

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K03789

研究課題名（和文）水の音速緩和強度の温度圧力相図の作成 - 液体液体相転移の検証に向けて

研究課題名（英文）Making temperature-pressure contour map of sound wave relaxation strength of liquid water - toward verification of liquid-liquid phase transition scenario

研究代表者

梶原 行夫 (Kajihara, Yukio)

広島大学・先進理工系科学研究科（総）・助教

研究者番号：20402654

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000 円

研究成果の概要（和文）：液体の水について、1万気圧、500度までの広い温度圧力領域における音速緩和強度の等高線図（温度圧力依存性）を作成した。2つの顕著な山状の増大を確認することができたが、この特徴は定積比熱の等高線図とほぼ一致していた。これは音波の緩和現象が比熱の起源であることを実験的に特定したことを意味する。2つの増大の起源については、高温域のものは液体-気体相転移臨界ゆらぎ、常温常圧付近の低温域のものは過冷却域に存在するとされる液体-液体相転移に対応した臨界ゆらぎによるものと結論づけた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水は最もありふれた液体ですが、熱力学特性は他とはかなり異なる「異常液体」で、未だそのメカニズムは十分には分かっていません。今回の研究では比熱の起源が初めて実験的に特定できており、非常に価値のあるものです。今後水あるいは水溶液などの熱力学特性の理解が進み、様々な方面への応用が期待できます。また学術的には、液体-液体相転移という新しいタイプの相転移について、既知の液体-気体相転移との類似点と相違点を整理して議論しており、今後相転移論の進展が期待できます。

研究成果の概要（英文）：Contour map of the sound wave relaxation strength (temperature and pressure dependence) for liquid water over a wide temperature and pressure range up to 500 C and 10000 bar were made. Two significant mountain/hill-like enhancements were observed, which are almost consistent with the contour map of the isochoric specific heat, suggesting that the specific heat originate from the sound wave relaxation phenomenon. We conclude that the origins of the two enhancements in the high-temperature region is due to critical fluctuation of the liquid-gas phase transition, and that in the low-temperature region near ambient conditions is due to critical fluctuation corresponding to the liquid-liquid phase transition, which is believed to exist in the supercooled region.

研究分野：不規則系物理学

キーワード：液体-液体相転移 水の熱力学異常 臨界ゆらぎ 緩和現象 音波

1. 研究開始当初の背景

常温常圧付近の水は様々な熱力学異常を示すことが古くから知られている。この異常を説明するモデルが過去いくつか提唱されてきたが、現在有力視されているのは1990年代に提唱された液体-液体相転移 (LLT) シナリオ (あるいはその臨界点の存在を仮定した第2臨界点仮説 [a,b]) である。実は液体の水には二つの相が存在し、過冷却域でそれらの相は不連続な LLT を起こす。常温常圧付近はこのような LLT の超臨界領域に位置するため、なんらかの「臨界ゆらぎ」の影響を受けて熱力学が異常な振る舞いを示すようになっている、と言うシナリオである。実際の LLT は到達不可能な極度の過冷却域 (no-man's land) に存在するとされ、LLT そのものの実験的検証には未だ成功していない。一方近年になり、最新の X 線自由電子レーザーを利用することで、従来到達できなかったより低温の過冷却域での X 線測定が可能になった。小角 X 線散乱 (SAXS) 実験で得られた小角散乱強度の温度依存性は極大を示しており [c]、LLT に伴う「密度ゆらぎ」の存在を立証したものとして広く認識されており、LLT シナリオを強く支持する結果となっている。ただなお一方で、このような「密度ゆらぎ」の変化が顕著となっているのは過冷却域のみであり、本来理解したい融点より高温の液体の水の異常との関係性は依然不明なままである。LLT シナリオを検証するためには、まだなんらかの実験的結果や議論が必要とされている状況である。

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

[b] O. Mishima and H. E. Stanley, Nature 396, 329 (1998)

