

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K03888

研究課題名(和文) 低濃度水溶液ガラスのポリアモルフィック転移とその溶質効果に関する研究

研究課題名(英文) Effect of solute nature on the polyamorphic behavior of glassy dilute aqueous solution

研究代表者

鈴木 芳治 (SUZUKI, Yoshiharu)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主幹研究員

研究者番号：90236026

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、溶質が均一に分散した低濃度水溶液ガラスの作成法を確立し、低濃度水溶液ガラスの低温・高圧下での状態変化、(例えばポリアモルフィック転移、ガラス-液体転移、結晶成長過程など)を調べ、溶質が水のガラス状態や結晶状態に与える影響を明らかにした。本研究の主な成果は、トレハロース水溶液の圧力変化による可逆な液体-液体転移を実験的に初めて観察し、水の液液臨界点仮説の正当性を示した点である。また、溶質が立方晶氷の結晶成長を阻害していることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水溶液を用いたポリアモルフィック転移と液液転移に関する本研究は、その存在が疑問視されていた「2つの水の存在(水のポリアモルフィズム)」が水溶液の物性や構造に深く関係していること示している。本成果は、溶液化学や生化学などの水に関する全ての研究分野に「水のポリアモルフィズム」という新しい研究指針を与えている点で、学術的な意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, the low-concentration aqueous solution in which solutes are homogeneously dispersed is prepared. The transformations of low-concentration aqueous solution, such as the amorphous-amorphous transition, glass to liquid transition and crystal growth process, are examined at low temperatures and high pressures, and then the effects of solute on the states of glassy water and crystal ice were elucidated. The main result is the first experimental observation of a reversible liquid-liquid transition of trehalose aqueous solution with pressure change. This shows the validity of the liquid-liquid critical point hypothesis of water. In addition, it is shown that the solute inhibited the crystal growth of cubic ice.

研究分野：水と水溶液のポリアモルフィズム

キーワード：水 ポリアモルフィズム ポリオール水溶液 トレハロース水溶液 液体 液体転移 ポリアモルフィック転移 高圧液体冷却ガラス化法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

畜産・水産業、医療分野等で広く利用されている細胞の凍結保存技術と解凍技術において、細胞内外の水の結晶化による細胞への損傷は大きな課題である。その解決法の1つとして、凍結保護材の添加による試料内部の水のガラス化があるが、凍結保護材の毒性などの影響があるため、できるだけ少量の保護材の添加でガラス化することが望ましい。しかし、添加量が少ない試料のガラス化には速い冷却速度が必要になり、大量の試料をガラス化することは難しい。さらに、首尾よくガラス化できても、凍結試料を解凍する過程でガラス化した水は結晶化し、細胞へのダメージを与える。そこで、細胞の凍結保存技術と解凍技術を向上させるためには、少量の添加物質がガラス状態の水と結晶水へ与える影響を明らかにする必要がある。

一方で、これまでの過冷却水やガラス状態の水に関する研究は、「水には低温で2つの液体状態が存在(水のポリアモルフィズム)し、2つの水に関係する液液臨界点(LLCP)が存在すること」が示唆されている。(図1) このLLCP周辺の2つの水の揺らぎが、水の低温での奇妙な振る舞い(例えば、4°C密度極大など)の原因だと考えられている。しかし、水は低温で急速に結晶化するために、液体状態を保持しながらの2つの水の実験は難しく、水のポリアモルフィズムに関する実験的研究は遅れている。水の結晶化を避けるために、比較的濃度の濃い水溶液を利用した水のポリアモルフィズムの実験が進められているが、高濃度領域では溶質と水との相互作用の影響が強いため、バルクの水(純水)のポリアモルフィックな現象と関係づけることが難しい。また、バルク水に近い状態の溶媒水を持つ低濃度水溶液は、低温で溶媒水の一部が結晶化し、偏析を起こすため、溶質が均一に分散したガラス状態を調整することができず、低濃度水溶液から純水に外挿することで水のポリアモルフィズムを検証することは難しかった。そのため、低濃度水溶液ガラスの研究は重要であるにも関わらず、低濃度水溶液の水のポリアモルフィズムの実験的研究は皆無に近かった。

