

# 放射光時間領域干渉計を用いたガラスの構造緩和を支配する Johari-Goldstein 緩和過程の研究

齋藤真器名

東北大学大学院理学研究科 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

金谷利治

京都大学 〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町



Johari-Goldstein (JG) 緩和は比較的低温の過冷却液体とガラス中に本質的に存在すると信じられているオングストロームスケールの局所的な緩和である。JG 緩和はガラス中の構造緩和の主たる起源として様々なガラスと関連物質の物性を支配することが知られている。これまでの研究で明らかになっている JG 緩和の微視的描像の概要と、放射光時間領域干渉計を用いたガンマ線準弾性散乱法による JG 緩和研究を紹介する。

## 1. はじめに

融点以下の液体は過冷却液体と呼ばれ、結晶化を回避しながら過冷却液体をさらに冷却していくとやがて全体が固化してガラス状態となる。結晶のようなシャープな回折ピークをもたない（準結晶といった特異な例を除くと長距離の並進秩序構造をもたない）固体を非晶質固体と呼ぶが、ガラスとは非晶質固体のうちガラス転移現象が観測できるものと定義されることが多い。そして、実際にガラスの物性は冷却過程やガラス転移の際に見られた性質に依存する<sup>1,2)</sup>。このことから、ガラス物性の真の理解には過冷却液体のガラス転移現象の理解が不可欠である。ガラス物質はおよそ14,000年前には人類に認知され用いられているが<sup>3)</sup>、そのガラス転移現象の研究となるとその歴史は浅く、1856年に Regnault がセレンのガラス転移をはじめ見出し<sup>4)</sup>、Gibson らによって1923年にグリセロール（グリセリン）に対する比熱測定によりガラス転移点の本格的な研究が始まっている<sup>5)</sup>。その後1960年代ごろより比熱測定に加えて粘性を調べることでガラス転移現象研究が進展してきた。

粘性を支配する拡散緩和過程は  $\alpha$  緩和過程と呼ばれてよく調べられており、多くの解説記事が存在する<sup>1)</sup>。本記事では日本語の解説記事が乏しく、現在でも理解がほとんど進んでいない Johari-Goldstein (JG) 緩和過程の微視的緩和描像研究に焦点をあてて解説を行う。微視的な描像はのちに議論するとして、まず身の回りのどのような現象に JG 緩和が関わっているか紹介する。既に  $\alpha$  緩和が事実上凍結してしまっているガラスにおいて、JG 緩和はガラス中の構造緩和を誘起する主たる起源の一つとなっている。そのため、粘弾性特性、破壊力学特性、ガラス状態の安定性など構造緩和の関係するガラスの物質特性に本質的な寄

与をしている<sup>6,7)</sup>。例えばバイオ薬品、酵素、食品はフリーズドライ（凍結乾燥）されることで長期安定化して保存される<sup>8)</sup>。系中の構造緩和により、薬品であればその機能、食品であれば味や風味などが劣化する。例えば年間800億ドルにも及ぶバイオ医薬業界の取り扱うタンパク質のうち、1/3 が糖類をベースとしたガラス中で構造安定化され供給される<sup>8)</sup>。JG 緩和はその構造を不安定化させる主たる要因であるため、その性質を理解して抑制することが望まれている。また、ポリカーボネートは室温でガラス状態の高分子で、高い耐衝撃性を有し、防弾材料にも使われる。耐衝撃性の微視的起源は、系の内部でおこる微視的な緩和が応力緩和を引き起こすことで衝撃を吸収する機構であると考えられている<sup>9-11)</sup>。JG 緩和がその緩和の一つの起源となっていることが示唆されている<sup>9-11)</sup>、その微視的なメカニズムはほとんどわかっておらず、それを明らかにすることで、より耐衝撃性の強い高分子材料を作る指針を得ることができる。このほかにも、タンパク質のコンフォメーション変化<sup>12,13)</sup>、アモルファス相変化メモリー材料の結晶化過程<sup>14)</sup>、さらには超イオン伝導ガラスのイオン伝導などのガラス関連物質中でもその素過程として JG 緩和が本質的な寄与をしていることが知られる<sup>15)</sup>。このように、JG 緩和はガラスや関連物質の物性や機能を支配するような普遍的な緩和過程であるにも関わらず、その微視的描像はわかっていない。

## 2. ガラスの構造緩和を支配する Johari-Goldstein 緩和

固体中の粒子のジャンプ運動は、周囲の粒子のつくる静的なポテンシャルを超えるような熱活性化過程である。一方液体中では、周囲の粒子とそれに起因するポテンシャル

が、ポテンシャルを超える時間スケールよりも早く変動するために系は流体的となっている。しかし、ガラス転移温度近傍の低温の過冷却液体では、着目する粒子の周囲の粒子が作るポテンシャルの変化の時間スケールが熱活性化過程の時間スケールより遅くなる。すると、粒子は事実上固体的な環境下で熱活性化過程により運動するようになる。このとき、粒子の運動ははまだガラス転移温度より十分高温であるにもかかわらず、液体的ダイナミクスから熱活性化過程により駆動されるようなより固体的なダイナミクスに変化しはじめる<sup>16)</sup>。このように、冷却に伴い系の微視的ダイナミクスのメカニズムは拡散的から活性化ダイナミクスに変化していくが、ある温度を境にメカニズムが切り替わることが見いだされている。このような変化が起こる温度は、しばしば動的クロスオーバー温度  $T_c$  と呼ばれる。

過冷却液体のガラス転移における微視的なダイナミクスを詳細に調べると、典型的に  $1.2T_g$  程度や  $T_g + 50$  K において実際に微視的な  $\alpha$  緩和と挙動が質的に変化することが分かってきた<sup>17-22)</sup>。ここで  $T_g$  はガラス転移温度である。例えば、融点付近の比較的高温の液体ではストークスアインシュタイン則が成り立つが、冷却に伴い上記の温度域でストークスアインシュタイン則が破れ始めることが知られる。また、上記の温度域において顕著な動的不均一性の発現が示唆されている<sup>18,20,22)</sup>。このような動的挙動の変化が起こる温度が  $T_c$  に対応すると考えられている。

$T_c$  での異常は他にもある。Fig. 1 に示すように、液体を冷却していくと  $\alpha$  過程のほか、液体状態では存在しない Arrhenius 則に従うような新規な緩和過程が生じ始めることが知られる<sup>23)</sup>。この緩和が生じ始める温度が普遍的に  $T_c$  近傍であることから、その起源は上記の  $\alpha$  緩和の動的異常の起源と強く関係していると考えられている<sup>19)</sup>。さらに、この緩和の活性化エネルギーとガラス転移温度など、この Arrhenius 則に従う緩和と  $\alpha$  緩和のいくつかのパラメータが相関することが知られていることから<sup>24)</sup>、この緩和はガラス転移に本質的な緩和過程と考えられてお