[c] K. H. Kim et al., Science 358, 1589 (2017),

2. 研究の目的

液体の水の音速緩和強度の温度圧力相図 (等高線図) を作成し、LLT シナリオの検証を目指す。まずは緩和強度の温度圧力領域での広がりから、このパラメータが過冷却域に存在するとされる LLT に起源を持つ「動的ゆらぎ」の強度としてよい指標であることを示す。そして、水の熱力学異常、特に比熱と LLT 臨界ゆらぎの関係を議論していく。ここでは以下3つの点に留意しながら議論を進める。①SAXS 測定で得られる静的「密度ゆらぎ」と、今回の「動的ゆらぎ」の関係性。②LLT と液体-気体相転移 (LGT) 臨界現象との類似点や相違点。③融点近傍で水と同様の熱力学異常を有する液体テルルの LLT との比較。これらはこれまでの水の熱力学研究ではほとんど注目されてこなかった視点であり、単に水の熱力学異常を解明するというスタンスだけではなく、LLT という新しいタイプの現象に対して相転移論における位置づけを目指す方向性である。

3. 研究の方法

我々は、音波を利用して液体の「動的なゆらぎ」を測定する手法を十数年前から提唱している [d, e]。これは音波の周波数依存性=緩和現象を利用するもので、既に1950年代に LGT 臨界現象への適用が提案されていた方法である [f] が、当時の実験技術では高周波数域の測定が不可能で限界があった。図1に示すように、液体中になんらかの「ゆらぎ」が存在する場合、測定される音速には周波数依存性が表れる。「ゆらぎ」の特徴的な周波数 (緩和時間の逆数) に対して、十分高周波数である非弾性 X 線/中性子散乱 (IXS/INS) と、十分低周波数である超音波法で各々音速測定 (音速値: v_{IXS} or v_{INS}, v_{US}) を行い、この緩和現象の緩和強度 ($S_f \approx v_{IXS}/v_{US}$) を抽出する。この緩和強度が LGT や LLT に対応した臨界現象における「動的なゆらぎ」の強度としてよいパラメータであることを実験結果で示していく。また液体の水では、膨大な実験結果を基に IAPWS-95 式 (The International Association for the Properties of Water and Steam) と呼ばれる自由エネルギーの経験的な式が作成されており [g]、様々な熱力学量の温度圧力依存性を計算することが可能である。これらの等高線図を議論の材料とする。なお緩和強度を求める際に必要な低周波音速は、この式から計算される断熱音速で代用することが可能である。

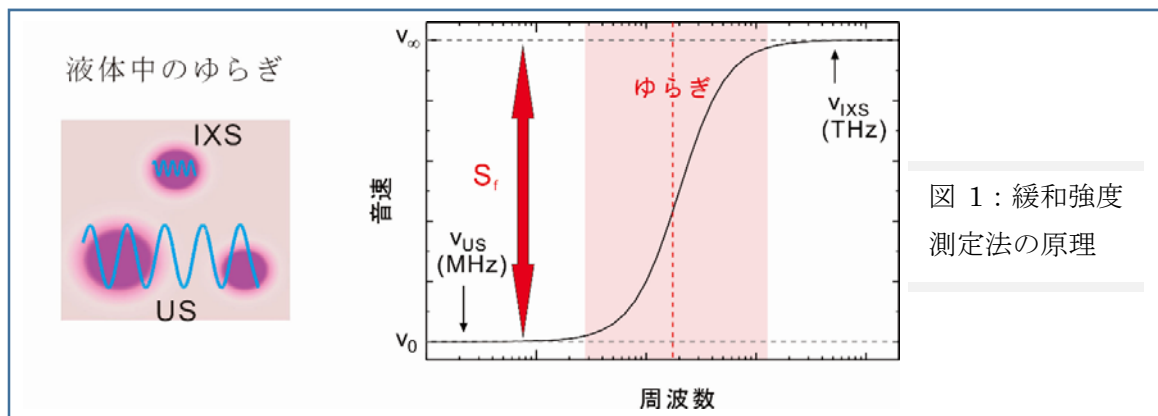


図1: 緩和強度測定法の原理

- [d] Y. Kajihara et al., J. Phys: Condens. Matter, 20, 494244 (2008)
 [e] 梶原行夫、高圧力の科学と技術 26, 288-296 (2016)
 [f] A. G. Chynoweth et al., J. Chem. Phys., 20, 1777 (1952)
 [g] W. Wagner and A. Pruß, J. Phys. Chem. Ref. Data 31, 387 (2002)

