

二次元流体水銀の静的及び動的臨界揺らぎの 直接観測

(課題番号 14340106)

平成14～15年度科学研究費補助金 (基盤研究(B)(2))

研究成果報告書

平成16年3月

研究代表者 八尾誠
(京都大学大学院理学研究科教授)

二次元流体水銀の静的及び動的臨界揺らぎの 直接観測

(課題番号 14340106)

平成 14～15 年度科学研究費補助金 (基盤研究 (B) (2))

研究成果報告書

平成 16 年 3 月

研究代表者 八尾誠
(京都大学大学院理学研究科教授)

二次元流体水銀の静的及び動的臨界揺らぎの 直接観測

(課題番号 14340106)

平成 14～15 年度科学研究費補助金 (基盤研究 (B) (2))

研究成果報告書

平成 16 年 3 月

研究代表者 八尾誠
(京都大学大学院理学研究科教授)

文部省科学研究費補助金
基盤研究（B）（2）

二次元流体水銀の静的及び動的臨界揺らぎの直接観測
（課題番号 14340106）

1. 研究組織

研究代表者 八尾誠（京都大学大学院理学研究科教授）
研究分担者 大政義典（京都大学大学院理学研究科助手）

研究協力者 梶原行夫（京都大学大学院理学研究科博士後期課程）*
研究協力者 星野大樹（京都大学大学院理学研究科修士課程）

* 現 財団法人科学技術交流財団 研究員

2. 研究経費

平成14年度 7,600千円
平成15年度 7,200千円

計 14,800千円

目次

1. 研究の概要	1
2. 研究発表	4
3. 主な研究成果	
(1). Optical emissivity study of the critical fluctuations in mercury wetting film on sapphire, Y. Kajihara, Y. Ohmasa and M. Yao, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 6179-6198.	10
(2). Two-dimensional supercritical fluid mercury formed on a sapphire substrate, Y. Ohmasa, Y. Kajihara and M. Yao, J. Non-cryst. Solids. 312-314 (2002) 472-480.	30
(3). Critical fluctuations in mercury wetting film on sapphire, Y. Kajihara, Y. Ohmasa, H. Kohno, Y. Hiejima and M. Yao, J. Non-Cryst. Solids 312-314 (2002) 489-493.	39
(4). Slow dynamics due to the metal-nonmetal transition in liquids, M. Yao, H. Kohno and H. Kajikawa, Z. Phys. Chem. 217 (2003) 803-816.	44
(5). Slow structural relaxation in liquid Te-Se mixtures, M. Yao, I. Hirano, H. Kajikawa, H. Kohno, N. Itokawa, Y. Kajihara and Y. Hiejima, J. Non-Cryst. Solids 312-314 (2002) 361-365.	58
(6). Slow dynamics due to the metal-nonmetal transition in liquid mercury, H. Kohno, Y. Kajihara, Y. Hiejima, , I. Hirano and M. Yao, J. Non-Cryst. Solids 312-314 (2002) 265-268.	63
(7). Neutron scattering studies of liquid tellurium-selenium mixtures, A. Chiba, Y. Ohmasa, Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo, J. Non-cryst. Solids. 312-314 (2002) 384-387.	67
(8). Vibrational, single-particle-like and diffusive dynamics in liquid Se, Te and Te ₅₀ Se ₅₀ , A. Chiba, Y. Ohmasa and M. Yao, J. Chem. Phys. 119 (2003) 9047-9062.	71
(9). Dielectric relaxation of lower alcohols in the whole fluid phase, Y. Hiejima and M. Yao, J. Chem. Phys. 119 (2003) 7931-7942.	87

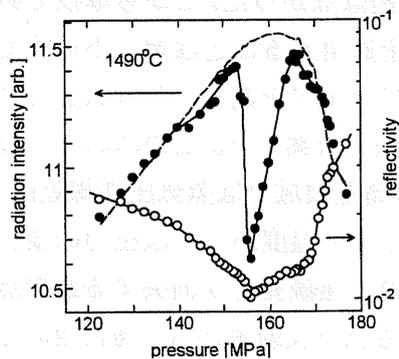
研究の概要

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、気体-液体臨界点(1478°C、167MPa)近傍の高温高圧下においては、水銀もサファイア基板に濡れ、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年に本研究の代表者の八尾によって発見された。これは前駆濡れ転移 (prewetting transition) 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。なかでも本研究で取り上げられている水銀系は、現在までに報告されている唯一の1成分金属流体系である。