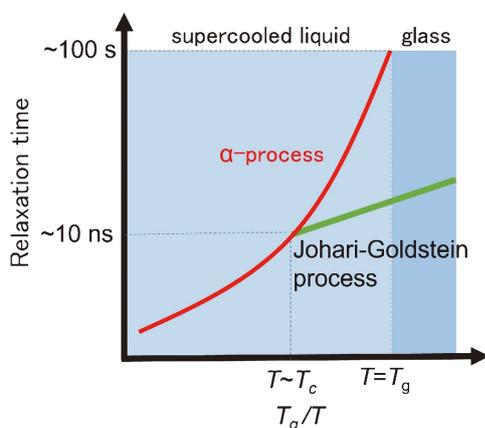


Fig. 1 (Color online) Temperature dependence of the  $\alpha$  and JG relaxation times.

り、発見者2人の名前をとって Johari-Goldstein (JG) 緩和と呼ばれている<sup>22)</sup>。(従来 slow  $\beta$  緩和などとも呼ばれていた。)

JG 緩和の微視的描像について、JG 緩和が見いだされてすぐ2つの緩和描像が提唱されている。Johari の描像では、分子環境が固化した領域から取り残された領域があり、そこでは相対的に早い液体に近い運動が可能で、それが JG 緩和であるとされている<sup>23,25)</sup>。一方、Williams と Watts は、系の全体が固化するが、系に本質的に存在する構造的な乱れに起因して分子の局所的な活性化緩和が系のどのようなところでも可能で、それが JG 緩和としている<sup>26)</sup>。いまだどちらの描像が正しいか、またはどちらでもないか完全に決着がついていない。これらの基本描像に基づき、いくつかの JG 緩和描像を説明する現象論的なモデルが提案されている。例えば、Ngai のカップリングモデルでは、Williams と Watts の描像を基礎として JG 緩和は  $\alpha$  緩和の前駆的な運動として本質的に存在する緩和であるとしている<sup>22)</sup>。

実験的には、JG 緩和は、従来誘電緩和、NMR、力学緩和、中性子スピンエコー法などで観測されてきた。分子からなるガラス形成物質中の JG 緩和は、一度の緩和では分子間スケールの構造を壊さない程度の小振幅の局所的な緩和であることが明らかになっている<sup>27-29)</sup>。しかし、これまで JG 緩和のダイナミクスを十分に微視的に観測できる実験的手法がなかった。そこで、微視的描像にアクセスできるシミュレーション研究がいくつかなされている。モデルガラスと実在分子性ガラスに対する系統的なシミュレーション研究も行なわれ、粒子形状の複雑性が実在分子系で見られる JG 緩和発現のカギであるという同様の結果を得ている<sup>30,31)</sup>。しかし、JG 緩和の起こる時間スケールでの実在分子系のシミュレーション研究は計算コストの観点から難しく、微視的描像理解はやはり限定的となっている。

このように、液体状態の粘性を支配する  $\alpha$  緩和に比べて、JG 緩和の具体的な微視的描像について我々はほとんど理解ができていない。この解決には非常に沢山の系において JG 緩和の微視的なダイナミクスの系統的かつ詳細な研究が不可欠である。それは、これまでは夢のような話であったが、本稿で解説する放射光を用いたメスバウアー時間領域干渉計法を用いることで可能となってきている。様々な系に対して JG 緩和の特性を調べ、それによりその普遍性、微視的描像、 $\alpha$  緩和との具体的な関係性と、それに基づく JG 緩和の定義の確立、ガラスのマクロ物性の理解を目指して長い道りにわたる研究を続けている。本稿ではその過程でこれまでに得られた成果を紹介する。

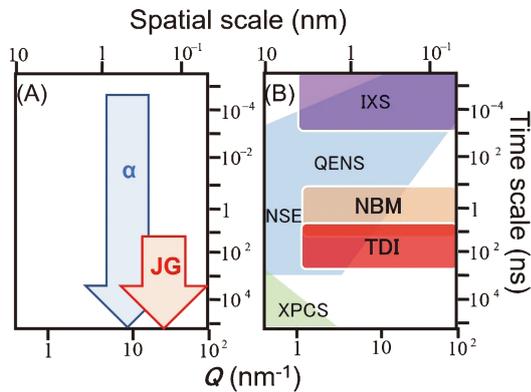
### 3. 放射光を用いたメスバウアー時間領域干渉計法

Fig. 1 に示すように、JG 緩和の起こる時間スケールは一

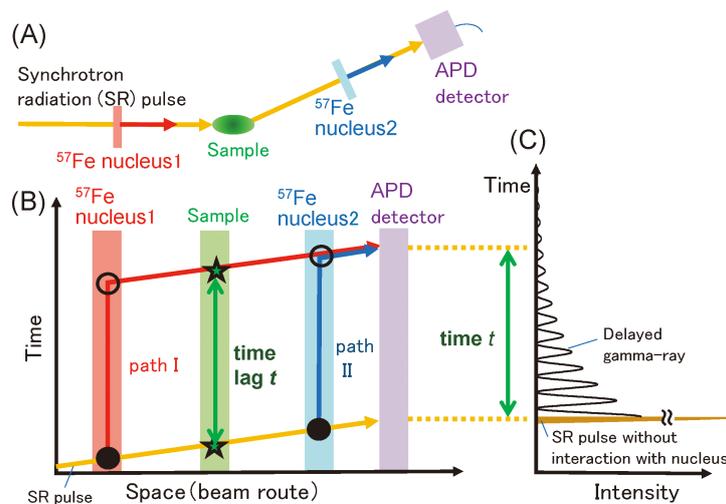
般にナノ秒より遅い。また、その空間スケールも分子間距離スケール程度以下（数オングストローム）であることが知られている。これより、JG緩和の微視的研究にはナノメートル以下の空間スケールのナノ秒より遅い時間スケールのダイナミクスを測定すればよいことになる。非弾性・準弾性散乱測定法は、運動の起こる空間スケールを波数(Q)空間上で指定して、その運動の時定数を決定できる。**Fig. 2(A)**に典型的な $\alpha$ 緩和とJG緩和の時間・空間スケールを示す。矢印は冷却に伴う変化である。**Fig. 2(B)**に様々な測定法のカバーする時間・空間スケールを示す。この図