4. 研究成果

低圧高温域（400 気圧以下、600 度以下）の高周波音速については、既に過去の我々の IXS 測定で測定できている。図 2 に測定の温度圧力条件を、図 3 に求めた緩和強度 S_f の結果をプロットした。またより高圧域（1 万気圧程度以下、300 度以下）については、他者の IXS 測定[h]、INS 測定[i]の報告があり、これらの結果から高周波音速を抽出し緩和強度の等高線図（温度圧力依存性）を図 4 にプロットした。なおこれらの元論文では緩和強度の抽出は行われていない。

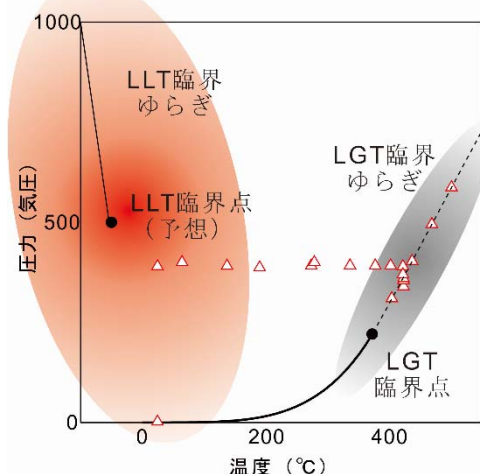


図 2：緩和強度測定の温度圧力条件

図 3：緩和強度 S_f 、定積比熱 C_v 、密度ゆらぎ $S(0)$ の温度依存性

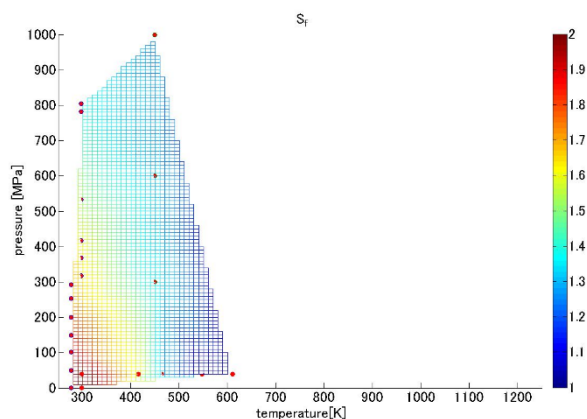
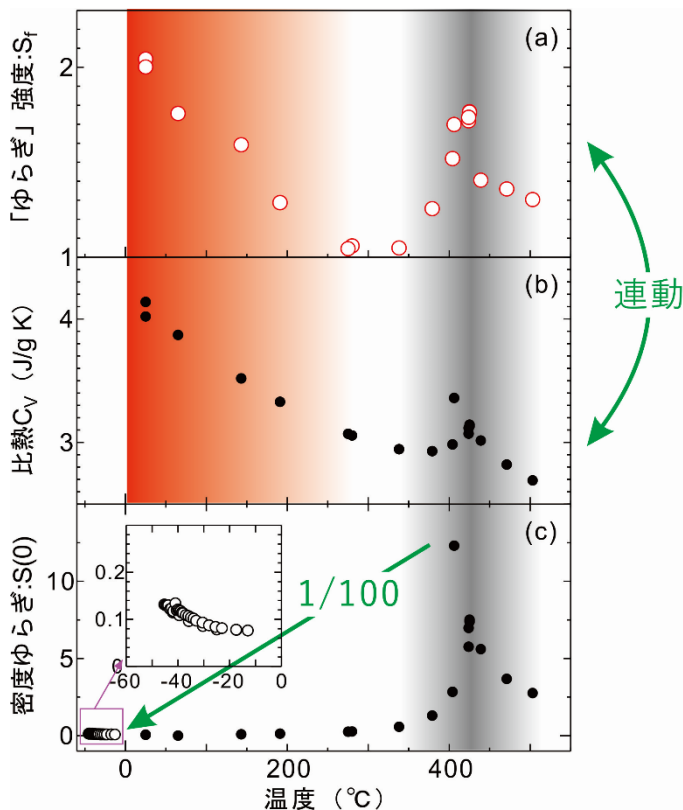


