

# 第 236 回

## 物質科学セミナー

総合科学プロジェクト「要素-システム研究」セミナーとの共催

題名：エントロピーに時間概念を導入する

～液体の「速い音速」問題からガラス転移の解明へ～

講師：梶原 行夫 氏 (総合科学研究科)

日時：2016 年 7 月 28 日 (木) 16:20 – 17:50

場所：総合科学部 K307

### 講演要旨：

エントロピーとは何か？科学の世界で広く使用される用語でありながら、この問いに専門的に答えるのはかなり難しい。歴史を紐解けば、熱力学の基礎を確立したクラウジウスの定義 ( $dS = dQ/T$ ) によれば、熱量である。一方、ボルツマンは統計力学の観点から、系の実現可能な微視的状态数であるとの定義 ( $S = k \cdot \log W$ ) を与えた。後者は言うなれば、前者のマクロな定義に対してミクロな空間概念を与えたとみることができよう。では、時間概念もあってもいいのでは？とのアイデアに、我々は近年の研究を通して至った。本セミナーでは、その経緯と今後の展望について語りながら、最初の問いに答える材料を提供してみたい。

近年我々は、液体の「速い音速」と呼ばれる現象について、主に非弾性X線散乱 (IXS) 手法を用いて研究を行ってきた。「速い音速」とは、分子動力学シミュレーションや非弾性散乱 (中性子/X線) などミクロな手法で測定した液体の音速が、超音波などのマクロな手法で測定した音速に比して非常に速く (概ね 2 倍程度) なる現象である [1]。この現象は (常温常圧付近の) 水で最初に観測されたが、我々の研究ではその他液体テルル系などでも観測され、その度合いは液体-液体相転移と連動して変化することがわかった [2]。一方これらの系については、超音波音速の異常性が過去に議論されており [3,4]、相転移に伴う混合のエントロピーによって音速が通常状態よりも減速しているとされている。しかし我々の IXS 測定では、見積もられる音速にはそのような異常性は見られなかった。ここから得られる結論は、これらの系は大きな「熱力学」エントロピーを有するが、IXS のような高周波数域 (THz) ではエントロピーはほぼゼロである。つまりエントロピーに時間概念を導入することでシンプルな解釈が可能になる。

時間概念の導入は、ボルツマンの定義の自然な拡張で対応できる。またガラスなど非エルゴード状態を理解するために一部の理論研究者の間で議論されてきたもの [5] と実はほぼ同じ方向性である。ただこれまでは、実験結果との直接的な関係が明らかではないという欠点があった。この概念は、特にガラス転移における比熱変化に新たな解釈を与えてくれる。またカウツマン・パラドックス [6]、熱力学第3法則の破れなどの問題を解決し、エイジング効果などにも知見を与えてくれるなど、ガラス転移の本質の理解に大きな寄与が出来ると考えている。

[1] G.Ruocco and F.Sette, *Condens. Mat. Phys.* **11** (2008) 29

[2] Y.Kajihara et al, in preparation

[3] H.Tanaka, *J.Chem.Phys.* **112** (2000) 799

[4] Y.Tsuchiya and E.F.W.Seymour, *J.Phys.C:Solid State Phys.* **15** (1982) L687

[5] J.C.Mauro et al, *J.Chem.Phys.* **126** (2007) 184511

[6] W.Kauzmann, *Chem. Rev.* **43** (1948) 219

5 研究科共同セミナーの認定科目です