


 解説

無秩序な分子配置系における構造緩和と秩序形成の熱的研究

小國 正晴

(受取日：2008年11月28日，受理日：2008年12月17日)

**Thermal Studies on Structural Relaxation and Ordering in
Disordered Molecular-Arrangement Systems**

Masaharu Oguni

(Received November 28, 2008; Accepted December 17, 2008)

We proposed a conceptual model of the basic structure and the rearrangement of molecules in liquids and glasses; 1) a liquid/glass is an aggregate of the regions within each of which the molecular arrangement possesses some short/medium-range order due to the mutual interaction of molecules, 2) both the α and β processes are the rearrangement motions of a molecule (or of part of the molecule) and the construction of the rearrangement units is essentially independent of temperature, 3) the α process is the rearrangement of a molecule present inside the regions, and the β one in between the regions, and 4) the non-Arrhenius property of the α -relaxation times is due to the development of the ordering inside the regions, namely to the increase in the activation energy for the rearrangement of the molecule, with decreasing the temperature. Based on this model, a) the enthalpy-relaxation functions were characterized in terms of the non-Arrhenius property of and the presence of the distribution in the relaxation times, b) a homogeneous-nucleation-based crystal growth process was discovered, c) the generation/extinction of crystal embryos/nuclei at much lower temperatures than the glass-transition temperature was detected, and d) presence of plural phases in a liquid was pursued.

Keywords: glass transition; liquid structure; structural relaxation; crystal nucleation; crystal growth

**1. 過冷却液体・ガラスの基本構造モデルと
分子再配置緩和時間**

液体は光学的に等方で、自在に形を変えること、また温度-圧力相図上において気液臨界点を迂回することで気体から連続的な状態変化により得られることから、液体中における分子配置は気体中と同様に全く無秩序なものと理解する傾向がある。液体中の分子再配置の緩和時間を説明するものとして最も流布しているアダム-ギブズ理論も、高分子系のそれを説明しようとした端緒は別として、¹⁾ 今日的適用は基本的に同じ流れの中にある。²⁾ しかし、気液臨界点温度とガラス転移温度に強い相関が見られるように、³⁾ 液

体中の分子間には相互作用が働き、温度の低下とともに一定の秩序構造を形成すると考えるのが妥当である。⁴⁾ 実際に、多くの液体の室温 X 線 (中性子) 構造解析は分子間に一定の秩序の存在を示唆している。⁵⁾

液体における分子配置に関する秩序形成は、長距離的なものでなく、基本的に短距離的なものである。13原子を互いに隣接して並べるとき、結晶の最密充填構造で3層に3, 7, 3個を配置するよりも、中心と正20面体の12の各頂点に配置する方が隣接対の数が多くなることは、短距離的な秩序構造形成の説明としてしばしば引用される。また、液体を超急冷した後に結晶化して得た金属準結晶に5回対称をもつ構造領域が見いだされる例はこれに符合する。正5角

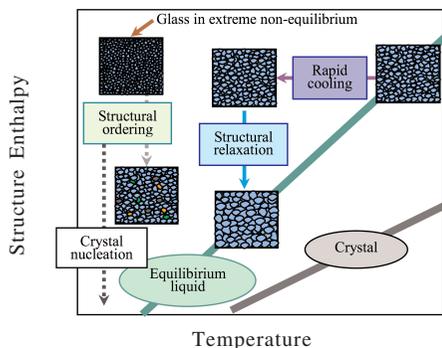


Fig.1 Diagram representing a conceptual model of liquid structure and its relaxation/ordering: Particle-like objects stand for the regions within which molecules are arranged in some ordered way.

形を並べて2次元空間を埋め尽くすことはできないのであり、5回対称の存在が短距離的な秩序形成を反映していることは明らかである。このように考えると、液体中には短距離的な秩序配置構造を形成した分子集合領域が生成し、液体はその領域の凝集体であると理解することが妥当である。

Fig.1は温度の関数としての液体構造の発達を表す概念的モデル、したがってエンタルピーの変化を示す。粒子状に見えるものは秩序構造領域を表す。平衡液体において、領域の秩序度と大きさは温度が下がるほどに発達するものと理解される。分子再配置運動が凍結するガラス転移温度 T_g 領域で液体を急冷冷却すると、領域内の分子配置の秩序度と領域の大きさは温度変化について行くことができず、冷却後の温度においてその温度に相当する秩序度と大きさに向かって構造緩和が進行する。当然に、ある秩序領域は消滅し、ある領域は発達する、また時間とともに消滅・発達の揺らぎが進行するものと推論される。

