

Forefront research in glass and related fields



東京大学物性研究所短期研究会
ガラスに関連する分野の最先端研究
プログラム・予稿集

東京大学物性研究所

2024 年 10 月 30 日～11 月 1 日



The University of Tokyo
The Institute for
Solid State Physics

表題： 東京大学物性研究所短期研究会「ガラスに関連する分野の最先端研究」

主催： 東京大学物性研究所

日時： 2024 年 10 月 30 日（水）～2024 年 11 月 1 日（金）

場所： 柏図書館メディアホール

趣旨：

ガラス転移温度(T_g)で非晶質な構造を保ったまま流動性を失いガラス状態へと遷移するガラス転移は様々な物質系に遍在している。応用面でも、長期に安定な記憶媒体、吸収されやすい薬剤の開発、低温での生体物質の保護機構の解明などガラス状態が関係する現象は多岐にわたっており、ガラス状態およびガラス転移の機構の解明は、現代社会をより豊かにする上で欠かせない要素である。

このガラスを理解するにあたり、魅力であると同時に、その研究を難しくしているのは、緩和時間がガラス転移温度 (T_g) に近づく際に発散的に増大することであろう。この長大な緩和時間を回避する手法として、実験的には真空物理蒸着法を用いて高密度の超安定ガラスを作成する方法、理論的には過冷却状態にある液体中の粒子を仮想的に不動化（ピン）するランダムピニングという手法を用いて実効的なガラス転移温度を引き上げる方法、数値計算の観点からは、スワップモンテカルロと呼ばれる平衡化を加速する手法や、機械学習を用いて安定構造を探る試みも注目を集めている。その他、微視的な物理量をターゲットに、液体状態から冷却して T_g に近づくときと明確になる静的・動的な不均一性を構造解析や誘電緩和、NMR 測定により検出することを目指す試みも依然として活発である。

関連分野として、アクティブマター、生体内流動、蛋白質、粉体、スピングラス、電荷ガラスのような遅いダイナミクスを持つ系の性質をガラス研究の知見を援用して理解しようという試みも近年では増加している。ガラス自身の物性も、ボゾンピークのような問題に加え、エイジングや結晶化も再注目されている。

こうした状況において、ガラスに関わる実験、理論、数値計算の研究者、さらには、アクティブマター、蛋白質、粉体、固体物理（スピン・電荷のガラス）などの周辺分野の研究者が一同に会し、将来の研究の方向について議論することは有意義である。物性研は 20 年以上にわたりガラス分野の研究会を主催してきている。本研究会では、これまでの参加者に加え、周辺分野を含め将来に向けて積極的な交流を図る場としたい。

懇親会： 10 月 31 日（木） 18:00～ 於 東大柏カフェテリア

世話人： 辰巳 創一（京都工芸繊維大学）、古府 麻衣子（日本原子力研究開発機構）、
山室 修（東京大学物性研）、池田 昌司（東京大学大学院総合文化研究科）、
齋藤 真器名（東北大学理学研究科）、川崎 猛史（名古屋大学大学院理学研究科）、
秋葉 宙（東京大学物性研）

連絡先： 辰巳 創一（京都工芸繊維大学） (statsumi@kit.ac.jp, 075-724-7738)

事務連絡先： 本田 裕子 (y-honda@issp.u-tokyo.ac.jp, 04-7136-3374)

ホームページ： https://www.cis.kit.ac.jp/~phys/ISSP_glass_2024.html

プログラム

10月30日(水)

10:30~10:45 所長挨拶(廣井 善二)・趣旨説明(辰巳 創一)

10:45~12:00 特別講演 1

座長 辰巳 創一

PL1. 山室 修(東大物性研)
PL2. 川崎 猛史(名大・物理)

分子ガラスの熱力学、構造、フォノン
ジャミング転移と多様な非線形レオロジーの統一的理解

12:00~13:00 昼休み

13:30~14:40 ガラス転移 1

座長 吉野 元

GT1. 田中 肇(東大先端研)
GT2. 金 鋼(阪大基礎工)
GT3. 柳島 大輝(京大理)
GT4. 古川 亮(東大生研)

ガラス形成液体における遅いダイナミクスと協同性の構造的起源
深層学習によるガラスの特徴量抽出
局所ビリアル応力均一化(VHG)による超安定ガラスの形成・VHG 法の改良
過冷却液体における Stokes-Einstein 則の破れについて

14:40~14:50 コーヒーブレイク

14:50~16:30 ジャミング 1

座長 川崎 猛史

JB1. 桂木 洋光(阪大理)
JB2. 早川 尚男(京大基礎)
JB3. 大槻 道夫(阪大基礎工)
JB4. Kianoosh Taghizadeh(京産大)

磁石粒子を用いた二分散性粒子系配置の様な無秩序化
潤滑と摩擦のクロスオーバーによる非線形レオロジー
粉体流動におけるジャミング転移
Particle networks in granular mixtures by X-ray tomography

16:30~16:40 コーヒーブレイク

16:40~18:20 ガラス転移 2

座長 田中 肇

GT5. 吉野 元(阪大 CMC)
GT6. 西川 宜彦(北里大)
GT7. 齋藤 一弥(筑波大 CCS)
GT8. 小田垣 孝(科教総研)

空間変化するガラス物性を記述する第一原理的平均場理論の構築
格子ガラス模型の協同的な緩和ダイナミクスと熱力学的性質の関係
マクロに縮退した最安定相に相転移するスピンモデル
ガラス形成物質の温度変化後のエージングについて

10月31日(木)

9:00~9:45 特別講演 2

座長 古府 麻衣子

PL3. 鹿野田 一司(東大新領域)

有機三角格子物質に実現する電子のガラス

9:45~10:35 電子・スピングラス 1

座長 堀田 知佐

ES1. 中澤 康浩(阪大)
ES2. 宇田川 将文(学習院大)

電子相関に誘引されるフォノンのガラス状態の熱力学的特徴
幾何学的フラストレーションから生じる局所保存則と電荷ガラス現象

10:35~10:45 コーヒーブレイク

10:45~12:00 電子・スピングラス 2

座長 鹿野田 一司

ES3. 堀田 知佐(東大総合文化)
ES4. 山下 智史(阪大院理)
ES5. 古府 麻衣子(原子力機構)

固体物質中のガラス
電場制御による電荷ガラス状態
スピングラスの磁気ボゾンピーク

12:00~13:00 昼休み

13:00~14:15 無機ガラス・金属ガラス

座長 辰巳 創一

IM1. 小原 真司(NIMS)
IM2. 市坪 哲(東北大金研)
IM3. 佐々木 海渡(東海大理)

正四面体構造を持つ非晶質物質の中距離構造
フラジャイル金属ガラスにおける構造不均一性の起源
グリセロール水溶液の高圧その場誘電緩和測定とガラス転移

14:15~14:25 コーヒーブレイク

14:25~15:40 ソフトマター

座長 深尾 浩次

SM1. 富永 圭介(神戸大分子フォト)
SM2. 水野 英如(東大総合文化)
SM3. 栗田 玲(都立大物理)

広帯域誘電分光と分子動力学シミュレーションによる水和したソフトマターのダイナミクス・動力学転移様の振舞いについて
散逸があるアモルファス固体の有効媒質理論
泡沫における気泡と液体の運動学的結合

15:40~18:00 コーヒーブレイク & ポスター発表

18:00~20:00 懇親会(カフェテリア)

11月1日(金)

9:00~10:15

アクティブガラス

座長 池田 昌司

- AG1. 宮崎 州正(名大・物理)
AG2. 水野 大介(九大)
AG3. 吉井 究(名大理)

Hyperuniformity とアクティブジャミング、アクティブガラス、アクティブ結晶
ガラス的細胞質の非平衡揺らぎと自己組織化臨界レオロジー
変形粒子系におけるガラス転移のフラジリティ

10:15~10:25

コーヒーブレイク

10:25~12:05

高分子

座長 宮崎 州正

- P01. 深尾 浩次(立命館大)
P02. 戸田 昭彦(広島大)
P03. 畝山 多加志(名大・工)
P04. 石川 満(城西大理化)

高分子系での遅い過程とエージングダイナミクス
温度変調・高速 DSC 法によるエンタルピー回復のキネティクスと緩和
高分子ガラスの線形粘弾性緩和とその温度依存性
蛍光単一分子プローブを使って眺めたガラス転移関連の異風景

12:05~13:05

昼休み

13:05~14:20

ジャミング2・ボゾンピーク

座長 古川 亮

- JB5. 瀬戸 亮平(Wenzhou Institute, UCAS)
JB6. 池田 昌司(東大総合文化)
JB7. 森 龍也(筑波大学)

摩擦粒子懸濁液の流体モデルについて
ソフトジャム固体における異常粘性損失とボゾンピークの関係
不均一弾性体理論を用いたガラスのボゾンピークスpektrumからのナノ機械特性抽出

14:20~14:30

コーヒーブレイク

14:30~15:20

ガラス構造

座長 古府 麻衣子

- GS1. 尾原 幸治(島根大)
GS2. 平田 秋彦(早大)

イオン伝導ガラスにおける分子振動と Li^+ イオン輸送
オングストロームビーム電子回折によるガラスの構造解析

15:30~15:40

コーヒーブレイク

15:40~17:00

結晶化・構造緩和

座長 山室 修

- CR1. 川上 亘作(NIMS)
CR2. 高羽 悠樹(東大総合文化)
CR3. HAN XUE(NIMS)
CR4. 辰巳 創一(京工繊)

ガラス/過冷却液体状態の有機低分子の結晶核形成に関する考察
熱にのみ運動が駆動されるガラスで観察されるアバランチ臨界性
Influence of Pore Size of Mesoporous Silica on Physical Stability of Overloaded Celecoxib Glass
超安定蒸着フェノールフタレインガラスにおける $\text{sub-}T_g$ endotherm の発見

16:15~16:20

クロージング

ポスターセッション

- P1. 野寄 龍介(北海道大学)
P2. 吉川 航平(大阪大学)
P3. 奥村 皇太(立命館大)
P4. 登 弘樹(立命館大学)
P5. 池田 晴國(学習院物理)
P6. 齋藤 駿一(東大理)
P7. 古野 伊吹(京工繊大)
P8. 山口 智之(京工繊大)
P9. 高山 宗一郎(京工繊大)
P10. 佐々木 海渡(東海大理)
P11. Min Liu(東大総文)
P12. 佐々木 勇人(阪大宇宙地球)
P13. 能登 晃太(京大基研)
P14. 名越 篤史(国士大理工)
P15. 樋口 将馬(東海大理)
P16. 小田垣 孝(科教総研)
P17. 山室 憲子(東京電機大)
P18. 高松 宣道(東大物性研)
P19. 後藤 頌太(阪大院基礎工)
P20. 荒井 祐嘉(東海大理)
P21. K.P. Safna Hussan(東海大理)
P22. 野地 隼平(東大物性研)
P23. 小林 拓矢(埼玉大理)
P24. 椎橋 裕樹(埼玉大理)
P25. 柳沢 直也(東大総合文化)
P26. 佐藤 駿(東大物性研)
P27. Menghan Zhang(東大物性研)
P28. 秋葉 宙(東大物性研)

過冷却液体はガラス転移温度に近づいても過冷却液体か？
水の局所秩序を特徴づける秩序変数の機械学習による探索
P2VP/P4VPh ブレンド系のガラス転移温度とフラジリティ評価
ナノ細孔内でのイオン性液晶の相転移とダイナミクス
量子ゆらぎが自由体積に与える影響：一粒子モデルによる解析
ラポナイト水溶液における不均一構造のエージングとその直接観察
超安定蒸着フェノールフタレインガラスの熱特性
 α -methyl styrene 系におけるダイマー・ポリマー混合系のガラス転移のポリマー分子量依存性
超安定蒸着フェノールフタレインガラスの表面構造
ポリアモルフィック転移前後でのマンニトールの β 緩和
Study of relations between low-frequency localized vibrations and static structures in glasses via deep learning
液面浮遊粒子層のシアジャミング:スロー地震のメカニズム理解を目指して
拡張されたヘッセ行列法による不安定モードの記述
シリカ細孔の形状に依存したトリステアリンの結晶化挙動
氷結フルクトース水溶液の誘電緩和と氷構造の関係
SAP を説明する一つの現象論
架橋デキストランゲル Sephadex G-25 に吸着・内包した水の凍結・融解挙動
DNA オリガミ製ナノスプリングを用いた Kinesin-3 モータータンパク質 KIF1A の力計測
トポロジカルガラスの起源解明:環状高分子へのパーシステントホモロジー解析
氷結した高分子水溶液中の氷結晶構造と氷の緩和
Formulation and Evaluation of Amorphous Solid Dispersions of Erlotinib HCl
濃厚コロイド懸濁液の緩和過程における近接場の流体力学的な相互作用
ESR 測定による θ -(BEDT-TTF) $2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ の電荷ガラス状態と電荷結晶化の研究
 θ -(BEDT-TTF) $2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ の電荷ガラス状態と電荷結晶化に対する不純物効果
分子量が極めて多分散な線状高分子 PEG 水溶液のシアニング
金属-有機構造体 MIL-101 に吸蔵されたアセトニトリルおよび Mg 電解質の中性子準弾性散乱と熱容量
Structure and Dynamics of Amorphous Methane Hydrate
中性子分光器 AGNES を用いた強靱性および紫外線応答性ポリマーガラスの研究

10月30日

特別講演

9:45 - 12:00

分子ガラスの熱力学、構造、フォノン 山室 修 東大物性研

ガラス転移は物性物理学における最も重要な未解決課題の一つである。ガラス転移が不思議なのは、大きな構造変化を伴わず、0 K ではない有限温度で粘度や構造緩和時間が発散することである。そのため、ガラス転移はしばしば動的相転移と呼ばれる。ガラス転移には多くの理論があるが、分子性液体のような弱い液体 (Fragile Liquid) のガラス転移には、冷却や加圧による局所秩序の発達に密接に関係していると考えられている。その代表的な理論である Adam-Gibbs 理論では、協同的再配置領域 CRR (Cooperatively Rearranging Region) が Kauzmann 温度 (配置エントロピーが 0 になる温度) で発散すると考える。講演者らは過去 30 年以上にわたり、熱力学および構造学的な観点から、分子性ガラス形成液体のガラス転移と局所構造、特に CRR の定量的な見積もりに注力して研究を行ってきた。実際には、出来るだけ単純な分子に対して、断熱法による精密熱容量測定と X 線・中性子回折実験を行っている。

ガラスのもう一つ重要な問題は、しばしばボゾンピークと呼ばれるガラス特有の低エネルギー励起である。ボゾンピークは、ほとんどのガラスであまり結合の強さによらず、1~4 meV 程度のエネルギーにピークをもつブロードな励起として観測される。ブロードであるにもかかわらず、その強度の温度変化がボーズスケールされるのが不思議である。ガラスの無秩序や歪みに関係した局所的な励起であるのは間違いないが、その微視的な機構は未だ解明されていない。講演者らは長年、中性子非弾性散乱と低温熱容量の測定から、この問題を研究してきた。講演では、前半でガラス転移、後半でボゾンピークの話をする予定である。

ジャミング転移と多様な非線形レオロジーの統一的理解 川崎猛史 名古屋大学大学院理学研究科

流体状態からアモルファス固体への転移は、ガラス転移またはジャミング転移と呼ばれる広義の相転移現象と考えられている。ガラス転移は主に熱揺らぎが支配的な原子・分子系やコロイド系で観測されるのに対し、ジャミング転移は、粉体や細胞など、粒子サイズが大きく、熱運動が無視できる系で観測される。これらの現象は類似点や相違点などが多数報告され活発に研究が行われているものの、それぞれの転移機構や力学応答については未解明な点が多く残されている。

本講演では、とりわけジャミング転移に伴う多様な非線形力学応答の統一的理解に関する最近の成果を紹介する[1]。ジャミング転移点近傍では、様々な力学・幾何学変数が臨界的振る舞いを示すとともに、変形に対して極めて多様かつ複雑な非線形応答(ソフトニング、ハードニング、シアジャミング、メルティング、降伏など)が観測されるが、これらの起源は長らく明らかとされてこなかった。我々は多様な初期構造、粒子間相互作用をもつジャミング固体系を、定積および定圧条件下において包括的に数値解析することでこれら非線形応答のメカニズムを統一的に説明することに成功した。なお、本研究は、名古屋大学大学院理学研究科宮崎州正氏との共同研究である。

[参考文献]

[1] T. Kawasaki and K. Miyazaki, Unified Understanding of Nonlinear Rheology near the Jamming Transition Point, *Phys. Rev. Lett.* **132**, 268201 (2024).

ガラス転移 1

13:00 - 14:40

ガラス形成液体における遅いダイナミクスと協同性の構造的起源

田中肇

東京大学 先端科学技術研究センター

液体が冷却されると、結晶化が回避される場合、ガラス転移点に近づくにつれてそのダイナミクスが著しく遅くとともに、液体のダイナミクスはますます不均一になる。この現象は「動的不均一性」として知られ、発見以来、ガラス科学分野において大きな注目を集めているが、その物理的起源は依然として不明であり、議論が続いている。本講演では、等方的ポテンシャルで相互作用するフラジイル液体の数値シミュレーションを通じて、動的異方性と構造秩序との関係について考察する。我々は、多体効果に起因する角度秩序が過冷却液体の遅い動力学において重要な役割を果たしていることを示してきたが[1, 2]、今回は特に静的角度秩序の成長が粒子運動の協同性にどのように関連しているかを微視的レベルから議論する。超アレニウスの挙動を示すフラジイル液体においては、低秩序領域から高秩序領域へ向かって粒子の基本的な再配列である T1 過程の逐次的な伝播が起こり、この逐次性が高秩序領域での粒子運動に対する活性化エネルギーの増大をもたらすことが明らかになった[3]。この機構は、Adam と Gibbs 以来長年にわたり探求されてきた、ガラス形成液体における動的協同性の微視的な起源を説明できる可能性がある。

本研究は、日本学術振興会（JSPS）の特別推進研究（JP20H05619）の支援を受けて実施された。

[1] H. Tanaka, Eur. Phys. J. E 35, 113 (2013).

[2] H. Tong and H. Tanaka, Phys. Rev. X 8, 011041 (2018); Nat. Commun. 10, 5596 (2019); Phys. Rev. Lett. 124, 225501 (2020).

[3] S. Ishino, Y.-C. Hu, and H. Tanaka, Nat. Mater. (in press).

