

平成 20 年 3 月 28 日

平成 19 年度「拡散問題研究会ワーキンググループ」活動報告書

北海道大学大学院理学院 伊丹 俊夫

## 1. 構成メンバ

| 氏名    | 所属         |
|-------|------------|
| 伊丹 俊夫 | 北海道大学      |
| 正木 匡彦 | 芝浦工業大学     |
| 渡邊 匡人 | 学習院大学      |
| 鈴木 進補 | 大阪大学       |
| 水野 章敏 | 学習院大学      |
| 青木 拓克 | フルウチ化学     |
| 深澤 智晴 | IHIエアロスペース |
| 樋口 健介 | JAXA/ISAS  |

## 2. 本年度 WG 会合開催実績

本年度は 12 月 15 日に芝浦工業大学豊洲キャンパスで本年度の会合を開催した。本年度の計画と研究について（伊丹）、ISS-JEM 利用実験への応募について（正木）、新たな拡散係数測定法（樋口）、カナダ拡散研究の実情報告（鈴木）、本年度の活動方針などについて協議した（カッコ内は話題提供者）。

## 3. 活動目的

ドイツの Froberg らは、1986 年、スペースシャトル（ドイツの D1 ミッション）を用いた液体スズの自己拡散係数の無重力拡散実験から、実験精度を飛躍的に向上させることが可能であること、温度依存性は正確に絶対温度の二乗に比例する（現在の定説では必ずしも成立せず）ということを報告した。日本においても、内田、伊丹、依田らは、TR-IA 小型ロケット実験や

MSL-1 スペースシャトルを利用した宇宙実験を実施してきた。この間、伊丹らは、宇宙開発事業団のプロジェクト研究として系統的な基礎研究を展開してきた。その成果は、「液体 Ge 中の自己拡散および不純物拡散研究」に関して第一回国際公募の候補テーマとして採択され、宇宙実験機会をうかがっている。本 WG の目的は、このような宇宙拡散研究のポテンシャルの維持を図るべく、拡散情報、実験機会、実験機器の開発などについての意見交換の実施、JAXA 以外に研究拠点を構築すること、熱拡散など今後の ISS 利用研究候補の策定することである。

## 4. 活動内容

本年度の活動内容は、以下の通りである。

- (1). 拡散研究拠点の増設、
- (2). 第二回 JEM 利用テーマ募集への応募
- (3). ホット拡散実験の実施、
- (4). ヨーロッパ拡散実験の情報収集、
- (5). 液体 Ge の電子ダイナミクスの理論的解析の総まとめ

### 4.1 拡散研究拠点の増設

昨年度までに、学習院大学（水野）、芝浦工業大学（正木）にシアーセルのセル自作環境を整えてきた。すでに、黒鉛製の櫛嚙み合わせ型シアーセルの製作可能となっている。本年度は大阪大学（鈴木）にも一つの拠点を設けた。

### 4.2 第二回 JEM 利用テーマ募集への応募

第二回 JEM 利用テーマ募集へ正木 匡彦（芝浦工大）を代表者として応募した。搭乗員への、および、搭載回収時の負荷を著しく軽減した自走型のシアーセルを提案している。

#### 4.3 ホット実験の実施― 極端条件下の Ag-Au 合金の拡散係数の測定（正木）

宇宙実験では、時として想定を大きく外れた事態が発生し、その条件を前提とした実験や解析をしなければならないことが起こりうる。言い換えれば、宇宙実験はコストや実験機会の獲得などの問題からやり直しのきかない実験であることが多く、地上実験では破棄してしまうような実験条件でも実験をせざるを得ない状況が発生しうる。地上実験として極端に外れた条件の実験を行っておくことは、学術的な意義はともかく宇宙実験のセーフティーネットとしてはきわめて重要である。

