

# X線非弾性散乱による流体ダイナミクスの研究

乾 雅祝<sup>1</sup>, 梶原行夫<sup>1</sup>, 松田和博<sup>2</sup>, 石川大介<sup>3</sup>,  
筒井智嗣<sup>3</sup>, アルフレッド バロン<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>広島大学大学院総合科学研究科 〒739-8521 広島県東広島市鑑山 1-7-1

<sup>2</sup>京都大学大学院理学研究科 〒606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町

<sup>3</sup>高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

<sup>4</sup>理化学研究所 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

**要旨** 1990年代半ばに meV オーダーのエネルギー分解能を達成した X 線非弾性散乱実験技術により、高温高圧下の極端条件下にある超臨界流体の原子、分子ダイナミクス研究は大きく進展した。本稿では、著者らが独自の高温高圧実験技術を用いて SPring-8 の BL35XU ビームラインで行った、高温高圧下で膨張した流体水銀の X 線非弾性散乱実験を中心に、液体、流体の原子ダイナミクスの理論的背景と、超臨界流体特有のダイナミクスについて紹介する。中でも、流体水銀の金属-非金属転移近傍で観測された、音響モードのエネルギーが超音波を用いて観測された音速よりも 3 倍大きい分散を示す速い音波の解明は、原子が凝集して金属が形成される素過程を理解する上で重要な現象と考えられる。本稿の結びでは、この分野の近い将来についても展望する。

## 1. はじめに

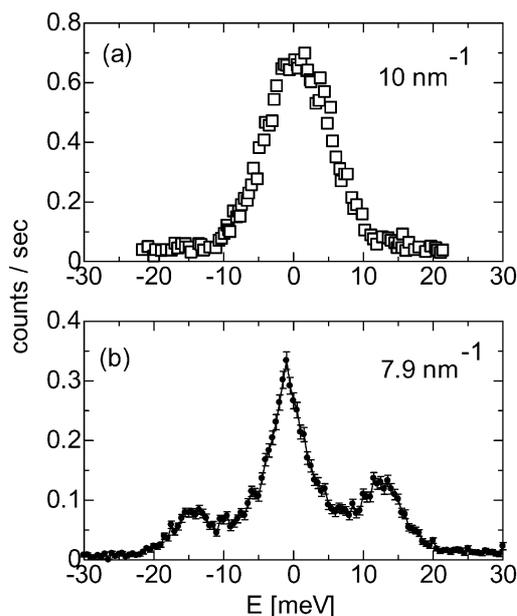
「水は方円の器に従う」と言われるように、水のような流体は自由に形状を変えることができるのが、固体と異なる大きな特徴である。このように流体を構成する粒子の位置は時々刻々変化しており、流体をきちんと理解するためには、粒子の位置のみならず粒子の運動に着目したダイナミクス研究が重要である。流体の原子・分子ダイナミクス研究は、固体の格子振動やフォノンの研究と同じく、中性子非弾性散乱が主として利用されてきた。これは中性子が格子振動と同程度の運動量とエネルギーを有するため、試料の振動モードとエネルギーや運動量を交換した後のエネルギー差を比較的容易に検出できたからである。電磁波を利用する場合、振動モードに比較的近いエネルギーをもつ可視光や赤外線は、波長が原子間距離より 1000 倍以上大きいので、個々の粒子を識別した情報を与えない。波長が原子間距離程度の X 線の場合、エネルギーが振動モードに比べると  $10^6$  倍以上も大きいので、振動モードとエネルギーを交換してもエネルギーがほとんど変化せず、エネルギー差を検出することは極めて困難である。このため流体中の原子に着目した振動モードの観測は中性子非弾性散乱以外には不可能であると考えられていた時期もあった。しかし、研究者のあくなき探究心と向上心が放射光科学技術の発展と相まって、20 世紀前半の研究者には想像も及ばなかった高分解能が実現し、 $10^7$  分の 1 のエネルギー変化を検出できるまでになった。これには、SPring-8 のよう

な大型放射光施設において、極めて指向性の高い強力 X 線が利用できるようになったことが大きく貢献しており、今では X 線非弾性散乱は、固体、液体に関わらず、原子、分子の時空スケールを対象としたダイナミクス研究になくはない手法になっている。本稿では、著者が SPring-8 の BL35XU ビームラインで測定した超臨界金属流体の原子・分子ダイナミクスを中心に、関連する海外の研究成果も紹介しながら、この研究分野の現状と将来の展望をお伝えしたい。

液体の温度を上げると沸点で急激に体積膨張が起こり気体へと変化する。加圧に伴い沸点は高温側へ移動するが、ある臨界圧力を超えると不連続な体積膨張が消失し、液体とも気体とも区別できない流体が出現する。これが超臨界流体である。液体金属を出発点に超臨界流体になったものを、我々は超臨界金属流体と呼んでいる。「原子や分子がどのような凝集過程を経て金属や半導体が形成されるのか」という物性物理学の基本的な問題に取り組む上で、連続的に体積を変化させることが可能な超臨界金属流体は格好の研究対象である。紙面の関係でほとんど触れない高分解能 X 線非弾性散乱実験技術については、例えば文献<sup>1-3)</sup>などを参考にさせていただきたい。

## 2. 液体、流体の原子ダイナミクス

この章では、これまでの研究を振り返りながら、液体、流体の原子・分子ダイナミクスと X 線非弾性散乱を説明

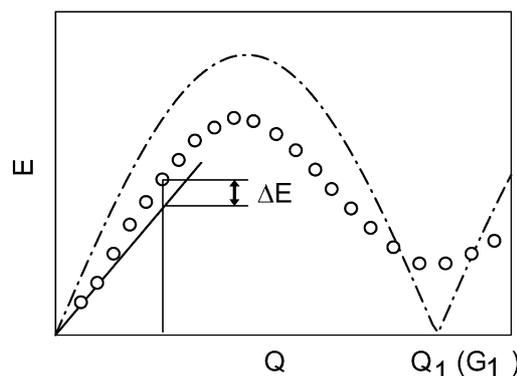


**Fig. 1** (a) The inelastic x-ray spectrum of fluid Ne at 295 K and 300 MPa obtained from inelastic x-ray scattering (IXS) measurements. The data were taken from an enlarged figure in ref. 4). (b) The IXS spectrum of liquid Ga near the melting temperature at 0.1 MPa<sup>6)</sup>.