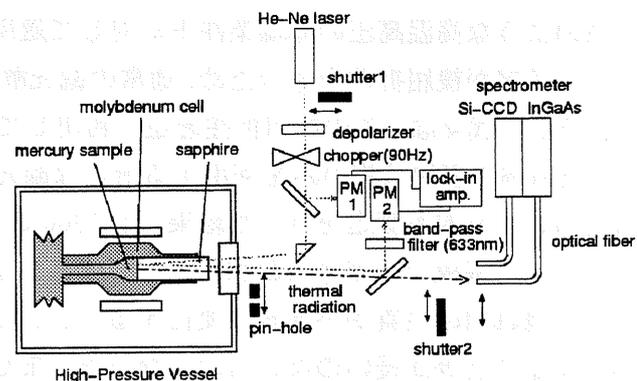
我々は本研究に先立ち、まず偏光解析法を用いた光反射率測定を行い、濡れ転移の様相と濡れ相の物理的性質を調べた。偏光解析法は薄膜研究等に多用される方法であるが、本系のような高温高圧の極端条件下に対して適用した例はなかった。しかも基板であるサファイアが複屈折性をもつため、通常の偏光解析法を適用することは殆ど不可能である。そこで我々は、この複屈折性を逆に利用して、サファイアを偏光プリズムとして用い、反射率の振幅情報のみを利用する新たな偏光解析法を考案した。このユニークな方法を用いて反射率測定を行った結果、(1) 1300°C以上の高温領域では蒸気圧曲線近傍で、サファイア基板上に流体水銀濡れ相が形成されること、(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9 g/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た。この事実は、濡れが金属-非金属転移にも影響を及ぼすことを示唆するものである。なお、従来の絶縁性液体についての研究では、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が、我々の研究は、このような安易な解析に警鐘を鳴らすものである。

前駆濡れ転移は、2次元における液体-気体相転移と見なされ、固有の臨界点をもつ。その臨界現象は2次元イジング系と同じ臨界指数によって記述されることが、理論的に予言されている。例えば、秩序変数である被覆度の臨界指数は、 $\beta=1/8$ である。実験的にも、 $\beta=1/8$ を示唆する結果が2, 3の系で報告されており、水銀の場合も大きくは外れてないと考えられている。しかし、臨界現象における重要な物理量である密度ゆらぎの相関長 ξ については、実験の困難さ故に、手つかずの状態である。本研究では、サファイア基板上の水銀濡れ層を研究対象に取り上げ、前駆濡れ臨界点近傍での静的および動的ゆらぎについて、世界で初めての研究を試みた。

通常、界面揺らぎを観測する方法として、X線や中性子によるすれすれ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。この break-through になったのが、我々が自ら見出した、熱輻射強度測定が界面揺らぎの検出に利用できることである (図1参照)。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。散漫散乱スペクトルは、原理的には、熱輻射強度の波長依存性より導出することができる。しかし、実際に観測される熱輻射強度には、水銀濡れ層からの寄与の他に、試料の周辺物質からの寄与も含まれる。このため我々は、光学測定システム (図2参照) を工夫し、また解析のソフトウェアも新たに考案することにより、界面揺らぎのみからの光散乱強度を抽出することに成功した。その結果を、Ornstein-Zernike 型の誘電率相関関数を仮定して検討を加え、界面平行方向の密度揺らぎ相関長が数百 nm にも達することを見出した。