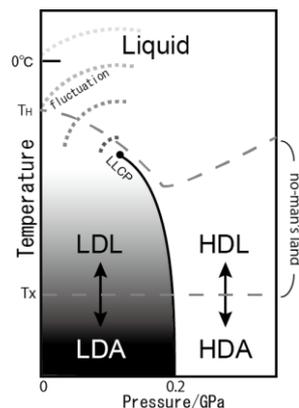


図1

2. 研究の目的

本研究の目的は、低濃度水溶液ガラスのポリアモルフィズムの研究を通じて、溶質が溶媒水のガラス状態と結晶氷に及ぼす影響を解明することである。研究代表者は、低濃度水溶液を高圧下で冷却することで、溶質が均一に分散した状態の偏析していない水溶液ガラスを作成する技術を確立し、これまで不可能であった低濃度水溶液ガラスの実験を可能にすることで、低濃度領域の水溶液ガラスがポリアモルフィック転移を示すことを初めて明らかにした。本研究はポリオール、糖などの多種多様な物質の低濃度水溶液ガラスのポリアモルフィックな振る舞いを調べ、溶質が溶媒水のガラス状態へ及ぼす影響の差異を明らかにすることを目的とする。特に、物質が2つの水のガラス状態(低密度状態と高密度状態の水)の安定性に与える影響、ポリアモルフィック転移、ガラス状態の結晶化に及ぼす影響、ガラス-液体転移への影響、などを明らかにする。加えて、水溶液のポリアモルフィックな振る舞いから、水のポリアモルフィズムの正当性を示す。

一方で、低濃度水溶液ガラスが結晶化した後、溶質が氷の結晶成長過程に及ぼす効果についても明らかにする。水の低密度ガラスを昇温し結晶化させたとき、積層欠陥をもった氷 Isd が形成され、氷 Isd は 200K 付近で六方晶氷(氷 Ih)に転移する。低濃度水溶液ガラスの結晶化後の結晶状態は溶質が分散した状態であり、少量の物質が氷に及ぼす影響を調べるために適した系である。添加物質が水溶液ガラスの結晶の核形成や氷 Isd の構造、氷 Isd の成長過程、氷 Isd → 氷 Ih 転移、偏析過程などに与える影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 高圧液体冷却ガラス化法 (Pressure liquid cooling vitrification method:PLCV 法)

一般に、高濃度水溶液は低温では結晶化せずにガラス化する。しかし、低濃度の水溶液を冷却すると、溶媒水の一部が氷 Ih に結晶化し、水リッチな結晶氷 Ih と溶質リッチな高濃度水溶液(または水溶液ガラス)に偏析する。この偏析は少量の溶質がバルクの水のガラス状態に与える影響を実験的に調べることを不可能にしていた。本研究では、低濃度領域で溶質が均一に分散した状態の水溶液ガラスを作るために、高圧液体冷却ガラス化法(PLCV 法)を用いて、低濃度水溶液をガラス化させた。

具体的な PLCV 法の手順は、図2に示すように、水溶液を室温で 0.3GPa (3000 気圧)に加圧し、40K/min の冷却速度で 77K まで冷却して、ガラス化する。形成されたガラス試料のラマンスペクトルと X 線回折パターンは、結晶氷を含んでいないガラス状態であることを示している。1

気圧、77K で回収した試料の外見は透明であることから、偏析が生じていないことが推測される。また、ラマンスペクトルと X 線回折パターンは、PLCV 法で作られた低濃度水溶液の溶媒状態は高密度アモルファス氷 (HDA) ライクである高密度ガラスであることを示している。本研究は、この高密度水溶液ガラスを出発試料とした。

(2) 圧力変化による精密体積測定 (ポリアモルフィック転移の測定)

低濃度水溶液のポリアモルフィック転移は、温度一定にして加圧・減圧過程の体積変化を測定するによって調べられた。例えば、0.03 モル分率のグリセロール (GL) 水溶液ガラスは、減圧すると低圧で体積が急激に増大し、低密度の GL 水溶液ガラスに転移する。(図 3) 低密度 GL 水溶液ガラスの溶媒状態は低密度アモルファス氷 (LDA) ライクなガラス状態である。この低密度 GL 水溶液ガラスを同じ温度で加圧すると、高圧側で急激に体積が収縮し、元の高密度 GL 水溶液ガラスに転移する。この水溶液ガラスの高密度状態と低密度状態間の転移は、水の LDA-HDA 転移に関係したポリアモルフィック転移である。

