

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 10 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740265

研究課題名(和文) 水の液-液相転移と「速い音速」現象：ゆらぎ=エントロピーの直接測定

研究課題名(英文) "Fast sound" phenomena and liquid-liquid phase transition in liquid water: direct measurement of fluctuations = Entropy

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) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、「速い音速測定」と呼ぶ新たな実験手法が、液体中の「ゆらぎ」=エントロピーの直接観測として利用できること、また、水の液体-液体相転移現象の理解を深めるために非常に有効であることを近年提言し、この手法による独自の液体研究を行っている。

本研究では水-アルコール系、水と類似の熱力学異常が観測されているテルル系、を主な対象として、この手法の有効性を立証すると共に、それぞれの系のゆらぎの状態を議論した。

研究成果の概要(英文)：We have recently carried out research into liquids by a new experimental method called "fast sound measurement" which is proposed by us. This method can directly detect fluctuations in liquids and it can make crucial contribution to understand the liquid-liquid phase transition phenomena of water.

In this project, we applied this method to (1) water-alcohol mixture and (2) liquid Te system which exhibit its similar thermodynamic anomalies to liquid water. We demonstrated the validity of the method through these application and also discussed fluctuations in these systems.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：数理物理・物性基礎

キーワード：液体-液体相転移 ゆらぎ ダイナミクス エントロピー

1. 研究開始当初の背景

4 で密度が極大になるなど、水は様々な熱力学異常を示す。このありふれた事実はしかしながら、そのメカニズムについては十分に解明されてはいない。近年有力視されているモデルとして、液体 - 液体相転移に伴う「ゆらぎ」を考慮するものがあるが、現実にはゆらぎの直接測定は難しく、決定的な実験証拠を得るには至っていない。

我々は非弾性 X 線散乱 (IXS) / 超音波 (US) 測定の音速比較で得られる「速い音速」と呼ばれる現象が、ゆらぎ = エントロピーの直接測定として利用できることを提唱し、この「速い音速測定」手法による上記問題へのアプローチを試みている。実際これまでに、亜臨界 - 超臨界の水、セレン - テルル系など液体 - 液体相転移が予想されている系を対象として測定を行い、速い音速度合いが転移に連動することを実証してきた。

2. 研究の目的

我々の目的は、水の液体 - 液体相転移現象を「ゆらぎ」の観点から議論することにある。しかし実際には、水の真の液体 - 液体相転移は、「no-man's land」と呼ばれる極度の過冷却域に存在し、通常の方法では到達不可能である。従って、この系そのものに対してこれまで以上の実験的証拠を得るのは非常に難しいと考えている。

そこで本研究では、他の類似の系に対して速い音速測定を行い、それらの系に対してゆらぎの観点からの議論を積み重ねていくことで、間接的に水単体のゆらぎと相転移の関係に解釈を与えていくアプローチをとる。

また一方、速い音速測定の有効性については、広く認知されているとは言いがたい面もある。実験証拠の積み重ねにより、その有効性も実証していきたい。

3. 研究の方法

ゆらぎが存在すると考えられる以下の 3 つの系を取り挙げ、速い音速測定や密度ゆらぎ測定を行い、ゆらぎの観点から現象の記述を行う。

水 - アルコール系

音速の組成依存性が濃度 10-20% 付近で極大を示すなど、様々な熱力学異常が観測されている。そのメカニズムについてはいくつかのモデルが提唱されているが、直接的な実験的証拠がないことから結論には至っていない。ただほとんどのモデルは、水とエタノールの特殊な混ざり方を議論するのみで、純物質である水そのものにゆらぎが存在することを全く考慮していない。ゆらぎの直接観

測データが提供されれば、議論の大きな進歩が期待できる。

テルル系

液体テルルは、融点 (450) 付近で密度が極大を示すなど、水と同じような熱力学異常を示すことが知られ、過冷却域に存在する金属 - 非金属転移との関連が議論されてきた。我々はこれまでも、テルル単体およびセレンを混合した系を対象としてゆらぎの測定を行い、ゆらぎの観点から議論を行ってきたが、この方向性をゲルマニウム添加した系にも展開する。

2 元合金系

この系は水の熱力学異常と直接関係するものではないが、ゆらぎ測定の発展が見込める応用例として採用した。

2 元合金系では、いろいろな相図 (融解曲線) が現れ、その解釈については、冶金学の立場 = 固体側からの現象論がほぼ確立している。しかし一方で、液体側の知見はほとんどない。液体のゆらぎの実験材料を提供し、液体、固体を含めた統一的な解釈を目指す。