する。

液体や気体中の粒子は熱エネルギーを得て運動している。この運動エネルギーから粒子の運動量  $p$  を求めて、ド・ブロイが提唱した物質波の式 (波長  $= h/p$ ) を適用すると、熱的ド・ブロイ波長  $\lambda_T (= h/\sqrt{3mk_B T})$  を導くことができる。ここで  $m$  は粒子の質量、 $h$  はプランク定数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。 $\lambda_T$  が流体の最近接粒子間距離  $r_1$  より大きいときは隣接する粒子の存在確率が重なり合っており、個別粒子を区別できない量子流体となる。一方、 $\lambda_T$  が  $r_1$  より小さいと個々の粒子の運動を追跡できると考えられるので、古典流体と呼ばれる。液化温度が極めて低い He は  $r_1$  に比べて  $\lambda_T$  が十分大きく、典型的な量子流体である。実際流体 He は零点振動の効果でどんなに温度を下げても 1 気圧では固化しない。 $T$  が大きくなると  $\lambda_T$  は小さくなり、液化温度が高い Ar は古典流体となる。不活性ガスに比べて融点がずっと高い液体金属については、原子ダイナミクスは古典流体とみなして解析が進められてきた。

まず、最近報告された X 線非弾性散乱の例を示しながら流体の非弾性散乱スペクトルの見方を説明する。**Fig. 1 (a)** は、Ar と同じ不活性ガスである流体 Ne の X 線非弾性散乱スペクトルである<sup>4)</sup>。横軸は X 線と試料の間でやり取りされたエネルギー  $E$ 、縦軸は散乱強度である。振動モードにエネルギーを与えた X 線の強度が  $E > 0$  に表されるように  $E$  の正負を定義している。理想的な弾性散乱では  $E = 0$  に幅のない鋭いピークが現れるが、標的である粒子が動くことで小さなエネルギーをやり取りするため、実際に



**Fig. 2** Schematic E-Q dispersion relation of disordered systems like liquids and glasses. Open circles denote the excitation energy of acoustic modes obtained from inelastic scattering measurements. A solid line indicates that corresponding to the adiabatic sound velocity. “Positive dispersion” is defined if  $\Delta E > 0$  and it is the ratio between energies denoted by an open circle and a solid line. Also shown is a typical dispersion relation of a crystal by a chain curve.  $Q_1$  and  $G_1$  are the structure factor maximum of a disordered system and the reciprocal lattice point of a crystal, respectively.

はピーク幅が広がる。これを準弾性散乱と呼ぶ。準弾性散乱によるピークの両側 10~20 meV に広がる裾が振動モードの存在を示唆している。しかし **Fig. 1(a)** に示すように、古典流体に分類される不活性ガスのスペクトルには明瞭なピークが見出されない。一方、**Fig. 1(b)** は液体金属の一種である液体 Ga の X 線非弾性散乱スペクトルである (測定は BL35XU ビームラインで行われた)<sup>5)</sup>。準弾性散乱ピークの両側の約 13 meV の位置に振動モードを表す明瞭なピークが現れている。 $E > 0$  側のピークが若干大きく見えるのは、X 線が振動モードにエネルギーを与える確率の方が、振動モードからエネルギーを得る確率よりも大きいためである。実は、中性子が固体や液体の原子とエネルギーをやり取りすることで、非弾性散乱スペクトルから原子の集団運動 (振動モード) の情報を抽出できることがわかると、典型的な液体に対して中性子非弾性散乱実験が精力的に行われた。その結果、1960年代には量子流体である流体 He の非弾性散乱スペクトルには原子の集団運動を表す鋭いピークが現れるのに対し、Ar のような古典流体ではピークがないことが知られていた。そして 1970年代前半に古典流体である液体 Rb の中性子非弾性散乱スペクトルに **Fig. 1(b)** と同様の明瞭なピークが現れることが初めて見出され、液体金属が大いに注目されたのである<sup>6)</sup>。

非弾性散乱スペクトルに明瞭なピークが現れるときはピーク位置、不活性ガス流体のように明瞭なピークが現れない場合には、元のスペクトルに  $E$  の 2 乗を掛けた関数のピーク位置を使い振動モードのエネルギーを定義する。**Fig. 2** は、振動モードのエネルギーを散乱ベクトルの大きさ  $Q$  の関数として表した E-Q 分散関係を示したものである。○印が非弾性散乱から求められた振動モードのエネルギーである。 $Q$  は散乱角  $2\theta$  と X 線や中性子の波長から決

定されるが、振動モードの波長  $\lambda_p$  とは  $Q = 2\pi/\lambda_p$  の関係がある。一方  $E$  は振動モードの振動数  $\nu$  と  $E = h\nu$  で結ばれているので、原点を通る直線の傾き ( $E/Q$ ) は、振動モードの速さ (音速)  $v (= \nu\lambda_p)$  に物理定数 ( $h/2\pi$ ) を掛けたものになる。このようなわけで、原点を通る直線上に並んだ振動モードを音響モードと呼ぶ。Fig. 2 には、超音波により測定された断熱音速を用いて計算したエネルギーを実線で示した。同じ  $Q$  で比べた時、音響モードのエネルギー (○) が断熱音速から予想されるエネルギー (実線) より大きくなること (  $\Delta E > 0$  ) が、このような分散を「正の分散」と呼んでいる。液体金属の場合、断熱音速に対する正の分散の大きさは10–20%である。一方、Ar など、これが約40%にもなる流体もある。

Fig. 2 に示した「正の分散」が起こる理由を説明するため、流体力学を原子分子のミクロなスケールまで拡張した一般化流体力学が提唱された<sup>7-10</sup>。以下では、非弾性散乱実験や、今では古典分子動力学シミュレーションと言われている計算機実験によって蓄積されてきた膨大な知見の一部について、できるだけ平易に述べる。より専門的な内容は、概略を本稿末尾に付録としてまとめたので、興味のある人は参照して頂きたい。

まず一般化流体力学では  $Q \rightarrow 0$ 、すなわち音響モードの波長  $\lambda_p$  が原子間距離に比べてはるかに大きくなる極限で、音響モードのエネルギーは断熱音速から予想されるものに一致するべきであると仮定する。しかし  $Q$  が大きくなり、 $\lambda_p$  が原子間距離に近づいて音響モードの振動数が極めて大きくなると、1周期の間では、ある原子と周りの原子の位置関係がほとんど変化しないので、流体ではあるが、あたかも固体のような状況がつけられる。その結果、流体中の普通の音波では考慮する必要がない、ずり方向の復元力が現れて、ずり弾性定数 (剛性率) の効果により断熱音速よりも音速が速くなると考えられている。注目する原子の周りを他の原子が取り囲む状況は「籠効果 (Cage effect)」とも呼ばれている。これは計算機実験で、ある粒子に着目して速度の時間変化を追跡すると、ごく短い時間が経過した後に粒子が周りの粒子に跳ね返されることにより、速度が逆向きになることから見出された。計算機実験ではこのような隣接する粒子間の衝突による速い構造緩和に加えて、相関をもつ連続衝突に起因すると思われる遅い構造緩和の存在も見出されている。これは、籠に取り囲まれた粒子と籠を構成する粒子の関係が、すこし長い時間を要しながら変化していくことを示唆している。このように多くの場合、1種類の緩和時間で実測の非弾性散乱スペクトルを説明することができず、速い緩和時間と遅い緩和時間を仮定した解析が提唱されてきた。実験データを解析する上で速い遅いはあくまで相対的な区別であるが、液体金属の場合、速い緩和時間は0.01~0.1ピコ秒、遅い緩和時間は0.1ピコ秒以上になることが多い。

X線非弾性散乱を中性子非弾性散乱と比べると、(1) X

線は電子により散乱されるため、今扱っているエネルギー領域では原子の集団運動 (振動モード) に関する情報を与える、(2) 入射 X 線のエネルギーに対して試料と交換するエネルギーが無視できるほど小さいので  $Q$  は  $2\theta$  だけの関数となる、(3) ビームサイズが約0.1 mmφなので、極めて小さな試料に対しても測定が可能である、(4) 最新の非弾性 X 線散乱のエネルギー分解能は中性子非弾性散乱のエネルギー分解能に比べるとまだ1桁程度低い、のような特徴がある。

