

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：32644

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K14679

研究課題名（和文）分子性液体のポリアモルフィズムと分子運動の関係

研究課題名（英文）Polyamorphism and molecular dynamics of molecular liquids

研究代表者

佐々木 海渡（Sasaki, Kaito）

東海大学・理学部・助教

研究者番号：60806173

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：シリコンやリン、シリカ（SiO<sub>2</sub>）、およびいくつかの分子性液体には、単一成分でありながら熱力学的な性質が全く異なる2つのアモルファス状態が存在する。これはアモルファス状態の多形としてポリアモルフィズムとよばれる。本研究ではポリアモルフィズムを示す水素結合性の分子性液体の分子運動をポリアモルフィック転移前後で特徴づけることを目的とし、糖アルコールの一つであるマンニトールを主な試料に用い、ガラス形成物質で広く観測される緩和やJohari-Goldstein緩和の特徴とポリアモルフィック転移の関係を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

実験的に到達が困難な圧力、温度領域を含めれば、ほとんどすべての液体がポリアモルフィズムを示すという意見がある。これはつまり、液体の基本的な性質を理解する上で、ポリアモルフィズムが重要な考え方の一つであることを意味している。よって、水素結合性の分子性液体のポリアモルフィズムと分子運動の関係を議論した本研究は、広く液体の物性を議論するために必要な情報となりうる。

研究成果の概要（英文）：Silicon, phosphorus, silica (SiO<sub>2</sub>), and some molecular liquids have two amorphous states with single components but completely different thermodynamic properties. This has been called polyamorphism, a polymorph of the amorphous state. This study aims to characterize the molecular motion of hydrogen-bonded molecular liquids exhibiting polyamorphism before and after the polyamorphic transition. We used mannitol, one of sugar alcohols, as the main sample to investigate the characteristics of  $\alpha$ -relaxation and Johari-Goldstein  $\beta$ -relaxation, which are widely observed in glass-forming materials, and their relationship to the polyamorphic transition.

研究分野：化学物理、ソフトマターの物理

キーワード：ポリアモルフィズム マンニトール ガラス転移 Johari-Goldstein 緩和 緩和

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

シリコンやリン、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) およびいくつかの分子性液体には、単一成分でありながら熱力学的な性質が全く異なる 2 つのアモルファス状態が存在する。[G. Franzese, 他, *Nature*, **409**, 692-695 (2001)]これはアモルファス状態の多形としてポリアモルフィズムとよばれる。2 つの状態は圧力や温度の変化により 1 次転移的に相互に転移する。この相転移がポリアモルフィック転移である。ポリアモルフィズムの原因として、注目する液体の液体構造がネットワーク性であることや、凝集力として異方的なポテンシャルを持つこと、特徴的な 2 つの距離を持つポテンシャルを持つことなどが提案されている。また、実験的に到達が困難な圧力、温度領域を含めれば、ほとんどすべての液体がポリアモルフィズムを示すとの意見もある。これはつまり、液体の基本的な物性を理解する上で、ポリアモルフィズムが重要な考え方の一つであることを意味している。

分子性液体ではマンニトール、n-ブタノール、亜リン酸トリフェニル、水においてポリアモルフィック転移が実験的に発見されている。[T. Hajime, *Euro. Phys. J. E*, **35**, 113 (2012)][O. Mishima, 他, *Nature*, **310**, 393-395 (1984)]ポリアモルフィック転移のキネティクスやそのメカニズムは熱測定や顕微鏡観察、各種の分光法や散乱法によりよく調べられてきた。亜リン酸トリフェニルでは広帯域誘電分光測定を用いた研究から、2 つの液体状態でガラス転移をもたらず協同的な分子運動(いわゆる 緩和)の温度依存性が異なることや、局所的な分子運動(いわゆる Johari-Goldstein 緩和)の特徴がほとんど同じであることがわかっている。[S. Dvinskikh, 他, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1727-1737 (1999)]しかし、水素結合をもつ分子性液体については 2 つの液体状態の間の分子運動の違いは未だ明らかになっていない。