深層学習によるガラスの特徴量抽出

金鋼、吉川航平、矢野健太郎、後藤頌太、松林伸幸

阪大基礎工

近年、機械学習を用いてガラス形成液体を解明する研究が多数報告されている。注目すべきは、畳み込みニューラルネットワーク (CNN) やグラフニューラルネットワーク (GNN) といった深層学習技術が応用されていることである。本研究では、GNN により異なる 2 つ温度のガラス形成液体の構造を分類する学習モデルを構築した。ただし、GNN の学習は抽象化されたものであることから、そのままでは物理的解釈を与えるには至らない。そこで、GNN に Attention 機構を組み込むことで分類根拠を獲得することを目指した。特に、Bond-orientational order など粒子間の局所秩序を特徴づける構造指標との比較によりガラス形成液体の特徴量を抽出した。

局所ビリアル応力均一化 (VHG) による超安定ガラスの形成・VHG 法の改良

Fabio Leoni¹、John Russo¹、Francesco Sciortino¹、柳島大輝²La Sapienza ローマ大学¹、京大理²

超安定ガラス相とは通常の液体の過冷却より熱力学的・動的安定性に優れたガラスを示す[1]。工業応用やガラス転移現象の理解に繋がることが期待されるため、形成メカニズムの解明は急務である。微視的なレベルで構造緩和を捉えるため、近年は数値実験で準剛体球ガラスの超安定相の形成法の開発が活発である（例：SWAP 法[2]、random pinning[3]、random bonding[4]等）。

発表者等は先行研究で Lennard-Jones 系の微視的な機械的環境を均一化することで自発的な緩和現象が抑制されることを示した[5]。直近では機械的応答に直結する微視的な局所ビリアル応力の均一化により (Virial Homogenized Glass, VHG)、超安定ガラス相が発現することを確認した[6]。特に Wahnström 系で見られた局所安定構造 (icosahedra) の増加は機械的均一性と熱力学的な安定化との間に密接な関係があることを示唆する。

本研究では他の平衡ガラスの形成手法（特に SWAP 法）との比較を視野に VHG 形成法的大幅な改良により粒径分布に連続的な多分散性をもつ粒子系（加算的・非加算的）での VHG 実現について報告する。多分散性を許容するすべてのモデル粒子系で VHG の実現が可能になった。

引用元 [1] S. Swallen *et al.*, 2007, *Science*, **315**, 353-356 [2] C. Fullerton, L. Berthier, 2017, *Europhys. Lett.*, **119**, 36003 [3] G. M. Hocky, L. Berthier, D. R. Reichman, 2014, *J. Chem. Phys.*, **141**, 224503 [4] M. Ozawa *et al.*, 2023, *Nat. Commun.*, **14**, 113 [5] T. Yanagishima *et al.*, 2021, *Phys. Rev. Lett.*, **127**, 215501 [6] F. Leoni, J. Russo, F. Sciortino, T. Yanagishima, 2024, arXiv:2405.12605v1

過冷却液体における Stokes-Einstein 則の破れについて

古川亮

東大生産研

ガラス転移に付随して様々な非線形・非平衡現象が観測されるが、なかでも Stokes-Einstein (SE) 則の破れは、液体としてもソフトマターとしても奇妙な現象として特筆されるだけでなく、ガラス転移の本質に関わる現象として、これまでに多くの研究がおこなわれてきた：この SE 則の破れに対しては、(特にフラジイル液体において) 普遍的に観測される動的不均一性に起因するという定性的なコンセンサスが存在するが[1]、その具体的なメカニズムはまだ十分には解明されていない。

本研究では、典型的なモデルフラジイル液体を用いた MD シミュレーション結果の解析を通じて、SE 則の破れについて理解を深めることを目的としている[2]：比較的大規模な系 ($N = 3.2 \times 10^5$) において、十分に過冷却された状態 ($\tau_\alpha/\tau_\beta \leq 4 \times 10^6$) で、十分な時間スケール ($50\tau_\alpha - 1000\tau_\alpha$) にわたるデータを解析し、その結果に基づいて、SE 則の破れに関する適切な記述を議論する。講演では、特に過冷却状態における様々な時間スケールと長さスケールの関係について議論する。

[1] M. D. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 99 (2000).

[2] A. Furukawa, in preparation.

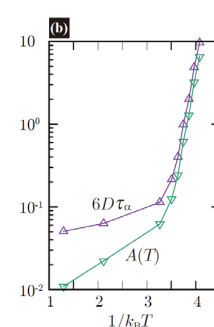


図 1: SE 則の破れを数値化する指標 $A(T) = D\tau_\alpha/k_B T$ および、構造緩和時間における粒子の MSD $6D\tau_\alpha$.

ジャミング 1

14:50 - 16:30

磁石粒子を用いた二分散性粒子系配置の一樣な無秩序化

桂木洋光, 土草一輝

大阪大学大学院理学研究科

粉体のようなマクロ多粒子系において、ランダムな構造凍結を実現するためには、粒子径が一定の単分散系は通常避けられる（単分散系では結晶化が起こり易い）。結晶化を避けるために、二種類の粒子径の混合（二分散）がしばしば用いられる。しかし、例えば、圧倒的多数の小粒子の中に一つだけ大粒子が含まれている場合、それは二分散系とはみなしにくい。大粒子と小粒子がどのような比率で混合されたときに実質的に一樣なランダム構造が実現されるだろうか。このような問いに答えるため、我々は、磁石粒子を用いた非接触の多粒子系における「粒子配置構造の無秩序化過程」を実験的に研究した。非接触の磁石粒子系は、通常の接触粒子系とは異なり、粒子配置が摩擦でロックされていない。そのため、相互の配置関係が容易に組み変わることで、より安定な構造を実現しやすいという特徴がある。近年では、磁石粒子系を用いた圧縮実験などが行われている[1]。

二分散接触粒子系の粒子配置の無秩序化は、光弾性粒子系を用いて、力鎖の配向秩序と関連付けられた[2]。この研究では、粒子面積比で約10%の二分散性を導入することにより、力鎖のランダム構造が実現された。本研究では、磁石粒子系における粒子配置構造を計測し、二分散性によりどのように一樣な無秩序化が実現されるかを議論する[3]。本発表は山本憲, 桂誠, C. de Paula, J. Modesto, S. Dorbolo, F. Pacheco-Vázquez, Y. D. Sobral 各氏との共同研究による部分も多い。

[1] J. A. C. Modesto et al., *Granular Matter*, **24**, 105 (2022).

[2] N. Iikawa et al., *Phys. Rev. Lett.* **116**, 128001 (2016).

[3] K. Tsuchikusa et al., *J. Chem. Phys.* **158**, 214501 (2023).

潤滑と摩擦のクロスオーバーによる非線形レオロジー

早川尚男¹、高田智史²

京大基研¹、東京農工大工²

単純剪断系で粘性率が不連続に飛ぶ不連続シアシックニング(DST)は、非平衡系特有の相転移現象として注目を集めている。DSTは主として高濃度サスペンション[1, 2]や高密度粉体[3]で観測され、主たる要因は粒子間摩擦に起因し、摩擦を感じない潤滑状態と粒子間摩擦が支配的な運動がロックされた状態の間のクロスオーバーであると理解されている[4]。しかし類似の現象は、粒子間摩擦のない稀薄慣性サスペンションでも見つかっており[5, 6]、広く受け入れられている現象論[4]も仮定が多く、その現象の理解には不十分である。

本講演では、そうした現状を踏まえて、潤滑と摩擦のクロスオーバーによるDSTを一体の解けるランジュバンモデルを導入することで、その物理的機構を解明しようとするものである。この研究は一体モデルの解析に基づいており、密度が高い事はDSTの本質に関わっていないことも明らかになる。

[1] C. D. Cwalina and N. J. Wagner, *J. Rheol.* **58**, 949 (2014).

[2] R. Seto, R. Mari, J. F. Morris, and M. M. Denn, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 218301 (2013).

[3] M. Otsuki and H. Hayakawa, *Phys. Rev. E* **83**, 051301 (2011).

[4] M. Wyart and M. E. Cates, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 098302 (2014).

[5] W. Tsao and D. L. Koch, *J. Fluid Mech.* **296**, 211 (1995).

[6] H. Hayakawa, S. Takada, and V. Garzó, *Phys. Rev. E* **96**, 042903 (2017)},

粉体流動におけるジャミング転移
大槻道夫
阪大基礎工

砂や粉などの粉体の挙動は、充填率 ϕ が転移密度 ϕ_j を超えると流体的なものから固体なものへと変化する。この遷移はジャミング転移と呼ばれ、コロイド等のマクロ粒子系の普遍的な現象として近年注目を集めている。特に、 ϕ_j 近傍で発生する臨界性に対して様々な解析がなされている[1]。

こうしたジャミング転移に伴う粉体の固化や流動化は、工業的には粉体のパイプ輸送における目詰まり、土木工学的には斜面の崩壊といった形で関連現象も多いが、そうした一般的なジャミングが見られる系は充填率や剪断速度、歪みなどの変数が空間的に不均一な非一様系である。従来のジャミングの研究は主に物理量が一樣な理想的な系を中心に解析が行われており、こうした非一様な系のジャミング転移に関する知見はほとんどなされていない。

そこで、我々はジャミング転移に伴う固化が局在化して起こる粉体流動について、離散要素法による数値的な解析と、 $\mu(I)$ レオロジーと呼ばれる局所的な構成則に基づいた連続体解析を合わせて研究を行った。特に、平板間の粉体に外力を加えて流動化した系については、目詰まりが発生する外力近傍で流量に臨界スケーリングが成立することを理論的に示した[2]。また、回転円筒中の流動については、固体層と自由界面の間にある流動境界層の厚さについて成立するスケーリング則を連続体モデルから解析的に導出した[3]。講演ではこれらの結果の詳細について報告する。

[1] M. van Hecke, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 033101 (2010).

[2] M. Otsuki, K. Hayashi, and K. Yoshii, arXiv:2403.00256

[3] H. Oba and M. Otsuki, arXiv:2407.19466

Particle networks in granular mixtures by X-ray tomography
Kianoosh Taghizadeh¹, Stefan Luding², Holger Steeb³
Kyoto Sangyo University¹, University of Twente², University of Stuttgart³

In the present contribution, cylindrical samples consisting of monodisperse soft (rubber) and stiff (glass) particles are pre-stressed under uniaxial compression. Acoustic P-waves at ultrasound frequencies are superimposed into prepared samples with different soft-stiff volume fraction. Earlier investigation showed the importance of particles networks, i.e. force chains, in controlling the effective mechanical properties of particulate systems, e.g. elastic moduli. Measured P-wave modulus showed a significant decline while more soft particles are added, i.e. higher rubber fractions, due to a change in microstructure. However, for small contents of soft particles, it could be observed that the P-wave modulus is increasing. For the understanding of such kinds of effects, detailed insight into the microstructure of the system is required. To gain this information and link it to the effective properties, we make here use of high-resolution micro X-ray Computed Tomography (μ XRCT) imaging and combine it with the classical stiffness characterization. It has been demonstrated that μ XRCT scans of particles packings can be analyzed and compared in 3d to gain extensive information on the scale of the single particles. By post-processing of the μ XRCT data, the individual grains of the particulate systems could be uniquely identified. In this research, the contact network of the packings with low and high rubber contents which connects the center of particles was established to demonstrate the network transition from stiff- to soft-dominated regimes. This has allowed for unprecedented observations and a renewed understanding of particulate systems [1].

[1] Taghizadeh, K., et al. "X-ray 3D imaging-based microunderstanding of granular mixtures: Stiffness enhancement by adding small fractions of soft particles." *PNAS* 120.26 (2023): e2219999120.

ガラス転移 2

16:40 - 18:20

空間変化するガラス物性を記述する第一原理的平均場理論の構築

富田幸宏¹、吉野元^{2,1}阪大理¹、阪大 D3 センター²

動的不均一性、シアバンドの形成、蒸着ガラスの形成過程など、物性の空間変化を伴う様々な興味深いガラス物理の問題がある。我々はこれらを扱うことのできる第一原理的な平均場理論の構築を行なっている。近年、ガラス物理において第一原理的な平均場理論が確立し、ガラス秩序パラメータを用いた理論が空間次元無限大極限で厳密になることが示されている[1]。これはいわば、ガラス物理の Landau 理論が得られた段階である。次の自然なステップは Ginzburg-Landau (GL) 理論に相当するものを構築することである。GL 理論は、磁性における磁壁や、相分離における界面の理論モデルを提供し、超伝導体における磁束構造を予言した。ガラス物理においても上記のように、物性の空間変化を伴う様々な興味深い問題があり、これらを扱うことのできる理論が必要とされている。通常は、Landau 自由エネルギーにガラス秩序パラメータの勾配項を入れた自由エネルギー汎関数を考える、という現象論的なアプローチが取られる。超波長スケールの問題のみであればこれで良いが、我々は、ジャミングや破壊などのように粒子スケールの物理が重要となる問題に特に興味を持っている。そこで微視的なレプリカ液体論に基づき、1次元方向の物性変化を記述できる $1+d$ 次元理論を構築した。これは $d \rightarrow \infty$ 極限で厳密になる。講演ではこれまでに行なった動的・静的ガラス転移にともなう相関長の解析、剪断応力下の線形・非線形応答の解析例を紹介する。

[1] Giorgio Parisi, Pierfrancesco Urbani and Francesco Zamponi, Theory of simple glasses: exact solutions in infinite dimensions, Cambridge University Press (2020)

[2] Yukihiro Tomita and Hajime Yoshino, in preparation.

格子ガラス模型の協同的な緩和ダイナミクスと熱力学的性質の関係

西川 宜彦

北里大学 理学部

ガラス転移温度近傍の過冷却液体が示す微視的な緩和ダイナミクスとその物理的メカニズムの理解は、ガラス転移の起源の解明に向けた最も重要な課題の一つと言えるだろう。これまでランダム一次転移 (RFOT) 理論や Dynamical facilitation (DF) 理論などいくつかの異なる理論的シナリオが提案されてきたが、それぞれが実験的に知られる性質をある程度説明できるため、どのシナリオが支配的なのか、未だ結論に至っていない。

そこで我々はガラス転移を(比較的)簡単に調べられるトイモデルとして 3 次元空間中の格子ガラス模型を提案した。この模型では異なる粒子種を混合することで低温で結晶化が強く阻害され、緩和時間の急激な増大や不均一なダイナミクスなどのガラス的な性質を持つほか、RFOT 理論と整合する静的性質を持つ。この模型の低温での緩和ダイナミクスを詳細に調べた結果 i) 低温で粒子は dynamical facilitation を介した協同的な運動を示すが ii) facilitation は空間的に非常に不均一で iii) 粒子模型とは異なり静的・動的な長さスケールが同様の増大を示すことがわかった。非常に長時間、facilitation を起こさない空間的な領域が静的な長さスケールを与えていると考えられる。これは RFOT 理論的な静的性質と DF 理論的なダイナミクスが矛盾なく共存する新たな理論的シナリオであり、一方で RFOT 理論で議論されてきた activation に基づくダイナミクスの描像が成立しないことを強く示唆するものである。

マクロに縮退した最安定相に相転移するスピンモデル

齋藤一弥

筑波大 CCS, 阪大院理

フラストレーションと基底状態のマクロな縮退は同時に語られることが多く、また、前者により秩序状態への相転移が抑制されることも多い。本発表では、「こっちを立てればあちらが立たず」というフラストレーションをもたずに基底状態がマクロに縮退し（有限の残余エントロピー）、高温無秩序相から中間相を経て、基底状態（のどれか）に相当する最安定相へと相転移する簡単なスピンモデル [1-5] を紹介する。縮退した状態への相転移、最安定相の緩和時間の温度低下に伴う限らない増大、という点でガラスの研究に何らかのつながりがあることを期待している。

無頭の古典スピン間に角度のみに依存した相互作用を考える。平行配列を好む相互作用を想定すると、無秩序状態に加えてすべてのスピンが平行となった秩序状態（液晶のネマチック相）が得られる。平行配列から少し角度を持った配列が最低エネルギーとなるようにすると、スピンの置かれた格子に依存した最安定状態が現れる。単純立方格子では副格子構造となり、一方 (A) の上のスピンは平行、他方のスピンは A 上のスピンの平行軸から一定の角度をもった円錐上のどの方向を持っても良く、連続的に縮退している。温度の低下に伴い、無秩序相→1 軸秩序相（ネマチック相）→最安定相という相転移が起きる [1]。一方、このモデルでは相互作用する 3 スピンは互いに最適な角度を取る事ができるので、tripartite な格子上でもフラストレーション無しに最安定状態が可能である。このとき縮退は離散的であって、この縮退した安定相への相転移が起きる [2,5]。

[1] *JPSJ*, **86**, 0084602 (2017). [2] *JPSJ*, **90**, 124003 (2021). [3] *JPSJ*, **91**, 074007 (2022). [4] *JPSJ*, **91**, 104603 (2022). [5] *JPSJ*, **92**, 054003 (2023),

ガラス形成物質の温度変化後のエージングについて

上野綾大¹, 水口朋子², 小田垣孝³京工織大院工芸¹, 京工織大材料化学², 科教総研³

ガラス形成物質が示す遅い緩和とエージングの特徴は、Kohlraush-Williams-Watt (KWW) 関数で表され、物理的にはトラップモデルで説明されてきた。KWW 緩和の緩和時間は観測(待ち)時間と共に長くなり、このエージング (I 型) が遅い緩和の本質とされてきた。一方、高分子系の MD により、温度を上昇させた場合、緩和時間が待ち時間と共に短くなるエージング (II 型) が報告されている。また、自由エネルギーランドスケープ (FEL) の温度変化に対する遅延応答から、温度変化の方向に依存する II 型エージングが生じることが示されている。

温度変化に対する FEL の遅延応答のあるトラッピング拡散モデル (TDM) を用いて、二種の機構によるエージングがどのようにに区別できるのかを明らかにする。FEL の遅延応答を TDM の温度変数の緩和として導入し、熱浴の温度が $t=0$ において不連続的に変化したときの、中間散乱関数を待ち時間の関数として求めた。図 1 に示すように、中間散乱関数は温度上昇と温度降下に対して同じ傾向を示し、I 型エージングが見られる。図 2 に、温度上昇時の瞬間緩和時間の観測時間依存性を示す。短時間領域に FEL の緩和による II 型エージングの効果が現れ、温度上昇時のエージングの解析から FEL の緩和に対する知見が得られることが分かる。

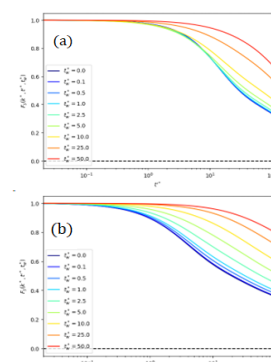


図 1. 中間散乱関数の待ち時間依存性: (a) 温度上昇 (b) 温度降下

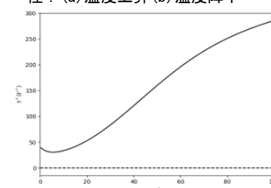


図 2. 温度上昇での瞬間緩和時間

10月31日

特別講演

9:00 - 9:45

有機三角格子物質に実現する電子のガラス

鹿野田 一司^{1, 2, 3}東大新領域¹、Max Planck Institute², Univ. Stuttgart³

結晶性固体の中で実現する電子ガラスについて講演する。結晶格子が三角格子でバンド充填 $1/4$ (2 格子点あたり電子あるいはホールが一個) の場合、強くクーロン反発する電子系はガラス状態を取り得ることが、有機伝導体で見いだされた。本研究会では、まず、電子系が示すガラスとしての特性を概観した後に¹⁾、以下のような電子系ならではの性質に着目し、これらの観点から電子系ガラスの特徴を議論する。

- i) ガラス状態が三角格子という可制御性のテンプレート上に実現する。テンプレートを化学的/物理的に制御することで、ガラス状態はどのように変化するか^{2, 3)}。
- ii) 電子が持つ量子性はガラスにいかなる新しい性質を生むか³⁻⁵⁾
- iii) 電子はスピンをもつ。電子がガラスを形成した時、磁性はどうなるか。

文献:

- 1) F. Kagawa *et al.*, Nat. Phys. **9**, 419 (2013) ; T. Sato *et al.*, Phys. Rev. B. **89**, 121102 (2014) ; T. Sato *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 83602 (2014) ; T. Sato *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn **85**, 123702 (2016) ; T. Sato *et al.*, Science **357**, 1378 (2017) ; A. Inoue *et al.*, unpublished.
- 2) T. Sato *et al.*, Nat. Mat. **18**, 229 (2019).
- 3) H. Murase *et al.*, arXiv.2205.10795.
- 4) H. Murase *et al.*, Nat. Commun. **14**, 6011 (2023).
- 5) T. Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. **125**, 146601 (2020).