図 4：他者の IXS / INS 測定の結果から求めた S_f の等高線図

図 3(a)を見ると、緩和強度 S_f は高温域（黒ハッチ、300 度以上）と低温域（赤ハッチ、300 度以下）でそれぞれ顕著な増大を示している。図 2 の臨界点との関係から、高温域の S_f 増大の起源が LGT 臨界ゆらぎであることは明らかであり、また低温域の増大を LLT 臨界ゆらぎによるものと認識するのは妥当と考えられる。ただ後者についてはこれまででない新たな概念であり、そもそも LLT 臨界点の存在も立証されていないため、さらに詳細な議論が必要かも知れない。いずれにしてもこのような緩和強度測定法が、相転移などに伴う「動的ゆらぎ」の測定に有効であることが分かる。今回の研究で新たに発見されたのは、 S_f および定積比熱 C_v の変化が、この図の全温度領域ではほぼ連動している事実である。これは定積比熱の増大の起源が音波の緩和現象であることを示している。このような S_f と C_v の連動性については、より広範囲の圧力領域

でも確認できる。図4にあるように S_f の等高線図は低温（恐らく過冷却域）低圧域を頂上とするような広範囲の山を形成している。これは常温常圧付近の緩和現象の影響が、少なくとも 4000 気圧（400MPa）程度までの広範囲の圧力領域にまで広がっていることを示すが、これはこれまでの水研究ではほとんど注目されなかった重要な知見である。図5に IAPWS-95 式から求めたいくつかの熱力学量の等高線図をプロットしている（元の論文[j]にはこのような等高線図はプロットされていない）。そのうち(c) C_v をみると、青線で囲んだ Area 2 で、低圧低温域を頂上とする山を形成していることがわかる。この振る舞いは S_f の等高線図（図4）とほぼ一致しており、やはり C_v の起源が緩和現象であり、このような高圧域まで成り立つ普遍的なものであることが明らかになった。

