

令和元年6月13日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05475

研究課題名(和文)水素結合性液体の液体-液体相転移臨界点の探索

研究課題名(英文) Experimental search for liquid-liquid critical point in hydrogen-bonding liquids

研究代表者

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

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)：水素結合性液体であるメタノールを対象として、液体-液体相転移臨界点の探索を目指して研究を行った。 -100 、 5000 気圧までの低温高圧下のX線測定が可能な液体容器を開発し、実際大型放射光施設SPring-8を利用した液体メタノールの非弾性X線散乱実験に成功した。今後データ解析を進め、臨界点の存在について議論を行う。

一方で液体-液体相転移とガラス転移の関係性についても議論を行った。実はガラス転移は液体-液体相転移現象の一部として解釈が可能との推論を構築することが出来た。これまでいくつかの学会・会議で発表を行ったので、今後論文発表を目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水の熱力学異常を包括的に説明するとされる液体-液体相転移臨界点(LLCP)仮説。1990年代に説が提唱されたものの、これまで水のLLCPは実験的には検証されておらず、仮説の域を出ていない。もし検証に成功すれば、仮説が大きく進展することになり、学術的意義は大きい。

一方でLLCP仮説は単に水の異常を説明するだけではなく、その他一般の液体の熱力学を解釈する基礎理論となり得るのではないかと我々は睨んでいる。今回実際にガラス転移現象への適用を試みた。現時点では推論にすぎないものの、これまでのガラス転移研究にはない新たな視点を与えることができたと考えている。

研究成果の概要(英文)： We have studied to aim at the search for liquid-liquid phase transition critical point (LLCP) for liquid methanol which is a same hydrogen-bonding liquid as water. We have developed a liquid container capable of x-ray measurement under low temperature down to 170K and high pressure up to 500MPa and succeeded in inelastic x-ray scattering experiment with using synchrotron radiation facility SPring-8. We will analyze the data and discuss the existence of LLCP in liquid methanol.

On the other hand, we have discussed the relationship between liquid-liquid phase transition and glass transition phenomena. As a result, it was possible to construct the framework that glass transition can be interpreted as a part of liquid-liquid phase transition phenomena. We made presentations of this framework at several conferences, and we are planning to publish papers near future.

研究分野：不規則系物理学

キーワード：液体-液体相転移 ゆらぎ 非弾性X線散乱 ガラス転移

1. 研究開始当初の背景

水の様々な熱力学異常を包括的に説明するモデルとして、**液体 - 液体相転移臨界点** (LLCP=Liquid-Liquid phase transition Critical Point) **仮説**がある。しかしながら 1990 年代のシミュレーション研究に基づく提案[a]から既に 20 年以上が経つが、この仮説の実験的検証は未だになされておらず、従って**水の熱力学異常の理解も未だ完結していない**。予想される臨界点は極度の過冷却域 ("no-man's land"と呼ばれることもある) にあるとされ、実験的に到達できないことが大きな要因である。

一方我々は、**液体 - 液体相転移** (LLT=Liquid-Liquid phase Transition) に伴う「ゆらぎ」を**直接観測する手法を提唱している**[b]。非弾性 X 線散乱法 (IXS、周波数 ~ THz) と超音波法 (MHz) など、周波数の大きく異なる複数の音速測定手法を組み合わせることで、液体に内在する緩和の強度を抽出することが出来る。緩和強度は相転移に伴う「ゆらぎ」に連動して大きく変動すると考えられるので、緩和強度を測定することで結果として「ゆらぎ」が測定できるというものである。この手法では、LLT の (一次) 相転移領域や LLCP に直接到達せずとも周辺の「ゆらぎ」の変化を観察することで原理的にはその存在を検知することができる、というのが、平均物理量を測定する他の方法と比較した際の LLT 研究における利点である。

[a] P. H. Poole et al, Nature 360, 324 (1992)

[b] Y. Kajihara et al, J. Phys.: Condens. Matter 20, 494244 (2008)

2. 研究の目的

LLCP の実験的検証を目指す。我々のオリジナルなアプローチは以下の 2 点 (の組み合わせ) である。

(1) 実は LLT は水に限った話ではなく、液体全般に現れる現象であると考える研究者もいる。そこで実験対象を水に限定せずに水素結合系液体に広げ、その中から LLCP が実在液体領域あるいは浅い過冷却域に存在すると予想される系を選んで対象とする。

