

## 相分離とパターン形成：サラダドレッシングから宇宙まで

田中 肇 (物質・生命部門 教授)

おはようございます。東大生研の田中です。

今日は、「相分離とパターン形成：サラダドレッシングから宇宙まで」という、タイトルで1時間ほどお話をさせていただきます。まず相分離現象とは何かということについてごく簡単にご説明します。

(スライド)

例えばこれが相分離の典型的なパターンで、ここでは白と黒が違う物質でできています。相分離というのは、この様な物質の不均一な空間分布を生み出す物理現象で、自然界において見られる様々なパターンの多くのものは、この相分離現象によって生み出されているといえます。もちろん、自然界において重要であるということは、工学的な応用にとっても非常に重要であるということの意味します。

そこで、今日のお話のアウトラインですが、まず一番最初に、相分離とはどのような現象であるかということを中心にお話しします。それから、これまでの相分離に関する常識というものが、どのようなものであったかということをご説明します。そして、我々が最近発見した新しい相分離様式である、「粘弾性相分離」が、ふつうの相分離とどのように異なるか、そしてその相分離がどのようなメカニズムで起こるかということについてお話ししたいと思います。

この粘弾性相分離は、相分離の過程でこのようなネットワーク的な構造を生み出す特質があるわけですが、そういう特質を使って、どのような工学的応用が考えられるかということについてもお話しします。さらに、今日のタイトルにも入っておりますが、自然界にある最も大きなネットワーク構造は、銀河がつくる宇宙の大規模構造と呼ばれるものです。これについてはご存じない方もいらっしゃると思いますので、あとで詳しくお話ししたいと思います。この宇宙の大規模構造と粘弾性相分離の間に関係があるのではないかというお話をさせていただきます。

そして、相分離に関連するほかのトピックとして、我々の研究室で行っている研究の中から今日は2つご紹介しよ

うと思います。その一つは、相分離という現象がほかの現象と同時に進行する場合、例えば等方的な液体が、液晶という棒状の分子が詰まって向きがそろったような状態に変化する現象（液晶化）と相分離が同時に進行するとどんなことが起きるかという話をします。そして、もし時間があれば、最後に上の2つと違うタイプの相分離のお話をしたいと思います。これまでは、2つ以上の物質を混ぜて、それが相分離するという、お話でしたが、「たった1つの種類の原子や分子でできている液体が、2つの液体に分かれるというようなことが可能かどうか」ということについて考えてみたいと思います。それでは、前置きはこのぐらいにして具体的なお話をはじめさせていただきます。

(スライド)

まず、相分離とはどういう現象であるかということなんですが、身近な現象としては、タイトルにもありますように「サラダドレッシング」の分離があげられます。

サラダドレッシングは、タマネギが入っていたり、いろいろこったものもありますが、基本的には水と油を混ぜたものです。水と油は仲が悪いので、放置した状態では上と下に分かれて、当然軽い油が上にあるわけですが、それを使う前によく振って、小さく分散させて使います。その後時間とともに小さい玉ころからだんだん大きい玉ができて、最後にまふたつに上下に分かれるわけですが、その現象がまさに相分離の粗大化と呼ばれプロセスそのものになります。

そもそも任意の物質AとBを混ぜたときに、ほとんどの場合、同じ仲間同士でいるほうが居心地がいいという状態がふつうです。ですから、「AはA同士、BはB同士で集まるように分かれたい。AとBと一緒にいると、どうも居心地が悪い」ということでこの現象は、直感的にも理解しやすいと思います。

ところが温度を高くすると、AやBを無理やり混ぜようとする効果があります。この乱雑な状態を好む効果を物理のほうの用語では「混合のエントロピーの効果」といいます。ですから一般的には温度が高いと物質は混ざり合う傾

向があって、温度を下げてくるとそれぞれが居心地のいい、AはA同士、BはB同士の状態に分かれてしまうわけです。こうして、相分離が進行して、AはA同士、BはB同士集まり、こういうドメインができてきます。二つの相の境界のところというのは、仲の悪いもの同士が一緒にいるわけですから、ここは居心地の悪いところになります。でも境界は存在しなくてはいけない、これに伴うエネルギーを界面エネルギーと呼びます。ですから相分離がある程度進んできますと相分離の粗大化を進行させる駆動力というのは、界面のエネルギーであるということになります。

(ビデオ)

ここでお見せするのはビデオですが、実はこれはサラダドレッシングではなく、2つの液体の混合物で1つの液体に色をつけたもので、基本的にはサラダドレッシングと同じです。よく振ったあとに、テーブルの上に置くと、界面エネルギーによってドロップレットがだんだん大きくなっていくプロセスと、重力エネルギーで重たいほうが下に沈むというプロセスが同時に起こります。

これをごらんになっていただくと、下に青い液体がだんだんたまってきているのがわかります。それと同時に、上のほうでは、玉ころがぶつかり合い、どんどん大きくなり、最後には全部がつながって、透明な相と、青く色のついている相に上下に分かれます。これがサラダドレッシングで我々が日常的に見ている現象で、この相分離状態でサラダドレッシングを使うと油ばかりのおいしいサラダを食べることになるわけです。

(スライド)

ここで相図をご紹介したいのですが、横軸に書いてある $\phi$ というのは、2つ混ぜたときの1つのほうがどのくらいの割合で入っているか、その体積の分率です。ですから、ちょうどこの真中のところは、同じ分量の液体を混ぜた、そういうふうを考えていただければいいと思います。