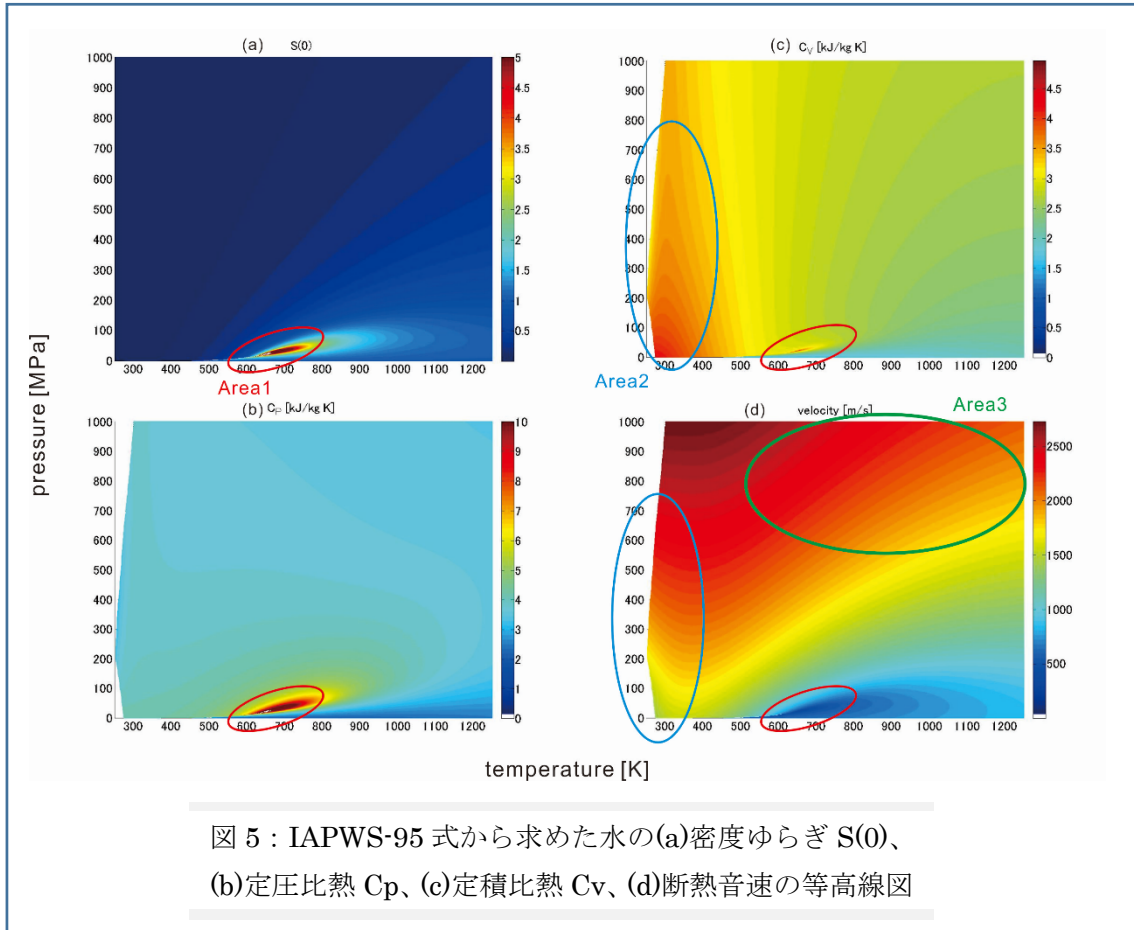


図5：IAPWS-95 式から求めた水の(a)密度ゆらぎ $S(0)$ 、
(b)定圧比熱 C_p 、(c)定積比熱 C_v 、(d)断熱音速の等高線図

このような事実から我々は、新しいタイプの相転移である LLT と既知の LGT の類似点や相違点を整理しながら、LLT 臨界ゆらぎと熱力学の関係性の議論を行った。従来 LGT など液体系の相転移論では、密度ゆらぎ $S(0)$ や定圧比熱 C_p などの物理量が臨界ゆらぎとしてよいパラメータとされてきた。しかし今回我々は、LLT 臨界ゆらぎではそれら物理量はあまりよいパラメータではないこと、それらに代わって S_f や C_v をよい指標として新たに認識することを提案した。図2(c)は $S(0)$ の温度変化を過冷却域を含めて示しているが、高温の LGT 臨界領域では S_f 、 C_v と連動しているものの、低温域では連動していない。少なくともこの温度域では「密度ゆらぎ」が比熱を理解するためのよいパラメータではないことを示している。この図から明らかなように、この領域の $S(0)$ の絶対値は LGT 臨界領域のそれに比べて約 100 分の 1 程度しかなく、定量的な観点からその重要性が低いことが大きな要因と考えられる。また図4(a,b)にはそれぞれ $S(0)$ 、 C_p の等高線図をプロットした。図から明らかなように、LGT 臨界点（374 度=647K、220 気圧=22MPa）を中心とする Area 1 に鋭い山状のピークが見られ、これらの値が LGT 臨界ゆらぎの良い指標であることが分かる。一方で低温域にはこのスケールでは何も異常は見られない。常温常圧付近の熱力学異常を議論する上で、やはり重要ではないと言える。一方先述したように、定積比熱 C_v （図4(c)）やあるいは断熱音速=低周波音速（図4(d)）は、高温の LGT 臨界領域はもちろん、低温域（Area 2）でも顕著な変化を見せており、これら物理量の重要性がよく分かる。 $S(0)$ や C_p ではなく、 S_f や C_v を基準とすれば、実は LLT 臨界ゆらぎは過冷却域や融点近傍のみではなく、実に広範囲の温度圧力領域に広がっていることになり、「背景」欄に挙げた水の熱力学異常を説明するモデルとしての LLT シナリオの不完性は解消することになる。今回これらの実験結果および議論の内容を論文①にまとめて公表した。