電子・スピングラス 1

9:45 - 10:35

電子相関に誘引されるフォノンのガラス状態の熱力学的特徴

中澤康浩¹、張路明¹、野本哲也²、山下智史¹、坪広樹¹

阪大院理¹、理研²

非ダイマー性の θ 型ドナー配列構造をもつ BEDT-TTF 系電荷移動塩は、BEDT-TTF 分子と -1 価のカウンターアニオンが 2:1 の組成で分離積層し、二次元面内で電荷分布が不均衡化する強相関電子系を構成する。アニオンの相違により、系のもつ電荷配置のフラストレーションと、隣接分子間でのクーロン反発が変化する。電荷秩序化をおこす徐冷した $X=\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ 塩、電荷ガラス状態になる $X=\text{CsZn}(\text{SCN})_4$ 塩、金属的な伝導を示す $X=\text{I}_3$ 塩など、電子基底状態が多彩になる。本研究では、これらの物質の単結晶による熱容量、熱伝導率などの測定によって、電荷の秩序化やガラス化等の違いに起因する低温での熱力学的な振る舞いを議論する。低温での熱伝導率を決めているのは、フォノンであり、電荷分布の乱れや秩序化がフォノン状態に大きく影響を与えていることが明らかになった。特に電荷ガラスを示す $X=\text{CsZn}(\text{SCN})_4$ 塩では、分子配列は周期的で構造的な乱れがないにもかかわらずボソンピークが生じ、 Zn^{2+} を Co^{2+} で置きかえた物質でも同様となる。電子基底状態の相違や強相関効果がフォノンの熱伝導や熱容量に影響を与えることは、ダイマー-Mott 系の κ 型塩などでも発現することが判っており、これらの系の熱伝導性も比較して議論する。

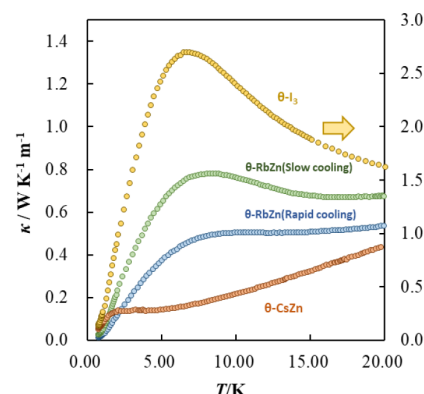


Fig.1 θ 型構造をもつ BEDT-TTF 系電荷移動塩の熱伝導の温度依存性

幾何学的フラストレーションから生じる局所保存則と電荷ガラス現象

宇田川 将文、木全 広行、池田 晴國

学習院大学理学部物理学科

典型的な有機伝導体であるシータ系の BEDT-TTF 化合物では、冷却速度に応じて低温での電荷秩序化が妨げられる電荷ガラス化の現象が知られている[1]。例えば Rb 系の化合物では 170K 程度で horizontal と呼ばれる電荷秩序相が安定化するが、秩序化が起こるのは系をゆっくり冷やした時のみであり、システムを急冷すると、秩序化が妨げられるガラス挙動が観測される。また、この現象に関連する別の側面として、高温の金属領域で低温の horizontal とは全く異なる長周期の電荷秩序の傾向が X 線解析により観測される。シータ系の BEDT-TTF 化合物は三角格子状の格子構造をもつため、幾何学的フラストレーションがこの現象に大きな役割を果たしているという予測が早くからなされていた。しかしながら、多数の準安定状態が相競合を引き起こすという漠然とした描像の他、幾何学的フラストレーションがガラス現象に果たす具体的な役割について、はっきりとした理論的提案はなされてこなかったと言ってよい。本研究では幾何学的フラストレーションに由来する局所保存場である flux と、それに共役なチャージである triplet という概念を提案し、電荷ガラス現象の理解に向けた新たな視点を導入する。その帰結として、電荷ガラスにおいて観測された、冷却速度に依存する秩序化ダイナミクス、特に冷却速度に依存する異なる秩序化[2, 3]の振る舞いと、異なる傾向をもつ電荷秩序パターンの共存[1]という二つの主要な現象を説明する。

[1] F. Kagawa et al., Nature Physics 9, 419-422 (2013)

[2] S. Sasaki et al., Science 357, 1381-1385 (2017).

[3] H. Murase et al., arXiv: 2205.10795

電子・スピングラス 2

10:45 - 12:00

固体物質中のガラス
光元亨汰、尾崎 壮駿、堀田知佐*
東京大学総合文化研究科

乱れない規則的な格子からなる物質中の電子やスピン自由度がガラス的な挙動を示すにはどのような機構が必要なのか、という問題に関して我々が行っている理論研究の現状について発表する。舞台として二つの無機物質、 $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ および LiVS_2 が挙げられる。前者は有限温度でスピングラス転移を示すパイロクロアスピン系で、後者は最近、複数の相の競合のもと、室温でドメインの形成のダイナミクスが観測された物質である。一般にボンドに乱れのある格子模型でスピングラス転移を起こすのは3次元以上とされている。これに対して、異種の自由度の相関が強い系においては、乱れない場合でも3次元でスピングラス転移が起こりうる。以前、文献[1]において3次元の $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ では、格子変位が局所的に同じエネルギーを持つ ice rule という拘束条件を満たすような変位パターンが複数拮抗するためにマクロにエネルギー縮退した supercooled Jahn-Teller ice という状態をもつことを明らかにした。さらにこの格子変位がスピンの相互作用に影響を及ぼすことによって、スピンと格子が互いに乱れた動的ポテンシャルとして機能し、ガラス転移が実現することを示した。一方、2次元三角格子系の LiVS_2 では、格子変位と、軌道自由度、電子、スピン自由度がすべて物性に寄与する一見複雑な量子多体系であるが、その有効モデルを精密に構築すると、意外にもフラストレートした格子-軌道-スピンの古典模型として表されることが明らかになった。この模型でも、ストライプ相と3量体相という異なったパターンの相が拮抗し、乱れが自発的に生じてガラス的な挙動を示す可能性がある。相図や相の性質をもとにその展望について言及したい。

[1] K. Mitsumoto, C. Hotta, H. Yoshino, PRL 124, 087201 (2020); PRR 4 033157 (2022).

電場制御による電荷ガラス状態
山下智史、中澤康浩
阪大院理

$\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{RbZn(SCN)}_4$ (以下 Rb 塩) は 195 K で電荷秩序転移を示すが、転移温度付近を電荷秩序が抑制され電荷ガラス状態が実現する。この状態は、X 線構造解析上は結晶状態であるが、低温熱容量に液体ガラス状態で観測されるような $C_p T^{-3}$ vs T プロットにおけるブロードピーク構造が観測される。この傾向は、徐冷でも電荷ガラスが実現する $\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{CsZn(SCN)}_4$ においてより顕著となる。電荷ガラスの実現条件や性質には、電荷の幾何学フラストレーションの影響が指摘されている。電荷ガラス実現に必要な冷却速度（臨界冷却速度）は物質によって異なり、場合によっては 50 K/min 以上の急冷が必要である。本研究では、電場条件をコントロールすることで徐冷過程による Rb 塩のガラス化を実現した。このガラス状態試料の熱容量と通常冷却の試料の熱容量の差を求めた結果、急冷ガラス試料と徐冷電荷秩序試料の熱容量差とほぼ一致したことから、試料のほとんどの部分が急冷ガラス状態とよく似た状態になっていることを熱容量測定で確認した。また、室温における $I-V$ 特性を調べた結果、電荷秩序転移より高温でも非線形伝導性が確認できた。一方で、たとえば電圧が低すぎた場合や交流電圧の周波数条件によってはガラス化が実現しないことも確認した。これは、電荷ガラスの実現に必要な周波数や電圧領域が存在することを示している。

スピングラスの磁気ボゾンピーク

古府麻衣子¹、山室修²、綿貫竜太³、榊原俊朗²、河村聖子¹、中島健次¹、村井直樹¹、
松浦直人⁴、上木岳士⁵、阿久津和宏⁴、石井梨恵子²、平井大悟郎²、有馬寛⁴、舟越賢一⁴
J-PARC センター¹、東大物性研²、横国大³、CROSS⁴、物材機構⁵

スピングラスは、ランダムネスとフラストレーションを有する広範囲の磁性体に遍在する。スピングラスの特徴はスピングラス転移温度の存在とその近傍での複雑な磁気緩和現象であり、実験・理論ともに多数報告されている。一方、スピングラス状態の磁気励起はほとんど知見が得られていない。我々は励起特性を調べるため、磁性イオン液体、鉄アルミノケイ酸ガラス、希薄磁性合金 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ の3種類のスピングラス物質について中性子非弾性散乱測定を行った。前者2物質はアモルファス、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ は結晶性物質であり、スピン凍結温度は 0.4 ~ 32 K と大きく異なる。3物質すべてで、構造ガラスのボゾンピークと類似する局在励起（磁気ボゾンピークと呼ぶ）を観測した。我々は、ボーズスケールするブロードな局在励起は、不規則系の一般的な特徴であると考えている。2021年の研究会では、主に測定結果について示したが、今回の研究会では、磁気ボゾンピークエネルギーとスピン凍結温度との関係や、構造のボゾンピークとの比較を中心に発表する。また、最近行った磁場印加実験の結果も紹介したい。

[1] M. Kofu et al., Sci. Rep. **11**, 12098 (2021)

[2] M. Kofu et al., Phys. Rev. Res. **6**, 013006 (2024)

無機ガラス・
金属ガラス
13:00 - 14:15

正四面体構造を持つ非晶質物質の中距離構造

小原真司^{1,2}、小野寺陽平¹、佐藤柊哉^{2,1}NIMS¹、東京理科大学²

ガラスや液体は結晶と異なり、結晶学のような確立した定義に従って構造を記述できないことからその理解が立ち後れてきた。我が国では、大型放射光施設 SPring-8 および大強度陽子加速器施設 J-PARC において高強度の高エネルギー量子ビームを用いた非晶質物質の回折実験が行える専用の装置が整備され、広い Q ($=$ 散乱ベクトルの大きさ $= (4\pi/\lambda)\sin\theta$, 2θ :回折角, λ :入射量子ビームの波長)範囲において透過法でハイスループット測定が可能となった。とくに放射光高エネルギーX線回折においては高い Q までの測定が実現したことに加え、前方散乱かつ透過法で測定することから、試料の表面の影響を受けない素性の良い回折データが測定でき、これまでより踏み込んだ回折ピークの解釈ができるようになった。さらに、高温の液体を無容器で浮遊させる技術も発達し、高融点液体の信頼性の高い回折データが取得できるようになった。このような背景の下、これまで計測されてきた様々なガラス・液体のうち短範囲構造が正四面体（例えばシリカガラスの SiO_4 四面体）を持つ非晶質物質の回折データに注目し、回折ピークと中距離構造の関係について考察することを試みた。

フラジャイル金属ガラスにおける構造不均一性の起源

市坪哲¹、譚媛¹、松田和博²、中澤克昭³、A Lindsay Greer⁴東北大金研¹、熊大²、NIMS³、Univ. of Cambridge⁴

フラジャイル金属ガラスは、強く結合した領域と弱く結合した領域からなる静的に不均一な構造をもつ傾向があり、後者の領域は Johari-Goldstein β 緩和の局所的な運動と大きく関係していることを提唱した(1)。その後、X線非弾性散乱 (IXS) と超音波共鳴法を併用し、音響的な観点からガラスの微視的構造をとらえ、凍結ガラス構造が局所弾性において空間的に不均一であることを示した(2)。この構造不均一性は多くの実験やシミュレーションによって示唆されており、ガラスの物性を決定する重要な要素となっている。一方、様々な複素緩和、動的不均一性、構造不均一性の関係はまだ明らかにされていない。

本研究では、仮想凍結温度が異なる（異なるクエンチ速度で凍結された）金属ガラス試料の IXS 測定を行い、ナノ構造を反映する局所音速と、共鳴超音波分光法(RUS)や電磁超音波共鳴法(EMAR)で得られるマクロ構造を反映する超音波速度を比較することで、仮想凍結温度および構造緩和が構造不均一性に及ぼす影響を調べた。本発表では、フラジャイル金属ガラスは徐冷により α 緩和の動的不均一性を介して構造不均一性を発現するが、ストロングガラスは冷却条件によらず均質な構造を維持することを示す。また、5D-STEM で観察される構造不均一性と緩和挙動に対するサブ T_g アニールの影響についても議論する。

(1) Ichitsubo, T., et al., Physical Review Letters 95, 245501 (2005).

(2) Ichitsubo, T., et al., Phys. Rev. B. 76 140201 (R) (2007).

グリセロール水溶液の高圧その場誘電緩和測定とガラス転移
佐々木海渡、鈴木芳治
東海大理

水には少なくとも2つの非晶質状態、高密度非晶質氷 (High-Density Amorphous ice: HDA) と低密度非晶質氷 (Low-Density Amorphous ice: LDA) が存在する [1]。2つの非晶質状態の存在は、それぞれに関係する2つの液体状態 (High-Density Liquid: HDL と Low-Density Liquid: LDL) の存在を示唆している。そして、それらの液体状態の臨界点周辺のゆらぎが、水の異常な性質を説明する鍵であると期待されている。これらの液体の動的特性を理解することは水の本質を理解する上で重要であるが、水は低温で急速に結晶化するため、実験による研究は進んでいない。

本研究では、高密度グリセロール水溶液ガラス (モル濃度 7~64%) を作成し、高圧力下 (0.3 と 0.6 GPa) での溶媒水である高密度水 (HDA と HDL) の分子運動を、誘電分光法を用いて調べた。低濃度領域の水溶液は高圧急冷法を用いてガラス化された。[2] 同様に、純粋なグリセロールガラスと純粋な HDA も測定した。

測定結果: 水溶液には2つの緩和過程が観測され、低周波側の緩和過程は協同的な運動 (α 緩和)、高周波側の緩和過程は局所的な運動 (ν 緩和) に起因することがわかった。 α 緩和の緩和時間の温度依存性から計算されたフラジリティは、濃度低下に伴って大きくなった。フラジリティを濃度ゼロに外挿して純粋な HDL のガラス転移挙動を推測すると、HDL は fragile な液体であることが示唆された。

[1] O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329 (1998).

[2] Y. Suzuki and O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **141**(9), 094505 (2014).

ソフトマター

14:25- 15:30

広帯域誘電分光と分子動力学シミュレーションによる水和したソフトマターのダイナミクス；動力学転移様の振舞いについて

富永圭介¹、藤井悠生²、山本直樹³、栗崎以久男⁴、田中成典⁵

神戸大分子フォト¹、神戸大理²、自治医大³、早大理工学研究院⁴、神戸大システム情報⁵

我々は、水和されたソフトマターの低振動ダイナミクスに及ぼす水和および熱活性の影響を調べるため、サブ GHz から THz までの複素誘電率スペクトルの温度変化を、水和量を変化させて調べてきた。球状タンパク質（リゾチーム） [1]、膜タンパク質（バクテリオロドプシン） [2]、脂質二重膜（DMPC） [3] 等を対象として測定を行ってきた。本発表では、これら広帯域誘電分光の結果について報告するとともに、分子動力学シミュレーションを行い、実験との対比をおこなったのでそれについても報告・議論する。計算では、リゾチームを対象として計算を行い、この複素誘電率スペクトルの変化を再現することができるか、また水和水とタンパク質のカップリングについて議論する。あわせて同様の測定が中性子散乱でも行われているが、その結果についても議論する。

1. N. Yamamoto, et al., *J. Phys. Chem. B*, **120**, 4743–4755 (2016).
2. N. Yamamoto, et al., *J. Phys. Chem. B* **122**, 1367–1377 (2018).
3. Y. Kadomura, et al., *Eur. Phys. J. E* **42**, 139 (2019).