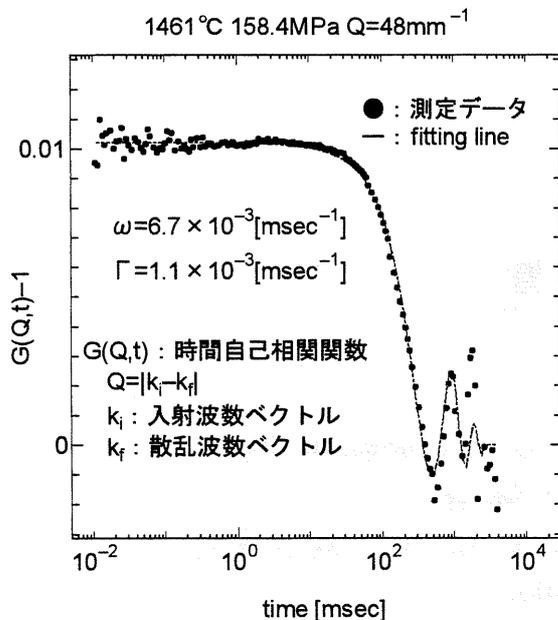
【図1】前駆濡れ転移点 (PW) 近傍での反射率と光散乱強度の圧力依存性。



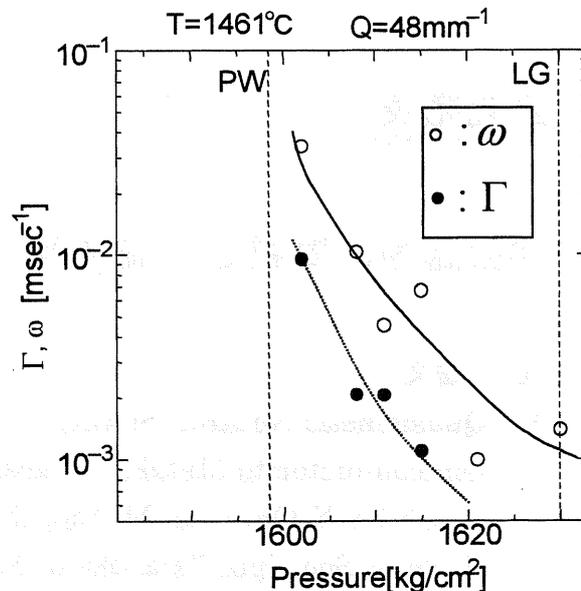
【図2】光散乱強度と反射率の同時測定のための光学測定システム。

前駆濡れ臨界現象の動的側面については、理論的にも殆ど研究が行われていないので、特徴的な時間スケールを見積もることすら容易でないのが現状である。このため、まず流体力学領域に焦点を合わせて、研究に着手した。具体的には、サブ・マイクロ秒より長い時間スケールに適用可能な、時間領域での動的散乱装置の立ち上げを行った。

この装置を用いて得られた、光散乱強度の自己相関関数の測定結果 (黒丸) の一例を、図3に示す。この結果は、指数関数型の緩和を示す homodyne 項 (緩和速度 2Γ) に振動減衰型の heterodyne 項 (緩和速度 Γ , 振動数 ω) を加えた形の関数により、良くフィットされる (実線)。これは表面波の特徴を表しており、水銀濡れ層に生じた表面波によって光が散乱されていることを示唆するものである。



【図3】光散乱強度の自己相関関数の測定例。



【図4】緩和速度 Γ と周波数 ω の圧力変化。

図4に、緩和速度と共鳴周波数の圧力依存性を示す。前駆濡れ転移温度(PW)から高圧側の気・液共存線(LG)に近づくと、濡れ層厚みの増加に伴い、 Γ と ω が共に急速に大きくなる傾向を持つことが観測された。このように、濡れ層のダイナミクスがわずかな圧力変化により、著しく変化することは、本研究において初めて見出されたことであり、極めて興味深い現象である。但し、これがどのような理由に起因するのか、また、もっと早い時間スケールでの運動がどのようなものであるか等については、今後検討すべき課題である。

本研究ではこの他に、界面現象における二次元から三次元へのクロスオーバーについても考察を加えた。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、実験的には全く研究されて来なかった。我々は、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、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た。

さらに、関連研究として、セレン-タリウム二液相分離系の石英に対する濡れ現象の研究も行った。この系は、タリウム濃度の増加に伴い誘電率が急速に増大し、ついには半導体から金属へと転移する系であり、密度変化に伴い金属-非金属転移を起こす水銀と類似性をもつ。この系においては、臨界点の近傍でも濡れを示さないことなど、非平衡状態も含め、非常に多彩な、予想外の現象が観測されている。