(3) はダイヤモンドアンビルや高温高压容器などを用いた極端条件の実験に適していることを示すものである。(2) について若干補足する。中性子非弾性散乱の場合、入射中性子のエネルギーに対して振動モードのエネルギーが同程度の大きさになりうるため、散乱された中性子が大きくエネルギーを失い、 $Q$  は  $2\theta$  のみならずエネルギー  $E$  にも依存する。これを Fig. 2 に示した  $E$ - $Q$  分散関係の図で説明すると、 $Q=0$  の近傍に観測不能の  $E$  領域が必ず現れることを意味している。単純な解釈は、試料の音速が入射中性子の速さより速いと音響モードを観測できないということである。参考のため Fig. 2 には、結晶の音響モードのエネルギーの  $Q$  依存性を1点鎖線で示した。並進対称性をもつ結晶の場合、強い回折線が観測される  $Q = G_1$  に  $Q=0$  と同じ分散が繰り返されるので、 $Q=0$  にこだわらなくても音響モードの観測が可能である。一方 Fig. 2 の○印で示されるように、流体のような不規則系では強い散乱が観測される  $Q = Q_1$  に  $Q=0$  と同じ音響モードの分散は現れない。このため、エネルギー分解能が中性子より劣っていても、 $Q=0$  の近傍に観測不能の  $E$  領域のない X 線非弾性散乱は不規則系の音響モードの研究に大いに利用されている。

原子番号の小さい液体 Li の音速は約4500 m/s と非常に速い。その上、Li は非干渉性散乱強度が極めて大きく、中性子を用いて原子の集団運動を観測することが困難である。このような理由から、液体金属の中では液体 Li が最初に、X 線非弾性散乱の試料に選ばれた<sup>11</sup>。その後 Scopigno らは液体 Li の X 線非弾性散乱スペクトルを詳細に測定し、速い緩和と遅い緩和を系統的に調べた<sup>12</sup>。

### 3. 超臨界流体

近年、環境に調和した社会を実現するため、高温高压下の超臨界水や二酸化炭素などの超臨界流体を洗浄や分離・抽出プロセスに利用する研究が盛んに行われている<sup>13</sup>。圧力一定の条件で液体の温度を上げると、気液2相が共存する沸点を経て気体へと1次相転移する。加圧により沸点が高温側に移動すると共に、液体と気体の不連続な密度変化も小さくなっていき、臨界点という温度、圧力点では不連続な密度変化が消失し、液体とも気体とも区別つかない流体が出現する。これが超臨界流体である。Fig. 3 に1成分系の模式的な状態図を温度と圧力の関数として

示した。最近、超臨界領域が決して一様な状態でないことを示唆する実験結果が報告されてきている。例えば西川ら<sup>14)</sup>は様々な分子性の超臨界流体を対象に放射光を用いたX線小角散乱実験を行い、密度ゆらぎの大きさや相関距離の温度・圧力依存性を調べ、これらの極大値から超臨界領域に尾根線(Widomライン)が引けることを示した。後で紹介するようにX線非弾性散乱によっても同様の研究が行われ、液体側と気体側で超臨界流体のダイナミクスが異なることが報告されている<sup>15)</sup>。

液体金属の温度、圧力を制御して超臨界流体になったものが超臨界金属流体である。金属の体積を連続的に膨張させると電気伝導度が低下し、いずれは非金属に転移する。この金属-非金属転移の研究を固体で行うことは極めて難しく、連続的な体積膨張が可能な超臨界金属流体が格好の研究対象である。とはいえ臨界温度が最も低い水銀でさえ、臨界点は、1478°C、167 MPaと高温、高圧下であり、この研究には高度な実験技術が必要になる。2価金属である水銀の金属-非金属転移は、価電子のある6sバンドと6pバンドの交叉が解け、2つのバンドの間にエネルギーギャップが現れることによるBloch-Wilson転移と考えられている。その基本的なメカニズムは田村と細川のX線散乱実験による局所構造変化<sup>16)</sup>と第1原理分子動力学シミュレーション<sup>17)</sup>により理解されたが、液体から気体にわたるより広い密度範囲の構造変化と中・長距離のゆらぎに関しては、SPring-8を利用した研究が行われるまで未解明のままであった。さらに、臨界圧力は比較的低い10 MPa付近にあるが臨界温度がさらに高いアルカリ金属流体の金属-非金属転移には、バンド描像では表せない電子相関が大きく関与していると考えられており、今後の成果が期待される研究対象である<sup>18)</sup>。

その他の系として、半導体である液体セレンは、温度の上昇に伴い電気伝導度が増加し、臨界点(臨界温度1615°C、臨界圧力38.5 MPa)近傍に金属的な流体が出現する<sup>19)</sup>。セレンと同じく共有結合性の液体As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>を加圧し

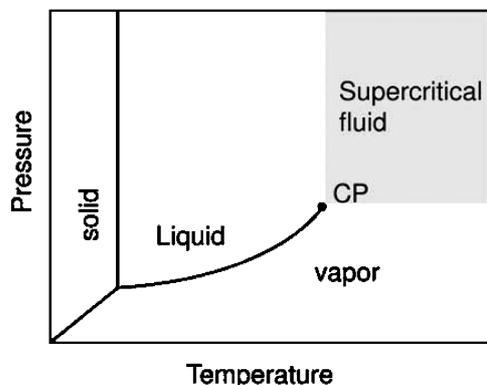


Fig. 3 Schematic phase diagram of a one component system as functions of pressure and temperature. CP denotes the liquid-vapor critical point.

て温度を上昇させると、1000°C付近で体積収縮を伴って半導体から金属に転移する<sup>20)</sup>。このような液体半導体の局所構造や中・長距離構造とダイナミクスも、まだ未解明なところが多い興味深い研究対象である。

#### 4. 高温、高圧実験技術

我々は科学研究費補助金・特別推進研究(代表:田村剛三郎教授)を得てBL35XUビームラインに1700°C、196 MPaまでの実験が可能な高温高圧ガス設備<sup>21)</sup>を設置し、SPring-8・長期利用課題により流体水銀のX線非弾性散乱実験を行った。Fig. 4にX線非弾性散乱測定用高温高圧容器の側面図と平面図を示す。耐圧196 MPaの高圧容器を製作するためには国の特別認可が必要で、X線を通す大きなBe窓を付けられない。このため試料台を5°回転させることで2θを約5°間隔で測定できるように設計した。また、高圧容器内部のセットアップを変更することで2θ=2°のBe窓を用いた測定を行う。2009年には耐圧25 MPaの新しい高温高圧容器をBL35XUに設置した。その平面図をFig. 4(c)に示す。X線を通す大きなBe窓を装着したことで、2θ=0~20°の任意の位置で測定できるようになった。これにより、臨界圧力の小さな超臨界流体については、これまで以上に詳細なデータを獲得できる。Fig. 5は、田村式のサファイア製試料容器が加熱用ヒーターに装着された様子を示す断面図である<sup>22)</sup>。厚さ0.2 mmの底

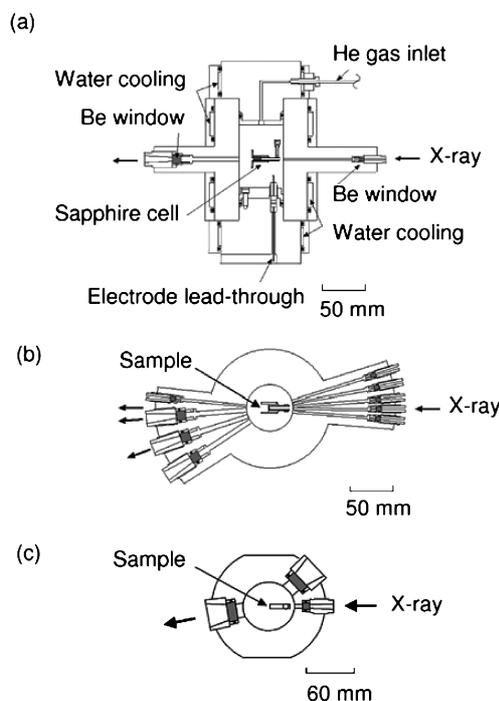


Fig. 4 (a) A side view of high pressure vessel for IXS measurements up to 196 MPa. (b) A top view of high pressure vessel for IXS measurements up to 196 MPa. (c) A top view of high pressure vessel for IXS measurements up to 25 MPa.

