

# 物理化学として物体を見直すと

佐々木 裕<sup>1</sup>

東亞合成株式会社

---

<sup>1</sup>hiroshi\_sasaki@mail.toagosei.co.jp

# Outline

## ① 物質の三態について

- 物質の三態
- 固体のモデルとしての結晶
- 固体と液体

## ② 流れるということは?

- マクロな変形と粒子の移動
- 固体と液体の境目は?
- ガラス状態

## ③ 応力の由来は?

- 物質の変形と応力
- 結晶の応力の起源
- 液体の応力とは?

# この章でのお話し

この章では、物質の三態（固体、液体、気体）について、物理化学的に見直します。

固体と液体の違い、さらに、その間に存在するガラス状態を理解していきます。最後に、刺激への力学的応答としての応力について、固体と液体の双方を考えます。

- 物質の三態について
  - 固体のモデルとしての結晶
  - 液体のモデル
- 流れるということは？
  - マクロな変形と粒子の移動
  - 固体と液体の境目
  - ガラス状態
- 応力の由来は？
  - 結晶の応力の起源
  - 液体の応力とは？

## 1 物質の三態について

- 物質の三態
- 固体のモデルとしての結晶
- 固体と液体

## 2 流れるということは?

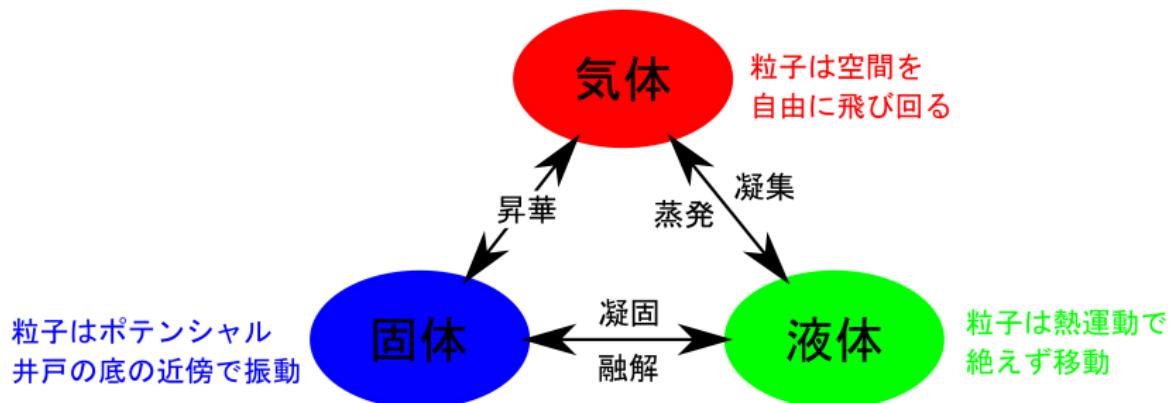
- マクロな変形と粒子の移動
- 固体と液体の境目は?
- ガラス状態

## 3 応力の由来は?

- 物質の変形と応力
- 結晶の応力の起源
- 液体の応力とは?

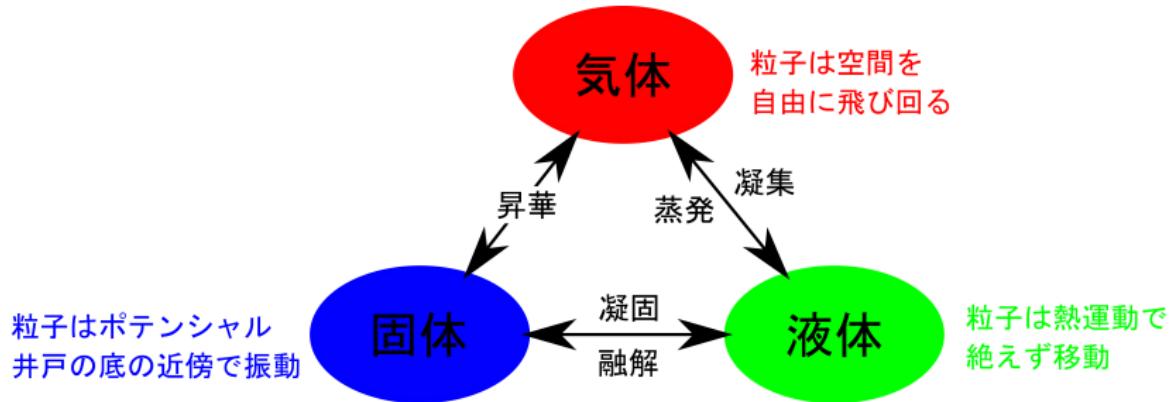
# 物質の三態

- 物質の状態は、その相の違いによって大きく3つに分類できます。
- これから、その由来について考えていきましょう。



# マクロとミクロ

- マクロな視点（手に取れるような大きさ）で考えると？
  - 気体、液体 ⇄ 流れる、周りの形状に変形
  - 固体 ⇄ 流れない、形を変えない
  - 一言で言えば、「流れるかどうか？」  
(流れるということは、後ほど。)
- ミクロに中身を考えると何が違うのでしょうか？

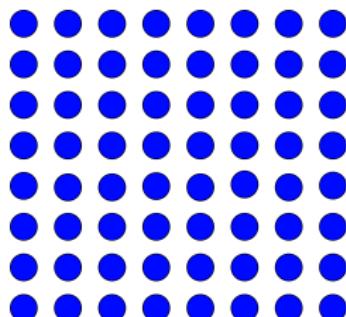


# よくある個体の模式図

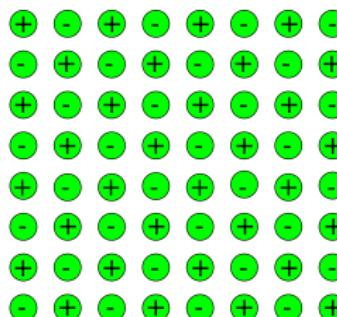
- 固体の分類

金属、塩、鉱物（石）、セラミックス（陶器）、ガラス、木材、等々

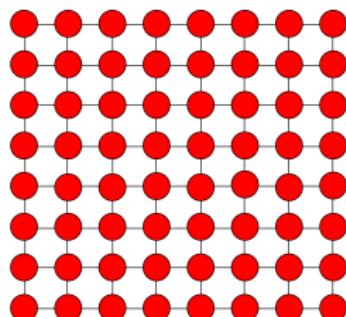
- 何らかの粒子（原子や分子）が規則的に並んだ「結晶」としてモデル化される場合が多い。



分子結晶の例  
(例えば砂糖分子)



イオン結晶の例  
(例えば、食塩)



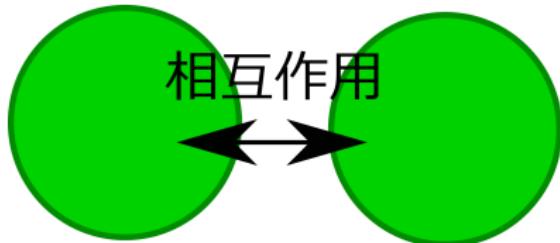
共有結合での結晶の例  
(例えば、ダイヤモンド)

固体のモデルとしての結晶（金属は省略）

# 固体での粒子の関係

## 固体の粒子

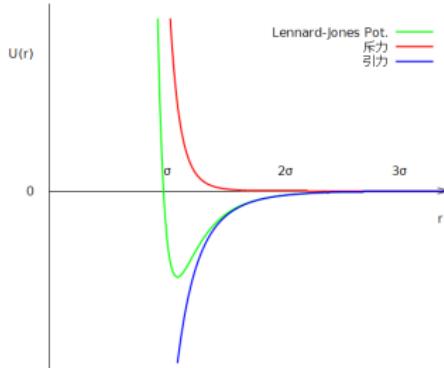
- 固体には、マクロな「流れないと」という性質」
- ミクロに見れば、粒子間に強い相互作用が必要



## Lennard-Jones ポテンシャル

- 速く消失する**斥力**
- 遠くまで働く**引力**
- **それらの和**で相互作用

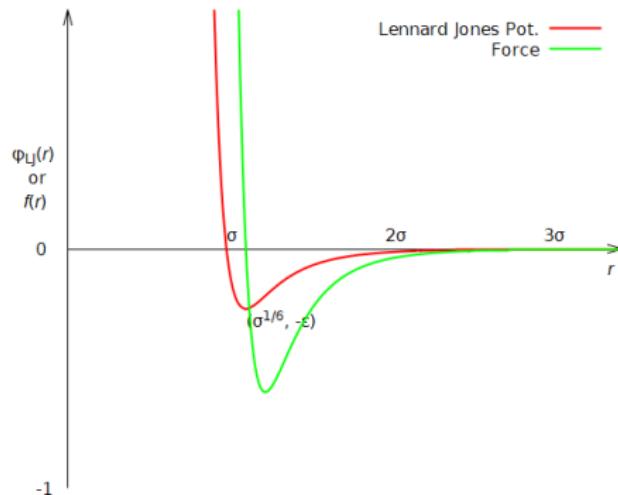
$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$



# LJ ポテンシャルと力

ポテンシャルを微分すると粒子間に働く力がわかります。

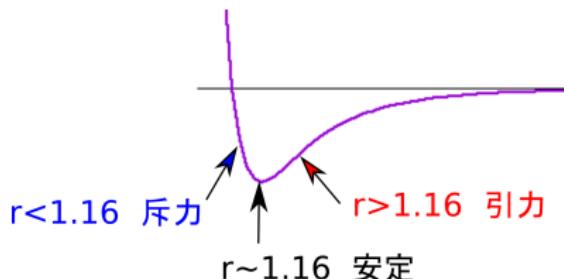
$$\begin{cases} U(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \\ F(r) = -\frac{d}{dr}U(r) = 4\epsilon \left[ 12 \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{13}}\right) - 6 \left(\frac{\sigma^6}{r^7}\right) \right] \end{cases}$$



# 多数の粒子では

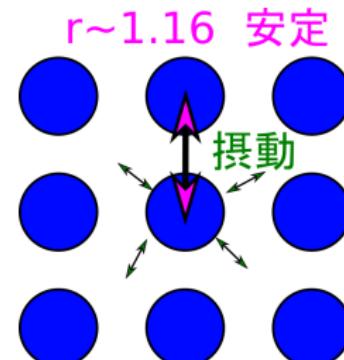
## 二体間の距離

- 粒子の近接では斥力
- 離れすぎると引力
- その結果として、二粒子間の距離がほぼ定まる



## 多体では

- 二体間の相互作用により、
- 多体の粒子が安定距離の近傍で摂動



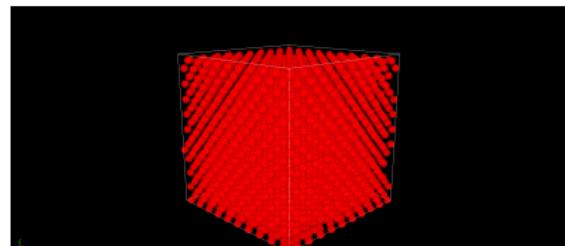
# 固体のイメージ

## 分子動力学シミュレーション

- 粒子の描像で物理現象をシミュレート
- それぞれの粒子の運動は、ニュートン力学に従う。
- 系の温度が粒子の揺動となる。
- 粒子の間に適切なポテンシャルを設定。

## 固体のシミュレーション

- $T=0.1$  (十分に低温)
- 面心立方になるように、初期の粒子を配置。
- 粒子の動きが少ない。

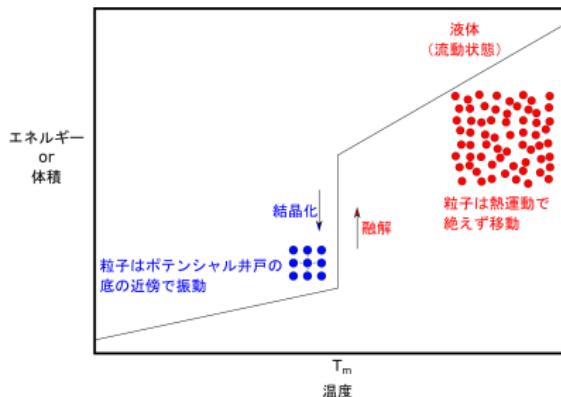


これはスナップショット、  
動画でも殆ど動いていない。

# 固体と液体の間にある相転移

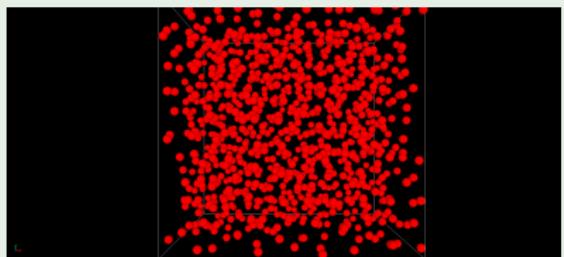
## マクロに見れば

- 融解、結晶時に、比熱や体積に「飛び」が発生。
- 内部のパッキングが緩む。



## ミクロに見ると

- 粒子の摂動が増加
- 粒子間の距離が伸びる
- MD シミュレーションでの液体のイメージ ( $T=1.0$ )

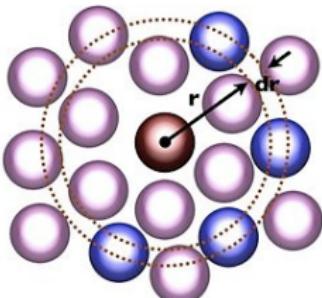


[動画へのリンク](#)

# 粒子間の状態を観る方法

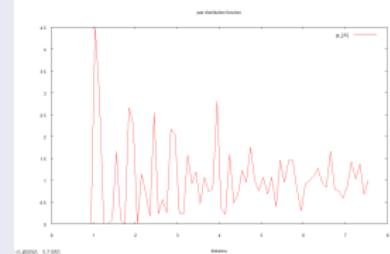
## 動径分布関数：

- ある粒子からみて、距離の関数として他粒子を数えあげる。
- すべての粒子で同じことをやる。

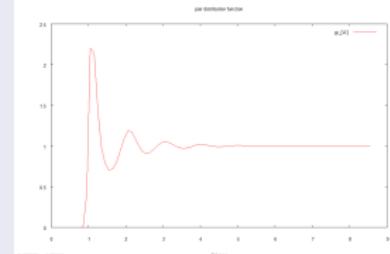


## シミュレーションの結果

### 固体の動径分布関数

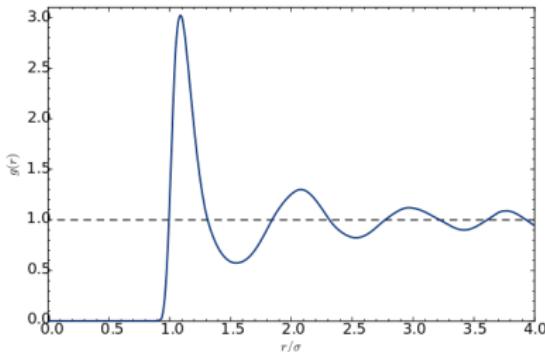


### 液体の動径分布関数



# 液体の空隙と粒子の移動

- 液体の相互の位置は、規則的ではない。
- 粒子径 ( $r/\sigma = 1$ ) より少し離れた所にピーク。
- それより少し遠くに、密度の低い領域がある。

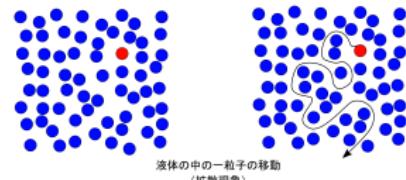


## 液体での粒子の移動

- 亂雑に並んだ粒子がそれぞれ運動。



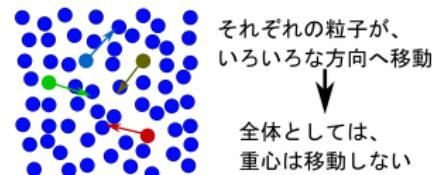
- 一粒子に着目すると、少しづつ元の位置から移動



# マクロな描像とミクロにおきていること

## コップの中の水：外力を加えない時

- マクロには、
  - 変化しない：止まって見える
- ミクロには、
  - 热エネルギーで粒子がランダムに運動
  - 粒子の近くに隙間ができると移動
  - その移動により別の隙間ができる、他の粒子がそこに移動。
  - 上記の相互の入れ替えは、常に発生。



# 結局、物質の三態とは

温度ベースで考えると、

- 高温では気体：  
粒子が自由に動ける
- 中温では液体：  
適度に移動できる
- 低温では固体：  
最も落ち着きのいい  
位置に留まる



ミクロに二つのせめぎあい

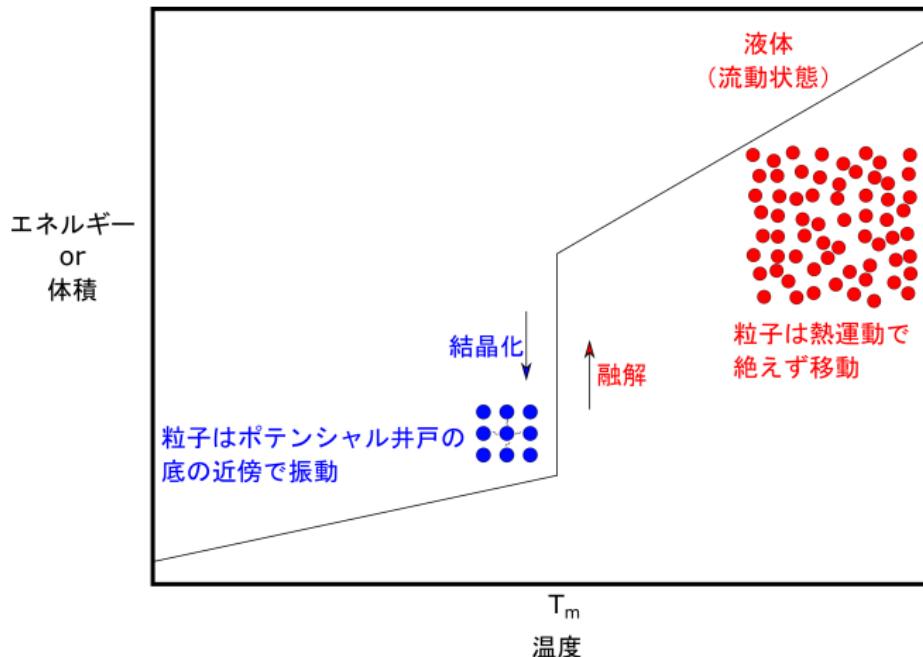
- 粒子は熱エネルギーで、  
揺らされる。
- 居心地のいい位置に。

その結果として

- 固体：相対的に揺動小
  - ポテンシャル井戸の底近傍で振動
  - 内部構造を形成。
- 液体：熱揺動が大きい
  - 多くの粒子が相互作用
  - 構造が不定

# 温度と相転移

これまでの考え方で、以下の液体と固体の相転移を、理解できます。



## 1 物質の三態について

- 物質の三態
- 固体のモデルとしての結晶
- 固体と液体

## 2 流れるということは?

- マクロな変形と粒子の移動
- 固体と液体の境目は?
- ガラス状態

## 3 応力の由来は?

- 物質の変形と応力
- 結晶の応力の起源
- 液体の応力とは?

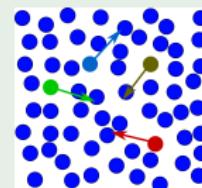
# 流れるということ

## 流れるということは

- マクロな変形を与える。
  - ミクロに見れば、粒子の相互位置が変わる。
  - 相互のポテンシャルのために居心地が悪い粒子が発生。
  - その結果として、粒子の移動のバランスが変化。
  - 結果として、居心地のいい位置へと粒子が再配置。
- マクロな変形に応じて、粒子の位置が最適化。

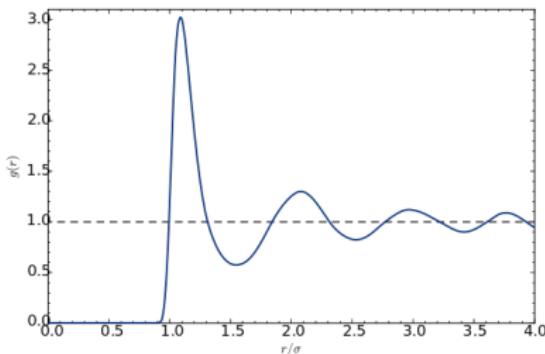
## ミクロな流動のイメージ

- それぞれの粒子の移動の方向が、  
一方向に優先
- 結果として、マクロな変形に従う  
ように再配置。



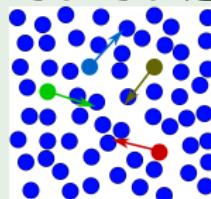
# 液体の空隙と粒子の移動

- 液体の相互の位置は、規則的ではない。
- 粒子径 ( $r/\sigma = 1$ ) より少し離れた所にピーク。
- それより少し遠くに、密度の低い領域がある。



## 液体での粒子の移動

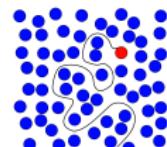
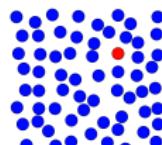
- 亂雑に並んだ粒子が、それぞれ運動。



それぞれの粒子が、いろいろな方向へ移動  
↓

全体としては、重心は移動しない

- 一粒子に着目すると、少しづつ元の位置から移動



液体の中の一粒子の移動  
(拡散現象)

# 固体と液体の境目は?

速い変形では固体的に

- 流動するとは、
  - 隙間に粒子が移動
  - 空いた場所に他の粒子が移動
- 粒子が動くより早く変形しようとすると?
  - 速い速度で水を変形  
(高所から飛び込み)
  - 液体が固体的な挙動



長時間では液体的に

長時間では氷河も流れる。



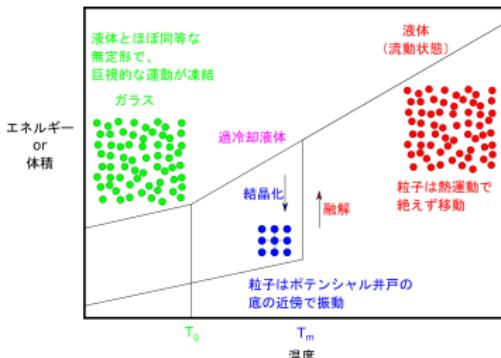
コールタールも



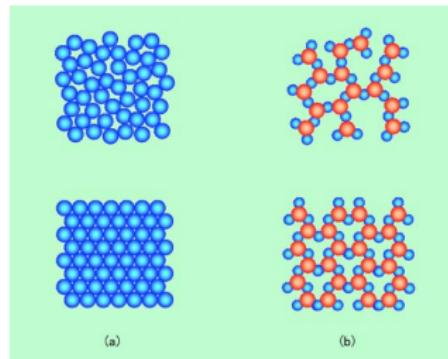
[ピッチドロップ実験の  
ライブ画像へのリンク](#)

# 結晶と非晶（ガラス状態）

- 液体からの冷却で、
- 常に結晶化するとは限らない。
  - 非晶体:アモルファス
  - 流れない
  - 例えば、窓ガラス等



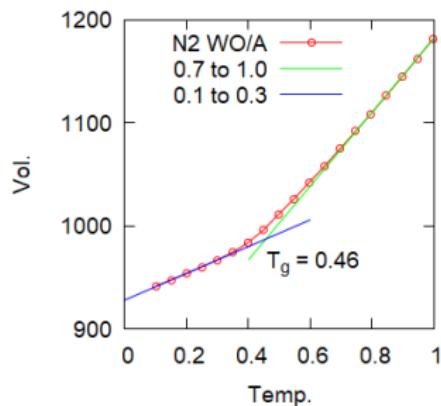
- 単純な粒子であれば並びやすい（下図の左下）
- 複雑な形状では、非晶でもそれほど不安定ではない。



この絵のサイトへのリンク

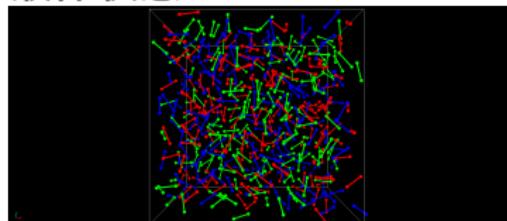
# ポリマー ( $N=2$ ) のガラス状態

- ポリマーの多くは、非晶性でガラス化。
  - 多数の粒子がつながるため結晶化が抑制。
  - 容易にガラス化



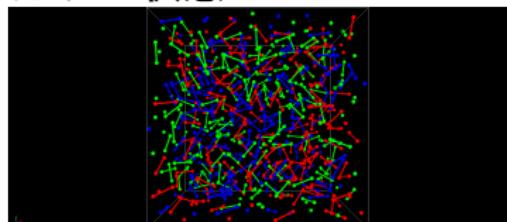
## $N=2$ の最小ポリマーモデル

- 液体状態  $T=1.0$



[動画へのリンク](#)

- ガラス状態  $T=0.1$



[動画へのリンク](#)

## 1 物質の三態について

- 物質の三態
- 固体のモデルとしての結晶
- 固体と液体

## 2 流れるということは?

- マクロな変形と粒子の移動
- 固体と液体の境目は?
- ガラス状態

## 3 応力の由来は?

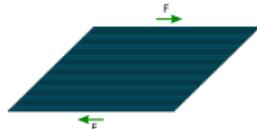
- 物質の変形と応力
- 結晶の応力の起源
- 液体の応力とは?

# 物質の変形と応力

## 物質を変形させると?

- 変形を単純化すると
  - 引張変形
  - すり変形
- 変形により、
  - 物質は歪んで、
  - 内部で応力が発生

一枚の面積がAであるトランプデッキの  
上面に力Fを働かせると、偶力が生じる。



n番目のカードに着目すると、  
上下のカードとの間に応力τ

$$\text{Figure showing a cross-section of a stack of cards. Card } n \text{ is highlighted. The top edge of card } n \text{ is under tension with force } F, \text{ and the bottom edge is under compression with force } -F. \text{ The thickness of each card is } \frac{t}{n}. \text{ The resulting shear stress } \tau \text{ is given by the formula:}$$
$$\tau = \frac{F}{A}$$

## 固体と液体の違い

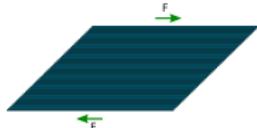
- 固体では
  - 単純な固体は一様に变形
  - 生じる応力が一様
- 液体の場合
  - 変形を止めれば、応力も消失
  - 液体内部での変形
    - 粒子同士の相互作用が増加
    - 粒子が移動すれば、増加分が消失

# 物質の変形と応力

## 物質を変形させると?

- 変形を単純化すると
  - 引張変形
  - すり変形
- 変形により、
  - 物質は歪んで、
  - 内部で応力が発生

一枚の面積がAであるトランプデッキの  
上面に力Fを働かせると、偶力が生じる。



n番目のカードに着目すると、  
上下のカードとの間に応力τ

A diagram of a single rectangular card. A red arrow labeled τ indicates the shear stress between the top and bottom edges. The width of the card is labeled n, and the height is labeled n+1. Below the card, a formula for stress is given:

$$\tau = \frac{F}{A}$$

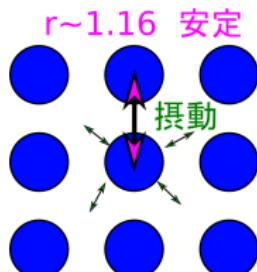
## 注意点

- ここで変形は、
  - 線形応答となるよう  
な**微小な変形**を考える。
  - その時の系の応答である応力は、
  - **重ね合わせの適応できる理想的な**ものとなる。
- そのような**応力の起源**を考えよう。

# 結晶の応力の起源

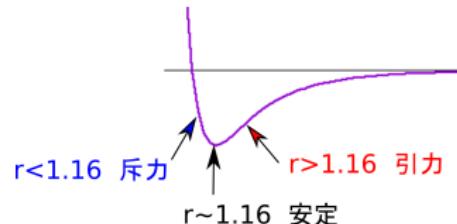
## マクロな変形を与える

- 固体内部でもミクロに変形
- マクロと相似にミクロな変形と単純化
- 粒子間で安定位置から変位



## ミクロに安定位置から変位

- 局所的には二体間で、
  - 接近  $\Leftrightarrow$  斥力
  - 離反  $\Leftrightarrow$  引力

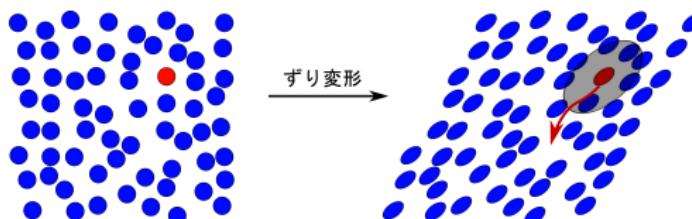


## マクロな応力は

- ミクロな応力の積分値  
 $\Rightarrow$  マクロな応力

# 液体の応力とは？

- マクロな変形（例えば、ずり変形）を付与
  - ミクロにも粒子近傍が変形
- 一粒子に着目すると、
  - その粒子を取り巻く周りの粒子とのポテンシャル場が変化して、「歪んだかご」のようになる。
  - 「歪んだかご」の中で、居心地が悪くなる。
  - その結果として局所的な応力が発現
- その積分値として、マクロな応力
  - 「歪んだかご」からの脱出  $\Leftrightarrow$  ミクロな応力が消失
  - マクロにも流動



## (おまけ) 猫は液体か？

2017 年のイグノーベル賞で、物理学賞が「猫は固体と液体両方になれるか？」(Can a Cat Be Both a Solid and a Liquid?)」



ネットの画像へのリンク

- 上記論文中の猫の画像
- 「ネコは液体であると証明する 14 枚の写真」
- 「猫の液状化」

# まとめ



- 物質の三態について
  - 固体のモデルとして、規則構造の結晶を用い、
  - 液体のモデルについては、シミュレーションも
- 流れるということは?
  - マクロな変形と粒子の移動の関係のイメージ
  - 固体と液体の境目が曖昧で、ガラス状態という中間的な状態
- 応力の由来は?
  - 結晶の応力は粒子が相互に安定な状態にある
  - 液体の応力は、「歪んだかご」の脱出の際に生じ、流動により消失する