

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2013

課題番号：23840011

研究課題名(和文)液体の中距離構造の定量観測に基づく水の特異性とガラス形成能の統一的理解

研究課題名(英文) Towards a unified understanding of water's anomalies and glass-forming ability based on a quantitative observation of medium-range order in liquids.

研究代表者

小林 美加 (Kobayashi, Mika)

東京大学・生産技術研究所・特任助教

研究者番号：00610867

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円、(間接経費) 750,000円

研究成果の概要(和文)：水は地球上で最も重要な物質のひとつであるが、結晶化の際の体積膨脹など特異な性質を示し、また、通常の冷却方法でガラス化させることは不可能とされている。ところが、塩添加や圧力印可により、水分子が形成する四面体型の局所安定構造が影響を受け、上記の特異性が消滅する傾向にある。このことから、こうした中距離構造が、水の特異性やガラス転移の起源にせまる鍵を握っていると考えられる。本研究では、ガラス転移におけるエイジング過程の研究を行い、そのキネティクスがスケールリング可能であることを実験的に見出した。エイジング過程でのエンタルピーの減少は系の秩序化を示唆しており、これにも中距離構造が関係していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Water is one of the fundamental substances on the earth and exhibits anomalous behavior such as the volume increase upon crystallization. In addition, water is known to be an exceptionally poor glass former. However, adding salt and applying pressure affect the tetrahedral locally favored structure of water molecules and the anomalies of water are weakened or disappear. These facts indicate that the medium range local ordering could be the key to understand the mechanism of the glass formation and the mystery of water. In this project, we investigated the aging of glasses and experimentally found that the aging kinetics at different annealing temperatures can be scaled on a single curve. There is a significant enthalpy decrease during aging, suggesting that the local ordering would be a key process of aging.

研究分野：物理学

科研費の分科・細目：数物系科学、生物物理・化学物理

キーワード：物性実験 液体論 水 電解質水溶液 ガラス転移 エイジング 熱測定 光散乱

1. 研究開始当初の背景

水は地球上において最も重要な物質のひとつであるが、氷への結晶化の際の体積膨脹や密度の4倍など分子性液体としては極めて特異な性質を示す物質であり、また、水のガラス状態(アモルファス状態)は、高压での圧縮や低温蒸着など特殊な方法で実現されるのみで、通常の冷却方法によるガラス化は不可能とされている。ところが、このような特異性は、塩添加や圧力印可によって著しく減少する傾向にある。一方、塩添加や圧力印可は、水の構造に対して等価な影響を与えることがわかっており、水の局所安定構造とされる「5つの水分子からなる四面体構造」を破壊する。このことは、局所安定構造のような中距離構造が、水の特異性、さらには、ガラス転移の起源にせまる鍵を握っていると考えられる。こうした背景から、局所安定構造との関係に着目して、これらの系を研究することはきわめて重要である。

2. 研究の目的

本研究では、塩添加や圧力印可などの外的要因が液体の短・中距離構造に与える影響について定量的に調べ、水の特異性やガラス形成の起源について統一的に理解することを目的とした。液体に局所安定構造が存在することは一般に広く認められているが、その具体的な構造が明らかとなっているものは少ない。水系では局所安定構造が明らかであり、塩添加や圧力印可による影響についても明らかとなっているため、中距離構造に着目した研究を行う系としては最適である。

3. 研究の方法

塩濃度とガラス形成能との関係が明らかとなっている塩化リチウム水溶液を主な対象とし、塩添加によりガラス形性能が劇的に増加することを利用して、ガラス転移におけるエイジング過程についての研究を行った。エイジングは、非平衡状態であるガラス状態において、系がより安定な状態へと緩和するプロセスであると考えられている。たとえ