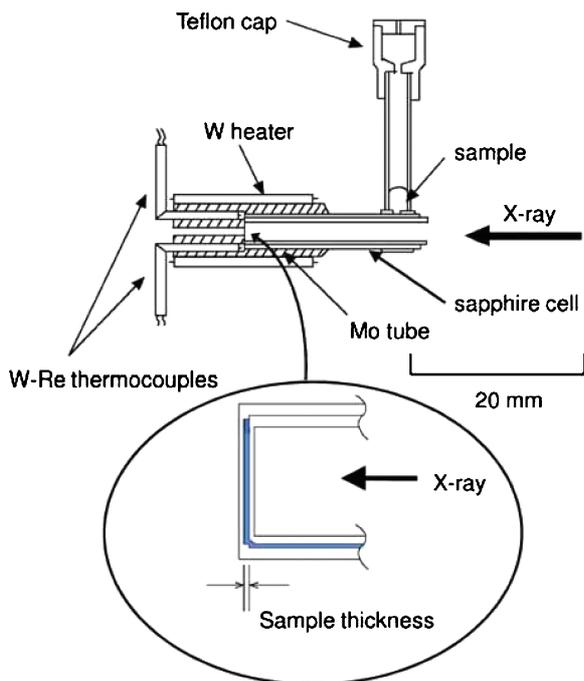


Fig. 5 A Tamura type of sample cell made of sapphire with heating accessories. A slab of fluid sample with a proper thickness is drawn on an enlarged scale.

をもつ単結晶のサファイア管を自作し、外管に内管を差し込んでその間に所定の試料厚みを形成する。試料厚みは密度とX線吸収係数に依存するが、液体金属の場合の典型的な値は0.02 mm~0.2 mmである。試料容器は先端の高温部と試料の融点近傍の温度が維持される試料溜からなる。圧力は、高純度Heガスをを用いて高温高压容器全体を加圧することで、試料溜の液面を通して先端の高温部の試料まで伝えられる。試料容器先端を局所的にヒーターで加熱することで1700°Cまでの温度を達成する。温度の測定には、モリブデン管の上下に挿入されたWRe熱電対を用いている。

BL35XUでは<sup>23)</sup>、Si(11 11 11)の背面反射結晶を用いた21.747 keVの単色X線を利用して約1.5 meVのエネルギー分解能でX線非弾性散乱実験を行っている。Q分解能はスリットの幅を変えることで調整可能であるが、我々の実験では分解能を約0.4~1 nm<sup>-1</sup>に調整している。

## 5. X線非弾性散乱の研究例

### 5.1 超臨界流体の「正の分散」の出現と消滅

従来の熱力学では1つの相に分類されていた臨界温度、臨界圧力を越えた超臨界領域にある流体が、定圧比熱などの熱力学量が極値をとる尾根線—いわゆるWidomライン—を境に液体側と気体側に分類できるという研究がいくつか報告されている。Widomラインは液体-液体転移の観点から最近特に注目されており<sup>24)</sup>、臨界点近傍の流体

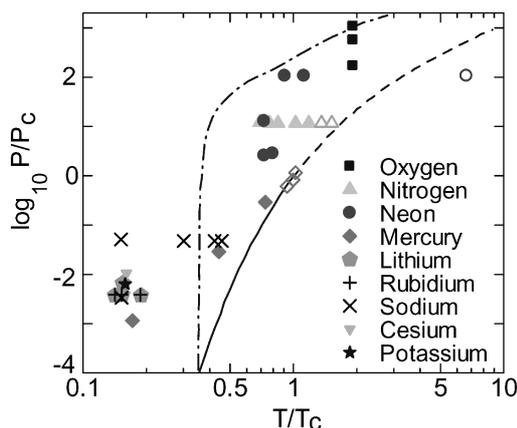


Fig. 6 Phase diagram of fluids as functions of reduced pressure ( $P/P_c$ ) and reduced temperature ( $T/T_c$ ), where  $P_c$  and  $T_c$  denote the critical pressure and temperature, respectively. The data were taken from an enlarged figure in ref. 15). The solid line is the best fit of the saturated vapor pressure curve for Ne, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> and the broken line is its extrapolation above the critical point. The chain curve is the melting line of O<sub>2</sub>. Close and open symbols denote On/Off of 'positive dispersion', respectively. The original data of fluid Hg is taken from ref. 25).

を扱う超臨界流体の分野では臨界密度線付近に描かれることが多い。先に紹介した西川ら<sup>14)</sup>による密度揺らぎや密度揺らぎの相関距離が極大値をとる温度、圧力点を結んだ尾根線は、Widomラインが実測されたものと言える。

このような超臨界流体の液体側と気体側に分ける尾根線の存在は、X線非弾性散乱実験技術の進歩により、「正の分散」の出現と消滅という実験事実として再認識された。イタリアを中心とする研究グループは、コリメーターを工夫して、ダイヤモンドアンビルのダイヤモンドからのバックグラウンドを小さくすることに成功し、超高压下の流体のX線非弾性散乱スペクトルを精度よく測定した<sup>15)</sup>。Fig. 6は、彼らが自ら実験した結果とそれまで報告された結果を、換算温度と換算圧力でプロットした流体の状態図にまとめたものである。種々の流体の「正の分散」が飽和蒸気圧曲線の延長線として描かれたWidomライン(破線)を境に気体側で消失していることが分かる。さきに説明したように、「正の分散」は流体中の注目する原子に対して周辺の原子がつくる籠効果が、あたかも固体中の原子と類似の振動状態を作り出していることによると考えられる。「正の分散」の消失という実験事実は、Widomラインを超えて気体側に入ると、籠効果が音響モードに及ぼす影響がなくなることを強く示唆している。これは、液体の2体分布関数に現れる隣接原子との相関を表すピークが、気体になると距離の増大と共に指数関数的に単調に減衰する形状に変化することと関連した現象であると思われる。しかし彼らが報告した「正の分散」を示した超高压下の液体酸素の密度を調べると約1.3 gcm<sup>-3</sup>と、酸素の臨界密度0.44 gcm<sup>-3</sup>の約3倍で常圧下の液体酸素の密度に近い。臨界

点近傍では臨界密度近くの気体側に描かれる Widom ラインが、圧力を高めるとどんどん液体側にシフトしているのかどうか、臨界点近傍のゆらぎの効果を検討する上でも、今後の展開が楽しみな研究である。