水溶液ガラスのポリアモルフィック転移は温度に依存し、減圧過程の高密度状態から低密度状態へのポリアモルフィック転移圧力は温度の上昇とともに低圧側に、加圧過程の低密度状態から高密度状態へのポリアモルフィック転移圧力は温度の上昇とともに高圧側にシフトする。

(図 3) また、ポリアモルフィック転移は濃度に依存する。濃度の増加とともに、ポリアモルフィック転移は低圧側にシフトし、転移時の体積変化のステップの傾きは緩やかになり、体積変化のステップ幅は小さくなる。GL 水溶液の場合、0.12 モル分率以上の濃度では、ステップ状の体積変化はなくなり、単調な体積変化になる。つまりポリアモルフィック転移は観測されなくなる。

これらの水溶液のポリアモルフィック転移の溶質効果を定量的に議論するため、加圧過程の体積曲線 (Vc) から減圧過程の体積曲線 (Vd) の差 ($\Delta V=V_c-V_d$) を求め、 ΔV の最大値 (ΔV_{max}) と ΔV_{max} の圧力 ($P_{V_{max}}$) の温度依存性と濃度依存性を調べた。(図 4) 本研究では、主に $P_{V_{max}}$ の濃度依存性の振る舞いからポリアモルフィック転移の相境界と LLCP の位置を見積もり、溶媒状態の P-T-x 相図 (図 5) を作成することで「ポリアモルフィック転移の相境界線の溶質効果」と「臨界点位置の溶質効果」を定量的に議論した。

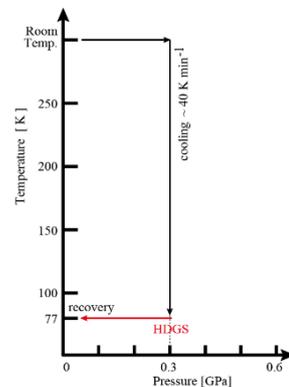


図 2

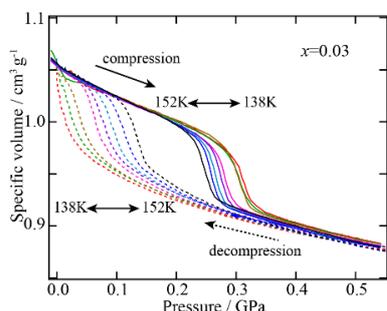


図 3

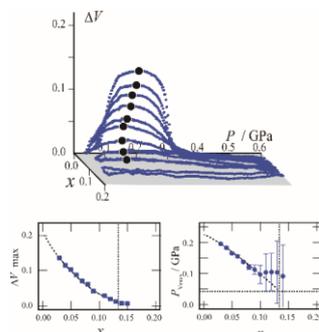


図 4

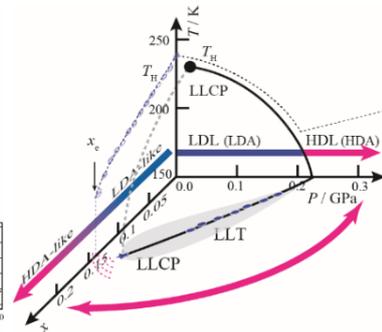


図 5

(3) サンプル

本研究で使用された水溶液を以下に示す。

- ① ポリオール水溶液のポリアモルフィック転移の溶質組成依存性に関する研究ではポリオール (エチレングリコール (EG)、グリセロール (GL)、エリトリール (ER)、キシリトール (XL)、ソルビトール (SO)、1,2 プロパンジオール (PD12)、1,3 プロパンジオール (PD13)) が溶質として用いられた。ポリオールは、EG、GL、ER、XL、SO の順に OH 基と炭素の数を 1 個ずつ増加し、分子サイズが大きくなる。PD12 と PD13 は GL から OH 基を 1 個だけ取り除いたポリオールであり、PD12 は GL の分子端の炭素から、PD13 は GL 分子の中央の炭素から OH 基を取り除いた分子である。
- ② 液体-液体転移の観測では、トレハロース (TR) 水溶液が用いられた。
- ③ 低濃度水溶液ガラスの結晶化後の結晶成長測定に関する研究は、純水 (HAD と LDA)、GL 水溶液 (0.07 モル分率)、TR 水溶液 (0.023 モル分率) が用いられた。

