

## 液体の階層的自己組織化とダイナミクス

### Hierarchical Self-Organization and Dynamics of Liquids

田中 肇 (TANAKA HAJIME)

東京大学・生産技術研究所・教授



#### 研究の概要

水型液体の熱力学・運動学的異常、液体・液体転移、ガラス転移、結晶核形成の素過程、ガラス状物質の非線形流動・破壊といった液体における未解明問題を理解する鍵は、液体に潜む時空階層性にあるとの認識の下、従来の液体論の立場からではなく、メゾスコピックな時空階層性が本質的であるソフトマターの立場から、これらの問題に迫ろうとする研究である。

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：生物物理・化学物理

キーワード：化学物理、ソフトマターの物理

#### 1. 研究開始当初の背景

液体状態には、物質輸送・反応の場として極めて重要な機能が備わっており、工業的な輸送プロセス、マイクロフルイディクス、生命活動における水のように、多くの場面で極めて本質的な役割を果たしている。そのような重要性にもかかわらず、液体状態、そして融点以下の過冷却状態、運動が凍結したガラス状態の物理的理解は、気体・結晶状態に比べて著しく遅れていた。

#### 2. 研究の目的

本研究では、液体における未解明現象、(1)水型液体の熱力学異常・運動学的異常、(2)単一成分の液体・液体転移現象の起源の解明とその応用、(3)ガラス転移現象の解明、(4)高分子メルトを含む液体の結晶化の素過程と機構解明、(5)液体・ガラス状物質の非線形流動・破壊現象の解明と制御、という5つの基本問題の解明を目指す。

#### 3. 研究の方法

具体的には、結晶構造形成傾向とそれとは異なる対称性をもつ局所安定構造形成傾向の競合という観点から、実験的アプローチ(実空間・波数空間での構造・ダイナミクス解析、分光学的測定、熱測定)、ブラウン動力学・分子動力学シミュレーション、流体粒子ダイナミクス法などの数値シミュレーション、理論的研究の有機的な連携により、液体の動的階層性という概念に基礎を置いた新たな物理描像を定量的レベルで確立することを目指す。

#### 4. これまでの成果

(1) 過冷却液体におけるボンド配向秩序の発達と時空階層性：我々は、いくつかのモデル系において、過冷却液体中に結晶的ボンド配向秩序が出現し、過冷却度の増大と共にその特徴的な大きさが理想ガラス温度に向かって臨界発散的に増大することを見出した。我々は、フラストレーションのもとでは、結晶化に不可欠な位置秩序は容易に破壊されるが、ボンド配向秩序に関しては、その位相コヒーレンスは失われるものの、振幅に関しては協同的転移が生き残り、これが臨界性の源になっているのではないかと推測している。今後は、このような振る舞いの普遍性について明らかにしていく予定である。

(2) 空間拘束下における過冷却液体の構造化とダイナミクス：空間拘束下での液体のダイナミクスの理解は、ナノテクなどの基盤として極めて重要な問題である。空間拘束下においては液体のダイナミクスが遅くなり、ガラス転移温度も上昇することが知られていたが、我々は、拘束壁が液体のボンド秩序化を促し、それが空間拘束下でのより遅いダイナミクスの起源となっていることを初めて明らかにした。また、壁の影響の到達距離は、過冷却液体のボンド秩序の相関長で決まっていることを見出した。このことは、バルク液体、拘束下の液体にかかわらず、局所的なダイナミクスがその位置での局所的なボンド秩序化の度合いによって決まっていることを示唆する。さらに、この結果は上述の臨界現象とのアナロジーを支持するものであり、過冷却液体の遅いダイナミクスの起源の

解明という観点からも重要な知見であると考えている。

(3) 過冷却液体からの結晶核形成過程の微視的解明：結晶化はあらゆる物質で、準安定な過冷却状態からの核形成過程を通して起こる。我々は、従来の常識に反し、上述のように過冷却液体が内包するボンド秩序という時空不均一性を反映して、核形成は常に密度とボンド秩序がともに高い領域から選択的に起きることを見出した。また、結晶化の微視的過程に密度の不連続変化は存在せず、ボンド秩序の空間的なコヒーレンスの連続的な増大により結晶核が形成されることを発見した。これは、従来の古典核形成理論の概念を根底から覆すものである。また、生成される結晶の対称性も、結晶核生成が起きる前の段階で、既に過冷却液体が内包するボンド秩序の対称性により選択されていることを明らかにした。これらの発見は、過冷却液体の動的な階層性が直接結晶の核形成を促すことを示唆しており、従来の古典核形成理論を越え、結晶化について全く新しい描像を与えるものと期待している。

