

機関番号：15401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20740223

研究課題名 (和文)

金属-非金属転移流体のダイナミクス ～ゆらぎを切り口とした相転移記述の試み～

研究課題名 (英文) Liquid dynamics at metal-nonmetal transition - Attempt at description of the phase transition through fluctuations -

研究代表者

梶原 行夫 (KAJIHARA YUKIO)

広島大学・大学院総合科学研究科・助教

研究者番号：20402654

研究成果の概要 (和文)：

金属-非金属転位に伴う液体のダイナミクスの変化を観測し、転移に伴う「ゆらぎ」との関連を議論した。大型放射光施設 SPring-8 を用いた非弾性 X 線散乱、X 線小角散乱手法により、転移を起こす代表例であるセレン-テルル混合系、また議論の標準材料として、気体-液体相転移に伴う「ゆらぎ」が顕著になる超臨界流体水について測定を行った。密度ゆらぎの増大、「速い音速」と呼ばれる現象、など共通した現象を観測し、議論を進めた。

研究成果の概要 (英文)：

We measured liquid dynamics at metal-nonmetal transition region and discussed the relation between the dynamic and the fluctuations derived from the transition. The experimental methods are inelastic x-ray scattering and small-angle x-ray scattering measurements; the sample systems are liquid Se-Te mixtures, that are representative metal-nonmetal transition system and supercritical fluid water, which is as a standard system that the relation between fluctuations and liquid-gas transition is already known. These measurements revealed two common features in the transition region: density fluctuations and "fast sound" phenomena.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 数理物理・物性基礎

キーワード：不規則系

### 1. 研究開始当初の背景

超臨界流体水銀、液体セレンーテルル混合系などでは、温度や圧力変化によって金属から非金属（半導体／絶縁体）に転移することが古くから知られている。また近年のダイナミクス研究で、このような流体系の金属－非金属転位では、その転移の微視的なメカニズムの相違にも関わらず、共通した特異なダイナミクスを呈することが明らかになってきた。特に、水銀の転移領域で得られた「速い音速」現象（非弾性X線散乱測定などマイクロスコピックな手法で得られる縦波の速度が、超音波測定などマクロな手法で得られる音速に比べて非常に速い状態）は、常温常圧付近の液体の水でも観測されているが、そのメカニズムについては、全く解明されていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、流体系の金属－非金属転移に伴い生じる特異なダイナミクスについて、その起源を明らかにすることを目的とした。特に「速い音速」が、転移に付随した「ゆらぎ」であるとの仮説をたて、まずは金属－非金属転位に共通した振る舞いであることの実証を行い、転移との関係を議論することを目指した。

また液体など不規則系物質の相転移の議論は、固体結晶などに比べて遅れており、本研究で扱う金属－非金属転位もしかりである。この「ゆらぎ」を切り口にして、相転移としての位置づけの議論の枠組みができないかについても試みることにした。

### 3. 研究の方法

流体系の金属－非金属転移の代表例であるセレンーテルル混合系に対して、大型放射光施設 SPring-8 を用いた非弾性X線散乱測定によりダイナミクスを観測した。特に、「速い音速」が転移に伴いどのように変化するかに着目した。X線小角散乱測定により密度ゆらぎの観測も行った。また一方で「速い音速」現象と「ゆらぎ」との関係を明確にするため、（気体－液体相転移に伴う「ゆらぎ」の位置づけが既に明らかになっている）超臨界水についても「速い音速」の観測を行い議論の材料とした。

### 4. 研究成果

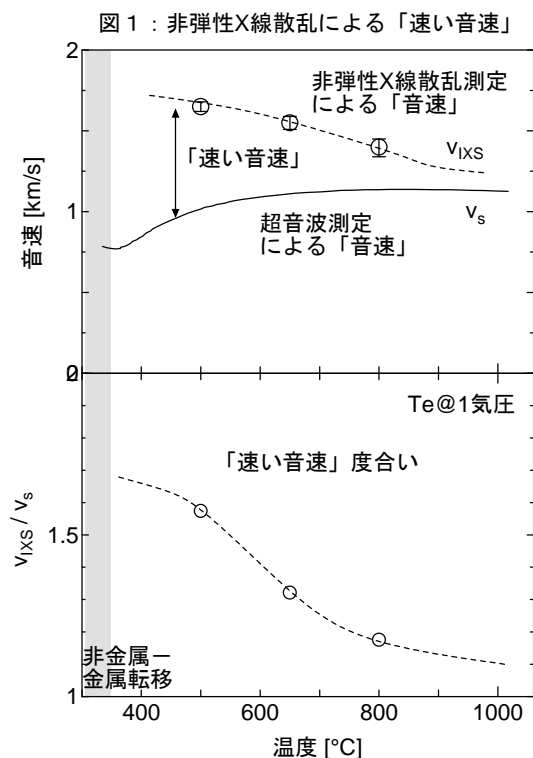
液体セレンーテルル混合系 3 組成（pure-Te, Se50-Te50, Se70-Te30）の非弾性X線散乱測定により、転移領域に近づくにつれ徐々に「速い音速」度合いが大きくなり（図1：pure-Te の結果）、その中心付近で極大となることが分かった。また熱力学表式を元にして、「速い音速」のメカニズムについて初

めて定式化を試み、ゆらぎとの関係について議論した。[うち pure-Te の結果については、発表論文 2。その他の組成についても現在論文準備中。]

またこれらの系については、別途X線小角散乱測定を行った。その結果 Se50-Te50, Se70-Te30 では、転移領域で小角散乱強度が極大となることを観測し、転移に伴い密度ゆらぎが増大していることを実証した（図2：Se50Te50 の結果）。セレンーテルル混合系については、音速などマクロな熱力学物性の異常から既に 1980 年代に不均質構造の存在が予想されていたが、そのメスコピックな直接証拠が得られたのはこれが初めてである [Se50-Te50 について発表論文 1。その他組成現在論文準備中]。

