



偏った液体～液体の不均一性を求めて～

——小國研究室～化学科——



小國 正晴 教授

現在、自然科学では簡単なシステムについては物質をより小さい単位で捉えたり、大きな視野で捉えたりする研究が進み、原子単位の性質をマクロにとらえることもできるようになってきた。同時に、技術の進歩によって研究機器の精度も格段に上がってきている。そこで最近ではより複雑な情報を持つ実験が可能になり、複雑なシステムが示す性質をミクロな性質が複雑に入り交じったものとしてとらえる試みがなされた。ここ小國研究室では、液体、特にガラス性物質に焦点を当ててその内部構造の解析をしている。その目的のひとつが、偏った物質としての液体の研究である。



流れない液体

ガラス状態というものをご存知だろうか。液体とも結晶とも言いがたいこの不思議な状態は、その構造に秘密の全てがあるといつても過言ではないだろう。この秘密を解き明かすのが、この研究室の研究の目的なのだが、その前にガラス状態について少しばかり説明しよう。

液体という状態は、分子がてんてこバラバラな方向を向き、ある程度自由に運動し勝手な方向に回転・並進している状態である。一方、結晶は分子が整然と並び、その運動が回転的な振動と方向が一定の振動に限定されているものである。これら二つの違いは分子の可能な運動の種類にある。ではガラス状態では、分子はどのような振る舞いをしているのだろうか。ガラス状態の生成過程からひもといてみることにしよう。

液体が結晶となるには、二つの段階を経なければならない。ひとつは結晶核の生成であり、もうひとつは結晶の成長である。水などの粘性の比較的低い液体ならば、この二つの現象の進行速度が大きくなる温度がほとんど同じとなり、これを一般に凝固点と言う。しかし、粘性の高い物質、あ

る種の高分子化合物の溶液などでは、これら二つの温度にかなりの隔たりがある。そのため仮に結晶核はできても結晶が成長しきらない。つまり、結晶が成長し続けるまま、その構成粒子がほとんど動かない状態になるのだ。結晶になることを夢見ながらまどろむ液体、これがガラス状態の正体である。

ガラス状態は結晶ではなく液体である、とは言ったものの、われわれの目から見て、物質としてのガラスは液体とは違う性質を持っているように見える。そう、例えば、ガラスで板を作ることはできるが、水で板を作ることはできるだろうか。ちょっと考えていただきたい。もちろん凍らせるのはルール違反である。さて答えは……じつは可能なのである。別に何か特殊な操作をするわけではない。いじったのは時計だけである。種を明かすと、水を板のような入れ物に入れて、入れ物だけを上方にすばやく引き抜く。その様子を撮影しておいて、スローで再生すれば水はあたかも板であるかのように見える（図1）。さて、ここまでくればもうお分かりだろう。粘性の高い物質

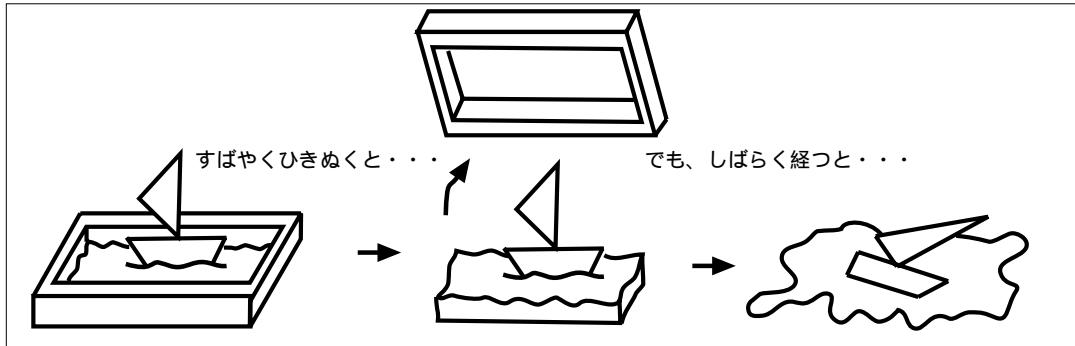


図1 板になる水

ならば普通の目で板にすることができるが、水を板にするには「スロー」の目が必要なのである。ガラスも1000年単位で見れば、ちゃんと流動性を示すのだ。

結局、ガラス状態は非結晶性固体であり、普通に見れば結晶と変わりないものとなっているのだが、もともと液体であるために構造は違う。構成する粒子は結晶のようにきちんと並んでいないのだ。ガラスが結晶でないことが、以上で納得できるだろう。

さて、このように結晶とガラス状態には違があるけれども、温度によって構成粒子の作る構造

や構造変化の速さが変化していることをどうやって知ることができたのだろうか。その答えが、熱容量の測定である。分子の自由度が高いほど熱容量は大きい。つまり、熱容量の変化は物質の相の変化を如実に表すものなので、これをを利用して、状態の変化を間接的に知ることができるのだ。その熱容量の変化を非常に精密に測定することによって、微小な構造の変化を見出した。この微小変化こそが、この研究室での研究の中心なのだ。もちろんX線解析を使用した研究や顕微鏡観察も行っているが、この研究室ではそれらはあくまで補助となっている。