そのときに、先ほど言いましたように、ある種の組み合わせでは、温度は十分高くなると1つの相に混ざり合って、温度を下げると2つの相に分かれます。これはその状態を示した図で、相図と呼ばれ、縦軸が温度で横軸が組成になっています。この2つの液体が分かれる分かれ方ですが、両方が同じ体積を占める、つまり白と黒の体積が同じ場合には、こういう共連結構造と呼ばれる構造をとって、粗大化が進行します。それに対してどちらかのほうが少ない場合には、少ないほうが玉ころになります。こちらは黒いほうが少ないので黒い玉ができて、こちらは白い玉ができる。ですから、少ないものは必ず玉ころになって、この玉ころが衝突を繰り返しながら大きくなります。ですから、界面エネルギーが粗大化を支配する通常の相分離の常識では、基本的にはこの様な2つのパターン(共連結構造と粒子状構造)しかないということになります。

(スライド)

これは実際に実験で見た相分離の過程で、これは高分子混合系(ポリマーアロイ)と呼ばれているものですが、2つの高分子を混ぜて、温度を急冷したときに見えるパターンです。これはビデオですが、界面を減らすように流れができて、構造がどんどん大きくなっていく様子がごらんいただけるかと思います。

以上が白黒の体積が同じ場合ですが、黒の体積のほうが少ない場合には、こういうサラダドレッシングと同じように玉ころ同士がどんどんぶつかって大きくなって、界面の面積を減らすという、プロセスが進行します。

(スライド)

これがふつうの相分離といわれるもので、こういう相分離がどういう系でこれまで見られてきたかということをもとめてみます。このようなふつうの相分離というのは、例えば水と油の混合系のようにすばしっこい分子とすばしっこい分子を混ぜた液体の混合系でみられることが知られています。

また、いま例としてお見せした大きい高分子と大きい高分子を混ぜたようなもの、こういう場合には両方ともろまな分子ですが、のろまな分子とのろまな分子を混ぜても、全体はゆっくりと進みますが、起きる現象はまったく同じです。つまり、動き易さが同じような分子を混ぜた系ではふつうの相分離がみられるわけです。

(スライド)

これは流体混合系の相分離のシミュレーションの結果ですが、これが対称な組成の場合で、こちらが黒が少ない場合ですが、先程お見せした実験の場合と全く同じ様に相分離が進行するということがわかります。

(スライド)

このような普通の相分離の特徴は、自己相似という難しい概念で表わすことができます。どういうことかということ、時刻の違う2つのパターンを比べると時間と共に玉が大きくなっているのはおわかりいただけると思いますが、写真の長さを平均の玉の大きさでスケールして比べてみると、統計的には同じになるということを意味します。例えば玉の平均的なサイズとか、玉の大きさの分布とか、そういうものがスケール後に同じになるわけです。このような場合自己相似的といいます。普通の相分離のパターン形成では自己相似性が成り立っているということがこれまでの研究で明らかにされています。

(スライド)

それでは、今日のメインのお話になりますが、我々が見つけた新しい相分離様式である粘弾性相分離が一体どういう系で見られるかということをもとめたのがこれです。

一言で言うと、のろまな分子とすばしっこい分子を混ぜた系でこの現象は見られるはずであると考えています。

例えば高分子溶液、これは大きさが10～100ナノメートル (nm) ぐらいに広がった、ひもみたいな分子が分散した溶液で、ラーメンの麺みたいなものがスープに浮かんでいると考えていただくと思います。そういうラーメンの麺がスープと分離しようとするときに起きる、相分離が1つの例です。また、これはコロイド分散系と呼ばれるものです。コロイドというのは100 nmとか、大きいものではミクロン ( $\mu\text{m}$ ) を越える粒子でそういう玉ころが水みたいなものに分散しているものをコロイド分散系といいます。こういう系は粒子の大きさを比べてみると、溶媒となっているのは水とかそういう小さな分子ですから、大きさはオングストロームオーダー、それに対してコロイドは10 nm, 100 nm, 場合によっては1  $\mu\text{m}$  を越える大きさですから、両者の運動性の差は非常に大きくて、極端な場合には100万倍以上も動きやすさが違うということになります。我々はこういう系(難しくいうと「動的に非対称な系」といいますが、要するにのろまな分子とすばしっこい分子を混ぜた系)において先ほどお見せしたような、ふつうの相分離とはまったく違う挙動があらわれることを見い出しました。

(スライド)

まず、粘弾性相分離というものがどのようなものかということ、高分子溶液を例にとってお話ししたいと思います。

(スライド)

高分子溶液といっても、さまざまなものがあるわけですが、どんな系でも同じことが起きると我々は考えています。今日お見せするのは、ポリスチレンというカセットの透明な入れ物をつくっている高分子と、ジエチルマロネートという有機溶剤、ベンゼンなどと似たようなものですが、それを混ぜた系で起きる現象です。この系の相図は、このような格好をしてまして、この一番頂点のところが、高分子の濃度でだいたい4%ぐらいです。そういう溶液の場合、24°Cではよく混ざっています。混ざっている液体を20°Cに急に冷やすわけです。そうするとこういうパターン形成がみられます。この場合は、先ほどお見せしたふつうの相分離のパターン形成と、基本的に同じで、界面はまるくまるくならうとするという傾向が見てとれます。

ところが同じ実験を、24°C～20°Cに下げる代わりに、11°Cぐらいまで急に下げてみると、まったく違う相分離挙動が観察されます。この場合には、少ないほうの相でもつながりあったネットワーク状の構造をつくるということがわかります。それがだんだん粗大化していき、最後にはなんとなくまるみを帯びてくる。これが我々が「粘弾性相分離」と呼ぶ相分離です。

(ビデオ)