### 2. 研究の目的

本研究ではポリアモルフィズムを示す水素結合性の分子性液体の分子運動をポリアモルフィック転移前後で特徴づけることを目的とした。具体的には、糖アルコールの一つであるマンニトールを主な試料とし、ガラス形成物質で広く観測される 緩和や Johari-Goldstein 緩和の特徴とポリアモルフィック転移の関係を調べる。

### 3. 研究の方法

測定試料として、純粋なマンニトール、マンニトールとソルビトールの混合物、D-マンニトールと L-マンニトールの混合物を用いた。融点以上で液体状態となった試料を急冷し、Super Cooled Liquid (SCL) と呼ばれるアモルファス状態の試料を調製した。SCL 試料をゆっくりと昇温することでもう一つのアモルファス状態である Phase X に変化させた。

分子運動の観測手法として広帯域誘電分光法、熱分析 (DSC) を用いた。誘電分光測定については、極板間隔を  $100 \mu\text{m}$  とした平行平板型電極で試料を挟み、様々な温度で周波数範囲  $100\text{MHz} \sim 10\text{MHz}$  で誘電率測定を行った。熱分析についてはアルミニウム製の小さな容器に試料を入れ、窒素雰囲気下において、様々なスキャンレートで昇降温させ、それに伴う相転移やガラス転移による熱の出入りを記録した。

### 4. 研究成果

#### A: 純粋なマンニトールの Johari-Goldstein 緩和とポリアモルフィズム

純粋なマンニトールの誘電緩和測定から、そのガラス転移温度以下において、誘電緩和過程が一つ観測された。この緩和過程は SCL から Phase X へのポリアモルフィックな転移に伴って誘電緩和時間がおよそ 1.5 桁変化し、誘電損失ピークが鋭くなった。(図 1 を参照) また、誘電緩和強度がおよそ 2 倍になった。これらのことから、Phase X は SCL と比較してより秩序だっており、その液体構造として、水酸基の向きが完全なランダムではなく、平均的にはわずかながら並行となっていることが示唆された。

一方、すべての測定がガラス転移温度以下、もしくはそのごく近傍で行われたため、2 つの状態で熱履歴が大きく異なることが測定結果にどれほど影響するのかを定量することができなかった。

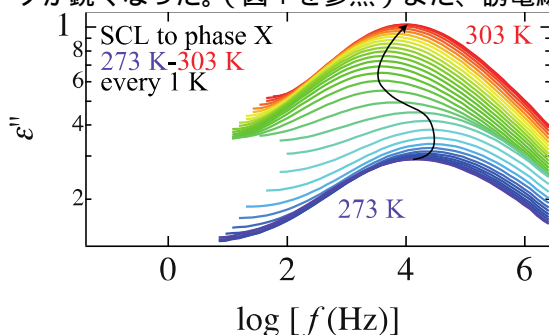


図 1: 様々な温度における純粋なマンニトールの誘電損失スペクトル。

## B : マンニトールとソルビトールの混合物の Johari-Goldstein 緩和とポリアモルフィズム

マンニトールとソルビトールの混合物において、熱分析によりポリアモルフィックな転移が起こる温度とガラス転移温度を決定し、その温度周辺の誘電緩和測定を行った。マンニトールとソルビトールの混合物では、純粋なマンニトールと比較して、ガラス転移温度よりいくらか高い温度でも相転移が起こりにくく安定であったことから、ガラス転移温度以上で試料を十分に緩和させて実験を行うことができた。誘電緩和測定の結果から、2つの状態 (SCL と Phase X) において、それぞれの状態での Johari-Goldstein 緩和と緩和を誘電緩和として観測することができた。Johari-Goldstein 緩和については、その特徴は純粋なマンニトールのものとほぼ同じであり、マンニトールとソルビトールの混合比 (M/S 混合比) に依存しなかった。本研究において誘電緩和過程として観測されるのは双極子のゆらぎであるから、マンニトールとソルビトールの混合物の場合、極性基である水酸基の分子運動が、SCL と Phase X のそれぞれの状態において、M/S 混合比によらないことを意味している。これは Johari-Goldstein 緩和が局所的な分子運動によって決定されることから理解できる。また、試料は十分に緩和されているため、純粋なマンニトールの実験で得られた2つの状態 (SCL と Phase X) における液体構造に関する議論がより確実なものとなった。

