

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05510

研究課題名（和文）ガラス転移における結晶的中距離構造の発達とその役割

研究課題名（英文）Role of medium-range crystalline order in the glass transition

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） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：液体の中距離構造が重要な役割を果たすと考えられる液体・液体転移について、これまでのところ、その存在が示唆されている物質は数多くあるものの、反論も多く、その存在が証明された例はほとんどなかった。分子性液体の亜リン酸トリフェニルにおいて観測された第二のアモルファス状態についても、それが液体・液体転移であるかどうか長年論争が続けられてきたが、本研究により、これが液体・液体転移であることを実験的に証明することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、液体の構造には秩序がなく、単一成分液体の状態は1種類しかないとされてきた。一方、近年、液体が異なる構造をもつ複数の状態間を転移する、液体・液体相転移の存在を示唆する実験結果が報告されていたが、反論も多く、実証された例はほとんどなかった。本研究は、分子性液体において液体・液体転移が現実に存在することを明確に証明した。単一成分液体が複数の状態をとる液体・液体転移の存在は、液体の構造が無秩序であるとする従来の液体の概念を覆すものである。

研究成果の概要（英文）：Medium-range order in liquids seems to have an important role in phenomenon in liquids such as liquid-liquid transition (LLT). There have been a lot of reports on the indication of LLT. However, most of them are under debate and have not been proved yet. Triphenyl phosphite (TPP), a molecular liquid, exhibits an unknown amorphous state and there have been long discussions about the possibility of LLT related to this phenomenon. We succeeded to prove the existence of LLT of TPP by calorimetric measurements.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：液体 液体・液体転移 ガラス転移 熱測定

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

液体の構造は無秩序で、かつ、均一と考えられてきたが、最近、液体の構造は均一ではないことが、コロイド実験や数値計算などから示され、液体の中距離構造が、ガラス転移などの液体状態に関する現象に対して重要な役割を果たすことがわかってきた。

たとえば、従来の液体論に基づいて、液体の構造に秩序がないとすると、単一成分液体の液体相は1種類のみということになる。ところが、近年、水のアモルファス状態が少なくとも2種類存在することが発見された。このことは、アモルファス状態にも、区別可能な構造の違いが存在することを意味しており、液体状態にもいくつかの相が存在し、それらの相の間の相転移、すなわち、液体・液体転移の存在が示唆された。その後、様々な物質において液体・液体転移の存在を示唆する報告が数多くなされたが、反論も多く、その存在が証明された例はほとんどなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、液体の中距離構造が、液体に関する諸現象に果たす役割を理解することである。

分子性液体の垂リン酸トリフェニル(triphenyl phosphite 以下、TPP と略す)は、液体を低温で放置すると、未知のアモルファス的な状態へ転移することが報告されている。この転移の正体については、液体・液体転移説、ナノ結晶説、液晶説、プラスチック結晶説、など様々な解釈が提案され、長年、議論は平行線のままであった。

そこで、本研究では、液体の中距離構造のひとつである局所安定構造が重要な役割を果たすと考えられる液体・液体転移について、TPP において観測されている現象が液体・液体転移であるかどうかの論争に決着をつけることを方針とした。

3. 研究の方法

TPP で観測された第二のアモルファス相は、ナノメートルオーダーの極めて小さな結晶を含むことから、この第二の相は、単にきわめて小さい微結晶の集合体であるとするナノ結晶説も有力であった。また、ナノ結晶が存在するため、もとの液体に戻すために温度を上げる際、結晶成長を免れず、いわゆる逆転移、すなわち、第二のアモルファス相からもとの液体相へ、結晶状態を経ずに直接戻る過程を観測することは極めて困難であった。このことから、この第二の相の出現が相転移であることを裏付ける決定的な証拠に欠け、ナノ結晶説を完全な形で否定することは困難であった。そこで、本研究では、従来の DSC より、約 4 桁速い昇温・冷却が可能な超高速 DSC (示差走査熱量測定) 装置を用いてナノ結晶の生成を抑制することを試みた。