これは分子量80万の高分子の溶液系を顕微鏡で観察し

たものです。最初に溶媒リッチ相の白い穴ができて、その後高分子リッチな相のネットワークが形成され、それがちぎれて、最後には界面エネルギーを下げるようにまるくまるく変化していくという過程がご覧いただけるかと思います。

こちらはもう少し大きい分子量の高分子を使った場合ですが、よりはっきりとしたネットワーク構造が見られます。

この場合も、ずっと待っていると最後はこういうまるみをおびたパターンになるわけですが、もう一回見ていただくと、このネットワーク構造はお互いに引っ張りあっているのがよくおわかりいただけると思います。そこがこの相分離の本質を理解する上で大事なところです。一度つながってしまうとみんな引っ張り合って、その結果ピンと伸びて発達したネットワークができるわけです。

(スライド)

これは、今お見せしたものを時間の系列で止まった絵として示したのですが、この絵を使いまして何が起きているか、もう一度少し詳しくご説明したいと思います。

まず、温度を下げた直後に溶液全体がゲル的な状態(ブヨンブヨンとした感触をもつ状態)になります。そのあとに溶媒の多い、穴みたいなものがこの中にあいてきます。その際に、高分子リッチな相は、ちょうどスポンジのような状態になっています。スポンジをぐっとしぼると溶媒がしぼり出されていく現象は日常的によく経験するのですが、それと同じで、高分子のリッチなゲル的な相が体積を収縮しながら溶媒を外へ吐き出していきます。その収縮過程で、お互いがつながりあっているせいで、高分子リッチ相の内部に張力が生じてきます。その結果としてこういう見事なネットワーク構造が形成されるわけです。

これは一言でいうと、のろまな高分子が相分離についていけないために、弾性的にふるまった結果であるといえます。例えばロープを3本つないでみんなで引っ張ると、3本が120度の角をなすというわけですが、それと同じ力のつりあいによりネットワークのパターンの形が決まっています。

ところが最終状態になりますと、相分離のスピードもどんどん遅くなってきます。すると、のろまな高分子でもゆっくりとした相分離についていけるようになります。そういう状態になると、高分子リッチな相は、また液体のようにふるまう。つまり最後の状態というのは、ふつうの液体混合物の相分離と非常に似たような状態になります。

(スライド)

これまでお見せしたパターン形成は、二次元に近い状態で顕微鏡観察したのですが、こちらは試験管の中に入れて巨視的な相分離を起こすとどうなるかを示したものです。タイムスケールは最初から終わりまでで、1日です。

これは比較的ふつうの相分離で、1日かけて重たい相がだんだん沈んでいくという様子が見えていただけだと思います。

こちらは粘弾性相分離の場合ですが、こちらは横にも収縮していることが見ていただけるかと思います。それから、こういう泡のような構造がでます。オムツとかで使われる水を吸って千倍にも膨らむゲルというのがありますが、ゲルが縮むときに、これとまったく同じように、泡をつくりながら縮んでいくことが知られています。ですから、この相分離の過程は、ゲルの体積収縮過程に近い状態であるということがわかります。

(スライド)

これまで、高温でふつうの相分離が見られて、温度を下げていくとネットワーク構造をつくる粘弾性相分離が現れることを示しましたが、さらに温度を下げると、こういう裂け目が急速に進展して、ちょうど物が壊れていく際に見られる破壊の 패턴のようにして相分離が進行します。

(スライド)

このように温度や濃度をいろいろ変えて、実験することで次のようなことが明らかになりました。高温のこういうところではふつうの相分離が起きるけれども、この三角の、赤っぽく塗ってある部分では、ネットワーク型の相分離が起きます。この線よりも下では、こういうゲルが破壊されていくようなパターンが見られます。ですからこの線より上の領域では粘弾性相分離、その下ではほとんどゲルと同じような相分離（ゲル相分離）をすることがわかりました。

(スライド)

ここでもう一度、ふつうの相分離と粘弾性相分離がどう違うかを模式的に示したのですが、ふつうの相分離で、今示しました粘弾性相分離の例と同じぐらいの体積分率で相分離をさせますと、必ず少ないほうの相が玉ころになります。玉ころになって、玉同士がぶつかり合いながら界面積を減らすようにだんだん大きく成長していきます。この際に先ほど言いましたように、玉の平均的大きさでスケールしてパターンを比べると、もちろん粒子の場所は違っていてもいいのですが、統計的には同じになり、自己相似性が成り立っていることがわかります。つまり、パターンは自己相似的に粗大化するわけです。

ところが粘弾性相分離の場合は、先ほど言いましたように、最初に溶媒の穴があいて、それがだんだん膨らんで、それと同時に高分子のリッチの相がスポンジが縮むようにして収縮して液体を吐き出す。その過程で、非常に発達したネットワーク構造が形成されます。ただ、最後にはのろまな分子でも変形についていくということで、界面張力が支配したような、まるみを帯びた形に変わってきます。

これをご覧いただくと明らかなように、パターンのトポ

ロジーあるいは、形が根本的に違いますので、異なる時刻のパターンを縮小・拡大してもパターンは本質的に異なります。つまり粘弾性相分離に伴うパターン形成に自己相似性はないということになります。

(スライド)