過冷却液体・ガラスの分子再配置には緩和時間が非アレニウスの温度依存性を示す α 過程と、 α 過程再配置の凍結温度 $T_{g\alpha}$ 以下でも再配置し、緩和時間がアレニウスの挙動を示す β 過程の存在が知られている。⁶⁾ $T_{g\alpha}$ 以下では液体の構造は基本的に凍結し、固体になる。アダム-ギブズ理論では温度の低下とともに協同的に再配置する分子の数が増加すると理解されているが、²⁾ 活性化過程としては、複数の分子が同時に再配置するより、1分子あるいはその一部が順次再配置する方が明らかに起こり易い。^{4,7)} したがって、 α 過程も β 過程もともに1分子あるいは分子内の一部の再配置運動であり、その再配置単位は基本的に温度に依存しないと考える方が妥当である。⁴⁾ つまり α 過程は秩序領域内の分子の再配置過程、 β 過程は秩序領域の隙間にある分子の再配置過程である、と解釈することができる。⁴⁾ $T_{g\alpha}$ 以下で、 β 過程は再配置するが、領域内の分子配置は凍結した状態

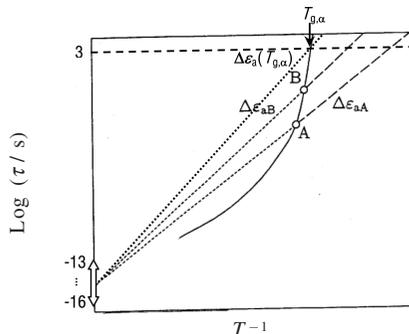


Fig.2 Non-Arrhenius behavior of the α -relaxation times.^{4,10)}

にあり、 β 過程を担う、領域の隙間分子の配置環境も温度変化しないことになる。

古典的な分子凝集系では分子再配置素過程の緩和時間 τ はアレニウス式 [$\tau = \tau_0 \exp(\Delta\epsilon_a / k_B T)$] で表現されると理解するのが自然であろう。一方、過冷却液体の α 過程緩和時間は、**Fig.2**の実線で示すように、非アレニウス挙動を示す。⁸⁾ これは、温度の低下に伴って分子配置の秩序化が進行して、エネルギー的により安定な配置になり、分子再配置のポテンシャル障壁も次第に大きくなることに因ると考えることができる。⁴⁾ 実際に、同一温度で平衡化した(等構造)ガラスの緩和時間はアレニウスの温度依存性を示すことが知られている。⁹⁾ ほとんどのガラス性結晶の緩和時間および液体ガラスの β 過程緩和時間、さらに等構造 α 過程緩和時間はアレニウス式で表現され、¹⁰⁾ その前指数因子は $\tau_0 = 10^{-13} \sim 10^{-16}$ sとほぼ一定の値に収束する。したがって、アレニウス式に $T = T_g$, $\tau = 10^3$ s, また $\tau_0 = 10^{-14}$ sを代入すると、 T_g における活性化エネルギー $\Delta\epsilon_a$ はガラス転移温度 T_g に比例する($\Delta\epsilon_a \approx 39RT_g$)ことになる。

2. 過冷却液体・ガラスの構造緩和の特性

液体の構造が温度に依存することから、ガラス転移温度近傍で観測される構造緩和は非常に複雑なものとなる。断熱型熱量計を用いて構造緩和を追跡する場合、断熱条件下で追跡すると発熱あるいは吸熱過程が進行するとともに液体の温度、すなわち液体が緩和して向かう目標の構造自体が時間とともに変化してしまう。したがって、液体構造緩和の特性を解明するためには、長い時間を掛けて平衡状態を達成した温度 T_i から緩和追跡温度 T_a に急激に温度ジャンプし、その後の発熱あるいは吸熱過程を一定温度 T_a 下で追跡することが望ましい。¹¹⁾

Fig.3はジブチルフタレート (DBP) のエンタルピー緩和と測定の結果を示す。¹²⁾ 温度ジャンプ量 ($\Delta_i T = T_a - T_i$) の (b) 正, (a) 負, すなわち吸熱過程 (構造がより発達した

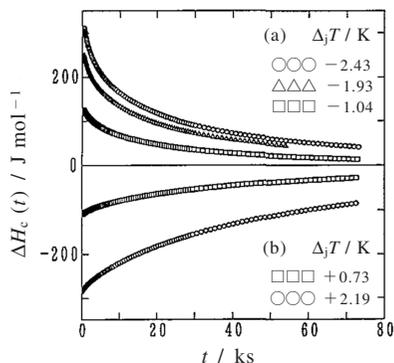


Fig.3 Enthalpy relaxation at constant temperature after temperature jump $\Delta_j T$ in dibutylphthalate.¹²⁾

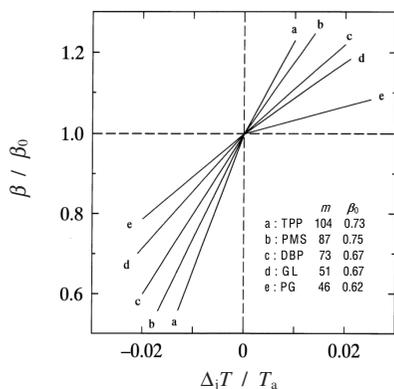


Fig.4 Dependence of the non-exponentiality parameter β normalized by β_0 on the magnitude of temperature jump normalized by T_a .

