

#1 高分子結晶化と結晶多形：分子動力学シミュレーション

山口大院理工 山本隆

[緒言]

結晶化において、何らかの中間相や準安定相を経由する結晶化は古くから知られている (PE、PTFE、*n*-アルカン、など安定な高温相が存在する場合など)。このような明瞭な中間相が存在する場合以外でも、何らかの中間的な秩序構造を持った結晶状態が結晶化の素過程において重要な役割を果たしているのではないかという示唆も多く報告されてきた。分子シミュレーションが結晶化の素過程を直接的に再現できるならば、このような中間構造の存否やその可能な構造に関しても、様々な重要な知見がシミュレーションによって得られるはずである。

分子シミュレーションによる結晶化の分子過程の解明は挑戦的な課題である。計算機や計算科学の急速な進歩を背景に、ポリエチレン (PE) などの単純な分子構造を持つモデル高分子に対しては、かなり大きな時間・空間スケールでの結晶化を直接に観測出来るようになった。しかし、複雑な分子構造を持つ多くの現実の高分子に対しては、その結晶化が著しく緩慢であるために、計算科学的研究には未だ大きな困難がある。

ここでは、既に何度か報告している PE の結晶化と準安定相存在の可能性、および螺旋高分子のキラリ或いはラセミックな結晶相の形成過程と螺旋認識に関するごく最近の計算結果をいくつか紹介したい。

[分子モデルと計算法]

直鎖状高分子 (PE¹⁾)

炭素数 500 の PE の 150 分子系 (75000 原子系 : 以前の研究¹ の約 7 倍のシステムサイズ) を考える。融点や結晶構造を比較的忠実に再現する united-atom model を用いる。三次元の周期境界条件と体積一定の条件下で、融点近傍 (360K) で一軸伸長により高度に配向した液体を作成し、様々な伸長応力状態での等温結晶化過程を観測した。また、PE では等方的な液体からの結晶化も観測できる。

螺旋高分子 (裸の螺旋分子 (POM-like²) と現実的な螺旋分子 (iPP³⁻⁵))

POM-like... ポリオキシメチレンをモデル化した、骨格炭素だけから構成される裸の螺旋分子を考える。鎖はゴーシュだけからなる 4/1 螺旋 (G4) をとる。POM では、配向結晶化に加え等方的な融液からの結晶化も観測された。いずれの場合でも、明瞭なキラリ結晶相が観測された。

iPP... 以前と同様にアイソタクティック・ポリプロピレン (iPP) を united-atom model (Martin-Siepmann)を用いて研究した。システムとしては、以前より長い高分子鎖 (200 モノマー鎖) の iPP の 40 分子系を考えた。十分高温で等方的な液体を作成し、それを一軸 (*z* 軸) 延伸することによって配向非晶質状態を作成し、この配向液体を出発点として、結晶化条件の探索と結晶化の観測を行った。以前のオリゴマー系ではメゾ相のようなラセミックな結晶を観測したが、高分子系ではキラリな結晶相が成長することが見出された。

計算には、OCTA の COGNAC を用い、系に応じて Nose-Hoover-Andersen 法や Loose-coupling 法 (Brown-Clarke) などを用いた。

[結果]

PE... 等方的な液体を一軸 (*z* 軸) 方向に急速伸長 (1ns で 2.7 倍) させ、この状態を初期状態として一定張力での結晶化を観測した。図 1 は、 $\tau_z = 15\text{MPa}$ での核発生初期における、核の成長の様子であり、予想に反して、引っ張り方向 (*z* 軸、図の水平方向) にも、それに垂直方向 (*x, y* 方向) にも同じ程度の速度で成長しているように見える。

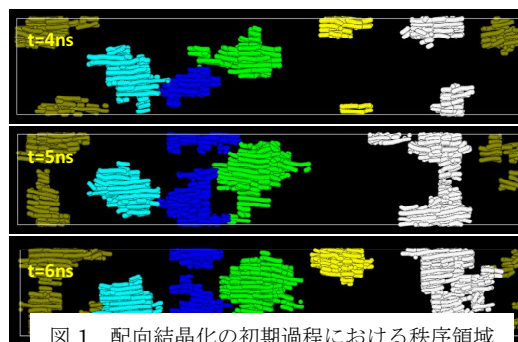


図 1 配向結晶化の初期過程における秩序領域 (核) の成長 (伸長は水平方向)

このような結晶化初期過程での X 線散乱プロフィールを計算したものが図 2 である。システムサイズが横方向 (x-y 方向) に小さいせいか、散乱プロフィールにはノイズが大きい、十分に発達した系からの六方格子 (100) 面反射以外に、初期過程では低角側に弱い広幅の反射が観測出来る。その起源が問題であるが、一つの反射だけから Fourier 合成は出来ないで以下のような解析を試みた。

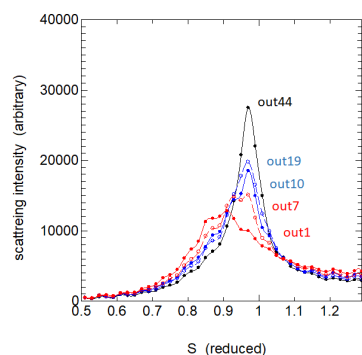


図 2 配向結晶化過程における X 線散乱プロフィールの時間変化
六方格子の (100) 面反射近傍

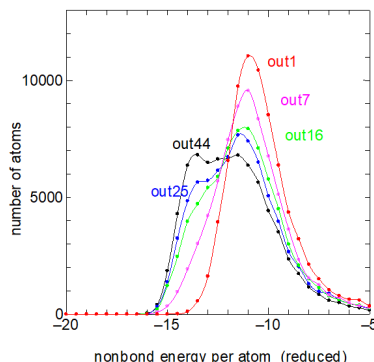


図 3 原子間の非結合エネルギーの分布。E=-14 辺りと E=-11 辺りにピークを持つ二成分がある。

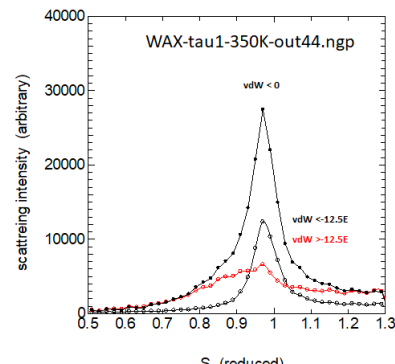


図 4 低エネルギー原子からの散乱 (黒) と高エネルギー原子からの散乱 (赤)

図 3 は、一つの炭素原子当たりの非結合エネルギー (van der Waals) 分布の時間変化を示す。安定な分子間構造に対応する低エネルギー側ピーク (E=-12 ~ -16) と融液あるいは中間秩序構造に対応する高エネルギーピーク (E=-12 ~ -8) が見られる。そこで、例えば、低エネルギー状態 (vdW < -12.5) の原子だけを取り出し、その原子座標から散乱プロフィールを計算した (図 4 の小さい黒ピーク)。このピークは元の高角散乱ピークの位置に対応していることが分かる。他方、高エネルギーの原子群は幅の広い非晶ピークと低角側のショルダーを与えていると思われる。

結晶が成長する過程で、上記の低エネルギーの安定構造領域 (青) と準安定構造を含めた高エネルギー領域 (緑、赤) の空間的分布の時間変化を図 5 に示す。図中の色は、E < -12.5 (青)、-12.5 < E < -11.0 (緑)、E > -11.0 (赤) に従って描画している。準安定状態に対応する緑色の原子は結晶の成長先端以外にも折り畳み面近傍にも多く見られることが分かる。

