

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-3. 熱物性
小項目	3-3-10. 非晶質・非平衡系の構造と性質

概要（200字以内）

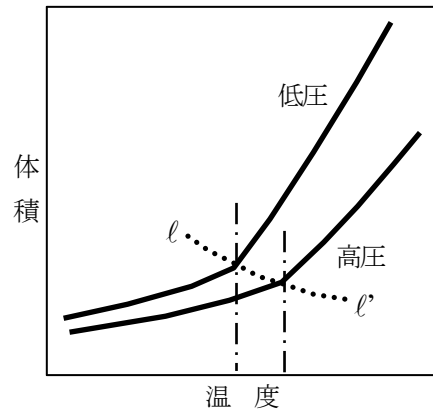
液体の分子配置相関は温度の低下とともに強まり、緩和時間の非アレニウス性を導く。また、非晶質・非平衡系の構造と性質は作製方法に依存して異なる。その解明と応用展開には、構造と再配置の基本モデルを確立すること、作製法等に基づく相違を特性化することが必要である。平衡状態近傍緩和（安定化）過程の記述と極端に非平衡の状態での構造変化の記述も重要である。分子レベルでの静的・動的構造の記述は高い目標として期待される。

現状と最前線

液体構造をもちながら分子再配置の凍結した非晶質・非平衡系、いわゆる液体ガラスが示すガラス転移現象や緩和時間の非アレニウス性そのものは 1900 年代初めには明らかにされた。しかし、その特性の根元を X 線回折等の構造解析法を用いて解明することや秒～時間スケールの分子シミュレーションとして追跡することは困難である。そのために、分子配置の構造と性質を統一する基本モデルは、いくつか提唱されているものの、未だ確立した段階にない。非晶質・非平衡の物質状態を作製する最も典型的な方法は、結晶化を避けながら、液体を冷却するものである。十分高温での液体は気体に近く、分子間の相互作用も小さく、各分子は比較的自由に再配置する。温度の低下とともに分子間相互作用は大きくなり、分子の配置も互いに相関をもつようになる。ガラス化する低温では、その相関も相当に強いものと推測される。この相関が強くなるのが緩和時間の非アレニウス性の根元であるという理解に今日異論はないが、静的構造に相関(ある種の秩序)領域が現れ、領域内の各単位再配置の活性化エネルギーが温度低下とともに増大するという見方と、系の構造は均一なままに再配置過程が協同的となり、再配置単位数が増大するという見方がある。上の概要の図は前者構造領域の模式図である。

現在、基礎的な側面では、1)緩和時間分布の詳細、2)またその分子間相互作用の違いとの関係、3) 高圧下の構造緩和とガラス転移性質、4) 作製法が異なる非晶質・非平衡系間の平均緩和時間及びガラス転移性質の違い、5) またそれに関係して、極端に非平衡の状態における結晶

核生成の追跡，等が追究されている。1)，2)に関して，過冷却液体の多くの系において α 及び β ガラス転移が観測されること，また β ガラス転移が観測される，されない系の間で α 緩和時間分布に特性的な違いがあるかどうか，上のモデル的理解とも関係して検討されている。3)に関して，右図は低圧下及び高圧下の体積の温度変化を模式的に表したものである。折れ曲がりの点がガラス転移温度に，点線 $l \sim l'$ がガラス転移線に相当する。ガラス転移温度における体積は圧力とともに減少するものと推測され，高圧下のガラス転移領域における分子間相互作用においては斥力項が次第に重要になる。緩和時間分布やその結果としてのガラス転移挙動が高圧下でどのように現れるかはモデルの確立に重要である。4)の一つとして，気体凝結法は超急冷法の一つと理解されてきたが，最近，液体急冷法より大きな密度の，より低温に相当するガラスが得られている。表面分子の再配置と秩序構造形成に関する新たな知見である。5)に関し，上の概要の図では，ガラス転移温度より十分に低温で，高温液体の構造に相当する，極端に非平衡の状況から進行する秩序形成，その結果としての構造変化を示す。緑や橙の異なる色の小領域は秩序構造が異なることを示し，青は液体特有の，灰は結晶の構造領域を表す。後者の進行は極端に非平衡の条件下で結晶核生成が進行し易いことを示している。また，液体特有の構造に二種類の可能性があれば，液液相転移の発現の可能性を示唆する。



応用に関して，非晶質・非平衡系と結晶系の溶解度の違い，また非晶質・非平衡系の作製法と結晶化のし易さの相関は，生物・医薬分野で重要な問題として追究されている。

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 非晶質・非平衡系の基本構造モデルの確立と緩和時間分布が意味することの理解
- 2) 特異な作製法に基づく非晶質・非平衡系が示す緩和時間分布と構造的特徴の推定
- 3) 分子間相互作用の特徴と緩和時間分布の特徴との相関の解明
- 4) 平衡近傍における非平衡系の緩和過程の記述

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 具体的な非晶質・非平衡系の特徴的構造の決定
- 2) 高圧下における構造緩和の特徴的差異の解明
- 3) 極端に非平衡の系における構造変化の記述

キーワード

液体構造、ガラス転移、緩和時間分布、秩序構造形成、結晶核生成

(執筆者： 小國 正晴)