

学位論文題名

液体合金系における二液相分離現象

学位論文内容の要旨

二液相分離を示す溶液系は、臨界点を伴う相転移を示す典型的な系のひとつとして、実験のおよび理論的両面から、様々な手法を用いて研究されている。とくにその均一液相側の臨界点近傍において、組成および密度のゆらぎが非常に大きく発達し、臨界蛋白光などの特徴ある物性を示すことが知られている。

二液相分離を示す一要因として、溶液を構成する成分相互の密度差が挙げられる。一般的に二液相分離系の研究対象とされている有機溶液系などに比べ、金属溶液系では溶液を構成する成分の密度差を大きく広げることが可能である。また金属溶液系は、伝導電子を持つ系であるため、その伝導電子をプローブとして、二液相分離現象およびそれに伴う臨界点近傍の濃度ゆらぎの発達過程についての詳細な情報を得ることが可能である。

地上重力下における二液相分離現象は、均一液相中に発生した濃度ゆらぎのドメインの密度差と重力とにより引き起こされる微少な対流の影響を常に受けており、その影響は成分の密度差の大きな金属溶液系においてより顕著であると考えられる。近年、科学研究のための無重力環境が準備されつつあるが、この無重力環境において金属溶液系の二液相分離現象の研究を行うことにより、重力と二液相分離現象の関連を明らかにすることが可能である。

本論文は5章から成っている。第1章において、本研究で金属溶液を対象とした理由、金属溶液を対象として現在までに行われた研究の総括および無重力環境における二液相分離現象の研究の意義について述べた。金属溶液系は、伝導電子とイオンから構成されており、複雑な相互作用のもとで二液相分離現象が現れている。二液相分離を示す金属溶液系において、臨界点は一般に非常に高温に存在し、かつ金属溶液自身が高活性であるために実験が非常に困難である。そのため現在までに金属溶液系を対象とした精密な実験はほとんど行われておらず、二液相分離に伴う基礎的物性の変化を詳細な実験により明らかにすることが重要である。また金属溶液系は、密度差の大きな二成分から構成されるため、金属溶液系を対象として重力をパラメータとした実験を行うことにより、重力と二液相分離現象の関連性を理解することができる。

第2章では二液相分離現象を解析するうえで必要となる理論的背景として、熱力学的性質、金属溶液の構造、金属溶液の電気抵抗に対するFaber-Ziman理論および二液相分離のメカニズムと考えられるスピノーダル分解について述べた。

第3章では、実験室における実験について述べた。二液相分離を示すBi-Ga系、Cd-Ga系、Hg-Ga系の電気抵抗をプローブとした二液相分離現象の観測およびBi-Ga系のモル体積測定実験について、実験方法の詳細と得られた結果について述べた。つづいてそれらの結果について考察を行った。実験では直流四端子法による電気抵抗の測定および、ピクノメータ法によるモル体積の測定を行い、それらの温度依存性および組成依存性について検討した。また液体の構造変化に敏感な電気抵抗を用いて、二液相共存温度および巨視的な二液相分離温度を検出し、その組成依存性について検討した。

Bi-Ga系、Cd-Ga系、Hg-Ga系の降温過程における均一液相側の臨界点近傍で、電気抵抗の温度係数に異常が現れることを見だし、この異常が臨界点近傍の濃度ゆらぎと関連していることを明かにした。これらの系の電気抵抗の温度係数の異常は系の種類に依存し、Bi-Ga系、Cd-Ga系では臨界点近傍における電気抵抗の温度係数の増加傾向として観察され、一方Hg-Ga系では逆に電気抵抗の温度係数の減少傾向として観察された。Bi-Ga系の熱膨張係数において、電気抵抗の温度係数と同様な、臨界点近傍における増加傾向を見だした。また電気抵抗測定により精密な二液相共存温度および巨視的二液相分離温度を決定した。巨視的な二液相分離温度は二液相共存線の約1 K低温側においてスピノーダル線に類似の組成依存性を示した。

均一溶液におけるBi-Ga系、Cd-Ga系、Hg-Ga系の電気抵抗の組成依存性およびBi-Ga系のモル体積の組成依存性は、金属電子論と溶液論に基づく理論により理解された。また均一液相側の臨界点近傍における電気抵抗の温度係数の異常を、巨視的な電気抵抗モデルである有効媒質モデルにより統一的に説明した。このモデルでは電気抵抗の温度係数と臨界点近傍のゆらぎの体積分率が結び付けられ、従来ほとんど行われなかった濃度ゆらぎの半定量的評価を行った。本研究によって決定した二液相共存線から臨界指数 β を決定した。また簡単な熱力学モデルを用いて二液相共存線からスピノーダル線を見積り、二液相分離温度との比較を行った。結果として二液相分離温度はスピノーダル線より離れた高温に位置することから、二液相分離が重力により促進されると推論した。

