

非弾性X線散乱実験による液体セレンの動的構造

広島大学総合科学部 乾 雅 祝

安定な結晶相である trigonal セレンは、c 軸方向に伸びた 3 回ら旋原子鎖が、6 方晶に配列した構造をとる。鎖内の原子は 2 配位共有結合で結ばれる。結晶が融解した後も 2 配位鎖状構造は保たれ、融点近傍の液体セレンは 1 万個もの原子がつながった高分子液体となる。液体中では 3 回ら旋構造の規則性は大いに乱れる。しかし、結合距離、結合角、2 面角（隣り合う 3 原子が作る平面の間の角）は、平均として trigonal 結晶に近い値を保っていると考えられる。結合距離、結合角、および 2 面角の絶対値を保ったまま 1 本の鎖中に原子を並べたとき、4 番目の原子位置の選び方により、図 1 に示すように、ら旋鎖的な原子配置 (a) と、環状分子的な原子配置 (b) が現れる。実際、セレンには準安定結晶相として、8 員環分子からなる monoclinic 相が存在する。液体を急冷凍結して得られるアモルファスセレン中に 8 員環分子が相当の割合で含まれているかどうか、過去に論争があった。しかし今では、8 員環分子が存在する証拠とされた実験事実の多くは、環状分子的な原子配置が乱れた鎖の中に存在すれば説明可能であると考えられている。すなわち、液体セレンの鎖状構造に現れる乱れの基本的な描像は、図 1 (a) と (b) の局所構造がランダムに分布するということである。

アモルファスセレンが最初のゼロックスコピー機に応用されたこともあり、早くから液体セレンの構造や物性も注目され、X 線や中性子回折を用いた構造解析が行われた。また、単純液体や液体金属とは異なり、液体セレンは共有結合を有する 1 成分系の液体半導体であることから、その原子スケールの動的構造因子 $S(Q, E)$ も中性子の非弾性散乱を用いて調べられてきた [1-3]。ここで、 $S(Q, E)$ は密度の時間 - 空間相関関数のフーリエ変換で、 Q は散乱ベクトルの絶対値、 E は移行エネルギーである。非弾性中性子散乱測定の結果、 $S(Q, E)$ には、共有結合の伸縮モード（約 30 meV）や結合角の曲げモード（8-19 meV）の励起エネルギーに相当する位置にピークが現れることが明らかになっている。しかし、 E - Q 分散関係から動的音速が求められる Q の小さい領域の $S(Q, E)$ については、最近の非弾性中性子散乱実験 [3] にスペクトルの図はあるが、 E - Q 分散関係やその傾きから求められる動的音速などの詳しい結果は報告されていない。これは非弾性中性子散乱では、運動学的な制約により Q の小さい領域で高いエネルギーまで信頼できる $S(Q, E)$ を観測することが極めて困難であること、 $S(Q, E)$ には干渉性散乱と非干渉性散乱の両方の寄与が含まれることなどによると思われる。我々は、第 3 世代の大型放射光施設で実用化された高分解能非弾性 X 線散乱実験を行い、液体セレンについて干渉性の $S(Q, E)$ を、 $Q = 2 - 40 \text{ nm}^{-1}$ 、 $|E| < 40 \text{ meV}$ の広い Q と E 領域について初めて測定した。

実験は、SPring-8 の BL35XU ビームラインに設置された高分解能非弾性 X 線散乱スペクトロメータを用いて行われた。入射 X 線として Si (11 11 11) 面から後方反射された 21.747 keV の単色 X 線を用い、試料により散乱された X 線を水平ゴニオメータ上の試料位置から 10 m 離れた位置にあるアナライザー結晶で再び後方散乱させ、試料のすぐそばの検出器に集光して検出する。ちょうど我々のビームタイムから、水平ゴニオメータの上には 12 個のアナライザー結晶がフル装備され利用した。分

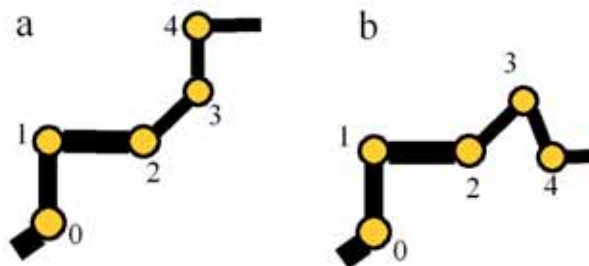


図 1 ら旋鎖的な原子配列 (a) と環状分子的な原子配列 (b) の模式図

解能は結晶ごとに異なるが 1.5 - 1.8 meV の値であった。液体セレンは、サファイア製試料容器中で 0.04 mm の試料厚みに保持され、融点 (217) 近傍の 250 と 500 で測定された。またバックグラウンドの補正は、サファイア空容器のスペクトルを測定して行った。