加熱炉を用いた実験の場合、試料雰囲気制御は試料や坩堝の酸化腐食を防止するために極めて重要である。しかしながら、宇宙実験、特に ISS のような長期の微小重力実験インフラを使用する場合には、試料の封入から実験実施までの時間が長く、封入部からのガスリークが発生する可能性がある。試料部雰囲気の劣化に対して、地上実験では試料の再封入を行うが、宇宙実験ではその操作が不可能である。あらかじめ酸素濃度の極端に高い条件の実験を行い、そこで起こる現象や実験の成立の可否を確かめておくことで、宇宙実験としての「タフネス」を確認することができる。少々劣悪な条件においても成立するような実験を準備しておくことにより、最悪の事態においてもサイエンスサクセスを確保すること

が可能になる。

本研究はその手始めとして、極端に酸素濃度の高い環境（すなわち空气中）における Ag-Au 融液の拡散実験を実施し、実験としての成否やデータの確度の検証を行った。

拡散対には直径 1 mm、長さ 30 mm の純銀試料と同じ形状で 5 atomic% の金を含む Ag-Au 合金を使用した。それをグラファイト製のロングキャピラリーに装填して拡散実験を行った。あらかじめ実験温度（1100℃）に設定した電気炉に、試料を装填したグラファイト製のロングキャピラリーを入れ、熔融・拡散させた後、20 分後に炉から引き上げることで拡散を停止させた。この際、グラファイトおよび拡散対はアンブルには封入せず、空気と直接接した状態で加熱を行った。冷却後の試料を等間隔に切断し、X 線蛍光分析装置で試料濃度を測定した。その濃度プロファイルを誤差関数でフィッティングすることにより拡散係数を求めた。

得られた拡散濃度プロファイルは、実験条件に対応した Fick の第二法則の解析解によくフィットすることができた。しかし、得られた拡散係数自体、これまで、JAXA においてシアーセル法により得られた拡散係数より大きな値となっている。今後、電気炉の温度プロファイルの改善をはかり、より正確な拡散係数獲得を目指す。

#### 4.4 ヨーロッパ拡散実験の情報収集

平成 17 年 10 月 27 日に開催されたトピカルミーティング奈良に出席し、伊丹は拡散プロジェクトの成果概要、および、鈴木は、ドイツ・ベルリン工科大学において実施した長時間ロケット宇宙実験について

紹介した。この会議において、Frohberg 教授の引退のあと、見るべき活動の情報の無いヨーロッパにおいて、拡散 WG が立ち上がるという情報がもたらされた。この辺の事情については、渡邊 先生（学習院大）から詳細な情報がもたらされた。

**渡邊レポート** 2月18日から21日までドイツ航空宇宙センター（DLR）に滞在し、次期国際宇宙ステーション実験に内諾しているSEMITHERMプロジェクトの打ち合わせ等をおこなった。現在、DLRの Institute of Materials Physics in Space の所長であるProf. Dr. Andeas Meyerが液体中の拡散を専門としており、Meyer氏がDLRへ移動してきたInstitute内に新に拡散グループを形成した。現在Meyer氏が拡散グループのヘッドであるが、実際の実験を遂行する上でのリーダーは、Dr. Axel Griescheである。約1日にわたり、Meyer氏、Griesche氏と拡散研究についてディスカッションした。これまでは浮遊法と中性子散乱を組み合わせた実験を中心におこなってきたが、現在はロングキャピラリー法による拡散実験をGriesche氏を中心におこなっている。（Griesche氏はドイツの拡散研究をリードしてきたFrohberg教授の下で拡散の研究をおこなっていた。本WGのメンバーである鈴木氏の前に Frohberg教授のグループのリーダー格であったようである。）将来的には、ISSでの実験を検討しているようであるが、現在はロングキャピラリー中の拡散をX線透視法で直接観察する実験を立ち上げていた。このため、JAXA 拡散プロジェクトのシアセルのX線透視観察に非常に興味を持っていた。Frohberg教

授が引退した現在では、このグループが拡散研究のヨーロッパの中心となっており、4月24-25日にヨーロッパ内でのTopical Team MeetingのKickoffミーティングが開催予定であり、日本からの参加も要請され、拡散研究において日本との共同研究を強く望んでいることが伺えた。現在、伊丹、正木の両氏がこのミーティングへの参加の検討をおこなっている。これまでは、DLRの Institute of Materials Physics in SpaceではTEMPUS開発とその利用という立場から、電磁浮遊法による熱物性計測と凝固研究が中心を占めていたが、TEMPUSがコロンバスへ搭載が決定し、DLRの手を離れた今後は、DLRにおいてはMeyer氏が所長という立場にある関係上、拡散研究がかなりのウエイトを占めていくことが予想される。