4. 研究成果

(1) 水溶液のポリアモルフィック転移の溶質効果

ポリオール水溶液のポリアモルフィック転移の溶質効果を調べるために、EG、GL、ER、XL、SO の水溶液のポリアモルフィック転移を測定した。これらの水溶液のポリアモルフィック転移の温度依存性および濃度依存性はどれも GL 水溶液と同じ傾向を示した。

ポリアモルフィック転移の溶質効果の差異をより明確にするために、各水溶液の 150K の P-x 面の相境界 (ER 水溶液は 145K の相境界) を図 6-a に示す。溶質の分子サイズが大きくなるにつ

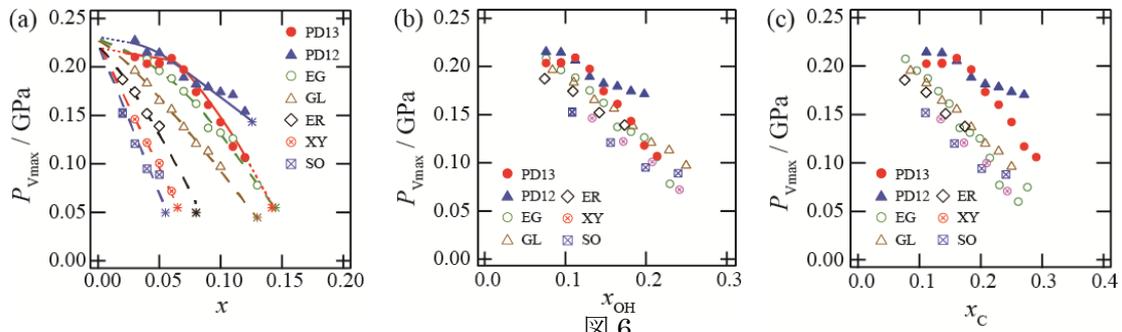


図 6

れ (EG, GL, ER, XL, SO の順)、ポリアモルフィック転移の相境界は低濃度側に、臨界点位置も低濃度側にシフトしている。溶質の OH 基濃度 (溶質の炭素数濃度) で P_{Vmax} をプロットした時 (図 6-b)、これらの水溶液の相境界はほぼ重なることが分かった。これは、ポリアモルフィック転移が溶質の OH 基もしくは溶質サイズのどちらかに影響を受けていることを示している。

OH 基の影響と溶質サイズの影響を区別するために、PD12 水溶液と PD13 水溶液のポリアモルフィック転移を測定し、上記のポリオール水溶液と比較した。PD12 水溶液と PD13 水溶液の 150K の P-x 面の相境界を図 6-a に示す。PD12 と PD13 の相境界は ER の相境界とほぼ重なり、PD12 は濃度が増すにつれ ER の相境界から高圧側に逸れる。一方、溶質の OH 基濃度でプロットした場合 (図 6-b)、PD12 と PD13 の相境界は他のポリオール水溶液の相境界とほぼ重なる。しかし、溶質の炭素数濃度でプロットすると (図 6-c)、PD12 と PD13 の相境界は他の境界と重ならない。

これらの結果は、水のポリアモルフィック転移が溶質の OH 基の影響を強く受けていることを示している。OH 基の濃度が増すにつれ相境界が低圧側に折れ曲がり、高密度ガラスの領域が広がることから、溶質の OH 基が HDA ライクな溶媒水を安定化させている。おそらく溶質と水との水素結合相互作用が水の HDA 状態を安定化させているのだろう。一方で、PD12 水溶液の臨界点が他のポリオール水溶液より高圧力側に位置し、PD12 水溶液の相境界が高濃度領域で他のポリオール水溶液の相境界から高圧側に逸脱している。この逸脱は、PD12 分子は CH₃ 基を持ち、グリセロール分子より疎水性が高いことが原因なのかもしれない。つまり、疎水基は、親水性の OH 基とは異なり、LDA ライクな溶媒水を安定化させていることを暗示している。疎水基と水の LDA 状態の安定化との関係はまだ推測の域であり、今後の研究によるさらなる検証が必要ではあるが、今回のポリアモルフィックな振る舞いの溶質効果に関する研究結果は、水と物質の相互作用 (例えば、親水性水と疎水性水) に新しい知見を与える可能性がある。

(2) トレハロース (TR) 水溶液による可逆な液体-液体転移の直接観測

TR 水溶液ガラスは 161K 以上で結晶化し、160K 付近までの幅広い温度領域でのポリアモルフィック転移の観測が可能になる。高い TR 水溶液ガラスの結晶化温度は、TR 分子が水のガラス状態、特に LDA を安定化していることを示している。

