

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610116

研究課題名(和文)液体-液体相転移のゆらぎに対する光誘起効果～X線測定手法の開発

研究課題名(英文)Relation between thermodynamics and fluctuations due to liquid-liquid phase transition in liquid systems

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：液体-液体相転移に付随したゆらぎが系の熱力学物性に及ぼす影響を、非弾性X線散乱(IXS)と超音波法の併用による音速測定によって調べた。

水-メタノール混合系では、超音波音速(v_{US})には組成依存性に極大が観測されるなどの異常が現れたが、一方でIXS音速(v_{IXS})は組成・温度に対してほぼ直線的な変化を示した。この結果、系の「ゆらぎ」(=緩和強度= v_{IXS}/v_{US})が低メタノール濃度・低温ほど大きな値を示すことがわかった。これは本系の熱力学異常が、水(単体)の低温域に存在するとされる液体-液体相転移に由来することを示唆する。

研究成果の概要(英文)：We have studied the relation between the thermodynamics and liquid-liquid phase transition in liquid systems by the sound velocity measurements with the combination of inelastic x-ray scattering and ultrasonic methods. In water-methanol mixture system, the ultrasonic sound velocity (v_{US}) exhibits maximum in the concentration dependence. On the other hand, IXS sound velocity (v_{IXS}) show simple linear variation in both concentration and temperature dependences. The "fluctuations" or relaxation intensity of the system, defined by the parameter v_{IXS}/v_{US} , becomes larger in the lower-methanol and lower-temperature region, which indicates that these fluctuations arises from the liquid-liquid phase transition of pure water located in the supercooled region.

研究分野：不規則系物理学

キーワード：ゆらぎ 液体-液体相転移 非弾性X線散乱 超音波 水素結合系 高圧

1. 研究開始当初の背景

近年、水の熱力学異常を包括的に説明するモデルとして、液体 - 液体相転移臨界点仮説が有力視されているが、未だ実験的には検証されていない。臨界点の向こう側(低温域)にあるとされる一次相転移を観測することが決定的な証拠になると広く認識されているが、極度の過冷却域「no-man's land」に存在し、実験的に到達することは不可能である。なんらか別のアプローチが必要とされている状況である。

我々はこの問題に対して、オリジナルのアプローチをかけている。超音波法と非弾性X線散乱 (IXS) 法を併用した音速測定により、「ゆらぎ」の直接観測が可能になる。この独自に開発した実験手法[a]を利用して、ゆらぎの観点から液体 - 液体相転移臨界点の実証を目指している。これまで高温高圧下の水に適用し、低温高圧域に向かって「ゆらぎ」の増大を観測した。これは、低温高圧域に位置するとされる液体 - 液体相転移臨界点の存在を示唆する結果となっている。

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

2. 研究の目的

液体 - 液体相転移の「ゆらぎ」については、我々はもう一つ独自のアイデアを持っている。液体系でゆらぎと言えば通常、密度ゆらぎのことを指すが、我々のシナリオでは、気体 - 液体相転移とは異なり、液体 - 液体相転移では密度ゆらぎは重要なパラメータではない。重要なのは、電子系のゆらぎ = 結合状態が時間空間的にメゾスコピックにゆらいでいる、ことにあると見ている。そこで本研究では、このシナリオを間接的に証明するために、結合に対応するエネルギーの光照射によって「ゆらぎ」を能動的に変化させ、それに対応した密度ゆらぎや局所構造の変化をX線手法で調査することを目的とした。対象は、水やアルコールなどの水素結合系、あるいはそれらの混合物である。

3. 研究の方法

本研究では、上記の目的を目指して以下の研究を行った。

低温液体メタノールの「ゆらぎ」測定

高温高圧下の液体メタノールのIXS測定の結果[b]によると、メタノールについても低温域に向かって「ゆらぎ」が増大しているようである。この結果は水と類似の傾向であり、メタノールについても低温高圧下に隠れた液体 - 液体相転移臨界点が存在する可能性がある。これを検証するため、低温液体メタノールのIXS測定をSPRING-8の非弾性散乱ビームライン BL35XUで行った。

低温用超音波測定装置の開発

「ゆらぎ」測定では、IXS測定と共に超音波測定が重要な役割を占める。ほとんどの単純な物質については既に文献値が存在するが、必ずしも全てが揃っているわけではないので、自前で測定する必要もある。低温 ($T > -100$) 液体用の超音波測定装置を開発した。