次にお話しするのが一番大事なところで、この絵が粘弾性相分離の本質を表したものです。直感的に理解していただくために、これを人だと思ってください。このすばしっこい分子というのは、我々の周りにある空気だと思ってください。例えば、この部屋で皆さんに（いま整然と並んでいらっしゃいますが）ランダムに立っていただいて、近くの人を見つけて、手をつないで引きあって頂くとします。そうすると、人間は手が2本しかないので、このように3人の人がつながるのは難しいのですが、その点は無視してとりあえずみんな近場で手をつなぐという状態が起きたとします。ただ最後には、皆さんが互いに接触するまで集まっていたいただきたい。これが最終的な目標ですが、ひとたび手をつないでネットワークができてしまいますと、この部分で、これは空気なのですが、空気を吐き出して、こういうクラスターとして人が集まろうと思っても、つないでいる手を切らない限り集まることはできないわけです。ですから手はお互いに強く引っ張られることになります。つまりこういうつながりがあったことにより力学的に働いた力がみんなが集まろうとすること、要するに相分離を邪魔することになるわけです。これが粘弾性相分離の一番本質的なところですよ。

(スライド)

皆さんはプリンとかゼラチンとかをご存じだと思いますが、これらはみんなゲルという状態なんです。ゲルという状態は、こういうふう到手をつなぎあったまま安定になっている状態です。この部分は、ふつうの食べるようなゲルだと、水ということになります。例えば、プリンの方から端までこういうネットワークができていて、そこに水とか砂糖水が周りを満たしているわけです。

我々は、ゲル化と相分離というのは切っても切れない間柄にあると考えています。なんでここがつながっているかという、この黄緑の玉の間に引力的な（手をつなぎたい、仲良くしたいという）力があるからで、その結果として、みんなが自分の周りを同じ仲間のかためたような状態を目指すわけで、それが相分離という現象です。ですから本当はこのゲルの状態よりはこちらの相分離の状態のほうが安定なわけです。ところが何らかの理由で手をつなぎ方が非常に強くなってしまうとゲルになる。ですからゲルと相分離というのは同じ起源をもつ一重の現象であると考えられます。

そこで粘弾性相分離という、こういうのろまなものとすばしっこいものを混ぜたものを考えますと、この途中で紙

一重の関係にある過渡的ゲルという状態が登場する。相分離の過程で、こういう過渡的なゲルの状態を経てから相分離するのが粘弾性相分離であるというふうに考えることができます。

(スライド)

そういうわけで我々は、相分離とゲル化というのは不可分な、切っても切れない関係にあると考えています。我々は、相分離あるところにはゲル化があるという描像は、のろまな分子とすばしっこい分子を混ぜた系では、どんな系でも必ず成り立つということを主張しています。それが正しいかどうかは検証する必要があるわけですが、

(スライド)

いま御説明しました、我々の考え方が正しいかどうかというのは、そういう考え方のもとにモデルをつくりまして、それを数値的にシミュレーションするという方法で確かめることができます。この部分は式が多くなってしまうので、式の細かい説明は研究室で公開していますので、ご興味のある方は、そちらで質問していただきたいと思います。

(スライド)

要は、粘弾性相分離は、拡散や物質の流れで濃度が変わること示す方程式、力のバランスにしたがって流れが生じることを現わす運動方程式、そして物質に働く応力と変形の間係を表わす構成方程式によって記述されると考えられ、これらを数値的に解くことで相分離を再現できることになります。

(スライド)

実はこの構成方程式の中に粘弾性相分離のエッセンスがありまして、この式の中にのろまな分子同士の連結性の効果を取り込まれています。その連結性の効果を取り入れた数値シミュレーションの結果を次に示します。

(スライド)

ちょうど実験で見たのと同じように、白っぽい相がすばしっこい分子のつくる相なんですけど、すばしっこい相が穴として登場して、それと同時に高分子のリッチな相がネットワークをつくって、それが最後にはまるく形を変えするという実験で見たことをほぼ再現できます。ところが連結性の効果を一切入れないと、ふつうの相分離と全く同じような相分離が進行するということがわかりました。

(ビデオ)

これはシミュレーションの結果を示すビデオなんですけど、タイムスケールが早すぎて、ネットワークが形成されるところがあまりきちんと見えないかもしれませんが、ネットワーク形成後に黒い相がだんだんまるくなっていく過程ははっきり見ることが出来ます。ですから最初は白い玉ころから出発したのが最後には黒いほうが玉ころになるわけで、つまり白黒の相の間で一種の反転現象が起きており、こういうのを「相反転現象」といいます。このような現象

はふつうの相分離ではまず絶対に起きません

(スライド)

実際に黒いほうの面積の時間変化を調べると、こういうふうにたしかに時間とともに減少していきまして、ちょうどゲルと同じように体積収縮が起きていることがわかります。スポンジが水を吐き出すようにして体積が縮んでいるということがおわかりいただけると思います。

(スライド)

さらに二次元ではトポロジー的にあまり面白くないので、三次元のシミュレーションも行なってみました。

これはビデオなのですが、三次元で連結性の効果を入れないと、これはサラダドレッシングのドロップレットがだんだん大きくなっていくのと同じプロセスですが、このように計算機の中でふつうの相分離を再現することができます。

(スライド)

これに連結性の効果を入れますと、三次元だとちょっと見にくくなるのですが、最初に溶媒がリッチな穴があきまして、それと同時につながりあっている高分子リッチな相がどんどん収縮して、こういうきれいなネットワーク構造をつくります。ですから三次元ではこういう構造が形成されると考えられます。この連結性の効果を入れると、相反転と、少数相によるネットワーク形成という、ふつうの相分離で見られなかった新しい現象が起こります。このネットワーク構造もずっと待っていると、2次元の場合と同じように最後はまるい玉に緩和して行きます。

(スライド)

これはさらに問題を単純化したモデルで、つながっているということが本質であれば、過渡的ゲルの状態は粒子をただバネでつないだもので現わせるはずなんです。そこで、我々は、バネは力に応じて伸びて、ある程度以上伸ばされるとぶちんと切れるという、モデルをつくりました。