をみるとわかるように、従来のX線、中性子を用いた非弾性・準弾性散乱法 (IXS, QENS, NSE, XPCS) でJG緩和を測定するのは大変困難である。一方、本解説記事で紹介する放射光で生成したメスbauerガンマ線を用いた時間領域干渉計法 (TDI) を示す。また、今後の展望で解説する核ブラッグモノクロメーターを用いたガンマ線準弾性散乱法のカバーする領域もNBMとして示す。特にTDIは、JG緩和の時間・空間スケールを十分に含むものであることがわかる。

メスbauerガンマ線を用いた時間領域干渉計法の詳細は他記事を参照可能なため<sup>32-34</sup>、ここでは簡単な紹介にとどめる。時間領域干渉計法は、放射光により原子核を励起し、それによって物性研究を行う核共鳴散乱分光法を基礎としている<sup>35</sup>。例えばSPring-8などの放射光施設において、14.4 keVの放射光パルスにより<sup>57</sup>Fe原子核を14.4 keVの励起エネルギーを持つ励起準位に核励起することができる。その後核の脱励起に伴い、いわゆるメスbauer効果が起こると、140 nsという核の寿命の時間スケールにわたって4.7 neV幅の単色な14.4 keVガンマ線が前方方向に指向性をもって放射される。この単色性は、原子核の励起準位のneVオーダーの不確定幅を反映している。そこで、この単色性を強調するため、本稿では励起核からの再放射光をガンマ線と呼称する。しかし、このガンマ線は通常のX線回折測定に用いられるX線と同じオーダーの0.86 Åの波長を有するため、回折実験に用いることができる。準弾性散乱実験とは、回折実験に加えて散乱された粒子のエネルギー変化を調べることで、散乱ベクトルQに対応する微視的な空間スケールの運動の時定数などの情報を得る実験手法である。測定のエネルギー分解能が高いほど、より精密にエネルギー変化を検知でき、より



**Fig. 2** (Color online) (A) Time and spatial scales of the  $\alpha$  and JG relaxation processes. (B) Various inelastic/quasielastic scattering experiments covering the corresponding time and spatial scales. Abbreviations are as follows: inelastic x-ray scattering, IXS; quasi-elastic neutron scattering, QENS; neutron spin echo, NSE; x-ray photon correlation spectroscopy, XPCS; quasi-elastic gamma-ray scattering techniques using time-domain interferometry, TDI; nuclear Bragg monochromator (NBM).



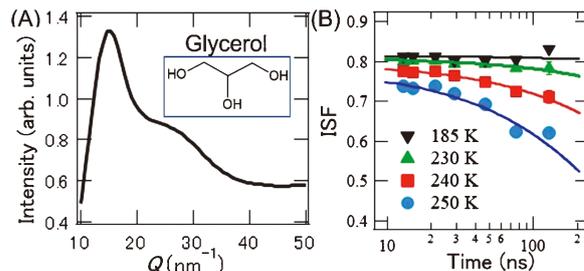
**Fig. 3** (Color online) Schematic figures of (A) time-domain interferometer setup, (B) time-space diagram of the gamma-ray paths, and (C) time spectrum obtained by avalanche photodiode detector (APD). In panel (B), filled circles, empty circles, and stars respectively indicate the nuclear excitation, nuclear deexcitation, and Thomson scattering events.

遅いダイナミクスを観測することができる。このメスバウアーガンマ線がそのエネルギーに対して13桁も高い単色性を持っていることから、その単色性に対応した100 ns前後の時間スケールの微視的ダイナミクスを測定することができる。

**Fig. 3(A)**に最も基本的な時間領域干渉計の概念図を示す<sup>36)</sup>。試料と運動量  $\hbar Q$  を交換した散乱を検出するように検出器を置き、散乱パスの前後に  $^{57}\text{Fe}$  原子核 1, 2 をそれぞれ配置するような設定を考える。また  $^{57}\text{Fe}$  原子核 1, 2 の励起エネルギーの差が、励起エネルギーの不確定幅に比べて十分大きい条件とする。これによって入射光が両方の原子核で共鳴吸収を起こす過程は無視できる。前方方向に検出器を置いて放射光パルス到着後の時間  $t$  に対する検出光子の時間スペクトルを取得する。パルス到着後ある時刻  $t$  で検出器に到着する光子の経路を時空ダイアグラム上で表現したものが **Fig. 3(B)** である。試料の上流・下流の  $^{57}\text{Fe}$  原子核から放射されるガンマ線の経路をそれぞれ経路 I, II とする。ある任意の時刻  $t$  で検出器に到着する光子の時空ダイアグラム上での経路 I, II をみると、両者は互いに異なった時間（時間差  $t$ ）に試料により散乱されることが分かる。この測定系は、光子の経路がこの時空ダイアグラム上で干渉計を構築しているように見えるため時間領域干渉計とよばれる。その単色性に基づき、 $^{57}\text{Fe}$  原子核 1, 2 から放射されるガンマ線の位相相関は核の励起寿命の時間スケールにおいて保たれている（時間コヒーレンスを有する）ことを示すことができる。したがって、試料中で微視的な運動がない場合、**Fig. 3(C)** に示されるように、時間スペクトル上でガンマ線の干渉の結果  $^{57}\text{Fe}$  原子核 1, 2 から放射されるガンマ線のエネルギー差に対応する周期をもつうなりが生じる。

時間差  $t$  の間に試料中の散乱体（原子）の位置が変化すると、それに対応して散乱ガンマ線の位相の相関度が減少して時間スペクトルが変化する。このようにスペクトルの時間変化を調べることによって、微視的な散乱体の空間相関の時間的な緩和に関する情報、すなわち以下で解説する中間散乱関数を得ることができる。

本特集のほかの解説記事で示されているように、静的構造因子  $S(Q)$  は二体分布関数  $g(r)$  の波数  $Q$  領域での表現である。ここで等方的な試料を考えており、 $r$  は距離である。二体分布関数をさらに時間相関を含むように表現したものが van Hove の時空相関関数とよばれる系中の散乱体の時間・空間相関関数  $G(r, t)$  であり、系の微視的なダイナミクスを実空間  $r$ 、時間  $t$  領域で記述するものである。 $G(r, t)$  には  $r$  の距離にある散乱体粒子のペアの構造の時間発展の振る舞いと、粒子の自己運動、すなわち粒子位置の時間発展の振る舞いの両方の情報が含まれている。中間散乱関数  $S(Q, t)$  は、 $G(r, t)$  の  $Q, t$  領域上の表現である。実験的に求まる中間散乱関数  $I(Q, t)$  は散乱体の散乱重みの情報を含んでおり、重み付き  $G(r, t)$  とは一般に複