#### 4.5 液体 Ge の電子ダイナミックス の理論的解析の総まとめ

第一回国際公募の候補テーマとして採択された研究課題、「異なる複雑性の程度を持つ14 (IVB) 属元素の液体状態における自己拡散係数と不純物拡散係数に及ぼす短距離秩序の役割の研究」、に関して、液体Geについての第一原理分子動力学を、拡散プロジェクトの活動として、実施した。その成果を本年度に論文投稿し、受理された（S.Munejiri, T.Masaki, T.Itami, et al. Phys. Rev. **B 77**, 1 (2008)）。このシミュレーションでは、従来のシミュレーション時間よりはるかに長い時間（76ps）と二種の境界条件を採用し、従来より小さな波数領域のその動的構造因子の再現に成功している。その概要を要約する。

液体 Ge 構造因子のショルダー および、動径分布関数の第一ピーク後の谷部の隆起などの実験的に得られる静的構造の特徴を再現することができた。さらに、三体の角度相関関数は正四面体角に近い角度の出現頻度が高いことを示している。

これら、静的な構造に加えて、平均二乗変位および速度相関関数から拡散係数を評価した。拡散係数は採用の境界条件に依存し、第一原理分子動力学のような少数粒子のシミュレーションで得られる拡散係数が必ずしも定量的には信用できないことを示している。

さらに、動的構造因子を広い範囲の波数および周波数範囲で評価し、X線非弾性散乱実験が与える動的構造因子と良く一致した。静的構造因子のピーク波数  $Q_p$  とすると、 $Q_p/2$  より小さな波数以下の波数領域におけるメインピーク周囲のサイドピークの存在、音響学的フォノンモードの存在、および  $Q_p$  付近のメインピークの narrowing、de Genes narrowing, など一般的な液体の動的構造の特質を再現した。

さらに、サイドピークのピーク位置の周波数と対応波数の関係、分散関係の波数ゼロの極限（長波長極限）の傾きは、超音波音速測定の声速と良く一致した。これまで、ほとんど、すべての液体についてのそのような傾きは超音波音速測定の声速より大きいと報告されている。この”positive dispersion”が液体 Ge に見られない(”no positive dispersion”)ことは、X線非弾性散乱実験においても見出されていて、液体 Ge の動的性質の特質と考えられる。この液体 Ge の”no positive dispersion”は、凝縮系物理のミステリーの一つとして多くの注目

を集めてきた。しかし、再実験を求める意見などが公表されていて、どちらかというのがこの分野の総説で明らかにされてきた。しかし、今回の第一原理分子動力学で”no positive dispersion”が再現されたことから、この現象は確実に存在していると考えられる。この原因として、液体の粘弾性的挙動に起因する、あるいは、液体中の原子の早い運動に起因するとの二つの見方が存在する。代表者らは、これに関係して、液体 Ge の動粘度が、液体 Si や液体 Sn、および Pb に比較して極めて小さなことを発見した。液体 Ge は液体 Si と同様に疎な構造を持つに関わらず原子質量が比較的大きいということが液体 Ge の”no positive dispersion”に関係していることが明らかになった。

さらに、詳細な個々の原子の軌跡解析を実施し、個別的な原子の移動に加えて、原子の集団的運動を見出した。

## 5. 活動内容

Selected papers and presentations are as follows:

- (1) T.Masaki, T.Fukazawa, Y.Watanabe, M.Kaneko, S.Yoda, and T.Itami, [Measurement of diffusion coefficients of Au in liquid Ag with the shear cell technique], J. Non Cryst. Solids, 353(2007), 3290-3294.
- (2) S.Munejiri, T.Masaki, T.Itami, F.Shimojo, and K.Hoshino, [The static and dynamic structure and the atomic dynamics of liquid Ge by the first-principle molecular-dynamics simulation], Phys. Rev. B77(2008), 1.