図 2 は、250 の液体セレンの $S(Q,E)$ の 3 次元プロットである。液体セレンの静的構造因子 $S(Q)$ は、高く鋭い第 1 ピークをもつ通常の液体金属の $S(Q)$ とは全く異なり、図 3 (a) に示すように 1 のまわりに小さく振動する。さらに特徴的なこととして、 20 nm^{-1} 付近の第 1 ピークが 37 nm^{-1} 付近の第 2 ピークより小さい

ことがあげられる。一方、非弾性 X 線散乱により測定された $S(Q,E)$ の準弾性散乱のピーク値をみると、 15 nm^{-1} 近傍の第 1 ピークが第 2 ピークよりかなり高い。非弾性中性子散乱 [3] によって測定された $S(Q,E)$ においても同様の傾向が見られる。ここで $S(Q,E)$ を E 積分して求めた $S(Q)$ を図 3 (a) に 印で示す。印は、中性子回折 [4] (実線) から得られている $S(Q)$ と良い一致を示す。これらの結果は、 $S(Q,E)$ が $Q=15 \text{ nm}^{-1}$ 付近で narrowing を起こしていることを示唆している。

それでは本当に narrowing を起こしているのか、定量的に評価することを試みる。古典的な 1 成分流体の干渉性 $S(Q,E)$ の幅については、規格化された 2 次のモーメントに関する下記のような sum rule が知られている。

$$\omega_0^2(Q) = \int E^2 \tilde{S}(Q,E) / S(Q) dE = k_B T Q^2 / (m S(Q)) \quad (1)$$

ここで、 k_B はボルツマン因子、 T は絶対温度、 m は粒子質量である。 $Q=Q_M$ で静的構造因子 $S(Q)$ が大きな第 1 ピークを有するとき $\omega_0(Q)$ は小さな値となる。これは、ド・ジャン narrowing [5] と呼ばれる現象で、もともと密度相関の大きい Q_M と同じ Q をもつ密度ゆらぎが生じると、緩和が遅く長い寿命もつために起こる現象と理解されている。我々の実験データから $\omega_0(Q)$ を計算するためには、スペクトロメータのエネルギー分解能により幅が広がっている図 2 の $S(Q,E)$ をデコンボリューションし、 $\tilde{S}(Q,E)$ を求めなければならない。つまり、あるモデル関数に詳細つりあいを表すボルツマン因子と分解能関数 $R(E)$ を掛け、畳み込んだ (コンボリューションした) ものを実測の $S(Q,E)$ と一致させて $\tilde{S}(Q,E)$ を推定する。我々は $\tilde{S}(Q,E)$ のモデル関数として、(2) 式のようなガウス関数を重ね合わせたものを仮定した [6]。

$$\tilde{S}(Q,E) = \frac{A_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} \exp\left(\frac{-(E-E_0)}{2\sigma_0^2}\right) + \sum_j \frac{A_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \left\{ \exp\left(\frac{-(E-E_j)}{2\sigma_j^2}\right) + \exp\left(\frac{-(E+E_j)}{2\sigma_j^2}\right) \right\} \quad (2)$$

このモデル関数を実測の $S(Q,E)$ と最小自乗フィットしてパラメータ (A_j , E_j , σ_j) の最適値を求めた。ガウス関数の数をいくつにするかは、スペクトルの形状と得られる χ^2 値の値を見て判断した。図 2 の $S(Q,E)$ ではほとんどピークの存在を判別できないが、広い E 領域について確からしい $\tilde{S}(Q,E)$ を求めるためには、 $|E| = 30 \text{ meV}$ 付近の伸縮モードの励起に対応するガウス関数が必要であった。

