

# 分子性液体における液体・液体相転移のキネティクス

## The kinetics of the liquid-liquid transition in molecular liquid

東京大学 生産技術研究所 栗田 玲<sup>1</sup>, 田中 肇

最近、我々は分子性液体において液体相から別の液体相が現れるという液体・液体相転移を発見した [1]。これまで発見された液体・液体相転移は原子性液体であったため、高温・高圧と実験条件が厳しく、その性質、特にキネティクスについて容易に調べることができなかったが、我々の発見した液体・液体相転移は常圧であるので、様々な実験手法を用いることができる。今回、流動場下での液体・液体相転移の特性について報告する。

### 1 Introduction

単一成分系の液体において二つの液体状態があり、その間を相転移する現象は液体・液体相転移と呼ばれている。液体状態は 1 種類しかないと通常では考えられており、なかなか受け入れられてこなかった。近年、片山らがシンクロトロン放射光を用いてリンの液体状態を調べたところ、液体・液体相転移の存在が示唆された [2]。しかし、高温・高圧と実験条件が厳しく、液体・液体相転移の起源や性質については未だわかっていない。常圧に液体状態が存在する分子性液体に液体・液体相転移があれば、様々な実験手法を用いることが可能であり、液体・液体相転移の起源や性質に迫ることが出来ると考えられる。

我々は典型的である分子性液体 Triphenyl Phosphite (TPP; 融点 295K) を 210K~223K の間に放置しておくことで液体 2 が形成されることを発見した。液体 2 を熱量測定、力学測定を行った結果、液体 2 のガラス転移温度  $T_g^{II} = 225\text{K}$  が液体 1 のガラス転移温度  $T_g^I = 205\text{K}$  と異なることがわかった。また、液体・液体相転移過程を位相差顕微鏡で観察すると 215.5K を境に高温側では核形成・成長型相転移 (不連続転移)、低温側ではスピノーダル分解型相転移 (連続転移) と 2 種類の相転移パターンがあることがわかった。

液体中に局所的に安定な構造が存在することが知られている。我々はこの局所安定構造の数密度 ( $S$ ) が液体・液体相転移において重要であり、液体・液体相転移は局所安定構造の少ない液体から局所安定構造の多い液体への相転移であると考えている。

常圧で初めて液体・液体相転移を発見した利点を生かして、流動場が液体・液体相転移に与える影響を調べ、液体・液体相転移の知られていない性質、起源を明確にすることを目的とした。

<sup>1</sup>E-mail: kurita@iis.u-tokyo.ac.jp

## 2 Experiment

Triphenyl Phosphiteは Aldrich 社から購入し、不純物を取り除いたものを使用した。相転移する温度域 (210K ~ 223K) に液体窒素を用いて急冷した状態からレオメーターを用いて流動場を印加した。このときの粘度の時間変化を追跡した。

## 3 Results

TPPにおける液体・液体相転移は液体1から液体2が凍結した状態であるガラス2への相転移である。そのため、相転移過程の粘性を測定すると、ある時間から粘性が大きくなるのが観測された(図1)。連続転移ではなめらかに粘性が大きくなるのに対し、不連続転移では急激に粘性が大きくなる。粘性が急激に変化する時間は液体2(ガラス2)が空間的につながる時間と対応しており、相転移の特徴的な時間を表している。特徴的な時間 $\tau$ と流動場の強さ $\dot{\gamma}$ の関係を温度を変えて調べた。図2は220Kにクエンチしたときの $\tau$ と $\dot{\gamma}$ の関係を示したものである。流動場をかけると $\tau$ が小さくなることがわかった。これは流動場が存在すると液体2の核が出来やすくなっていることを意味している。同様の実験を様々な不連続転移温度、連続転移温度に対して行い、その結果から流動場が液体・液体相転移に与える影響を明確にする予定である。

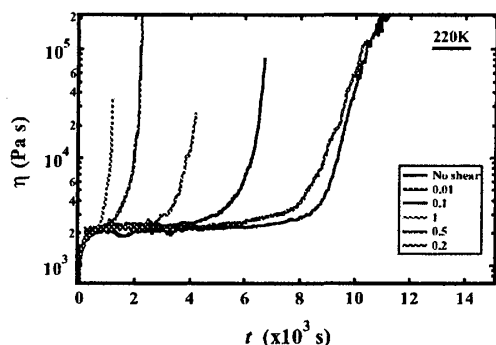


図1: 220Kにクエンチしたときの相転移過程における粘性の時間変化。液体2(ガラス状態)に代わるときに急激に粘性が大きくなる。

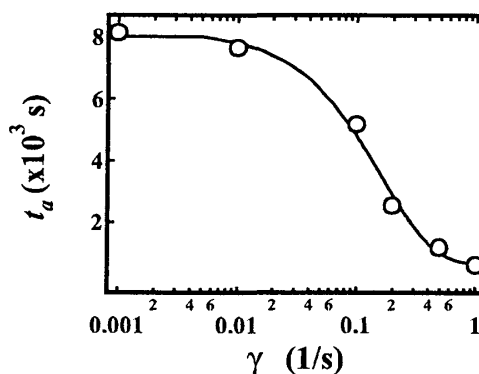


図2: 220Kにクエンチしたときの粘性の立ち上がり時間のずり速度依存性。ずりが大きくなると早く相転移することがわかった。実線は指数関数 fitting の結果。

## 参考文献

- [1] H. Tanaka, R. Kurita and H. Mataka, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 025701 (2004).
- [2] Y. Kayatama et al., *Nature (London)* **403**, 170 (2000).