

(様式 2)

議事録番号

提出 2014 年 10 月 6 日

会合議事録 (草稿)

研究会名： 不規則系物質先端科学研究会

日 時： 2014 年 9 月 12 日 13:30-17:30

場 所： 東京大学 分子細胞生物学研究所 生命科学総合研究棟 B301 号室

出席者：(議事録記載者に下線)：

巽修平 (川崎重工業 (株))、齋藤真器名 (京大原子炉)、古府麻衣子 (東大物性研)、川北至信 (JAEA/J-PARC)、尾原幸治 (京大産学官)、水野章敏 (学習院大理)、鈴木芳治 (物材機構)、千葉文野 (慶応大理工)、客野遙 (首都大理工)、根本文也 (東大物性研)、原田慈久 (東大物性研)、梶原行夫 (広大院総合科)
計 12 名。

議題： 「量子ビームを用いた液体／非晶質のダイナミクス」

放射光、中性子を用いた液体／非晶質のダイナミクス研究について、現状報告および今後の利用展開に向けた議論を行った。特に今回は、研究目的 (ダイナミクスの理解) を達成するために、施設の枠組みを超えて量子ビームを使いこなすことを目指す会とした。そのため、特徴的な施設／装置ごとに一人ずつ講演者の選定を行い、最初に実験手法のオーバービューを行うことで、参加者間の共通認識を高めることとした。また、非量子ビームユーザーにも参加を呼びかけ、従来とは異なる新規研究の方向性も探索することを目指した。

議事内容：

各講演の詳細については、各講演者によるアブストラクト (後部に添付) を参照。ここでは、概要および議論の内容について報告する。

13:30-13:45 梶原行夫 (広大) 「趣旨説明」

液体／非晶質のダイナミクス研究が行われている世界各国の放射光、中性子、および自由電子レーザー (FEL) 施設のオーバービューが行われた。各施設／手法ごとの Q、E (移行運動量、エネルギー) 領域をまとめて報告することで、参加者間で望みの時間空間ダイナミクスを調べるための実験手法が整理して認

識された。また現存の手法に対する改良の方向性も明確になった。またこれらの手法とは別の方向性として、特定の結合を狙ってダイナミクスを測定する共鳴法についても紹介が行われた。

13:45-14:15 古府麻衣子（東大）

「中性子散乱で観たイオン液体の構造と拡散ダイナミクス」

まずは冒頭、国内外の中性子施設のオーバービューが行われた。また日本の原子炉中性子施設（JRR-3）の現状、今後の再開に関する情報も提供された。研究内容に関しては、室温イオン液体の中性子回折、中性子スピンエコー法（@NCR=アメリカ NIST の中性子施設）の測定結果が報告された。緩和時間のQ依存性などから、構造とダイナミクスの関連についての考察がなされた。

参加者からの議論としては、高分子融体との共通性から、イオンが果たす役割について考察が行われた。また実験データを解析する上での測定時間領域の狭さが指摘され、時間領域を拡張するアイデアについても示された。

14:15-14:45 梶原行夫（広大）「液体のフォノン測定＝「ゆらぎ」の直接観測」

超音波、非弾性X線散乱(@SPring-8)、非弾性紫外線散乱(@イタリア Elettra)、を併用することで、MHz から THz までの広い周波数領域で液体のフォノンを観測する研究が紹介された。特に、液体中の「ゆらぎ」を直接測定する手法としてのアイデアが披露され、実際3つの系への適用例が報告された。講演ではまた、ダイナミクスがいかに液体の物性に直結するかについて理論面からの考察もなされた。特に、液体-液体相転移のクラス決定、ガラス転移の理解、あるいは熱力学への時間依存性の付与など、従来にはない独自のアイデアが披露され、その可能性に関して参加者の興味を惹き付けた。