POM-like, iPP ... 講演では、らせん高分子が示す興味深い結晶成長様式、特に明確なキラリティーの選択を伴う結晶化が明瞭に観測されることを示す。

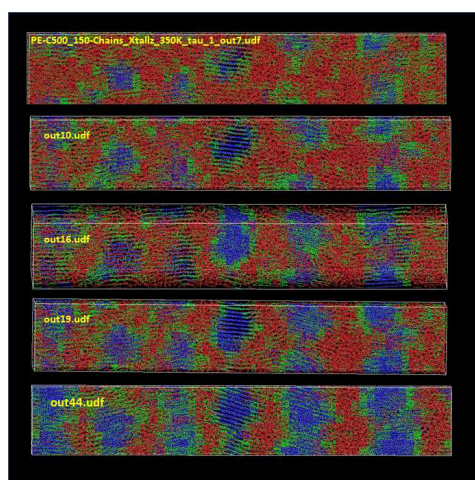


図 5 低エネルギー原子 (青) と中エネルギー原子 (緑) および高エネルギー原子 (赤) の分布の時間変化とラメラ結晶の成長

[参考文献]

- (1) T. Yamamoto, Molecular dynamics in fiber formation of polyethylene and large deformation of the fiber, *Polymer*, **54**, 3086 (2013)
- (2) T. Yamamoto, Crystallization of helical oligomers with chirality selection. I. A molecular dynamics simulation for bare helix, *J. Chem. Phys.* **125**, 064902(1-11) (2006)
- (3) T. Yamamoto and K. Sawada, Molecular dynamics simulation of crystallization in helical polymers, *J. Chem. Phys.* **123**, 234906(1-12) (2005)
- (4) T. Yamamoto, Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State, *Macromolecules* **47**, 3192 (2014)
- (5) T. Yamamoto, Molecular Dynamics in Crystallization of Helical Polymers: Crystal Ordering and Chirality Selection, *Understanding Soft Condensed Matter via modeling and computation* (W. Hu and AC. Shi Ed. World Scientific 2011)

#2

結晶性高分子の融解記憶効果

京工繊大院工芸 ○橋本 雅人、水口 朋子、藤原 進

【緒言】

我々は結晶成長における「融解記憶効果」という現象を継続的に研究しており、今も調べている。これは主に高分子物質において起こる現象で、分子が長いので融液中で動きにくく、それゆえ融液中の高分子が平衡になるには非常に時間がかかり、完全に融けてしまうまで時間がかかることを原因とする。

高分子結晶の融解記憶効果を理解することは、高分子の結晶成長メカニズムを理解するうえで重要である。特に汎用性高分子、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなど、たくさんの高分子について、これらの融解記憶は学術的にも工業的にも非常に興味深く、たくさんの研究者が実験を行ってきたが、実際に個数を数えて熱履歴を調べ、融解記憶について調べた例は少なかった。

そこで本研究では、特に結晶性の汎用性高分子であるアイソタクチックポリスチレン (iPS: 平衡融点 242°C) を用いて実験を行った。iPS は高いガラス転移温度 (約 100°C) および著しく遅い結晶成長速度を持っている (最大半径成長速度は 180°C で $14 \mu / \text{mh}$ である)。iPS 球晶の一次核生成速度が 180°C では実質的にゼロなので、180°C の結晶成長で観察された球晶核は融解記憶だけで形成されたものとみなすことができるので実験が行いやすいのである

Figure 1A に iPS の結晶の記憶を完全に消すために 280°C で 15 分融解し、室温に急冷、110°C で 15 分間アニールして (シーディング) 180°C で一時間結晶化した後、245°C で一瞬融解、温度を下げて 1 時間再結晶化 (a) し、融かす温度を 1°C ずつ上げて再結晶化するプロセスを繰り返したものである。融解温度が (a) 245°C、(b) 246°C、(c) 247°C、(d) 248°C に相当する。Figure 1B はその熱履歴を示す。まず、球晶の半径はすべて同じである。また、(a)(b)(c)(d) それぞれ同じ位置に球晶が生成している。そして高い温度で融解するにつれて、数が減少していくのである。

以上のように、融解記憶を示すのであるが、この記憶をもっと詳しく調べるべく、280°C で融解して十分な時間たって、融解記憶の影響をなくした試料に対し、1) ガラス転移温度以下に急冷しすぐ結晶化温度にあげたもの、2) ガラス転移温度以上の温度に急冷し、一定の時間おいた後結晶化温度にあげたもの、3) ガラス転移温度以下に急冷し、すぐガラス転移温度以上の温度にして一定時間おいたものの3つのシーディングを行ってその一次核の融解記憶について調べた。

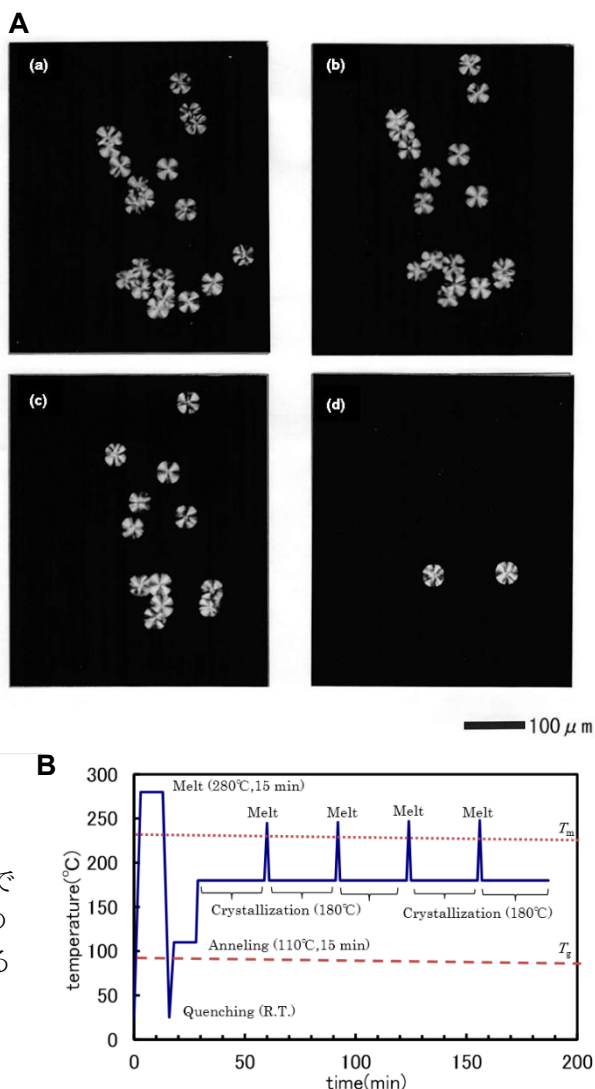


Figure 1 A) Polarized optical micrographs of iPS spherulites recrystallized at 180 °C for 1 hour for each melt temperature: (a) 245 °C, (b) 246 °C, (c) 247 °C and (d) 248 °C. The thermal history is given an iPS sample. B) Thermal history given samples of this experiment.