研究発表

学会誌等に掲載した論文及び著書

A. 論文

1. Quasielastic Neutron Scattering of Liquid $\text{Te}_{50}\text{Se}_{50}$ in the Semiconductor-to-Metal Transition Range,
A. Chiba, Y. Ohmasa, M. Yao, O. Pertrenko and Y. Kawakita,
J. Phys. Soc. Jpn. 71-2 (2002) 504-508.
2. Dielectric Relaxation of Supercritical Water and Alcohol,
M. Yao and Y. Hiejima, *J. Mol. Liq.* 96-97 (2002) 207-220.
3. Slow structural relaxation in liquid Te-Se mixtures,
M. Yao, I. Hirano, H. Kajikawa, H. Kohno, N. Itokawa, Y. Kajihara
and Y. Hiejima, *J. Non-Cryst. Solids* 312-314 (2002) 361-365.
4. Slow dynamics due to the metal-nonmetal transition in liquid mercury,
H. Kohno, Y. Kajihara, Y. Hiejima, , I. Hirano and M. Yao,
J. Non-Cryst. Solids 312-314 (2002) 265-268.
5. Neutron scattering studies of liquid tellurium-selenium mixtures,
A. Chiba, Y. Ohmasa, Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo,
J. Non-cryst. Solids. 312-314 (2002) 384-387.
6. Critical fluctuations in mercury wetting film on sapphire,
Y. Kajihara, Y. Ohmasa, H. Kohno, Y. Hiejima and M. Yao,
J. Non-Cryst. Solids 312-314 (2002) 489-493.
7. Two-dimensional supercritical fluid mercury formed on a sapphire
substrate, Y. Ohmasa, Y. Kajihara and M. Yao,
J. Non-cryst. Solids. 312-314 (2002) 472-480.
8. Photoelectron spectroscopy of small tellurium clusters,
K. Nagaya, A. Oohata,
I. Yamamoto and M. Yao, *J. Non-cryst. Solids.* 312-314 (2002) 337-340.
9. Dynamic Critical Phenomena of Mercury, H. Kohno and M. Yao,
J. phys.: Condens. Matter 14 (2002) L171-L176.
10. Photodarkening of Amorphous Selenium under High Pressure,
Y. Ikemoto, T. Tsuzuki, M. Inui, M. Yao and H. Endo,
Z. Phys. Chem. 216 (2002) 1107-1121.

11. Size-selective Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy of Free Selenium Clusters, K. Nagaya, M. Yao, T. Hayakawa, Y. Ohmasa, Y. Kajihara, M. Ishii and Y. Katayama, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 243401.
12. Slow dynamics due to the metal-nonmetal transition in liquids, M. Yao, H. Kohno and H. Kajikawa, *Z. Phys. Chem.* **217** (2003) 803-816.
13. Optical emissivity study of the critical fluctuations in mercury wetting film on sapphire, Y. Kajihara, Y. Ohmasa and M. Yao, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) 6179-6198.
14. Dielectric relaxation of lower alcohols in the whole fluid phase, Y. Hiejima and M. Yao, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 7931-7942.
15. Vibrational, single-particle-like and diffusive dynamics in liquid Se, Te and $\text{Te}_{50}\text{Se}_{50}$, A. Chiba, Y. Ohmasa and M. Yao, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 9047-9062.
16. X-ray absorption and de-excitation processes of krypton clusters studied by the XAFS-PEPICO synchronous measurements, K. Nagaya, A. Mori, H. Murakami, M. Yao, Y. Ohmasa, H. Kajikawa, K. Kobayashi, Y. Kajihara, A. Chiba, Y. Nishikawa, M. Ishii, Y. Fujii and E. Hayata, *Physica Scripta* (to be published).
17. Origin of the Exceptional Behaviors of Lower Alcohols in the Supercooled Liquid State, Y. Hiejima and M. Yao, (to be published).
18. Slow dynamics induced by metal-nonmetal transition in liquids, H. Kajikawa, M. Yao, H. Kohno and K. Kobayashi, (to be published).

B. 解説等

1. 中性自由クラスターのサイズ選別構造解析法、八尾 誠
A Bulletin of the Cluster Science and Technology, 第5巻2号 (2002) 31-32.
2. 金属-非金属転移に起因する液体のスロー・ダイナミクス、河野博高、八尾 誠、*固体物理* **38** (2003) 49-56.
3. 21世紀の物理学、八尾 誠、*日本中性子科学会誌「波紋」* (2004)、特集 *J-PARC* への夢。

C. 著書

1. 応用物理ハンドブック I. データ編 改訂版、第15章 極端環境技術

- 高温での物性、遠藤裕久、八尾 誠、丸善 (2002).
2. VI族元素クラスター
八尾 誠、新しいクラスターの科学 第8章、講談社 (2002).