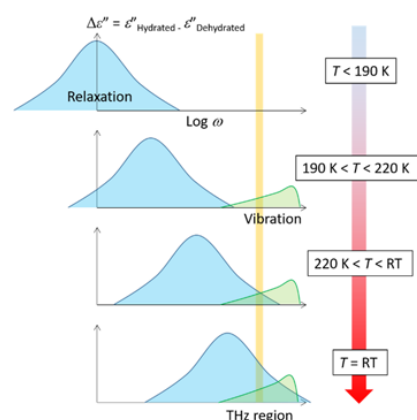


図1. 水和したソフトマターの複素誘電率スペクトルの温度変化の概念図。

散逸があるアモルファス固体の有効媒質理論

水野英如

東大院総合文化

これまでの実験研究やシミュレーション研究によって、泡やエマルジョンといった散逸を伴うアモルファス固体の粘弾性特性が調べられてきた。そこでは、損失弾性率が外力の周波数に対して、 $1/2$ 乗に依存する振る舞いが観測されてきた。この振る舞いは「異常粘性散逸」と呼ばれ、泡やエマルジョンに特徴的な振る舞いとして長年注目されてきた。

本研究では、泡やエマルジョンの異常粘性散逸を有効媒質理論（あるいはコヒーレントポテンシャル近似理論とも呼ばれる）を用いて理論的に記述することを試みた。本理論はガラスの余剰振動状態密度をはじめ、ノン・アフィン弾性やレイリー散乱などの強い音波散乱を説明することに成功している。粒子間にバネがランダムに繋がれたネットワーク系に対して、運動方程式を有効媒質近似を適用することによって解析的に解くことができ、これによってアモルファス固体の固体物性を説明することが可能となる。これまでの研究では散逸が無いアモルファス固体に適用されてきたが、本研究では泡やエマルジョンの粘弾性を記述すべく、強い散逸が伴うアモルファス固体に適用した。散逸機構として、溶媒から生じるストークス散逸と粒子間の接触から生じるコンタクト散逸の二パターンを考えた。その結果、実験やシミュレーションによって観測されてきた泡やエマルジョンの粘弾性を説明することに成功した。

泡沫における気泡と液体の運動学的結合

栗田 玲, 金田 蒼依

都立大物理

泡沫は液体中に気泡が潰れながら詰まったソフトジャミングとよばれる状態である。気泡が潰れることで表面積が増えるため、泡沫は負の浸透圧を持ち、液体を吸収するという特性を持つ[1]。この負圧によって、水系の泡沫であっても油を吸収可能であり、洗浄剤として利用されている。一方、泡沫内部の液体は重力によって下部へ移動する。すなわち、浸透と排水は競合関係にあり、このつり合いから、浸透圧が求められてきた。平衡状態の最大浸透圧は、液膜が崩壊寸前の最小液体分率によって決まり、気泡サイズが0.3 mmだと2000 Paとなる。これは1 mにおよぶ高さの泡沫まで排水しないことを意味しているが、実際には、数 cm の高さになると排水してしまい、理論と現実には大きなギャップが存在している。それにもかかわらず、このことに注目した研究はほとんどなく、その理由についてわかっていない。

我々は、今回、界面活性剤や気泡サイズ、添加物を変えた泡沫の排水する限界質量を測定し、内部構造緩和の直接観察も行った。排水限界質量は、平衡の浸透圧には依存せず、内部の気泡の構造緩和に強く依存することを見出した。これは、液体が重力により下に流れる時に気泡も一緒に流れることで、泡沫下部では充填率の上昇と気泡圧縮が起きていることが原因と考えられる。このようなソフトジャミング系では、気泡の変形や再配置と液体の運動学的結合がマクロな物性に大きく関わっていることを示唆している。

[1] I.Cantat, S.Cohen-Addad et al. *Foam: structure and dynamics*. Oxford University Press, Oxford.(2013).

ポスターセッション 15:30 - 18:00

過冷却液体はガラス転移温度に近づいても過冷却液体か？

野寄龍介
北海道大学

多くの液体は急冷すると準安定な過冷却液体となり、さらに冷却すると非平衡ガラスへと移行する。この現象を歴史的にガラス転移と呼んでいる。過冷却液体のトポロジカルな性質は融点以上の液体と本質的に変わらない。しかし粘性係数や誘電緩和時間の振舞いは大きく異なり、アレニウスの液体に対して過冷却液体では VFT 型と呼ばれる非アレニウスの性質を示し、緩和時間等は温度低下とともに急激に増大する。このことから、(A) ガラス転移は有限観測時間に起因する「見かけの転移」である、といわれることもある。しかし、実験的にはガラス転移温度は冷却速度にそれほど依存しないので、(B) ガラス転移を「ある種の転移」として扱う立場もあり、ガラス転移の本質的理解は未解決となっている。実験の立場では、便宜上 10K/min 程度の温度変化で熱膨張係数などに変化が現れる温度を「熱的ガラス転移温度 T_g^* 」と定義し指標としている。我々は、未解決の背景にある大きな問題点の一つは、 T_g^* 領域における動的性質観測時の熱履歴効果への配慮欠如にあると考えている。我々は、融点近傍から T_g^* 以下を含む広い温度領域で誘電 α 緩和過程を観測し、ガラス転移の本質を理解することを目標にした研究を行っている。これまでに、単純な誘電緩和メカニズムを持ち結晶化もしにくいという特徴を持つ糖アルコールが最適試料であると報告した。今回は、ガラス形成物質の熱履歴に関する過去の研究報告を詳細に吟味し、熱履歴の効果を除去した α 緩和時間を融点近傍から T_g^* 以下まで詳細に検討した。その結果、温度低下に伴う VFT 型発散傾向は T_g^* 近傍でも維持されるが、 T_g^* 以下ではより発散傾向が強まることが分かった。これは概ね (A) を支持するが、ガラス転移温度領域の過冷却液体に質的変化が起きていることも示唆する。

PS-2

水の局所秩序を特徴づける秩序変数の機械学習による探索

吉川航平, 四方志, 金鋼, 松林伸幸
阪大院基礎工

水は普遍的に存在する液体であり多くの化学現象へ影響を与えるが、その要因として 4 °C において密度最大を示すなど様々な異常性にあると考えられている。水の異常性は水素結合による局所的な四面体ネットワーク構造によって生じているとされることが多いが、さらに異常性が際立つ過冷却状態において未解明な現象が多く残されている。そこで過冷却水には、低密度液体 (LDL) と高密度液体 (HDL) の 2 相が存在するという液液臨界現象の仮説が提唱され、その存否について数多くの研究がなされている。分子動力学 (MD) シミュレーションによる研究では、過冷却水の HDL と LDL を区別する秩序変数の探索が精力的になされている。構造指標は液液相転移の熱力学的な記述をする上で秩序変数としての役割が求められている。そこで、局所構造を特徴づける方法が様々な提案されている。一方で、水素結合による四面体構造の事前知識に基づきハンドメイドで定義されたものであり、構造指標同士の相関や性能評価が系統的に調べられることは皆無であった。本研究では、過冷却水の HDL と LDL を区別する構造指標 (合計 12 個) を機械学習用いることにより評価した。

その結果、秩序変数の分布関数の温度依存性から系の温度を低くすると HDL から LDL への緩やかな変化が特徴づけられることがわかった。さらにニューラルネットワークによる分類機を用いたところ、秩序変数の正解率から、水素結合を明示的に表している q_{tet} と ζ の正解率が高く、HDL と LDL を含め過冷却水の局所秩序を決定づける構造指標として最も適切であることがわかった。

P2VP/P4VPh ブレンド系のガラス転移温度とフラジリティ評価
立命館大院理工¹・立命館大理工² ○奥村皇太¹・吉岡潤²・深尾浩次²

【初めに】ポリマーブレンドは、異なる種類のポリマーを組み合わせることで新しい特性を持たせることができるという利点から、高分子材料として様々な分野において応用が期待されている。特に、水素結合のような異なる分子間の相互作用の形成は、ブレンド系の熱的および機械的特性に大きな影響を与えることが予想される。P2VP/P4VPh ブレンド系では P4VPh(poly-4-vinylphenol)はフェノール基を持ち、水素供与体として機能する一方、P2VP(poly-2-vinylpyridine)はピリジン環を持ち、水素受容体として機能することから分子間水素結合が期待される系である[1]。そこで本実験では P2VP:P4VPh ブレンド系における物性(ガラス転移温度、Fragility)を DSC 測定、誘電緩和測定を用いて観測し、水素結合がこれらの物性に与える影響を評価することを目的として実験を行った。

【結果】DSC 測定において相溶性が確認された。実験データは、ブレンド系の T_g を評価する際に一般的に用いられる Fox 式や Gordon-Taylor 式とは逸脱し、水素結合のような分子間相互作用を考慮した経験式 Kwei 式[2] が最もよく一致しており、P2VP/P4VPh ブレンド系における強い水素結合の影響を示唆している。また誘電緩和測定の結果からは、 α 緩和過程の分率依存性を調べた。さらに、 α 過程におけるフラジリティの値を評価することによって、ガラス転移温度近傍での分子運動の変化を探り、そこから水素結合がブレンド系の分子運動に及ぼす影響について議論する。

【参考論文】

[1] O. Urakawa et al, Polymers, 11, (2019)1153. [2] T. K. Kwei, J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 22, (1984) 307. Evaluation of Glass Transition Temperature and Fragility in P2VP/P4VPh Blends

Kota Okumura¹, Jun Yoshioka², Koji Fukao² (¹Grad. Sch. of Sci. and Eng., Ritsumeikan Univ., 1-1-1 Noji Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan, ²Dept of Physics., Ritsumeikan Univ., 1-1-1 Noji Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan) Tel & Fax: +81-90-6375-2208, E-mail: rp0099ir@ed.ritsumeik.ac.jp

ナノ細孔内でのイオン性液晶の相転移とダイナミクス
登弘樹、藤本大輔、吉岡潤、深尾浩次
立命館大学

イオン性液晶(ILC)は液晶のような配向性を有するイオン液体である。ILC は高い電気伝導度を有し、非常に興味深い構造と相転移を示すことが知られている。例えば、1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムと様々な陰イオンとの塩である ILC では、多くの場合、高温と低温ではそれぞれ等方性液体相と結晶相が存在し、その間にはさまざまな液晶相が存在することが報告されている。また、アルミナ細孔中のような拘束条件下において、鎖状分子の結晶化に伴う構造形成機構がバルクとは異なることも報告されている。これより、拘束条件下において ILC の示す相転移、構造形成のメカニズムがバルクからの本質的な変化を示すことが期待されている。そこで本研究では、細孔内に拘束された ILC が示す様々な相転移挙動を明らかにすることを目的とし、アルミナ細孔内の 1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムとテトラフルオロホウ酸の塩である ILC([C_nmim]BF₄)に対して、示差走査熱量測定(DSC)、X 線散乱法、誘電緩和測定を行った。その結果、一部の転移を除き ILC の転移温度は、細孔直径の逆数の増加に伴い直線的に減少することが分かった(図 1)。また、ガラス転移温度も同様に細孔直径の減少に伴い低下し、さらにアルキル鎖の炭素数 n の増加に伴い上昇することが明らかになった。

[1] H. Nobori et al., J. Chem. Phys., 2024, 160, 044902

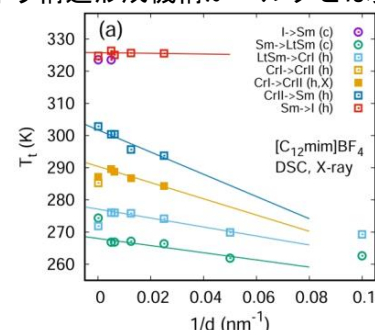


図 1. [C₁₂mim]BF₄ の相転移温度のアルミナ細孔の細孔直径の逆数依存性

量子ゆらぎが自由体積に与える影響：一粒子模型による解析 学習院物理¹、池田晴國²

これまで、多くのガラス転移の理論研究では、量子力学的な効果を見逃した古典系として計算が進められてきた。しかし、計算技術や理論の発展により、近年では、量子ゆらぎの影響を取り入れた研究も行われるようになってきた。特に、2011年のMarklandらの研究は、その中でも大きな注目を集めている[1]。彼らは、ド・ブロイ波長を増加させることでガラス転移密度が減少することを理論とシミュレーションを用いて報告した。これは、ド・ブロイ波長が大きい軽い粒子ほど、緩和時間が長くなるという直感に反する現象である為、多くの関心を呼んでいる。また、剛体球系における結晶化においても、ド・ブロイ波長が増加すると転位密度が低密度側にシフトすることが報告されている[2]。これらの現象を説明する一般的な理解として、量子ゆらぎによって粒子の実効的な相互作用半径が増加し、自由体積が減少するというものがある[1, 2]。しかし、ガラス転移を起こすような低温・高密度の多粒子系は強いフラストレーションを伴う強相関係であり、自由体積がどのような条件下で減少するかを系統的に解析することは難しい。

本研究では、多体系の理論的解析が困難であることを踏まえ、ポテンシャル中に閉じ込められた一粒子モデルを用いて、この自由体積の減少現象を検討する。特に、量子ゆらぎによる粒子サイズの増加とトンネル効果という2つの相反する効果によって、先行研究で報告されている自由体積の非単調な振る舞いが再現できることを議論する。

[参考文献]

1. T.E. Markland *et al.* Nature Physics **7**, 134-137 (2011)
2. J.P. Hansen *et al.* Physical Review A **3**, 776 (1971)

ラポナイト水溶液における不均一構造のエイジングとその直接観察

齋藤駿一¹、金水縁²、谷口雄一²、柳澤実穂^{1,3}

東大理¹、京大 iCeMS²、東大総合文化³

粒子の運動が著しく制限されるガラスやゲル等の状態では、エイジングと呼ばれる長時間の構造緩和が見られる。例えば荷電コロイドであるラポナイト溶液は、塩やラポナイトの濃度に応じて2相共存相やゲル相、ガラス相をとる(図1左)[1]。しかしエイジングの評価が困難であるため、特に中間的な塩濃度で実現する相状態の特定が困難となっている。そこで本研究では、図1左の赤線に沿って塩濃度を変化させた際にみられるメゾスコピックな構造を直接観察し、その経時変化を確認することで、相状態を考察した。

はじめに、可視光のレイリー散乱画像を撮影した(図1右)。低塩濃度では μm スケールで空間均一な構造が長時間保たれる一方、高塩濃度では構造が空間不均一化することが分かった。次に、蛍光分子がラポナイトに吸着することをもとに、蛍光色素を用いたラポナイト凝集体の可視化も行った。その結果、先述した結果の再現に加え、2相共存領域での相分離構造の3次元プロファイルが得られた。本発表では、上記の結果に加えて、溶液に塩を浸透させて相を時間変化させる実験についても報告する予定である。

[1] B. Ruzicka & E. Zaccarelli, *Soft Matter* **7**, 1268 (2011).

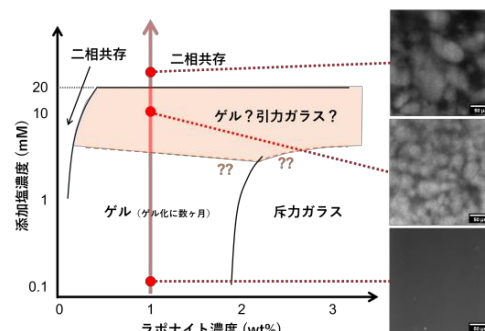


図1. (左) ラポナイト溶液の相図 [1]、(右) 赤線に沿って塩濃度を変化させた際のレイリー散乱画像

超安定蒸着フェノールフタレインガラスの熱特性
古野伊吹、岸本裕太、岡田有史、八尾晴彦、辰巳創一
京都工芸繊維大学

真空蒸着で蒸着温度をガラス転移温度の 0.85 倍付近の温度で保持することで得られるガラスは、非常に高い安定性を有することが明らかになってきた^[1]。しかしながら、この安定なガラス構造が通常液体の延長線上にあるのか、異なる非晶相かは未解決である。

安定蒸着ガラスはガラス転移直上でアニーリングすることにより通常液体へと緩和すると考えられている^[2]。我々は、最安定な蒸着温度の蒸着フェノールフタレインガラスの緩和過程が伸張指数関数により近似されること、その緩和時間が通常の液体と大きく異なることを明らかにした^[3]。本研究ではより蒸着温度を網羅的に調べた結果、緩和過程が同様の関数形によって記述されることを確認した。本発表では得られた結果を踏まえ、蒸着ガラスと液体冷却ガラスの同一性について議論したい。

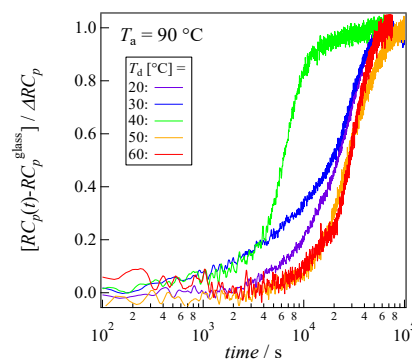


Fig. 1: アニール温度 90°Cにおける各蒸着温度の遷移過程。

[1] S. F. Swallen *et al.*, *Science* **315**, 353-356 (2007).

[2] K. L. Kearns *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 1579-1586 (2009).

[3] 岸本 裕太, 京都工芸繊維大学大学院 修士論文 (2022)

α-methyl styrene 系におけるダイマー・ポリマー混合系のガラス転移のポリマー分子量依存性

山口智之、菊本元気、南本健吾、八尾晴彦、辰巳創一
物性物理学研究室、京都工芸繊維大学

「理想ガラス」についての議論は物性物理学における未解決問題の一つである。実験的に理想ガラスの実現には途方もない時間がかかり、現実的ではない。ここで理論面から、過冷却液体の分子の一部を不動粒子（ピン）とし、系に拘束を与え、系のエントロピーを擬似的に減少させて理想ガラスを実現する「pinning glass」という考え方が導入された^[1]。しかし、実際の物質を用いた検証はまだ途上である。

我々は、α-メチルスチレン系のダイマーとポリマーの混合系を pinning glass に見立て、DSC 測定を通じてガラス転移の振る舞いを調べている^[2]。Figure 1 は T_g のポリマー濃度依存性に対し、分子量の与える影響について示したものである。共通して、 T_g がポリマー濃度に対し、単調に増加しておらず、低濃度と高濃度で違う性質を示すことが示唆される。本公演では、 T_g に加えて、転移温度幅 (ΔT) や熱容量ステップ幅 (ΔC_p) の分子量依存性そして、これらから算出される協同再配置領域の大きさについて議論する。

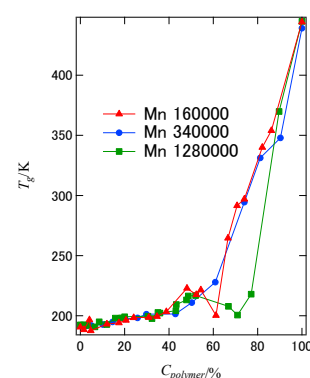


Fig.1: Polymer concentration dependences of T_g with difference M_n

[1] C. Cammarota and G. Biroli, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **109**, 8850 (2012) [2] 菊本、京都工芸繊維大学修士論文(2020).

超安定蒸着フェノールフタレインガラスの表面構造
高山宗一郎、古野伊吹、岡田有史、八尾晴彦、辰巳創一
京工繊大

真空蒸着法で、蒸着温度をガラス転移温度の 0.85 倍付近の温度で保持することにより、あたかも数億年エイジングしたことに相当する極めて安定なガラスが作製できる^[1]。この蒸着ガラスの安定性の要因として、蒸着プロセスに由来する局所的な異方性の存在と、表面の拡散係数が大きいことにより生じる平衡化メカニズムが指摘されている^[2]が詳しくはまだわかっていない。

本研究では、 $T_g = 86^\circ\text{C}$ のフェノールフタレインを用いて、最安定とされる蒸着温度 40°C で安定蒸着ガラスを作製した^[3]。その後 as-deposited、 80°C 及び 90°C でアニーリングした試料をそれぞれ AFM の断続的測定モードにより形状像、位相像を取得した。本発表ではその結果を蒸着ガラスの表面構造の変化をアニーリングによる影響と考え発表したい。

- [1] S. F. Swallen *et al.*, *Science* **315**, 353-356 (2007)
[2] S. Ruan *et al.*, *J. Chem. Phys.* **145**, 064503 (2016)
[3] S. Tatsumi *et al.*, arXiv preprint arXiv:2410.13209 (2024).

