用いたシリコンの動的構造因子の測定結果について、モデル計算や粘弾性理論との比較を行った。最終年度には高融点金属に対して高エネルギーX線散乱計測を継続するとともに過冷却液体からの凝固過程における原子のダイナミクスを考察した。

静電場レビテーション法は、図2に示すように上下の電極間に電位差（約30kV）を印加し、帯電させた試料を浮遊保持する方法

である。試料位置を光学的に測定し、電極間電圧を高速フィードバック制御することにより浮遊状態を安定に保持する。試料温度の制御については、高出力レーザーと放射温度計による非接触温度制御法を採用しており、2000℃以上の高温において±5Kの温度制御技術が可能である。

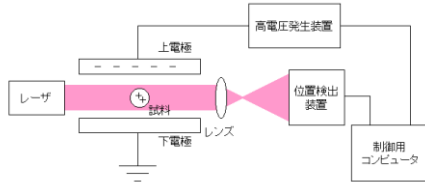


図2 静電場レビテーションの原理

#### 4. 研究成果

##### (1) 高融点金属液体の構造解析

静電浮遊法をもちいた高エネルギーX線散乱実験から得られたジルコニウムおよび14族元素液体の静的構造因子 $S(Q)$ を以下に示す。

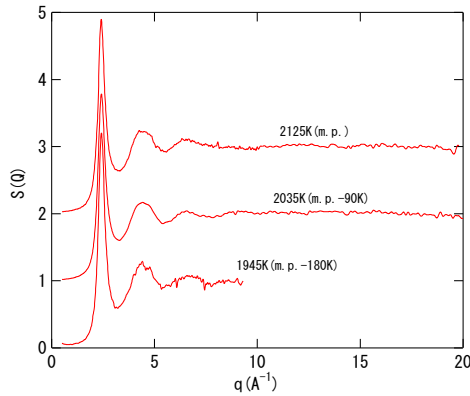


図2 融点及び過冷却液体状態のジルコニウム液体の静的構造因子

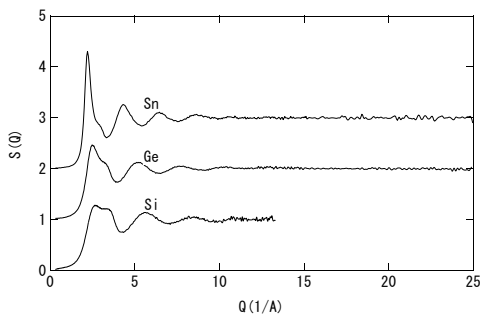


図3 融点におけるSi, Ge, Sn液体の静的構造因子

液体論における逆問題の方法を用いることで、これらの静的構造因子から原子間の二体ポテンシャルを求めることができる。

Modified Hypernetted Chain (MHNC)近似を用いた場合、原子間の有効二体ポテンシャル $u(r)$ を以下のように書くことができる。

$$u(r)/k_B T = g_{\text{exp}}(r) - 1 - c_{\text{exp}}(r) - \ln g_{\text{exp}}(r) + B(r)$$

ここで、 $g_{\text{exp}}(r)$ は実験で求めた動径分布関数、 $c_{\text{exp}}(r)$ は直接相関関数であり、静的構造因子から以下の式により求められる。

$$g_{\text{exp}}(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 n} \int (S_{\text{exp}}(Q) - 1) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{Q}$$

$$c_{\text{exp}}(r) = \frac{1}{(2\pi)^3 n} \int \left( 1 - \frac{1}{S_{\text{exp}}(Q)} \right) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{Q}$$

ここで、 $n$ は数密度である。

逆問題の方法とは、MHNC近似により求めた原子間ポテンシャルを再帰的に分子動力学計算に用いることで、実験の $S(Q)$ を再現するような $u(r)$ および $B(r)$ を決める方法である。この方法では、 $c(r)$ の式に見られるように $S(Q)$ の逆数の積分を行う必要があるため $Q < 1$ の範囲の $S(Q)$ の正確なデータが重要になる。静電浮遊法の場合、容器がないことやバックグラウンドからの散乱がほとんどないため、この範囲の $S(Q)$ を正確に測定することが可能であり、この解析法に適した計測方法と言える。