[実験]

試料には iPS ($M_w=55.6 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.9$) を用いた。二枚のカバーガラスに挟んで、顕微鏡用冷却加熱装置 (LINKAM THM600) の上で 280°C で 15 分間融解し厚さ約 $10\ \mu\text{m}$ として、十分にそれまでの熱履歴を消去した。その後、シーディングとして、1) 室温に急冷、2) シーディング温度に急冷し 15 分アニール、3) 室温に急冷しシーディング温度 (110°C) にあげて 15 分アニールするの3種類の方法で一次核を形成させたのちに、1時間等温結晶化させ球晶を生成、再び融解温度にし、また一時間等温結晶化で球晶を作成というのをくりかした。そうして 0.156mm^2 の面積での球晶の数を偏光顕微鏡で観察し、カメラで撮影したのちに数えた。時間はすべての記憶をいったん消してから時間の総和を積算融解時間とした。

[結果・考察]

積算融解時間に対して融解後、再結晶化した核の数をプロットした図を Figure 2A に示す。この試料は 280°C で 15 分融かした後、室温に急冷して、 110°C にあげて 15 分アニールしたのち 180°C で結晶化させ Figure 2B のように 245°C (246°C 、 247°C) を融解温度として、融解させて球晶の個数の減少を見たものである。数は最初の数として規格化し、数密度としている。初期段階で球晶の数密度は積算融解時間に従って急激に減少し、そののち時間に対し指数的に減少し、0でない漸近値に収束する。この漸近値は融解温度が上がるにつれて減少する。 244°C 以下で融解させた場合はほとんどすべての球晶がまた同じ位置に生成する。 248°C 以上で融解させた場合には融解記憶は残らない。Figure 1A と矛盾するように考えられるが、それは Figure 1A の実験の融解時間が数秒と短すぎるからである。このような複雑な過程をへて、記憶が消えていく様子になるのは、試料を結晶化前に急冷して、 110°C で 15 分アニールしてできた核だからである。

ここで iPS 試料の見かけの融点 ($\sim 280^\circ\text{C}$) が平衡融点と比べて非常に高い理由を考えてみよう。金谷ら¹⁾の iPS の実験によれば、非等方に延伸された秩序構造が iPS で観測され、その融点が 270°C 近傍で消失するという結果がある。これは 242°C の平衡融点ではなく、 280°C 程度まで上げないと記憶が消えないという我々の結果と似ている。我々の実験では2枚のカバーガラスに挟まれてせん断流が iPS に発生したと考えられる。このせん断流が経験的に非常に長い時間残るので平衡融点 242°C よりはるかに高い融点になって記憶になったと考えられる。

この融解記憶を使えば、球晶の位置は制御できないが、効果的に球晶の数を制御することができる。

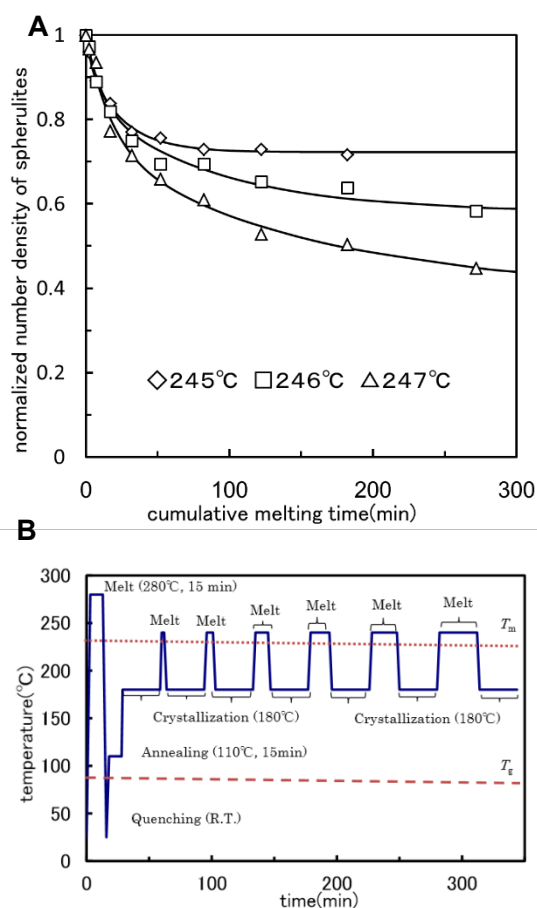


Figure 2 A) Cumulative melting time dependence of the number density of the crystallized spherulites for various melt temperatures (open diamond: 245°C , open square: 246°C and open triangle: 247°C). Solid curves represent the least squares fit to the sum of two exponential terms with different characteristic times. B) A thermal history given samples of this experiment.

1) Hayashi, Y., Matsuba, G., Zhao, Y., Nishida, K. & Kanaya, T. Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow. *Polymer* **50**, 2095–2103 (2009).

結晶性高分子の結晶構造やラメラ積層構造などの高次構造の解明に広角・小角 X 線散乱 (WAXD、SAXS) が用いられてきた。これまでに様々の配向を示す高分子試料の結晶構造及びラメラ積層構造を 2 次元 WAXD、SAXS パターンのシミュレーションから抽出すべくモンテカルロ法を用いたプログラムを開発してきた [1-3]。そこで、結晶の 3 次元的な構造を得るために、2 重配向試料や 3 次元配向試料からの様々の測定回転角 ψ (図 1) において WAXD、SAXS 像を測定し、それらを同時に再現する結晶方位の分布、ラメラの空間分布をモンテカルロ法を用いて求めた。以下にシミュレーション法の概要と実験結果との比較について説明する。SAXS 強度の計算においてはラメラ結晶を円盤で近似し、空間内に円盤を分布させ、電子密度のフーリエ変換から散乱強度を得た。WAXD 強度の計算においては微結晶の方位を分布させ、それぞれの微結晶からの回折強度を足し合わせた。計算された強度と実測強度から一致度を計算し、一致度が小さくなるように構造パラメータを振った。

図 2 に 2 重配向 PET の異方的 WAXD・SAXS パターンについてモンテカルロシミュレーションを行った計算結果と実測 WAXD、SAXS パターン及び計算結果から得られたモデル構造を示す。シミュレーション結果から結晶方位及びラメラの法線方向の配向分布が得られる。図 3 に試料に対するそれらの向きを表す極座標の定義を示す。図 4 に 2 重配向 PET の a 軸方向の分布を示す。ラメラ積層の延伸方向に対する傾き θ_{lam} 、ラメラ積層の延伸方向、edge 方向、through 方向に沿っての大きさ L 、 W_{ed} 、 W_{th} 、長周期 l といったラメラ積層構造を特徴づけるパラメータを、SAXS シミュレーションで得たモデル構造から得ることができる。ラメラ積層の大きさはラメラの配向相関の距離依存性を計算し、その相関距離から求めた。図 5 及び表 1 に 2 重配向 PET、3 次元配向 Nylon、2 重配向 HDPE について得られたラメラ積層の平均的構造と結晶方位を示す。ラメラ積層構造のパラメータは SAXS 像の強度ピーク位置及び強度の広がりから直接求めた値とおおむね近い値であり、妥当な構造が得られていることがわかる。

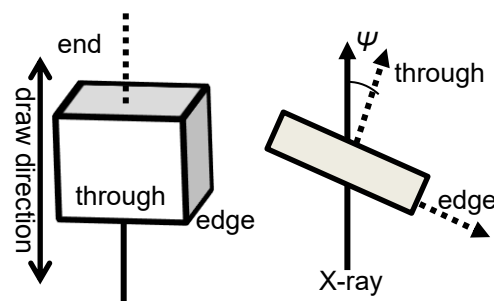


Fig. 1: Definition of the rotation angle ψ .