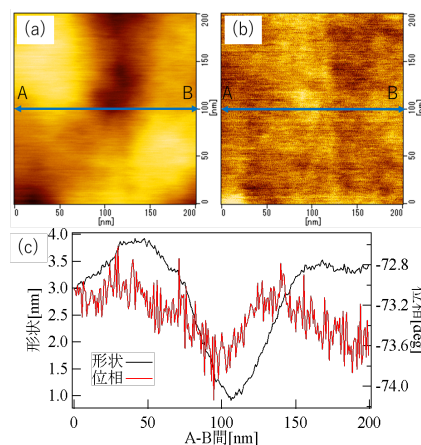


Fig. 2: AFM 像. $d = 1.0\ \mu\text{m}$, $v_d = 1\ \text{nm/s}$ の蒸着試料 (a) 形状像. (b) 位相像. (c) A-B に沿ったプロファイル.

PS-10

ポリアモルフィック転移前後でのマンニトールの β 緩和
佐々木海渡、喜多理王、新屋敷直木
東海大理、東海大マイクロナノ研

糖アルコールの一つであるマンニトールのポリアモルフィック転移 (polyamorphic transition: PT) が、示差走査熱量測定、X 線回折、ラマン分光法、近赤外分光法により調べられている^[1]。溶融したマンニトールを急冷 ($30\ \text{K/sec}$ 程度) すると高密度アモルファス状態のマンニトールが得られ、それを昇温すると、まずガラス転移様の吸熱が起こり、さらに昇温すると低密度アモルファス状態への PT が約 $290\ \text{K}$ で起こる。

本研究では、2つのアモルファス状態にあるマンニトールの β 緩和の緩和時間 (τ_β) を誘電分光法により調べた。糖アルコールの τ_β は、炭素原子の数や OH 基の位置に依存しない事がわかっている。このことから、糖アルコールの β 緩和は水素結合に関連したダイナミクスであると考えられている。一方、マンニトールでは、高密度アモルファス状態での τ_β は他の糖アルコールの τ_β と共通していたが、低密度アモルファス状態での τ_β は他の糖アルコールの τ_β と比べ、1.5 桁ほど大きな値を示すことが明らかになった。この結果は水素結合しないトリフェニルホスファイト^[2]における、PT 無依存な τ_β とは対照的である。したがって、この結果は水素結合性液体の PT を理解するために重要であると思われる^[3]。

- [1] M. Zhu and L. Yu, *J. Chem. Phys.*, **146**, 244503 (2017).
[2] S. Dvinskikh, G. Benini, J. Senker, M. Vogel, J. Wiedersich, A. Kudlik, and E. Rossler, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 1727-1737 (1999).
[3] to be submitted

Study of relations between low-frequency localized vibrations and static structures in glasses via deep learning

Min Liu¹, Norihiro Oyama², Hideyuki Mizuno¹

東大総文¹、豊田中研²

A striking feature of glasses distinct from crystals is the existence of low-frequency localized vibrational modes, which are responsible for their thermal and mechanical properties. We aim to investigate the relations between the modes and disordered glassy structures. However, it remains challenging to capture the structures of all the amorphous systems, thus we employed deep neural networks, which have successfully identified the structures in disordered materials.

We performed molecular dynamics simulations for the modified Kob-Andersen model in two dimensions. Meanwhile, we trained a neural network to classify liquids and glasses at two distinct temperatures. Then we combined the Gradient-weighted Class Activation Mapping (Grad-CAM) method to extract the local structures characterized by Grad-CAM scores Γ_G : a larger (smaller) value of Γ_G indicates more glass-like (liquid-like) structures.

In Fig.1, the most vibrational particles in localized modes are colored on fields of Grad-CAM scores Γ_G (structures), dynamical propensity U , and nonaffine displacement U^{NA} . We can observe that localized vibrations emerge from liquid-like structures. Besides, structures demonstrate correlations with other fields, establishing the structure-property relations in amorphous solids.

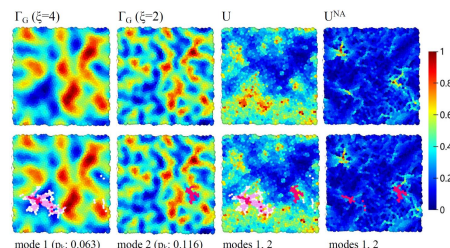


Fig. 1 Spatial distributions of Grad-CAM scores Γ_G , dynamical propensity U , and nonaffine displacement U^{NA} . All quantities are normalized to $[0,1]$. Bottom: $N \cdot p_k$ (white), $0.5N \cdot p_k$ (pink), and $0.1N \cdot p_k$ (red) particles with the strongest vibrations in two localized modes with participation ratios p_k are colored.

PS-12

液面浮遊粒子層のシアジャミング：スロー地震のメカニズム理解を目指して

佐々木勇人¹、桂木洋光¹

阪大宇宙地球¹

潤滑流体の液面に浮遊した低摩擦粒子分散系の充填率は、剪断挙動にどのような影響を与えるのだろうか。本研究では、液面浮遊粒子層の充填率をジャミング転移点近傍で増加させると、剪断挙動が高分散性の粘性流体的なものから局所化した界面すべりのものへと遷移することを示す。行った実験は、透明な水溶液の液面に、粒径 4.1mm のハイドロゲル粒子を浮遊させて、浮遊粒子層に回転剪断を加えるというものである。剪断実験中に粒子層をカメラで撮影して粒子を追跡した。システムサイズは粒子 400–4000 個で実験を行い、定性的には次のような共通の結果が得られた。

粒子層の充填率が 0.7 以下では、一定の応力を保つ粘性流動の挙動を示した。充填率が 0.7 を超えると、ポアソン過程に従ったトルクの増加と降下を繰り返すようになり、このトルク降下は粒子のすべりに対応していた。トルクの増加と降下の時間スケールは同程度であり、ゆっくりとすすべる現象が卓越していた。2次元のジャミング転移充填率 0.83 (Atkinson et al., 2014) に対して、充填率が 0.8 を超えるとそれまでのように粒子層が単層を維持できなくなり、3次元的な粒子積層が形成された。トルク降下とすべりの時間スケールが短く瞬間的で、典型的な固着すべり挙動を示した。充填率 0.7 以上では常に、すべりサイズの頻度分布は指数分布に従っていた。

剪断帯の幅は充填率の増加とともに局所化し、充填率 0.7 以上では 5 粒子未満であった。ドライな粉粒体の剪断帯幅は一般的に 10 粒子程度であり (Francois et al., 2002), 流体潤滑下で相関長が短くなっていることが示唆される (da Cruz et al., 2005)。すなわち、充填率とともに粘性散逸から局所的すべり散逸へとエネルギー散逸機構が遷移したと考えられる。

拡張されたヘッセ行列法による不安定モードの記述

能登滉太¹、齊藤国靖¹、早川尚男²

京大基研¹、京産大理²

粉体等の分散粒子からなるアモルファス固体では、粒子配置によってきまるヘッセ行列を用いて安定性解析を行うことが可能である。しかし、系に歪等の境界を通しての変形が加わっている場合は負のせん断弾性率をもち、元の配置が不安定になる場合があることが知られている[1]。

一方で、ランダムネスを局在したものと捉え、メソスケールでは周期境界をもつハイブリッド結晶構造としてアモルファスを捉え直すことで波数を導入し、波数に依存した固有値を得ることができる。その際、波数が0の時のゼロ固有値が負の固有値を持つ場合があり、固有値解析によって局所的な不安定性を記述できる。[2]。

我々の研究では、この拡張されたヘッセ行列法を、調和ポテンシャルで相互作用する粒子系に適用し、波数表記での固有値解析を行った後、実際に波数に即した摂動を加えた。その結果、不安定固有モードがある場合に、その固有関数に比例した応答が観測できることを確認し、線形不安定なけいに対しても拡張されたヘッセ行列が有効であることを示した。

References

[1] S. Dagios-Bohy *et al.* Phys. Rev. Lett. **109**, 095703 (2012)

[2] S. Schoenholz *et al.* Soft Matter, **9**, 11000 (2013)

シリカ細孔の形状に依存したトリステアリンの結晶化挙動

名越篤史、西村真夏斗、仲井優花

国土大理工

トリステアリンは、分子量 891.48 の鎖状分子でトリグリセリド特有の結晶多型を示す。結晶中では直線状の分子形状をしていて、炭化水素基のパッキングに関係した副格子構造の違いにより、 α 、 β' 、 β 相が知られている。融解した液体のトリステアリンを冷却した際には、炭化水素基が六方晶に配列した融点の低い α 相に結晶化し、ガラス化しない。本研究では、シリンダー状の一次元細孔が配列したメソポーラスシリカ (MCM-41, SBA-15, 太陽化学製 TMPS-4) と、ゾルゲル法により合成された3次元網目状に細孔がつながっているシリカゲル (富士シリシア製キャリアクトQシリーズ) のそれぞれにトリステアリンを導入し、示差走査熱量計、断熱型熱量計で結晶化・融解挙動について調査した。その結果、細孔径 1.9 nm という水が結晶化しなかったような微小細孔でもトリステアリンの α 相への結晶化が観測され、ガラス転移が観測できなかったこと、および、シリカ細孔形状の違いにより、過冷却挙動が大きく異なることがわかった。1次元シリンダー状細孔内で、液相中のトリステアリン分子が結晶のように配向秩序が促進されること、網目状の細孔中では連結点で配向秩序のフラストレーションが生じて、結晶化が抑制されることがわかった。

氷結フルクトース水溶液の誘電緩和と氷構造の関係
樋口 将馬¹、佐々木 海渡^{2,3}、喜多 理王^{2,3}、新屋敷 直木^{2,3}
東海大学大学院理学研究科物理学専攻¹、東海大学理学部物理学科²、
東海大学マイクロ・ナノ研究開発センター³

大気圧下で形成される氷には、六方晶の hexagonal Ice(氷 I_h)、立方晶の cubic Ice(氷 I_c)、氷 I_h と氷 I_c の層が混在した stacking disorder Ice(氷 I_{sd})が存在し、水や水溶液を氷結させると氷 I_h と氷 I_{sd} が形成される。水溶液の溶質濃度の増加に伴い、氷結水溶液中の不凍水量が増加する。糖水溶液は食品産業や医療分野で広く使用される一方で、氷結水溶液中の水の様々な状態、不凍水・氷 I_h ・氷 I_{sd} の割合については未解明の課題であり、その解明が期待されている。

また、無水状態の糖や氷結せずガラス化する高濃度の糖水溶液に対する広域誘電分光法 (BDS) 測定は過去に多くの研究が行われてきたが、氷結した糖水溶液の BDS 測定の報告例は少ない。氷結した高分子水溶液やタンパク質水溶液に対して行われた BDS 測定では複数の氷の誘電緩和が観測されたが、観測された複数氷の誘電緩和と氷構造の関係は未解明の課題である。

本研究では、単糖の一種であり広い温度・濃度範囲で水に溶解可能なフルクトースに焦点を当て、氷結したフルクトース水溶液の誘電緩和と氷構造の関係を調べた。その結果、二つのフルクトースが関係していると思われる緩和、不凍水と思われる緩和、二つの氷と思われる緩和が観測された。詳細については発表の場で議論する。

SAP を説明する一つの現象論

小田 垣 孝

科学教育総合研究所

近年、融点近傍の高分子の誘電緩和の実験において、構造緩和以外の遅いアーレニウス型緩和 (SAP) の存在が示されている¹。一方、猿山らが提案した温度変調下の誘電緩和で見られる“緩和時間の緩和”²は、自由エネルギーランドスケープ (FEL) の温度変化に対する遅延応答から説明されている³。この研究では、電場に対する FEL の遅延応答から現象論的に SAP が説明できることを示す。

誘電緩和の 2 準位モデルを用い、分極の線形成分 $P(t) = \chi E_0 e^{-i\omega t}$ は、 $\partial P / \partial t = -2W(P - (\mu^2/k_B T)E)$ に従い、FEL 内の電場 $E(t)$ は、 $\partial E / \partial t = -(E - E_0 e^{-i\omega t})/\tau$ に従うものとする。これらの式から求まる感受率の虚部の振動数依存性を、 $W/W_0 = 10$ として $\tau W_0 = 0, 1, 5$ について図 1 に示す。 τ にアーレニウス型を仮定し、 W がべき分布 $(\rho + 1)W^\rho / W_0^{\rho+1}$ ($\rho = (T - T_g)/(T_g - T_K)$) するものとして、ピーク位置から定義される緩和時間の温度依存性を図 2 に示す。SAP の特徴が再現できることが分かる。

1. Z. Song et al, Science Advances **8** (2022) eabm7154.

2. A. Harada et al. Phys. Soc. Jpn. **80** (2012) 065001.

3. T. Odagaki et al, J. non-Crys. Solids **407** (2015) 57.

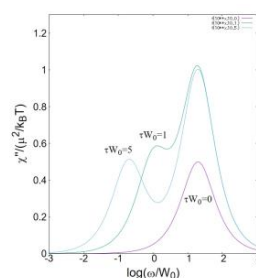


図 1. 感受率の虚部の振動数依存性

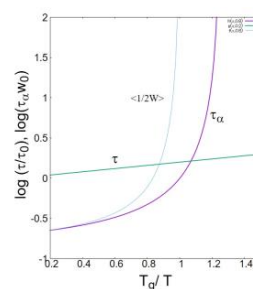


図 2. 二つの緩和時間の温度依存性

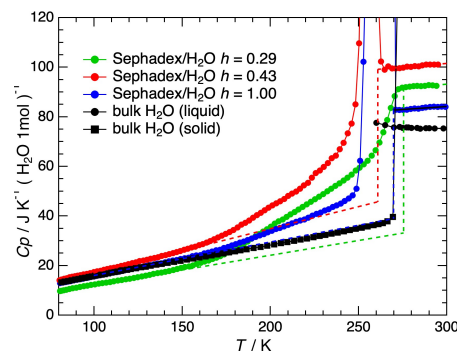
架橋デキストランゲル Sephadex G-25 に吸着・内包した水の凍結・融解挙動

山室 憲子¹、湊 広章¹、村勢 則郎²

東京電機大¹、東京電機大名誉教授²

界面に吸着した水や細孔などの制約空間中の水は、バルク水とは異なる性質を示す。このような拘束水の構造や物理化学的性質は、拘束空間の大きさ、形状や柔軟性、壁面の親水性などによって異なる。Sephadex はグルコースからなるデキストランを架橋した高分子ゲルである。三次元的で不規則な網目構造を持ち、親水性の内部に水を吸収すると網目は柔軟に膨潤する。我々は Sephadex G-25 (高分子 1 g あたり最大 2.5 g の水を内包可能)/H₂O 系について、内包水の熱的挙動を明らかにする目的で断熱型熱量計による熱測定を行なった。

図に、Sephadex に対する水の質量比 $h=1.00$ 試料 (加熱結晶化と融解を示す), $h=0.43$ 試料 (融解のみ示す), $h=0.29$ 試料 (加熱結晶化も融解も示さない) の徐冷試料について、無水物の熱容量を差し引いて求めた、試料中の水 1 mol の熱容量を示す。バルク水の熱容量も比較のため示している。 $h=0.43$ 試料では 248–263 K, $h=1.00$ 試料では 248–272 K に融解ピーク、全ての試料に約 170 K にブロードなガラス転移が観測された。それぞれの試料の過剰エントロピーは、バルク水の融解エントロピーの約 85 % ($h=1.00$ 試料), 50 % ($h=0.43$ 試料), 45 % ($h=0.29$ 試料) であった。Sephadex のネットワーク構造と表面水の凍結・融解のメカニズムを議論する。



Sephadex / H₂O ($h=1.00, 0.43, 0.29$) 中の水 1 mol の熱容量

DNA オリガミ製ナノスプリングを用いた Kinesin-3 モータータンパク質 KIF1A の力計測

高松宣道^{1,5}、古元礼子²、有賀隆行³、岩城光宏⁴、林久美子^{1,5}

東大新領域¹、山口大医²、阪大生命機能³、NICT 未来 ICT⁴、東大物性研⁵

DNA オリガミ技術は DNA を用いてナノスケールの構造体を設計・構築する手法であり、さまざまな分野で応用が進んでいる。特に、モータータンパク質にこの技術を適用する研究では、DNA オリガミを用いて棒状の構造を作製し、その下に複数のモータータンパク質を結合させ、これらがどのように協調して機能するかが調べられてきた。岩城らはこの技術をさらに発展させ、世界最小のバネである「ナノスプリング」を作製し、その伸びを基に分子レベルで力を計測できることを示した。ナノスプリングは蛍光顕微鏡を用いて簡便に観察できる点でも優れており、彼らはこれをミオシンの力計測に適用した。さらに、ダイニンや微小管の力を測定する研究にも応用されており、ナノスプリング技術は従来の光ピンセットを用いた力計測法に代わる有力な手段として認知されている。本研究の目的は、このナノスプリング技術を用いてモータータンパク質キネシン KIF1A が発揮する力を計測することである。KIF1A は神経細胞の軸索内でシナプス小胞を輸送する役割を担っており、その機能は神経伝達において極めて重要である。しかし、KIF1A 遺伝子に変異が生じると、KIF1A 関連神経変性疾患 (KAND) を引き起こすことが知られており、その病態の一因として、変異型 KIF1A による力の低下が考えられている。この力を正確に計測することが、KAND の病態解明に重要である。

トポロジカルガラスの起源解明：環状高分子へのパーシステントホモロジー解析
 後藤頌太¹、中村壮伸²、Davide Michieletto³、金鋼¹、松林伸幸¹
 阪大院基礎工¹、産総研²、エディンバラ大³

高分子は単量体や重合度だけでなく、その大域的な構造(トポロジー)によっても物性を大きく変化させる。直鎖状高分子とは本質的に異なる性質を示す環状高分子は、図 1 に示すように、環状鎖どうしの相互貫入によって絡み合い遅いダイナミクスを示すと考えられており、この貫通構造をスレディングと呼ぶ。スレディングには貫通されるリングと貫通するリングの非対称性が存在するため、階層的なスレディングネットワークを形成する。長鎖長極限で、密度や温度の変化なしに拡散が凍結する“トポロジカルガラス(TG)”になると考えられている。当日は、スレディングをパーシステントホモロジー解析によって定量化し、トポロジカルガラスとの関係性を議論する。

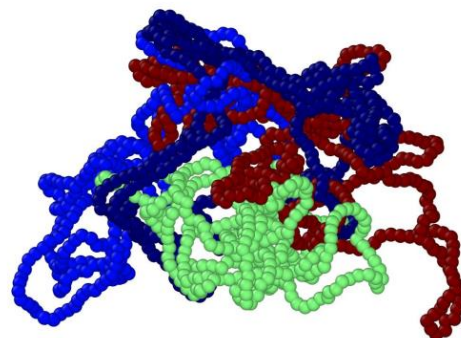


図 1：環状高分子の相互貫入構造。粗視化分子動力学シミュレーションから得られる平衡構造から抽出した。色は異なる高分子鎖であることをあらわす。

氷結した高分子水溶液中の氷結晶構造と氷の緩和
 荒井祐嘉¹、佐々木海渡^{2, 3}、喜多理王^{2, 3}、新屋敷直木^{2, 3}
 東海大学大学院理学研究科物理学専攻¹、東海大学理学部物理学科²、
 東海大学マイクロ・ナノ研究開発センター³

近年広帯域誘電分光法(BDS)では様々な水溶液によって複数の氷の緩和が観測されているが、それらの氷結晶構造は明らかになっていない。本研究では0~50% Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) 水溶液を用い、5°Cから-80°Cまで冷却速度を5.36°C/minと67°C/minで冷却し、X線回折測定(XRD)により氷結晶構造を調べた。氷結した水溶液中の不凍水量はBDSでも観測可能であるが、BDS測定では低冷却速度がゆっくりであることからXRDと同様の冷却速度における不凍水量を調べるため示差走査熱量計(DSC)を用いた。DSC測定はPVP水溶液を20°Cから-60°Cの温度範囲で降温・昇温速度ともに5°C/minで行った。

その結果、XRD測定前の冷却速度およびPVP水溶液の濃度によって六方晶の氷(Ice I_h)、立方晶の氷(Ice I_c)、積層不整合の氷(Ice I_{sd})のX線回折パターンが得られた。このX線回折パターンより氷結した水溶液中で形成されるIce I_{sd}の割合を求めた。DSCでは凍結温度と不凍水量を求めた。これらの結果を合わせ、氷結した水溶液中におけるIce I_{sd}、Ice I_h、不凍水量の割合を求めた。

ポスターでは上記の結果を説明し、さらにBDSによって観測された氷の緩和と氷結晶構造の関係について議論する。

Formulation and Evaluation of Amorphous Solid Dispersions of Erlotinib HCl

K.P Safna Hussan^{1,3,4}, G. Govindaraj⁵, Natália T. Correia⁴, Naoki Shinyashiki^{1,2}, Mohamed Shahin Thayyil⁶, Thekkekara D Babu³

¹Micro/Nano Technology Center, Tokai University, Japan, ²Department of Physics, School of Science, Tokai University, Japan, ³Amala Cancer Research Center, India, ⁴University de Lille, France, ⁵Department of Physics, Pondicherry University, India, ⁶Department of Physics, University of Calicut, India.