15:00-15:30 齋藤真器名（京大）

「放射光を用いた不規則系の構造・運動性の研究」

講演者がこれまでに行った／関わった特徴的なダイナミクス測定手法3つの紹介が行われた。①放射光励起の γ 線を用いた準弾性散乱法(@SPring-8)、②放射光共鳴ラマン散乱法(@Elettra)、③FEL 利用の4光波混合光散乱法(@FERMI_Elettra)。①については、実際ガラス転移液体への適用例が示され、所謂 α 緩和と β 緩和が空間スケールのサイズに対応したものであるとの重要な結果が報告された。測定時間領域の拡張、中性子との相互利用に関する議論が参加者との間で交わされた。②についても適用例が報告されたが、今後光学系

を最適化して強度を向上させることで、適用対象が格段に広がることへの期待が示された。③については開発途中の手法であり、その可能性と進捗状況が紹介された。

15:30-16:00 原田慈久（東大）

「SPring-8 東大ビームラインおよび共鳴非弾性散乱法の水への適用」

まず SPring-8 の東大ビームライン BL07LSU の紹介が行われた。またこのビームラインを用いた軟 X 線共鳴非弾性散乱法その他、軟 X 線発光分光など、液体の水に SPring-8 の軟 X 線手法を適用した研究例が報告された。講演では、公表した論文の反響の大きさについても紹介され、水研究の奥深さ（難しさ）が改めて共通認識された。

参加者からは、制限空間水（カーボンナノチューブやポーラスシリカに導入した水）やあるいは他の水素結合系液体への適用の可能性についての質問があり、議論が行われた。またその一部については、既に装置の改良が行われ、実際の対応がなされていることも示された。

16:00-16:30 川北至信（JAEA） 「J-PARC を利用した液体のダイナミクス研究」

まずは J-PARC におけるランダム系（不規則系）に対応したビームラインのオーバービューが行われた。その中で川北氏の関わっている AMATERAS、DNA について、実際の測定例を挙げつつ、装置詳細の紹介が行われた。いずれの装置に於いても、装置性能／実験環境の整備が先行しており、実際の研究対象のアイデアが不足している現状が報告された。

参加者からは、実際の利用に関する質問があった。温度圧力等物理パラメータの制御など試料環境に関すること、（従来とは異なり膨大になる）実験データの取り扱い等具体的な実験手順に関することなど。またその他放射光との相互利用、新規ユーザーの獲得などについて議論が交わされた。

総括：

参加者は少人数ではあったが、その分議論が白熱したこともあり、各講演とも予定時間を超過しての討論となった（上記に示した時間はいずれもプログラム上の時刻。実際の終了時刻は 17:30 であった）。

不規則系のダイナミクス測定手法に関して、SPring-8 に限らず、海外も含めた複数の量子ビーム施設をまたいだ形でまとめて情報提供が行われ、参加者間で最新の手法に対する認識の共有と議論が行えたことは、まずは一つの大きな

成果と考えている。また装置性能の向上の方向性に関する議論、測定対象のアイデア交換、放射光／中性子の相互利用に関する議論などが出来たことも本会合の成果である。今後もこのような活動を継続していきたい。



会議の様子

「量子ビームを用いた液体／非晶質のダイナミクス」

趣旨説明

広島大学 梶原行夫

液体や非晶質物質のダイナミクスを研究する上で、中性子や放射光などのいわゆる量子ビームは、実験面において中心的な役割を担っています。中性子に関しては、古くより利用がなされて来ていますが、近年の J-PARC の本格稼働（地震、事故による遅れはありましたが）により、その利用は新たなフェーズに入っていると言えます。また放射光に関しては、SPring-8 など第3世代施設の稼働により非弾性X線散乱が可能となり、現在測定手法としての成熟をみせて来ています。また近年は、共鳴法など新規の測定概念も可能となってきました。過去こういった大型施設は、利用に対するハードルが高く、特定の施設専門家が利用するイメージがありましたが、近年はそのハードルも下がってきており、また各施設側もユーザー層の拡大を図っているところでもあります。