$\tilde{S}(Q,E)$ が求まると、 $(E/Q)^2$ を掛けることにより縦カレント - カレント相関関数 $J_L(Q,E)$ を計算し、その

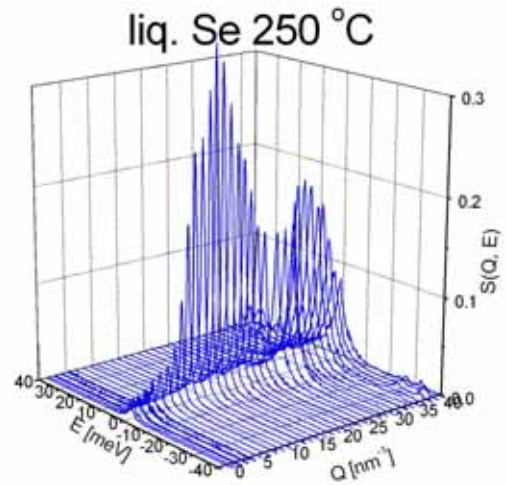


図 2 液体セレンの動的構造因子 $S(Q,E)$ の 3 次元プロット

ピーク位置から伝搬モードの励起エネルギー $\omega_p(Q)$ を求めることができる。図 3 (b) の $\omega_p(Q)$ は、 Q の小さい領域の $\omega_p(Q)$ である。破線で表される音速 1600 ms^{-1} の分散によく一致する。超音波で測定された液体セレンの断熱音速は 1080 ms^{-1} で、 $\omega_p(Q)$ から求められる動的音速は断熱音速に対して約 48% の大きな正の分散であることがわかった。これは液体金属で報告されている 10-20% の正の分散に比べて、倍以上大きな値である。

次に narrowing について調べる。ガウス関数は E^2 を掛けても解析的に積分値を求めることができる。図 3 (b) には、最適化された $\tilde{S}(Q, E)$ から求めた $\omega_0(Q)$ () と、中性子散乱の $S(Q)$ [4] を用いて計算した結果 (実線) を Q の関数として示す。測定された Q 領域で両者は概ね一致している。しかしながら詳細に見ると narrowing が起きる 13 nm^{-1} 付近では、 $\omega_0(Q)$ が実線の下側に偏っているようにも見える。すなわち 13 nm^{-1} 付近では、1 粒子運動を仮定した sum rule が予想するより $\omega_0(Q)$ が小さい。ここで (2) 式の m を変数と仮定して、実線が $\omega_0(Q)$ に一致するように有効質量 m_{eff} を求めた。その Q 依存性を図 3 (c) に示す。 m_{eff} は 1 粒子運動なら 1 原子となるべきであるが、 13 nm^{-1} 付近は 2-3 原子の大きな値をとる。 13 nm^{-1} に相当する相関距離は鎖内第 4 近接原子間距離に近い。乱れた原子鎖中に図 1 (a)、(b) に示すような原子配列が混在するとき、回転ポテンシャルの障壁により、両者は容易に局所配置を移り変われないと思われる。このため、この Q の音波に対して、2-3 個の粒子が集団であたかも 1 個の重い粒子のように応答することを、今回の結果は暗示している。これは、等方的な液体金属やレナード - ジョーンズ流体には無い、共有結合をもつ異方的な液体セレンに特徴的なダイナミクスであると考えられる。

最後に本研究は、細川伸也 (広工大) 松田和博 (京大) 筒井智嗣 (JASRI) Alfred Baron (JASRI) の各氏と共同で行われた。

参考文献

- [1] A. Axmann, et al., Discuss. Faraday Soc., **50**, 74 (1970).
- [2] W.A. Phillips, et al., Phys. Rev. Lett., **63**, 2381 (1989).
- [3] A. Chiba, et al., J. Chem. Phys., **119**, 9047 (2003).
- [4] K. Maruyama, private communication.
- [5] P.G. de Gennes, Physica, **25**, 825 (1959).
- [6] U. Dahlborg and L.G. Olsson, Phys. Rev. A **25**, 2712 (1982).

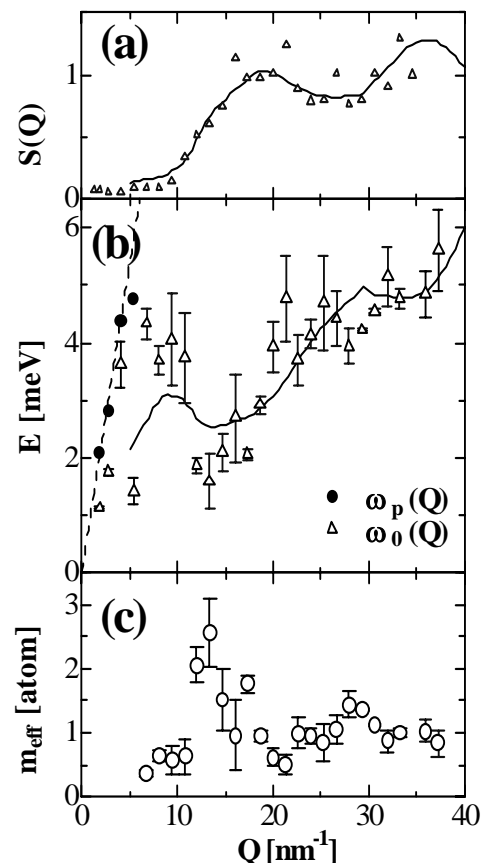


図 3 250 K における、
 (a) $S(Q, E)$ のエネルギー積分 () と中性子散乱 [4] により測定された $S(Q)$ (実線).
 (b) $\omega_0(Q)$ と $\omega_p(Q)$ の E - Q 分散関係
 (c) 有効質量の Q 依存性