

氏 名	かじ はら ゆき お 梶 原 行 夫
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2713 号
学位授与の日付	平成 15 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻
学位論文題目	サファイア表面における流体水銀の濡れ転移

論文調査委員 (主 査) 教授 八 尾 誠 教授 水 崎 隆 雄 教授 小 貫 明

論 文 内 容 の 要 旨

常温常圧における水銀は、ガラスなどに濡れない物質の典型例である。しかしこのような水銀も、気体-液体臨界点 (1478℃, 167MPa) 近傍の高温高压下においてはサファイア基板上に濡れ、しかも形成された濡れ相の厚みがある温度圧力で不連続に変化することが、1996年八尾らによって提唱された。これは前駆濡れ転移と呼ばれる一次相転移現象であり、1992年にセシウム基板上のヘリウム4で初めて観測されて以来、現在でも数例しか見つかっていない希少なものである。なかでも本申請論文で取り上げられている水銀系は一成分の金属流体系として、濡れ転移と金属性の関係に興味を持たれる。本論文では2通りの光学的手法を用いて、サファイア表面における流体水銀の前駆濡れ転移現象について研究を行っている。

まず、偏光解析法を用いた光反射率測定を行い、濡れ転移の様相と濡れ相の物理的性質を調べた。偏光解析法は薄膜研究等に多用される方法であるが、本系のような高温高压の極端条件下に対して適用した例はない。しかも本研究では、サファイアが複屈折性をもつため、通常の偏光解析法を適用することは殆ど不可能である。そこで申請者は、この複屈折性を逆に利用して、サファイア偏光プリズムとして用い、反射率の振幅情報のみを利用する新たな偏光解析法を考案している。さらに、濡れ相が形成されない完全なバルク試料では、45度の反射において、p偏光反射率 R_p とs偏光反射率 R_s の間に $R_p = R_s^2$ の関係が常に成り立つが、濡れ相が形成される場合には、この関係が破れることに着目して、濡れ相を高精度で検知している。

この方法を用いて反射率測定を行った結果、(1) 1300℃以上の高温領域では蒸気圧曲線近傍で、サファイア基板上に流体水銀濡れ相が形成されること、(2) 温度あるいは圧力の変化に伴い、濡れ相の性質が不連続に変化すること、(3) この不連続変化が消失する臨界点が存在すること等が観察され、本系における前駆濡れ転移が疑いのないものになった。また、得られた反射率から、濡れ相の厚みや密度を見積もり、被覆度 (= 密度×厚み) が前駆濡れ転移の秩序変数として最適であることを確認した。さらに、濡れ相密度がバルク水銀の金属-非金属転移密度 (約9g/cm³) より小さく、水銀濡れ相が非金属的な性質を有することを明らかにしている。申請者は、この濡れ相の金属性が、3種の誘電媒質相が共存する系の安定性を論じたLifshitz理論の枠組みにおいて、定性的に説明できることを示している。

前駆濡れ転移の臨界点近傍では、臨界揺らぎの出現が期待されるが、これまで水銀のみならず他の系においても、観測例は報告されていない。通常、臨界揺らぎを観測する方法として、X線や中性子による斜入射の散漫散乱測定が用いられるが、本系のような高温高压の極端条件下への適用は極めて困難である。申請論文では、全く新しい界面揺らぎの研究の方法として、熱輻射強度測定を利用する実験法の開発を行っている。この方法は、熱輻射強度が、試料表面の反射率や散漫散乱の情報を含むこと (Kirchhoffの法則) を利用するもので、本系のような高温試料に対しては極めて有効である。申請者は、自ら立ち上げた光学測定システムを用いて、熱輻射強度と反射率の同時測定を行い、前駆濡れ転移の超臨界領域では、界面揺らぎに起因する散漫散乱が異常増大することを見出している。測定結果から光散乱強度を見積もり、Ornstein-Zernike型の誘電率相関関数を仮定した解析を行った結果、界面平行方向の密度揺らぎ相関長が数百nmにも達することが判明した。

気体-液体臨界点近傍においては、バルクの密度揺らぎ相関長の増大に起因して、臨界吸着と呼ばれる界面現象の出現が予想される。申請論文では、界面垂直方向の密度プロファイルに関する3種のモデルを用いて光反射率の解析を行い、濡れ転移が起こる領域では、スラブ状の密度プロファイルが適当であるが、バルクの臨界点に近づくと、非常に緩やかな密度プロファイルへと変化することを明らかにしている。この結果に基づいて、温度-圧力平面上に、濡れから臨界吸着へのクロスオーバーを示す相図の作成を行っている。

論文審査の結果の要旨

前駆濡れ転移現象は、これまで数例しか確認されていない希少な現象であり、特に本論文に取り上げられている水銀/サファイア系は、唯一の一成金属流体系として、金属性と濡れとの関係など非常に興味深い系となっている。申請者は、高温高压という極端条件下にもかかわらず、2種の光学的手法を独自に開発し、実験を成功させている。

まず、濡れ相の平均的な性質を調べる光反射率測定においては、一般的には偏光解析の障害となるサファイアの複屈折を逆手に取ったユニークな方法を、申請者本人が考案している。また45度反射を利用することにより、濡れ相の存在を確実に検知し、本系における前駆濡れ転移を揺るぎないものとして検証している。さらに測定結果の解析から、バルク水銀が金属的な領域にあっても濡れ相水銀は非金属的な性質を有するという、興味深い事実を明らかにしている。本来、濡れ現象において基板の表面ポテンシャルが非常に重要であるにも拘らず、従来の研究では濡れ相がバルクの液体相と同じ性質を有することを前提に解析が進められている。本研究は、このような安易な解析に警鐘を鳴らすものであり、今後の濡れ研究全般にも生かされるべき知見を与えたと言えるであろう。

また、前駆濡れ転移は、二次元における気-液相転移であると考えられているが、その臨界揺らぎの特性については、これまで実験面から取り上げられたことはなかった。申請者は、界面揺らぎの観測手段として熱輻射強度測定法を新たに開発し、これを利用して、前駆濡れ臨界揺らぎの直接観測に世界で初めて成功している。これも、測定にとっては不利な、高温という条件を逆手に取ったユニークな発想である。熱輻射強度には、水銀濡れ相以外からの寄与も含まれるが、申請者はこれを実験・解析の両面から丁寧に取り除く手法を考案し、水銀濡れ相界面の揺らぎに起因する光散乱強度の抽出を行っている。その結果、本系における前駆濡れ臨界揺らぎでは、濡れ相界面平行方向の相関距離が数百ナノメートルにも及ぶ非常に長距離の相関を有していることを見出している。

バルク流体の臨界点近傍では、密度揺らぎの相関長が発散的に増大するため、基板に隣接する臨界流体では、臨界吸着と呼ばれる界面現象が出現する。この3次元由来の界面現象と、2次元的な界面現象である濡れの共存・競合については、これまで理論的な提案は為されているが、実験的には全く手付かずの状態にあった。申請論文では、3種の密度プロファイルを仮定して反射率測定の結果を丁寧に解析することにより、濡れが臨界吸着へとクロスオーバーする様相を、見事に浮き彫りにしている。

以上のように、本申請論文は、濡れ現象に関する重要な貢献を行っており、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。

論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。