

巻頭言

をとめの姿しばしとどめむ —相分離とゾル・ゲル・非平衡と不可逆—

Stay awhile, you are so beautiful. (Verweile doch, du bist so schön.)
Phase-separation and sol-gel; non-equilibrium and irreversibility



名古屋大学未来材料・システム研究所 材料創製部門

中西 和樹

Kazuki Nakanishi

Division of Materials Research, Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

このまま時間が止まってほしい！と思う幸せな瞬間は、人生に何度あるのだろうか。いくら願っても時間は非情に流れ、精妙美麗を誇るものもやがては無に帰する。太古の人々が巨大な岩石や金など不朽の素材に、己の功績や栄華を記録し永く留めようとしたことも、100年に満たない生涯のしるしを欲してのことか。もちろんエントロピー増大の法則だけでは、宇宙の成り立ちも生命の誕生や進化も説明できない。混沌たる太初から熱平衡の終末に至る過程には、様々な過渡状態が様々な緩和時間（寿命）で湧き起こっては雲散霧消し、宇宙に比べれば短い時間にせよ、開放非平衡系において「散逸構造」と呼ばれる定常的な構造ができる（I. Prigogine）。我々を含む生命活動もその轍のひとつであり、それぞれに小さな始まりと終わり、その間のしばしの秩序がある。

Vycor など「分相ガラス」としてガラス研究者には良く知られたスピノーダル分解は、そのような非平衡過程で起こる過渡現象である。一連の過程の最初と最後には見られない。濃度勾配に逆らった自発的な組成変化を伴う独特な秩序形成の過程は、そのごく初期にのみ現れ、相分離の過程が進んで分離してゆく（2つの）相の組成や界面がはっきりする頃には、界面エネルギーに起因する形態や流動の不安定性・粘性抵抗など、平衡過程で物質に課される駆動力や移動度の枷を嵌められる。非平衡な相の形や大きさが刻々変化してゆくその過程で、いかにも美しい共連続構造が現れる。不混和融液が急冷されて均質なガラスとして固化したものをガラス転移近傍まで再加熱すると、スピノーダル分解を見ることが出来る。刻々と変化する分相過程は、冷却によって任意の段階で「停止」させることができる。分相ガラスの片方の領域を取り除けば残った相を骨格とする多孔質になるが、そのまま再溶融して急冷すれば、相分離の過程をもう一度たどることができる。

時間とともに変化する過渡構造をゾルーゲル転移で空間的に凍結する。筆者の手がけてきた研究は、この一文で表せる。投げる、打つ、放つといった動作を伴うスポーツでは、球や矢が手から離れた瞬間にその運命が決まる。むろん風や地面の起伏、手指との摩擦に至るまで、あらゆる影響を考慮し周到に準備調整をするが、いったん飛び出したらあとは運任せ。不可逆なゾルーゲル転移も、途中経過をかく乱することは出来ても、着地点を自在に制御することは難しい。狙って作ったものがどこに着地するかは、実はかなりの部分運任せである。ゾルーゲル転移は静かに起こる。そもそも最初も最後も曖昧で、変化の速さも系によって大きく異なり、状態変化に伴う熱の出入りも検出し難い。ただ有限の時間内に、流れづらく、動きづらくなり、固まる。ほぼ不可逆に形成する化学結合によるゾルーゲル転移は、当然不可逆な過程である。溶融急冷ガラスのガラス転移はどうか。移動度の凍結は温度低下に誘起され、広い意味の化学結合の空間的広がりや緩和時間の発散を伴う。両者には物理的な共通点が多いが、端的に異なるのは溶媒（分散媒）共存の有無であろう。溶媒の存在によって、ゾルーゲル系の相分離は不可避的に三成分以上の共存を扱うことになる。相分離に由来するよりもさらに微細な下位構造がゲル網目内部に形成する点で、溶融急冷ガラスの分相よりもさらに厄介な現象を（物好きにも）追いかけてきたということになる。

トップダウンとボトムアップに代表されるように、材料の微細な構造の制御には、作りたい秩序を強制的に課す場合と、対象の性質を見ながら自発的な秩序の発現に誘導する、二つのやりかたがある。生活を管理して厳格に指導すれば、学生たちはバリバリ実験結果を出してくれる（はず）。でも、本当にやりたくてやってる？いちいち口出したら、ウザいんちゃうかな？そもそも、面白いことは他人に言われなくてもやるわ！と、天の邪鬼な言い訳を重ねて、研究の詳細には最低限のトップダウンしか課さずに来てしまった。野放図なボトムアップもできるだけ泳がせて、「俺がやった」と思わせる。実際それで新しい芽がでることも多かった。うだうだやっても、ある時目覚めて「相転移」する奴もあるし、「自発形成」と「誘導」がうまくかみ合えばお互いハッピーだし。どこまで「美しい」結果にたどり着いたかはともかく、筆者と数年間一緒に研究してくれたたくさんの学生や同僚が「苦労はしたけど、自分の足で進んだ」と思ってくれたなら、学者として教員としてこれ以上の幸せはない。

これも有名な相転移の「マルテンサイト変態」を扱う金属の研究者であった筆者の父は「顕微鏡で見るとなあ、ときたますごくきれいな「顔」を見せてくれるのや。美女が振り向くみたいにな。」と話してくれた。ヘラクレイトスの言う万物流転は、輪廻ではなく諸行無常である。初めと終わりの間で、目まぐるしく移り変わるものの一瞬一瞬を切り取りながら進んできた研究人生で、ときたま「美しい」局面に目を見張る瞬間があった。不思議なことに、「美しい」と思えるものにはさらにその奥に不思議な原理が潜み、またその美しさがある種の秩序を伴う場合には、非常に有用な物性を発現する源にもなる。近年では分子設計の科学も格段に進歩して、有機合成化学者には「こんなに美しい分子を作れたら」という動機で研究されている方々もあり、望むものは自ら作るのが流行りのようだ。しかし、天から舞い降りた美女をしのぐ何かを人間が作れるわけがない。そして「これぞ絶世の美女！」とほれ込んでいたものの、良く見たらただの唐草模様にも見えてくるのが、運任せ研究の面白いところでもある。