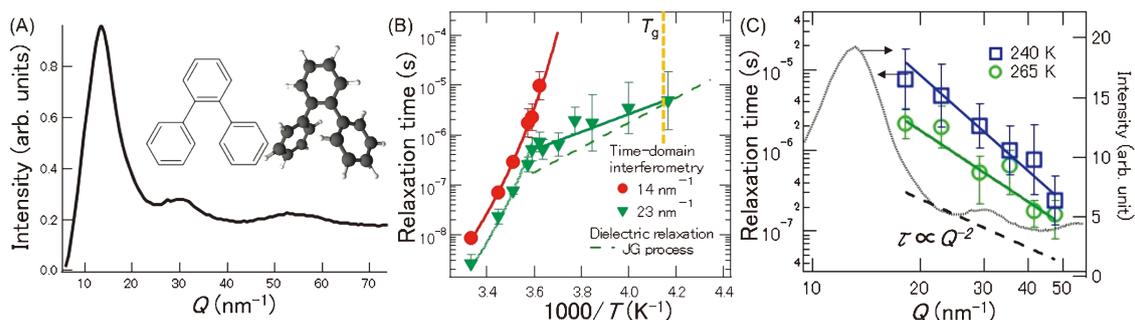


**Fig. 4** (Color online) (A) X-ray diffraction spectrum and (B) intermediate scattering function obtained at  $Q=15 \text{ nm}^{-1}$  for glycerol.

雑な関係となっている<sup>37)</sup>。**Fig. 4(A)**にグリセロールの散乱強度の  $Q$  依存性、**Fig. 4(B)**に静的構造因子のピーク ( $Q=14 \text{ nm}^{-1}$ ) での中間散乱関数をいくつかの温度で測定した結果を例として示す。液体やガラスでは、静的構造因子の第一ピークは分子間の相関に対応する構造に由来している。すなわち、静的構造因子のピーク位置での中間散乱関数の緩和を観測することにより、おおざっぱに言えば分子間相関の緩和時間を決定することができる。ピーク位置以外でも、測定を行った  $Q$  に対応する空間スケール  $2\pi/Q$  のダイナミクスを観測することができる。

近年、齋藤らは  $^{57}\text{Fe}$  原子核のエネルギー準位を超微細構造分裂させて複数の異なるエネルギーを持つ単色ガンマ線を生成し、それらを同時に時間領域干渉計に用いることで、はじめて正しく中間散乱関数を決定できることを理論的・実験的に示した<sup>38)</sup>。これに加え多面的な装置開発により、放射光を用いてナノ・マイクロ秒の定常的な揺らぎが測定可能となっている。現在多色のガンマ線を用いる時間領域干渉計は SPring-8 の BL35XU に常設されている。装置の環境としては、ヘリウムフロークライオスタットとヒーター温調系を用いることで 10 K から 410 K の温度領域の測定を行っている。 $Q$  領域に関しては、 $Q=1$  から  $70 \text{ nm}^{-1}$  までの測定実績がある。測定可能時間スケールはサブ 10 ns から数 100 ns の時間スケールで時間スペクトルを測定することができる。実験では、放射光を周回する電子のバンチ間隔が数 100 ns 程度と十分開いたバンチモードが必要となる。検出器は 1 ns の時間分解能を有するアヴァランシェフォトダイオード (APD) 検出器を用いている。

時間領域干渉計法を用いることで、これまで、過冷却した単純液体やゴムとそのガラス状態の  $\alpha$  緩和と JG 緩和研究<sup>39,40)</sup>、メソスケールの構造を有する高級アルコールの粘性の微視的起源の研究<sup>41)</sup>、液晶の分子ダイナミクスと液晶の各種秩序変数の関係性の研究<sup>42)</sup>、脂質膜の膜粘性の研究<sup>43)</sup> など様々な系が測定されている<sup>34)</sup>。



**Fig. 5** (Color online) (A) X-ray diffraction spectrum, (B) temperature dependences of the mean relaxation times obtained at  $Q = 14$  and  $23 \text{ nm}^{-1}$ , and (C)  $Q$  dependences of the mean relaxation times obtained at 240 and 265 K for *o*-terphenyl. In panel C, the solid curve indicates the diffraction profile of *o*-terphenyl.

#### 4. *o*-ターフェニルの Johari-Goldstein 緩和の描像

まず時間領域干渉計で初めて本格的に調べられた *o*-ターフェニルの JG 緩和研究結果について紹介する。この物質は Fig. 5(A) に示すように形状が球形に近く、ガラス形成物質のモデル物質としてよく調べられてきた。時間領域干渉計を用いて得た結果を Fig. 5(B) に示す<sup>39)</sup>。この緩和マップと従来の Fig. 1 の緩和マップの違いは、本研究で得られた緩和時間には、 $Q$  の情報、すなわち空間スケールの情報が含まれている点である。

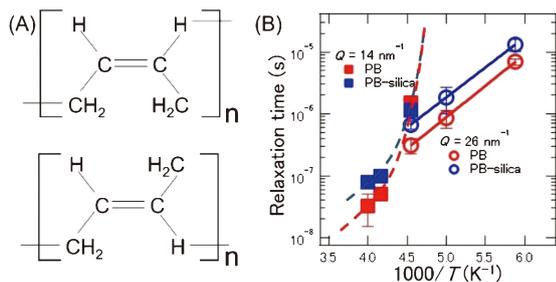
Fig. 5(B) に示されているように、分子間相関の空間スケールに対応する  $Q = 14 \text{ nm}^{-1}$  (Fig. 5(A) に示される静的構造因子のピーク) では、冷却に伴い  $T_g$  近傍に向けて緩和時間が発散的に遅くなるという  $\alpha$  緩和の温度依存性に従う。これは分子間相関の緩和が、 $\alpha$  緩和過程により緩和するというよく知られた事実によるものである。しかし、より局所的な空間スケールに対応する  $Q = 23 \text{ nm}^{-1}$  の緩和時間は、比較的高温では  $\alpha$  緩和の振る舞いに従うが、低温で Arrhenius 則に従うように  $\alpha$  緩和時間の振る舞いから逸脱することが見いだされた。この緩和時間の温度依存性は、誘電緩和と測定で観測されている JG 緩和の温度依存性 (破線) と整合しており、JG 緩和が観測できたと考えられる。分子間スケール以下の空間スケールに対応する  $Q$  のみで JG 緩和が観測されたことから、JG 緩和は分子間相関の構造をほとんど緩和させないような局所的な緩和であることが言える。このことは、NMR などのほかの実験結果と整合する<sup>27-29)</sup>。特に高分子系に対して中性子スピンエコー法により本研究と同様の空間スケールに応じた  $\alpha$  緩和と JG 緩和の分岐が観測されている<sup>29)</sup>。本研究により、分子性ガラス形成物質に関してはじめて微視的に直接 JG 緩和を観測することに成功している。また、JG 緩和は基本的に分子間スケールの構造を壊さないような小振幅の緩和であることを微視ダイナミクスの観点から実証することができた。