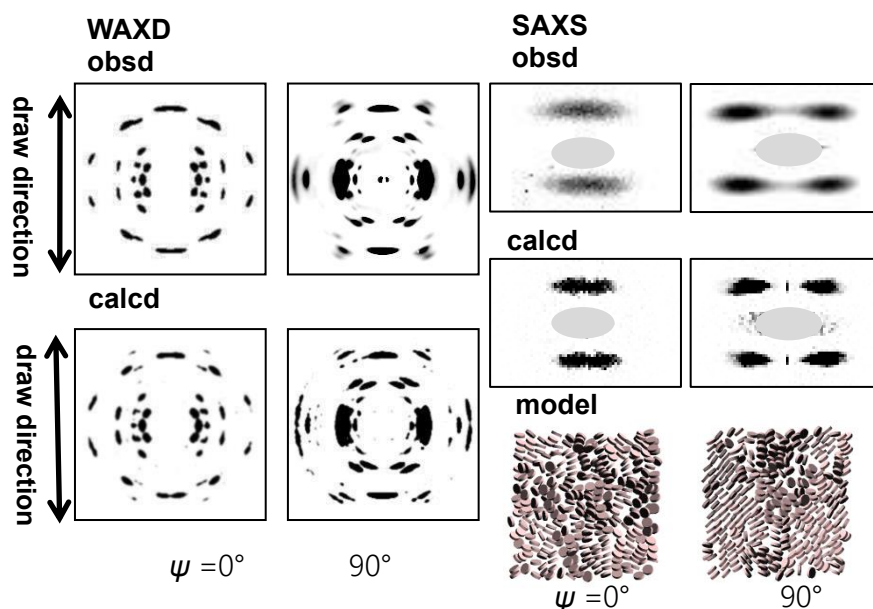


Fig.2: Anisotropic WAXD and SAXS patterns of doubly-oriented PET: the observed and calculated patterns and the thus-obtained model structure viewed along the through and edge directions.

- [1] D. Tahara *et al.*, *Polym. Prepr. Jpn.*, **62**, 2893 (2013).
 [2] D. Tahara *et al.*, *Polym. Prepr. Jpn.*, **63**, 5489 (2014).
 [3] D. Tahara *et al.*, *Polym. Prepr. Jpn.*, **64** (1), 3D19 (2015).

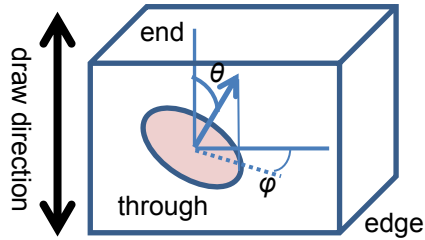


Fig. 3: Definition of θ and ϕ .

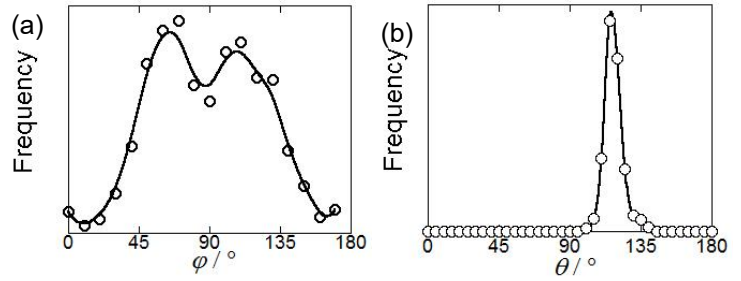


Fig. 4: Calculated orientation distribution of *a*-axis of doubly-oriented PET, (a) the distribution of ϕ and (b) the distribution of θ .

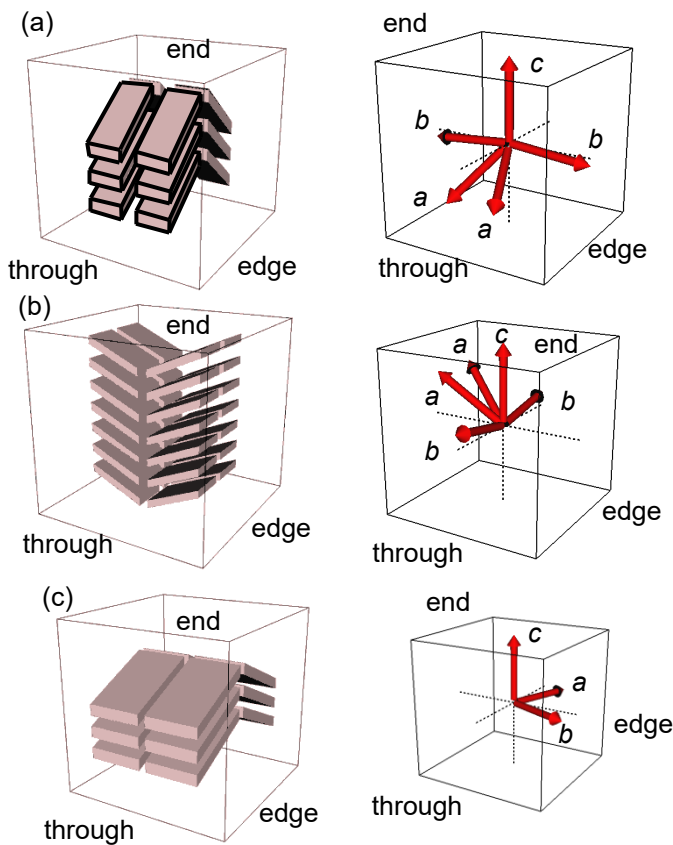


Table 1: Calculated parameters of stacked lamellar structures.

	θ_{lam} ($^{\circ}$)	l ($\text{\AA}$)	L ($\text{\AA}$)	W_{ed} ($\text{\AA}$)	W_{th} ($\text{\AA}$)
PET	48	110	400	410	630
Nylon66	24	93	750	160	110
HDPE	24	250	630	620	930

Fig. 5: Statistically averaged stacked lamellar structures and directions of the crystal axes : (a) doubly-oriented PET, (b) 3-dimensionally-oriented Nylon 66 and (c) doubly-oriented HDPE.

#4 ツイン分子混合によるらせんピッチの温度依存性の変化

京大院理^A, JST-CREST^B, DIC^C

阪辻 和希^{A,B}, 畑 加奈子^{A,B}, 高西 陽一^{A,B}, 西山 伊佐^{B,C}, 山本 潤^{A,B}

液晶はメソゲンと呼ばれる剛直な部分と、アルキル鎖のようなフレキシブルな部分からなる棒状の分子である。分子内にメソゲンを一つのみ有する液晶分子をモノマー分子とよび、一方、二つのメソゲン有し、それらがアルキル鎖のスペーサーで化学的に結合した液晶分子をツイン分子とよぶ（図 1）。今回我々が扱うモノマー分子は、キラルスメクチック C (SmC*) 相と呼ばれる強誘電性を示す液晶相を有する。SmC* 相は一次元周期構造（層構造）を形成し、分子長軸が層法線に対してある角度だけ傾いた

構造をとる。この極角方向の傾きはどの層でも同じであるが、傾く方向（方位角）はキラリティにより隣接層間でわずかにずれ、分子配向にらせん構造が生じる（図 2）。一方、ツイン分子としては、スペーサー長が長い分子を用いた（A12）。これらのモノマー・ツイン分子混合系では、ツイン分子混合によってスメクチック A (SmA) 相が不安定化し、コレステリック (Ch) 相、SmA 相、SmC* 相の三重点があるツイン分子濃度で現れる（図 3）。我々は近年、このような混合系において、ツイスト弾性測定を行い、ツイン分子を三重点近傍の濃度に近づけていくと、ツイスト弾性定数の低下が起こることを発見した[1]。ツイスト弾性は、分子のねじれ変形に対する復元力にかかる係数で、層間の分子の配向相関を反映していることから、ツイン分子の