(2) 実験手法として、我々の提唱する「ゆらぎ」測定法を用いる。予想される LLCP 近傍の広い温度圧力領域 (= 超臨界領域) の「ゆらぎ」相図を作成することで、その増大傾向から LLCP の存在の可能性やその位置を議論する。

また LLT については近年、ガラス転移との関係がしばしば議論されるところである。「ゆらぎ」や緩和強度という観点から、LLT とガラス転移現象との関係についても議論をおこなう。

3. 研究の方法

低温高圧液体メタノールの IXS 測定

高温高圧の液体メタノールの IXS 測定の結果[c]は、気体 - 液体相転移臨界点 (239.5、80.8 気圧) に向かう緩和強度の増大とともに、150 以下の低温側に向かっても緩和強度の増大が見られる。これらの傾向は水と同様である。我々はこの低温側の緩和強度の増大が LLT によるものと考えている。実際ロシアのグループは、メタノールの密度および超音波速度の測定から、低温高圧領域における LLT の存在を主張している[c]。彼女らの実験結果を総合的に検討すると、約 -60、6000 気圧の浅い過冷却領域あたりに LLCP が存在する可能性がありそうである。そこで液体メタノールを第一の対象として「ゆらぎ」測定を行い、LLCP の存在の可能性を議論することにした。このためには、まずは X 線測定用の低温高圧液体装置を開発する必要がある。温度圧力の目安は -100、5000 気圧である。

[c] K. Yoshida et al, Chem. Phys. Lett. 440, 210 (2007)

[d] E. L. Gromnitskaya et al, JETP Lett. 80, 597 (2004)

水 - アルコール混合系の超音波測定

液体水 - アルコール混合系は、様々な熱力学異常を示すことが古くから知られており、両者の特殊な混合様式がその起源として長年信じられてきた[e]。一方「ゆらぎ」の観点からこの系を眺めてみると、水そのものの特殊な「ゆらぎ」がアルコール添加によって徐々に解消されていく、というシンプルな解釈が出来ることに我々は気づいた。既にこれまでの研究プロジェクトで、水とメタノール/エタノール/グリセロールの各アルコールとの混合系については「ゆらぎ」測定を完了しており、この解釈が 3 つの系全てに適用できることを確認している。今回さらに水 - (2-プロパノール) 混合系に対して超音波測定を行い、「ゆらぎ」の解消のされ方について、アルコールによる系統性を議論することにした。

[e] F. Franks et al., Quart. Rev. Chem. Soc. 20, 1 (1966).

LLT とガラス転移との関係に関する議論

ガラス転移現象は、低温化に伴い液体の緩和時間が急激に (ログスケールで) 増大していき、過冷却域のある温度でついには転移 = 固化して比熱に跳びが現れる現象である、と**従来の枠組みでは認識されている**。この枠組みは既に 100 年ほど前には確立していた模様である[f]。ただこの枠組みについては後年、所謂カウツマンパラドックスや熱力学第 3 法則の破れなど、重要

な問題が浮上しているが未解決のままである。そこで一度従来の枠組みをご破算して、ゼロベースでガラス転移を見つめ直してみることにした。ここで採用する大胆な仮定は、ガラス転移に伴う緩和時間の増大の起源は LLT に伴うゆらぎである、というもので、LLCP 仮説の拡張であり、液体の基礎物理概念の構築を目指す野心的な試みである。

[f] G.E.Gibson et al, J. Am. Chem. Soc. 45, 93 (1923)

4. 研究成果

低温高压液体メタノールの IXS 測定

-100、5000 気圧級の新規液体容器の開発にあたって、まずは既存の超臨界流体用の液体容器（耐圧 500 気圧、東洋高压社製、山口敏男氏所有）に冷凍機（Twinbird 社製、Sc-UE15E）を接触させることで、-100、500 気圧までの測定が可能な装置を作成した。この装置を用いて 2017 年度に SPring-8 の BL43LXU で IXS 実験を 2 度行い、必要な技術の洗い出しを行った。この結果を受けて 2018 年度、耐圧 5000 気圧の新規容器を作成、-100、3500 気圧までの広い温度圧力範囲での IXS 実験に成功した。図 1 に測定温度圧力点を示す。現在実験データの詳細な解析を行っているところであるが、基本的に圧力増加・温度低下で音速値は増加している。今後 LLCP の存在について議論を行う。