緩和時間の温度依存性は、観測された緩和がどのような

緩和過程に起因するものかを決定する大きな手掛かりとなる。一方、同じ緩和過程に由来する緩和時間の  $Q$  依存性を調べることで、微視的なダイナミクスの時空発展のふるまいについてさらに詳細な情報が得られる。本研究では、Fig. 5(C) に示すように世界で初めて JG 緩和時間の  $Q$  依存性を測定することができた。その結果、JG 緩和時間が  $Q^{-n}$  に比例し、その指数  $n$  が 3~4 程度の急激な  $Q$  依存性を観測することができている<sup>39,44)</sup>。例えば、観測している  $Q$  領域に対応する空間スケールで Fick の法則が成り立つ場合、緩和時間は  $Q^{-2}$  に比例する。それに比べて強い  $Q$  依存性はいくつかの解釈が可能である。例えば動的不均一性が存在する場合、動的な不均質構造のサイズスケールに対応する  $Q$  領域で緩和時間が大きな  $Q$  依存性を持つことが報告されている<sup>45)</sup>。しかし、本研究で  $Q$  依存性が観測されている  $Q$  領域は分子間スケール以下の空間スケールで、明らかに動的不均一性のスケール ( $>$  分子間スケール) よりも小さい。ゆえに、動的不均一性は本研究で観測された強い  $Q$  依存性の起源とは考えにくい。一方、シミュレーション研究により深く過冷却した液体やガラス中の粒子の運動は、現在考えている  $Q$  スケールで強いべき指数型の  $Q$  依存性を示すことが知られている<sup>46)</sup>。それによると、粒子が大きな変位をしようとするほど、それに必要な時間が Fick の法則にしたがう通常の拡散の場合にくらべて長くなることが予測されている。すなわち、粒子運動がより局所化することが示唆されている。このような緩和の異常が観測された強い  $Q$  依存性の起源であることを実証するため、さらなる  $Q$  依存性の研究が進展中である。

#### 5. ポリブタジエンの緩和描像

次に、高分子ガラス形成物質ポリブタジエンの研究を紹介する。ポリブタジエンはその比較的単純な構造から、ガラス転移に向けた動的挙動が広く調べられており、またゴム材料などとして実生活に広く用いられている典型的な高分子の一つである<sup>1)</sup>。Fig. 6(A) にポリブタジエンのトラン

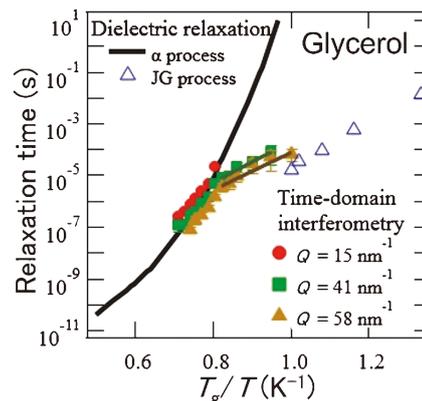


**Fig. 6** (Color online) (A) Molecular structure and (B) temperature dependences of the mean relaxation times obtained at  $Q = 14$  and  $26 \text{ nm}^{-1}$  for polybutadiene (PB) and PB with silica nanoparticles (PB-silica).

ス(上), シス異性体の構造を示す。測定したポリブタジエンではこれらほぼ等量含まれている。このようなポリブタジエンに対し時間領域干渉計を適用した結果, 高分子系でも定性的に  $\alpha$ -ターフェニルと非常によく似た描像が描けることが分かった<sup>40)</sup>。

さらに, このような高分子系の研究を基礎として, ポリブタジエンをベースとしたタイヤのゴム材料のモデル系の研究を行った<sup>47,48)</sup>。ポリブタジエンに100 nmの粒形のシリカナノ粒子を20%添加することでより固くなった(弾性定数を向上させた)系に対し, 時間領域干渉計により  $\alpha$ 緩和, JG緩和時間の測定を行った。観測している時間スケールでは運動していないとみなせるシリカナノ粒子からの散乱の影響は, 対応する  $Q$  領域において緩和しない弾性散乱成分を見積もり差し引くことで, 純粋に高分子の運動のみの時間スケールを調べることができる。研究の結果, 得られた緩和マップが **Fig. 6 (B)** である。四角マーカーは静的構造因子のピーク ( $Q = 14 \text{ nm}^{-1}$ ) で得られた分子間相関の緩和時間で  $\alpha$ 緩和の振る舞いをする。丸マーカーは静的構造因子のピークより大きな  $Q$  で得られた分子内スケールの相関の緩和時間で JG緩和の振る舞いが確認できる。

図を見ると,  $\alpha$ 緩和時間, JG緩和時間ともに明確な試料依存性が見て取れ, シリカナノ粒子を入れることでゴムの弾性定数が上がり,  $\alpha$ 緩和時間, JG緩和時間は明確に遅くなることがわかった。本準弾性散乱測定では, 主としてシリカナノ粒子から離れたバルク成分の JG緩和を観測している。JG緩和はオングストロームレベルの大変局所的な緩和であり, 単純に考えると局所運動はシリカナノ粒子の添加により変化を受けないと考えられるが, 本研究の結果は JG緩和がシリカナノ粒子添加によるゴムの高弾性化の微視的起源である内部応力の変化を鋭敏に感じ取ることができることを示している。本研究結果は, JG緩和を通じたゴムの破壊, 高分子系の耐衝撃性の研究への可能性を拓くものであり, さらなる研究が継続中である。



**Fig. 7** (Color online) Temperature dependences of the mean relaxation times obtained at  $Q = 15, 41,$  and  $58 \text{ nm}^{-1}$  by time-domain interferometry and relaxation times obtained by dielectric relaxation spectroscopy.