混合は、配向相関に影響を及ぼすのではないかと予想した。我々は、三重点近傍におけるツイスト弾性の低下の原因を探るため、ツイスト弾性と同様、配向相関に関連した量であるらせんピッチに着目し、相図との関係を詳細に調べようと試みた。

カイラルなモノマー分子（強誘電性液晶 FLC1）に、これと同一掌性のツイン分子 A12 を 3.0 ~ 20 wt% 混合した試料のらせんピッチの温度依存性を図 4 に示す。 T_c は SmA-SmC* あるいは Ch-SmC* 相転移温度を表す。純粋な FLC1 のらせんピッチは強い温度依存性を示し、降温過程において減少傾向を示した。一方、A12 を添加し、濃度を上げていくと、らせんピッチが降温に対して増加傾向へと変わっていった。また、三重点近傍の A12 濃度（~11 wt%）においては、ピッチの温度依存性が、最も小さくなった。さらに、図 4 のようなツイン分子混合によるらせんピッチの特徴

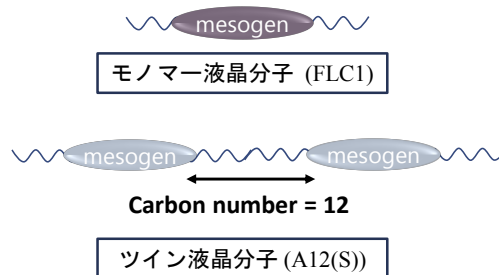


図 1 モノマー液晶分子とツイン液晶分子の概略図。

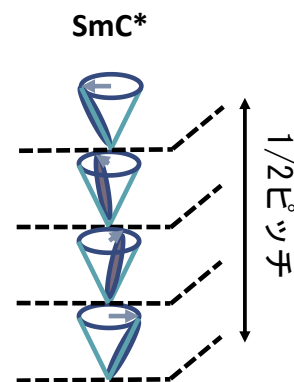


図 2 SmC* 相の構造。

的な温度依存性の変化は、互いに逆掌性の分子を用いた場合には観測されず、モノマーとツイ分子の掌性も関連していると考えられる。今後、カイラリティ、自発分極、傾き角等との関係を調べることにより、その原因について考察する。

[1]畑加奈子、西山伊佐、高西陽一、山本潤、日本液晶学会討論会(2017)3A08

【謝辞】本研究は JST-CREST (グラント番号 JPMJCR1424) の支援を受けて実施されたものです。

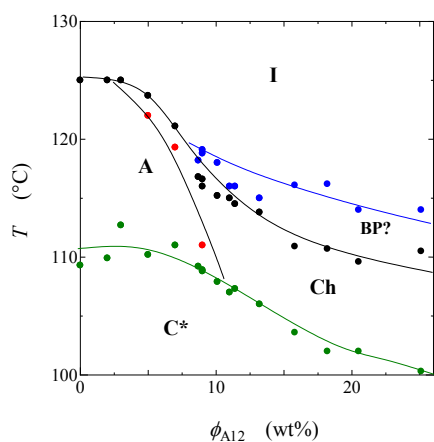


図3 FLC1/A12 混合系相図。I: 等方相、A: SmA 相、Ch: コレステリック相、BP: ブルー相、C*: SmC*相を表す。

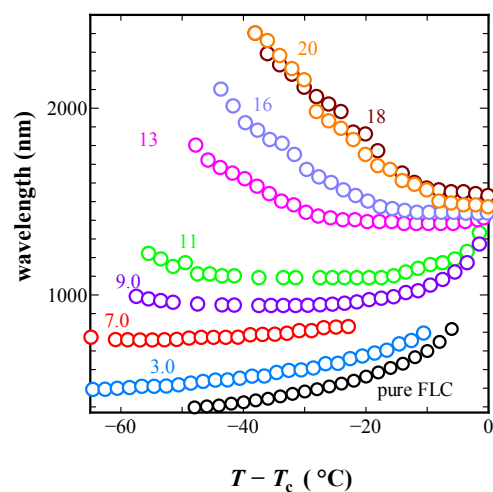


図4: FLC1/A12 混合系におけるらせんピッチの温度依存性。 T_c は SmA-SmC*、または Ch-SmC* 転移温度。図中の数字は A12 濃度(wt%)を表す。

#5

ソフトマターの破壊力学

—力と形の相互作用—

横浜国立大学環境情報研究院 田中良巳

ソフトマターを特徴づけるのは、まさにその柔らかさであろう。それは、単に、微小変形・線形応答領域における剛性の小ささを指すだけでなく、（その剛性の小ささゆえに容易に突入する）大変形・非線形応答領域における現象の豊かさ・面白さをも暗に含んだ言葉ではないだろうか。ここでは、形、力、そして破壊をキーワードに、ソフトマターの力学に関して、我々が取り組んでいる研究課題について紹介する。

1. 拘束した空間での紙の破壊

紙を円柱に巻き付けることは容易だが、球体に（皺をつくらずに）ピタッと貼り合わせることは出来ない。理由は以下の通りある：本来、平面（ガウス曲率 $K=0$ ）である紙を球面（ $K>0$ ）に変形させるには、局所的な面積変化を不可避免的に生じる。しかし、紙の特性からして、このような面積変化は大きなエネルギーコストを伴うので実際には起こらない。この事情は一般によく知られているが、この幾何学的効果がシートの破壊の問題と絡んだ時に何をもたらすか、という点に興味をもち、実験的に検討している。

具体的には、平行に固定された 2 枚のガラス板の間で、切り目をいれた紙を引き裂くという実験設定である。机の上で、紙の引き裂きを行うと（上述した各部の局所的な面積変化を避けるために）、大きな面外変形を生じる。我々の設定では、2 枚のガラス中に拘束することで、この面外変形を制限している。実験の結果、形態的にはき裂（切れ目）の先端を中心とする放射状のしわパターンの形成、力学的には引き裂きに必要な力の著しい増大がみられた。この現象の定量化とその力学的理解の現状について述べる。

2. フェーズフィールドき裂伸展モデルによる粘弾性破壊

固体破壊の定量的理論は Griffith に始まる。Griffith 理論の骨子は、種き裂の成長条件に関するエネルギー論であり、一次相転移における核生成の議論と極めて似ていて物理学徒にとっては身近に感じられる。一方で、Griffith 以降の破壊研究は主として工学的な観点からなされ、計算力学の重要かつ難解な応用問題として極めて特殊性の高い領域となっている。しかし、近年、非線形ダイナミクスの手法に基づき、Griffith 流のエネルギー論をベースに、き裂の動力学（必ずしも直進だけでない）を規定する枠組みが提案された。この理論的枠組みをソフトマター破壊に適用する試みについて紹介する。