変わるもの・変わらないもの

ひとつの状態からもうひとつの状態へ物質全体が変化することを転移といいガラス状態へ転移することをガラス転移という。ところで、液体がガラス状態に転移するとき、熱容量に大きな変化がある（ガラス転移）。ガラス状態（非結晶性固体）では構成粒子が動かなくなることは、前述のとおりだが、ガラス状態での熱容量を精密に調べた結果、小さいながらもこれと同じような変化がより低い温度域で発見されたのだ。この変化をガラス転移と呼ぶ。このガラス転移がガラス状態の理解に重要なのである。

ガラス転移が観測されたことから、ガラスには二通りの傾向があることが分かる。一つは固体でもう一つは液体である。液体ならば熱運動がさかんで、構造が比較的大きく変化する。固体のときは対照的に、温度の変化は構造の変化を引き起こさない。ガラス転移の起こる温度周辺ではこ

れら二つの傾向が同時に存在するというのだ。

ガラス状態には、構造が変化しにくい状態と、変化しやすい状態の二つの領域が存在するのではないか？　このように考え出されたのが、クラスターという構造のモデルである。

クラスター。これこそがガラス性物質の、ひいては液体が偏っていることの正体である。ではまずクラスターとは何かということを説明しておこう。

クラスターとは、簡単に言ってしまえば物質の部分的な構造のことである。それも最も低いエネルギー準位をもつ構造としての結晶とは別物であり、エネルギー準位としては結晶よりも高いものになっている。では、液体よりも少しだけ低いエネルギー状態で安定してしまうなどというこのような状態は本当に存在するのであろうか。

これは日常生活の中の人間の行動に当てはめて

考えてみるとよく分かる。朝のラッシュなどの満員電車を想定しよう。そこにいる人間たちは、整然と並んでいればもう少し余裕ができるはずなのに無秩序にぎゅうぎゅうづめになっている（図2左）。さて、ここで駅と駅の間が長かったり、電車が何かの原因で停車していたとしよう。その時彼らは、不安定な姿勢を避けてできるだけ安定な、たとえば肩と肩がぶつからないような姿勢をとろうとするだろう。そのような行動がいたる所でおきて、結果幾分か楽な姿勢をとれる構造ができるだろう（図2右）。このようにして出来た構造がクラスターなのである。

自然界でも似たようなことがおきている。結晶構造を例に取るとしよう。自然に存在する金属結

晶などでは安定な形状として、ある二次元面で見ると一つの原子の周りに六つの原子が取り巻いた構造が出来るのが一般的である。しかし、急激に結晶化させた場合には、近くの原子だけがきちんと並び、五つの原子が取り巻いた「準結晶」と呼ばれる構造を作ってしまうことがある。同じように、液体も低いエネルギー準位をとろうとして近くで集まり、ある程度の準位で安定しているのではないだろうか。また液体ではクーロン力など、離れていても働く力が全体に伝わることが無い。このことも、全体的に均一な構造をとらず、部分部分で構造をとっていることの根拠にはなるだろう。

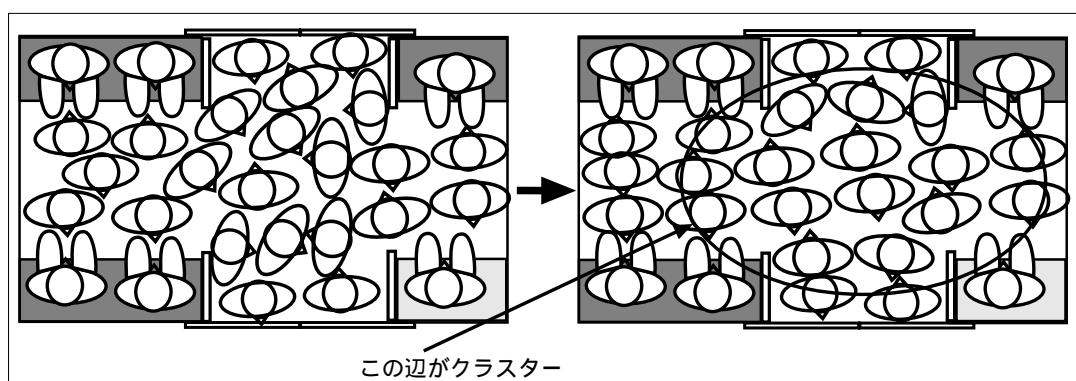


図2 ラッシュ時の電車の様子



液体は偏っているか

もう一つ、クラスターには面白い特徴がある。それは、一度壊れてしまったクラスターは、壊れた過程を逆にたどって、元のとおりには修復することはできないということだ。つまり、不可逆なのである。どうして不可逆なのか？ どうしてそんなことが分かったのか？ ちょっとややこしい話になるが、じっくり読みすすめてほしい。