## 6. グリセロールの緩和描像

最後に, 最近のグリセロールの研究結果を紹介する。JG緩和はガラス形成物質中に普遍的に存在すると考えられているが, 明確に JG緩和が見られない系が報告されている。その代表的な例がグリセロールであり誘電緩和測定などで明確なシグナルが得られず, 高度なモデル解析を行うことで JG緩和時間が予測されている。グリセロールは目薬や食品, アルコール消毒薬にも含まれており, このような身近な物質中においてもその微視的ダイナミクスがいまだ分かっていないというのは驚くべきことである。我々はグリセロールに対して微視的ダイナミクスを詳細に調べた<sup>49)</sup>。得られた緩和マップを **Fig. 7** に示す。誘電緩和測定の結果得られた  $\alpha$ 緩和時間が黒い実線, 白抜き三角が誘電緩和スペクトルの詳細な解析により予測された JG緩和時間である。時間領域干渉計による測定の結果, 静的構造因子のピーク ( $Q = 15 \text{ nm}^{-1}$ ) よりも大きな  $Q$  領域 ( $Q = 41, 58 \text{ nm}^{-1}$ ) において, 緩和の時間スケールが  $\alpha$ 緩和時間から明確に分離した。さらにその振る舞いは低温での JG緩和時間の予想によく整合した。このことから, JG緩和の存在を微視的に直接明らかにできたといえる。また, その  $Q$  依存性の情報を持った緩和マップも, 定性的に  $\alpha$ -ターフェニルやポリブタジエンと同様の緩和マップとなることが分かった。このように, 複数のガラス形成物質に対する系統的な研究により, JG緩和の存在の普遍性が強く示唆されている。さらに, グリセロールのような水素結合性のガラス形成物質で JG緩和を見出すことができたため, タンパク質中の水素結合のダイナミクスを時間領域干渉計を用いて調べることで, そのコンフォメーション変化の素過程である JG緩和を微視的に観測できる可能性が切り拓かれた。

近年の SPring-8 のビームライン再編に伴い, 2021年度より本時間領域干渉計を用いた実験を行う核共鳴散乱アク

ティビティは BL09XU から BL35XU へ移転した。その際にメスハウアーガンマ線強度を決定づける 14.4 keV の入射強度が 2 倍以上となっている。ここで紹介したグリセロールの研究は一部 BL35XU で行われたものであり、入射強度の増強と測定系の開発による測定効率の向上により、緩和のストレッチングの評価も行うことができている。緩和のストレッチングはガラス形成物質の種々の物理量の動的挙動を観測するとみられる。多くの場合、Kohrausch-Williams-Watts (KWW) 関数とも呼ばれるストレッチした指数関数  $\exp\{-[t/\tau]^{\beta_{\text{KWW}}}\}$  を用いて解析される。 $\beta_{\text{KWW}}$  はストレッチングの度合いを示す指数である。緩和のストレッチングの起源としては、一般に (A) 動的不均一性と (B) 各粒子の緩和関数の形状が非指数関数となるような緩和の異常がある<sup>50)</sup>。グリセロールの研究では、ストレッチ指数の温度依存性の決定など、これまで不可能であったより詳細な解析が可能となっている。このストレッチ指数と緩和時間の  $Q$  依存性の評価により、以下「8. 今後の展望 2」に解説する今後の展開によって、JG 緩和の微視的な緩和描像を具体的に得ることができると考えられる。

## 7. 今後の展望 1：JG 緩和がガラス転移現象に本質的であることの実証

JG 緩和がガラス転移現象に本質的であることの実証、そしてその普遍的描像の理解には様々な系の測定が重要である。特に、以下に解説する JG 緩和の種々の振る舞いの Fragility 指数依存性を調べることは、JG 緩和の微視的メカニズム理解に重要と考えられる。液体状態において粘性は Arrhenius 則に従うような比較的単調な温度依存性を示すが、過冷却液体ではガラス転移近傍に向けて粘性が急激に増大する場合がある。1980年代に Angell によってガラス転移温度  $T_g$  によって規格化された逆数温度を使って粘性またはその微視的起源である  $\alpha$  緩和時間  $\tau_\alpha$  を対数プロット (Angell プロット) すると、ガラス転移温度近傍での粘性発散の度合いによってガラス転移に伴う動的振る舞いを分類できることが示された<sup>51)</sup>。2 つの極端なケースでの  $\alpha$  緩和時間  $\tau_\alpha$  の Angell プロットを Fig. 8 に示す。

Fragility 指数  $m = \left. \frac{\partial \log \tau_\alpha(T_g/T)}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g}$  は、Angell プロット上の  $T_g$  に対応する点での  $\tau_\alpha$  の傾きで定義されており、 $T_g$  での発散の度合いを特徴づけている。傾きが大きいほど Fragility 指数  $m$  は大きく、 $\tau_\alpha$  の温度依存性は Arrhenius 則からより大きく外れるようになる。このとき、系はより Fragile であると言われる。一方、 $m$  が小さいほど、 $\tau_\alpha$  の温度依存性は Arrhenius 則に近くなり、系はより Strong であると言われる。

Fragile な物質がなぜ  $T_g$  近傍で急激に  $\tau_\alpha$  や粘性が増加するか、その起源については、Adam と Gibbs が本質を

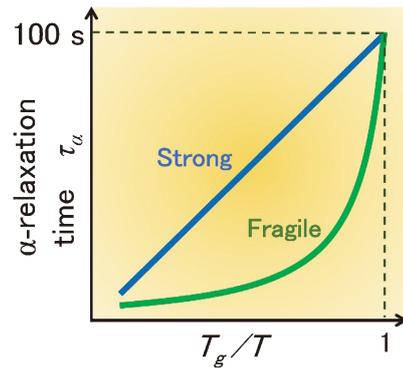


Fig. 8 (Color online) Temperature dependence of the  $\alpha$ -relaxation time for fragile and strong glass formers in Angell plot.