図 7 に 159K の TR 水溶液ガラスの減圧過程と加圧過程の体積変化曲線を示す。高密度状態の減圧過程で、 ~ 0.32 GPa で減圧曲線の傾きが大きくなる。これは、高密度状態が柔らかくなり、ガラスから液体に変化したことを意味する。図 8 に示すように、減圧による高密度状態のガラス \rightarrow 液体転移の圧力 (P_g) は温度が下がるにつれ低圧側にシフトする。 P_g の左側の領域にある高密度 TR 水溶液はガラス状態であり、左側の領域は液体状態であることを意味している。一方で、低密度ガラスの加圧過程で、高密度状態へのポリアモルフィック転移の圧力 (P_{LtoH}) は、温度が下がるとともに高圧側にシフトする。図 8 で示すように、 P_{LtoH} は 140K 付近で P_g と交差し、140K 以下では P_{LtoH} は高圧側にずれ、ポリアモルフィック転移の開始が遅れる。140K 以下のこのポリアモルフィック転移の遅れは、高密度 TR 水溶液がガラス状態であるために粘性が高く、圧力の変化に対して状態変化が追従できないために生じたものであり、 P_g の左側の領域がガラス状態の領域であることと矛盾しない。

TR 水溶液ガラスのガラス \rightarrow 液体転移は、1 気圧での DSC 測定でも確認された。高密度 TR 水溶液のガラス転移温度 T_g (1 気圧) は約 117K であり、その値は減圧曲線から求めた P_g と矛盾しない

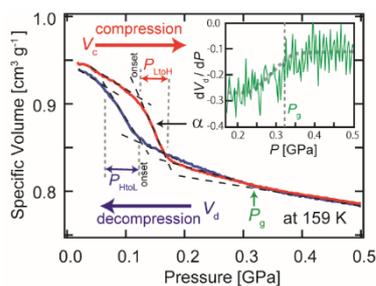


図 7

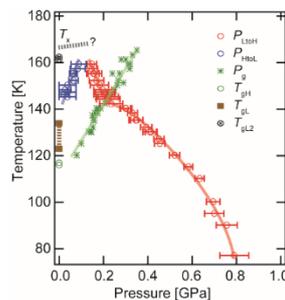


図 8

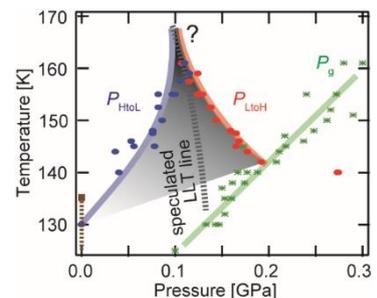


図 9

い。(図8)一方、低密度TR水溶液ガラスのT_gは123~135Kであることが分かった。純水のLDAのT_gが高圧下では低くなることが予想されているので、140K以上、低圧力領域にある低密度TR水溶液は液体状態であることが推測される。

以上の結果を勘案すると、140K以上でP_gより低圧側の領域(図9)に存在するTR水溶液は、低密度状態と高密度状態の両者の状態が液体状態であると結論付けられる。つまり、図7で示した159Kのポリアモルフィック転移は液体-液体転移である。また、この液体-液体転移に圧力ヒステリシスが存在し、ヒステリシスの幅が温度の上昇とともに狭くなる(図9)ことから、この液体-液体転移は1次の相転移であることが示された。

本研究で、圧力変化に対する可逆な液体-液体転移が初めて実験で観測された。特に低密度液体から高密度液体への液体-液体転移の直接観測は初めてである。TR水溶液のポリアモルフィック転移を濃度0に外挿した時の境界線の位置が純水のLDAとHADの境界線と矛盾しないことから、TR水溶液の液体-液体転移は水に関係した液体-液体転移である。従って、低濃度TR水溶液で1次の液体-液体転移が実際に確認された事実は、水のLLCPの存在を強く示唆している結果であり、非常に画期的な成果と言える。

