

液体・液体転移を支配する隠れた秩序構造を捉える

1. 発表者： 田中 肇（東京大学 生産技術研究所 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆分子性液体における液体・液体転移（注1）を支配する液体の中に潜む、主役となる構造体を実験的に同定した。
- ◆液体・液体転移を支配する構造ユニットを直接捉えることで、その存在を実証することに成功した。
- ◆液体・液体転移のメカニズムの解明を通して、これまで乱雑かつ均質であると考えられてきた従来の液体の描像を覆し、単純な液体にも階層的な構造が存在し得ることを示した点に大きな意義がある。

3. 発表概要：

単成分からなる物質であっても、炭素や水のように、秩序相である結晶相を複数もつことがあることはよく知られている。しかし、無秩序な相である液体については、相は1つしか存在しないと考えられてきた。単成分液体における液体・液体転移は、このような従来の液体の概念を覆す、新しい相転移現象として現在大きな注目を集めている。しかしながら、これまでにいくつかの物質でその存在を示唆する有力な手掛かりが得られているものの、実験の困難さからその存在の有無を巡っては、活発な論争が続いてきた。液体・液体転移の存在を実証するためには、この転移を支配するミクロな構造を実験的に同定することが極めて重要である。このたび東京大学生産技術研究所の田中肇教授らの研究グループは、常圧下で液体・液体転移を示す分子性液体の亜リン酸トリフェニルという物質を用いて、液体・液体転移を支配する隠れた秩序構造を実験的に同定することに初めて成功した。更に、転移により生じた新たな液体は、数個程度の分子で構成されるクラスターを多く含む、よりエントロピー（注2）の低い液体状態であることが明らかとなった。液体は固体、気体と並び物質の三態の1つであり、金属、半導体、無機・有機物をはじめとした幅広い物質群に存在する最も基本的かつ普遍的な存在様式である。本研究は液体・液体転移の起源に迫るばかりでなく、これまで乱雑かつ均質と考えられてきた液体相に対する新たな視点を提供し、この重要な物質の存在状態についてより深い理解をもたらすものと期待される。

4. 発表内容：

液体・液体転移とは、単一成分の液体が複数の液体相を有し、その液体相間を一次転移する現象である。これまで、炭素や水で見られるように単一成分からなる物質であっても、複数の結晶相を持つという結晶多形（注3）^{（を示すことはよく知られていたが、無秩序相である気体や液体には1つの相しか存在しないと考えられてきた。そのため、一見乱雑でありかつ均質な液体相が複数の相を有するという現象は、液体の本質に関わる極めて重要な事実であり、従来の液体の概念に反する新機軸として現在大きな注目を集めている。しかしながら、現在までにリンや水をはじめとしたいくつかの物質で液体・液体転移を示唆する有力な証拠が得られてはいるものの、その転移点は高温・高圧下（リン）、もしくは結晶化に対する絶対不安定領域（水）という極めて困難な実験条件に存在するため、その存在の有無を巡っては白熱した論争が続いていた。田中}

肇教授らの研究グループでは、亜リン酸トリフェニル (triphenyl phosphite) 、n-ブタノール (n-butanol) という二つの分子性液体において、実験的に容易にアクセス可能な常圧下に転移点を有する液体・液体転移を発見し、相転移ダイナミクスを中心に詳細な研究を行ってきた。その結果、液体の状態を指定するには、従来考えられてきた密度 (気体・液体転移の秩序変数) に加え、液体・液体転移を特徴付ける新たな秩序変数が必要であり、この新たな秩序 (局所安定構造 (注4) と命名) の協同的形成が、液体・液体転移の起源と深く関係していることが分かった。