一方、緩和については、誘電緩和時間が 100s となる温度として定義したガラス転移温度が熱分析で求めたガラス転移温度とよく一致したことから、緩和の分子運動論的な起源は多数の分子の共同的な運動であることがわかった。また、M/S 混合比に応じてガラス形成物質に特徴的な温度低下に伴う分子運動のスローダウンの様子やガラス転移温度が変化した。しかし、ソルビトールとマンニトールでは分子の立体構造が若干異なることから、見出された M/S 混合比依存性をポリアモルフィズムと直接関連付けて議論することは難しかった。

## C : D-マンニトールとL-マンニトールの混合物の 緩和とポリアモルフィズム

鏡像異性体の関係にある D-マンニトールと L-マンニトールを様々な混合比 (D/L 混合比) で混合し、その SCL と Phase X の誘電緩和を調べた。この系でも熱分析を用いて熱物性を決定した。D-マンニトールと L-マンニトールを混合した場合でも、マンニトールとソルビトールを混合させた場合と同様に、ガラス転移温度よりいくらか高い温度でも相転移が起こりにくかった。また、D/L 混合比を 1 : 1 とした場合、本研究の範囲ではポリアモルフィックな転移や結晶化は起こらなかった。誘電緩和測定では、2つの状態 (SCL と Phase X) において、それぞれの状態での Johari-Goldstein 緩和と緩和を誘電緩和として観測することができた。Johari-Goldstein 緩和の特徴は純粋なマンニトールやマンニトールとソルビトールの混合物のそれと本質的に同じで、D/L 混合比に依存しなかった。これまでの糖アルコールのガラス転移に関する研究によれば、糖アルコールの Johari-Goldstein 緩和の緩和時間とその温度依存性は炭素数や圧力の変化、構造の変化によらないことが明らかになっている。よって、ポリアモルフィック転移前後で現れたマンニトールの Johari-Goldstein 緩和の特徴の変化はポリアモルフィック転移のみが影響しているのだと期待された。

一方、緩和については鏡像異性体の混合物を用いることで分子構造や分子量によらない議論が可能となった。緩和の誘電緩和時間の温度依存性から、Phase X は SCL より “strong” なガラスであることが示唆された。これは水素結合をもち、ポリアモルフィズムを示す代表的な物質である水においても同様な特徴 (つまり、2つの状態の内、低密度な状態がもう片方よりも strong であること) が報告されており [K. Amann-Winkel, 他, *PNAS*, **110**, 17720-17725 (2013)], ポリアモルフィズムを示す水素結合性の分子性液体における分子運動の特徴であることが示唆された。また、緩和の誘電緩和時間は、Phase X では D/L 混合比に依存し、SCL では D/L 混合比に依存しなかった。Phase X で観測された緩和の誘電緩和時間は D/L 混合比を 1 : 1 に近づけると小さくなり、SCL で観測された緩和の誘電緩和時間に近づいた。これは、D/L 混合比を 1 : 1 に近づけることで Phase X の液体構造が SCL の液体構造に近づいたことを意味している。

さらに重要な事柄として、この系における液体-液体相転移の存在の可能性について議論することができた。急冷により調製した SCL 試料は温度上昇によりガラス転移温度を超えて液体となり、その後ポリアモルフィック転移を経て Phase X となった。この Phase X の緩和の誘電緩和時間から見積もったガラス転移温度はポリアモルフィック転移が起こった温度よりも低い温度であった。(図2を参照)このことから、この系においてはポリアモルフィック転移が液体-液体間での平衡1次相転移である可能性が強く示唆された。