側での過程)と発熱過程(構造の発達度合が低く、次第に高くなる側での過程)で、緩和の形状は明らかに異なる。構造が発達するほどに平衡への接近速度は小さくなる。この複雑な緩和過程を解析するために、緩和曲線を伸長指数関数(KWW式:¹³⁾ $\Delta H(t) = \Delta H(0) \exp(-(t/\tau)^\beta)$ にあてはめ、非指数関数性パラメータ β を温度ジャンプ量 ($\Delta_j T = T_a - T_i$) の関数として得た。温度ジャンプ量が零の極限における β 値 (β_0) は、 $T = T_a$ の平衡状態における緩和時間分布の大きさを表す。実際に、得られた β_0 の値は誘電緩和等の方法で求められた β の値と一致する。緩和関数の特性は当然 τ にも含まれているが、その解釈は簡単ではない。

Fig.4は、これまでに測定した五つの物質について、 β を β_0 で、 $\Delta_j T$ を T_a で規格化した結果を示す。TPPは亜リン酸トリフェニル、PMSは1,3-ジフェニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、GLはグリセロール、PGはプロピレングリコールを表す。フラジリティ $m \equiv d \log(\tau/s) / d(T_{g,\alpha}/T) |_{T=T_{g,\alpha}}$

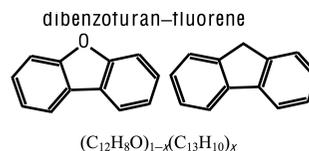


Fig.5 Solid solution system between fluorene and dibenzofuran.

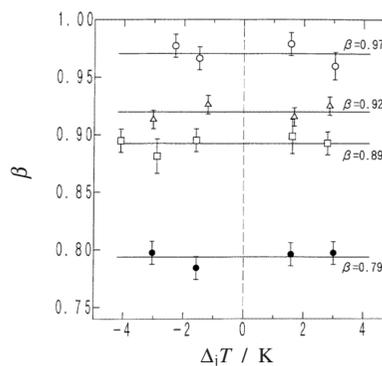


Fig.6 Dependence of non-exponentiality parameter on the magnitude of temperature jump in the $(C_{12}H_8O)_{1-x}(C_{13}H_{10})_x$ solid solutions:¹⁵⁾ ○, $x = 0$; △, $x = 0.0066$; □, $x = 0.0243$; ●, $x = 0.1001$.

は $T_{g,\alpha}$ における緩和時間のアレニウス性からのずれの度合を表す。¹⁴⁾ アレニウス式に従う場合には、 $T = T_{g,\alpha}$ で $\tau = 10^3$ s, また $\tau_0 = 10^{-14}$ s と置くことにより $m = 17$ が導かれる。 $m = 17$ より大きいほどに非アレニウスのであること、すなわち活性化エネルギー $\Delta \epsilon_a$, したがって構造が温度とともに激しく変化することを意味する。 β/β_0 は $\Delta_j T/T_a$ とともに明らかに変化し、緩和関数の非線形性を表すその傾斜 $\delta \equiv d(\beta/\beta_0) / d(\Delta_j T/T_a)$ は m が大きくなるほど大きい。¹¹⁾

この非線形性に関連して、フルオレン~ジベンゾフラン固溶体系 (Fig.5) の同様なエンタルピー緩和の測定結果は重要である。得られた β を $\Delta_j T$ の関数として Fig.6 に示す。¹⁵⁾ 純物質ジベンゾフラン ($x = 0$) にフルオレンを添加するとともに、 β は小さくなる。これは分子種が二つになり、また各分子の周りの分子種に分布が生まれたことに起因して、 $\Delta \epsilon_a$ したがって緩和時間 τ に分布が生まれたことに対応する。一方、各組成において、 β は、ばらつきはあるものの、 $\Delta_j T$ に基本的に依存しない。このことは、結晶では分子配置構造が基本的に温度変化しないこと、したがって $\Delta \epsilon_a$ は温度に依存しないこと、に関係付けることができよう。¹⁵⁾ この結果から、Fig.4の液体において m が大きくなるほど緩和関数の非線形性が大きくなることは、緩和の過程で次第に構造が変化し、 $\Delta \epsilon_a$ が変化することとして理解される。

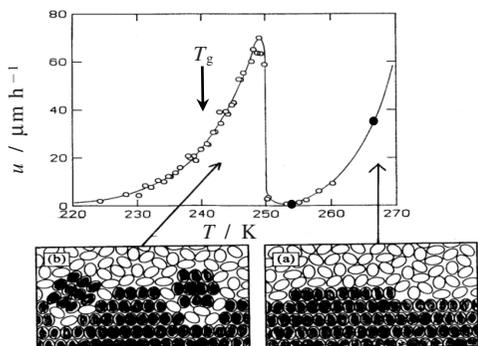


Fig.7 Temperature dependence of the rates of crystal growth:¹⁶⁾ above 250 K, ordinary growth process; below 250 K, crystal-nucleation-based growth process.