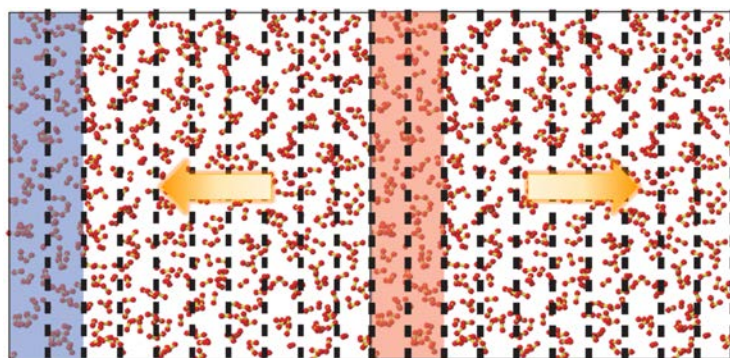
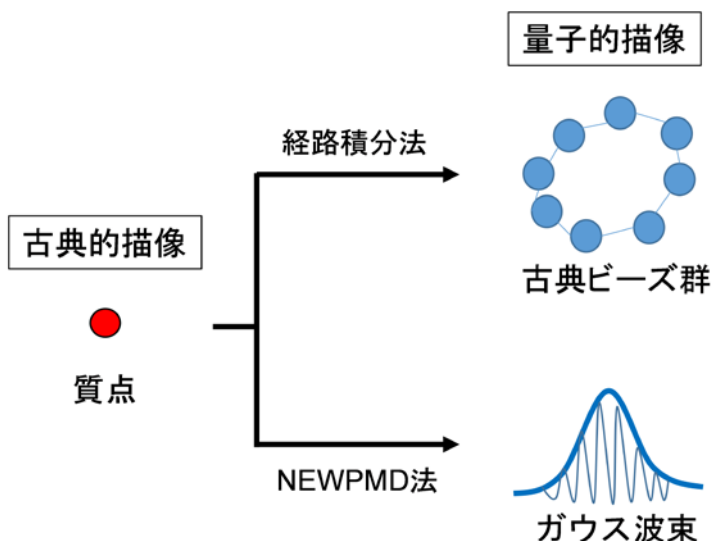
金賢得 (京都大学 理学研究科 化学専攻 助教)

水素は最小の原子半径を持ち、かつ最軽量の核を持つという特異性によって、プロトン単体はもちろん、エネルギー散逸のある分子凝縮系に至るまで、様々な局面で核量子性が顕在化する。例えば、最も“シンプル”な分子性液体・分子性固体であるはずの液体・固体水素においても、水素核を古典的に取り扱った場合、液体水素の動径分布関数の第一ピークが劇的に増大してしまうこと、液体水素の拡散係数のシステムサイズ依存性が真逆になってしまうことが報告されている。そして今でも、約1Kの極低温で起こると期待される水素超流動や、近年また新たな相が発見された超高压固体水素、そして昨年になって報告された金属水素実現の可能性など、未だに達成・発見が続く未知の量子凝縮相が多く存在する。

水素核のゼロ点エネルギーや非局在化といった核量子性を記述するため、セントロイド分子動力学法など、経路積分に基づく従来の手法では、「1 個の水素核」を「N 個の調和振動子バネでつながれた古典ビーズ群」として表現する（右上図）が、その集団的な特徴づけ（制御）のため、熱平衡状態の分配関数を導入する必要がある、この結果、①統計平均のみが物理的意味を持ち、各水素核の微視的ダイナミクスを追えない、②平衡状態に適用が限られる、③計算コストが飛躍的に増大する、という欠点を抱えている。

発表者は最近、核と電子を同時にガウス波束化（右上図）することで、上記①～③の欠点を克服し、なおかつ孤立分子から固体まで広範な分子凝縮系に適用可能な、量子分子動力学法と呼べる新手法（Nuclear and Electron Wave Packet Molecular Dynamics法， NEWPMD法）を開発した。[6,7,8] NEWPMD法では、フェルミオンとして陽に電子ガウス波束を扱うことでパウリの排他律を取り入れており、モデルポテンシャルや経験的パラメータの導入が一切不要となった。実際、時間依存変分原理により導出された分子間相互作用ポテンシャルは、非局所な電子相関が取り入れられていることを反映して、Lennard-Jonesポテンシャルに特徴的な長距離分散力をしっかりと表現できている。これ以外にもNEWPMD法は、①アンサンブル平均だけではなく水素核 1 個 1 個の微視的ダイナミクスが実時間で追える、②多彩な非平衡系に適用できる、③水素核の時間発展がシンプルな運動方程式の形で書かれているため計算コストが格段に抑えられる（水素分子1200個の1 psダイナミクスがたった9分で完了）、④分子配向／libration／H-H振動といった分子の微視的自由度を記述できる、といった独創性を持つ。

実際に本手法を用いて、液体水素の構造や輸送係数を、その異常な温度依存



水素分子凝縮系で非平衡状態を初めて実現。Hot Slab (赤色)からCold Slab(青色)へ熱流が流れる。

性・システムサイズ依存性まで含めて再現することに成功している。さらに、分子配向/libration/H-H振動/溶媒和構造といった分子内・分子間自由度の動的挙動を考察することで、液体水素の新たな分子ダイナミクス描像を提起してきた。[5] 一方で、安定な六方最密構造を持つ固体水素も実現し、①液体とは異なるジグザグ型の近接構造や、②実験の周波数値に非常に近い安定的なフォノンモード、③液体から固体への相転移によるlibration振動数の大きな飛びやH-H振動数の数 cm^{-1} オーダーの微小飛びまでを記述することに成功している。[4] また、未知の分子凝縮系である過冷却水素の存在を計算によって初めて示し、①温度上昇と共にred shiftして消えていくボゾンピークが出現し、②拡散メカニズムがcage breakoutからメゾクラスター変形へと質的に変化し、③さらに10K以下では超流動の前兆現象と思われる水素核の異常な量子性が顕在化することを予言した。[3] 最近では、水素分子系で初めて温度勾配・密度勾配のある非平衡（熱伝導）状態を実現し（前頁右下図）、拡散運動の低下など分子間ダイナミクスの抑制と、H-H振動スペクトル強度の増幅など分子内ダイナミクスの活性化が、熱流のみによって引き起こされる「動的秩序化」と呼べる新現象が発現することを報告している。[2] 本講演では、重水素やトリチウムの同位体効果を、液体や固体において分子ダイナミクス描像から明らかにした直近の結果にも触れたい。[1]

参考文献

- [1] under Review (2018)
- [2] J. Phys. Chem. Lett., 8, 3595 (2017)
- [3] Phys. Chem. Chem. Phys. (Communication), 18, 2314 (2016)
- [4] J. Chem. Phys. (Communication), 143, 171102 (2015)
- [5] Phys. Rev. B, 90, 165132 (2014)
- [6] J. Chem. Phys. (Communication), 140, 171101 (2014)
- [7] Chem. Phys. Lett., 532, 124 (2012)
- [8] 日本物理学会誌, Vol.72 No.8, 563 (2017)

京都工芸繊維大学

辰巳 創一

秩序化したアモルファス状態，いわゆる理想ガラス，をいかに生成するのか．この一件矛盾した命題は，ガラス転移という古くからある物性物理の難問を解決するに当たって避けて通ることは出来ない．この問いに対して，近年強く注目されているガラス転移点近傍での真空物理蒸着は，完璧でないにせよある一定の回答を提示した．この手法により作成された蒸着ガラスは従来の手法に比して，飛び抜けて安定な構造を有することが熱測定を通じてわかってきている^[1]．同時に X 線回折を用いた構造解析を通じたある種の異方性の観察，最も安定化する特別な温度（例えばインドメタシンにおける $0.85 T_g$ ），高密度化の進展など興味深い性質が次々に明らかになっている．