液体水 - メタノール混合系の「ゆらぎ」測定

水 - (1価)アルコール混合系は、様々な熱力学異常を示すことが知られている。従来は、水とアルコールの特殊な混合様式がその異常の原因と考えられてきた。しかし我々のこれまでの水 - エタノール混合系の常温の「ゆらぎ」測定では、水そのものの「ゆらぎ」がこの混合系の異常の原因であるという新たな知見が得られている。水の「ゆらぎ」が異常の原因であれば、低温下ではより大きな異常が現れるはずである。これを検証するため、水 - メタノール混合系に対して、IXSおよび超音波による音速測定を行った。

液体水 - グリセロール混合系のIXS測定

上述した水 - 1価アルコール混合系で見られる熱力学異常の原因が、水そのものにあるのであれば、同様の異常が他の水混合系に見られても良いはずである。ここでは3価アルコールであるグリセロールを対象として、常温でのIXS測定をおこなった。

低温高圧のX線測定容器の開発

水の液体 - 液体相転移臨界点は、低温高圧下に存在するとされている。また、我々の「ゆらぎ」測定では、実はメタノールやグリセロールなどについても、低温高圧下に臨界点が存在することを示唆する結果が出ている。ロシアのグループも、液体メタノールには低温高圧下に液体 - 液体相転移が存在すると睨んでいるようである[c]。このような物質に対して、相転移 / 臨界点の存在を検証するために、低温高圧下の「ゆらぎ」測定は非常に有効であると考えている。しかし、低温高圧液体用のX線測定容器は市販されていないので自前で開発することにした。

光誘起効果の測定

光誘起効果が有効に現れると予想されるのは、水素結合が発達していると考えられる低温領域である。この状態に対して、まずは超音波測定によって効果を確認、その後SPRING-8を利用したX線測定を予定していた。

[b] K.Yoshida, et al., Chem. Phys. Lett. 440 (2007) 210-214

[c] E.L.Gromnitskaya et al., JETP Lett. 80 (2004) 597-601

4. 研究成果

「研究の方法」で記述したそれぞれの課題に対して、成果を述べる。

低温液体メタノールの「ゆらぎ」測定

190K - 298K までの温度領域で IXS 測定を行った。得られた IXS 音速 v_{IXS} は超音波音速 v_{US} よりも若干速く、また温度低下と共にほぼ直線的に増大した。超音波音速は温度低下と共に単調な増加を示すので、結果として、我々が主張する「ゆらぎ」のパラメータである「速い音速度合い」 $S_f = v_{IXS}/v_{US}$ にはほとんど温度変化がなかった。この結果は一見、低温域に臨界点が存在するとする我々の予測と異なるものであった。ただ[c]によれば、メタノールの臨界点は-50、6000 気圧付近の超高圧領域に存在すると解釈でき、現測定では圧力が低すぎるために有意な変化が起こっていないとも考えられる。高圧域での「ゆらぎ」測定を今後行い、我々の予想を検証したい。

なお IXS スペクトルの解析には、Damped Harmonic Oscillator (DHO) モデルを用いており、縦音響モード(いわゆる音速)を念頭にして DHO を一つ導入している。しかし実は水などではこれに加えて横音響モードが存在することがわかっており、メタノールの場合もこれに対応した DHO をもうひとつ加える必要があるかもしれない。その場合求められる IXS 音速にも、変化が生じることが予想される。ただ水の場合と異なり、メタノールでは非弾性散乱のピークが不明瞭であり、パラメータを増やした場合のフィッティングは難しくなる。この点については、今後の課題であり、このことは以下水メタノール混合系の解析にも当てはまる。

低温用超音波測定装置の開発

超音波装置については、新潟大学の土屋良海教授から譲っていただいた。これに新規に購入した冷凍機(ツインバード社製、SC-UE15R) およびヒーターを組み合わせ、温度域-100 ~ +100 で使用可能な超音波測定装置を作成した。