3. 核生成主導結晶成長過程の存在とその特性

過冷却液体を秩序構造領域の凝集体であると考え得ることは上に述べた。秩序構造の主要なものが液体に特有の構造であることは当然であるが、形成される秩序構造がその種類のみである必然はない。種々の秩序構造が生成し、また消滅すると考えるのが自然である。結晶胚(核)も当然に過冷却液体中で形成される秩序の一種である。通常の結晶成長は、結晶と液体の界面にある個々の分子が再配置することで進行する。しかし、低温では液相に結晶胚が多く存在し、それが結晶に丸ごと取り込まれる形で結晶成長が進行する状況も考えられる。

Fig.7の上図は o -ターフェニルの結晶成長速度の温度依存性を示す。¹⁶⁾ 黒丸は図の温度範囲にある文献値を表し、測定の下温端は253 Kである。ガラス転移温度240 Kに近付き、成長速度が小さくなったことから測定を止めたものと理解される。実際には、253 Kより低い249 K付近にピークをもつ他の結晶成長過程が存在する。**Fig.7**の下図は異なる温度領域で支配的な結晶成長過程を模式的に示す。250 K以下で進行する過程は、結晶胚が結晶表面に直接に取り込まれることで進行するものと推定される。**Fig.8**に示すように、250 K以上と以下の温度で、得られた結晶の粉末X線回折パターンに違いはなく、同じ構造の結晶が得られる。¹⁶⁾ 250 K以下で進行する過程では、結晶胚が、すでに存在する結晶に取り込まれることで結晶の一部として安定化する。我々はこの過程を核生成主導結晶成長過程と呼んでいる。特徴的なことは、成長速度が250 Kで急激に減少し、その過程が突然に停止することである。250 K以上では、通常の成長過程との競合が起こり、通常の過程が進行することで結晶表面の形状が変化し、核生成主導結晶成長が停止するものと推論されるが、その詳細は未だ明ら

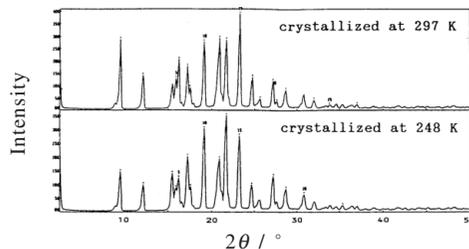


Fig.8 Comparison between the powder X-ray diffraction patterns of the crystals grown at 297 K and 248 K.¹⁶⁾

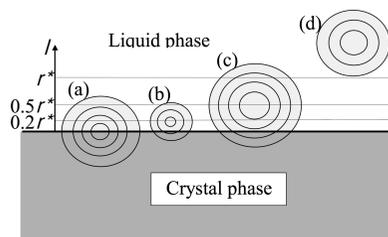


Fig.9 Diagram representing the situations of the growth of the spherical crystal-embryos formed at distances l from liquid-crystal interface.¹⁶⁾

かでない。このような核生成主導結晶成長の現象は今日までに10近い物質で見出されており、¹⁷⁾ この現象が過冷却液体に一般的であることに間違いはない。

Fig.9は、球状の結晶胚が結晶界面からの距離 (a) $l = 0$, (b) $l = 0.2r^*$, (c) $l = 0.2r^*$, (d) $l > r^*$ の液体中で生成するときの様子を模式図として示し、**Fig.10**は古典論に基づいて計算した、それぞれの場合に対する結晶胚(核)生成のギブズエネルギー ΔG の胚(核)半径 r 依存性を示す。(d)は結晶界面から十分に離れた位置で結晶胚(核)が生成する状況に対応し、 ΔG は極大(臨界核ギブズエネルギー ΔG^*)を与える。 $\Delta G = \Delta G^*$ となる半径 r^* は臨界核半径と呼ばれる。(a)-(c)の場合には、結晶胚はすでに存在する結晶と $r < r^*$ において接し、 ΔG 曲線は(d)の場合の曲線からずれる。重要なことは、このとき、極大値 $\Delta G^*(l)$ が ΔG^* に比較して相対的に小さくなることである。結晶胚が、すでに存在する結晶と合体して、結晶に取り込まれていくことに因る結晶成長速度にはこの $\Delta G^*(l)$ を越す頻度が重要な因子となる。相対的な結晶成長速度を古典論に基づいて計算すると、(a)-(c)はいずれの場合にも(d)に比較して1万倍以上の速度で成長することが示される。¹⁶⁾ この結果は、上の o -ターフェニルにおいて250 K以下で進行する過程が核生成主導結晶成長過程であると理解したことが合理的であること、そのような過程が起こることに十分な根拠が存在することを示している。