## 5.2 超臨界流体水銀の金属-非金属転移近傍に出現する「速い音波」

密度  $13.6 \text{ g cm}^{-3}$  の常温、常圧下の液体水銀を高圧下で温度を上げて体積膨張させると電気伝導度は低下する。そして臨界点近傍の密度  $9 \text{ g cm}^{-3}$  まで膨張すると金属から非金属に転移する。流体水銀の金属-非金属転移に関しては、電気伝導度、ホール係数、ナイトシフト、光吸収測定などの物性研究が1960年代以降に数多く報告されてきたが、原子配置や密度揺らぎなどを明らかにする構造研究は、田村と細川がサファイア製試料容器と高温高圧容器を開発して X 線回折実験を可能にしたときから始まった。また、動的構造研究は、高温高圧ガス設備を BL35XU に設置して流体水銀の金属-非金属転移を対象にした X 線非弾性散乱実験がスタートした2001年から始まった。

Fig. 7(a) は常温の液体水銀の X 線非弾性散乱スペクトルである<sup>25)</sup>。Fig. 1(b) の液体 Ga より小さいが、 $Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}$  のスペクトルには約  $10 \text{ meV}$  のエネルギーに音響モードを表す明瞭なピークが現れている。準弾性散乱のピークに対してローレンツ関数、音響モードに対して減衰振動子モデルを適用し、太い実線で示したように実測のスペクトルをフィットして、音響モードのエネルギーを決定したところ、これまで知られている液体金属と同程度の正の分散であった (Fig. 8 を参照)。Fig. 7(b) は臨界点近傍の金属-非金属転移領域にある密度  $9 \text{ g cm}^{-3}$  の X 線非弾性散乱スペクトルである。常温で観測できた音響モードを表す明瞭なピークは消失して、Fig. 1(a) の不活性ガスのスペクトルに似た、非常に幅が広いピークに変化した。しかし Fig. 7(a) と同じモデル関数を用いて音響モードのエネルギーを求めることができ、その値は Fig. 7(a) のものとはほとんど変わらなかった。

Fig. 8(a) には、 $Q = 2 \sim 4 \text{ nm}^{-1}$  の音響モードのエネルギーから求めた動的音速を密度の関数としてプロットした。点線は超音波を用いて測定された断熱音速の密度変化を表す<sup>26,27)</sup>。流体水銀の断熱音速は、温度、圧力の関数として測定されているが、密度をパラメータとするとほぼ同一の値になり、常温常圧の約  $1500 \text{ ms}^{-1}$  から密度  $9 \text{ g cm}^{-3}$  の金属-非金属転移領域では約  $500 \text{ ms}^{-1}$  まで急激に減速することが知られている。図からわかるように、X 線非弾性散乱から得られた動的音速は、常温常圧の約  $1700 \text{ ms}^{-1}$  から金属-非金属転移領域の約  $1500 \text{ ms}^{-1}$  までほとんど変化しない。このため金属-非金属転移領域では動的音速が断熱音速より約 3 倍も速い、いわゆる「速い音波」が出現する。断熱音速は金属-非金属転移領域の約  $500 \text{ ms}^{-1}$  まで減速した後は密度の減少に対して緩慢な変

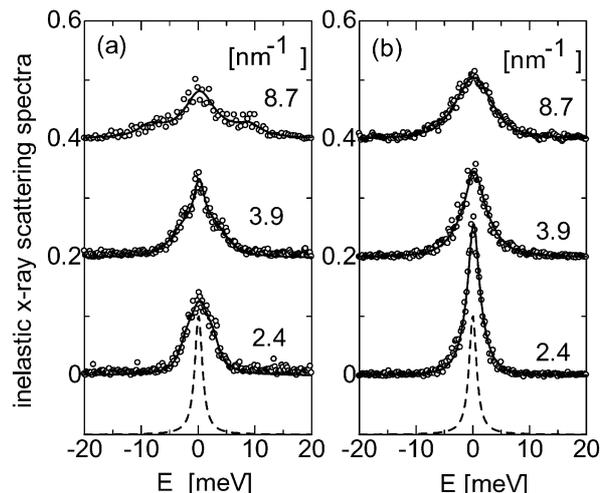


Fig. 7 (a) The IXS spectra of liquid Hg at  $136 \text{ g cm}^{-3}$  at the ambient conditions. (b) The IXS spectra of fluid Hg at  $9 \text{ g cm}^{-3}$  in the metal-nonmetal transition at 1723 K and 194 MPa. Open circles denote the experimental data and bold solid lines denote the fits using a model function. The peak shown by a broken line at the bottom is a resolution function.

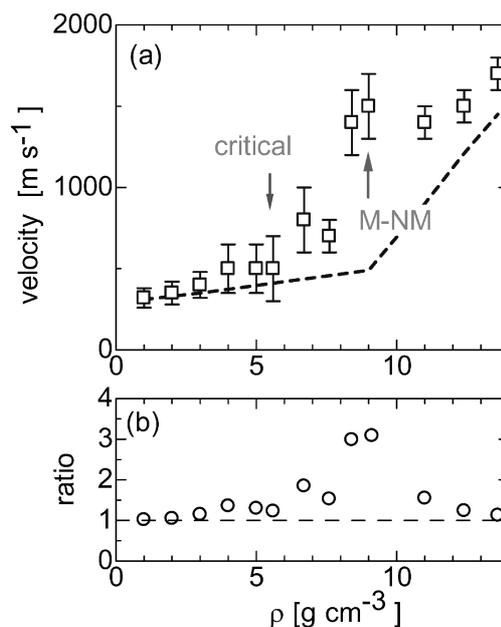


Fig. 8 (a) Dynamical sound velocity (open squares) and the adiabatic sound velocity (broken line) of fluid Hg as a function of density. 'M-NM' is an abbreviation of the metal-nonmetal transition and 'critical' means the critical density. (b) The ratio of the dynamical sound velocity to the adiabatic one as a function of density.

化を示す。一方、動的音速はさらに密度が減少して臨界密度  $5.8 \text{ g cm}^{-3}$  に近づくと、急激に減速して断熱音速に近づく。Fig. 8(b) に示すように、流体水銀の「速い音波」は金属-非金属転移領域に特有の現象であることが分かる。

流体水銀の「速い音波」のメカニズム解明は今後の研究課題であるが、「速い音波」という用語は常温、常圧下の

水のダイナミクス研究から生まれたようである。詳しくは文献<sup>28)</sup>を参照して頂きたいが、手短に経緯を紹介する。1970年代の計算機実験で水のダイナミクスが調べられた結果、断熱音速 $1500 \text{ ms}^{-1}$ より2倍速い約 $3000 \text{ ms}^{-1}$ の分散が見出された。これを調べるため中性子非弾性散乱実験が行われたが、最初の実験は断熱音速に一致する普通の分散、2回目の実験は速い音速を肯定する分散と、相異なる結果が報告された。結果が分かれた理由の1つは、中性子非弾性散乱が音速の速い系の観測を苦手とするためと思われる。その上、非干渉性散乱が極めて大きい水を観測するためには重水を試料にしなければならず、酸素に比べて散乱強度の大きい重水素は水分子の重心位置にないため、得られた非弾性散乱スペクトルは様々な相対運動の効果を含めて解釈しなければならなかった。このような事情で水の速い音波の問題は、Setteら<sup>29)</sup>によりX線非弾性散乱を用いた研究が行われるまで未解決のままであった。水分子の重心運動を担う酸素からの散乱を観測するX線非弾性散乱実験の結果、音響モードのエネルギーは断熱音速に一致する分散からQの増大と共に「速い音波」に相当する分散に乗り移ることが明らかにされた。さらに多結晶水のX線非弾性散乱の結果と対比して、水の速い音波の起源は、水中に、ごく短い時間では水に類似した局所構造が残存することによると解釈されている。