実はこのような「密度ゆらぎ」と実際の熱力学量の定量的な不一致については、過去液体テルルでも論争が展開されてきた課題である。特に液体テルルにおける密度ゆらぎの存在については 1980 年代から永年の課題であったが、まずは 2010 年代に混合系で ([j] および 発表論文④)、

また今回の期間内に過冷却液体テルルについても実験による検証に成功し (②、③)、確かな事実となった。水とテルルという全く異なる物質系のこれら数多くの共通点の存在は、物質系を超えて液体の熱力学を統一的に理解する議論に向けての契機になると期待できる。

[h] M. Krisch et al., Phys. Rev. Lett. 89, 125502 (2002)

[i] U. Ranieri et al., J. Phys. Chem. B 120, 9051 (2016)

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

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kajihara Y, Inui M, Ohara K, Matsuda K	4. 巻 32
2. 論文標題 Experimental observation of density fluctuations in liquid metals associated with liquid-liquid, liquid-gas and metal-nonmetal transitions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 274001 ~ 274001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ab7d66	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sun Peihao, Monaco Giulio, Zalden Peter, Sokolowski-Tinten Klaus, Antonowicz Jerzy, Sobierajski Ryszard, Kajihara Yukio, Baron Alfred Q. R., Fuoss Paul, Chuang Andrew Chihpin, Park Jun-Sang, Almer Jonathan, Hastings J. B.	4. 巻 119
2. 論文標題 Structural changes across thermodynamic maxima in supercooled liquid tellurium: A water-like scenario	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 e2202044119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.2202044119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kajihara Yukio, Inui Masanori, Matsuda Kazuhiro, Ishikawa Daisuke, Tsutsui Satoshi, Baron Alfred Q. R.	4. 巻 5
2. 論文標題 Experimental observation of mesoscopic fluctuations to identify origin of thermodynamic anomalies of ambient liquid water	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 13120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.5.013120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yukio Kajihara, Masanori Inui, Kazuhiro Matsuda, Koji Ohara	4. 巻 2201.10065
2. 論文標題 Experimental Observation of Maximum Density Fluctuation in Liquid Te	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 arXiv	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.48550/arXiv.2201.10065	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 梶原行夫、乾雅祝、吉田亨次、山口敏男、松田和博、石川大介、アルフレッド・バロン
2. 発表標題 低温高压液体メタノールの非弾性X線散乱
3. 学会等名 第62回高圧力討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梶原行夫
2. 発表標題 「異常液体」水の比熱を理解する：相図を眺めてみると、、、
3. 学会等名 東大物性研短期研究会「ガラスおよび関連する複雑系の最先端科学」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yukio Kajihara and Kazuhiro Matsuda
2. 発表標題 Interpretion of thermodynamic anomalies of liquid water in terms of critical fluctuations
3. 学会等名 The 18th international conference on Liquid and Amorphous Metals (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 梶原行夫、松田和博
2. 発表標題 小角散乱法よりも鋭敏な液体のメソスコピックゆらぎ測定手法の提案
3. 学会等名 第63回高圧力討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 梶原行夫
2. 発表標題 臨界ゆらぎに焦点を当てて液体の比熱を解釈する新たな枠組み構築の試み
3. 学会等名 物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

広島大学：梶原行夫ホームページ https://home.hiroshima-u.ac.jp/kajihara/index.html
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	松田 和博 (Matsuda Kazuhiro)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	SLAC National Accelerator Laboratory	Advanced Photon Source	
イタリア	University of Padova		
ドイツ	European XFEL	University of Duisburg-Essen	

共同研究相手国	相手方研究機関			
ポーランド	Warsaw University of Technology	Polish Academy of Sciences		