しかし、田中肇教授らの研究グループがこれまでの実験結果と理論モデルにより導き出された液体・液体転移を支配する局所安定構造の存在は、実験的には確認されていなかった。更に、田中肇教授らの研究グループの用いた分子性液体は、実験条件の容易さでは水やリンなどと比して優位性はあるものの、転移点が (結晶相が最安定な) 過冷却状態下に存在するというデメリットもあり、それ故、液体・液体転移の存在を否定する微結晶説をはじめとした他のシナリオによる説明、反論もなされてきた。そのため、液体・液体転移の存在をゆるぎないレベルで実証するためには、この転移を支配する局所安定構造を実験的に同定すること、及びこの秩序と結晶構造の関係性を明らかにすることが極めて重要であった。以上の問題意識の下、田中肇教授らの研究グループは時分割小角・広角 X 線散乱法 (注5) を用いて、転移の過渡的過程における構造変化を一分子スケールからメゾスコピックスケールに渡る範囲で追跡した。

その結果、液体・液体転移の進行と共に、数個程度の分子で構成されるクラスター (慣性半径が 3 nm 程度、質量フラクタル次元 (注6) がおよそ 2.3) の数密度が急激に増加し、その変化が理論的に予測された秩序変数の時間発展方程式で記述できることが分かった。同時に、このクラスターの協同的形成により駆動される秩序変数の空間揺らぎも観察され、田中肇教授らの研究グループが以前に行った位相差顕微鏡観察 (注7) の結果とよい一致を示した。また、この局所的なクラスターの増加により、新たな液体状態と結晶の間の界面張力は低下するため、液体・液体転移によって少量の微結晶が発生するものの、クラスターと微結晶の生成の時間発展プロセスは完全に独立であることを確認した。更に、転移後の新たな液体状態の昇温に伴う結晶のプロセスを詳細に検討することにより、液体・液体転移により生じた局所的なクラスターと結晶構造の対称性は大きく異なり、互いにフラストレートした関係にあることも明らかとなった。以上から、このクラスターが液体・液体転移を支配する隠れた構造ユニット (局所安定構造) (図1) であり、本研究から分子性液体における液体・液体転移の存在が明確な形で示された。つまり、微視的なレベルで、液体・液体転移を支配する秩序変数を同定することに成功したと言える。

田中肇教授らの研究グループは既に液体・液体転移により、異種物質との相溶性、濡れ性、粘性、密度など多くの物理的・化学的性質が変化することを見出しているが、今回の成果は、それらの物性変化の微視的な基礎を与える。より根源的には、液体は固体、気体と並び物質の三態の1つであり、金属、半導体、無機・有機物をはじめとした幅広い物質群に存在する最も基本的かつ普遍的な存在様式である。それ故、本研究は液体・液体転移の起源に迫るばかりでなく、これまで乱雑かつ均質と考えられてきた液体相に対する新たな視点を提供し、より深い理解をもたらすものと期待される。

5. 発表雑誌：

雑誌名：PNAS (米国アカデミー紀要)

論文タイトル：Microscopic identification of the order parameter governing liquid-liquid transition in a molecular liquid

著者：Ken-ichiro Murata, Hajime Tanaka*

6. 用語解説：

(注1) 液体・液体転移：単一成分からなる物質が二つ以上の液体状態を有するとき、温度や圧力の変化により誘起される液体間の相転移現象を液体・液体転移という。

(注2) エントロピー：この場合、液体の持つ分子の配置の自由度をさす。

(注3) 結晶多形：炭素原子の結晶としてグラファイトやダイヤモンドが存在するように、一つの物質に複数の結晶形が存在場合、結晶多形があるという。

(注4) 局所安定構造：原子間・分子間の相互作用により好まれる局所的にエネルギーが低い特別な寿命の長い構造のことを、局所安定構造と呼ぶ。

(注5) 時分割小角・広角 X 線散乱法 X 線を物質に照射し、物質からの散乱の時間的な変化を広い長さのスケールで、時々刻々測定する方法。

(注6) 質量フラクタル次元：ある体積中にどれくらい物質が詰まっているのかを表す指標。この場合はクラスターが球系ではなくでこぼこした形状をしていることを示している。

(注7) 位相差顕微鏡観察：物質の屈折率の変化を光の強度として観察できる光学顕微鏡

7. 添付資料：

(図1) 本研究で明らかとなった、液体の階層的構造の模式図