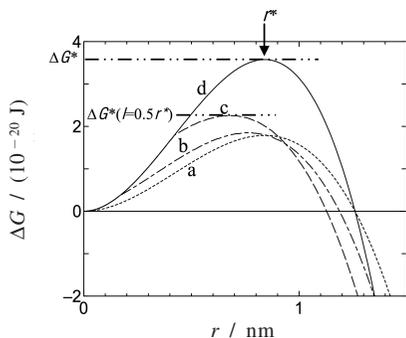


Fig.10 Gibbs energy of formation of the spherical crystal-embryos (nuclei), as a function of their radii r , generated at distances l from the liquid-crystal interface.¹⁶⁾

4. 極端に非平衡の条件下における結晶胚 (核) の生成と消滅

過冷却液体・ガラスが本来短距離的な秩序領域の凝集体であるという前提に立つと、秩序構造があまり発達していない状態にあるガラスを低温で作製してやれば、隣接する分子は互いに秩序だった構造を形成するように配置変化を起こすものと推論される。秩序構造が未発達であればあるほど形成される構造は多様なものになると考えられ、液体に特徴的な秩序構造のみならず、結晶の秩序構造をもつ結晶胚も多く形成される。さらに、秩序領域の境界にある分子の再配置運動は β 過程を通して進行するとすれば、秩序構造領域の発達・減衰は通常のガラス転移温度 $T_{g\alpha}$ より相当に低温でも進行するはずである。このように考えると、極端に非平衡の状態にあるガラスを $T_{g\alpha}$ より十分に低温に置けば、結晶胚が生成し、状況によっては結晶核を形成する段階まで成長する可能性もある。**Fig.1**の左側にある極端に非平衡のガラスとその構造秩序化はその状況を模式的に示している。構造秩序化の結果として成長する領域について、水色は液体特有の構造、赤、黄緑、灰色は他の種々の構造を有することを表す。

Fig.11は、ザロールについて液体を融点以上の高温から超急冷することで秩序構造が未発達なガラスを作製し、その後の挙動をDSCを用いて追跡した実験の手順を示す。¹⁸⁾試料は液体にある333 Kより200 K min^{-1} で急冷し、ガラス転移温度 $T_{g\alpha} = 220$ K以下103 ~ 213 Kの種々の一定温度 T_a で、30 s ~ 316 minの種々の時間 t_a だけ保持した後、200 K min^{-1} で213 Kまで昇温した。そこで30 sだけ保持した後に、**Fig.11**の過程Dとして、10 K min^{-1} の昇温速度で333 KまでDSC測定した。**Fig.12**は一例として $T_a = 103$ Kの結果を示す。ところで、結晶化は結晶核生成と成長の

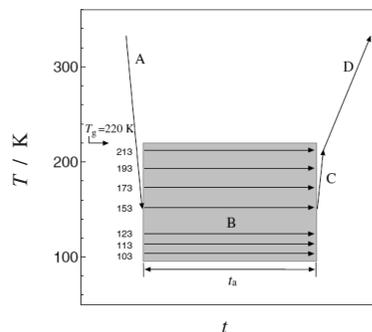


Fig.11 DSC procedure taken to examine the generation of crystal nuclei during low temperature aging after rapid cooling in salol.¹⁸⁾

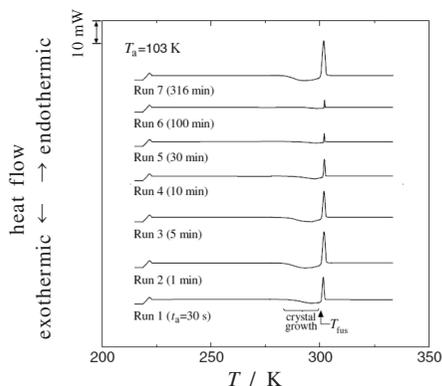


Fig.12 DSC curves obtained in the measurements of the heating process D in Fig.11.¹⁸⁾

二つの過程から成る。前者の過程は100 ~ 1000個の分子の過程と推定されており、熱測定で観測することは不可能である。そこで本実験では、結晶核が生成したか否かを、昇温したときにガラス転移温度以上で後者の結晶成長過程が進行し、その後に融解が観測されるか否かで判定した。

Fig.12で、103 Kでの保持時間 t_a の長さに依らず220 Kにガラス転移に因る熱容量の飛びが見られ、いずれもガラス状態にあったことが確認できる。昇温すると、 $t_a = 30$ sのRun 1では280 ~ 290 Kに結晶成長に因る発熱効果が緩やかに観測され、 $T_{\text{fus}} = 300$ Kに融解に因る、鋭い吸熱効果が観測されている。この吸熱効果は103 Kでの保持時間 t_a が長くなるとともに減少し、 $t_a = 100$ min付近で最小となり、その後増大に転じている。**Fig.13**はその融解熱の大きさの変化を、 $T_a = 213, 113, 103$ Kでの保持時間の関数として示したものである。213 Kでは30 minまでは融解は現れず、100 min以上で現れ、次第に大きくなる。113 Kでは、融解は、30 sで見られるが、1 ~ 100 minでは観測され