温度によって構成粒子が作る構造が変わることは、先ほど触れた。ところで、その変化に要する時間（その逆を考えれば、単位時間あたりにその変化が進行する速度となる）は活性化エネルギーにより大きく左右されることは、主に化学の分野で使われる反応速度のアレニウス式からも明らかだ。しかしガラス性物質では、その特性時

間あるいは速度がこの式に従わないことが分かれている。それもとんでもなくずれているのだ。そもそも各温度で到達すべき平衡の構造に近づく過程が指数関数で表現できない。この指数関数からの大きなずれを補正するために、ひとつの变数をつけ加える。その变数が、クラスターが生成したり崩壊したりする過程を特徴づけていることが分かった。

構造の変化の様子は分子レベルで見てみると、双極小ポテンシャル曲線（図3）と呼ばれる山と谷で表現され、活性化エネルギーはその山の高さに対応する。分子各々が持つ熱エネルギーによって活性化エネルギーの壁を超えたとき、ミクロに構造が変化する。さて、このときガラス性物質の

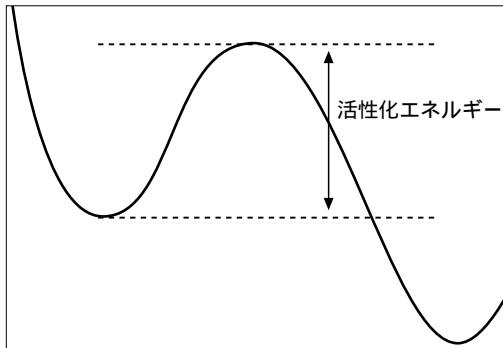


図3 双極小ポテンシャル曲線

構造が温度によって変化し、活性化エネルギーが温度によって変化するとなったらどうなるか。温度だけが変化すると考えていた構造変化過程の指數関数式や速度のアレニウス式は、にわかに役に立たなくなってしまう。

ガラス性物質の温度を変えたとき、その直後に構造が変化することに基づいて放送出る、あるいは吸収する熱量を時間の関数として調べてみた。その過程を先ほどの補正変数を含む式で表現して、その変数と上げたり下げたりした温度の変化量の関係をグラフにプロットしてみると、面白い事実が出てくる。もしこれが結晶などであったならば、グラフは横ばいになるはずである。だが何とガラス性物質だと、ある温度変化量でグラフがぼっさり折れてしまうのだ。もちろんその温度変化量とは、ゼロである。このことはほかのい

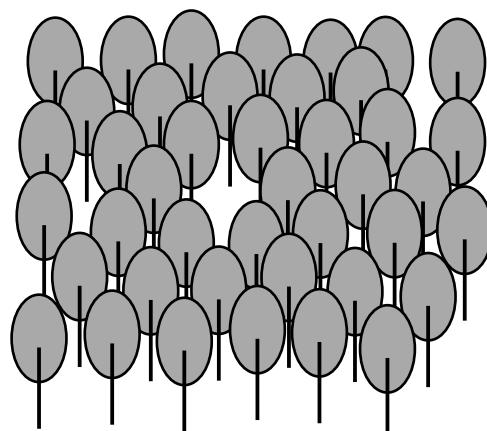
ろいろなガラス性物質についても言える。どんなガラス性物質でも温度を下げた直後に発熱し、温度を上げた直後に吸熱するのだが、発熱のときと吸熱のとき、すなわちクラスターを破壊するときと生成するときでは、グラフの傾きが違うのである。この速度が一致しないということは、つまりクラスターの生成・崩壊は不可逆であるということである。クラスターの生成・崩壊を可逆な過程として計算機でシミュレートすると、構造が育っていく方向(発熱)では一致し、構造が壊していく方向(吸熱)では不一致となる結果が出た。これも構造の生成と崩壊の過程が違うものであること、つまりクラスターの生成・崩壊過程は不可逆であるということを示している。

液体としてのガラス性物質の中に構造がある。このことは、気体が液体になってできる「液体」という構造以外にもほかの構造と呼べるものがあること、つまり不均一であることを示唆している。液体の構造の中にあるもう一つの構造。現在先生が取り掛かっているのはこの研究である。しかし、いまだすべての液体が均一でないとは言いきれない。液体の不均一性の証明には、まだまだ時間がかかりそうである。小國教授はこう語る。

「あとは若い人たちに頑張ってもらいましょう。私は進むべき道に一つの道標を立てただけなんです。」



森を見て木を見る



先の理論は、まずモデルをたてることから始まった。クラスター構造の想定こそが、この理論の出発点であったのだ。「複雑なもの、一見ランダムなものの中に構造を見出そうとするには『木を見る前にまず森を見る』ように全体的なものにまずイメージを打ち立てることが重要なのだ」とは小國教授の言葉である。物事に対して、的確な構想を打ち立てるための想像力こそがこれから複雑な系の研究のかなめである。

最後に、ご多忙の中取材に協力してくださった小國教授にこの場を借りて、お礼を申し上げます。

(齊藤 晃)