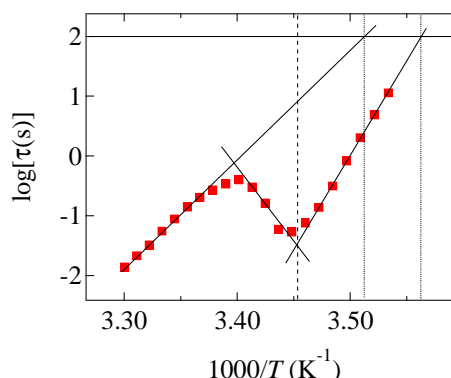


図2 : D-マンニトールとL-マンニトールの混合物の 緩和の緩和時間の温度の逆数依存性。縦破線がポリアモルフィック転移温度を示し、試料はその低温側で SCL 状態、高温側で Phase X 状態である。縦点線が 緩和の緩和時間を 100s に外挿して定義した 2つの状態それぞれのガラス転移温度である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Tsukahara Tatsuya, Sasaki Kaito, Kita Rio, Shinyashiki Naoki	4. 巻 24
2. 論文標題 Dielectric relaxations of ice and uncrystallized water in partially crystallized bovine serum albumin?water mixtures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 5803 ~ 5812
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP05679D	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 Sasaki Kaito, Takatsuka Masanobu, Shinyashiki Naoki, Ngai Kia L.	4. 巻 333
2. 論文標題 Relating the dynamics of hydrated poly(vinyl pyrrolidone) to the dynamics of highly asymmetric mixtures and polymer blends	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 115907 ~ 115907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2021.115907	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 該当する
1. 著者名 佐々木海渡、鈴木芳治	4. 巻 56
2. 論文標題 新しい高圧力下誘電分光測定用電極の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 東海大学紀要理学部	6. 最初と最後の頁 20 ~ 27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18995/24352640.56.20	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 塚原達也、佐々木海渡、喜多理王、新屋敷直木	4. 巻 56
2. 論文標題 広帯域誘電分光法による氷結したウシ血清アルブミン水溶液の氷の分子運動	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 東海大学紀要理学部	6. 最初と最後の頁 28 ~ 42
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18995/24352640.56.28	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 Sasaki Kaito, Popov Ivan, Feldman Yuri	4. 巻 150
2. 論文標題 Water in the hydrated protein powders: Dynamic and structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 204504 ~ 204504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5096881	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 該当する