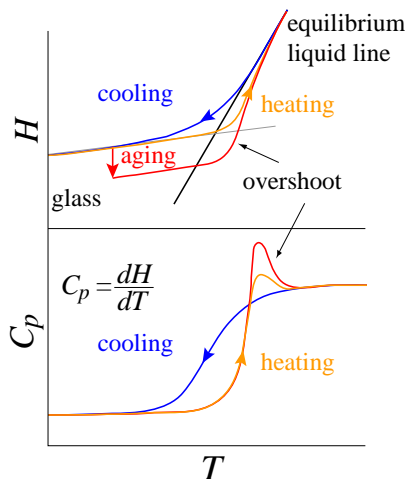


図1 エンタルピーと比熱の関係。

ば系の温度を変化させたとき、非平衡状態のガラスでは、構造は温度変化に追従せず遅れをとらない、温度一定でアニールすると時間とともにエンタルピーが減少し、系はより安定な状態へ緩和する。一方、エイジングの背景にある物理機構は未解明で、最終状態についても諸説ある。

DSC(示差走査熱量測定)で観測する熱流はエンタルピーの温度微分 dH/dT であり、液体・ガラス転移においては比熱のステップの変化が観察されるが、昇温時には、これに加えて吸熱ピークが観察される(図1参照)。このピークはエンタルピー緩和によるものと考えられており、エイジングとともに成長することが知られている。そこで、系の状態を反映する、この吸熱ピークを追跡することにより、エイジング過程の詳細にわたる観測と物理的理解を試みた。

4. 研究成果

エイジングのキネティクスと最終状態についての物理的理解のため、DSCのガラス転移曲線で観察される吸熱ピーク値のアニール時間依存性からエイジングのキネティクスを調べた。その結果、ピークの最終値は熱履歴によらず、ある種の平衡値に到達することがわかった。図2(a)は塩化リチウム水溶液のガラス転移曲線で、アニール時間の増加とともにピークが成長するが、長時間ではほとんど変化しなくなることがわかる。図2(b)はピーク値から得られるキネティクスのアニール温度依存性である。アニール温度が下がるにつれて、平衡化までにかかる時間は長くなり、平衡値はより大きくなることが

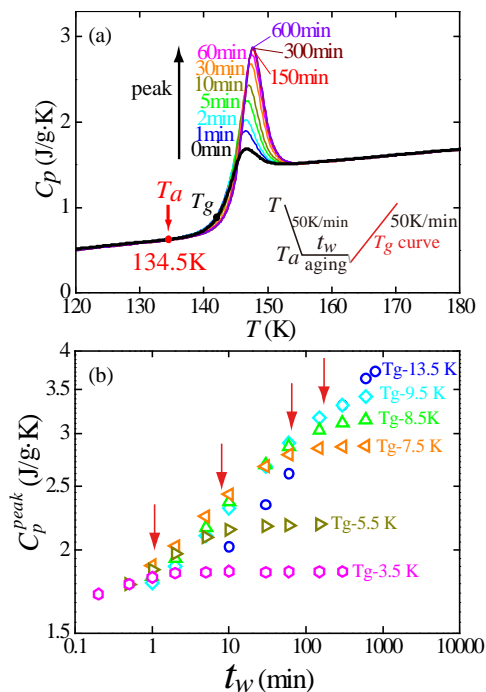


図2 (a) 塩化リチウム水溶液 $\text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ におけるガラス転移曲線。数字はアニール時間。(b) ピーク強度のアニール時間・アニール温度依存性。

わかる。

さらに、この異なるアニール温度におけるエイジングキネティクスは、構造緩和時間を用いて、図3のように、ひとつの曲線にスケールリング可能であることがわかった。このことは、エイジングの最終状態は、少なくともガラス転移温度よりあまり遠くない温度では、平衡化した過冷却液体であることを示唆するものである。