4. 研究成果

水 - アルコール系

大型放射光施設 Spring-8 を利用して、水 - エタノール系の常温常圧での IXS 測定を行った。図 1 (a) に、この測定で得られた音速 V_{IXS} の組成依存性を丸印で示す。超音波速度 V_{US} も実線で示す。今回の測定で得られた V_{IXS} は組成に対して単調な減少を示すのみで、特に異常は見られない。ここで重要なパラメータは、「速い音速度合い」 (= 両音速の比、 V_{IXS}/V_{US} 、図 1 (b)) である。我々の主張では、これは系の「ゆらぎ」を直接反映する物理量であり、この実験結果からは、「水 (単体) に存在するゆらぎが、エタノールの添加により急激に減少し、15% 付近でそのかなりの部分が解消されている。ただ、エタノール (単体) でもゆらぎはゼロではない。」と解釈できる。つまり、超音波速度についてはこれまで、「10% 付近にピークを持つ」と解釈されてきたが、この見方は正しくなく、「ゆらぎによって 0% 組成近くで音速が低下している」が正しい見方となる。このようなゆらぎの観点からの理解は、過去 X 線小角散乱などの結果から議論されたこともあったが、報告者により異なる結果が得られていたこと、あるいは変化そのものが非常に微小であったこと、から決定的な証拠となり得ていなかった。今回、議論を進展させる上で、重要な実験事実を得たと考えている。現在論文を準備中である。

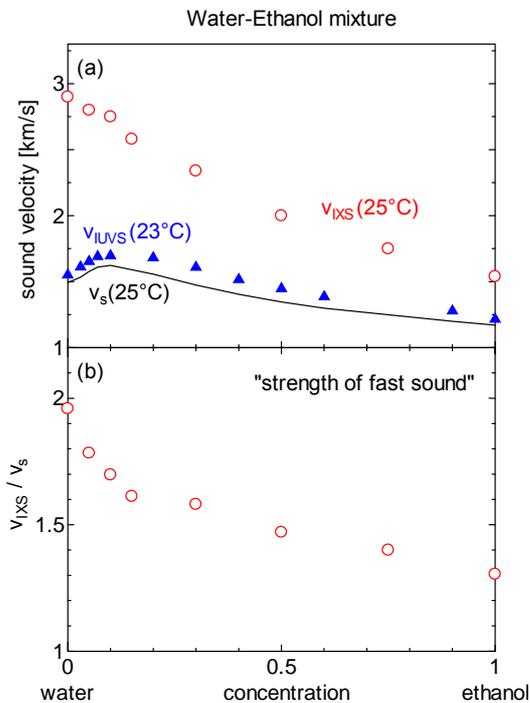


図 1 : (a)水 - エタノール系の音速。IXS 測定 (丸)、IUVS 測定 (三角)、超音波測定 (実線) それぞれによるもの。(b)速い音速度合い。

また議論を補強する実験データを取得するため、イタリア放射光施設にて、非弾性紫外線散乱 (IUVS) も行った。X 線と比較すると紫外線は移行エネルギー / 運動量が低く、より遅い / 大規模なダイナミクス (原子運動) を測定することが期待できる。常温付近の音速 V_{IUVS} の組成依存性は、ほぼ超音波速度と一致する値が得られた (図 1 (a) 三角印)。これは系の緩和時間が紫外線の周波数よりも十分速い、しかし X 線の周波数よりは十分遅い、ことを示している。またこの IUVS 測定では氷点下に至る温度変化測定も行った。その結果低温領域では、 V_{IUVS} は V_{US} から逸脱を始め、最終的にはかなり大きな値を示すようになった。これは系の緩和時間が急激に遅くなり、紫外線の周波数程度に到達したためと考えられる。今後低温領域についても速い音速測定 (IXS 測定) を行い、系に対するゆらぎの議論を進展させたい。

テルル - ゲルマニウム系

Spring-8 を利用した SAXS、IXS 測定を行った。液体 - 液体相転移の存在が指摘され、負の熱膨張係数が現れる温度領域で、小角散乱強度 $S(0)$ は極大を示し、相転移に伴う密度ゆらぎの存在をこの系で初めて実証した。これはテルル - セレン系 [発表論文 5] に続くもので、先の結果を補強する結果である。また速い音速度合いもこの領域で増大を示し、系のゆらぎの存在が実証できた。現在論文を準備中である。