とらえた次の様な説明をしている<sup>52)</sup>。Fragile な系では低温ほどより多くの分子が協動的に運動し、それによって協同運動に必要な活性化エネルギーが大きくなり、緩和時間が発散的に増大する<sup>53)</sup>。このような分子の協同運動の起こる領域を協同再配置領域と呼び、そのサイズは実験的に高々ナノメートル程度であることが知られている<sup>54,55)</sup>。過冷却液体の粘性挙動を支配する協同再配置領域は、低温でガラス転移を起こした後もガラスに埋め込まれたまま残り、一例としてガラスの振動状態に影響を与えることが放射光を用いた非弾性 X 線散乱法により観測されている<sup>56)</sup>。

このようなガラス中の動的構造が JG 緩和の挙動と強く関係していることが予想されるため、現在、様々な分子形状や相互作用特性、および Fragility 指数  $m$  を持つガラス形成物質に対し系統的に研究を行っている。それにより JG 緩和の普遍性と協同再配置領域との関り、その微視的緩和描像を明らかにしたいと考えている。

## 8. 今後の展望 2：さらなる JG 緩和の微視的描像理解に向けた取り組み

上記の目的のためには、準弾性散乱実験で得られる中間散乱関数だけでは情報量が不足しており、JG 緩和の動的不均一性などの微視的描像の理解には不十分である。そこで、MD シミュレーション研究と組み合わせることで、JG 緩和の微視的実時間・実空間描像に迫ることができると期待されている。例えば、MD シミュレーション結果の中間散乱関数が実験結果の中間散乱関数を再現することを確認することで、実験的に計算結果の信頼性を担保しうる範囲内において実験でアクセスできない微視的実時間・実空間描像を明らかにできる。

新しい測定系の開発に関しては、ガラス形成物質では緩和関数がストレッチングしているため、高精度で緩和時間を決定するためにはできる限り広い時間スケールでの緩和の観測が望ましい。時間領域干渉計は現状検出器 (アヴァランシェフォトダイオード検出器) の時間分解能の制約か

ら1 ns より短い時間スケールのダイナミクスの情報を得ることができない。そこで、近年CREST [ナノ力学：階層的時空構造と動的不均一性から紡ぐナノ力学機構の理解と制御 (JPMJCR2095)] の支援のもと、上記の時間領域干渉計とは異なる原理のメスbauerガンマ線準弾性散乱測定系を開発している。この手法では、核ブラッグモノクロメーターを用いて超単色のガンマ線を空間的に切り出して、これをプローブとして準弾性散乱測定を行うものである<sup>57)</sup>。この手法は特に次のような重要な特徴があるが応用実験のレベルには達していない。(a)新手法では、時間領域干渉計で必要であったナノ秒スケールの時間分解能が不要であり、必要な時間分解能は高々ms程度である。そのため検出器選択の制約が緩み、2次元X線検出器など様々な検出器が利用可能となる。(b)核ブラッグモノクロメーターから放射されるガンマ線は、通常そのエネルギースペクトルが $\mu\text{eV}$ 幅から数10 neV幅までの特徴的な階層構造をとっており<sup>57)</sup>、これらの複数の異なるスケールのエネルギー幅の広がりから得られる情報を相補的に用いると広い時間スケールのダイナミクスの情報が得られる。

**Fig. 2(B)**にカバーする時間・空間スケールをNBMとして示すように、この手法を用いることで時間領域干渉計にくらべて数桁早い時間スケールのダイナミクスの情報を得ることができる。(c)時間領域干渉計では、試料に単色ガンマ線以外の入射X線(ガンマ線に対して $10^6$ 倍)が入射するため試料にダメージを与えることがあるが、この新手法では単色光を空間的に切り出すので、試料ダメージが大変小さい。それにより(d) $\mu\text{m}$ オーダーの集光が可能であり、微小試料の測定や $\mu\text{m}$ オーダーの空間分解能の動的不均一測定の可能性が切り拓かれる。

このように、メスbauerガンマ線を用いた各種準弾性散乱法の開発と応用により、今後JG緩和研究を中心としてガラス転移関連現象の描像理解とガラス物性の微視的起源の解明に一層貢献できればと考えている。

## 謝辞

本記事で紹介された研究は、SPring-8核共鳴散乱ビームライン(2020年度以前はBL09XU、それ以降はBL35XU)で行った。課題番号は2008B-2011A0086, 2015A1397, 2016A3366, 2017B1397, 2018A1137, 2018B1105, 2018A1137, 2018B1161, 2019A1514, 2019B1299, 019B1442, 2021A2087である。また、本記事で紹介した研究を遂行するにあたりお世話になったすべての共同研究者、特に瀬戸誠教授(京都大学)、依田芳卓主幹研究員(JASRI)、間下亮博士(住友ゴム工業株式会社)には特段の感謝を申し上げます。本研究はJSPS科研費補助金(15K17736, 19K20600, 24221005)、およびJST-CREST(JPMJCR2095)の支援を受けて行われました。ここに感謝を申し上げます。