逆問題の方法を用いる際に、大規模分子動力学計算を行うことで原子間ポテンシャルを高精度に決めることができることが知られている。今回の計算では、約6万個から10万個の原子からなるユニットセルを用いた分子動力学計算を行い、 $u(r)$ を求めた。融点のジルコニウムの $S(Q)$ に対して、得られた原子間ポテンシャルを図10に示す。

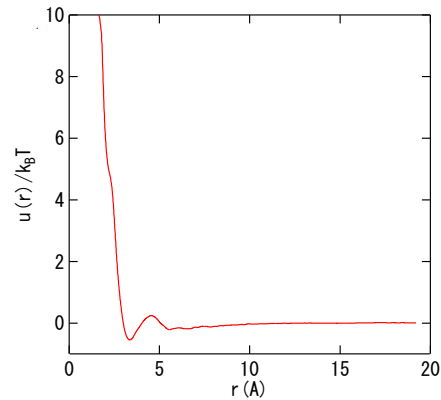


図4 液体ジルコニウムの有効二体ポテンシャル関数

有効二体原子間ポテンシャルから、液体の静的および動的物性を計算することが可能である。たとえば、拡散係数 $D$ や粘性係数(Shear Viscosity) $\eta$ などの原子輸送物性は、分子動力学計算から以下のように求めることができる。

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v(t) \cdot v(0) \rangle dt$$

$$\eta = \frac{1}{k_B T V} \int_0^{\infty} \langle J_{zx}(t) \cdot J_{zx}(0) \rangle dt$$

$$J_{zx}(t) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{m} p_{jz}(t) p_{jz}(t) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_{ij}(t) f_{ijx}(t)$$

ここで、 $v$  は各粒子の速度、 $V$  は体積、 $p_{jz}$ 、 $p_{jx}$  は粒子  $j$  の  $z$  方向および  $x$  方向の運動量成分、 $f_{ijx}$  は  $i$  番目の粒子から受ける力の  $x$  成分である。この方法による粘性係数の計算値と液滴振動法による粘性係数の実験値の比較から、原子間ポテンシャルの妥当性が評価できる。以下が先ほどの原子間ポテンシャルを用いた分子動力学計算から求めた粘性係数と液滴振動法による実験値の比較であるが、融点近傍に於いて非常に良い一致を示している。

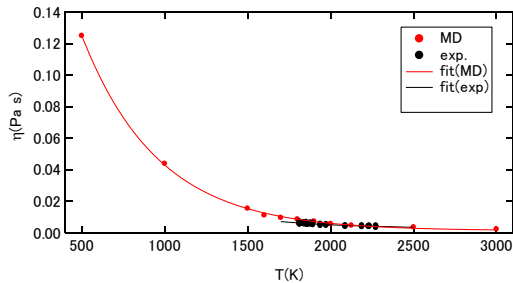


図5 液体ジルコニウムの粘性係数の比較

また、今回求めたポテンシャル関数を用いることにより、拡散係数等の実験が困難な原子輸送物性や速度相関関数等の原子ダイナミクスを調べることが可能である。以下が分子動力学計算から求めた液体ジルコニウムの自己拡散係数の温度依存性である。

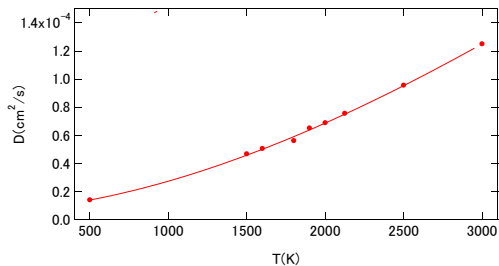


図6 液体ジルコニウムの自己拡散係数の温度依存性

さらに仮想的な極限環境として、きわめて大きな過冷却液体状態における原子配置を求めたのが以下の図である。なお、この計算では、今回得られたポテンシャルが温度に依存しないと仮定している。

1500Kにおいて  $g(r)$  の第二ピークが分裂を始め、500Kにおいて完全に二つに分離することが見出された。三次元的な原子配置については現在解析中であるが、過冷却液体状態に