Cancer treatment often struggles with poor solubility of medications, affecting bioavailability and therapeutic efficacy. Erlotinib HCl, a tyrosine kinase inhibitor used in cancer therapy, suffers from low solubility, limiting its clinical effectiveness. This study aims to improve the solubility and bioavailability of erlotinib by formulating it into an amorphous solid dispersion (ASD) using biocompatible polymers like polyvinylpyrrolidone (PVP) and polyethylene glycol (PEG), as well as their blend. The work includes physiochemical characterization via techniques such as HPLC, FTIR, UV-Visible Spectroscopy, PXRD, TGA, DSC, and BDS, along with biological assessments including antioxidant and cytotoxicity studies, and in vivo tests using mouse tumor models. Results showed that the erlotinib ASDs enhanced solubility, as well as chemotherapeutic efficacy. PXRD and DSC confirmed the conversion of crystalline erlotinib to an amorphous form. ERL+PVP and ERL+PEG+PVP formulations showed strong glass-forming abilities, while ERL+PEG demonstrated significant tumor reduction (98.78%) in vivo. The fragility of the materials was quantified using the fragility index (m), for ERL+PEG, $m=148$; for ERL+PVP, $m=62.1$; and for ERL+PEG+PVP, $m=45.5$. Thus, ERL+PVP and ERL+PEG+PVP are considered strong glass formers, while ERL+PEG is a fragile glass former, likely due to the semi-crystalline nature of PEG. Improved antioxidant activity and non-toxicity in mice further supported the enhanced efficacy of the formulations. This research lays a foundation for developing stable erlotinib formulations for better cancer treatment outcomes.

PS-22

濃厚コロイド懸濁液の緩和過程における近接場の流体力学的な相互作用

野地隼平、古川亮

東大物性研

コロイド懸濁液の構造や動的特性は流体力学的相互作用 (HIs) の影響を強く受けることが知られている。特に希薄溶液の場合、粒子間の HIs は粒子間距離 r の -1 乗で減衰する長距離相互作用となる[1]。しかし、粒子濃度が増加するにつれて長距離の HIs は次第に遮蔽されるため、濃厚コロイド系のモデルとして HIs を除外したブラウン動力学シミュレーションがしばしば使用される。しかしながらその前提は十分に検討されたとは言い難い。本研究では、(HIs を考慮した) Smoothed Profile Method (SPM) [2] による直接流体シミュレーションと (HIs を考慮しない) Brownian Dynamics (BD) の結果を直接比較・検討することにより、ガラス的な振る舞いを示す中～高密度領域のモデル濃厚コロイド粒子系におけるダイナミクスの近接場の流体力学的な相互作用を検討する。

粒径が異なる 2 成分のコロイド粒子系のシミュレーションを実行し、平均二乗変位 (MSD) などの動的な物理量を比較する。コロイド粒子は斥力だけのソフトコアポテンシャルを採用した。MSD を比較すると HIs の有無に関わらず、MSD にはプラトー領域が出現した後に拡散的な増大が見られる。一方で HIs の無い場合にはプラトーの持続時間が明らかに長く、より長時間にわたって粒子の再配置運動が周囲の粒子により阻害される結果が得られた。このダイナミクスの加速について変位場相関の解析を行い、近接場の流体力学的な相互作用に注目して説明する。

[1] M. Doi and S. F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics (Oxford University Press, 1988), 73.

[2] Y. Nakayama, and R. Yamamoto, Phys. Rev. E 71, 036707 (2005).

ESR 測定による θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ の電荷ガラス状態と電荷結晶化の研究

小林拓矢^{1,2}、八谷司¹、椎橋裕樹³、谷口弘三¹

埼玉大院理工¹、埼玉大研究機構²、埼玉大理³

θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄(以下 θ -RbZn)は徐冷下で電荷秩序(CO)、急冷下で電荷ガラス(CG)を示す。またガラス状態に特有な、CO/CG の温度-時間-変態(TTT)図も電気抵抗測定やラマン分光法によって調べられ [1,2]、電荷が示すガラス的な挙動が明らかになりつつある。一方 ¹³C-NMR 測定から見積られた電荷結晶化過程は、電気抵抗測定の結果とは一部異なっており [1]、その結晶化過程については更なる研究が望まれる。¹³C-NMR 測定は、スピン-スピン緩和時間の異常に起因する線幅の増大や長時間の積算が必要であることから、詳細な電荷結晶化過程の研究は困難である。これに代わる手法として、電子スピン共鳴(ESR)測定に着目した。ESR 法は一般的に NMR 法よりも高感度であり、 θ -RbZn においては徐冷と急冷で線幅が異なることが報告されている [3]。そこで本研究では、まず ESR 法が電荷結晶化過程を調査するために有効な手法であるかを確認するため、 θ -RbZn を急冷後、等温下での ESR スペクトルの時間変化を調べた。スペクトルの連続的な変化から、¹³C-NMR 測定の結果とも定性的に一致する CO/CG ドメインの体積分率が評価でき、この測定を様々な温度で行うことで TTT 図の作成に成功した。講演では、結晶化の次元性や他の手法で調べられた TTT 図との比較についても議論する。

- [1] T. Sato *et al.*, Science **357**, 1378 (2017).
- [2] H. Murase *et al.*, Nat. Commun. **14**, 6011 (2023).
- [3] T. Nakamura *et al.*, Synth. Met. **103**, 1898 (1999).

θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ の電荷ガラス状態と電荷結晶化に対する不純物効果

椎橋裕樹¹、八谷司²、小林拓矢^{2,3}、吉見一慶⁴、谷口弘三²

埼玉大理¹、埼玉大院理工²、埼玉大研究機構³、東大物性研⁴

θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄(以下、 θ -RbZn)は幾何学的フラストレーションを有する電荷秩序系で、急冷により電荷秩序(CO)転移が回避され電荷ガラス(CG)状態を発現する。また、CG 状態は特徴的な温度-時間-変態図で表される CO への相変態、すなわち電荷結晶化を示すことが知られている。

θ -RbZn では、既に BEDT-TTF (以下、ET) から BMDT-TTF (MT) への分子置換を用いた不純物の導入が行われており、5%の置換で CO 転移が消失することが報告されている[1]。一方で、それ以降に研究されてきた電荷ガラスの形成や電荷結晶化過程に関しては、不純物効果について十分な調査がなされていなかった。

本研究では、系統的にドーパ率 x を制御した θ -(ET_{1-x}MT_x)₂RbZn(SCN)₄ を合成し、磁化率および電気抵抗測定を行った。電気抵抗測定ではドーパ率に依存して CO 転移温度および臨界冷却速度が低下し、不純物による CG 形成能の促進が認められた。また、磁化率測定についてはエイジングも行っており、pristine θ -RbZn で観測されてきた磁化率の異常[2]が消失したことから、不純物によって電荷結晶化の過程が変化していることが示唆されている。

- [1] T. Nakamura *et al.*, Synthetic Metals **103**, 1898-1899 (1999).
- [2] K. Higuchi *et al.*, 日本物理学会 2023 年秋 PSB-51.

分子量が極めて多分散な線状高分子 PEG 水溶液のシアシニング

柳沢直也¹、嶋本大祐¹、川崎猛史²、柳澤実穂¹

東大総合文化¹、名大理²

身の回りで使用されている高分子の分子量分布は、1成分であったとしても、精製過程や経年劣化によるばらつきが存在する。こうした分子量分散は、高分子溶液のレオロジーなどの物性を変化させるため、高分子構造から溶液物性を予測・制御する上での課題となる。これまで、平均分子量 M_w まわりに有限の分散 ($PDI = M_w/M_n$) をもつ高分子溶液を用いて M_w と PDI がレオロジーへ及ぼす影響が解析され、 M_w の大きな系で粘度上昇やシアシニングが起こることが報告された[1]。一方、分散を表す PDI がその条件を示すことはできていない。

そこで本研究では、 M_w が異なる比較的単分散な線状高分子：ポリエチレングリコール (PEG) を用いることで、分子量 M がべき分布に従う水溶液を作成し、せん断下でのレオロジーを調べた。分子量分布が従うべき指数 a と最大分子量 M_{max} を変えることで、シアシニングを示す相図を作成することに成功した。これは多分散系で見られるシニングを理解するうえで、 PDI とは異なる分散を表すべき指数 a が極めて有用であることを意味する。また、シアシニングが生じる特徴的なせん断速度とシニングの強さも a と M_{max} に依存することを見出した。さらに、SLLOD に従うばねビーズモデルの粗視化シミュレーションにより、定常せん断下での振る舞いを調べたところ、べき分布系での高分子鎖の両末端間距離と平均二乗回転半径が単分散系よりも大きくなり（せん断下でより引き延ばされる）、粘度もより低下していることがわかった。本発表では、これらの実験と数値計算結果の詳細について報告し、多分散系のシアシニングとミクロな構造の関係性について議論する。

[1] D.T.Gentekos, R.J.Sifri and B.P.Fors. *Nature Reviews Materials* 4, 761–774 (2019).

金属-有機構造体 MIL-101 に吸蔵されたアセトニトリルおよび Mg 電解質の

中性子準弾性散乱と熱容量

佐藤駿¹、秋葉宙¹、大政義典¹、山田武²、谷口香³、貞清正彰³、山室修¹

東大物性研¹、CROSS²、東理大理³

MIL-101 とは、MOF と呼ばれる金属-有機構造体の一種である。近年、 $Mg(TFSI)_2$ ($TFSI$: Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide) を内包させ、アセトニトリル (AN) 蒸気を吸収させた MIL-101 が室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ものイオン伝導度を示すことが明らかになった[1]。これにより、レアメタルフリーな Mg イオン固体伝導体の実現が期待される。本研究では、Mg イオン伝導に関与している AN 分子運動を中性子準弾性散乱 (QENS) および断熱法による熱容量測定から議論した。

QENS 実験に用いた分光器は JRR-3 の AGNES および J-PARC の DNA である。緩和時間の運動量遷移ベクトル依存性などの解析から、AN 分子の拡散運動は MIL-101 のフレームワークや Mg イオンとの相互作用により遅くなっていることが分かった。これは、AN 分子が Mg イオンに溶媒和することで Mg イオンの運動性が高まり、高イオン伝導度が生じるというモデルを支持している。

熱容量測定では、AN 蒸気のみ吸収させた MIL-101 においては、130 K 付近に極大をもつブロードな熱容量ピークが観測された。これは AN 分子運動の開始に関係する相転移と考えられる。一方、 $Mg(TFSI)_2$ を内包させ AN 蒸気を吸収させた MIL-101 では、ガラス転移が2つ ($T_g = 160 \text{ K}, 175 \text{ K}$) 観測された。エンタルピー緩和測定より求めた緩和時間のアレニウスプロットから、これらのガラス転移には、QENS で観測された AN 分子の拡散とは異なる緩和が関係していることが分かった。

[1] Yuto Yoshida, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 8669–8675 (2022).

Structure and Dynamics of Amorphous Methane Hydrate

Menghan Zhang¹, Hiroshi Akiba¹, Takashi Honda², Kazutaka Ikeda³, Taiki Yamada⁴, Seiya Shimono⁴ and Osamu Yamamuro¹

¹ISSP, Univ. of Tokyo, ²IMSS, KEK, ³CROSS, ⁴JASRI

Methane hydrate has been studied extensively not only as a future energy resource but also from the interest in quantum and classical rotations of methane molecules. The amorphous clathrate hydrates are unusual and interesting materials which we prepared by a vapor-deposition (VD) method [1]. Our neutron diffraction data suggested the existence of local cage-like structures even in amorphous states [1]. In the present study, we have studied the structural, dynamical, and thermal properties of amorphous methane hydrate (a-MH) by means of X-ray diffraction (XRD), neutron diffraction (ND), quasielastic neutron scattering (QENS) and calorimetric techniques. The XRD, ND and QENS experiments were conducted using BL04B2 (SPring-8), NOVA (J-PARC) and AGNES (JRR-3), respectively. The heat capacities of a-MH were measured with our adiabatic calorimeter designed for VD samples.

The diffraction patterns were analyzed with the pair-distribution function (PDF), which revealed that the methane molecules are confined in local cage-like spaces, which become more well-defined and enlarged by annealing the sample at a higher temperature (165 K). The QENS spectra demonstrated that the rotation of methane molecules is enhanced in the annealed sample. The inelastic peaks due to the rotational excitations of methane molecules were also observed in the annealed sample.

[1] T. Kikuchi, Y. Inamura, N. Onoda-Yamamuro, and O. Yamamuro, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 094604 (2012).

中性子分光器 AGNES を用いた強靱性および紫外線応答性ポリマーガラスの研究

秋葉 宙¹、大政 義典¹、伊藤 華苗²、Christopher M. Soles³、Timosthy Sirk⁴、
Joseph Dennis⁴、山室 修¹

東大物性研¹、JASRI²、NIST (USA)³、ARL (USA)⁴

AGNES は JRR-3 のガイドホールの C3 導管に設置された冷中性子分光器である。2 連のフェルミチヨッパーにより作られたパルス中性子を用いて高効率かつ高エネルギー分解能 ($\Delta E = 120 \mu\text{eV}$ または $49 \mu\text{eV}$) の中性子準弾性・非弾性散乱測定を行うことができる。震災後の運転停止期間中に様々な改良が行われたが、特に C3 導管およびコリメータに Ni/Ti 多層膜スーパーミラー (3Qc) を導入したことで、散乱強度が震災前の約 8 倍に増強した。本ポスター発表では、この改良した AGNES で近年測定した 2 つの機能性ポリマーガラスの研究例について報告する。

1 つ目は 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) と 5-norbornene-2-methanol (NBOH) からなる複合ポリマーの中性子準弾性散乱 (QENS) の研究である。この物質は、防弾ガラスの材料に用いられている超強靱ポリマーである。我々は QENS スペクトルの NBOH 組成変化を調べ、NBOH の割合が減少し強靱性が高まるにつれて、緩和強度が増大し緩和時間が短くなることを明らかにした[1]。

2 つ目は紫外線 (UV) で構造変化するアゾベンゼン官能基を組み込んだエポキシネットワークポリマーの研究である。この物質は UV 照射により弾性率が低下し、この変化が UV 照射の ON/OFF で可逆的に起こることから、光で剛性を制御できる新規ポリマー材料として注目されている。本研究ではまず、UV 照射下で中性子散乱測定が可能な試料ステージを独自に開発した。発表では、UV 照射による QENS やボゾンピークの変化、またこれらと光学特性の変化との関連について報告する。

[1] R. M. Elder et al., *Soft Matter*, **18**, 6511–6516 (2022)

11月 1日

アクティブガラス

9:00 - 10:15

Hyperuniformity とアクティブジャミング、アクティブガラス、アクティブ結晶 宮崎州正¹ 名古屋大物理¹

臨界現象に代表されるように、相転移点付近では、分子の協同運動が発達して揺らぎが大きくなるのが常識である。しかし非平衡系においては、協同運動は発達するのに、揺らぎが小さくなる不思議な現象がしばしば観測される。これをHyperuniformity (HU) と呼ぶ。具体的には密度の揺らぎ $S(q)$ が q^α (α は正の定数) のように代数的に長波長揺らぎが抑えられることが多い。この揺らぎの抑制は、新しいタイプの非平衡現象を創出している。本講演では、ジャミング転移とアクティブマター系において、HU がもたらす新しい現象をいくつか紹介したい。具体的には、(1) ジャミング系における新しい HU 指数の発見、(2) 低密度キラルアクティブマター系の結晶化、(3) 高密度アクティブマター系の結晶化と融解の3つのテーマについて議論する。以上は、黒田裕太氏、Duc Dam Truyen 氏、Jeong Kangeun 氏、川崎猛史氏との共同研究である。

ガラス的細胞質の非平衡揺らぎと自己組織化臨界レオロジー 水野大介 杉野裕次郎 江端宏之 九大院理

細胞質は生体高分子やコロイドの濃縮溶液であり、その物理的状態は生命活動において重要な役割を果たす。例えば *in vitro* でタンパク質や細胞抽出液を生理的濃度まで濃縮すると、ガラス転移やゲル化が進行し、完全に流動性を失う。しかし、興味深いことに、生きた細胞内では、同様に高い濃度でも細胞質の流動性が維持される。