温度コント

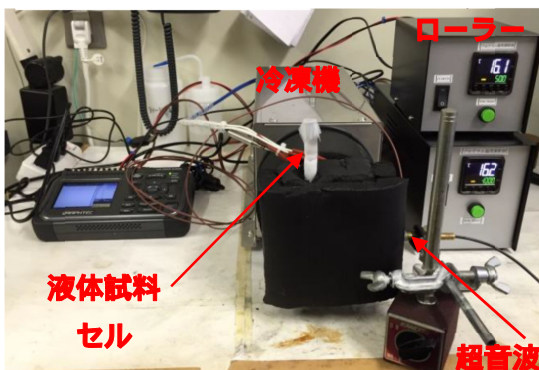


図 1 : 低温用超音波測定装置

液体水 - メタノール混合系の「ゆらぎ」測定
まずは上記装置を使用して、水 - メタノール混合系の超音波測定を行った。図 2 に示すように、測定条件は液体領域のほぼ全温度・組成領域をカバーしている。

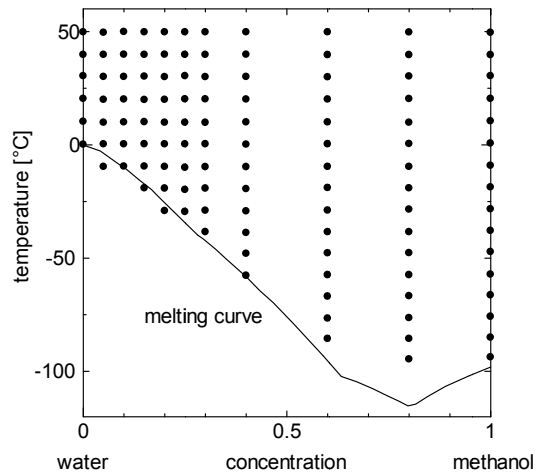


図 2 : 水 - メタノール混合系の超音波測定の組成・温度図

また図 3 に、各組成の音速の温度依存性をプロットした。水では、温度と共に音速が上昇するという異常な振る舞いとなっている。メタノールを加えるにつれ、この異常性は徐々に解消され、メタノールモル濃度 15% 付近でほとんど温度依存性がなくなり、それ以上の濃度では、温度と共に音速が下がるという正常な液体の振る舞いになっている。

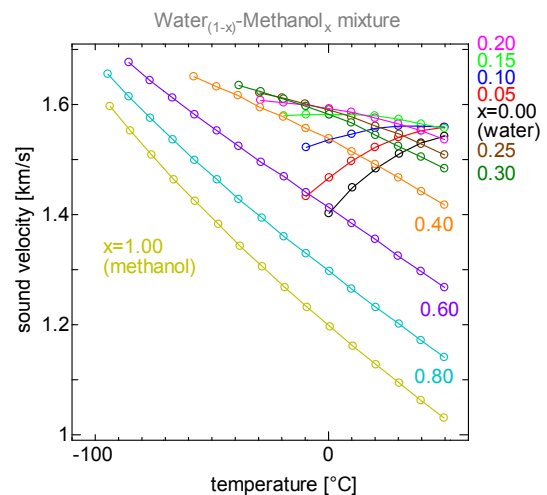


図 3 : 水 - メタノール混合系の超音波速度 : 温度依存性

図 4 は、この音速を組成に対してプロットしたモノである。50 ではメタノールモル濃度 10% 付近でピークを示すが、温度下降とともにこのピーク位置は高メタノール濃度側に移動している。一部には、このピーク組成に対応した特殊構造が系の熱力学異常の原

図

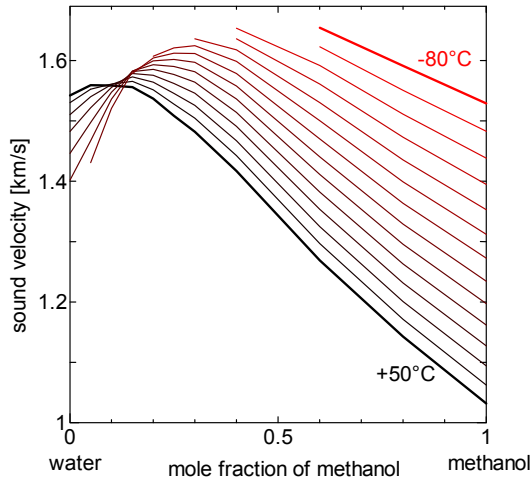


図4：水 - メタノール混合系の超音波速度：組成依存性

であるとの説があるが、温度と共にピーク組成が変化することは、この説に疑問を投げかける結果となっている。音速測定については、このほか水 - 2 プロパノール混合系についても行った。