流体水銀の速い音波が水の速い音波と同様のメカニズムで理解できるかどうか、まだ明らかではない。SPRING-8で行われたX線小角散乱実験の結果、流体水銀の金属-非金属転移領域には気体-液体臨界点近傍の密度揺らぎとは異なる相関距離約1 nmの揺らぎが現れており、これが断熱音速の減速、異常な超音波吸収係数の増大<sup>30)</sup>や断熱音速に比べて3倍速い動的音速の出現に深く関与していると思われる<sup>31)</sup>。高温高圧下で半導体-金属転移を示す流体セレンや液体 $\text{As}_2\text{Se}_3$ のX線非弾性散乱実験は、「速い音波」に関連した実験結果を提供してくれると期待している。その一方、流体水銀の金属-非金属転移を理解する上で第1原理分子動力学シミュレーション<sup>17)</sup>が大きな役割を果たしたように、ゆらぎを伴ったこのような動的構造物性の理解にも、さらに進化したコンピューターシミュレーションが極めて有用であることは間違いない。実験研究の側では、梶原ら<sup>32)</sup>はミクロからマクロスケールまでのあらゆる揺らぎの効果を反映した断熱音速と、ミクロスケールの効果だけに影響される動的音速の違いを積極的に利用して、密度差が非常に小さく密度ゆらぎの観測から検出することが困難な、液体や流体に現れる不均質構造を明らかにしようと試みている。

## 6. 今後の展開

これまで我々は「原子や分子がどのような凝集過程を経て金属や半導体が形成されるのか」という問いを念頭に置

きながら超臨界金属流体の構造研究に取り組んできた。孤立した原子、分子は、凝集の初期段階ではガス状になる。宇宙空間では星の誕生の初期段階として、このようなガス状の物質からなる天体が数多く観測されている。さらに凝集が進み冷えると液体状態になり、さらに冷えるとそれが固まって固体が形成される。固体の多くは原子が規則正しく配列した結晶になるが、過冷却液体がそのまま凍結され不規則な構造を有するガラスが形成される場合もある。ノーベル賞物理学者であるアンダーソン<sup>33)</sup>はその著書の中で、結晶よりエネルギーが低い不規則構造があるとは思えないが、規則構造が固体のエネルギー最低状態であるという完璧な証明はないと述べている。実際、20世紀後半には結晶には許されない5回対称性をもつ準結晶という物質が発見され<sup>34)</sup>、長距離にわたる並進対称性をもたない準結晶の方が結晶よりも安定な場合があると考え始められている。またアモルファス金属は極めて速い冷却速度でしか作製できなかったが、今では普通の冷却速度でガラス状になるバルク金属ガラスが作製されている。

物性研究の中で、超臨界金属流体の研究はどのように位置づけられるのであろうか。原子分子が凝集するには粒子間の引力相互作用が本質的に重要であるが、電気的中性の原子分子間にはたらくのは、弱い2体力であるファン・デア・ワールス力である。しかし原子が十分に凝集してくると、まず価電子の波動関数が重なり合い、共有結合のような多体力が出現してくる。金属や半導体に対しては、密度汎関数法に基づく第1原理分子動力学シミュレーションが盛んに利用されているが、現在の計算コードではきちんと扱えないファン・デア・ワールス力やロンドン力のような分散力を取り込む工夫が進展しているようである<sup>35)</sup>。流体の金属-非金属転移に関する正確な実験データを蓄積しておくことは、分散力を扱うことができる第1原理分子動力学シミュレーションが、液体金属から非金属流体まできちんと記述できるかどうかを確認するため、極めて重要であると考えられる。また先に紹介した液体 $\text{As}_2\text{Se}_3$ では、半導体-金属転移の際に体積収縮が起きることが知られているが、そのメカニズムはまだ解明されていない<sup>20)</sup>。動的構造研究から得られるミクロスコピックな粘性や緩和時間に関する知見と、進化した第1原理分子動力学シミュレーションとが、このような問題に明快な答えを与えるに違いない。

5.1では、熱力学的には1つの相である超臨界領域にWidomラインという気体側と液体側を区別する線を示唆する最新の研究<sup>14,15)</sup>を紹介した。我々は熱力学の専門家ではないので、マクロな熱力学にどのような修正が必要なのかかわからないが、ミクロスコピックに液体と気体を区別する直感的な説明は、相関のある多体衝突の有無ではないかと考えられる。話が少し飛躍するが、動的構造研究によりそのメカニズムを深く理解できると、ガラス転移を理解する糸口が掴めるかも知れない。過冷却液体が凍結して非平

平衡状態のガラスが形成されるガラス転移は、統計物理学の分野でまだ解決されていない大問題の1つである。最近、無容器浮遊法を用いることにより深い過冷却液体状態が比較的容易に実現するようになり、過冷却状態からガラス形成にわたる過程のその場観察が可能になってきた。ガラス構造でしばしば取り上げられている不均質性の問題を超臨界流体のゆらぎ構造と絡めて把握できないだろうか。この分野の放射光実験が蓄積されてくれば、双方に新たな視点が誕生すると期待される。

最後に、本稿の結びとして近い将来について一言述べたい。現在、試料位置でBL35XU ビームラインより1桁大きな入射 X 線強度が見込まれる「理研量子ナノダイナミクスビームライン」が、理化学研究所によりBL43LXU ビームラインに建設する準備が進められている<sup>36)</sup>。X 線、中性子に関わらず非弾性散乱強度は弱いので、従来は、微細構造まで解析できるスペクトルを得ることは非常に困難であった。このビームラインが完成すれば統計精度が一挙に向上するので、観測できる現象が一変すると思われる。これにより、固体や液体のダイナミクス研究は言うまでもなく、超臨界流体を含む高温高圧の極端条件下のダイナミクス研究が、全く新しい時代を迎えると大いに期待される。

## 謝辞

斬新な実験技術を用いて金属流体を対象とする X 線構造研究の分野を開拓された田村剛三郎名誉教授には、この場を借りて心から感謝いたします。また榊神戸製鋼所と高圧システム(株)には高圧ガス設備に関して大変お世話になりました。今回紹介した流体水銀の X 線非弾性散乱実験は SPring-8 の BL35XU ビームラインにおいて、2001B3607-LD-np, 2002A4607-LD-np, 2002B5607-LD-np, 2003A6607-LD-np, 2003B0206-ND3d-np, 2004A0322-CD3d-np の課題番号で行われました。

## 参考文献

- 1) 細川伸也：放射光 **12**(5), 384 (1999).
- 2) A. Q. R. Baron：分光研究 **58**(5), 205 (2009).
- 3) 細川伸也：分光研究 **58**(5), 301 (2009).
- 4) A. Cunsolo, G. Pratesi, G. Ruocco, M. Sampoli, F. Sette, R. Verbeni, F. Barocchi, M. Krisch, C. Masciovecchio and M. Nardone: Phys. Rev. Lett. **80**, 3515 (1998).
- 5) S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara, K. Matsuda, T. Ichitsu-bo, W.-C. Pilgrim, H. Sinn, L. E. Gonzalez, D. J. Gonzalez, S. Tsutsui and A. Q. R. Baron: Phys. Rev. Lett. **102**, 105502 (2009).
- 6) J. R. D. Copley and J. M. Rowe: Phys. Rev. Lett. **32**, 49 (1974).
- 7) J. P. Boon and S. Yip: *Molecular Hydrodynamics*, (Dover Pub. Inc., 1980).
- 8) J.-P. Hansen and I. R. McDonald: *Theory of Simple Liquids* (2<sup>nd</sup> Ed.) (Elsevier, 1986).
- 9) U. Balucani and M. Zoppi: Dynamics of the Liquid State