本研究では、細胞内の非平衡揺らぎと細胞質のレオロジーを、光ピンセットを利用したマイクロレオロジー法を用いて測定した。この技術を用いて、細胞競合、細胞内液滴のエイジング、ATP や細胞骨格の阻害、および細胞死などの状況下で、細胞内の代謝状態が細胞質の流動性や揺らぎに与える影響を評価した。得られた結果は、細胞が代謝に起因するエネルギーを用いて非平衡揺らぎを引き起こし、それがアクティブなガラスとしての細胞質の流動化に寄与していることを示唆した。

本研究ではさらに、アクティブなコロイドガラスのモデル系として、遊走する細菌の濃厚懸濁液の揺らぎとレオロジーを調べた。この系においても、細菌の活動(鞭毛の回転)により非平衡揺らぎが発生する結果、懸濁液の粘度が大幅に低下した。同時に古典的なガラスとしての性質(非ニュートンの粘性や動的な不均一性)も消失し、アクティブガラスの遅いダイナミクスは単純な流体と見分けがつかなくなることが観察された。

一方で、代謝の活発な細胞のずり粘弾性は、広い周波数範囲で周波数の単一べきからなる関数に従った。これは臨界ジャミング状態に関する理論予測と整合しており、数値シミュレーションや人工的に駆動されたコロイド系の実験結果も同様の傾向を示す。これは、能動的な非平衡揺らぎがガラス的な細胞質を臨界的な接触状態に導いている可能性を示唆している。

変形粒子系におけるガラス転移のフラジリティ

吉井究¹、斉藤稔²、宮崎州正¹、川崎猛史¹名大理¹、広大統生²

系の温度や充填率がガラス転移点に近づくにつれて粘性率や緩和時間は急激に増大する。ガラスの動力学の温度・充填率の依存性を整理するため、フラジリティと呼ばれる概念が提案されている。温度や充填率変化に対してアレニウスの振る舞う場合は、strong 液体に分類される。一方、超アレニウスの振る舞う場合は、fragile 液体に分類される。このフラジリティは粒子の硬さに依存することが知られており、変形しやすい柔らかい粒子ほど、アレニウスの振る舞うことが実験で報告されている[1]。しかし、数値シミュレーションでは粒子の変形がフラジリティに与える影響に関する報告は殆どない。

本研究では、フーリエ級数で表現される変形可能な粒子モデル(図 1 (a))を採用し、数値シミュレーションを行った[2]。その結果、図 1 (b)のような動的不均一性が観測される。また、充填率の依存性に関する Angell plot からフラジリティを評価したところ、文献[1]と同様、変形が容易な柔らかい粒子ほどアレニウスの振る舞う傾向を示した。

【引用文献】[1] J. Mattson et al., Nature 462, 83 (2009). [2] N. Saito and S. Ishihara, Sci. Adv. 10, eadi8433 (2024).

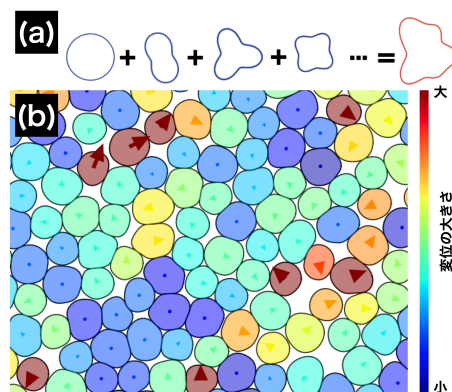


図 1 : (a)粒子モデルの概略. (b)変形粒子の不均一な変位分布

高分子

10:25 - 12:05

高分子系での遅い過程とエージングダイナミクス
 上吉諒¹、西晃平¹、井口諒¹、吉岡潤¹、深尾浩次¹
 立命館大理工¹

非晶性高分子では、ガラス転移温度以上で、 α 過程に加えて、それよりも遅い過程が観察されることがしばしば見られる。A 型高分子では、高分子鎖全体の運動に対応するノーマルモードが誘電緩和で観測されるのがその例であるが、それ以外の遅い過程の存在が知られている[1]。一方、ガラス転移温度以下でのエージング過程では、ガラス状態の高分子のエンタルピーや体積が低下するいわゆる緻密化が生じることが古くから知られている。この物理エージングの特徴的な時間スケールとして少なくとも2つの時間スケールが存在することが近年の研究で明らかになっており、物理エージングと関係した動的な過程として、 α 過程に加えて、それよりも速い過程の存在が示唆されている[2]。さらに、最近、多くの高分子系でガラス転移温度以上で存在する遅い過程とガラス転移温度以下での物理エージングに関係した緩和現象を同じ活性化エネルギーを持ったアレニウス型の緩和時間の温度依存性を示す動的モード(SAP)で統一的に記述しようとする試みがなされている[3]。

本研究では、ポリ 4-アルキルスチレンを対象として、ガラス転移温度以上のダイナミクスを誘電緩和測定により調べ、ガラス転移温度以下の物理エージングを体積緩和およびエンタルピー緩和として、それぞれ電気容量、DSC 測定を通して調べた。これらの結果をまとめると、ポリ 4-メチルスチレンでは、緩和地図上で、ガラス転移温度以上では α 過程よりも遅いアレニウス型の過程が存在すること、ガラス転移温度以下では、体積緩和の緩和時間が比較的玻璃転移に近い温度域で明確なアレニウス型の温度依存性を示し、エンタルピー緩和の緩和時間も同様であることがわかった。さらに興味深いことに、ガラス転移温度の上下で観測される遅い過程、体積緩和、エンタルピー緩和の3つの過程の緩和時間が緩和地図上でほぼ同じ直線上に存在することが明らかとなった。このことは、単に活性化エネルギーが一致することを越えて、ガラス転移温度を跨いで、共通のミクロな起源を持つ動的な過程が存在し、それがガラス状態と液体状態の両方の状態を特徴づけていることが示唆される。

[1] P. Papadopoulos et al., *Macromolecules*, 37 8116 (2004).

[2] D.Cangialosi et al., *Phys. Rev. Lett.* 111, 095701(2013).

[3] Z.Song et al., *Sci. Adv.* 8, eabm7154 (2022).

温度変調・高速 DSC 法によるエンタルピー回復のキネティクスと緩和
 戸田昭彦
 広島大先進理工

高分子のガラス転移に関連して、等温下のエンタルピー緩和や、エンタルピー緩和後の昇温時のエンタルピー回復ピークのキネティクスについて熱測定による多くの研究があり、低温での結晶化を理解する上でも、その知見は重要となる。これらは緩和現象として現象論的にモデル化され、緩和時間 τ の変化として実験結果が整理されている。その際 τ は実際の温度 T だけでなく非平衡状態の構造にも影響されると考えられており、多くの先行研究では、構造で決まるとされる仮想温度 T_f により指標づけることで $\tau(T, T_f)$ と整理され実験結果の解析に用いられている。

今回、チップセンサーによる高速 DSC 法 (FSC) に対して温度変調法 (T-MFSC) を適用し、温度 jump-up, jump-down 後の等温エンタルピー緩和時の緩和時間の変化について得られた結果を報告する。温度変調法では、緩和時間 τ の変化が動的熱容量の大きさと位相角の経時変化として直接確認できるので、平衡状態で決めた $\tau(T)$ から、 $\tau(T_{\text{eff}})$ として緩和途中の実効温度 T_{eff} を見積もれる。一方、従来法による解析では、緩和後に急冷した試料の定速昇温時の熱流変化の積分値から Moynihan 法により T_f の経時変化を求めることができる。そこで T と T_f に τ の活性化エネルギーを分配する Tool-Narayanaswamy-Moynihan モデルと同様に考えれば、 $T_{\text{eff}} = xT + (1-x)T_f$ のように分配パラメータ x で、 T_{eff} と T_f は関係づけられる（つまり逆に x を直接決められる）。実際に温度変調法で得られた結果では経時変化のばらつきにより、そのような詳細な解析を行うことはできなかったが、本手法の詳細について報告する。

Toda A, *Thermochimica Acta* **721** (2023) 179433.

高分子ガラスの線形粘弾性緩和とその温度依存性

畝山多加志¹名古屋大学大学院工学研究科¹

立体規則性を持たないアタクチックポリスチレン等の高分子は高温の熔融状態から冷却すると簡単にガラス状態になる。マクロスケールのレオロジー的には高分子ガラスは緩和時間が極度に長い粘弾性流体と解釈できる。高分子ガラスの線形粘弾性は他のガラス系と共通した普遍的挙動を示す。粘弾性緩和関数は Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 型になり、比較的高温では緩和時間が Vogel-Fulcher (VF) 型の温度依存性を示す。さらに、経験的な時間温度換算則が（少なくともみかけ上は）成立し、温度変化は時間スケール（および応力スケール）を変化するだけと解釈できる。しかし、ミクロスケールでの分子運動は動的不均一性を示し、温度に依存性して分子の動き方は大きく変わる。また、ガラス転移温度より低温の環境に長時間置いておくことある種の構造緩和が進み緩和時間等の物性が少しずつ変化していく（エージング）。

本講演では、過冷却した高分子の粗視化分子シミュレーションとポリスチレンの線形粘弾性測定について最近の研究結果を示すとともに、レオロジーの視点からそれらの結果の解析と考察を行う。シミュレーションから得られる線形粘弾性に対して時間温度換算が（みかけ上）成立し、緩和関数は KWW 型でよく表現できる。時間温度換算から見積もった緩和時間は高温領域では VF 型になるが、低温では VF 型からずれて Arrhenius 型の依存性に変化する。ポリスチレンの線形粘弾性データも同様に時間温度換算が（みかけ上）成立し、緩和関数と緩和時間について類似した挙動が見られる。さらに、エージングによって低温領域での挙動が変化する。これらの結果を分子運動の解析と組み合わせることで、高分子ガラスのレオロジー挙動について考察する。

PO-4

蛍光単一分子プローブを使って眺めたガラス転移関連の異風景

石川 満

城西大学 理学部化学科

媒質の粘度が高いと蛍光が明るくなり、低いと暗くなる性質（粘度感受性）を有する色素をプローブとして、高分子 Poly(vinyl acetate: PVAc) および Poly(ethyl methacrylate: PEMA) の緩和過程の温度依存性を調べている。光学顕微鏡とイメージ・インテンシファイアを組み合わせた単一分子蛍光ビデオ顕微鏡が本研究の技術的な特色である。主として温度可変装置（0–130 °C）と光学系の制約により、この範囲で研究に適した試料、結果として高分子を選択している。

これまで、ガラス転移温度 $T_g + 10$ K 付近[1]、モード結合理論で予言されているおよそ $1.2 T_g$ で特異的な緩和時間の増大を観測した[2]。最近、 T_g 以下の有限温度でも緩和時間の増大を観測した[3]。これらはすべて、従来の実験では観測されていない結果と演者は捉えている。表題に“異風景”を含めた所以である。その要因を以下のように論じる。用いた色素分子が粘度感受性を発現するためには、分子内のねじれ運動が寄与していることが確立している。ねじれ運動をプローブとして使っているので、分子自身のサイズは 1 nm 程度であっても、プローブ領域は 1 Å に近い。一方、色素分子全体の回転をプローブする方法では、測定領域は 1 nm より大であり、緩和はすべて単一指数関数型で、緩和時間に何ら特異的な増大はなく、既知の値よりも大きめとなることが報告されている[4]。

[1] M. Ishikawa et al. *ChemRxiv* **2021**, 10.26434/chemrxiv-2021-66w4j-v8.

[2] M. Ishikawa et al. *ChemRxiv* **2022**, 10.26434/chemrxiv-2022-fr63d-v2.

[3] 石川 満ほか、日本物理学会_第 79 回年次大会 2024_札幌、18pE201-5.

[4] M. D. Ediger, C. A. Angel, S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13200–13212.

ジャミング 2・
ボゾンピーク
13:05 - 14:20

摩擦粒子懸濁液の流体モデルについて

瀬戸亮平¹

Wenzhou Institute, University of Chinese Academy of Sciences¹

水中に μm スケールの微粒子を分散させた濃厚懸濁液は顕著な非ニュートン流動特性を示し、これまで多くの研究がその定常レオロジーの理解を進展させてきましたが、マクロスケールでの非一様な流動を記述する流体方程式はまだ完成していません。

歴史的には、懸濁液は「粘性流体」として捉えられてきました。粘性流体中の粒子運動では、粒子が小さいほど慣性の影響が無視でき、粘性的な相互作用が支配的となります。粒子は周囲の流体の流れに追随し、接近した粒子間に働く力も、粒子速度の線形結合で表されます。この結合の係数は粘度に対応し、微視的な構造に依存します。このような枠組みの中で、構成則モデルの導出が試みられてきました。

近年、応力が増大すると流れにくくなる shear thickening の現象において、粒子間の接触摩擦力が重要な役割を果たすことが注目されています。定常レオロジーの観点から、この現象は粘度が発散する jamming と関連づけられることもあります。しかし、接触力の寄与が本質であることを踏まえると、懸濁液の振る舞いは従来の粘性流体モデルの枠組みには収まりません。

現在提案されている懸濁液の構成則モデルは、このような弾性的な構造の発現を十分に考慮したものではありません。非ポテンシャル力である接触摩擦力を含む粒子ダイナミクスから構成則を導出することは、今後の大きな課題となっています。

本講演では、構成則に関する歴史的なレビューを行うとともに、流路流動の粒子シミュレーションを通じて、懸濁液における非粘性的かつ非局所的な側面について議論します。

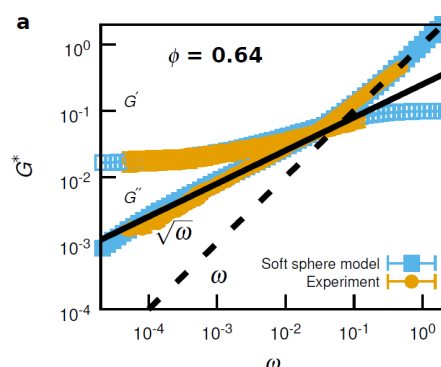
JB-6

ソフトジャム固体における異常粘性損失とボゾンピークの関係

原雄介¹、松岡亮佑²、江端宏之²、水野大介²、池田昌司¹

東大総合文化¹、九大院理²

柔らかい粒子が乱雑に充填された物質は、ソフトジャム固体と呼ばれる。マヨネーズなどのエマルジョンや、泡沫などが、ソフトジャム固体の好例である。ソフトジャム固体は粘弾性を示すが、その理解は困難であった。特に低周波数領域において、貯蔵弾性率が一定値に漸近する一方で、損失弾性率が周波数の平方根に比例することが知られていたが、この「異常粘性損失」の起源は理解されていなかった。本研究[1]では、ソフトジャム固体の粘弾性を理解することに成功した。我々はソフトジャム固体の典型例として高密度エマルジョンに注目し、粘弾性の微視的理論の構築と、マイクロレオロジー実験による粘弾性測定を行った。その結果、理論と実験が定量的に一致することを見出した。さらにこの理論により、ソフトジャム固体の異常粘性損失が、ガラスが普遍的に持つ低周波振動である「ボゾンピーク」に起因することが分かった。



図：エマルジョンの複素弾性率

[1] Y. Hara, R. Matsuoka, H. Ebata, D. Mizuno, A. Ikeda, arXiv:2402.00291 (2024).

不均一弾性体理論を用いたガラスのボゾンピークスペクトルからのナノ機械特性抽出
 森龍也¹、Soo Han Oh¹、京谷弾¹
 筑波大学・数理物質系¹

ガラス形成物質では、THz 帯においてボゾンピーク (Boson peak, BP) と呼ばれる振る舞いが普遍的に現れる。これを説明する理論の 1 つに不均一弾性体理論 (Heterogeneous Elasticity Theory : HET) がある[1]。本研究では、典型的なネットワークガラス (シリカガラス) および水素結合性ガラス (グリセロール) をはじめ、様々なガラスに対して HET を用いてナノスケールの局所的な機械特性を抽出し、HET における BP の決定因子の定量的な評価を行った。

HET におけるコヒーレントポテンシャル近似 (Coherent Potential Approximation ; CPA) 方程式では、空間揺らぎを持つせん断弾性率 $G(\mathbf{r})$ を、周波数依存性を持つ複素せん断弾性率 $G(\omega)$ とみなす有効媒質近似を行う[2]。CPA 方程式を解いて得られたシリカガラスの振動状態密度 $g_{\text{calc}}(\omega)$ は、非弾性中性子散乱 (Inelastic Neutron Scattering : INS) で得られた $g_{\text{INS}}(\omega)$ [3, 4] の BP 周波数および BP 強度とは良い一致を示すが、BP スペクトル形状は実験値と計算値の間に大きな相違が観測された。これは CPA で用いた確率密度分布関数などの修正が必要であることを示す。

- [1] S. Schirmacher, Europhys. Lett. 73, 892 (2006).
- [2] Z. Pan et al., Phys. Rev. B 104, 134106 (2021).
- [3] A. Wischnewski et al., Phys. Rev. B 57, 2663 (1998).
- [4] J. Wuttke et al., Phys. Rev. E 52, 4026 (1995).

ガラス構造

14:30 - 15:20

イオン伝導ガラスにおける分子振動と Li イオン輸送

尾原幸治¹、廣井慧¹、小林健太郎¹、大政義典²、遠藤大成²、秋葉宙²、山室修²
島根大学¹、東大物性研²

車載用の次世代電池として、全固体電池は高出力・高エネルギー密度が実現可能であり有望である。全固体電池の性能は固体（結晶 or ガラス）電解質の性能に左右されると言っても過言ではなく、その構造と高いイオン伝導率の相関解明は新規電解質設計を行う上で極めて重要となる。とくに、硫化物イオン伝導ガラス $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ は室温で有機電解液に匹敵するほど高いイオン伝導性を示すため、電解質候補として注目を集めている^[1]。我々はそのガラス構造について、量子ビーム（放射光 X 線や中性子）PDF 実験やラマン分光実験で調べ、硫化物ガラスの骨格構造の高い分極性（電荷の偏り）効果がリチウムイオンの伝導性に重要な役割を果たしていることを報告した^[2]。一方、最近になって理論計算研究より、硫化物ガラス電解質内では PS4 アニオン回転と Li イオン輸送に強い相関が見られることが、米国の Siegel グループより報告された^[3]。従来、このような回転運動はパドルホイール効果として高温において起こることが、室温においても発生しているという報告であった。ゆえに、ガラス骨格構造は Li イオンにどのような影響を与えるか、PDF の秒スケール時間平均構造情報だけで Li イオン輸送の本質を理解できるのか、といった構造物性の本質的課題が残っている。講演では最近の研究報告として、分子振動に注目した Li イオン輸送環境解析^[4]と、中性子準弾性散乱より Li イオンダイナミクスを実験的に検証した内容を紹介する。

[1] N. Kamaya, K. Homma, et al., Nat. Mat., 10 (2011) 682. [2] K. Ohara, A. Mitsui, et al., Sci. Rep., 6 (2016) 21302. [3] J. G. Smith, and D. J. Siegel, Nat. Commun., 12 (2020) 15245. [4] H. Yamada, K. Ohara, et al., Energy & Environ. Mater., 7.3 (2024) e12612.