(スライド)

このモデルを使ってシミュレーションしますと次のようになります。

(スライド)

こういうふうに最初つながっていたバネが、応力集中によりだんだん切れながら、力がバネにかかって引っ張られることで、ネットワークが形成されて、最後にはこうやって粒子が引力相互作用で集まる。このように基本的には、この切断可能バネモデルにより我々が見た粘弾性相分離現象を再現できます。

(スライド)

実際にいまのシミュレーションと実験で得られたパターンを並べてみますと非常によく似ているということが見ていただけると思います。

この研究により、この相分離現象の本質は、分子同士が、

のろまな分子がみんな手をつなぐという点連結性にあることが明確な形で確認できたわけです。

(スライド)

これは何度も出てくる絵ですが、のろまな分子がネットワークをつくったところを現わしています。いままでは、のろまな分子というのは高分子というひも状の分子であり、高分子自身が絡まりあったり、伸ばすと形を変えて伸びたり、そういう特質をもっているのだから、のろまな分子が高分子であることが大事なのではないかという、気がするかも知れません。しかし、実は高分子であるということは、我々の考え方からいくとまったく本質ではない。要するに、まるくても、ひもでも何でもいから、大きくてのろまなやつさえいれればいいということになります。そういうふうを考えますと、高分子溶液系で見つかった粘弾性相分離現象というのは、コロイド分散系のような、硬い玉が水に浮かんでいるような系でも起こるはずであると予測できます。

(スライド)

これをコロイドのシュミレーションで検証してみます。実はコロイド系のシュミレーションには難しい問題がありまして、今日は詳しいお話はしませんが、こういう玉があって、まわりに液体がある場合、この玉が動くと、それによって周りの玉も広範囲にわたって流れで動かされます。こういう流れの効果というのはお風呂などで体験されると思いますが非常に速くまで及びます。ということは、1つの玉が動くと多くの玉が影響を受けるということで、こういうのを多体問題と呼びますが、それが非常に困難な点です。

(スライド)

我々はこの玉を、固体としてではなく粘度の高い液体の粒子と見るという、新しい方法「流体粒子ダイナミクス法」を開発しました。これも詳しいことは研究室のほうの公開で紹介していますので、それを見ていただきたいと思えます。

(スライド)

そういう考え方でランダムに液体の中に分散したコロイドを、いちにのさんで相分離させるとどうなるかについてここで見てみます。このシュミレーションでは玉と玉の間の流体力学的な相互作用が近似の範囲内で正しく考慮されています。

(ビデオ)

これを見ていただくと、先ほどから言っていますように、コロイド粒子はまずお互い同士がくっついてネットワークをつくります。例えば、この部分はだんだん引っ張られてきています。最終的にはこういう巨大な粒子のかたまりを作りたいわけです。そこで、こうやって手を切ることによって、粒子が次第に集まっていくという、先ほどから言っ

ていることがそのまま見てとれます。

もう一回見ていただくと、まず手をつなぐ。それから、近接粒子数を増やすためにはつないでいる手をどこか切らなくては行けない。切ることによって新しく塊をつくる。それを繰り返しながら相分離が進んでいくというわけです。

(スライド)

これは今のシュミレーションで、応力のかかり方を定量的にするために、どのくらい引っ張られているかを色で示しています。この黄色っぽくなっているところが引っ張られています。ここでちょっとたるとるんでいる部分がこの時間にはピーンと引っ張られており、その結果ここに一番応力が集中して、ネットワークが部分的に壊れます。ここが離れると新しい状態に緩和しながら、だんだんこういう大きいクラスターをつくっていく。これを素過程としてどんどん相分離が進んでいくわけです。

(スライド)

これは三次元の場合ですが、三次元でも同じように、お互いがつながりあったようなネットワークがつくられず。

(スライド)

結局、この相分離の本質というのは、のろまな粒子(分子)がつながりあって過渡的にゲルをつくるということにあったわけです。

こういうゲルみたいな状態になると、実は応力を支えられるのは、のろまな分子だけです。すばしっこい分子、例えば水に力をかけても、のれんに腕押しではないですが、サーッと流れてしまって、何も支えてはくれないわけです。水の上を歩けないというのはそういうところからくるわけですが、例えばプリンをぐーっと押しますと、プリンは、少ない力だったら人間を押し返してくれます。その押し返してくれる理由というのは、プリンの中のこういうネットワークがあり、それが力を支えてくれるからです。そういう意味で、プリンでおこるような応力の分配をちょっと難しい言い方をすると応力の非対称分割ということになります。つまり、2つ成分があるのですが、すばしっこい分子はまったくあるいは、殆んど力を支えない、一方、のろまな分子は力を支えられる、それが粘弾性相分離のもう1つの重要なポイントです。

(スライド)

そういうわけで、いままでお話ししましたように、この粘弾性相分離というのは、動きの異なる2つの成分さえ混ぜれば必ず起きるはずであると考えています。

(スライド)

コロイドについては、我々の研究室もシュミレーションのみでまだ実験的な確認はしてないのですが、よその文献を見ますと我々の考え方を支持する結果がいくつかありま

す。これはコロイドと液晶を混ぜた系で、つい最近見つかった相分離構造ですが、この黒いところが液晶で、つぶつぶが見えるのがコロイドです。液晶との分離の過程でコロイドが、確かにこういうネットワークをつくっているということを示しており、我々の考え方が正しいことを示唆しているのではないかと考えています。

(スライド)