- (Clarendon Press, Oxford, 1994).
- 10) J. R. D. Copley and S. W. Lovesey: Rep. Prog. Phys. **38**, 461 (1975).
  - 11) H. Sinn and E. Burkel: J. Phys.: Condens. Matter **8**, 9369 (1996).
  - 12) T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco and F. Sette: J. Phys.: Condens. Matter **12**, 8009 (2000).
  - 13) 荒井康彦監修：超臨界流体のすべて (榊テクノシステム 2002).
  - 14) K. Nishikawa, K. Kusano and A. Asusawa Arai: J. Chem. Phys. **118**, 1341 (2003).
  - 15) F. Gorelli, M. Santoro, T. Scopigno, M. Krisch and G. Ruocco: Phys. Rev. Lett. **97**, 245702 (2006).
  - 16) K. Tamura and S. Hosokawa: Phys. Rev. B **58**, 9030 (1998).
  - 17) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B **55**, 7539 (1997).
  - 18) K. Matsuda, K. Tamura and M. Inui: Phys. Rev. Lett. **98**, 096401 (2007).
  - 19) H. Hoshino, R.W. Schmutzler and F. Hensel: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **80**, 27 (1976).
  - 20) S. Hosokawa and K. Tamura: J. Phys.: Condens. Matter **16**, R1465 (2004).
  - 21) M. Inui, D. Ishikawa, K. Matsuda, K. Tamura and A. Q. R. Baron: Condensed Matter Physics **11**, 83 (2008).
  - 22) K. Tamura, M. Inui and S. Hosokawa: Rev. Sci. Instrum. **70**, 144 (1999).
  - 23) A. Q. R. Baron, Y. Tanaka, S. Goto, K. Takeshita, T. Matsushita and T. Ishikawa: J. Phys. Chem. Solids **61**, 461 (2000).
  - 24) Z. Yan, S. V. Buldyrev and H. E. Stanley: Phys. Rev. E **78**, 051201 (2008).
  - 25) D. Ishikawa, M. Inui, K. Matsuda, K. Tamura, S. Tsutsui and A. Q. R. Baron: Phys. Rev. Lett. **93**, 097801 (2004).
  - 26) M. Yao, K. Okada, T. Aoki and H. Endo: J. Non-Cryst. Solids **205-207**, 274 (1996).
  - 27) V. Kozhevnikov, D. Arnold, E. Grodzinskii and S. Naurzakov: J. Non-Cryst. Solids **205-207**, 256 (1996).
  - 28) G. Ruocco and F. Sette: J. Phys.: Condens. Matter **11**, R259 (1999).
  - 29) F. Sette, G. Ruocco, M. Kirsch, U. Bergmann, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Signorelli and R. Verbeni: Phys. Rev. Lett. **75**, 850 (1995).
  - 30) H. Kohno and M. Yao: J. Phys.: Condens. Matter **11**, 5399 (1999).
  - 31) M. Inui, K. Matsuda, D. Ishikawa, K. Tamura and Y. Ohishi: Phys. Rev. Lett. **98**, 185504 (2007).
  - 32) Y. Kajihara, M. Inui, S. Hosokawa, K. Matsuda and A. Q. R. Baron: J. Phys.: Condens. Matter **20**, 494244 (2008).
  - 33) P. W. Anderson: *Basic Notions of Condensed Matter Physics* (Addison Wesley 1983) p. 12.
  - 34) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn: Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
  - 35) J. Harl and G. Kresse: Phys. Rev. B **77**, 045136 (2008).
  - 36) A. Baron et al.: work in progress.

## 付録

流体のダイナミクスを記述する重要な物理量は密度-密度相関を表す動的構造因子  $S(Q, \omega)$  であり、非弾性散乱実験や計算機実験により導くことができる。ここで  $Q$  は散乱ベクトルの大きさを  $\hbar Q$  は試料とやりとりする移行運動量を表す ( $\hbar = h/2\pi$ )。  $\omega$  は角振動数で、  $\hbar\omega$  は移行エネルギーである。Fig. 7 に示すように、現状の X 線非弾性散乱のエネルギー分解能と、測定された  $S(Q, \omega)$  の準弾性

散乱のピーク幅が同程度の大きさである。このため実験データの解析には  $S(Q, \omega)$  を表現する適当なモデル関数が必要である。以下に理論的枠組と X線非弾性散乱スペクトル解析の概略を述べる。

コヒーレントな  $S(Q, \omega)$  のモーメントには総和則がある。ここで必要になるのは 0 次モーメント  $S(Q)$ 、規格化された 2 次のモーメント  $\omega_0^2$ 、規格化された 4 次のモーメント  $\omega_L^2$  で、以下のように定義される。

$$S(Q) = \int_{-\infty}^{\infty} S(Q, \omega) d\omega \quad (1)$$

$$\omega_0^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 S(Q, \omega) / S(Q) d\omega \quad (2)$$

$$\omega_L^2 = \left( \int_{-\infty}^{\infty} \omega^4 S(Q, \omega) / S(Q) d\omega \right) / \omega_0^2 \quad (3)$$

$S(Q)$  をフーリエ変換することにより、実空間の原子配置を反映した動径分布関数  $g(r)$  が導かれる。 $S(Q, \omega)$  のフーリエ変換は時空間相関関数  $g(r, t)$  と結ばれている。総和則では、 $\omega_0$  は (4) 式のように表され、 $Q \rightarrow 0$  の極限で  $S(Q) \rightarrow nk_B T \chi_T$  となる関係式を用いると、 $\omega_0/Q$  の極限值は等温圧縮率  $\chi^T$  に関係した熱音速  $(1/\sqrt{mn\chi^T})$  と結ばれる。ここで  $n$  は数密度である。

$$\omega_0^2 = \frac{k_B T Q^2}{m S(Q)} \quad (4)$$

$\omega_L$  の  $Q \rightarrow 0$  極限は、圧縮率に剛性率の成分が関わった高周波数極限の弾性音波と結ばれている。一般化流体力学に従えば、 $Q$  の増加と共に断熱音速から  $\omega_L$  が関与した弾性波へ移り変わることが「正の分散」が起きる定性的な説明である。

2 体ポテンシャル  $u(r)$  のみで記述できる古典流体では、 $\omega_L$  は (5) 式で近似できる。

$$\omega_L^2 \cong \frac{3k_B Q^2}{m} + \omega_E^2 \left( 1 - \frac{3 \sin QR}{QR} - \frac{6 \cos QR}{(QR)^2} + \frac{6 \sin QR}{(QR)^3} \right) \quad (5)$$