水 - メタノール混合系については、IXS 測定も実施した。詳細な解析はまだ進行中であるが、IXS 音速は温度・組成に対してほぼ直線的な変化を示し、超音波音速とは異なる振る舞いとなっている。速い音速度合い f 、つまりは「ゆらぎ」は低メタノール濃度、低温になるにつれ大きな値を示している。この結果は、系の「ゆらぎ」が低温域に存在する水の液体 - 液体相転移臨界点の影響であるとする我々の説を支持する内容となっている。

液体水 - グリセロール混合系の IXS 測定

水 - グリセロール混合系の常温の IXS 測定を行った。図5に IXS 音速を黒丸印で、また超音波音速（文献値）を実線で示す。

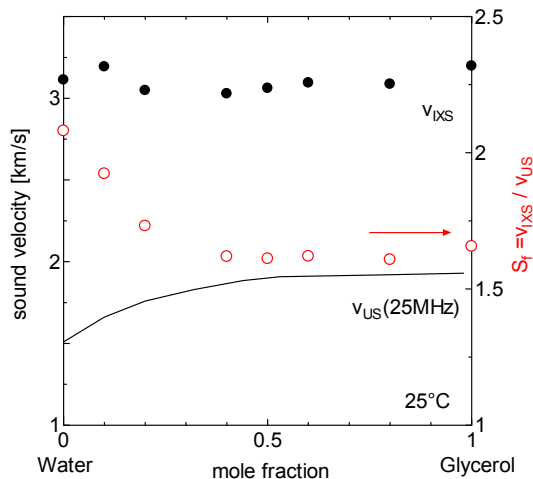


図5：液体水 グリセロール混合系の音速

超音波音速の組成依存性は、水では約 1500m/s だが、グリセロールを添加するにつれ徐々に増加して、グリセロール単体では約 1900m/s になっている。一方、今回得られた [*]IXS 音速は、組成に関わらず 3200m/s 程度でほぼ一定値を示している。従って、速い音速度合い S_f (赤抜丸印、右軸) は水単体では 2 を超えるような値を示すが、グリセロール濃度の増加と共に減少し、50%以上では $f=1.6$ 程度ではほぼ一定値となっている。この結果は、水 - 1価アルコール(メタノール、エタノール)混合系と同じであり、系の超音波音速の性質が、水の「ゆらぎ」によって特徴づけられているというシナリオがこの系でも成り立っている。

[*]この混合系に限っては、非弾性散乱ピークが比較的是っきりしているため、縦波、横波に対応した2つの DHO モデルで解析している。

低温高压の X 線測定容器の開発

我々のグループではこれまで、He ガス圧型の圧力容器を利用した高温高压 (1800 、2000 気圧まで)液体の X 線測定を得意としてきた。しかしながら、この容器を低温用に改造することは非常に難しい。また固体物質の研究でしばしば利用される固体圧縮型 (アンビル) の圧力装置は、微妙な圧力調整が非常に難しく (圧力精度 1000 気圧程度) 本研究には不向きであると考えられる。そこで、試料液体をポンプで直接加圧する、いわゆる液圧型圧力容器を採用することにした。液圧型圧力容器については、低温用については市販品がないため、自前で開発する必要がある。まずは、高温用の圧力容器 (600 、500 気圧まで、東洋高压社製) を福岡大学の山口敏男教授より借用し、これに前述の冷凍機を接触させて、低温高压状態を達成することにした。容器全体は新設の真空槽に封入することで、断熱と窓への霜付きを防ぐ構造にした。この仕様で、常圧で -70 までの冷却に成功している。今後圧力テストと大学での予備の X 線測定テストを経て、実際に SPring-8 での IXS 測定に利用する予定である。

光誘起効果の測定

上記低温液体の「ゆらぎ」測定が当初の想定以上の進展を見せた。そのため光照射による試料の状態変化については、期間内に十分な調査はできなかった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件、いずれも査読有)

[1] Masanori Inui, Yukio Kajihara, Koji Ohara, Kazuhiro Matsuda, Daisuke Ishikawa, and Shinya Hosokawa, "Critical Indices v and γ Experimentally Obtained at the Liquid-Vapor Critical Point in Fluid Hg", J. Phys. Soc. Jpn 85