(3)低濃度水溶液ガラスの結晶化後の結晶成長過程

低濃度GL水溶液ガラスと低濃度TR水溶液ガラスの結晶化後の氷の結晶成長過程をPXRD法で調べ、純水と比較した。(図10)高密度GL水溶液ガラスは約128Kで低密度GL水溶液ガラスにポリアモルフィック転移した後、146K付近で結晶化する。結晶化温度はLDAの結晶化温度(~138K)よりかなり高い。PXRDパターンの解析から結晶化直後に形成されるGL水溶液内の結晶氷はcubicityが高い数nmサイズの氷Isdであることがわかった。このナノサイズの氷Isdの結晶成長は、純水のLDAが結晶化した時に形成される氷Isdの結晶成長よりかなり遅い。さらに、200K付近でGL水溶液内の氷Isdは氷Ihに転移する。Isd-Ih転移直後に、GL水溶液は急速に巨視的な偏析が起こり、試料の外見は透明から白濁に変化した。

これらの実験結果(①GL水溶液はガラスの結晶化温度が高いこと(つまり、核形成を遅いこと)、②氷Isdの結晶成長が遅いこと、③巨視的な偏析がIsd-Ih転移と関係していること)は、GL分子が水分子の再配列の動きを抑制していることを示している。

TR水溶液のPXRD測定は、0.1Paの真空下と窒素ガスをページして1気圧下の2つの条件下で行われた。高密度TR水溶液ガラスは約145Kで低密度TR水溶液ガラスにポリアモルフィック転移した後、163K付近で結晶化した。結晶化温度は低密度GL水溶液ガラスの結晶化温度(148K)より高い。PXRDパターンの解析から、結晶化直後に形成されるTR水溶液内の結晶氷は、GL水溶液と同様に、cubicityが高く、数nmサイズの氷Isdであることがわかった。

1気圧下のPXRD測定では、ナノサイズの氷Isdの結晶成長は、純水やGL水溶液内の氷Isdの結晶成長よりかなり遅い。また、TR水溶液内の氷Isdは238K付近で氷Ihに転移し、通常の氷Isdの転移温度(~200K)に比べ30Kほど高い。つまり、TR水溶液内では氷Isdが238Kまで存在することを示している。また、Isd→Ih転移後に巨視的な偏析が起こることが観測された。偏析が起こる時期が氷Isd→Ih転移と関係していることは、GL水溶液の偏析現象と一致している。

一方で、真空下でもナノサイズの氷Isdの結晶成長は遅く、氷Isdは230K付近まで存在する。しかし、氷Isdから氷Ihへの転移は起こらず、200K付近からPXRDパターンの結晶氷のピークは徐々に減少し始め、268K付近ではほぼ消滅する。PXRD測定後に室温で回収された試料はアモルファスのTR粉末であった。これは、真空下で氷が昇華したことを示している。この真空下で昇華は200K以上でも氷Isdの粒径が小さくために起こったと推測される。また、偏析が起こる前の溶質が分散した状態で昇華が進むため、アモルファスのTRが形成されたと考えられる。

本研究では、GL水溶液よりも、①TR水溶液ガラスの結晶化温度が高く、②氷Isdの結晶成長が遅く、③氷Isd→Ih転移の温度が高いことが分かった。これらの事実は、TR分子はGL分子よりも水分子の再配列するための動きを阻害する効果が高いことを示唆している。

本研究の総括として、低濃度水溶液ガラスを作成し、少量の溶質分子がバルクの水のガラス状態や結晶状態に与える影響を実験的に調べた。そして、溶質の存在が水のポリアモルフィックな振る舞いや氷の結晶成長に大きな影響を与えていることが明らかになった。本研究成果は、水のポリアモルフィックな現象を利用すれば、水溶液の構造や機能をコントロールできる可能性を示唆していることである。つまり、水溶液の構造や物性を理解する上で、水のポリアモルフィズムの視点からの考察と理解が重要である。溶液化学、低温生物学、食品工学など水に関する分野では、水のポリアモルフィズムを念頭に置いた研究が今後必要であることを、本研究は指摘している。