超臨界水の非弾性X線散乱測定では、気体－液体臨界点に近づくにつれ、「速い音速」度合いが大きくなることを観測し、この「速い音速」が相転移に伴う「ゆらぎ」の指標として有効であることが実証された。また「速い音速」は一方で、250℃以下で低温に向かうにつれ大きくなる傾向も示しており、過冷却域に別の「臨界点」が存在することも示唆している。これは近年、水の熱力学異常を統一的に理解するアイデアとして注目されている「液体－液体臨界点思想」を支持する結果となっている。

「速い音速」あるいは「ゆらぎ」に着目したこのような研究の方向性は、金属－非金属転位に限らず、一般の液体－液体相転移に適用できるものと考えられ、今後適用範囲を広げた研究が期待できる。



X線小角散乱測定」、第24回日本放射光学会年会、2011/01/10、つくば国際会議場

[3]梶原行夫、「液体セレン-テルル混合系の静的・動的構造」、第51回高压討論会、2010/10/22、仙台戦災復興記念館

[4]Y. Kajihara, “Fast sound’ and liquid-liquid phase transitions: liquid water and liquid chalcogen systems”, 7th International Conference on Inelastic X-ray Scattering (IXS2010), 2010/10/11-14, Grenoble in France

[5]梶原行夫、「ゆらぎに着目した液-液相転移研究 II」、日本物理学会秋季大会、2010/09/25、大阪府立大学

[6]Y. Kajihara, “Static and Dynamical Inhomogeneity At Liquid - Liquid Phase Transition of Se-Te Mixtures”, XIV Liquid and Amorphous Metals Conference, University of Rome in Italy, 2010/07/11-16

[7]梶原行夫、「ゆらぎに着目した液-液相転移研究」、日本物理学会第65回年次大会 2010/03/21、岡山大学

[8]梶原行夫、「ゆらぎに着目した液体研究」、第23回日本放射光学会年会、2010/01/08、イーグレ姫路

[9]梶原行夫、「超臨界水の非弾性X線散乱」、日本物理学会秋季大会、2009/09/27、熊本大学

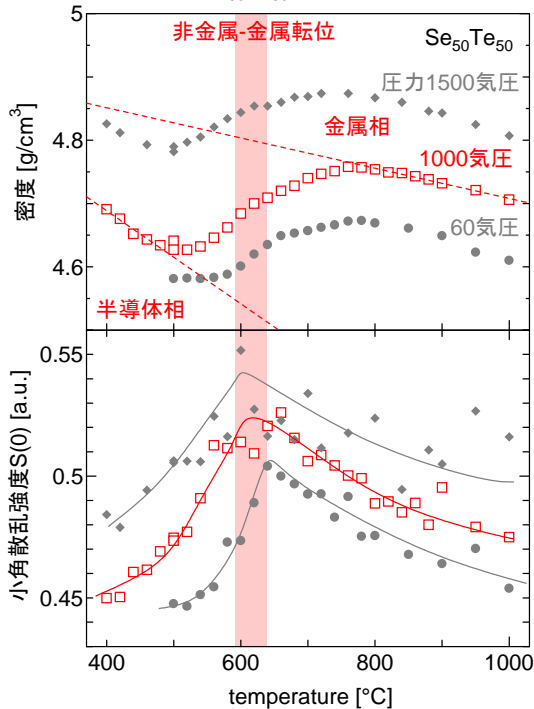
[10]Y. Kajihara, “Small-angle x-ray scattering and density measurements of liquid Se50-Te50 mixture at high temperatures and high pressures using synchrotron radiation”, Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50, Odaiba in Japan, 2009/07/26-31

[11]梶原行夫、「放射光を利用した液体Se50Te50混合系の高温高压下のX線小角散乱および密度測定」、日本物理学会第64回年次大会、2009/03/29、立教大学

[12]梶原行夫、「液体シリコンのX線小角散乱測定および密度測定」、第49回高压討論会、2008/11/13、姫路商工会議所、

[13]梶原行夫、「水銀-微量不純物系の超臨界領域における相分離挙動：X線回折および蛍光X線分析」、日本物理学会秋季大会、2008/09/22、岩手大学

図2: Se<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>のX線小角散乱測定



## 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 2 件、いずれも査読有、本人主著者分のみ)

[1]Y. Kajihara, M. Inui, K. Matsuda, Y. Tomioka, “Small-angle x-ray scattering and density measurements of liquid Se50-Te50 mixture at high temperatures and high pressures using synchrotron radiation”, J.Phys.: Conference series 215 (2010) 012078

[2]Y. Kajihara, M. Inui, S. Hosokawa, K. Matsuda and A. Q. R. Baron, “Dynamical inhomogeneity of liquid Te near the melting temperature proved by inelastic x-ray scattering measurements”, J.Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 494244

[学会発表] (計 14 件、本人登壇分のみ)

[1]梶原行夫、「液体-液体相転移に伴うゆらぎと『速い音速』現象」、日本物理学会第66回年次大会、2011/03/25、新潟大学

[2]梶原行夫、「液体セレン-テルル混合系の

[14]Y. Kajihara, “Dynamical inhomogeneity of liquid Te near the melting temperature proved by the inelastic x-ray scattering measurements”, 7th Liquid Matter Conference (LMC7), Lund in Sweden, 2008/6/27-7/1

[その他]  
ホームページ等

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梶原 行夫 (KAJIHARA YUKIO)  
広島大学・大学院総合科学研究科・助教  
研究者番号：20402654

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし