

## 第五章 物理化学として物質を見直すと

## 第5章

# 物理化学として物質を見直すと

### この章の内容

この章では、物質の三態（固体、液体、気体）という最も基本的な「ものの有り様」について、物理化学的に見直していきます。

まず、固体を粒子が整列した結晶モデルでイメージして、その弾性体としての力の起源がどのように生じているのかを理解します。そして、液体が流れるということを、マクロな変形が粒子モデルでのミクロな移動にどのようにつながるかというイメージを深めたうえで、固体と液体の違い、さらには、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、刺激の応答としての応力がどのように発生するのかということについて、固体の場合と液体の場合のそれぞれのあり方をイメージできるようにします。

具体的に列記すると、以下のような事項となります。



- 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?

## 5.1 物質の三態について

### 5.1.1 物質の三態

物質の状態は、その相の違いによって固体、液体、気体の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。

- マクロとミクロに考えて、
- マクロな視点では?
    - 気体、液体 ⇄ 流れる
    - 固体 ⇄ 流れない
  - ミクロに中身を考えると、何が違うのでしょうか？

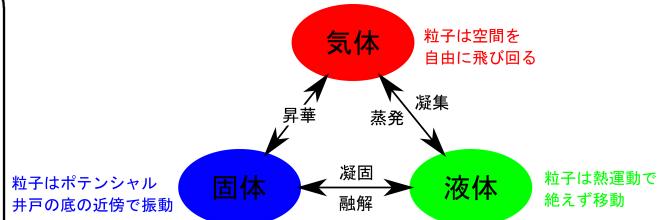


図 5.1 物質の三態について

### ミクロとマクロ

歴史的に考えると、物質の状態は人間が手で触って実感できるようなマクロな性質に従って、分類されてきました。すなわち、固体は定まった体積と形を持つ物体であり、一方、液体は体積を減少させるように押しつぶすことは困難ですが、形は自由に変化します。そして、気体では圧縮することもできるので体積も形も定まっていないという性質を持っています。

雰囲気温度が変化すれば、それに応じて、物質はこの三態の間を移ろっていきます。物質が置かれている環境の温度を低下させれば、気体は凝集して液体となり、液体は凝固して固体となります。逆に、固体を温度が高い状態とすれば融解して液体になり、さらなる加熱により液体が蒸発して気体へと変化します。

この三態の振る舞いをレオロジー的に考えると、「流れるかどうか」ということが重要なポイントになります。すなわち、液体と固体との明白な相違点は流れるかどうかということに集約されるわけです。

そして、「流れるという現象」を考えていく場合には、物質の内部のミクロな状態を考える必要が出てきます。ミクロな視点に立った場合に、流れるという現象はどのように考えることができるのでしょうか。

### 5.1.2 固体のモデルとしての結晶

まず、出発点として、固体のモデルを考えていきましょう。

前述のように、固体の特徴は流れないということでした。この特性は、ミクロにはどのようなモデルとして考えれば理解できるのでしょうか。

#### 結晶のモデル

マクロに見た固体を具体的に考えると、金属、塩、鉱物（石）、セラミックス（陶器）、ガラス、木材、等々に分類されます。これらの物質は、その成り立ちが違うため、それを構成する物質の組成も全く異なったものとなっています。

簡略化して取り扱うために、中学や高校で習ったような物理化学の範囲においては思い切った単純化を行って、固体は何らかの粒子（原子や分子）が規則的に並んだ「結晶としてモデル化」されてきました。

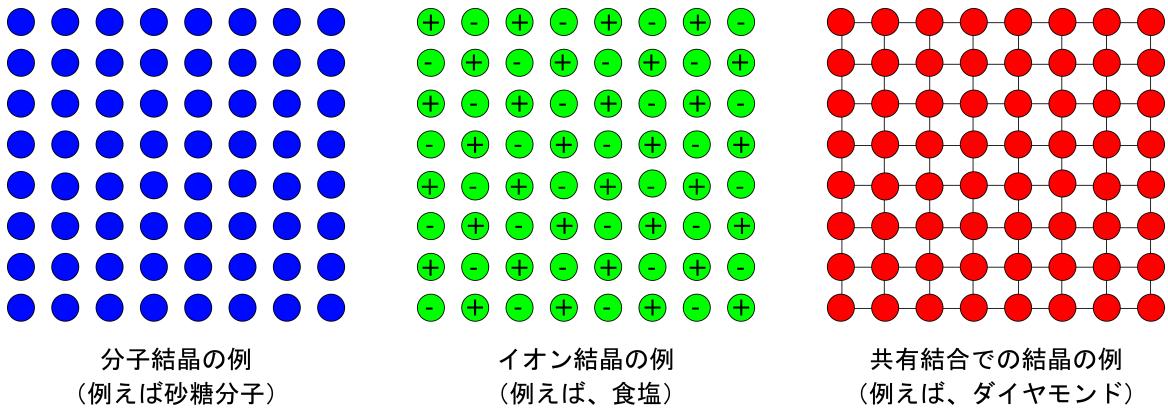


図 5.2 結晶という固体の模式図

## 二粒子間のポテンシャル

個体を、粒子が規則的に整列することによって構成されたと考える結晶構造としてモデル化した場合、マクロに見たときの「流れないという性質」は、ミクロに見れば粒子間に強い相互作用が働いているということに対応します。つまり、粒子間に隣の粒子を引き止めるような力が働いているおかげで、マクロな性質である形状維持して流れないとされる性質が生じていると考えるわけです。



図 5.3 固体を構成する粒子同士の相互作用

この粒子間の相互作用については、多様な検討が行われ、これまでに多数のモデルが提案されてきています。その一つがよく使用されている Lennard-Jones ポテンシャルというものになります。

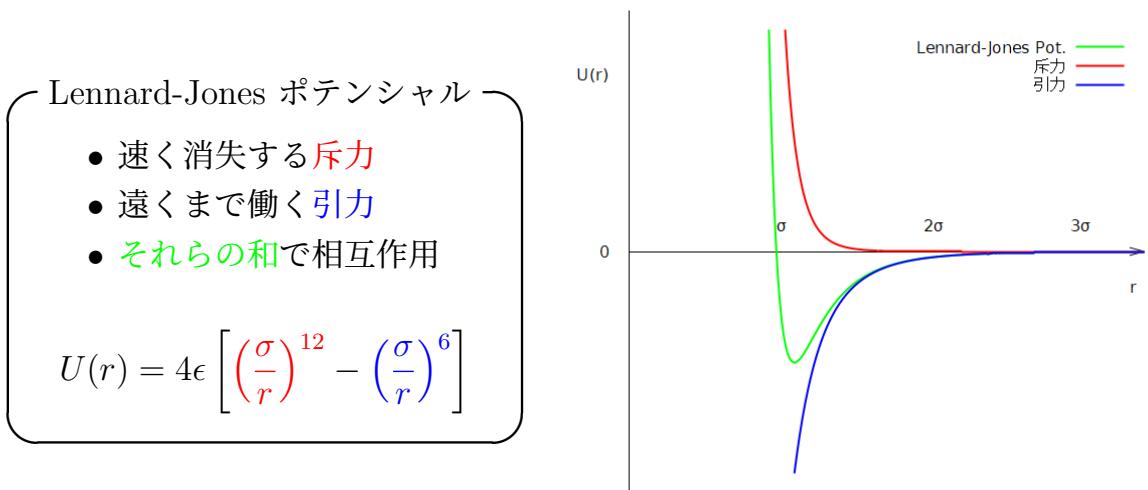


図 5.4 Lennard-Jones ポテンシャル

これは、相対的に速く消失する斥力と遠くまで働く引力との和として二体間の相互作用を書き表したポテンシャルです。

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

以前に示したように、ポテンシャルを微分すれば、力を表す式が得られるのでした。したがって、上式を微分することで、粒子間に働く力  $F(r)$  がわかります。

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

このとき、ポテンシャルが極小値となるところ（ポテンシャルの井戸とも呼ぶ）において、二粒子間に働く力が 0 となっていることがわかります。

ポテンシャルの微分で力を

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

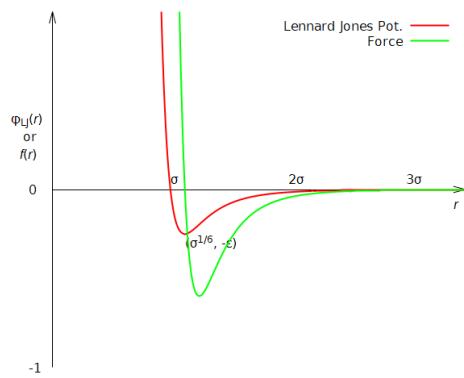


図 5.5 ポテンシャルの微分で力を導出

この二粒子間に働いている力について、もう少し詳しく見てみましょう。

ポテンシャルの極小値 ( $r \approx 1.16$ )において二粒子間の力は 0 となり、粒子間の距離がそれ以上に短くなると力が正となりますから、斥力が働くことになります。また、粒子がその釣り合いの位置から離れすぎると力が負で引力が働きます。これらの相互作用の結果として、二粒子間の距離がほぼ定まって、ポテンシャルの井戸の近傍に存在することが安定状態であることがわかります。

- 二粒子間の力
- 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

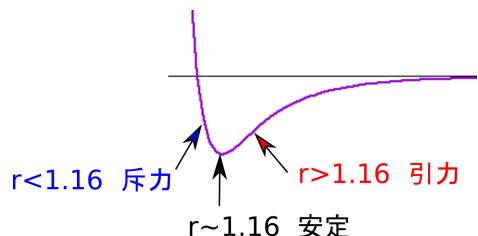


図 5.6 二粒子間に働く力

多体問題として考えると、

結晶のモデルにおいては、粒子の相互作用は二体間に限るわけではなく、多数の粒子が相互作用を生じています。この多体問題をきちんと解くことは大変なのですが、簡略化して安定状態を考えることもそれほど

的外れではありません。

### 多体系での相互作用

- 多体の相互作用を簡略化して、
- 二体間の相互作用に基づくとすれば、
- 多体の粒子が安定距離の近傍で摂動

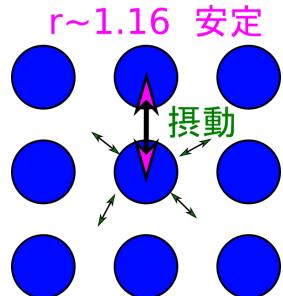


図 5.7 簡略化した多体系の安定状態

多体の相互作用を簡略化して、二体間の相互作用の単純な重ね合わせに基づくと仮定すれば、結局、多体の粒子が二体間相互作用の安定距離の近傍で摂動することになります。

### 固体のミクロなイメージ

二体間のポテンシャルを用いることで、結晶モデルとして固体を形成する粒子の振る舞いの理解が少しだけ進みました。ここでは、分子動力学シミュレーションという方法を使って、もう少し直感的なイメージを膨らましてみましょう。なお、分子動力学シミュレーションの説明は以下にまとめた程度に控え、詳細は割愛します。

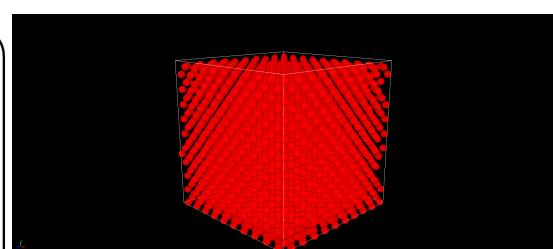
### 分子動力学シミュレーションとは

- 粒子の描像で物理現象をシミュレートする方法
- それぞれの粒子の運動は、ニュートン力学に従って算出する。
- 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（今回は、LJ ポテンシャル）する。

分子動力学シミュレーションにより、粒子間相互作用として LJ ポテンシャルを設定し、十分に低温にして固体における粒子の振る舞いをシミュレートした結果を、図 5.8 に示しました。

### 固体のシミュレーション

- $T=0.1$  (十分に低温な状態)
- 面心立方になるように、初期の粒子を配置。
- 分子動力学シミュレーションを実施。
- 動的な運動を見ても、粒子の動きが殆ど見られない。



- これはスナップショット
- 動画でも殆ど動いていない。

図 5.8 固体の分子動力学シミュレーション

このシミュレーションの結果として、十分に低温とした場合には粒子の運動は抑制され、ポテンシャルの井戸の底に対応する場所でわずかに摂動する程度のものであることが確認できます。

### 5.1.3 固体と液体

ここまで議論で、固体のミクロなモデルの振る舞いは少しづつ理解が進んできました。次に、固体と液体との違いについて、シミュレーションも活用しながらイメージを膨らませていきましょう。

#### 固体と液体の間の相転移

固体と液体との境目について考えていきます。具体的には、固体側から見たときには融解現象であり、液体からでは結晶化ということになります。

このとき、マクロに見れば、融解や結晶化が生じるときに比熱や体積に「飛び」が生じることが知られています。この実験事実に基づいて、物質の内部で生じているミクロなスケールにおいては、内部の粒子のパッキングが変化し、更に内部の粒子の運動状態も変化していると考えられています。

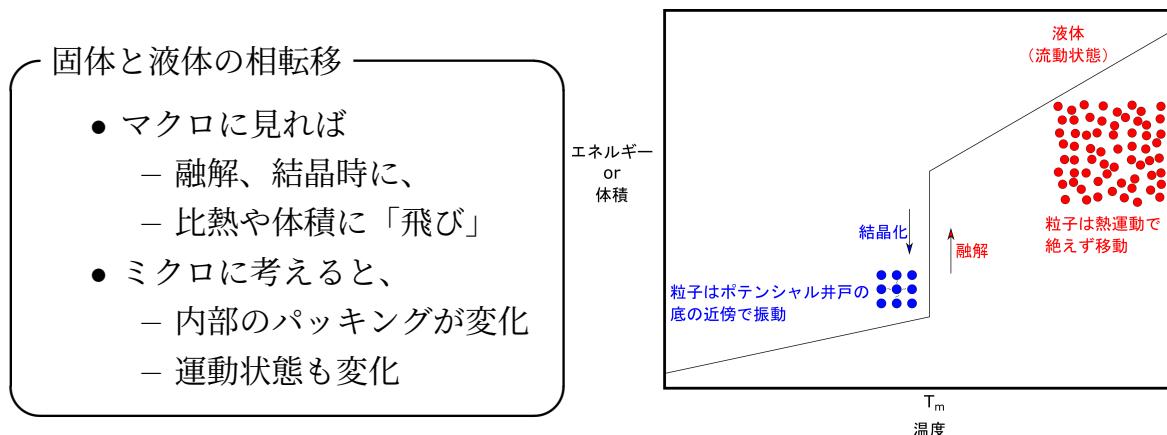


図 5.9 固体と液体の相転移

この相転移現象に基づく粒子の振る舞いの変化を、分子動力学シミュレーションで見てみましょう。

図 5.8 に示した固体のシミュレーションと同じ初期構造のものを、シミュレーション温度を高温に ( $T=1.0$ ) した場合です。図の下に示したリンクをクリックすれば、動画を見るすることができます<sup>\*1</sup>。粒子が固体状態での規則構造にとどまることなく、自由に運動していることが確認できます。

温度の上昇により、粒子の運動が激化して安定位置から脱出しています。固体状態の規則的な構造が乱れていますので、粒子間の距離も伸びているようですが、このスナップショットからはそこまではわかりません。

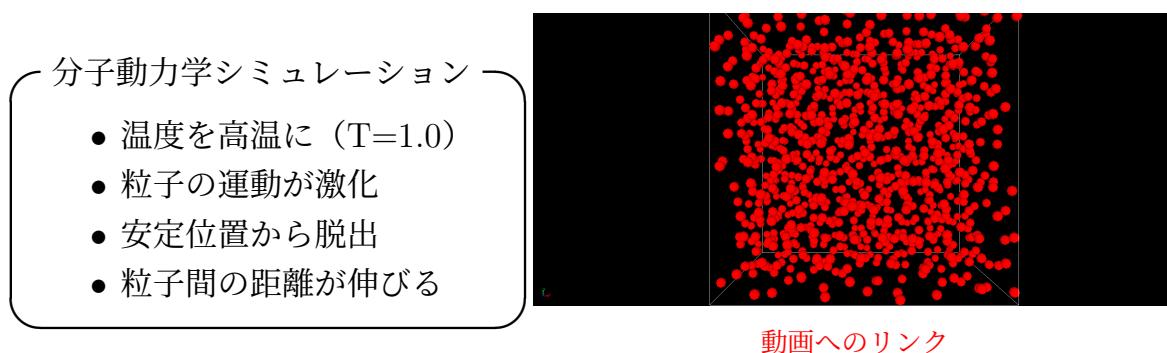


図 5.10 分子動力学シミュレーションで見た液体

\*1 紙ベースでは、<https://drive.google.com/file/d/1ceUaJomvBvljykBGIyLaRJXQbGJz1GUm/view?usp=sharing>

## 粒子間の状態を観る

次に、粒子同士の相互の位置関係、すなわち、並び具合を評価する方法について簡単に説明します。

物質が粒子から成り立っている場合、「動径分布関数」という考え方に基づいて、内部の粒子の状態を評価することができます。これは、以下のような手順となっていて、一つの粒子から見た場合の他の粒子の存在比率を粒子間の距離の関数として表すことができます<sup>\*2</sup>。

- まず、任意の粒子に着目して、
  - 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。

図 5.11 に、動径分布関数の原理とその例を示しました。

動径分布関数で比べた場合、固体の動径分布では細かいピークが立ち、その最低値は 0 に近くなっています。それが遠くの位置にまで連なっていることが見て取れます。このピークの存在と最低値が 0 近くに下がっていることは、特定の位置における粒子の存在が偏在化していて、その間においては粒子が存在しない領域があることを示しており、また、そのような構造が遠距離にまで連続していることを示しています。

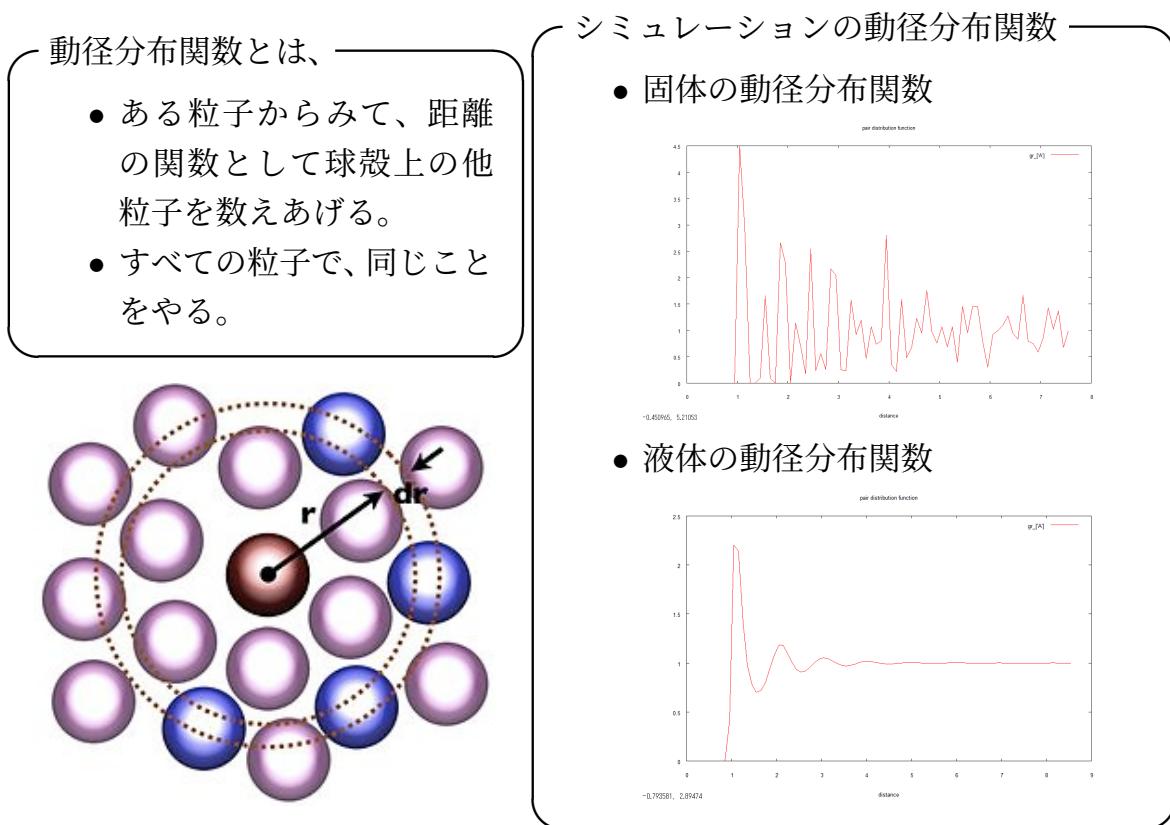


図 5.11 動径分布関数で見る固体と液体

一方、液体の動径分布においては、最も近接したピークとその隣のピークぐらいははっきりと見えますが、それよりも遠距離では見えなくなっています。また、最低値も固体と比較すれば遥かに高いものであることがわかります。この液体での動径分布関数の振る舞いは、液体の中では粒子の相互作用はたかだか粒子

<sup>\*2</sup> この方法は、シミュレーションだけで行われているのではなく、実験においても散乱関数という X 線や中性子線を物質に照射して内部の微細な構造を測定する場合にも使われています。

数個分にしか到達しなくて、全体としてみれば乱雑な状態として均一な関係を持っていることが推定できます。

### 液体をミクロに観ると

もう少しだけ、ミクロに見た場合の液体における密度のゆらぎ<sup>\*3</sup>について考察を進めましょう。図 5.12 に液体の動径分布関数について、密度との関係から見てみたものを示しました。

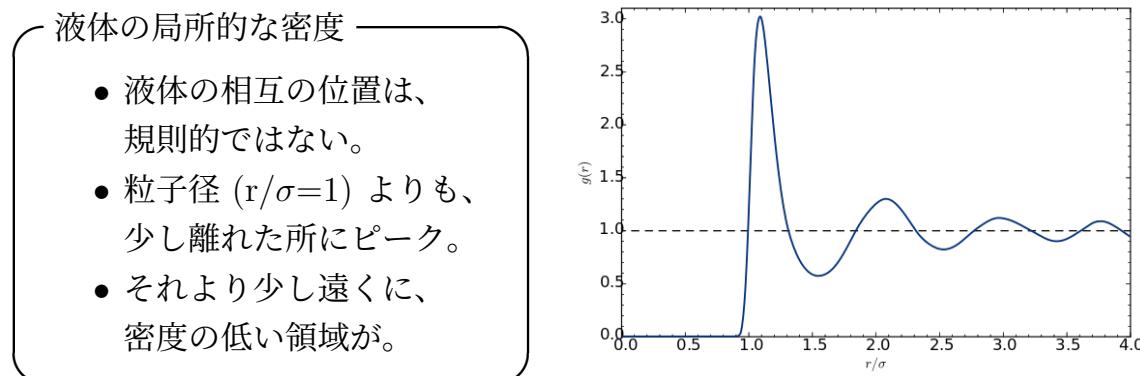


図 5.12 液体の局所的な密度

繰り返しになりますが、液体における粒子の相互の位置は規則的ではなく、粒子径 ( $r/\sigma=1$ ) よりも少し離れたところにピークがありそのあたりで若干密度が高いこと、また、それよりも少し遠くでは平均値よりも密度の低い領域が存在しています。

このような液体の配列状態において、シミュレーションの動画で確認したように、乱雑に並んだ粒子がそれぞれ異なる方向へと移動しているわけです。動径分布関数を考慮すると、この移動は、粒子同士の運動の結果として瞬間瞬間に生じている僅かに密度の低い領域に粒子が移動した結果と考えることができます。これが、粒子が移動して拡散していく現象のミクロな状態のモデルということになります。

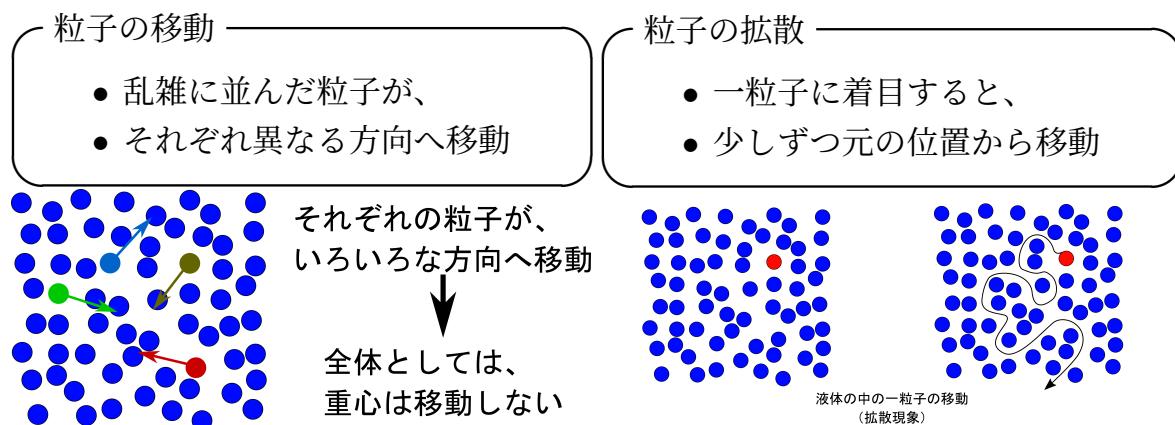


図 5.13 液体での粒子の移動

注意していただきたいのは、例えばコップに入った水のように周りを拘束された状態では水は止まって見えているということです。そのような状態においても、ミクロに見れば、粒子は絶えず移動して入れ替わっ

<sup>\*3</sup> 「ゆらぎ」という言葉も定義がちょっと難しいのですが、ここでは、場所ごとの密度の高いところと低いところの分布具合とでも捉えてください。

ています。しかしながら、それぞれの粒子の移動方向がてんでバラバラ（等方的）になっていて、その結果として、全体の重心は移動しないわけです。

このミクロな運動のことを意識していただければ、次の節での「流れる」ということの理解が容易になります。

- コップの中の水 —
- マクロには、
    - 変化しない：止まって見える
  - ミクロには、
    - 熱エネルギーで粒子がランダム運動
    - 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。



図 5.14 コップの中の水について考えてみると

## 固体と液体

ここまで、ミクロに捉えた粒子描像として見た場合の固体と液体の違いについて、説明してきました。

この節のまとめとして、固体と液体の違いについて、簡単にまとめましょう。まず、物質の三態をミクロに捉えて、雰囲気温度での粒子の運動を考えると、以下のように考えることができます。

- 温度ベースで考えると、 —
- 高温では気体：粒子が自由に移動
  - 中温では液体：適度に移動できる
  - 低温では固体：  
落ち着きのいい位置に留まる

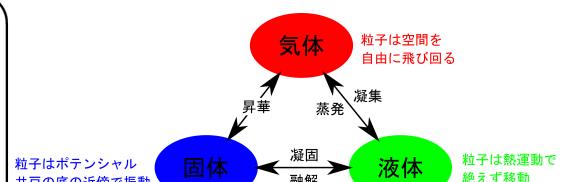


図 5.15 物質の三態をミクロに捉えると

もう少し細かく、ミクロな粒子の振る舞いを考えれば、熱エネルギーにより揺らされて自由に動こうとするという状態と、ポテンシャル井戸の底の居心地のいい位置に留まりたいという状態との、2つの状態のせめぎあいであると考えることができます。雰囲気温度に応じて、このどちらかの状態の一方が優勢となって、マクロな状態を決めているのです。

ミクロに考えた固体と液体の違い

ミクロな状態での2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留まりたい。

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

## 5.2 流れるということは？

さて、これでようやく準備が整ってきましたので、レオロジーを考える場合に最も重要な事項である「流れる」ということについての考察へと入っていきましょう。

### 5.2.1 マクロな変形と粒子の移動

まず、流れるということをマクロに考えてみましょう。

コップの中の水は流れませんでした。これは、水がコップという形状によって拘束されているから、その位置に留まっているものと考えることができます。すなわち、ものが流れるということは、そのような拘束を解いてマクロな変形を与えることによって流れると言えます。具体的には、コップを傾けてやれば水はコップの中を流れ移動しますし、もっと傾ければコップから流れ出します。

これをミクロな粒子の絵として考えてみましょう。マクロな変形が付与されたとき、ミクロに見たときの粒子の相互の位置も変化します。このとき、粒子同士の多体としてのポテンシャルも変化して、部分的に居心地の悪い粒子が発生します。もともと、マクロな変形がなければ、粒子の運動は等方的にどちらへも均等に移動しようとしていましたが、このポテンシャルの変化により移動のバランスが変化して、それぞれの粒子が居心地のいい位置へと再配置していくようになります。それらのミクロな移動の結果として、マクロな変形に従うようにミクロな粒子の位置が最適化していくことになります。

### 5.2.2 固体と液体の境目を時間で考えると

流れるということのミクロな描像も少しづつイメージできてきました。

次に、時間の因子を考えながら、固体と液体の境目について考えてみましょう。

#### 速い変形を考えた場合

液体が流動するということをミクロに考えると、粒子間の密度ゆらぎの結果として瞬間に生じる隙間に粒子が移動し、その結果として空いた場所に他の粒子が移動してくるのでした。

### ミクロな流動のイメージ

- マクロな変形を与える。
  - ミクロに粒子の相互位置が変化
  - 相互のポテンシャルのために、居心地が悪い粒子が発生。
  - 粒子の移動のバランスが変化
  - 居心地のいい位置へと再配置
- マクロな変形に従うように、粒子の位置が最適化。

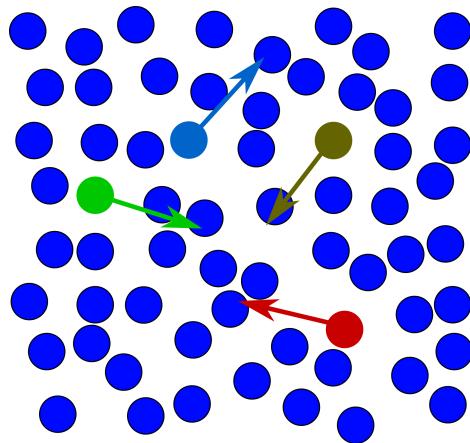


図 5.16 ミクロな流動のイメージ

では、ミクロに粒子が動くよりも早くマクロに変形しようとするとどうなるでしょうか。

我々の身近な事象として思い出せば、とても速い速度で水を変形した場合であり、例えば、高い場所から水に飛び込むようなことです。このとき、水がまるで固体になったかのようにとても硬いものとして振る舞うことはご存知かと思います。つまり、「速い変形に対しては、液体が固体的に」なるわけです。

### 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



- コールタールも漏斗から流れ落ちる



ピッチドロップ実験のライブ画像へのリンク

図 5.17 時間で見た固体と液体の境目は？

### 長時間に渡る変形では

つぎに、長時間にわたる変形を考えます。このとき、経験則として、固体に見えるものも流れる場合があることを知っているはずです。例えば、氷河であったり、山であったり、コールタールの場合に見られる現象です。標語的には、「長時間にわたる変形では、固体も液体的に」なるということです。

この長時間変形で固体が流れるという現象は、ここまで考えてきた単純な結晶のモデルでは理解しにくいのですが、次に示す「ガラス状態」ということを考えれば、イメージできるようになります。

### 結局、固体と液体の境目は？

これら2つの振る舞いをまとめると図5.17のようになるわけです。

したがって、時間という因子を明確に定義しないと、固体と液体の境目というのはいささか曖昧になってしまふことが理解できると思います。

### 5.2.3 ガラス状態

実際の物質においては、液体からの冷却によって常に結晶化するとは限りません。よく知られた例が、窓ガラスのように急冷したガラスであり、非晶質：アモルファス<sup>\*4</sup>と呼ばれ、普通の時間スケールでは流れないため、マクロには固体と見えます。

#### ガラス状態

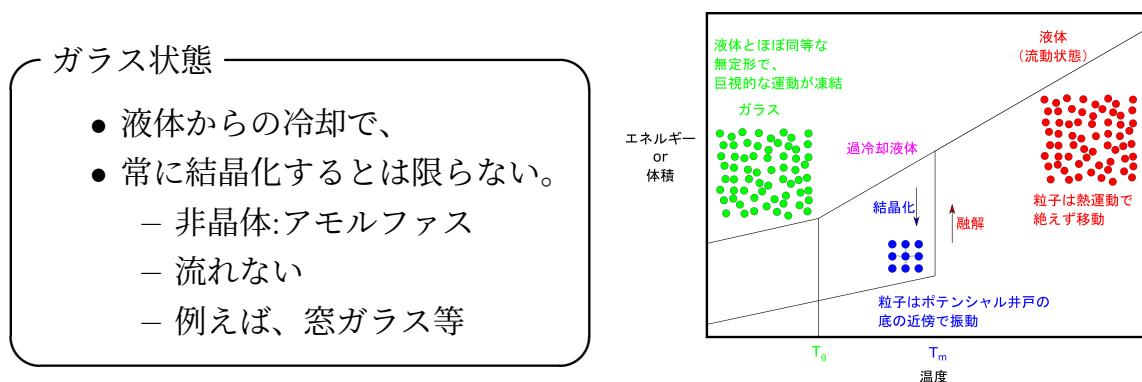


図5.18 ガラス転移とガラス状態

図5.18に示したように、液体からガラスへと変化する際には、結晶化とは異なり体積に飛びを生じることなくガラスへの転移に伴い傾きの変化が生じます。ただ、比熱には違いが生じますが結晶化のような一定温度での飛びとは異なり滑らかな変化となる場合が多い。

#### ガラス転移について

ガラス転移について、もう少し考えてみましょう。

直感的には、単純な粒子であれば並びやすいことは容易にイメージできるでしょう。一方、複雑な形状を有する粒子ではそのぞれの粒子同士の並び方に選択肢が多くて、逆に、全部が同じように並ぶ状態を取りにくいということも、なんとなく想像できると思います。

例えば、ポリマーというビーズが沢山連なりヒモ状となったような巨大分子は、非晶質でガラス化することが知られています。

<sup>\*4</sup> amorphous は、形を持つという意味の morphous に「非」を意味する接頭辞である a- が付いた語であり、結晶のような長距離秩序（要するに遠くまで規則的に並んでいること）を持たないことを表しています。

## ポリマーのガラス転移の例

ポリマーがガラス転移するという現象を、ビーズが2つ繋がった最も単純な構造のポリマーで確かめてみましょう。

分子動力学シミュレーションで、ビーズが2つのポリマーを液体状態の高温から少しづつ冷却していきます。高温側の傾きのきつい領域が液体です。 $T = 0.46$  近傍で、体積の飛びを示すことなくガラス化が生じています。それより低温の傾きがゆるい領域がガラス状態ということになります。

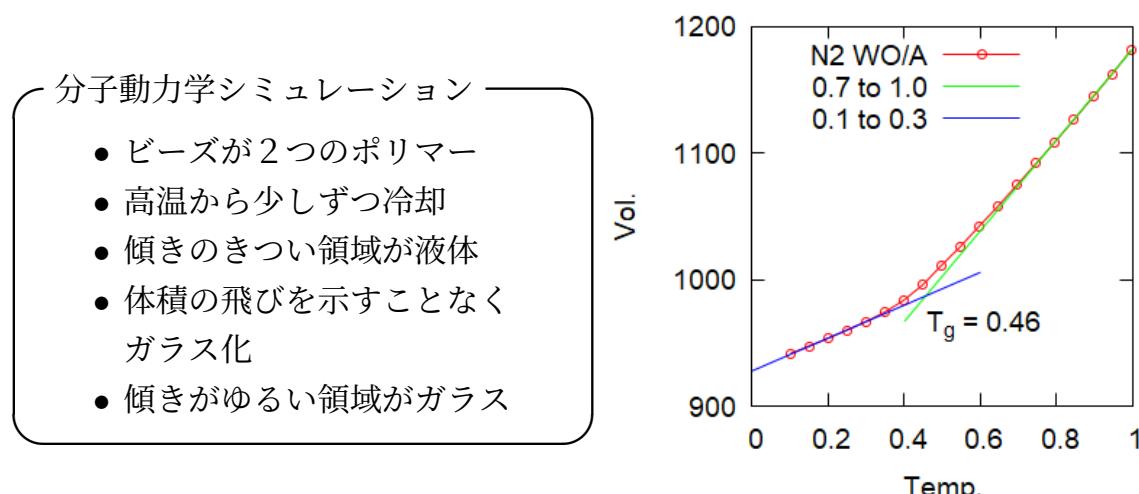


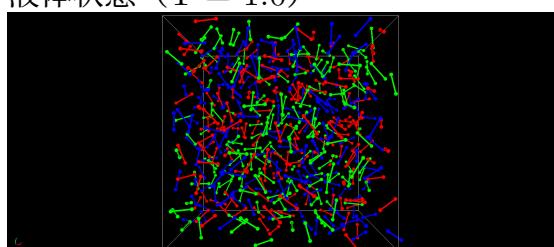
図 5.19 ポリマーのガラス転移のシミュレーション

このとき、内部のミクロな状態はどうなっているのでしょうか。

図 5.20 に、液体状態 ( $T = 1.0$ ) とガラス状態 ( $T = 0.1$ ) の両方のシミュレーションのスナップショットを示しました。この絵を見ているだけでは、どちらがどちらかの見分けはつかないと思います。図の下のリンクをクリックしていただければ、それぞれの状態の動画を確認することができます\*5。

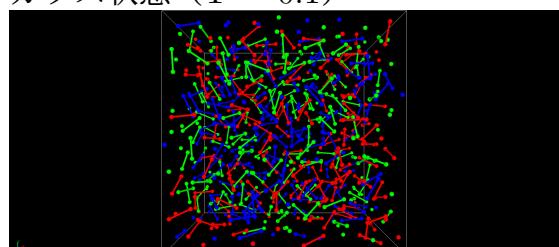
ガラス状態における非晶とは、このように液体と同等な並び具合を持って、それぞれの粒子が動けなくなっている状態なのです。また、それぞれの粒子は、その雰囲気温度に対応する程度の摂動（安定な状態の近くでの微小な運動）は生じています。このような状況をイメージすることができれば、ガラス状態のものが長時間の観察において少しづつ流動するということもなんとなく納得できると思います。

### • 液体状態 ( $T = 1.0$ )



### • 液体状態の動画へのリンク

### • ガラス状態 ( $T = 0.1$ )



### • ガラス状態の動画へのリンク

図 5.20 シミュレーションでみた液体とガラスの内部状態の比較

\*5 紙ベースでは、[https://drive.google.com/file/d/1V51LeoqhoUcujVnHqEzFumDlGXC\\_rPe-/view?usp=sharing](https://drive.google.com/file/d/1V51LeoqhoUcujVnHqEzFumDlGXC_rPe-/view?usp=sharing) および、[https://drive.google.com/file/d/1HBZ6eQQp0o2vft4bUGxRJUvv4vabs\\_7d/view?usp=sharing](https://drive.google.com/file/d/1HBZ6eQQp0o2vft4bUGxRJUvv4vabs_7d/view?usp=sharing)

## 5.3 応力の由来は？

ここでは、応力の由来についての考察を進めていきます。

「物質の変形と応力」についての以前の議論をもう一度思い出しましょう。物質を変形させると、物質はひずんで内部で応力が発生するのでした。

なお、ここで変形は線形応答となるような微小な変形を考えます。したがって、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ります。

### 5.3.1 物質の変形と応力

そのような応力について、固体と液体の違いを考えます。

ここまで議論での固体は、単純な固体を考えていますので内部でも一様に変形すると考えて、生じる応力が一様となります。

一方、液体の場合は、変形を止めれば応力も消失すると考えます。このとき、液体内部では、粒子同士の相互作用が増加しているのですが、粒子が移動すれば増加分が消失してしまいます。

固体と液体の違い

- 固体では
  - 単純な固体は一様に変形すると考えて、
  - 生じる応力が一様で持続的
- 液体の場合
  - 変形を止めれば、応力も消失すると考える。
  - このとき、液体内部では、
    - \* 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

### 5.3.2 結晶の応力の起源

では、固体のモデルとして結晶の応力の起源について考えましょう。

結晶にマクロな変形を与えると、固体内部でもミクロに変形が生じます。このとき、マクロと相似にミクロな変形が生じるものと単純化して考えます。そして、そのミクロな変形の結果として、粒子間でも安定位置からの変位が生じるわけです。なお、このミクロな変位は同一とは限りませんから、粒子間は接近するものもありますし、離れるものも生じます。

このミクロな安定な位置からの変位を、局所的に二体間のポテンシャルで考えると以下のようないがが生じます。

- 接近した場合は、 $\Leftrightarrow$  斥力
- 離反した場合は、 $\Leftrightarrow$  引力

局所的な上記のミクロな力の積分値として、マクロな応力が発生すると考えることができます。

- マクロな変形の付与により
  - 固体内部でもミクロに変形
  - マクロと相似に変形と単純化
  - 粒子間で安定位置から変位
- ミクロに安定な位置から変位
  - 局所的には二体間で考えると、
    - 接近した場合は、 $\Leftrightarrow$  斥力
    - 離反した場合は、 $\Leftrightarrow$  引力
  - その積分値として、マクロな応力が発生

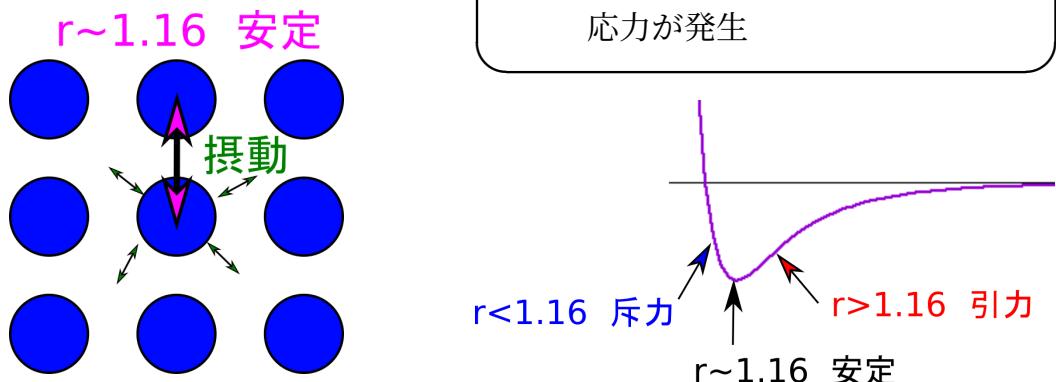


図 5.21 結晶の応力の起源について

### 5.3.3 液体の応力とは？

つぎに、液体の応力についてです。

前述のように、液体の場合は変形を止めれば応力も消失しますから、ここで議論では変形を与えた瞬間のことを考えます。瞬間に考えれば、液体においても固体と同様にマクロな変形に対応してミクロな変形が生じることになります。ただ、このとき、結晶の状況と異なるのは、粒子が規則的に並んでいるわけではないということです。

- マクロな変形
  - マクロにせん断変形を付与
    - ミクロにも粒子近傍が変形
  - 一粒子に着目すると、
    - ポテンシャル場が変化
    - 局所的に「歪んだかご」
- ミクロな応力から流動へ
  - 「歪んだかご」の結果、
    - 粒子の居心地が悪化
    - 局所的な応力が発現
    - 積分値としてマクロな応力
  - 「歪んだかご」からの脱出
    - ミクロな応力が消失
  - マクロにも流動
    - マクロな応力も消失

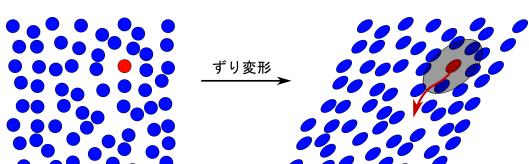


図 5.22 液体の応力の起源について

したがって、一粒子に着目した場合、その粒子と他の粒子との距離は均一ではなく、その状態からさらにひずみが与えられます。このとき、この粒子は局所的に「歪んだかご」に閉じ込められたということにな

り、居心地が悪い状態<sup>\*6</sup>になります。その結果として、局的に見た応力が発生するわけです。そして、固体と同様に、その積分値として瞬間的なマクロな応力へつながります。

液体の場合は、それぞれの粒子は熱運動していますから、多少の時間経過に伴いこの着目した粒子は「歪んだかご」から脱出できます。そして、ミクロな応力が消失しますし、かごからの脱出によって粒子の異方的な移動が生じますから、マクロにも流動することになり、マクロな応力も消失します。

## この章のまとめ

この章では、物質の三態（固体、液体、気体）という最も基本的な「ものの有り様」について、物理化学的に見直しました。



- 物質の三態について
  - 固体のモデルとして、粒子が規則的に並んだ結晶を用いて議論し、
  - 液体のモデルについては、シミュレーションも交えてイメージを深めた。
- 流れるということは?
  - マクロな変形と粒子の移動の関係についてのイメージを示し、
  - 固体と液体の境目が曖昧であって、
  - ガラス状態という中間的な状態があることを示した。
- 応力の由来は?
  - 結晶の応力の起源について、粒子画像をベースに相互に安定な状態にあることを示し、
  - 液体の応力は、「歪んだかご」からの脱出の際に生じるが、流動により消失することを示した。

<sup>\*6</sup> この表現は、イメージとしてのモデル的なものであり、熱力学をご存知な方には自由エネルギーが上昇したと捉えていただければと思います。



## コラム：抽象と捨象

普段の会話において、「あなたの話は抽象的すぎて実感しにくいから、もっと具体的に話して」と言われてしまうことがたまにあります。また、「抽象画」として分類される「一見しただけではなんだかよくわからない絵」と感じられる作品に対して、ネガティブなイメージを持つ方もいるようです。この2つの例が示すものは、抽象するという行為が、作者（話者）の独りよがりであり、「私に容易に理解できないから、あまりいいやり方ではないでしょ」というような否定的な感覚かもしれません。しかし、抽象的であることは、「普通の人はやらない、良くないやり方」なのでしょうか？

例えば、著名なピカソの絵画（キュービズムというように分類されるようです）を考えてみましょう。彼の絵画は、幼少期には卓越した表現力（9歳のときのデッサンがすごい）を持った写術的なものであったのに、青の時代、バラ色の時代、アフリカ彫刻の時代と呼ばれる3つの変遷を経て、泣く女やゲルニカのような不思議な世界へと発展していきます。この「キュービズム」とは、人や自然の立体的な風景を全て複数の視点から見た幾何学的な形で捉え、平面にそのまま表す様式です。これは、私たちが普段、ものを一つの視点からしか見ることができていないのとは大きく異なっています。多様な視点を同時に描くというアプローチ（キューブ：立方体を同時に全部の面を描く）によって、見る側の視点を超えた、「物や人の本質に迫ろう」とし、より「純粋な絵画」を目指したと考えられています。

また、我々が、抽象的な話をするときというのは、「理想」とか「あるべき姿」や「真理」のような手にとって見ることができない（形而上の）事柄を議論するときがほとんどです。「理想」や「真理」を具体的にと言っても、無理な話ですよね。

そもそも、「抽象とは大事なことを引き出す」ことです。星の王子さまも言っているように「いちばんたいせつなことは、目に見えない」し、人はつい、「きみはごちゃ混ぜにしてる……大事なこともそうでないことも、いっしょくたにしてる！」という状況になってしまふから、大事なことを探し出さなくてはいけないのです。また、類似の行為を表す言葉として、「捨象」というものもあります。こちらは、本質を探るために「いらない部分を捨てる」行為ですから、ある程度「たいせつなもの」が見えてきたときに有用な行為となるでしょう。



## 演習問題 1

内容を振り返るために、以下に示した文章例の中から適切な記述のものを複数選んでください。

(1) 物質の三態についての、正しい言葉はどれでどうか？

- (a) マクロな視点で考えると、気体と液体は流れますが、固体は流れなくて形状を変えません。
- (b) 固体は、何らかの粒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く見受けられます。
- (c) 固体の粒子間隔は、一般に液体のそれよりも長くなっています。
- (d) 液体をミクロに見ても、内部には一見してわかるような規則的な構造を有しません。
- (e) 気体において粒子は自由に運動しているが、その粒子間隔は液体よりも短くなっています。

(2) 結晶についての、正しい言葉はどれでどうか？

- (a) 固体をミクロに見たとき、内部の粒子間に相互作用が存在すると考えられます。
- (b) Lennard-Jones ポテンシャルは、相対的に速く消失する引力と遠くまで働く斥力との差として二体間の相互作用を表します。
- (c) ポテンシャルを積分すると働く力が算出できます。
- (d) ポテンシャルの極小値において二粒子間の力は 0 となります。
- (e) 粒子間の距離が短くなりすぎると斥力が働き、離れすぎると引力が働きますから、その間に安定状態があります。

(3) 「固体と液体」についての、正しい言葉はどれでどうか？

- (a) 固体と液体との境目で融解や結晶化が生じるとき、比熱や体積は連続的に変化します。
- (b) 固体の融解や液体の結晶化において、物質の内部で粒子のパッキングや運動状態も変化します。
- (c) 液体を形成する粒子の相互の位置は、規則的ではありません。
- (d) マクロな状態は、ミクロな粒子が熱エネルギーにより自由に動こうとするという状態と居心地のいい位置に留まりたいという状態との 2 つの状態のせめぎあいで決まります。
- (e) 液体では、熱の影響が相対的に小さいので、それぞれの粒子が自由に移動します。

(4) 流れるということについての、正しい言葉はどれでどうか？

- (a) 液体が流れるときには、内部の粒子が瞬間ごとの居心地のいい状態に移動しています。
- (b) 固体と呼ばれるものは、いくら長時間待っていても決して流れません。
- (c) 液体を速く変形すると固体的に振る舞う場合があります。
- (d) 液体を冷却すると、結晶化するとは限らないガラス状態になることもあります。
- (e) ガラス化するときも、一般には体積に飛びが出てきます。

(5) 応力の由来についての、正しい言葉はどれでどうか？

- (a) 固体の応力は、内部のミクロな粒子が安定な位置から変位した結果生じると考えられます。
- (b) 固体内部の応力は、直ちに消失します。
- (c) 液体を変形させると、局所的に歪んだかごのような状態ができます。
- (d) 液体においても、居心地のいい状態からの変位で応力が発生します。
- (e) 歪んだ液体で生じた局所的な応力は、流れても消えません。

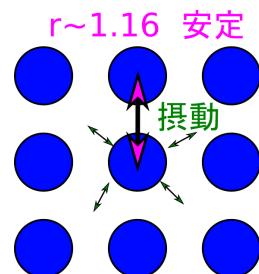
## 演習問題 2

内容を振り返るために、テキストで用いた言葉を使って簡単な穴埋めを行ってください。

(1) 「固体と液体」について、(a) から (i) までのカッコを埋めてください。

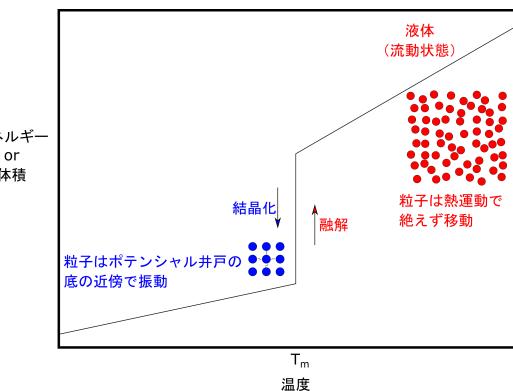
(a) 粒子多体系での相互作用について

- 多体系での相互作用
- 多体の(a) を簡略化して、
  - (b) の相互作用に基づくとすれば、
  - 多体の粒子が(c) の近傍で摂動



(b) 固体と液体の相転移について

- 固体と液体の相転移
- マクロに見れば
    - 融解、結晶時に、
    - (d) に「飛び」
  - ミクロに考えると、
    - 内部の(e) が変化
    - (f) も変化



(c) 固体と液体の違いとは

ミクロに考えた固体と液体の違い

- ミクロな状態での2つのせめぎあい
- 粒子は(g) で揺らされる。
  - (h) のいい位置に留まりたい。

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(i)

選択肢

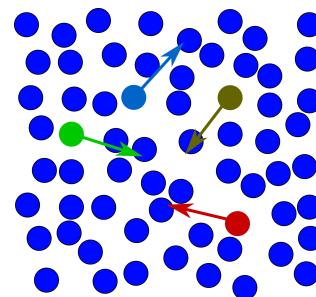
- 熱エネルギー
- 相互作用
- 居心地
- 運動状態
- 不定
- 二体間
- 比熱や体積
- パッキング
- 安定状態

(2) 「流れるということ」について、(j) から (r) までのカッコを埋めてください。

(a) ミクロに見た流動のイメージ

ミクロな流動のイメージ

- マクロな変形を与える。
  - ミクロに粒子の相互位置が変化
  - 相互のポテンシャルのために、(j) 粒子が発生。
  - 粒子の移動のバランスが変化
  - 居心地のいい位置へと (k)
- マクロな変形に従うように、粒子の位置が (l) 。



(b) 固体と液体の境目は?

(m) では固体的に

- 流動するとは、
  - 隙間に粒子が移動
  - (n) に他の粒子が移動
- 粒子が動くより速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 (o) に

- 長時間では氷河も流れる



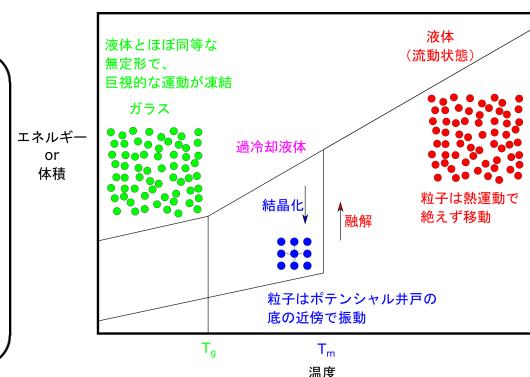
- コールタールも漏斗から流れ落ちる



(c) ガラス状態について

ガラス状態

- 液体からの冷却で、
- 常に (p) するとは限らない。
  - 非晶体: (q)
  - 流れない
  - 例えば、(r) 等

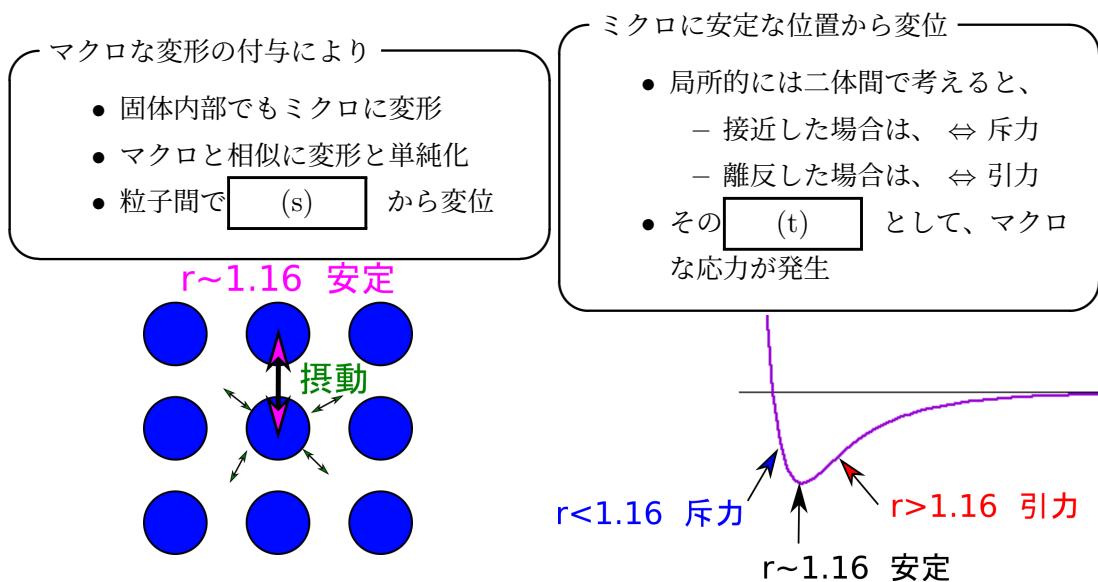


選択肢

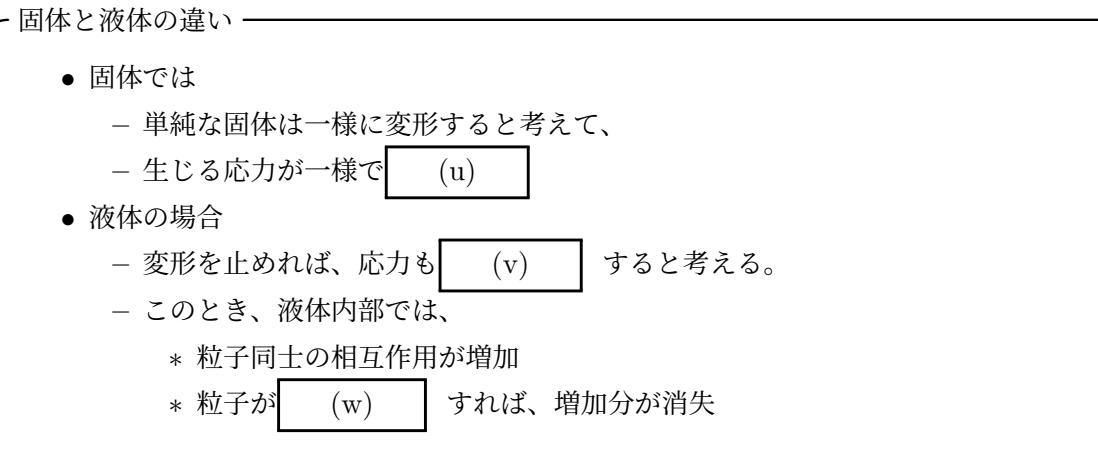
- 窓ガラス
- 再配置
- 液体的
- 最適化
- 速い変形
- アモルファス
- 結晶化
- 居心地が悪い
- 空いた場所

(3) 「応力の起源」について、(s) から (z) までのカッコを埋めてください。

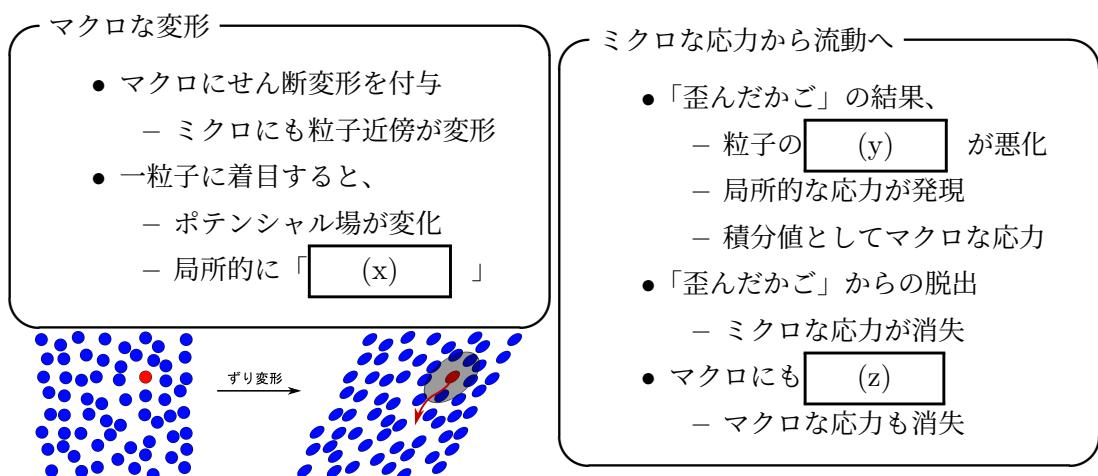
(a) 結晶の応力の起源について



(b) 固体と液体の違い



(c) 液体の応力について



選択肢

1. 移動 2. 居心地 3. 消失 4. 積分値 5. 持続的
6. 流動 7. 歪んだかご 8. 安定位置

## 演習問題 3

説明文中の言葉を使って数行程度の簡単な記述で構いませんので、以下の自由記述問題を考えてみてください。

- (1) この章では、物理化学として物質を見直すという観点で、固体と液体の違いについてミクロなイメージの説明を行いました。

レオロジーという学問においては、流れるということが最も重要な現象となりますので、文中の言葉をそのまま使って結構ですから、ご自分なりの「流れるとはどういう現象なのか」ということを書いてみてください。