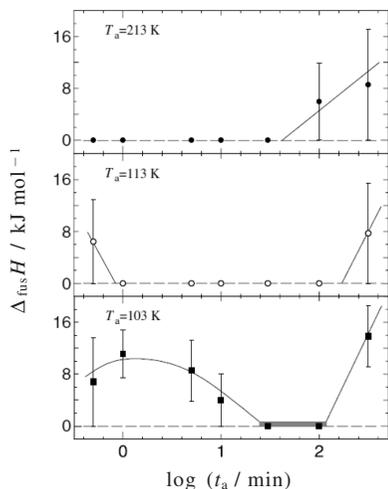


Fig.13 Dependence of fusion enthalpy of salol on the duration of aging at low temperatures.¹⁸⁾

ず、316 min で再び現れる。103 K では、113 K に比較して、融解が見られない t_a 時間の領域が狭くなっている。213 K で 30 s 保持した場合に融解現象が見られないことから、融解現象が観測された場合には、 T_a で保持した間に結晶核が生成したことがわかる。

Fig.14 は超急冷後の保持温度と保持時間に対して結晶核が存在した場合、しなかった場合、実験ごとに存在したり、しなかったりした場合をそれぞれ、黒丸、白丸、半欠け丸で表現している。実線は存在した領域としなかった領域を隔てている。領域1では結晶核は存在しない、2では急冷直後に生成し、3では長い時間の後に生成する。破線は2-ベンゾフェノンについて、ザロールの場合と同様に三つの領域を隔てる境界線を表す。¹⁹⁾ ザロールと比較して結晶核生成が進行する領域が広い。領域2の結晶核生成とその後の消滅は、急冷直後の無秩序な分子配置系ではエネルギー項のみを優先させてあらゆる種類の秩序形成が進行し、さらに時間が経過するにしたがって、より安定な秩序構造が生き残り、他は消滅することを示している。

5. 異なる液体相の出現の可能性と、 ガラス転移温度の飛び

液体が秩序構造領域の凝集体であれば、大部分の秩序領域が異なる構造を有するとき液体の相が異なることになる。高压下のリンのように分子自身が変わるもの²⁰⁾やヘリウムのように量子効果に基づくものを除いた古典的な系で、分子の集合状態のみが異なる液体-液体の相変化はこれまで見いだされたことがない。水は水分子が水素結合を通して凝集しているものと理解でき、その水素結合ネットワークの

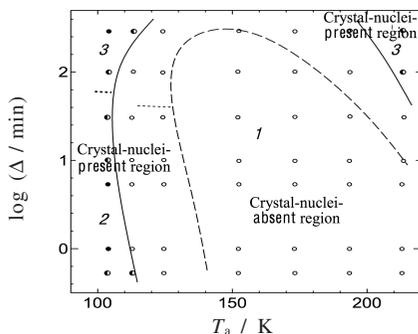


Fig.14 Presence/absence of crystal nuclei in salol as represented by ●/○ and regions (2, 3)/1, respectively, on the surface spanned by the aging temperature and the aging period.¹⁸⁾ Half-filled circle represents the situation where the crystal nuclei were found in some of the measurements and not in others. ● in regions 2 and 3 indicate crystal nuclei were formed immediately after the rapid cooling and in the period of long aging, respectively. Broken and dotted lines represent the boundaries separating the corresponding three regions 1-3 found in 2-benzophenone.¹⁹⁾

発達度が異なる液体相が存在する可能性がある。三島らは実際に100 K程度の低温で加圧と減圧の処理を行うことにより低密度非晶質氷と高密度非晶質氷が得られることを示した。²¹⁾ しかし、高密度非晶質氷は、形成温度がすでにそのガラス転移温度以下にあって、非平衡のガラス状態として生成することから、二つの非晶質氷に対応する二つの液体相の存在とその構造的・熱的關係は知られていない。このため、相が異なる二つの水、特にその2相間の転移の存在を確認することは今日大きな興味となっている。²²⁾ 液体の構造が異なれば、当然にその動的性質も異なるものと考えられ、ガラス転移挙動の違いも興味深い。しかしながら、水分子は正四面体状に水素結合を形成して凝集する傾向が強くなる、この特性は六方晶氷や立方晶氷の特性でもあることから、容易に結晶核が生成し、氷に転移する。バルク水を冷却すると、260 K程度で氷になる。水を油と混合したエマルジョンとして、数 μm の水滴にしても238 K程度で氷になる。²³⁾ 水蒸気を低温基板上に凝結することで水のガラス状態を実現することも試みられてきたが、実現された非晶質氷もまた、昇温すると容易に結晶化する。断熱法熱測定では135 K付近で、²⁴⁾ DSCでも150 K付近で氷に転移する。²⁵⁾