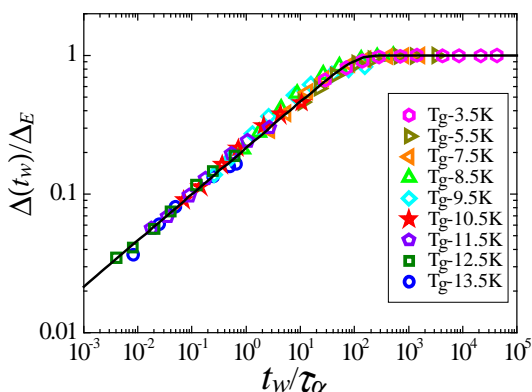


図3 構造緩和時間を用いた、エイジングキネティクスのスケールリング。

エイジング過程ではエンタルピーが減少するので、系の秩序化が起こっていると予想でき、これにも中距離構造が関係していると考えられる。特にガラス転移温度以下では、アニールによりガラス転移曲線の吸熱ピークが著しく成長し、その熱量は結晶の融解熱と同程度に達することもある。この吸熱過程が、系のどのような微視的变化に相当するのか、中距離構造との関連に着目しつつ、今後の課題として、引き続き解明していきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

Ryotaro Shimizu, Mika Kobayashi, and Hajime Tanaka,
Evidence of Liquid-Liquid Transition in Triphenyl Phosphite from Time-Resolved Light Scattering Experiments,
Phys. Rev. Lett., vol. 112,
125702, 2014, 査読有,
DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.125702

Mika Kobayashi and Hajime Tanaka,
Liquid-Glass Transition of Water/Salt Mixtures,
AIP Conf. Proc., vol. 1518,
pp. 252-259, 2013, 査読有,
DOI: 10.1063/1.4794576

Mika Kobayashi and Hajime Tanaka,
Relationship between the Phase Diagram, the Glass-Forming Ability, and the Fragility of a Water/Salt Mixture,
J. Phys. Chem. A, vol. 115,
pp. 14077-14090, 2011, 査読有,
DOI: 10.1021/jp203855c

[学会発表](計10件)

小林美加、田中肇、
亜リン酸トリフェニルにおける液体・液体転移の検証、
日本物理学会 第69回年次大会、
2014年03月27日 東海大学(神奈川県)

小林美加、田中肇、
融解挙動からみた液体・液体転移、日本物理学会 2013年秋季大会、
2013年09月26日 徳島大学(徳島県)

Mika Kobayashi and Hajime Tanaka,
Experimental Study of Aging Kinetics and its Final State,
7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems,
2013年07月26日 カタルーニャ工科大学(スペイン)

小林美加、田中肇、
熱測定によるガラス転移とエイジング挙動の研究 IV、
日本物理学会 第68回年次大会、
2013年03月26日 広島大学(広島県)

Mika Kobayashi and Hajime Tanaka,
Liquid-Glass Transition of Water/Salt Mixtures,
The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems,
2012年12月06日 東北大学(宮城県)

小林美加、田中肇、
熱測定によるガラス転移とエイジング挙動の研究 III、
日本物理学会 2012年秋季大会、
2012年09月21日 横浜国立大学(神奈川県)

小林美加、田中肇、
熱測定によるガラス転移とエイジング挙動の研究 II、
日本物理学会 第67回年次大会、
2012年03月24日 関西学院大学(兵庫県)

Mika Kobayashi and Hajime Tanaka,
Liquid-Glass Transition and Aging of a
LiCl/Water Mixture,
Phase Transition Dynamics in Soft
Matter : Bridging Microscale and
Mesoscale,
2012年02月20日 京都大学(京都府)

Mika Kobayashi and Hajime Tanaka,
Relationship between the Phase diagram,
the Glass-Forming Ability, and the
Fragility of a Water/Salt Mixture,
8th Liquid Matter Conference,
2011年09月07日 ウィーン大学(オース
トリア)

小林美加、田中肇、
熱測定によるガラス転移とエイジング挙
動の研究
日本物理学会 2011年秋季大会
2011年09月24日 富山大学(富山県)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林美加 (KOBAYASHI, Mika)
東京大学・生産技術研究所・特任助教
研究者番号：00610867

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：