おける非並進多面体クラスターの存在を示唆するものと考えられる。

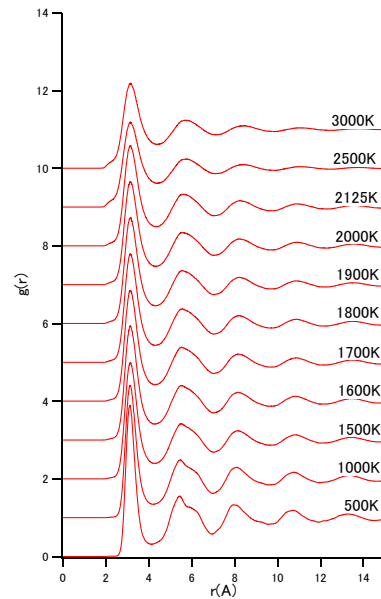


図7 大きく過冷却した液体ジルコニウムの動径分布関数の変化

## (2) 過冷却液体シリコンの動的構造因子の解析

過冷却状態の液体金属内では、融点の液体と比較して原子の平均のエネルギーが小さくなることや、融点よりも高密度の液体状態が実現されている。そのような状態では、原子間の相関がより顕在化されることが考えられ、過冷却液体特有の物性や構造が発現することが期待される。静電浮遊法はこれまでに、Kelton(1)ら (APS) および正木(2)ら (Spring-8 BL04B2) により高融点金属液体の静的構造因子の測定に使用されている。我々は、これまでに BL04B2 で用いた静電浮遊装置を大幅に小型化し、BL35XUの分解能を落とすことなく試料ステージ上に設置できる装置の開発に成功し、過冷却液体シリコンの動的構造因子の精密計測に成功している。図8にこれまでに我々が測定した融点の液体シリコンの動的構造因子の一部 ( $Q = 1.32\text{nm}^{-1} \sim 5.33\text{nm}^{-1}$ ) を示す。静電浮遊法による浮遊液滴を用いることにより  $Q$  の小さな領域の非弾性散乱が明瞭に測定できている。融点の液体シリコンの動的構造因子については、細川ら(3)による実験結果が知られているが、この実験結果、特にフォノンの分散関係については細川らの結果とよく一致している。

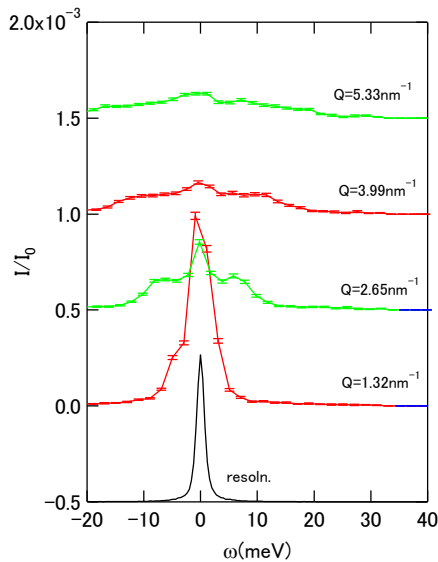


図8 液体シリコンの動的構造因子

本研究では、これらのデータを詳細に解析し、融点と過冷却液体状態のシリコン液体の原子ダイナミクスの違いを明らかにした。図9は  $S(Q)$  の第一ピーク近傍の動的構造因子の比較であるが、ピークの半値幅が過冷却液体に於いて顕著に小さくなっていることが見出された。これについては、過冷却液体中に発言する凝固核の萌芽と何らかの関係があるものとして、その物理的な意味を検討している。