2 元合金系

2 元合金系のうち、(A) 融解曲線が上に凸で相分離が期待される Ga-Bi 系および (B) 共晶点を有する Pb-Sn 系について、SAXS 測定を行い、密度ゆらぎの状態を調べた。

(A) については、臨界組成 (Bi30-Ga70) において、温度降下に伴い小角散乱強度が急激に増大し、融点付近で発散する傾向が得られた。これは典型的な相分離の前駆現象であり、ゆらぎが増大していることが確認できた。

(B) 共晶点付近で液体のゆらぎが増大するか否かについては、過去相反する報告がなされている。この矛盾は実験データが間接的なモノであったためと考えている。我々の結果では、共晶点ではゆらぎの増大は全く観測されなかった。むしろ共晶点から離れた領域でゆらぎが増大する傾向が得られた。このような結果は過去報告がなく、新たな発見と考えている。ただ、実験上のエラー (測定システムの問題) の可能性が一部考えられるため、別の測定システムでの検証実験を計画したが、Spring-8 の課題が採択されず、検証を行うまでには至らなかった。今後なんらかの形で検証を行い、論文公表につなげたい。

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 5 件、いずれも査読あり)

[1] K. Kimura, K. Matsuda, N. Hiraoka, T. Fukumaru, Y. Kajihara, M. Inui, and M. Yao, "Inelastic x-ray scattering study of plasmon dispersions in solid and liquid Rb", *Physical Review B* 89 (2014) 014206, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.014206>

[2] K. Matsuda, T. Nagao, Y. Kajihara, M. Inui, K. Tamura, J. Nakamura, K. Kimura, M. Yao, M. Itou, Y. Sakurai, and N. Hiraoka, "Electron momentum density in liquid silicon", *Physical Review B* 88 (2013) 115125, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.115125>

[3] Masanori Inui, Yukio Kajihara, Koji Kimura, Takayuki Fukumaru, Kazuhiro Matsuda, Makoto Yao, "Chemical order in liquid As₂Se₃ at high temperatures obtained by X-ray scattering and reverse Monte Carlo modeling", *Journal of Non-Crystalline Solids* 366 (2013) 22-29, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.035>

[4] S. Hosokawa, S. Munejiri, M. Inui, Y. Kajihara, W.-C. Pilgrim, Y. Ohmasa, S.

Tsutsui, A. Q. R. Baron, F. Shimojo and K. Hoshino, "Transverse excitations in liquid Sn" *Journal of Physics: Condensed Matter* 25 (2013) 112101 (5pp) 、
10.1088/0953-8984/25/11/112101

[5] Y. Kajihara, M. Inui, K. Matsuda, T. Nagao, and K. Ohara, "Density fluctuations at the continuous liquid-liquid phase transition in chalcogen systems", *Physical Review B* 86 (2012) 214202 (4pp) 、
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.214202>

〔学会発表〕(計6件、本人登壇分のみ)

[1] 梶原行夫、S. Di Fonzo、斎藤真器名、C. Masciovecchio、乾雅祝、筒井智嗣、A. Q. R. Baron、「水 アルコール混合系の「速い音速」測定とゆらぎ II」、日本物理学会第69回年次大会、2014/03/27、東海大学

[2] 梶原行夫、S. Di Fonzo、斎藤真器名、C. Masciovecchio、乾雅祝、筒井智嗣、A. Q. R. Baron、「水 アルコール混合系の「速い音速」測定とゆらぎ」、第27回日本放射光学会年会、2014/01/11、広島国際会議場

[3] 梶原行夫、S. Di Fonzo、斎藤真器名、C. Masciovecchio、乾雅祝、筒井智嗣、A. Q. R. Baron、「水 アルコール混合系の「速い音速」測定とゆらぎ」、日本物理学会秋季大会、2013/09/25、徳島大学

[4] Y. Kajihara, S. Di Fonzo, M. Saito, C. Masciovecchio, M. Inui, S. Tsutsui and A. Q. R. Baron, "Fast sound" measurements for liquid water-alcohol mixtures, 8th International Conference on Inelastic X-ray Scattering (IXS2013), 2013/08/11-14, SLAQ in USA

[5] 梶原行夫、乾雅祝、千葉文野、筒井智嗣、アルフレッドバロン、尾原幸治、「液体 Ge-Te 系の X 線小角および非弾性 X 線散乱測定」、日本物理学会第68回年次大会、2013/03/26、広島大学

[6] 梶原行夫、乾雅祝、尾原幸治、「共晶系合金液体・錫 - 鉛系の X 線小角散乱実験」、日本物理学会秋季大会、2012/09/19、横浜国立大学

〔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