第4章では小型ロケットを用いた無重力環境におけるBi-Ga系の電気抵抗測定実験について、実験の詳細と、得られた結果および考察について述べた。小型ロケットによる約5分間の無重力環境において、Bi-Ga系の降温過程の電気抵抗測定を行い、無重力における二液相分離現象について観察した。無重力環境においては、均一液相側の臨界点近傍において電気抵抗の温度係数の著しい増加が見られた。この電気抵抗の温度係数について第3章で考察したゆらぎの体積分率との関係を適用し、無重力環境では地上に比べ6倍の大きさにゆらぎが発達することを示した。また無重力環境における二液相分離温度は地上にくらべより低温側に移動し、二液相共存線から見積られたスピノーダル線に近づくことを明らかにした。

第5章において本研究の総括を行った。金属溶液系の二液相分離現象の特徴を明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 義 男
副 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 井 川 駿 一
副 査 助 教 授 伊 丹 俊 夫

学 位 論 文 題 名

液体合金系における二液相分離現象

均一溶液が二つの液相に分離する二液相分離現象は、臨界点をもつ相転移現象の一つとして興味をもたれている。密度の差によって溶液が二液相に分離するこの現象は、重力の効果を強く受けると考えられるため、無重力下の実験との比較が強く望まれる。液体合金系は、構成成分の質量の差を大きくとることが可能であり、かつ溶液の電気抵抗率の測定から二液相分離を比較的容易に観測できるという利点をもっている。しかしながら、金属溶液の二液相分離現象の詳細な研究は、地上の重力下の条件でも、わずか数例に限られており、分子性の溶液に対する研究に比べて著しく立ち遅れている。申請者は本論文において、ビスマス-ガリウム (Bi-Ga)、カドミウム-ガリウム (Cd-Ga)、および水銀-ガリウム (Hg-Ga) の三種の液体合金系の二液相分離現象を地上実験 (実験室実験) として行い、臨界点近傍の電気抵抗率の変化から二液相共存線とその臨界指数、均一溶液中の濃度揺らぎの発達度などを調べている。さらにBi-Ga系については、小型ロケットを用いた無重力環境における実験を行い、液体合金系の二液相分離現象に対する重力の効果について明らかにしている。

本論文は5章から成っている。第1章では金属溶液の二液相分離に関する従来の研究を総括し、金属溶液の二液相分離現象の研究の現状と無重力環境における研究の意義について述べている。第2章では金属溶液の二液相分離現象を理解するために必要な理論的背景について記述している。すなわち溶液の熱力学的取扱い、液体合金の電気抵抗に対するFaber-Zimanの理論、および二液相分離のメカニズムとなるスピノーダル分解について述べている。第3章では地上の実験室実験の実験方法 (電気抵抗率、モル体積) とその測定

結果が述べられている。申請者はBi-Ga、Cd-Ga、およびHg-Ga系を対象として、二液相分離の臨界点近傍で、電気抵抗率の温度係数に異常が現われることを見い出している。この温度係数の異常はBi-Ga、Cd-Ga系では臨界組成で極大、Hg-Ga系では極小となっているが、有効媒質近似によって、この傾向を合理的に説明することができた。また電気抵抗の温度係数と臨界点付近の濃度揺らぎとの関係を明らかにした。二液相共存線の臨界指数は0.343~0.363の範囲にあり、通常の分子性液体溶液で見い出される値と同様の値を示した。さらに二液相共存温度の熱力学的モデルによる解析から、スピノーダル線を計算し、実際の地球重力下での二液相分離温度と比較した。また臨界温度以上の均一溶液の電気抵抗とモル体積は、従来の液体合金系に対する理論的取扱によって理解できることを示した。

第4章では、小型ロケットを用いた、無重力環境下のBi-Ga系の実験について述べている。この章の前半では約5分間の無重力環境での液体合金の電気抵抗測定用の特殊な金属管セルおよび試料の加熱装置、抵抗測定用装置を考案開発した結果について記述している。これらの実験手段を用いて、2回にわたるBi-Ga系の二液相分離の小型ロケットによる実験結果が、この章の後半で報告されている。臨界点に近づくにしたが、電気抵抗の温度係数が著しく増加すること、および二液相の分離温度が3章で求めたスピノーダル温度に近づきことを見出した。無重力環境では地上に比べて、臨界点近傍での揺らぎの体積分率が約6倍増加することを示した。第5章では本研究を総括し、金属溶液系の二液相分離現象の特徴を明らかにした。

以上のように、正木匡彦提出の学位論文は、Bi-Ga、Cd-Ga、およびHg-Ga系を対象として、金属溶液の二液相分離現象の研究を展開し、臨界点近傍における濃度揺らぎの発達度、二相共存線の臨界指数、二液相分離に対する重力の効果などについて重要な知見をもたらしている。学位論文の一部はすでに国際誌に掲載され、注目されている。よって審査委員一同は申請者が博士（理学）を受けるに十分な資格を有するものと認める。