なおこの我々の LLCP の検証の方向性については、従来にはないものであるため、学会誌に解説記事を発表し、その普及に努めた。

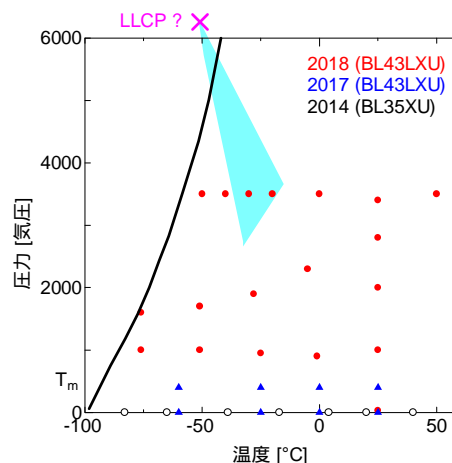


図 1：IXS 測定の温度圧力条件。水色のハッチ領域は LLT に関する異常が報告されている領域。ピンクのバツ印は予想される LLCP。

水 - アルコール混合系の超音波測定

液体水 - (2-プロパノール) 混合系の超音波測定（周波数：10MHz）を行った。図 2 に音速の温度依存性を示す。15 モル%以上のプロパノール濃度では、温度上昇と共に音速はほぼ直線的に低下しており、通常の液体の振る舞いである。一方で 10 モル%以下の組成ではこの直線性が急速に失われ、（音速の温度係数が正という）水の異常性が強く表れていると見ることができる。水 - アルコール混合系に於いて、この水の異常性が表れるアルコール濃度はメタノール、エタノールと進むにつれ低濃度へとシフトしており、炭素数や分子量との関係について議論を行った。

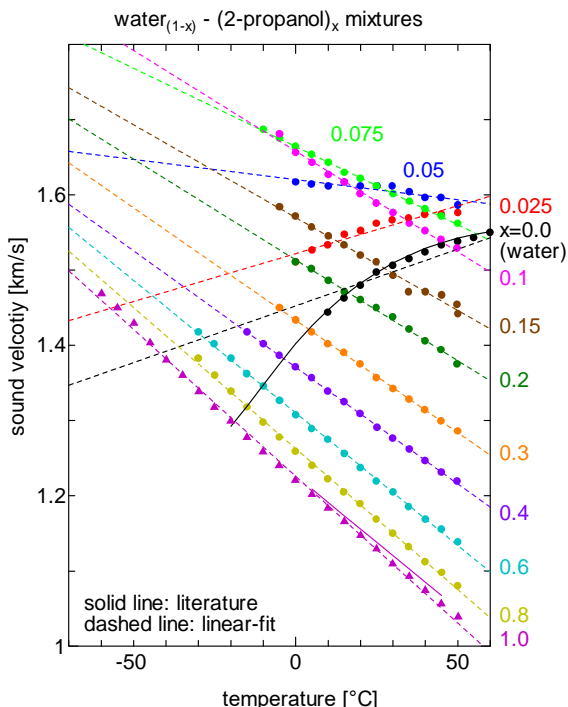


図 2：水 - (2-プロパノール) 混合系の超音波音速。図中の数字はプロパノールモル濃度。実線は文献値、破線は測定値の直線近似である。

LLT とガラス転移との関係の議論

LLT に伴うゆらぎがガラス転移の起源であると仮定して、ガラス転移現象を説明する枠組みの構築を行った。従来の枠組みにおいて、緩和時間の増大をもたらすとされている所謂構造エントロピーは、この枠組みでは相転移エントロピーに置き換えられる。興味深いのは、LLT の温度圧力相図上での振る舞いを考察することである。ガラス転移においては、様々な物質系をスケールするフラジリティと言う現象論パラメータが提唱されている。一般にフラジリティは物質に依存すると考えられているが、その本質については詳しいことはわかっていない。我々の枠組みではフラジリティが圧力変化することが導かれ、LLCP への距離という明確な意味づけがなされる。実際フラジリティが圧力依存するとの実験結果も既にいくつか報告されている [g]。フラジリティの圧力依存性はこれまでの理論では導かれていない新規の知見であり、重要