我々はこうした蒸着ガラスに対して，分子ガラスの中で比較的高温にガラス転移温度を有するフェノールフタレインを用い，安定蒸着ガラスの性質を蒸着温度より下の温度から網羅的に調べた．その結果，通常のガラス転移より低温側に特徴的な吸熱が現れることを発見した^[2]．下図に示したのは 50°C で蒸着したフェノールフタレインガラスの蒸着速度に応じた熱挙動の違いの一例であるが，従来の研究でも報告されているように，蒸着速度を遅くするに伴い，より安定なガラスが出来ることを反映して，ガラス転移温度がより高温に，そしてそれに伴う吸熱が大きくなっていることがわかる．その一方で，低温部の吸熱が蒸着速度に対して必ずしも一様な変化を示すわけでないことも我々の実験を通じて明らかになってきた．講演では，蒸着法で作成したフェノールフタレインガラスが蒸着速度，蒸着温度を変化させることで，低温部の吸熱がどのように変化するのかを中心に議論したい．

[1] Kevin J. Dawson *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **115**, 455 - 463(2011)

[2] 宮崎 貴志，修士論文 (2018)

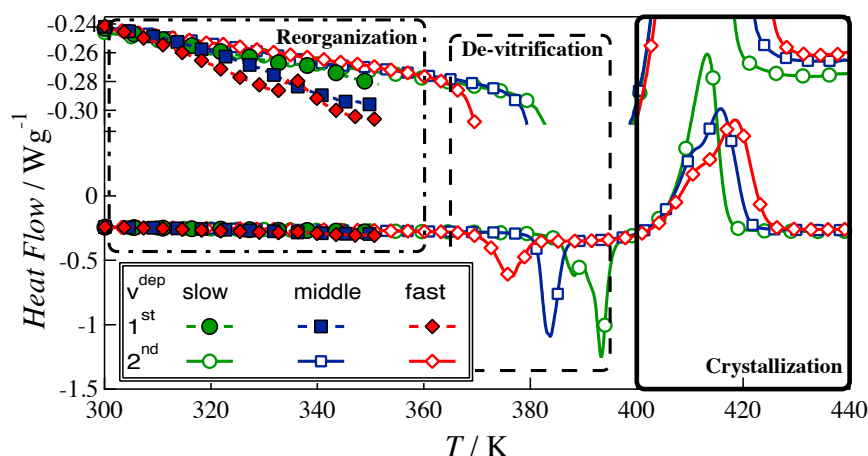


図1 蒸着温度 50°C で得られた DSC 測定により得られた蒸着フェノールフタレインガラスの熱流束．

1) はじめに

高分子の物性を理解する上で、高分子の構造形成とダイナミクスの関係を明らかにすることは不可欠である。私は 1984 年に修士課程での研究をスタートして以来、常にその問題に向き合ってきた。その間、猿山・宮本両氏は、常に身近な存在として、私の研究に影響を与えて続けて下さった。この講演では、私の自身の研究の流れの中で、両氏から学び、時として、“盗んだ”ことをいくつかの例を挙げて、紹介したい。

2) アダクツ中のパラフィン分子の構造、ダイナミクス、相転移

このテーマは私の修士論文、博士論文の内容そのものである。1984 年に京大物1の浅井研究室のメンバーとなり、浅井・宮地先生から与えられたものである。尿素分子がつくるチャンネル中に拘束されたアルカン分子の分子運動を X 線回折により調べるのが最初のミッションであった。通常のアルカン結晶と比較して、分子間の直接的相互作用が弱くなったチャンネル内での分子運動がどうなるのか、というのが問題意識であった。実験では、この結晶が示す Bragg 反射強度の温度変化を測定する必要があった。この際に、猿山氏がシャープのパソコン MZ80 を中心に、ディフラクトメータとシンチレーションカウンタを用いて開発された測定システムが大活躍した。パソコン上の操作で、散乱角が自動で変化し、適当な位置での Bragg 反射強度を自動で計測するという優れものであった。現在では当たり前のシステムであるが、当時は画期的なものであった(と私には思えた)。このシステムを駆使して、綺麗なデータが取得できた。さらに、このデータの解析に際しては、猿山氏の学位論文 [1]を参考にした。結晶中の分子が平衡位置からずれている場合、そのずれの二乗平均と Bragg 反射強度は Debye-Waller 因子を用いて関係づけられる。この原理を用いて、X 線回折実験により、変位の大きさを定量的に評価する方法である。これにより、アダクツ中のアルカン分子の変位(分子運動)の評価に成功した [2]。その後、同じ系での相転移とダイナミクスの研究 [3]、さらには、ドイツで行った散漫散乱と相転移の関係の解明 [4]へと発展させることができた。猿山氏の作った装置で実験を始め、同氏の論文から解析方法を学んで、研究の基礎を固め、研究を発展させた例である。

3) 高分子の結晶化と α 緩和過程

私は 1989 年に平成が始まるとともに、京大教養部(現在の総人、人環)に戻ってきた。このとき、宮本氏は助手として同じ木方研究室に所属していた。学位論文が無事に終わったので、私はその後のテーマの模索を始めていた。当時は、電子ジャーナルやインターネットはまだなかったので、新たなテーマを見つけるというのは至難の技であった。そのため、身近な研究を参考にして、何か考えたいと思った。当然のごとく、同じ研究室に居られた宮本氏や木方先生の研究を参考にすることとした。当時、宮本・木方グループでは、高過冷却下での高分子の結晶化が主要なテーマとして行われていた [5]。低過冷却下での高分子の結晶成長に関しては、瀬戸、木方先生がはじめた研究を戸田氏が大きく発展させ [6]、成功を修めていたので、今度は過冷却度の大きなところまで挑戦しようとする大胆なプロジェクトであった。このプロジェクトに加わるのは簡単で良かったが、それではおもしろくないので、何か独自のものをしたいと考えた。宮本氏は、結晶成長を始めるまでは、ポリフッ化ビニリデンの結晶中での分子運動を誘電緩和法を用いて明らかにする研究を修士・博士論文のテーマとして行われていた [7]。そこで、宮本氏の過去と現在のテーマを合わせて、私の研究テーマとすることに思い至った。内容は、成長速度の遅い isotactic ポリスチレン(i-PS)を対象として、クエンチにより得られたガラスをガラス転移温度以上、融点以下の適当な温度に保持し、結晶を進行させるとともに、非晶域の由来する α 過程(主分散)のその間の変化を追跡するという実験である。結晶化により、結晶構造が非晶の海の中に発生すると、その影響を受けて、非晶域のダイナミクスである α 過程のダイナミクスが変化することが期待される、逆に、その α 過程の結晶化過程での変化の観測を通して、高分子の結晶

成長機構の解明に繋げようというアプローチである。環境としてのガラスの研究と位置づけることができる。この実験では、透明なガラス状態のポリスチレン膜内に、球晶が発生し、そのサイズが大きくなるとともに、 α 過程が変化することが確認された。その変化は、緩和強度の減少という定量的な変化だけでなく、緩和時間、緩和関数の形が変化する定性的な変化も含んでおり、結晶化過程が結晶・非晶の2相モデルでは記述できないことを示していた [8]。宮本氏の足跡を辿り、その足跡を重ねたところに、おいしいネタが眠っていたことになる。この研究は、その後、PETを対象として、X線回折と誘電緩和の実時間同時測定へと発展し、結晶化初期過程での動的転移の発見 [9]へと繋がった。ただ、このテーマは、その当時の今井/梶岡氏と彦坂氏の不毛な論争に嫌気がさし、延伸 PET の結晶化 [10]を除いて、とくに発展させることはできなかった。