こういう動きの異なる成分の組み合わせは、実は自然界には豊富にあり、こういう石鹸の分子が油を囲んだようなものとか、高分子溶液、生体で重要なたんぱく質溶液、それからコロイド分散系などです。コロイドとしては、さっきは高分子の玉ころを考えていましたが、ガラスでも金属でも何でも、微粉末を液体に分散させたものの総称です。そういうわけで生体、食品、工業製品、そして自然界に豊富な例があるわけで、この粘弾性相分離現象というのは、そういうところで起きるパターン形成を理解する上で、極めて重要なものではないかと考えています。

(スライド)

ここで、我々が物質を分類するときはどういうふうに分類するかについて簡単に考えてみたいと思います。

例えば我々が物質を分類するとき、気体や液体を含む流体、固体、それから粘弾性体の3つに分類します。粘弾性体というのは、ちょうど液体・固体の中間的なもので、ドロッと流れる水あめのようなものはこの粘弾性体に分類されます。

この物質の分類は、我々が物質を観察している観察時間と物質固有の緩和時間の関係でなされており、例えば1日待って流れなければ固体と決めようとか、それが長いタイムスケールで流れるということでマグマは液体であるとかという話になるわけです。そういうことでこういう分類ができて、実はこの粘弾性体というのは、固体や液体をすべてその特殊な場合として含む最も一般的な分類です。

相分離についても、従来知られてきた流体相分離、固体相分離というのがあったわけですが、この粘弾性相分離というのは、実はあらゆる相分離のある特殊な場合として含むような相分離全体を記述する上で最も一般的なモデルであるといえます。

(スライド)

さらに厳密な意味での相分離をちょっと超えて、身近にある現象でも同じようなことが起きているという例ですが、これは先ほど言いました、オムツに使われるようなゲルの玉ころを、水を十分吸った状態から水を抜くような状態にすると、こういう泡状の構造ができてきます。泡といっても中には水が入っているわけですが。

それから、皆さんおなじみの発泡スチロールというのがありますが、顕微鏡で見るとこういう構造をしてまして、空気の泡の周りに高分子が部屋をつくっています。こうい

うものと粘弾性相分離の共通点を見てみますと、まず、より動きのすばしっこい成分のリッチな流体相、ゲルの場合には水ですし、発泡スチロールの場合にはガスです。ガスの玉ころができて、それが大きくなる。その際に、動きの遅い(どちらも高分子ですが)高分子の相が、そういうガスや水を放出しながら収縮するわけです。

先ほど言いましたように、のろまな成分だけが機械的なストレスを支持しています。発泡スチロールが強いのは、この高分子でできた構造が力を支えているからです。そういうわけで、相分離をもうちょっと広くとらえると粘弾性相分離で理解できる現象はたくさんあります。

(スライド)

こういうネットワーク型のパターンというのは、実は自然界には非常に多く存在して、赤血球の表面とか、一番有名な例は骨。我々の骨のある部分は、顕微鏡レベルで見ると、こういうスカスカのネットワーク構造をとっています。こういう構造のどこがいいかというと、骨というのは、体の中ではけっこう重いものですが、強いわりには十分軽いと言えます。軽い理由は、こういうスカスカな構造をしているからで、そのため液体成分が自由にここを通過可能であり、さらに生体内のいろんな反応をつかさどることが流体的なところで起こり得るわけです。また、高い表面積比を持っていることも物質交換の観点から重要であると考えられます。

(スライド)

粘弾性相分離の基礎を理解すると、途中でできるネットワーク構造というのを、いろいろな材料の開発等に意図的に使えるということになります。

(スライド)

これまでも、こういうネットワーク構造というのは、材料開発の上で、様々な分野でつくられています。しかし、なぜこういうものができるとかは、ほとんど理解されていなかったわけで、基礎的なことを理解すると、例えばどのぐらいの大きさの穴をつくりたいとか、といったようなことをデザインして、意図どおりにつくるができるようになるはずです。

これは例えば生体適合材料の1つであるキトサンでできたネットワークで、ここに細胞を生やしたりすると、このキトサンのネットワークと人間の体が細胞をブリッジとしてつながって、生体適合材料になるとか、そういういろいろな応用が考えられます。

(スライド)

また、金属の粉体を液体の中に分散させて、それで粘弾性相分離を起こさせて、途中で固める。固めたあとに、ちょっと温度を上げて金属を溶かすと、スカスカなネットワーク構造をもった軽い金属ができるなど、様々な可能性があります。

そういうわけで、この粘弾性相分離現象を利用することで、様々な機能を持った材料がつかれると期待されます。(スライド)

ここで話を大きく変えまして、自然界最大のネットワーク構造である宇宙の大規模構造と粘弾性相分離の関係についてお話をしたいと思います。

宇宙の大規模構造というのは、皆さんご存じだと思いますが、簡単に説明致します。星が集まってこういう銀河をつくって、銀河が、さらにあるところに集まって銀河集団を形成しています。それをさらに大きな空間スケール、何十億光年というようなスケールで見ると、こういう銀河のクラスターがネットワークを形成している。これは観測結果に基づいた銀河分布図ですが、大規模構造は、自然界に存在する最大のネットワーク構造と言えます。

(ビデオ)

これは、2dF サーベイという Website からダウンロードしたもので、実際に 10 万個の銀河の赤方偏移の測定から、銀河までの距離と場所を測ってマップとして三次元の絵にしたもので、銀河集団がネットワーク状の構造を形成しているのがおわかりいただけると思います。このスケールが 30 億光年ぐらいですから、非常にスケールの大きいネットワークであることがおわかり頂けると思います。

(スライド)

この大規模構造とこれまでの私の話とどこに関係があるのかといいますと、先ほど言いましたように、粘弾性相分離というのは、相互作用によってできるネットワークが起源であり、しかもそのネットワークが力を支えることができるという点に大きな特徴があります。