(2016) 035001 (2pp)
DOI: 10.7566/JPSJ.85.035001

[2] M. Inui, Y. Kajihara, S. Munejiri, S. Hosokawa, A. Chiba, K. Ohara, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, “Anomalous dispersion of the acoustic mode in liquid Bi”, Phys. Rev. B 92 (2015) 054206 (8pp)
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.054206

[3] K. Matsuda, T. Fukumaru, K. Kimura, K. Tamura, M. Katoh, Y. Kajihara, M. Inui, M. Yao, M. Itou and Y. Sakurai, “X-ray Compton scattering experiments for fluid alkali metals at high temperatures and pressures”, AIP Conf. Proc. 1673 (2015) 020004
DOI: 10.1063/1.4928258

[4] Masanori Inui, Yukio Kajihara, Koji Kimura, Kazuhiro Matsuda, Koji Ohara, Satoshi Tsutsui, Daisuke Ishikawa and Alfred Q. Baron, “Inelastic x-ray scattering studies on dynamic structure factor of polymeric liquid Se under pressure”, AIP Conf. Proc. 1673 (2015) 020002
DOI: 10.1063/1.4928256

[5] Koji Kimura, Kazuhiro Matsuda, Nozomu Hiraoka, Yukio Kajihara, Tetsu Miyatake, Yotaro Ishiguro, Toru Hagiya, Masanori Inui, and Makoto Yao, “Inelastic X-ray Scattering Study on Plasmon Dispersion in Liquid Cs”, J. Phys. Soc. Jpn. 84 (2015) 084701 (5pp)
DOI: 10.7566/JPSJ.84.084701

[6] Shinya Hosokawa, Michiaki Yamasaki, Yoshihito Kawamura, Masanori Inui, Yukio Kajihara, Satoshi Tsutsui, Alfred Q. R. Baron, “Microscopic Elastic Properties of Polycrystalline Mg85Zn6Y9 Alloy with Long-Period Stacking Ordered 18R Phase Investigated by Inelastic X-ray Scattering”, Materials Transactions 56 (2015) 914-916
DOI: 10.2320/matertrans.MH201409

[7] S Hosokawa, M Inui, Y Kajihara, S Tsutsui and A Q R Baron, “Transverse excitations in liquid Fe, Cu and Zn”, J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 194104 (7pp)
DOI: 10.1088/0953-8984/27/19/194104

〔学会発表〕(計7件)

[1] 梶原行夫、柴田菜々子、乾雅祝、松田和博、筒井智嗣、「液体水 - グリセロール混合系の非弾性X線散乱測定」、日本物理学会第71会年次大会 20pBF-5、2016/3/20、東北学院大(仙台市)

[2] 柴田菜々子、梶原行夫、温水啓、乾雅祝、筒井智嗣、「水 - メタノール混合系の非弾性

X線散乱測定」、日本物理学会第71会年次大会 20pBF-4、2016/3/20、東北学院大(仙台市)

[3] 梶原行夫、温水啓、温水啓、乾雅祝、山口敏男、吉田亨次、石川大介、「X線測定用低温高压液体装置の開発」、第56回高圧力討論会 1P52、2015/11/10、広島アステールプラザ(広島市)

[4] 柴田菜々子、温水啓、梶原行夫、乾雅祝、「水 - アルコール系の熱力学異常・再考：水 - メタノール/プロパノール混合系の超音波測定」、日本物理学会 2015年秋季大会 16aCT-3、2015/9/16、関西大学(吹田市)

[5] 梶原行夫、乾雅祝、柴田菜々子、筒井智嗣、A.Q.R.Baron、「水 - アルコール系の熱力学異常・再考：低温液体メタノールの非弾性X線散乱測定」、日本物理学会 2015年秋季大会 16aCT-2、2015/09/16、関西大学(吹田市)

[6] 梶原行夫、乾雅祝、柴田菜々子、筒井智嗣、A.Q.R.Baron、「低温液体メタノールの非弾性X線散乱測定」、日本物理学会第70回年次大会 23pCS-6、2015/03/23、早稲田大学(東京都)

[7] Y. Kajihara, M. Inui, S. Di Fonzo, M. Saito, C. Masciovecchio, S. Tsutsui and A.Q.R. Baron, “‘Fluctuations’ in liquid water-alcohol mixtures”, 9th Liquid Matter Conference P2-13, 2014/07/22, The University of Lisbon (Portugal)

〔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