このような情勢の下、本研究会合は、施設にとらわれることなく量子ビームという便利なツールを使いこなし、液体／非晶質物質のダイナミクスというサイエンスを進めるために、今後の利用方法を最適化することを目指して企画しました。対象者としては、従来の中性子／放射光ユーザーの方はもちろん、今後利用を検討中の方、あるいは一般の液体／非晶質研究者の方にも参加していただければと期待しています。

最初に私の方から、液体／非晶質のダイナミクス測定に関する世界の量子ビーム施設の概要を説明いたします。また各講演者の方には、それぞれの利用する施設／装置についての簡単なレビューを行っていただくと共に、測定例の紹介、今後の研究展開について語っていただくようお願いしてあります。参加者の間で、個々の測定結果に対する議論はもちろん、様々な測定法の情報共有を行うと共に、今後の展望についても議論ができればと思っています。またこの会合を通じて、量子ビームに新規に参入される方が増えれば幸いに思います。

以下、各講演者の方の簡単な紹介をさせていただきます。

中性子に関しては、東京大学の古府さんらが国内外の施設を利用して研究を行っておられます。これら施設のレビューと、主にイオン液体のダイナミクス測定の結果を報告していただきます。JAEA の川北さん、CROSS の山田さんは、J-PARC/MLF の中性子部門に関わっておられます。川北さんには J-PARC/MLF における不規則系のダイナミクス測定装置の現状と、また現在進行中のプロジェクトの内容について紹介を行っていただきます。

一方の放射光は、中性子に比べると測定エネルギー／運動量空間がそれほど広くないこと、分解能が悪いことなどはデメリットとしてありますが、強度の強さと、なによりも使い勝手の良さはメリットであります。広島大学の梶原らは、SPring-8 の非弾性 X 線散乱を利用し、液体のダイナミクス研究を行っています。特に中性子に比べ放射光が得意とするフォノン測定を利用して液体中の「ゆらぎ」の直接観測を行っており、その実験結果の報告と展望について語っていただきます。また従来のダイナミクス測定の手法に加え近年では、入射光のエネルギーが可変である放射光の特徴を利用して、特定の原子や運動モードを狙ってダイナミクスを測定する共鳴法も可能となってきました。京都大学の齋藤さんは、イタリア放射光施設 Elettra への留学中、共鳴ラマン散乱法の立ち上げにかかわってこられました。この手法を液体／ガラスに適用した研究例を報告していただきます。また齋藤さんは、放射光励起の核共鳴線を利用した準弾性散乱法についても従事しています。この手法はエネルギー分解能が非常に高く ($\Delta E = \text{neV}$)、遅いダイナミクスの測定が可能です。この手法を用いたソフトマター系などの研究の展望についても語っていただきます。東大の原田さんは、SPring-8 の東大ビームラインの運営に関わり、軟 X 線の共鳴非弾性散乱法の開発を行ってこられました。この手法を水に適用した実験例を報告して頂きます。水の 2 相モデルを立証する決定打となるのでしょうか？また東大ビームラインを用いた今後の液体ダイナミクス研究の展望について語っていただきます。

中性子散乱で観たイオン液体の構造と拡散ダイナミクス

東京大学物性研究所 古府麻衣子

イオン液体とは、室温で液体状態をとる塩の総称であり、熱力学的安定性や優れた電気化学特性を有する新規な多機能物質である。これらの特徴を活かした応用研究が精力的に行われる一方で、イオン液体の物性を理解するべく基礎研究も行われてきた。しかしながら、現在でも未解明な部分が多い。

イオン液体の一番の特徴は、その階層的な構造である。 $Q = 0.8-1.5 \text{ \AA}^{-1}$ に現れるイオン相関やアルキル鎖相関に加え、 $Q = 0.2-0.3 \text{ \AA}^{-1}$ の低 Q 領域に構造ピークが現れる。この低 Q ピークの起源がイオン液体の重要な問題のひとつとなっている。我々は、この階層的構造およびそれに対応する運動を中性子散乱法を用いて調べてきた。本講演では、軽水素を含むイオン液体と重水素置換したイオン液体の中性子散乱測定結果を紹介する。