(4) 過冷却液体の非局所的な輸送：我々は、過冷却液体の粘性輸送に関して研究を行い、メゾスコピックな動的相関長を境にして、過冷却状態では、マクロな粘性からミクロな粘性に向かって粘性係数が大きく低下することを見出した。このことは、過冷却液体が単純液体と本質的に異なり、メゾスコピックな時空階層性を有することを強く示唆しており、液体論的アプローチは有効ではなく、時空階層性に焦点を当てたソフトマター的なアプローチが不可欠であることを強く示唆している。

(5) 過冷却液体の非線形流動・破壊現象：我々が発見した、粘性の密度の変化に対する「動的非対称性」に起因したずり変形下での液体の新たな不安定化機構を、粘弾性体に拡張し、延性・脆性破壊の物理的起源を現象論に基づき明らかにした。今後は力学的不安定化の微視的メカニズムについてさらに研究を進めていく予定である。

(6) 液体・液体転移：我々は、液体 I が液体 II に転移する際、固体壁へのぬれ性が大きく変化すること、スピノーダル線近傍で部分ぬれから完全ぬれへ転移することを見出した。また、水溶液（グリセリン・水系）において、相分離を伴わない純粋な液体・液体転移を発見した。これは、純粋な水にも液体・液体転移が存在する可能性を示唆する結果として注目を集めている。

(7) 水型液体の熱力学異常とガラス形成能：水の温度・圧力相図と LiCl/水系の温度・濃度相図の類似性に着目し、水に形成される正 4 面体構造と結晶構造のフラストレーション

という観点から研究を行い、液体のフラジリティ、ガラス形成能と平衡相図の形の間に深い関係がある可能性を見出した。この結果は、結晶化とガラス転移に関する我々の 2 秩序変数モデルを支持するものであり、ガラス転移の起源と結晶化へのフラストレーションとの関係に重要な示唆を与えるものである。

## 5. 今後の計画

これまでの成果を踏まえ、過冷却液体の時空階層性の異常輸送における役割、遅いダイナミクスの起源とその普遍性、ガラス状物質の非線形流動の微視的な機構の解明、結晶核形成の素過程におけるボンド秩序変数の役割の解明と理論構築、液体・液体転移における局所構造形成の微視的レベルでの理解、水型液体の異常性の起源に迫っていきたい。これらの研究を通して、液体の未解明現象を、メゾスコピックな時空階層構造という統一的視点から理解できればと考えている。

## 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. J. Russo and H. Tanaka, Selection mechanism of polymorphs in the crystal nucleation of the Gaussian core model, **Soft Matter** Vol. 8, pp. 4206-4215 (2012).

2. K. Watanabe, T. Kawasaki and H. Tanaka, Structural origin of enhanced slow dynamics near a wall in glass-forming systems, **Nature Mater.** Vol. 10, pp. 512-520 (2011).

3. M. Kobayashi and H. Tanaka, Possible Link of the V-Shaped Phase Diagram to the Glass-Forming Ability and Fragility in a Water-Salt Mixture, **Phys. Rev. Lett.** Vol. 106, 125703 (2011).

4. T. Kawasaki and H. Tanaka, Formation of a crystal nucleus from liquid, **Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.**, Vol. 107, 14036-14041 (2010).

5. H. Tanaka, T. Kawasaki, H. Shintani and K. Watanabe, Critical-like behaviour of glass-forming liquids, **Nature Mater.** Vol. 9, pp. 324-331 (2010).

6. A. Furukawa and H. Tanaka, Nonlocal nature of the viscous transport in supercooled liquids: Complex fluid approach to supercooled liquids, **Phys. Rev. Lett.** Vol. 103, 135703 (2009).

7. A. Furukawa and H. Tanaka, Inhomogeneous flow and fracture of glassy materials, **Nature Mater.** Vol. 8, pp. 601-609 (2009).

8. 田中肇、2010 年日本液晶学会論文賞 B 部門受賞

ホームページ等

<http://tanakalab.iis.u-tokyo.ac.jp>