実は宇宙の場合にも、銀河を形成する物質や、ダークマターなどの中には非常に強い重力相互作用が働いており、重力相互作用でネットワークをつくっていると考えられます。非対称性の起源としては、例えば真空の部分と、そういう物質が集まっている部分では密度が全然違うという点が重要で、その結果として非対称的に応力が分割されるという粘弾性相分離とまったく共通の構図があると考えています。

(スライド)

これは宇宙の大規模構造形成のシミュレーションの例ですが、これを見ていただくと密度がだんだん高いところできて、ガスの密度の高い状態のネットワークができていく様子がおわかり頂けると思います。このプロセスは、先ほどお見せした粘弾性相分離と、非常に似ています。似ているものには必ず何か共通の根源があるはずで。

これは三次元のシミュレーションですが、こういうふうにはネットワークができていきます。これはそのネットワークの中を様々な角度から眺めたもので、たしかに銀河の集団がネットワーク状の構造をつくっているということがお

わかりいただけるかと思えます。

(スライド)

このように、ネットワーク形成の起源は本質的には同じと考えられ、ちょっと大風呂敷の感はありますが、宇宙の大規模構造というのも、広い意味での粘弾性相分離として理解できるのではないかと考えていますが、この点に関しては今後さらに詳しい研究をしていきたいと考えています。

(スライド)

次に、ちょっとお話を変えまして、2種類の秩序化が同時に起きる、つまり相分離だけではなくて相分離と別な現象が起きる場合、ここでは1つの例として液晶化という現象を考えてみます。

(スライド)

先ほどは、まるっこい分子同士を混ぜた場合ですが、こういう棒と球を混ぜる。そうすると、棒には、場所以外に向きという自由度がありますから、温度を下げると、向きがばらばらな状態から向きがそろった状態(ネマティック相)になります。しかもある場合にはそれと相分離が同時に進むということがあります。

この現象に関連して、いろいろ面白い問題があるわけですが、今日はその中の1つの現象だけに着目します。

(スライド)

これもこういう複雑な式を解いたシュミレーションの結果ですが、この場合にはこういうふうには相分離が進むとともに液晶の玉ころができます。この模様は液晶のダイレクター(配向)の向きを表しているわけですが、こういうふうにしてこの複雑なプロセスのシュミレーションができます。

(スライド)

実は液晶だけが(ほかのものと混ぜないで)秩序化すると、こういう向きのそろっていない欠陥と呼ばれる、向きが乱れたところが生じます。実はその欠陥のところはエネルギーが非常に高くなってしまっていて、液晶化が起きた後で相分離が起きると、欠陥のところだけにもう1つの成分が析出してくるといった興味深い現象が見い出されました。

(スライド)

これは濃度を表したもので、こちらは液晶の配向場を表したものです。二次元では欠陥は点欠陥になるわけですが、三次元ではディスクリネーションラインという線状欠陥になります。その欠陥のところだけに高分子が析出して、こういう面白いひも状相分離構造が出現します。

(スライド)

この様なひも状の相分離構造は、通常の常識では考えられない構造ですが、欠陥に誘起されて構造ができるということがわかりました。

(スライド)



もちろんこれは材料科学にも応用できるわけですが、実はここでまた宇宙との関係というのがあります。宇宙の最初に量子相転移というのが起きて、そのときにこういう位相欠陥が宇宙の中にできたという説があります。これはそのような宇宙のコズミック・ストリングのシュミレーションの例ですが、我々の液晶高分子混合系のひも状相分離パターンと非常に似た構造が出ています。

ここで面白いのは、我々のシュミレーションで見ているのは位相欠陥そのものを見ているのではなくて、そこに高分子が析出しているということを表している点です。これは宇宙でいうと、ここにバリオン物質などが集まったということになるわけです。コズミック・ストリングがきっかけとなって、大規模構造ができたという可能性も指摘されており、そういう意味でも宇宙の構造形成との関係があると考えています。

(スライド)

時間がなくなりましたが、せっかくですので、最後にひとつ、多少哲学的とも思える話題について考えてみます。

いままでは、すべて2つの物質を混ぜて、それが分かるといって、直感的にわかりやすい話なんです。[「種類の原子だけでできた液体が相分離できるか」という原理的な問題があります。これは実はアモルファス、非晶質の水です。ですから水の液体の状態をそのまま固めたようなもので、結晶の水ではありません。ところが最近の研究で、水には2つのアモルファス状態が存在することが明らかになりました。こうやって目の当たりに見れるわけですから、その存在は疑いようもないわけで、これは日本の三島さんという方が発見されました。ですから水の液体状態には2種類あるかもしれないということになります。

(スライド)

それから、炭素の場合ですが、常温常圧ではグラファイトというのが炭素のつくる結晶ですが、高温高压にすると、女性の方が好きなダイヤモンドという構造になります。このグラファイトの融点の圧力依存性を調べると、ある圧力で極大を示しており、ここのところで2つの液体が共存しているという可能性があり、それを示唆するような実験結果も報告されています。ただ、高温高压なので、実験が非常に難しいためにまだいろいろ確定していないところがあります。

(スライド)

ただ最近、これも日本人の片山さんらのグループが、リンの液体状態で、こういう2つの異なる液体の構造があるということはかなり確実な方法で発見しました。しかもその液体の状態が、圧力を変えて相変化する過程で2つの相が共存している、つまりリンというたった1つの原子でできている物質も、2つの状態に相分離できるということが明らかになりました。その理由としてひとつ考えられるの