口頭発表／ポスター発表した論文

A. 国際会議

a-1. 口頭発表

1. 2003年6月、12th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Malmoe, Sweden
Size-selective structural analysis of free selenium clusters by the EXAFS-PEPICO synchronous method
K. Nagaya, M. Yao, T. Hayakawa, Y. Ohmasa, Y. Kajihara, M. Ishii, Y. Katayama

a-2. ポスター発表

1. 2002年9月16日、5th Liquid Matter Conference, Konstanz, Germany
Slow-Dynamics due to the Metal-Nonmetal Transition
Makoto YAO, Hirotaka KOHNO and Hiroaki KAJIKAWA
2. 2003年6月、12th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure Malmoe, Sweden
X-ray absorption and de-excitation processes of krypton clusters studied by the EXAFS-PEPICO synchronous measurements
K. Nagaya, A. Mori, M. Yao, Y. Nakagawa, Y. Ohmasa, Y. Kajihara, A. Chiba, H. Kajikawa, K. Kobayashi, Y. Nishikawa, M. Ishii, Y. Fujii, E. Hayata
3. 2003年11月、The 3rd International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, Sendai, Japan
Origin of the Exceptional Behaviors of Lower Alcohols in the Supercooled Liquid State, Y. Hiejima and M. Yao
4. 同上
Slow dynamics induced by the metal-nonmetal transition in liquids
H.Kajikawa, M.Yao, H.Kohno and K.Kobayashi

B. 外国の学会、研究集会での講演

1. 2003年3月、American Physical Society March Meeting 2002、
Indiana Convention
Center; Indianapolis, IN, USA
Structure and dynamics of liquid Te-Se mixtures in the semiconductor-
to-metal transition range by neutron scattering measurements
A Chiba, Y Ohmasa and M Yao
2. 2003年9月、workshop on free, neutral clusters studied by synchrotron
radiation, Sigtuna, Sweden
Size-selective structural study of free neutral clusters in the hard x-ray
region, Kiyonobu NAGAYA, Makoto YAO

C. 日本物理学会

C-1. シンポジウム講演

1. 2002年9月、中部大学
中性子非弾性散乱でみた液体 Te-Se 系の振動モード
千葉文野、大政義典、八尾誠
2. 2003年9月、岡山大学
高温高圧下における誘電緩和測定法を用いた水素結合性流体のダイナミク
スの研究、比江嶋祐介、八尾誠

C-2. 一般講演

- a. 2002年9月、中部大学
 1. サファイア基板上流体水銀濡れ相の臨界揺らぎの研究
梶原行夫、河野博高、比江嶋祐介、安部健一郎、梶川宏明、八尾誠
 2. 超臨界状態における低級アルコールの誘電緩和 III
比江嶋祐介、安部健一郎、河野博高、梶原行夫、梶川宏明、小林圭介、
八尾誠
 3. 液体 Se-Te 混合系の金属-非金属転移領域における遅いダイナミクス
梶川宏明、小林圭介、河野博高、梶原行夫、比江嶋祐介、安部健一郎、
八尾誠
 4. 中性子スピンエコーを用いた高温液体の動的構造の研究
大政義典、河野博高、八尾誠、川端庸平 A、瀬戸秀紀 B
 5. サイズ選別 EXAFS スペクトルから評価したセレン・クラスターの構造
永谷清信、八尾誠
- b. 2003年3月、東北大学