4) その後のこと

2),3)での研究を経て、環境としてのガラスの方に興味が出てきたので、結晶化はやめにして、ガラス転移に大きく舵を切ることになる。結晶化により秩序構造が出来た状態での非晶域のダイナミクス、つまり、拘束条件下でのガラス転移とダイナミクスの研究のスタートである。この拘束条件の一例として、誘電緩和を用いた高分子薄膜のガラス転移の研究を行うこととなった [11]。このテーマは、私が思いついたわけではなく、宮地先生からの提案であった。普通の考えを持つ者ならば、nm スケールの超薄膜に真空蒸着で電極を付けようとは思わないだろう。この薄膜のガラス転移の研究が軌道に乗り始めるとともに、宮本、猿山両氏の研究も徐々に高分子の結晶化から派生し、ガラス転移、ガラス状態を目指す研究へとシフトして行った。宮本氏のゴムのガラス転移研究では、ガラス状態での過去の履歴をすべて引きずった結果として、そのときのダイナミクスが記述できるというもので、とても非線形な立場でゴムの力学特性の説明を試みる [12]。また、猿山氏は、 α 過程の緩和時間が温度変調に対して、緩和を示すという π 現象の実験的な評価に足を踏み入れている [13]。どちらも魅力的な研究であるので、昔のように、両氏の研究の良いところ盗りをして自分の新しい研究をしたいと考えている。通常、 α 過程を特徴づける緩和時間はある温度域での密度ゆらぎの2対相関関数の特性時間で定義される。この緩和時間が過去の温度変化の履歴に依存する、あるいは、アニール時間に依存することが、宮本・猿山両氏の主張だと考えられる。そう考えると、このような緩和現象を扱うためには、密度揺らぎの高次相関を考える必要があるように思える。しかし、とてつもなく難しい問題である。私に残された8年間では何も出来ないだろうと思ってしまう。

5) おわりに

34年間に渡って、宮本・猿山両氏からは様々なことを教えていただいた。もちろん、プラス、マイナス両面あったと思うが、一人では何も出来ないことを思うととてもありがたい存在であったと思う。浅井・宮地両先生以上に私の研究に多大な影響を与えて下さった。ここに記して感謝したいと思います。

参考論文

- 1) Y. Saruyama, Polymer, **24**, 135-140, 1983. 2) K. Fukao, H. Miyaji, K. Asai, J. Chem. Phys. **84**, 6360-6368, 1986. 3) K. Fukao, J. Chem. Phys., **92**, 6867, 1990. 4) K. Fukao, J. Chem. Phys., **101**, 7882-7892, 1994; K. Fukao, J. Chem. Phys., **101**, 7893-7903, 1994. 5) H. Kiho, Y. Miyamoto, H. Miyaji, Polymer, **27**, 1542-1546, 1986, Y. Miyamoto, Y. Tanzawa, H. Miyaji, H. Kiho, J. Phys. Soc. Japan, **58**, 1879-1882, 1989. 6) A. Toda, H. Kiho, H. Miyaji, K. Asai, J. Phys. Soc. Japan, **54**, 1411-1422, 1985. 7) Y. Miyamoto, Polymer, **25**, 63-70, 1984. 8) K. Fukao, Y. Miyamoto, Polymer **34**, 238-246, 1993. 9) K. Fukao, Y. Miyamoto, Phys. Rev. Lett., **79**, 4613-4616, 1997. 10) K. Fukao, A. Koyama, D. Tahara, Y. Kozono, Y. Miyamoto, N. Tsurutani, J. Macromol. Sci.-Physics, **B42**, 717-731, 2003. 11) K. Fukao, Y. Miyamoto, Phys. Rev. E, **61**, 1743-1754, 2000. 12) Y. Miyamoto, K. Fukao, H. Yamao, K. Sekimoto, Phys. Rev. Lett., **88**, 225504, 2002. 13) A. Harada, T. Oikawa, H. Yao, K. Fukao, Y. Saruyama, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 065001 (2 pages).

温度変調誘電測定法の基礎理論

猿山靖夫

京都工芸繊維大学 材料化学系

ガラス転移は誘電緩和、力学緩和などの緩和時間が、温度低下に伴い急激に増加するという、速度論的現象である。緩和時間の温度依存性は詳細に研究されているが、緩和時間自身の変化の速度論は研究例が極めて少ない。本研究では、速い温度変化に誘起される緩和時間の変化が、温度変化に対してどの程度の遅れを示すかを測定する目的で、温度変調誘電測定法を開発した。この方法をポリ酢酸ビニルに対して適用し、これまでに T_g 付近で 1 秒程度の遅れを示すこと、Arrhenius 型に近い温度依存性を持つことを見出した。この遅延時間を τ_r と呼ぶ。本講演では、この研究に用いた温度変調誘電測定法の基礎理論について述べる。

ガラス転移近傍では、温度低下に伴って誘電測定、力学測定などの緩和時間 τ_α は増加する (Fig.1)。速い冷却に対して τ_α の増加は遅れを示すか。遅れを示すならば、その遅延時間 τ_r はどの程度か。また τ_r は温度にどのように依存するかを実験的に調べるのが、温度変調誘電測定法の目的である。実際の測定では、Fig.1 の温度ジャンプの代わりに、周期的な温度変調（振幅 0.5K 以下、周波数 0.1~0.3Hz）を用いた。Fig.2 に温度変調誘電測定装置の構成図を示す。Wheatstone bridge にかかる電圧は角周波数 ω_E の純粋な正弦波であるが、lock-in amp. で測定する信号には、角周波数 ω_E の線形成分に加えて、 $\omega_E + \omega_T$ および $\omega_E - \omega_T$ の非線形成分が含まれる。これは温度変調（角振動数 ω_T ）により試料の緩和時間が変化するため、試料コンデンサーが非線形素子になっているためである。 τ_r の測定にはこれらの非線形成分を用いるため、データ解析のためには、非線形系に即した理論が必要になる。本講演ではそのための理論的枠組みと、非線形特有の注意点についても述べる。

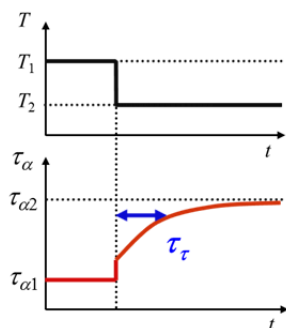


Fig.1 Schematic time dependence of τ_α accompanying a stepwise temperature change.

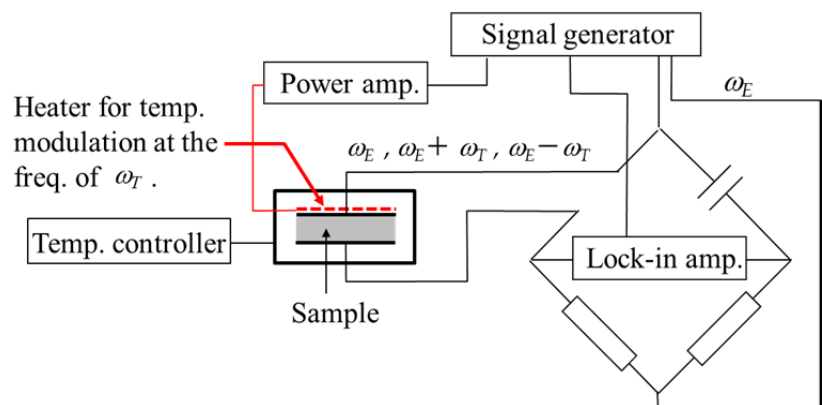


Fig.2 A diagram of the temperature modulated dielectric measurement system.