な成果であると考えている。

また一方で、LLT がガラス転移の起源であるとの仮説の妥当性について、ガラス形成物質の典型例の一つであるセレン - テルル混合系の緩和現象を考察してみた。我々の「ゆらぎ」測定 [a,h] や SAXS 測定 [i] の結果は、緩和強度や密度ゆらぎが LLT の中心付近で極大を示しており、少なくとも本系では緩和現象の起源は低温化ではなく LLT であることをはっきりと示している。緩和時間の直接測定はないが、超音波吸収測定 [j] の結果は、ナノ秒程度の緩和時間を持つ非常にスローな緩和が生じていることを示しており、またこの緩和時間の温度依存性もまた、低温化ではなく LLT が起源であることを示唆している。ガラス転移の起源を LLT に求めることは、少なくとも本系に於いてはかなりの証拠が揃っていることがわかった。

これらの結果は、いくつかの学会や国際会議で発表を行った。今後論文文化を目指す。

[g] R. L. Cook et al, J. Chem. Phys. 100, 5178 (1994)

[h] in preparation

[i] Y. Kajihara et al, Phys. Rev. B 86, 214202 (2012)

[j] M. Yao et al., J. Non-Cryst. Solids 312-314, 361 (2002)

以下は、当初の予定にはなかった内容

ガラス転移液体の高圧下における比熱測定

の枠組みを今後実験的に立証していく上では、ガラス転移液体の高圧下における様々な実験が必要となってくる。そのうち比熱測定に関して、島根大の西郡氏との共同研究を開始した。彼らの開発した「3 次元熱緩和法」は、高圧下で比熱の絶対値を求めることが可能な手法である。元々は固体試料を測定するための手法であったが、液体試料に適用するための改良を行った。これまで 2 万気圧、-200 までの液体グリセロールの比熱測定に成功している。今後比熱の絶対値の決定方法などさらに改良を重ね、論文発表を目指す。

過冷却液体テルルの X 線小角散乱 (SAXS) 測定

液体テルルあるいは液体テルル - セレン混合系は水同様の熱力学異常を示し、古くから過冷却域における LLT の存在が指摘されてきた系である。既に我々は液体テルル - セレン混合系に対して SAXS 測定を行い、密度ゆらぎが LLT と連動しており、また LLT の中心付近で密度ゆらぎが極大を示すことを初めて観測し、2012 年に論文で報告していた [i]。ただ実はこの時の実験では、液体テルル単体については有意な密度ゆらぎの変化を検知できていなかった。これは、テルルでは LLT は極度の過冷却域に存在すると考えられており、融点以上の液体領域ではゆらぎの変化が観測精度よりも小さかったためと結論づけていた。しかし 2017 年末に SPring-8 に新規の 2 次元検出器 (CsI シンチレータ + Si 検出器) が導入されることになった。従来の検出器 (イメージングプレート) に比して特に検出速度の劇的な向上が見られ、約 1 分間隔 (従来露光時間 20 分 + 読取時間など 10 分程度) での SAXS 測定が可能になった。これにより、試料を融点下で冷却しながらのリアルタイムの SAXS 測定が可能になり、固化するまでの間に約 150 の過冷却状態の測定に成功した。測定した小角散乱強度は、非常に微小 (混合系に比して約 1/10) ながら過冷却域で極大を示しており、単体テルルにおいても LLT に対応した密度ゆらぎの観測に成功した。同時に測定した密度も文献値とほぼコンシステントな値を示しており、データの信頼性は高いと考えている。今後論文発表を行う。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件、いずれも査読有)

梶原行夫、乾雅祝、尾原幸治、「液体 Se₅₀-Te₅₀ 混合系の液体 - 液体相転移に伴う密度ゆらぎの変化 : 単色 X 線による測定」、SPring-8/SACLA 利用成果集 7 (2019), accepted

Masanori Inui, Yukio Kajihara (and 5 others), “Dynamical sound speed and structural inhomogeneity in liquid Te studied by inelastic x-ray scattering”, J. Non-Crystalline Solids: X1 (2019) 100006
DOI: 10.1016/j.nocx.2018.100006

Yukio Kajihara (and 4 others), “Inelastic x-ray scattering measurements of liquid water-glycerol mixtures”, EPJ Web. of Conf. 151 (2017) 06003 (8pp)
DOI: 10.1051/epjconf/201715106003