ここで  $R$  は最近接原子間距離、 $\omega_E$  は (6) 式で与えられるアインシュタイン振動数で、 $u(r)$  の 2 階微分と結ばれている。

$$\omega_E^2 = \frac{4\pi n}{3m} \int_0^\infty r^2 g(r) u''(r) dr \quad (6)$$

(5)、(6) 式は、 $u(r)$  の斥力成分が  $\omega_L$  を通して正の分散の大きさに関係することを示している。

単純な古典液体の  $S(Q, \omega)$  は、中間散乱関数  $F(Q, t)$  と記憶関数  $M(Q, t)$  を用いて、一般化ランジュバン方程式により、

$$\dot{F}(Q, t) + \omega_0^2 F(Q, t) + \int_0^t M(Q, t-t') \dot{F}(Q, t') dt' = 0 \quad (7)$$

と表される。ここで  $F(Q, t)$  を時間  $t$  でフーリエ変換したものが  $S(Q, \omega)$  である。0 次、2 次並びに 4 次のモーメントの総和則を満たし、かつデバイ型の関数形もつ構造緩和と熱緩和を仮定して提唱された  $M(Q, t)$  の関数形は、

$$M(Q, t) = (\omega_L^2 - \gamma \omega_0^2) \left[ A_\alpha \exp\left(-\frac{t}{\tau_\alpha}\right) + (1 - A_\alpha) \exp\left(-\frac{t}{\tau_\mu}\right) \right] + (\gamma - 1) \omega_0^2 \exp(-D_T Q^2 t) \quad (8)$$

である。第 1 項には、2 種類の構造緩和を仮定して速い緩和時間  $\tau_\mu$  と遅い緩和時間  $\tau_\alpha$  が導入された。 $A_\alpha$  は遅い構造緩和の割合である。 $t \ll \tau_\mu, \tau_\alpha$  のとき ( $\omega$  が大きいとき) 緩和強度分だけ動的音速が大きくなる。 $t \gg \tau_\mu, \tau_\alpha$  ( $\omega$  が小さいとき) になると緩和強度が減衰して断熱音速に一致する。第 2 項は熱緩和を表すもので、 $\gamma$  は比熱比、 $D_T (= (\kappa / \rho C_p))$  は熱拡散係数である ( $\kappa$  は熱伝導率、 $\rho$  は密度、 $C_p$  は定圧比熱)。熱緩和時間は  $1/(D_T Q^2)$  となる。従って、 $Q$  が小さいときは熱緩和強度が加わり断熱音速となるが、 $Q$  が大きくなると熱緩和強度が減衰して熱音速の振舞いに移行する。

一般化ランジュバン方程式によるモデル関数を用いた時は、振動モードのエネルギーは直接パラメータとして現れない。このためモデル関数のピーク位置を読み取るか、ピークがないときはモデル関数からカレント-カレント相関関数  $J(Q, \omega) (= (\omega^2/Q^2) S(Q, \omega))$  を導いて、そのピーク位置から振動モードのエネルギーを決定する。ここでは説明を省略するが、 $S(Q, \omega)$  の解析によく利用される減衰振動子モデルは、(7) 式の  $M(Q, t)$  を  $\delta(t)$  とおいたもので、振動モードのエネルギーをパラメータに含んでいる。

モデル関数を  $\tilde{S}(Q, \omega)$  と書き、装置の分解能関数  $R(E)$  と温度因子を用いると、実測の  $S(Q, \omega)$  は次の畳みこみの式で書くことができる。

$$S(Q, \omega) = \int d\omega' \frac{\frac{\hbar \omega'}{k_B \tau}}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega'}{k_B \tau}\right)} \tilde{S}(Q, \omega) R(E - \hbar \omega') \quad (9)$$

解析では、(9) 式を用いて実験データを最小自乗フィットして、 $\tilde{S}(Q, \omega)$  に含まれるパラメータを決定する。

● 著者紹介 ●



**乾雅祝**

広島大学大学院 総合科学研究科 教授

E-mail: masinui@hiroshima-u.ac.jp

専門：金属・半導体物性

**【略歴】**

1989年京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了。1989年九州大学教養部教務員，1991年同助手。1994年広島大学総合科学部助教授。2009年より現職。



**梶原行夫**

広島大学大学院 総合科学研究科 助教

E-mail: kajihara@hiroshima-u.ac.jp

専門：不規則系物理学

**【略歴】**

2003年京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻博士課程修了，博士（理学）。愛知県科学技術交流財団研究員，名古屋工業大学研究員を経て，2005年広島大学助手，2007年より現職。



**松田和博**

京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻准教授

E-mail: kazuhiro-matsuda@scphys.kyoto-u.ac.jp

専門：金属物性

**【略歴】**

2003年京都大学大学院工学研究科博士後期課程中退。同年，京都大学大学院工学研究科助手。2006年京都大学博士（工学）。2007年京都大学大学院工学研究科助教。2009年より現職。



**筒井智嗣**

財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・非弾性散乱チーム・副主幹研究員

E-mail: satoshi@spring8.or.jp

専門：放射光を用いた物性研究

**【略歴】**

1999年3月大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了。1999年4月日本原子力研究所先端基礎研究センター博士研究員。2001年4月高輝度光科学研究センター研究員。2005年4月より現職。



**石川大介**

財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・非弾性散乱チーム・研究員

専門分野：不規則系物理，高分解能X線非弾性散乱計測

**【略歴】**

2004年京都大学大学院工学研究科材料工学専攻中退。2004年独立行政法人理化学研究所基礎科学特別研究員。2007年独立行政法人理化学研究所協力研究員。2008年京都大学博士（工学）。2009年6月より現職。



**Alfred Baron**

理化学研究所・播磨研究所・バロン物質ダイナミクス研究室・准主任研究員，財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・非弾性散乱チームリーダー・主幹研究員

E-mail: baron@spring8.or.jp

専門：Atomic dynamics, especially of superconductors and correlated materials. Synchrotron Radiation Instrumentation

**【略歴】**

AB received his PhD in Applied Physics from Stanford University in 1995. He then spent 3 years working at the ESRF before moving to SPring-8, where, as a member of JASRI, he was responsible for designing, commissioning, and now running BL35XU. He moved to RIKEN in 2006 and leads the Materials Dynamics Laboratory.

# Atomic dynamics in fluids studied by inelastic x-ray scattering

Masanori INUI<sup>1</sup>, Yukio KAJIHARA<sup>1</sup>, Kazuhiro MATSUDA<sup>2</sup>,  
Daisuke ISHIKAWA<sup>3</sup>, Satoshi TSUTSUI<sup>3</sup> and Alfred Q. Baron<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University,  
1-7-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8521, Japan

<sup>2</sup>Department of Physics, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan

<sup>3</sup>Japan Synchrotron Radiation Institute, 1-1-1 Koto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

<sup>4</sup>RIKEN HARIMA Institute, RIKEN SPring-8 Center,  
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

**Abstract** Studies on atomic dynamics in supercritical fluids at high temperature and high pressure have remarkably been advanced by using an inelastic x-ray scattering technique that achieved a meV-energy resolution in the middle of 1990's. In this article, we describe a brief review of the theoretical background on liquid dynamics, our own high-temperature high-pressure technique and recent results of atomic dynamics in supercritical fluids. In particular, we report the results of inelastic x-ray scattering measurements for expanding fluid Hg at high temperature and high pressure, which were conducted at BL35XU/SPring-8. We found that in the metal-nonmetal transition in fluid Hg, the excitation energy of the acoustic mode disperses three times faster than the adiabatic sound velocity obtained by ultrasonic measurements. This phenomenon must be crucial to understand how a metallic state is formed during atomic condensation accurately. Finally we put a future development of this field in perspective.

---