4. 研究成果

超高速 DSC による高速昇温・冷却を行った結果、この相転移を実証するのに障害となっていたナノ結晶の成長を抑制することに成功し、第二のアモルファス相(液体 2)の昇温過程にみられる吸熱過程について、液体 2 のガラス転移と、それに続くもとの液体相(液体 1)への逆転移であることをつきとめた。図 1 は、液体 1 と液体 2 を、通常の DSC と超高速 DSC で測定した結果の比較である。通常の DSC では、240K 付近に、結晶化による発熱ピークが存在するため、液体 2 から液体 1 へ戻る過程を直接観測することは困難である。これに対し、超高速 DSC で観測した昇温曲線では、結晶化による発熱ピークが存在しないため、結晶化と液体・液体転移を分離することができ、250K 付近に観測される吸熱ピークの詳細を実験的に追跡することが可能となった。図 2 は、測定条件を変えて、この液体・液体転移の途中の過程を観測したものである。液体 1 を 216K で一定温度に保持すると液体 2 へ転移するが、この一定温度に保持する待ち時間を変えることにより、液体 1 から液体 2 への転移過程を追跡することができる(図 2(a))。一方、図 2(b)は、液体 1 を 216K で 600 分保持して、液体 2 への転

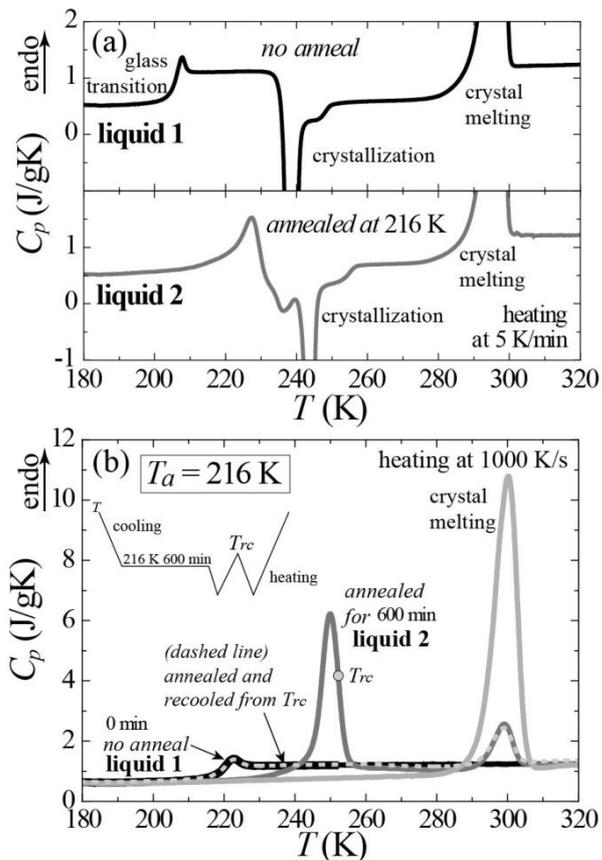


図 1 (a) 通常の DSC で観測した、液体 1 と液体 2 の昇温曲線 (b) 超高速 DSC で観測した昇温曲線

移を完了させた後の昇温過程にみられる吸熱ピークの途中の温度で再度冷却して、その状態を凍結させ、それを昇温したもので、再冷却の温度を変えることにより、液体2から液体1への逆転移の推移を追跡することができる。上記の2つの実験の結果、液体1から液体2へ転移が起こる際には、液体1の成分が減少し、液体2の成分が増加する様子が観察できる。一方、液体2から液体1へ逆転移が起こる際には、液体2の成分が減少し、液体1の成分が再び現れることがわかる。

この実験によって、液体2から、液体1へと戻る逆転移の様子を、結晶化を経ずに観測することに世界ではじめて成功した。また、液体にしか存在しないガラス転移現象の観測を通し、液体1と液体2の2相が共存し、TPPが、液体1と液体2の2相の間を互いに可逆的に移り変わる様子を捉えることに成功した。

一方、核生成型とスピノーダル分解型の2つの転移様式をとることを熱測定で捉えた。2種類の転移形式の存在は、これまで、光学顕微鏡により観察されていたが、光学顕微鏡の分解能の問題、ナノ結晶の問題があり、決定的な証拠とはいえなかった。今回の熱測定においてはそのような問題はなく、ガラス転移の詳細な観察を通して上記の2つの転移様式が存在することを確実に裏付ける証拠が得られた。

これらの結果は、ナノ結晶説を完全に否定するもので、この現象が2つの液体の間に起きる一次相転移であることを明確に示すものである。加えて、他の説についての綿密な検討を行い、この現象が液体・液体転移以外では説明できないことを突き止めた。これにより、分子性液体のTPPに液体・液体転移が存在することを証明し、長年の議論に終止符を打った。

<参考文献> M. Kobayashi and H. Tanaka, *Nat. Commun.* **7**, 13438 (2016).