オングストロームビーム電子回折によるガラスの構造解析

平田秋彦¹
早大材料¹

ガラスのような非晶質構造を解析する場合、X 線回折や中性子回折を用いて試料全体から回折曲線を得たのち、適切な処理を行って導出した構造因子をフーリエ変換することで実空間の情報である動径分布関数を求める方法を一般に用いる。また、構造因子や動径分布関数を満たすような 3 次元構造モデルを計算機により求めることも可能であるが、その解は必ずしも一意に決定されない。このようなことから、様々な角度から候補となる構造モデルの検証を行うことが重要となってくる。本研究では、構造情報の空間的な分離を目指し、電子線をサブナノメートルまで絞ることで非晶質構造の局所領域から回折パターンを撮影すること（オングストロームビーム電子回折法）を試みてきている。本講演では、この手法に関して概説し、シリカガラス等への応用例について紹介する。

結晶化・構造緩和 15:30 - 17:00

ガラス/過冷却液体状態の有機低分子の結晶核形成に関する考察

川上 亘作^{1,2}

物質・材料研究機構¹、筑波大学²

低分子有機ガラスの結晶化は、しばしば見た目の再現性に欠く。その理由の一端は確率論的な結晶核形成にあるが、核形成過程そのものが理解・制御できていないことも多いと思われる。我々は構造多様性に富む医薬品化合物を対象として核形成温度のスクリーニングを行い、18 化合物の核形成温度を特定するに至った。傾向として、ガラス転移温度より少し高い温度、もしくは超低温のいずれかに核形成温度が認められた。これらはそれぞれ過冷却液体およびガラス状態からの核形成であり、異なるメカニズムによる解釈が必要と考えられる。前者は核形成過程に少なからず分子拡散が絡んでいると考えられ、協働運動領域の大きさが核形成速度に関連することを示唆する結果が得られている。後者は分子拡散が凍結されている温度領域であるため、 β 緩和に代表される局所運動が核形成に絡んでいると推測される。同一化合物でも結晶形によって両方の核形成温度を有する例もある。発表ではさらに、結晶核形成の制御に向けた試みや安定性・溶解性などの非晶質物性におよぼす影響などにも触れる。

CR-2

熱にのみ運動が駆動されるガラスで観察されるアバランチ臨界性

高羽 悠樹¹、水野 英如¹、池田 昌司^{1,2}

東大総合文化¹、生物普遍性研究機構²

ガラスでは通常の液体では見られないような特異なダイナミクスが観察される。分子運動の間欠性はその特異性の代表例である。例えば、ガラスがエイジング、結晶化、相分離するときの間欠的な粒子運動が観察されている。一方で、これらの間欠的なダイナミクスが統計的にどのような性質を持っているのかはあまり議論されてこなかった。例えば、せん断下のアモルファス固体で観察される間欠的な塑性イベントは、アバランチ臨界現象と呼ばれる臨界現象の一種であることが知られており、それに起因するべき的なイベントサイズ分布が報告されている。本研究の目的は、ガラスで観察される間欠的な緩和現象とこのような臨界現象との関連を確認することである。

我々は、分子動力学シミュレーションを用いて、クエンチ直後のガラスに現れる粒子の再配置のアバランチ臨界性の有無を検証した[1]。観察された粒子の再配置は、局所的な塑性変形が弾性的に相互作用することによって形成されていた。この結果は、ガラスで観察される粒子の再配置が、アモルファス固体の塑性イベントと同様のメカニズムで出現していることを示唆している。また、再配置の大きさの分布は、単純なスケーリング関係を満たしていた。つまり、ガラスの粒子再配置に関するアバランチ臨界性が確認された。さらに、これらの結果はガラスの弾塑性的な観点から説明できることを我々は示した。

[1] Takaha et al. arXiv:2409.15775 (2024)

Influence of Pore Size of Mesoporous Silica on Physical Stability of Overloaded Celecoxib Glass

XUE HAN^{1,2}, Kohsaku Kawakami^{1,2}

National Institute for Materials Science¹, University of Tsukuba²

Pharmaceutical glass is widely used for improving the bioavailability of poorly soluble drugs, for which the physical stability must be assured. Mesoporous silica (MS) is known to stabilize pharmaceutical glasses, whereas the influence of pore size on the stability of pharmaceutical glasses still needs clarification. In this study, the stabilization and destabilization of celecoxib (CEL) glass were observed when it was mixed with a small amount of two different MSs, Sylysia®350 (SYL350: pore size 25 nm) and Sylysia®730 (SYL730: pore size 2.1 nm), respectively. Thermal analysis of pure CEL glass and its mixtures with MSs revealed their similar α relaxation times, while the broadband dielectric spectra proved a wider distribution of the relaxation time for the mixture with SYL350. The size of cooperatively rearranging region (CRR) of CEL glass was smaller than the pore size of SYL350 but larger than that of SYL730, which had significant impact on exchanging rate of the CEL molecules inside and outside of pores. Therefore, they offered totally different stabilization effects for overloaded CEL glass.

CR-4

超安定蒸着フェノールフタレインガラスにおける sub- T_g endotherm の発見

辰巳 創一

京都工芸繊維大学

近年、蒸着によって、通常の液体急冷ガラスとはかけ離れた安定性を有するガラス状態の存在が認識されるようになった。我々は、フェノールフタレインが、蒸着により超安定蒸着ガラスを形成し、特異な吸熱 (sub- T_g endotherm) が蒸着温度とガラス転移温度の間で発現することを発見した。

この sub- T_g endotherm に付随した構造変化は、通常の粉末 X 線回折で検知出来ない。一方でこの吸熱に由来する総エンタルピーは非常に大きく、Fig.1 に示すように、蒸着ガラスの厚みの逆数のべきに比例する。これは、一番薄い時には、フェノールフタレイン結晶の融解エントロピーを超える[1]。

しばしば、安定蒸着ガラスは、液体冷却ガラスを数億年かけて安定化させた極限状態とみなされる。しかし、我々がフェノールフタレインガラスで見出した現象は、この液体冷却ガラスと安定蒸着ガラスの同一性について、疑問を投げかける。本講演では、詳細について紹介するとともに、その背後の機構について議論する。なお本研究は、中村 優、宮崎 貴志、萱野 智洋、岸本 大輝、藤原 進、八尾 晴彦氏との共同研究によるものである。

[1] S. Tatsumi et al., arXiv preprint arXiv:2410.13209 (2024).

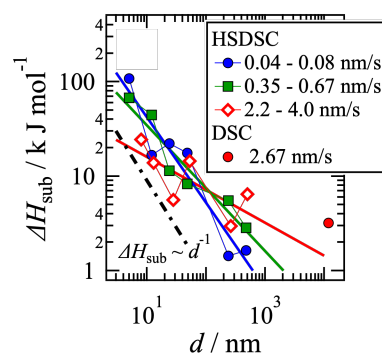


Fig 1; Thickness (d) dependences of the strength of sub- T_g endotherm (ΔH_{sub}) with different deposition speed (v_D).

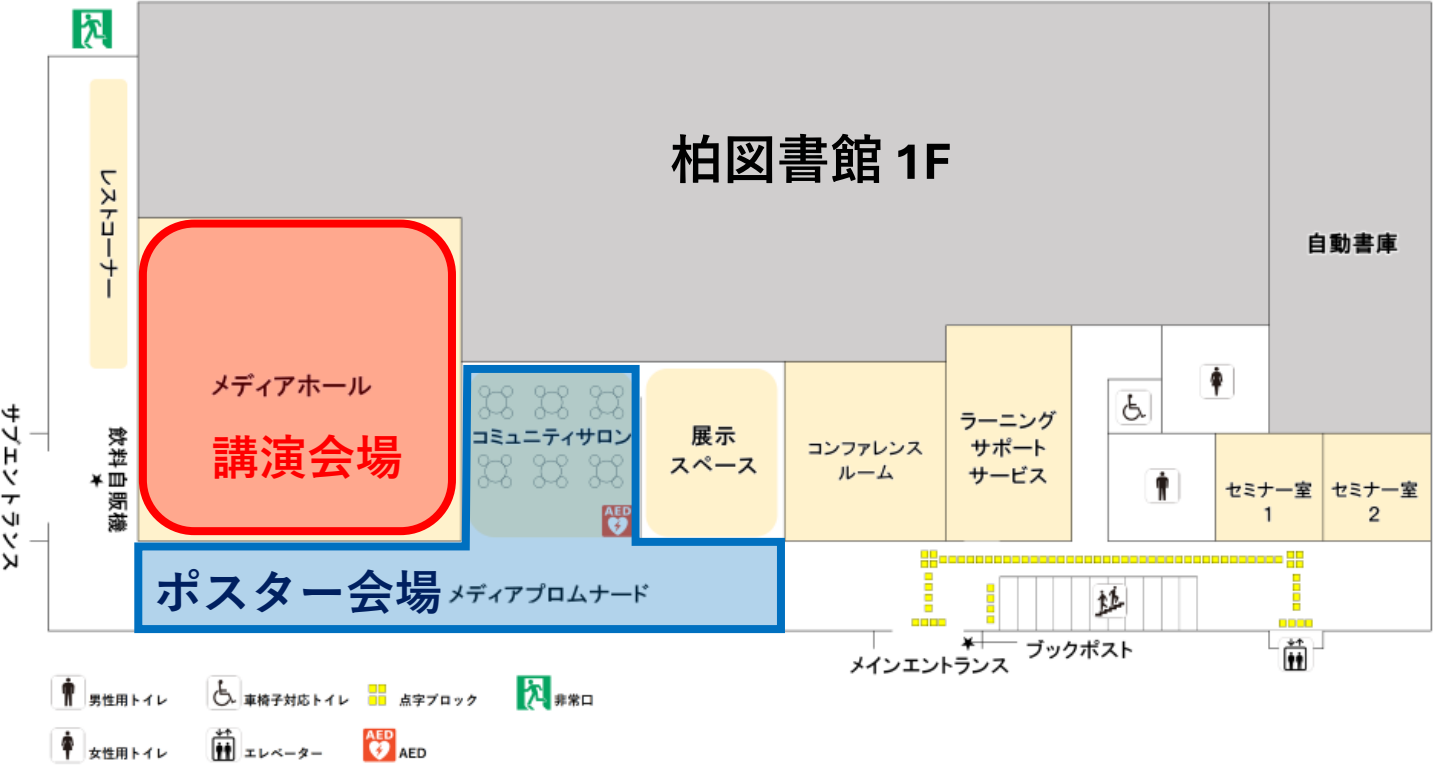
案内図&バス時刻表

東京大学柏キャンパス案内図



東大前（最寄りのバス停）

会場フロアマップ



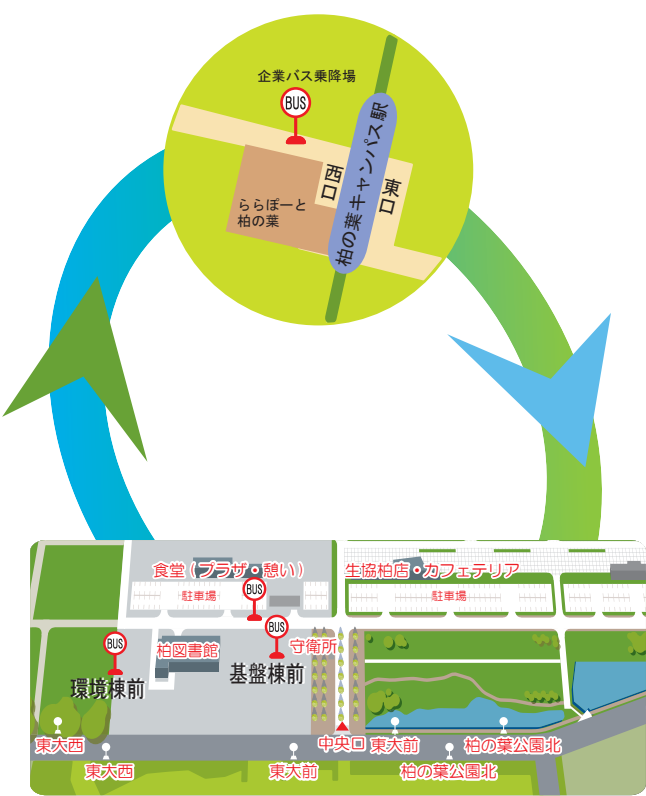
東京大学柏キャンパス周辺地図



柏の葉キャンパス駅から(つくばエクスプレス)

シャトルバス [柏の葉キャンパス駅～東大柏キャンパス]

無料(東大柏キャンパスでの行き先を教えてください)



TSUKUBA EXPRESS 柏の葉キャンパス駅発						
時	柏キャンパス(基盤棟前・環境棟前)					
8	00	10	20	30	40	50
9	00	10	20	30	40	50
10		10	20	30	40	
11					40	
12					35※	40
13					25※	40
14					15※	40
15						40
16						40
17	00	10	20	30	40	50
18	00	10	20	30		50
19	00	10	20	30	40	50

東京大学 柏キャンパス発 (環境棟前)						
時	柏の葉キャンパス駅西口					
8		10	20	30	40	50
9	00	10	20	30	40	
10	00	10	20	30		50
11						50
12						50
13	05※				50	55※
14					35※	55
15						50
16						50
17	00	10	20	30	40	50
18	00	10	20		40	50
19	00	10	20	30	40	50

柏の葉キャンパス駅 バス乗り場（企業バス乗降場）



東武バス [柏の葉キャンパス駅西口→東大前]

バス乗り場	柏の葉キャンパス駅西口 東武バス 1 番のりば
系統番号	西柏 03 (柏の葉公園循環・東大西行・十余二行)
	西柏 04・西柏 10 (江戸川台駅東口行)

柏の葉キャンパス駅西口 時刻表

西柏 03 (柏の葉公園循環・東大西行・十余二行)

時	平日			土曜			日曜・祝日		
05	52			52			52		
06	20	45		50			50		
07	10	35	45西	15西	47	58西	15西	47	58西
	58西								
08	20	52西	58西	28西	38	50西	28西	38	50西
09	05	12西	45西	02西	20	43西	02西	20	43西
	53二								
10	00	08西	25西	05	30西	47西	05	30西	47西
	40西	59西							
11	30	55西		00西	30	53西	00西	30	53西
12	25二	38	48西	02西	30	55二	02西	30	55二
13	15			10	25西	55西	10	25西	55西
14	18西	25◆	50西	07◆	18二		07◆	18二	
15	10◆	20二	33西	12西	25西	40◆	12西	25西	40◆
	45西								
16	04西	21◆	45西	05西	20西	40◆	05西	20西	40◆
17	12◆	29西	35◆	05西	27◆	53西	05西	27◆	53西
18	01◆	07西	27◆	08◆	20西	50西	08◆	20西	50西
	50西								
19	05◆	20西	30西	15◆	39西	55西	15◆	39西	55西
	47◆								
20	10二	22◆		13◆	46西		13◆	46西	
21	05西	27◆		16◆			16◆		
22	13◆	37二							
23									
00									
01									
02									

無印=柏の葉公園循環（国立がん研究センター先回り）
 ◆=柏の葉公園循環（柏の葉公園中央先回り）
 二=十余二（国立がん研究センター経由）行
 西=東大西（国立がん研究センター経由）止り

柏の葉キャンパス駅西口 時刻表

西柏 04・西柏 10（江戸川台駅東口行）

時	平日				土曜				日曜・祝日			
05												
06	00 ^み	40 ^み			20				20			
07	00	02 ^み	28		00 ^み	22	52 ^み		00 ^み	22	52 ^み	
	37 ^み	50	54 ^み									
08	13	35 ^み	40		07	45 ^み			07	45 ^み		
09	30	50 ^み			35	50 ^み			35	50 ^み		
10	15	33 ^み	50		17	42 ^み			17	42 ^み		
11	18	39	42 ^み		15	42 ^み			15	42 ^み		
12	05	42 ^み			15	42 ^み			15	42 ^み		
13	03	18 ^み	30		18 ^み	35			18 ^み	35		
	55											
14	13 ^み	37	43 ^み		13 ^み	30	40 ^み		13 ^み	30	40 ^み	
					57				57			
15	00	18 ^み	53		32 ^み	55			32 ^み	55		
16	25 ^み	59			25 ^み	52			25 ^み	52		
17	18 ^み	48 ^み	51		18 ^み	36			18 ^み	36		
18	10 ^み	35	42 ^み		10 ^み	32			10 ^み	32		
19	12	36 ^み	58		10 ^み	28			10 ^み	28		
20	08 ^み	45			08 ^み	26			08 ^み	26		
21	02 ^み	41	53 ^み		02 ^み	40			02 ^み	40		
22	25											
23												
00												
01												
02												

無印=国立がん研究センター経由
み=みどり台中央経由

東武バス [東大前→柏の葉キャンパス駅西口]

東大前 時刻表

西柏 03・西柏 04・西柏 10（柏の葉キャンパス駅西口行）

時	平日			土曜			日曜・祝日		
05									
06	42	43●	52	37	50		37	50	
07	18●	27	39●	32	37●	49	32	37●	49
	55								
08	05	15●	20	15	29●	33	15	29●	33
	31●	42							
09	09	12●	31	07	22●	22	07	22●	22
	46	53	57	51			51		
10	26	27●	36	01	27●	33	01	27●	33
	42	54		43			43		
11	05	11●	19	01	17	21●	01	17	21●
	47	58		42			42		
12	07	23●	32	00	16	23●	00	16	23●
				42	57		42	57	
13	02	16	19●	19●	42	57●	19●	42	57●
	30	42	57●						
	57								
14	21	34	46	01	16	45	01	16	45
	57●	58		56	57●		56	57●	
15	03	19	20●	11	17●	23	11	17●	23
	27	39	51	42	49		42	49	
	57●								
16	08	19	30	06	10●	23	06	10●	23
	39	58		38	49		38	49	
17	02●	15	21	02●	11	19	02●	11	19
	27	37	44	36	54	55●	36	54	55●
	55●								
18	03	10	17	03	17	37	03	17	37
	25●	36	47●	47●	49	59	47●	49	59
	58								
19	04	14	19●	24	42	47●	24	42	47●
	34	41	56	54			54		
20	09	13●	25	13	22	33	13	22	33
	31	47●	52	47●	52		47●	52	
21	11	27	36	03	25	38●	03	25	38●
	38●								
22	07	22	29●	06			06		
	51								
23									
00									
01									
02									

●=国立がん研究センターには入りません