は、リンが、テトラヒドラル構造をつくりやすいという特徴です。こういう構造の多い状態と少ない状態という2つ液体の構造があるのではないかというわけです。

(スライド)

我々は、このような興味深い現象を説明するため、あらゆる液体にこのような局所的に安定な構造があると主張しています。金属のようなものでは、こういうアイコサイドロンと呼ばれる、正二十面体構造、それから、先ほどの水とかシリコンとかゲルマニウムでは、こういうテトラヒドラル構造が形成されると考えています。

(スライド)

そういうものと周りの乱雑な構造が共存して存在するというのが我々の主張で、温度が高いときにはエネルギーの低い局所安定構造というのは数が少ないのですが、我々の予想では、温度を下げていくと、少なくとも高温域では指数関数的にこの数が増えていきます。

(スライド)

これは、2状態モデルという、大学で物理をとった方は一番最初に習うモデルですが、この簡単なモデルをもとに局所安定構造の数が温度や圧力によってどういうふうに変わるかということが予想できます。

(スライド)

これは局所安定構造の数を横軸にとって、温度の関数として示したもので、これがこういう極小・極大をもつ曲線の形をしているということは、この温度では、局所安定構造の少ない液体状態と多い液体状態がこのように共存できるということを示唆しています。

ここでは、ちょっと難しい言葉ですが、「秩序変数」という言葉を使って考えてみます。液体を記述するにはふつうは密度というのが一番重要な物理量なんです。我々はこういう局所安定な構造の数(ポンド秩序変数)もこれと同じぐらい重要なものであると主張をしています。

(スライド)

そういう考え方をを使うと、こういう液体が2つに分かれるということ以外に、例えば皆さんが小学校とかで習ったことで、「水は4°Cで密度が最大になる」といった現象を理論的に記述することができます。

(スライド)

先ほど示しましたように、温度が下がると水の中にはテトラヒドラル構造がだんだんできてきます。これはほかの周りの水の構造に比べると体積の多いかさばる構造です。ですから、こういう構造がだんだん増えてくるということは、だんだん水のトータルな体積が膨らんできて、密度が小さくなることを表します。

我々の簡単な理論によると、この局所安定構造の数というのは、こういうボルツマン因子という指数関数で記述できます。

(スライド)

それを使って常圧の水の密度の変化に対してフィッティングしてみますと、直線と指数関数という非常に簡単な関数でこれだけきれいに記述することができます。これは圧力の違う場合の水の密度のデータですが、たった2つのアジャスタブルパラメータで、そのふるまいをよく説明できます。

水の密度の温度依存性というのは、昔からいろいろな経験的な式がありまして、10次関数とか11次関数とかで記述していたわけですが、お示ししましたように水の密度異常は直線と指数関数という非常に簡単な関数形で記述できるということがわかりました。

(スライド)

水と似たような物質にシリコンというのがありまして、シリコンというのは半導体で非常によく使われているのですが、実は非常に不思議な物質で、液体状態では金属で、結晶になると膨らんで半導体になる。ですから水と非常に似ています。

実はシリコンについても密度とか比熱に異常があることがわかっているのですが、密度異常は先ほどと同じ、直線+指数関数、比熱の異常は、直線+指数関数で説明できることが明らかになりました。

(スライド)

そういうわけで、このように液体を2つの秩序パラメータを使って記述するという考え方をすると、水の異常とか、1つの原子や分子でできている液体でも、2つの液体に分かれることができるということが簡単に記述できる、ということになります。

(スライド)

雑多な話になりましたが、最後にまとめさせていただきまますと、まず粘弾性相分離というのは、あらゆる相分離の様式を、ある特殊な場合として含む非常に一般的な相分離様式であって、この新しい相分離様式を特徴づける連結性の考え方をを使うと、自然界に見られる多くのネットワーク構造形成を理解することができます。宇宙の大規模構造もそのひとつの例であると考えています。それから、こういう現象を利用すると、意図的に様々なネットワーク構造をつくりたいというときに、ある程度デザインして意図的に

つくることができるということがいえます。

2番目のトピックである、液晶と液体を混ぜた場合には、やはりふつうの相分離では実現不可能なひも状の構造をもった相分離構造をつくることができます。

最後に、「たった1つの原子やたった1つの分子からできた液体でも、2つの液体が共存する」という直感に反するようなことが原理的にあり得るということを示しました。応用はすぐにはあまりはないかもしれませんが、例えば液体状態で金属と半導体の間を転移する可能性がありそれを将来的には光で駆動するなんていうこともできる可能性もありますので、あながち基礎的なことだけとは限らないと考えています。

(スライド)

今日触れなかった相分離の話題として、液体を入れた固体の壁との相互作用とか、電場による相分離構造の制御なども興味深いテーマです。

(スライド)

これは温度勾配があるもとの数値シミュレーションですが、例えば地球の中のマンツルの対流に関係していると考えられます。また光の場を使って相分離構造を制御するとか、他にも様々な可能性があり、今後はそういう可能性も探って研究していきたいと思います。

(写真)

最後に、今日のお話は、私の研究室で行われたもので、一緒に研究を行なってくれているメンバーを紹介させて頂きます。とくに今日のお話に関係のある2人を紹介しておきたいのですが、これは助手の荒木君、彼は数値シミュレーションが専門で、今日のお話に出てきたシミュレーションを彼がやっています。

それから彼は小山君といいまして、今博士研究員として活躍していますが、彼は粘弾性相分離の実験を中心に行っています。

これらのメンバーは、今日明日とこの部屋で研究室の公開をしていまして、今日触れなかったほかのテーマについても紹介していますので、ご興味のある方はぜひお立ち寄りください。

それではご清聴ありがとうございました。

(了)