我々は、水をエマルジョンの μm よりさらに小さいnmサイズの細孔内に閉じ込め、その熱挙動を細孔径依存性として調べた。²⁶⁾ Fig.15はMCM-41細孔内に閉じ込めた水のエンタルピー緩和速度の温度依存性を示す。冷却速度に依存

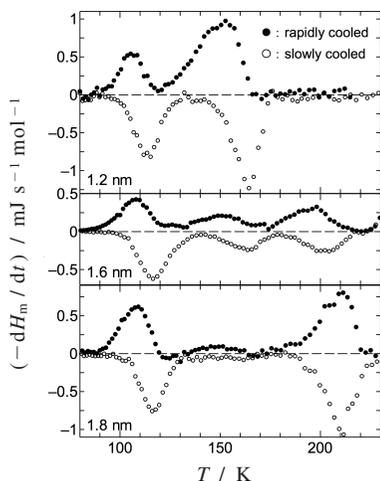


Fig.15 Glass transition behaviors of the water confined within MCM-41 nano-pores;²⁶⁾ the pore diameters are written in the respective figures.

して、黒丸の急冷試料では発熱、白丸の徐冷試料では吸熱効果が観測される。この系統的な依存性はガラス転移の存在を示し、緩和時間が1 ksとなるガラス転移温度は経験則に基づいて徐冷試料の吸熱効果が最大となる温度として決定した。細孔直径が1.2, 1.6, 1.8 nmのすべての場合に115 K付近にガラス転移が観測される。これは細孔壁に隣接する界面水に因るガラス転移である。細孔の中心部にある内部水は1.2 nmでは165 Kでガラス転移するが、1.6 nmでは165 Kに加えて210 Kでもガラス転移が出現し、165 Kのガラス転移に伴う発熱・吸熱効果は小さくなる。1.8 nmでは165 Kの成分はほとんど消失し、210 Kでガラス転移する。2.2 nmでは結晶化する。これらの結果は内部水の構造が細孔直径に依存して変化すること、したがって、水には異なる2種類の凝集構造が存在する可能性を示唆する。さらに、細孔直径が増大して内部水が結晶化する直前では210 Kでガラス転移したことは、水分子が正四面体状に水素結合した構造をもつ、バルクの水ではガラス転移は210 Kにあることを強く示唆する。

このことに関連して、**Fig.16**に示すように、細孔内の水の熱容量が233 Kで極大を示すことは興味深い。この極大は、低温になるにつれて水素結合ネットワークが発達することに基づくものと理解することができる。極大温度は細孔径に依存せず、極大は細孔径の増大につれて大きくなる。白丸はエマルジョン状態にある数 μm の水滴の熱容量を表し、²⁵⁾ 細孔内の水の挙動は細孔径の増大とともにそれに近づくものと理解できる。エマルジョンの結果を解析することにより、228 Kで水の液体～液体相転移が起こることが示唆されているが、本研究結果は白丸で表される熱容量の

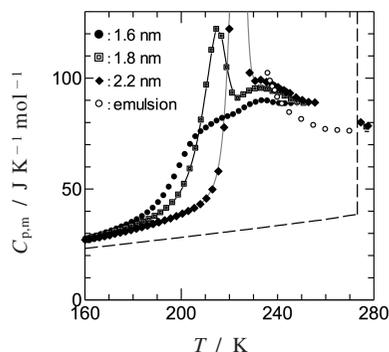


Fig.16 Heat capacities of the water confined within MCM-41 nano-pores: open circles represent the results of the water droplets formed by emulsification.

増大が233 Kで終息することを示唆している。

6. おわりに

分子凝集状態の記述には構造的側面とエネルギー的側面が重要であると言われる。構造が分かることは第一義的に重要であるが、無秩序な分子配置系の構造を決定的に述べることは、現状として、X線や中性子を用いた直接的な構造解析では難しい。熱測定は、対象の状態に依らず熱力学量とその温度変化量、さらに平衡に近づく速度を直接与える。それは、分子凝集状態の違い、また、温度変化に伴う状態変化について重要な情報をもたらす。その意味において、熱測定は無秩序分子配置系の研究では特に重要な位置にある。

本研究では、熱力学・熱測定の視点から、過冷却液体・ガラスの構造に関する概念的モデルを提示し、モデルに基づいて、液体構造緩和の特性化、結晶胚(核)生成に係る結晶成長過程と構造揺らぎの発見、液体～液体相転移の実証への進展を例示した。しかし、分子配置が無秩序な系については、その基本構造の特性化も未だ十分に確立したという段階にはない。熱力学的な洞察を通して今後も新たな特性が見いだされるものと期待される。また、これまで見いだされた特性や現象は少数の例について示されたに過ぎない。物質は分子から構成されているので、その性質が個々の分子間相互作用の詳細に基づいて理解されることが望まれる。その理解の全体像が確立して始めて、我々は分子凝集体とそれが示す現象を理解できたことになる。

