氏名	河野博高（こうのひろたか）
学位(専攻分野)	博士（理学）
学位記番号	理博第2425号
学位授与の日付	平成14年3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	超音波測定による低密度化流体水銀のダイナミクスの研究
論文調査委員	（主査）助教授 八尾誠　教授 小貫明　教授 藪崎努

論文内容の要旨

流体金属は，融点近傍では金属的性質を示すが，臨界圧力以上で温度を上昇させていくと密度が連続的に減少して，ついには非金属へと転移する。水銀は比較的低い臨界点（1478°C，167MPa）を持つため，これまでに様々な物理量の測定が行われており，融点における密度（13.6g/cm^3）と臨界密度（5.8g/cm^3）の中間的な密度である8～9g/cm^{3}付近で，金属—非金属転移が起こることが知られている。しかし，従来の低密度化流体水銀に関する研究は，静的な原子配列に関わるものに限られており，動的側面についての研究はほとんど行われていなかった。

本申請論文では，超音波吸収測定を通じて流体水銀のダイナミクスに検討を加えている。このために申請者は，まず，常温常圧の状態から金属—非金属転移領域と超臨界領域を含む1600°C，210MPaまでの広い温度・圧力範囲にわたって，超音波吸収の測定が可能な実験技術の開発を行っている。具体的には，水銀試料を単結晶サファイア製の試料セルに入れ，これを電気炉と共に高圧容器内に納める方式を採用している。超音波測定には，音波伝播用のサファイア棒の影響を取り除くため，透過法と反射法を組み合わせた方法を考案して，周波数20，32，44MHzの超音波を用いて音速と吸収の同時測定を行っている。

申請者はまず臨界点近傍において，液体一般にみられる超音波吸収の増大（臨界音波吸収）を精度良く観測している。また臨界音波吸収とは別に，金属—非金属転移領域である密度8～9g/cm^{3}付近において，超音波吸収の異常な増大が起こることを初めて見出している。これらの実験データを丹念に調べて，この金属—非金属転移領域の異常吸収が一定密度では温度にほとんど依存せず，この点において臨界音波吸収とは明らかに異なった現象であることを結論している。

液体の音波吸収の原因として，熱伝導とずり粘性ならびに体積粘性の寄与が考えられる。申請者は，水銀の音波吸収に対するずり粘性率，熱伝導率の寄与を見積もった結果，金属—非金属転移領域においてはそれらの寄与は非常に小さく，従って体積粘性率の増大がこの異常吸収の原因であることをつきとめている。また音波吸収の周波数依存性の測定に基づいて，金属—非金属転移領域での異常吸収が，緩和現象として理解できることを提唱している。次に，より詳しい解析を行うために，臨界音波吸収の成分と金属—非金属転移領域における異常吸収の成分を，周波数依存性の違いを利用して分離し，さらに金属—非金属転移領域における緩和としてデバイ型の緩和を仮定することにより，緩和時間および緩和強度を見積もっている。その結果，緩和時間は密度にほとんど依存せず，約2ナノ秒であることを結論している。これは，原子スケールのダイナミクスとしては極めて遅い現象である。また緩和強度は8.5g/cm^{3}付近でピーク値（約4％）をとり，緩やかな密度依存性を示すという結果を得ている。

本申請論文ではさらに，流体金属としては初めて，動的臨界現象にもメスを入れている。具体的には，臨界音波吸収の実験値に理論的に与えられる音波吸収のスケーリング関数を適用して，臨界密度における密度揺らぎの減衰率を導出し，水銀の動的臨界指数が絶縁性流体と同じく3であることを明らかにしている。また，この結果に基づいて，臨界密度における密度揺らぎの相関長を見積もり，その振幅が約4Åであるという結果も得ている。

論文審査の結果の要旨

単純液体中の原子は，ピコ秒またはサブピコ秒の時間スケールで，離合集散を繰り返している。ところが液体—気体臨界点近傍では密度ゆらぎの相関長が増大し，ダイナミクスも次第に slowing-down を起こすことが知られている。また，液体が急冷凍結してガラス状態へ転移する際にも，原子が相関をもって集団運動するようになり，slowing-down が起こる。本申請論文は，世界で初めて，液体が金属から非金属に転移する領域においても，遅い構造緩和が起こることを見出した研究である。

申請者はこの新しい研究成果を，膨大な実験データと注意深い解析を通して確かなものにしている。通常，超音波吸収係数は，液体試料に浸した2本の音波伝播棒の間隙（サンプル長に対応する）を“その場”で変化させて透過率を測定することにより得られるが，高温高圧の極端条件でそれを適用するのは非常に困難である。そこで，申請者は伝播棒と試料との界面での音響インピーダンスの不連続性や超音波発生用の振動子の変換効率などを考慮した新しい吸収係数の導出法を考案し，サンプル長の異なる複数の実験を通してその有用性を検証している。臨界密度近傍で超音波吸収が異常な増大を示すことは，従来からの様々な流体の研究から十分予想されていたことではあるが，水銀をはじめとする液体金属について，定量的な解析に耐える実験データを得たのは申請者が初めてである。これに加えて，金属—非金属転移領域でも吸収係数にピークが現れることに気づき，金属—非金属転移がダイナミクス異常を誘起することを提唱している。さらに，金属—非金属転移領域での吸収が臨界吸収とは異なった音波周波数依存性を示すことに注目し，この両者を分離して，金属—非金属転移領域でのダイナミクス異常が，ナノ秒の時間スケールの緩和現象として理解できることを明らかにしている。

これまで高分子融体など複雑な構造を有する種々の液体において，超音波の異常吸収が観測されており，音圧を印加した際に高分子鎖のコンフォーメーション等の内部自由度が時間的に遅れて変化することが，その原因であると理解されている。しかし，単原子液休である水銀は原子レベルでは内部構造を持たないことから，申請者は，電子遷移が内部自由度としてこの緩和現象に関わっていると考え，簡単なイオン化モデルを考案して，定性的ではあるが，理にかなった解釈を試みている。

参考論文においては，液体カルコゲン系においても金属—非金属転移領域でダイナミクス異常が現れることを報告している。従来から臨界現象やガラス転移は，物質の性質に依存しない現象であると考えられているが，申請者の一連の研究は「金属—非金属転移でのダイナミクス異常も普遍性をもつ現象であるのか」という，新しい重要な問題を提起している。

このような観点から，本申請論文は優れた内容をもつ論文であり，博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお，本論文に報告された研究業績を中心に，論文内容に関する口頭試問を行った結果，合格と判断した。