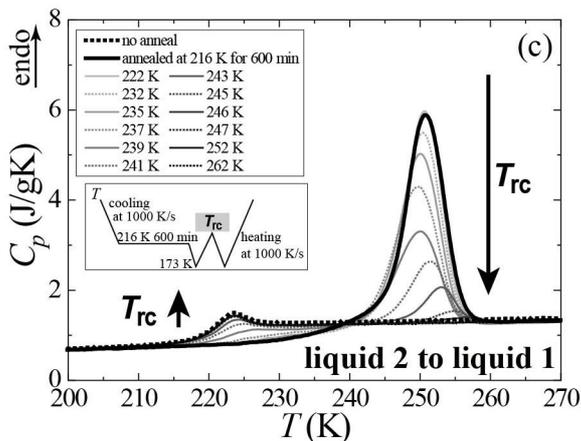
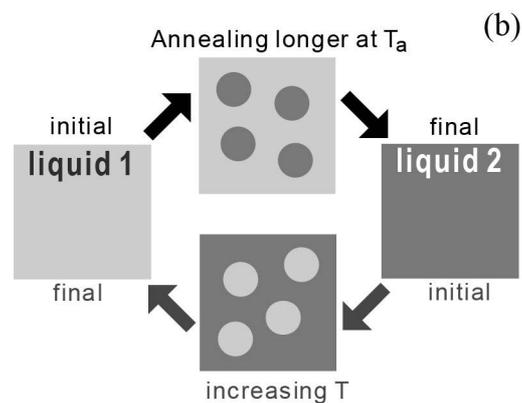
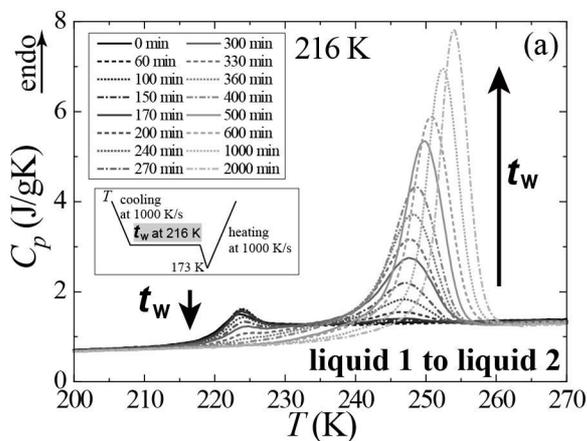


図2 (a) 液体1から液体2への転移過程 (b) 転移の模式図 (c) 液体2から液体1への転移過程

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 小林美加、田中肇	4. 巻 46
2. 論文標題 超高速DSCを用いた液体・液体転移の研究	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 熱測定	6. 最初と最後の頁 175-181
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mika Kobayashi and Hajime Tanaka	4. 巻 7
2. 論文標題 The reversibility and first-order nature of liquid-liquid transition in a molecular liquid	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 13438
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/ncomms13438	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Mika Kobayashi and Hajime Tanaka
2. 発表標題 Experimental Investigation of Aging Kinetics in a Wide Temperature Range
3. 学会等名 Gordon Research Conference - Chemistry and Physics of Liquids (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mika Kobayashi and Hajime Tanaka
2. 発表標題 How a Liquid Film Return to a Droplet?
3. 学会等名 Juelich Soft Matter Days 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林美加、田中肇
2. 発表標題 ポリマーブレンドの相分離
3. 学会等名 日本物理学会 2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林美加、北井賢吾、田中肇
2. 発表標題 ガラスの熱応力破壊現象
3. 学会等名 東京大学物性研究所短期研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mika Kobayashi and Hajime Tanaka
2. 発表標題 Aging kinetics and characteristic time scale of glass
3. 学会等名 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mika Kobayashi and Hajime Tanaka
2. 発表標題 The reversibility and first-order nature of liquid-liquid transition in a molecular liquid
3. 学会等名 10th Liquid Matter Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小林美加、田中肇
2. 発表標題 撥水表面における高分子膜の挙動
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北井賢吾、小林美加、田中肇
2. 発表標題 分子ガラスの冷却誘起破壊
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mika Kobayashi and Hajime Tanaka
2. 発表標題 Calorimetric study of glass aging
3. 学会等名 International workshop on Glasses and Related Nonequilibrium Systems (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小林美加、田中肇
2. 発表標題 ポリマーブレンドの相分離の初期挙動
3. 学会等名 日本物理学会 第72回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mika Kobayashi and Hajime Tanaka
2. 発表標題 How a non-equilibrium system equilibrates?
3. 学会等名 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考