1. 熱輻射強度測定による流体水銀濡れ相の臨界揺らぎの研究
梶原行夫、大政義典、八尾誠
2. 流体水銀における超音波吸収の複数周波数同時測定
小林圭介、河野博高、梶川宏明、安部健一郎、比江嶋祐介、八尾誠
3. 液体 TeSe 混合系における協力及び単一粒子的運動
千葉文野、大政義典、Steve Bennington, Jon Taylor, 八尾誠
4. 動的相関関数を用いた中性子非弾性散乱スペクトルの解析
大政義典、千葉文野、八尾誠
5. ナノ細孔中に閉じ込めた水の相図
安部健一郎、比江嶋祐介、河野博高、梶原行夫、梶川宏明、小林圭介、八尾誠
6. 時間領域透過法による誘電緩和時間の見積もり
比江嶋祐介、八尾誠
7. 液体 Se-Te 混合系の金属-非金属転移領域における超音波吸収の周波数依存性
梶川宏明、小林圭介、河野博高、安部健一郎、八尾誠
8. XAFS-PEPICO 同時測定法を用いた Kr クラスターの X 線吸収分光 I. PEPICO スペクトル
永谷清信、森新、大政義典、梶原行夫、梶川宏明、小林圭介、西川洋太、千葉文野、八尾誠

c. 2003 年 9 月、岡山大学

1. 水銀/サファイア界面上における濡れ層の動的構造
大政義典、梶川宏明、小林圭介、西川洋太、星野大樹、八尾誠
2. 流体水銀の金属-非金属転移領域における音速分散
小林圭介、梶川宏明、比江嶋祐介、八尾誠
3. 液体 Se-Te 混合系の金属-非金属転移領域における音速分散
梶川宏明、小林圭介、比江嶋祐介、八尾誠
4. XAFS-PEPICO 同時測定法を用いた Kr クラスターの X 線吸収分光 III
永谷清信、森新、村上仁、大政義典、梶川宏明、小林圭介、八尾誠

d. 2004 年 3 月、九州大学

1. 水銀/サファイア界面上における濡れ層の動的構造 II
星野大樹、大政義典、梶川宏明、小林圭介、八尾誠
2. 液体 Se - Tl 混合系における平衡及び非平衡濡れ現象 I

- 西川洋太、大政義典、井口学、加藤智成、佐藤祐介、八尾誠
3. 液体 Se-Tl 混合系における平衡及び非平衡濡れ現象 II
大政義典、西川洋太、八尾誠
 4. 流体水銀の金属-非金属転移領域における音速精密測定
小林圭介、梶川宏明、星野大樹、八尾誠
 5. 低級アルコールの誘電緩和
比江嶋祐介、八尾誠
 6. 内殻励起したクリプトン・クラスターの脱励起過程におけるサイト依存性
永谷清信、村上仁、森新、大政義典、梶川宏明、小林圭介、八尾誠
- D. 国内の学会・研究会での講演（日本物理学会を除く）
1. 2002 年 7 月、京都大学基研研究会「ソフトマターの物理学」、
液体における金属-非金属転移の非平衡特性、八尾誠
 2. 2002 年 8 月、第 5 回 XAFS 討論会、広島大学
サイズ選別 EXAFS 法による気相セレン・クラスターの構造解析
永谷清信、八尾誠
 3. 2002 年 11 月 12 日、科研費「液体カルコゲン系における相転移のミクロな
機構」研究会、
細孔中の水の相図とダイナミクス、八尾誠
 4. 2003 年 5 月、ナノ学会 創立大会、神戸大学百年記念館六甲ホール
中性自由クラスターのサイズ選別構造解析法の開発
永谷清信、八尾誠、梶原行夫、大政義典、片山芳則、石井真史
 5. 2003 年 7 月、田中耕一客員教授との研究交流会、
京都大学ベンチャービジネスラボラトリー (VBL)
X 線吸収および脱励起分光を用いた気相クラスターのサイズ選別構造
解析法の開発、永谷清信、八尾誠
 6. 2003 年 8 月、表面エレクトロニクス研究会
熱輻射強度測定による表面揺らぎの研究、梶原行夫、大政義典、八尾誠
 7. 2003 年 11 月、第 44 回高圧討論会、慶応大学
超臨界水素結合性流体の誘電的性質 1・静的性質、比江嶋祐介、八尾誠
 8. 2003 年 11 月、第 44 回高圧討論会、慶応大学
超臨界水素結合性流体の誘電的性質 2・動的性質
比江嶋祐介、八尾誠
 9. 2003 年 11 月、原研関西研光量子センターセミナー
第三世代放射光源を用いた自由クラスターのサイズ選別構造解析
永谷清信、八尾誠