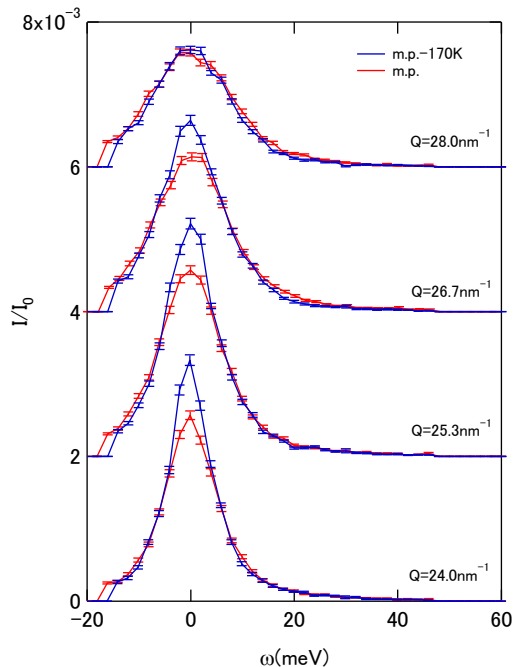


図9  $S(Q)$  の第一ピーク近傍の動的構造因子の比較

(3) 液体ゲルマニウムの原子ダイナミクス  
液体ゲルマニウムに対する第一原理分子

動力学計算と X 線非弾性散乱実験の結果を詳細に比較し、液体ゲルマニウム内における原子ダイナミクスの特徴を明らかにした。第一原理分子動力学計算については、64 個又は 128 個の原子の入ったユニットセルに対して、密度汎関数により電子密度分布を求め、そこから個々の原子の運動状態を求めた。原子の位置座標の時間発展から動的構造因子や速度相関関数などの原子ダイナミクスにかかわる量を計算した。以下は、第一原理分子動力学計算による液体ゲルマニウムの動的構造因子と細川らによる X 線非弾性散乱実験の結果を比較したものであり、両者は非常に良い一致を示している。またサイドピークの位置と  $Q$  の関係から求めたフォノンの分散関係では、巨視的な音速に対する正への偏倚がほとんど見られず、ゲルマニウムの原子ダイナミクスの特徴が今回のシミュレーションに於いてもよく再現されていることが確かめられた。

### 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 4 件)

- ① S. Munejiri, T. Masaki, T. Itami, F. Shimojo, K. Hoshino, “Static and dynamics structure factor and the atomic dynamics of liquid Ge from first-principle molecular dynamics”, Phys. Rev. B 77, 014206-1 – 014206-12(2008). 査読あり
- ② A. Ishikura, A. Mizuno, M. Watanabe, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Yoda, “Structure and thermophysical properties of molten BaGe by using electrostatic levitation technique”, Int. J. Thermophys. 29, 2015-2024(2008). 査読あり
- ③ T. Masaki, T. Fukazawa, Y. Watanabe, M. Kaneko, S. Yoda, T. Itami, “Measurement of diffusion coefficient of Au in liquid Ag with the shear cell technique”, J. Non-Crystalline Solid 353, 3290-3294(2007). 査読あり
- ④ R. Ishikawa, T. Ishikawa, J. Okada, T. Masaki, Y. Watanabe, S. Nanao, “Thermophysical properties of the melts of AlPdMn icosahedral quasicrystal”, Phil. Mag. 87, 2965-2971(2007). 査読あり

[学会発表] (計 4 件)

- ① 石北泰之, 正木匡彦, 岡田純平, 石川毅彦, 「静電浮遊法を用いた Ge-Si 融体の熱物性計測」, 日本マイクロ重力応用

- 学会, 2009年
- ② 正木匡彦, 岡田純平, 石川毅彦, 「過冷却液体シリコンの動的構造因子 (その2)», 日本物理学会秋季大会, 2009年
- ③ 畠中北斗, 正木匡彦, 岡田純平, 石川毅彦, 「静電浮遊法を用いた液体シリコンの構造解析」, 日本マイクログラビティ応用学会, 2008年
- ④ 正木匡彦, 岡田純平, 石川毅彦, 過冷却液体シリコンの動的構造因子, 日本物理学会秋季大会, 2008年

[図書] (計1件)

- ① T. Masaki, A. Mizuno, M. Watanabe, “High-temperature measurement of materials”, H. Fukuyama and Y. Waseda eds., Chapter 1, pp. 1-16, Springer(2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]

ホームページ等  
なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

正木 匡彦 (MASAKI TADAHIKO)  
芝浦工業大学・工学部・准教授  
研究者番号: 00360719

### (2) 研究分担者

なし

研究者番号:

### (3) 連携研究者

石川 毅彦 (ISHIKAWA TAKEHIKO)  
宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・  
教授  
研究者番号: 00371138  
岡田 純平 (OKADA JYUNPEI)  
宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・  
助教  
研究者番号: 90373282