1. 著者名 瀧川瑞季, 佐々木海渡, 喜多理王, 伊達重之	4. 巻 41-1
2. 論文標題 モルタルのフレッシュ特性におよぼす化学混和剤への熱刺激効果	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 1139 ~ 1144
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 Fujii Mitsuki, Sasaki Kaito, Matsui Yurika, Inoue Shiori, Kita Rio, Shinyashiki Naoki, Yagihara Shin	4. 巻 124
2. 論文標題 Dynamics of Uncrystallized Water, Ice, and Hydrated Polymer in Partially Crystallized Poly(vinylpyrrolidone)-Water Mixtures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 1521 ~ 1530
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b11552	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 Kaito Sasaki, Kenta Bandai, Masanobu Takatsuka, Mitsuki Fujii, Minato Takagi, Rio Kita, Shin Yagihara, Hiroshi Kimura, Naoki Shinyashiki	4. 巻 8
2. 論文標題 Heterogeneous Solvent Dielectric Relaxation in Polymer Solutions of Water and Alcohols	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Frontiers in Physics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fphy.2020.00084	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 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 加藤航, 倉川奈々, 大内信之介, 南原直紀, 土井駿, 佐々木 海渡, 笹川 昇, 喜多 理王, 新屋敷 直木
2. 発表標題 グアニン-シトシン含量を制御したDNA の熱泳動
3. 学会等名 東海大学マイクロ・ナノ啓発会【Tune】第14 回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石山泰成, 張宏, 岡村 陽介, 佐々木 海渡, 喜多 理王, 新屋敷 直木
2. 発表標題 ポリ-L-乳酸超薄膜の柔軟性発現の解析～次世代素材の基礎研究～
3. 学会等名 東海大学マイクロ・ナノ啓発会【Tune】第14 回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 早崎航平, 竹前廣大, 佐々木 海渡, 喜多 理王, 新屋敷 直木, 住吉 秀明, 稲垣 豊
2. 発表標題 ミズクラゲコラーゲンの転移現象
3. 学会等名 東海大学マイクロ・ナノ啓発会【Tune】第14 回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹内真優, 竹前廣大, 佐々木 海渡, 木村 啓志, 新屋敷 直木, 喜多 理王
2. 発表標題 熱拡散現象を利用した東電福島第一原発のトリチウム水処理技術開発
3. 学会等名 東海大学マイクロ・ナノ啓発会【Tune】第14 回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 朝田真衣, 南原直紀, 佐々木 海渡, 喜多 理王, 新屋敷 直木
2. 発表標題 平衡・非平衡状態におけるキトサンの拡散現象と分子特性解析
3. 学会等名 東海大学マイクロ・ナノ啓発会【Tune】第14 回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小田切 季沙, 藤井 慎季, 佐々木 海渡, 喜多 理王, 小田 慶喜, 伊藤 建, 新屋敷 直木
2. 発表標題 X線回折法によるPoly (vinyl pyrrolidone)水溶液中の水結晶構造の濃度-冷却速度マップ
3. 学会等名 H2Oを科学する2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本 博紀, 塚原 達也, 佐々木 海渡, 喜多 理王, 新屋敷 直木
2. 発表標題 氷結したアラビアガム水溶液の誘電緩和
3. 学会等名 H2Oを科学する2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塚原 達也, 佐々木 海渡, 喜多 理王, 新屋敷 直木
2. 発表標題 凍結したウシ血清アルブミン水溶液中の水および不凍水の誘電緩和
3. 学会等名 H2Oを科学する2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kaito Sasaki
2. 発表標題 高圧力下誘電分光測定による全濃度範囲におけるグリセロール水溶液の過冷却水のダイナミクスに関する研究
3. 学会等名 第59回日本生物物理学会, 1S8 シンポジウム 水のダイナミクスと生物機能: 再考 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹前廣大, 佐々木 海渡, 新屋敷 直木, 喜多 理王, 住吉 秀明, 稲垣 豊
2. 発表標題 医理工連携によるミズクラゲ由来コラーゲン水溶液の解析 ~ 散乱法による分子構造と転移現象 ~
3. 学会等名 総合医学研究所 第17回研修会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福岡優斗, 佐々木 海渡, 新屋敷 直木, 喜多 理王
2. 発表標題 温度勾配下におけるグルコースとミオイノシトールの異常な不可逆的熱拡散現象
3. 学会等名 総合医学研究所 第17回研修会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塚原 達也, 喜多 理王, 佐々木 海渡, 新屋敷 直木
2. 発表標題 ウシ血清アルブミン (BSA) 水溶液中の水および不凍水の誘電緩和
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 Shin-ichi Nakata, Mizuki Takigawa, Kaito Sasaki, Rio Kita, Shigeyuki Date
2. 発表標題 The Influence of Change on The Polymer Size of Superplasticizer at Ambient Temperature by Applying Thermal Stimulation
3. 学会等名 ICCME 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 南原直紀, 高橋学, 津川幸太, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木
2. 発表標題 光散乱法による高分子電解質のキャラクタリゼーション~未来を担うバイオマス資源キトサン~
3. 学会等名 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第13回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福岡優斗, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木
2. 発表標題 Optical Beam Deflection法によるミオイノシトールのルードヴィッヒ・ソレー効果の研究
3. 学会等名 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第13回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐々木海渡
2. 発表標題 低濃度グリセロール水溶液のガラス転移ダイナミックスの誘電的研究
3. 学会等名 H2Oを科学する 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木海渡、鈴木 芳治
2. 発表標題 高圧下誘電緩和測定によるグリセロール水溶液のガラス転移ダイナミックスの研究
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木海渡、鈴木芳治
2. 発表標題 高圧下での高密度アモルファス氷の誘電緩和時間に対する同位体効果
3. 学会等名 H2Oを科学する2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々木海渡、鈴木芳治
2. 発表標題 高濃度グリセロール水溶液の圧力誘起動的転移
3. 学会等名 H2Oを科学する2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------