謝 辞

筆者のガラス転移の研究は、大学院学生として大阪大学関研究室でガラス性結晶の熱測定の研究指導を受けたことに始まり、過冷却液体・ガラスの研究は菅研究室で蒸着非

晶質試料の熱測定装置開発と測定を経験したことに依る。ご指導いただいた関 集三, 菅 宏, 松尾隆祐の各大阪大学名誉教授に深甚の感謝を述べたい。水の研究はパーデュー大学Angell研究室でエマルジョン試料のDSC測定を経験したことに始まる。現アリゾナ州立大学C. A. Angell教授に深く感謝する。また、大阪大学と東京工業大学で研究を共にし、研鑽を重ねた多くの同僚、学生の方に感謝する。

文 献

- 1) G. Adam and G. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- 2) S. Capaccioli, G. Ruocco, and F. Zamponi, *J. Phys. Chem. B* **112**, 10652 (2008); N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, F. W. Starr, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 085506 (2003).
- 3) C. Alba-Simionesco and C. A. Angell, *J. Chem. Phys.* **110**, 5262 (1999).
- 4) M. Oguni, *J. Non-Cryst. Solids* **210**[2,3], 171 (1997).
- 5) K. Nishikawa and Y. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 293 (1979).
- 6) G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **53**, 2372 (1970); G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **55**, 4245 (1971).
- 7) T. Kyōmen, M. Oguni, K. Kitayama, and M. Itoh, *Phys. Rev. B* **52**, 3177 (1995).
- 8) H. Vogel, *Z. Phys.* **22**, 645 (1921); G. Tammann and G. Husse, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **156**, 245 (1926).
- 9) O. V. Mazurin, Yu. K. Startsev, and S.V. Stoljar, *J. Non-Cryst. Solids* **52**, 105 (1982).
- 10) H. Fujimori and M. Oguni, *Solid State Commun.* **94**[2], 157 (1995).
- 11) H. Fujimori and M. Oguni, *J Non-Cryst. Solids* **172-174**, 601 (1994).
- 12) M. Mizukami, H. Fujimori, and M. Oguni, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 6747 (1995).
- 13) C. Williams and D. C. Wats, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- 14) C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **73**, 1 (1985); C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **131-133**, 13 (1991).
- 15) H. Fujita, H. Fujimori, and M. Oguni, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**[49], 10293 (1996).
- 16) T. Hikima, Y. Adachi, M. Hanaya, and M. Oguni, *Phys. Rev. B* **52**, 3900 (1995).
- 17) M. Hatase, M. Hanaya, and M. Oguni, *J Non-Cryst. Solids* **333**[2], 129 (2004).
- 18) F. Paladi and M. Oguni, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 3909 (2003).
- 19) F. Paladi and M. Oguni, *Phys. Rev. B* **65**, 144202 (2002).
- 20) Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi, *Nature* **403**, 170 (2000).
- 21) O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76 (1985).
- 22) C. A. Angell, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205112 (2007).
- 23) C. A. Angell, W. J. Sichina, and M. Oguni, *J. Phys. Chem.* **86**, 998 (1982).
- 24) M. Sugisaki, H. Suga, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 2591 (1968).
- 25) E. Mayer and P. Brueggeller, *J. Phys. Chem.* **87**, 4744 (1983).
- 26) M. Oguni, S. Maruyama, K. Wakabayashi, and A. Nago, *Chem. - Asian J.* **2**[4], 514 (2007); M. Oguni, Y. Kanke, and S. Namba, *AIP Conf. Proceedings* **982**, 34 (2008).

要 旨

液体とガラスの基本構造と分子再配置に関する概念的モデルを提示する。すなわち、1) それらは短距離的秩序を示した領域の凝集体である、2) α および β 過程はともに、分子再配置の最小単位としての1分子あるいはその一部の再配置過程であり、基本的に温度に依存しない、3) 基本的に、 α 過程は短距離秩序領域内の分子の、 β 過程は領域の隙間の分子の再配置過程である、4) α 過程緩和時間の非アレニウス性は温度の低下とともに秩序領域と領域内秩序が発達することに因る。このモデルを基礎に、a) 断熱型熱量計を用いた、一定温度下のエンタルピー緩和過程の特性化、b) 均一核生成主導結晶成長過程の発見、c) ガラス転移温度より十分に低温の、極端に非平衡の条件下における結晶胚(核)の生成と消滅現象の発見、d) 古典的液体における複数相の存在の可能性、に関する研究を紹介する。



小國 正晴 Masaharu Oguni
東京工業大学大学院理工学研究科,
Graduate School of Engineering, Tokyo
Institute of Technology, TEL.&FAX.
03-5734-2222, e-mail: moguni@chem.
titech.ac.jp
研究テーマ: 無秩序性を有する系の熱測定による研究
趣味: 口に合う酒を探し、嗜むこと