## 参考文献

- 1) 金谷利治: 高分子 **47**, 302 (1998).
- 2) 金谷利治, 井上倫太郎: 固体物理 **44**, 817 (2009).
- 3) J. C. Dyre: Rev. Mod. Phys. **78**, 953 (2006).
- 4) 関集三: 日本結晶学会誌 **14**, 335 (1972).
- 5) G. E. Gibson and W. F. Giauque: J. Am. Chem. Soc. **40**, 93 (1923).
- 6) J. C. Qiao, Q. Wang, J. M. Pelletier, H. Kato, R. Casalini, D. Crespo, E. Pineda, Y. Yao and Y. Yang: Prog. Mater. Sci. **104**, 250 (2019).
- 7) W. H. Wang: Prog. Mater. Sci. **106**, 100561 (2019).
- 8) M. T. Cicerone and J. F. Douglas: Soft Matter **8**, 2983 (2012).
- 9) R. F. Boyer: Polym. Eng. Sci. **8**, 161 (1968).
- 10) W. Retting: Eur. Polym. J. **6**, 853 (1970).
- 11) N. K. Kalfoglou and H. L. Williams: Polym. Eng. Sci. **12**, 224 (1972).
- 12) C. A. Angell: Science **267**, 1924 (1995).
- 13) P. W. Fenimore, H. Frauenfelder, B. H. McMahon and R. D. Young: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **101**, 14408 (2004).
- 14) S.-X. Peng, Y. Cheng, J. Pries, S. Wei, H.-B. Yu and M. Wuttig: Sci. Adv. **6**, eaay6726 (2020).
- 15) J. Habasaki and K. L. Ngai: J. Non-Cryst. Solids **352**, 5170 (2006).
- 16) M. Goldstein: J. Chem. Phys. **51**, 3728 (1969).
- 17) E. Rössler: Phys. Rev. Lett. **65**, 1595 (1990).
- 18) F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu and G. Fleischer: Z. Phys. Cond. Matt. **88**, 195 (1992).
- 19) C. Hansen, F. Stickel, T. Berger, R. Richert and E. W. Fisher: J. Chem. Phys. **107**, 1086 (1997).
- 20) K. L. Ngai: J. Non-Cryst. Solids **275**, 7 (2000).
- 21) V. N. Novikov and A. P. Sokolov: Phys. Rev. E **67**, 031507 (2003).
- 22) K. L. Ngai: Relaxation and diffusion in complex systems. (Springer, Berlin, 2011).
- 23) G.P. Johari and M. Goldstein: J. Chem. Phys. **53**, 2372 (1970).
- 24) A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz and E. Rössler: J. Mol. Struct. **479**, 210 (1999).
- 25) G. P. Johari: J. Non-Cryst. Solids **307-310**, 317 (2002).
- 26) G. Williams and D. C. Watts: NMR Basic Principles and Progress, edited by P. Diehl, E. Flick, and E. Kosfeld (Springer, Berlin, 1971), 4, p. 271.
- 27) H. Wagner and R. Richart: J. Phys. Chem. B **103**, 4071 (1999).
- 28) M. Vogel and E. Rössler: J. Phys. Chem. B **104**, 4285 (2000).
- 29) D. Richter, R. Zorn, B. Farago, B. Frick and L. J. Fetters: Phys. Rev. Lett. **68**, 71 (1992).
- 30) D. Bedrov and G. D. Smith: Phys. Rev. E **71**, 050801(R) (2005).
- 31) D. Bedrov and G. D. Smith: J. Non-Cryst. Solids **357**, 258 (2011).
- 32) 齋藤真器名: SPring-8 利用者情報 **22**, 91 (2017).
- 33) 齋藤真器名: SPring-8 利用者情報 **23**, 316 (2018).
- 34) 齋藤真器名, 山口毅, 長尾道弘: 物理学会誌 accepted (2022).
- 35) M. Seto: SPring-8/SACLA Research Frontiers **12** (2017).
- 36) A. Q. R. Baron, H. Franz, A. Meyer, R. Rüffer, A. I. Chumakov, E. Burkel and W. Petry: Phys. Rev. Lett. **79**, 2823 (1997).
- 37) M. Saito, Y. Onodera, K. Ohara, M. Kurokuzu, Y. Yoda and M. Seto: Phys. Status Solidi B **257**, 2000113 (2020).
- 38) M. Saito, R. Masuda, Y. Yoda and M. Seto: Sci. Rep. **7**,

- 12558 (2017).
- 39) M. Saito, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, Y. Yoda and M. Seto: Phys. Rev. Lett. **109**, 115705 (2012).
- 40) T. Kanaya, R. Inoue, M. Saito, M. Seto and Y. Yoda: J. Chem. Phys. **140**, 144906 (2014).
- 41) T. Yamaguchi, M. Saito, K. Yoshida, T. Yamaguchi, Y. Yoda and M. Seto: J. Phys. Chem. Lett. **9**, 298 (2018).
- 42) M. Saito, J. Yamamoto, R. Masuda, M. Kurokuzu, Y. Onodera, Y. Yoda and M. Seto: Phys. Rev. Res. **1**, 012008 (R) (2019).
- 43) M. Nagao, E. G. Kelley, A. Faraone, M. Saito, Y. Yoda, M. Kurokuzu, S. Takata, M. Seto and P. D. Butler: Phys. Rev. Lett. **127**, 078102 (2021).
- 44) M. Saito, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, Y. Yoda and M. Seto: Hyperfine Interact. **226**, 629 (2014).
- 45) R. Busselez, R. Lefort, A. Ghoufi, B. Beuneu, B. Frick, F. Affouard and D. Morineau: J. Phys.: Condens. Matter **23**, 505102 (2011).
- 46) J. Habasaki and K. L. Ngai: J. Chem. Phys. **133**, 124505 (2010).
- 47) M. Saito, R. Mashita, R. Masuda, H. Kishimoto, Y. Yoda and M. Seto: Hyperfine Interact. **238**, 99 (2017).
- 48) M. Saito, R. Mashita, T. Kanaya, H. Kishimoto, Y. Yoda and M. Seto: Hyperfine Interact. **242**, 58 (2021).
- 49) M. Saito, M. Kurokuzu, Y. Yoda and M. Seto: Phys. Rev. E **105**, L012605 (2022).
- 50) R. Richert: J. Non-Cryst. Solids **172**, 209 (1994).
- 51) C. A. Angell: J. Phys. Chem. Solids **49**, 863 (1988).
- 52) G. Adam and J. H. Gibbs: J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).
- 53) A. Saiter, J. M. Saiter and J. Grenet: Eur. Polym. J. **42**, 213 (2006).
- 54) E. Donth: J. Non-Cryst. Solids **53**, 325 (1982).
- 55) T. Kanaya, I. Tsukushi, K. Kaji, J. Bartos and J. Kristiak: J. Phys. IV France **10**, Pr7-317 (2000).
- 56) T. Scopigno: Science **302**, 849 (2003).
- 57) R. Masuda, T. Mitsui, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi and M. Seto: Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 120221 (2009).

## 著者紹介



### 齋藤真器名

東北大学大学院理学研究科 准教授  
E-mail: makina.saito.d6@tohoku.ac.jp  
専門: 原子分子ダイナミクス, 準弾性散乱  
【略歴】  
2012年, 京都大学理学研究科物理学・宇宙物理学専攻博士課程修了, 博士(理学)。  
2012年 - 2014年, Elettra-Sincrotrone Trieste (イタリア), 博士研究員。2014年 - 2021年, 京都大学原子炉実験所 (2018年に複合原子力科学研究所と改名), 助教。2021年より現職。



### 金谷利治

京都大学 名誉教授  
E-mail: kanaya.toshiji.77s@st.kyoto-u.ac.jp  
専門: 高分子科学, 量子ビーム  
【略歴】  
1981年, 京都大学工学研究科高分子化学専攻博士後期課程修了, 工学博士。2003年 - 2015年, 京都大学化学研究所, 教授。2015年 - 2020年, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 教授。J-PARC MLF ディビジョン長。

# Study of Johari-Goldstein process dominating structural relaxation in glasses by using time-domain interferometer based on synchrotron radiation

**Makina SAITO** Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan  
**Toshiji KANAYA** Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

**Abstract** The Johari-Goldstein (JG) process is an angstrom-scale local process believed to be fundamental to the behavior of deeply supercooled liquids and glasses. It is a key player in the structural relaxation of glasses and related substances, governing the emergence of certain physical properties. We provide an overview of the microscopic picture behind the JG process and present recent new insights from gamma-ray quasi-elastic scattering experiments using synchrotron radiation-based time-domain interferometry.