梶原行夫、「「ゆらぎ」に着目した液体 - 液体相転移臨界点仮説の検証」、高圧力の科学と技術 26 (2016) 288-296
https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jshpreview/26/4/_contents/-char/ja/

梶原行夫、乾雅祝、尾原幸治、「2 元共晶合金 Pb-Sn 系の液体における密度ゆらぎ」、SPring-8/SACLA 利用成果集 4 (2016)
DOI: 10.18957/rr.4.2.166

[学会発表](計 16 件)

国内会議・研究会：

西郡至誠, 長木直昭, 三谷龍太郎, 梶原行夫, 「3次元熱緩和法によるグリセロールの高圧力下比熱測定」, 物理学会 2019 年年次大会 (2019/03)

梶原行夫ほか 2 名, 「過冷却液体テルルの小角 X 線散乱」, 物理学会 2018 年秋季大会(2018/09)

長木直昭, 三谷龍太郎, 西郡至誠, 梶原行夫, 「グリセロールの高圧下比熱測定」, 物理学会 2018 年秋季大会 (2018/09)

梶原行夫, 「ガラス転移の起源を液体 - 液体相転移に求める」, 東大物性研短期研究会：ガラスと関連分野の最先端研究 (2018/05)

梶原行夫ほか 2 名, 「ガラス転移の起源を液体 - 液体相転移に求める」, 物理学会 2018 年年次大会 (2018/03)

梶原行夫, 「液体水 - アルコール混合系の熱力学異常：再考」, 化学工学会第 49 回秋季大会 (2017/09), 招待講演

温水啓, 梶原行夫ほか 1 名, 「水 - グリセロール混合系の超音波速度測定 2」, 物理学会 2017 年年次大会 (2017/03)

温水啓, 梶原行夫ほか 1 名, 「水 - グリセロール混合系の超音波速度測定」, 物理学会 2016 年秋季大会 (2016/09)

梶原行夫ほか 2 名, 「エントロピーに時間概念を導入する - 液体の「速い音速」問題からガラス転移へ」, 物理学会 2016 年秋季大会 (2016/09)

乾雅祝, 梶原行夫, 細川伸也, 松田和博, 筒井智嗣, アルフレッドバロン, 「非弾性 X 線散乱で観測した高温高圧下の液体テルルの音響モード」, 物理学会 2016 年秋季大会 (2016/09)

国際会議：

Y. Kajihara (and 2others), “Where Come from Dynamic Heterogeneity in Glass Transition? : Similarity with Liquid-Liquid Transition”, 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (8IDMRCS), Wisla in Poland (2017/07), Oral

K. Nukumizu, Y. Kajihara, M. Inui, “Ultrasonic Sound Velocity Measurements for Liquid Water-Glycerol Mixtures”, 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (8IDMRCS), Wisla in Poland (2017/07), Poster

Y. Kajihara (and 2others), “Simple scenario for glass transition phenomena based on liquid-liquid transition framework”, 10th Liquid Mater Conference, Lyubljana in Slovenia (2017/07), Poster

N. Shibata, Y. Kajihara (and 3others), “Sound velocity measurements of liquid water-methanol mixtures”, The 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-16), Bonn in Germany (2016/09), Poster

Y. Kajihara (and 4others), “Inelastic x-ray scattering measurements of liquid water-glycerol mixtures”, The 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-16), Bonn in Germany (2016/09), Poster

Y. Kajihara (and 2others), “Time concept of entropy: from "fast sound" to glass transition”, The 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-16), Bonn in Germany (2016/09), Oral

〔その他〕

ホームページ等

梶原行夫 HP:

<https://home.hiroshima-u.ac.jp/kajihara/index.html>

6 . 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：乾 雅祝

ローマ字氏名：INUI Masanori

(3)研究協力者

研究協力者氏名：アルフレッド バロン

ローマ字氏名：Alfred Q. R. Baron

(4)研究協力者

研究協力者氏名：山口 敏男

ローマ字氏名：YAMAGUCHI Toshio

(5)研究協力者

研究協力者氏名：吉田 亨次

ローマ字氏名：YOSHIDA Koji

(6)研究協力者

研究協力者氏名：西郡 至誠

ローマ字氏名：NISHIGORI Shijo