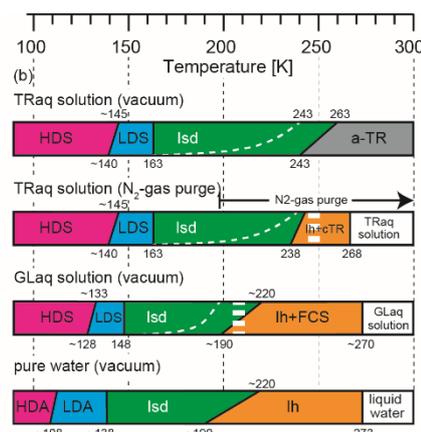


図10

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Suzuki Yoshiharu, Takeya Satoshi	4. 巻 24
2. 論文標題 Transformation process of ice crystallized from a glassy dilute trehalose aqueous solution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 26659 ~ 26667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp02712g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Yoshiharu	4. 巻 119
2. 論文標題 Direct observation of reversible liquid-liquid transition in a trehalose aqueous solution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 e2113411119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.2113411119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 鈴木芳治	4. 巻 45
2. 論文標題 ポリオール水溶液のポリアモルフィズム	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 熱測定	6. 最初と最後の頁 2-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishihara Senri, Takayama Tetsuyuki, Sakaguchi Miyuki, Otsu Takuhiro, Yagasaki Takuma, Suzuki Yoshiharu, Yamaguchi Shoichi	4. 巻 53
2. 論文標題 Raman spectroscopy of isotopically pure and diluted high and low density amorphous ices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Raman Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 1773 ~ 1784
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jrs.6322	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Yoshiharu	4. 巻 152
2. 論文標題 Non-segregated crystalline state of dilute glycerol aqueous solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 144501 ~ 144501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0003787	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Yoshiharu, Takeya Satoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Slow Crystal Growth of Cubic Ice with Stacking Faults in a Glassy Dilute Glycerol Aqueous Solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 9432 ~ 9438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c02716	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Yoshiharu Suzuki, Satoshi Takeya
2. 発表標題 Crystallization of a glassy dilute trehalose aqueous solution and its crystal ice transformation process after the crystallization
3. 学会等名 The 24th Trehalose Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木芳治
2. 発表標題 低濃度トレハロース水溶液の可逆な液液転移の直接観測
3. 学会等名 第44回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木芳治、竹谷敏
2. 発表標題 低濃度トレハロース水溶液ガラスの結晶化後の氷の結晶成長過程
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木芳治、竹谷敏
2. 発表標題 低濃度トレハロース水溶液ガラスの結晶化後の氷Isdの結晶成長過程
3. 学会等名 H2Oを科学する2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木芳治
2. 発表標題 低濃度水溶液ガラスの結晶化とその後の結晶成長過程
3. 学会等名 NIMS先端計測シンポジウム2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木芳治
2. 発表標題 水と水溶液のポリアモルフィズム
3. 学会等名 京都大学 複合原子力科学研究所セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木芳治
2. 発表標題 水と水溶液のポリアモルフィズム
3. 学会等名 第9回「未来材料」セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木芳治
2. 発表標題 水のポリアモルフィズムから見た水溶液の溶媒状態
3. 学会等名 九州大学 量子生物化学公開セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木芳治
2. 発表標題 低濃度トレハロース水溶液のポリアモルフィック転移とガラス転移
3. 学会等名 東京大学物性研究所短期研究会「ガラスおよび関連する複雑系の最先端研究」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木芳治
2. 発表標題 トレハロース水溶液の圧力誘起液-液転移
3. 学会等名 14th Mini-Symposium on Liquids (MSL2021)（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木芳治
2. 発表標題 トレハロース水溶液の圧力誘起液 - 液転移
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木芳治
2. 発表標題 圧力変化によるトレハロース水溶液の可逆な液液転移
3. 学会等名 H2Oを科学する・2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木芳治
2. 発表標題 低濃度トレハロース水溶液の可逆な液液転移
3. 学会等名 NIMS先端計測シンポジウム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木芳治、竹谷敏
2. 発表標題 低濃度グリセロール水溶液の偏析していない結晶状態
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木芳治
2. 発表標題 低濃度グリセロール水溶液ガラスの結晶化プロセス
3. 学会等名 H2Oを科学する・2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木芳治、竹谷敏
2. 発表標題 低濃度グリセロール水溶液ガラス内の氷Icの核形成過程
3. 学会等名 NIMS先端計測シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>Water Polyamorphism https://www.nims.go.jp/water/j_index.html 水には2種類の液体があった！～トレハロース水溶液の可逆な液体 - 液体転移の直接観測～ https://www.nims.go.jp/news/press/2022/02/202202100.html 材料のチカラ 水 https://www.nims.go.jp/chikara/column/icewater.html 物質・材料研究機構 電子顕微鏡グループ ホームページ https://www.nims.go.jp/AEMG/index-j.html</p>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------