まず、重水素化したイミダゾリウム系イオン液体 $C_n\text{mimX}(n$:アルキル鎖長, X :アニオン)の中性子回折および中性子スピンエコー測定を行った[1,2]。重水素化した試料を用いることにより、特定の距離相関の協同的運動を観測することができる。回折実験から、冷却とともに低 Q ピークが劇的に発達することがわかった。また、その Q 位置での緩和挙動を調べたところ、2つの緩和があることがわかった。温度上昇とともに、遅い緩和の成分は減少し、一方、速い緩和成分は増加することが明らかになった。これらの結果から、遅い緩和はナノ構造(低 Q ピークに対応)の緩和に由来し、速い緩和はナノ構造が壊れた領域の緩和であると考えられる。温度上昇とともに、壊れた領域は大きくなり、室温付近では、イオン液体は不均一な状態にあると考えられる。

次に、軽水素を含むイオン液体の測定を行った。この測定では、原子や分子の自己拡散を調べることができる。 $1\text{ps}-100\text{ps}$ の領域と $10\text{ps}-1\text{ns}$ の領域に2つの緩和を観測した。それぞれ、アルキル鎖の局所運動とイオン拡散に対応する。アルキル鎖の運動は、アルキル鎖長を変えてもアニオン種を変えてもあまり変化がなかった。一方、イオン拡散は、アルキル鎖長依存性はあまりないが、アニオン種によって活性化エネルギーが大きく変化した。このように、構造とダイナミクスの両面から、イオン液体の全体像(ナノ構造、イオン相間、アルキル鎖)が見えてきた。講演では、イオン拡散と粘度を比べることにより、ガラス形成液体としてのイオン液体の性質についても議論する。

[1] O. Yamamuro et al., J. Chem. Phys., 135 (2011) 054508.

[2] M. Kofu et al., J. Phys. Chem. B, 117 (2013) 2773-2781.

液体のフォノン測定＝「ゆらぎ」の直接観測

広島大学 梶原行夫

熱平衡にある液体はマクロには均質である。しかしながらミクロなレベルで言えば、必ずしもそうではない。代表的な例で言えば、(液体－気体相転移に対応する) 超臨界流体では密度ゆらぎは非常に大きくなり、臨界タンパク光など密度の濃淡を可視することも可能となる。一方で、近年注目を浴びている液体－液体相転移、に伴う「ゆらぎ」など、一般の場合はどうか? この場合、「密度」ゆらぎは非常に小さく、一部 X 線/中性子の小角散乱による報告例があるものの[1,2]、議論は十分に行えないことが多かった。

我々は、液体中の単なる密度の濃淡以上の「ゆらぎ」を観測する手段として、「速い音速」と呼ばれる現象に着目したフォノン測定の手法を近年提唱している[3]。本講演では、SPring-8 を利用した非弾性 X 線散乱による研究例をいくつか紹介する。一例目は①高温高圧下の水で、超臨界密度ゆらぎおよび過冷却域に存在するとされる第 2 (液体－液体相転移) 臨界点に対応した「ゆらぎ」の直接観測である。二例目は②セレン－テルル混合系。低密度相から高密度相へと連続的に相転移する系であり、この系でも「ゆらぎ」が大きくなることが予想される。また相転移系以外についても、この測定手法は有効である。□水－アルコール系は様々な熱力学異常を示すことが知られているが、その起源については議論が完結していない。系の「ゆらぎ」はこの問題に重要な知見を与えてくれる。

講演ではまた、「ゆらぎ」と熱力学量との関係についても議論を行う。すでに、土屋[4]や田中[5]により、②や①の系における熱力学異常と系の不均質性＝「ゆらぎ」の関係については議論がなされている。我々はこの議論をより先に進めたいと考えている。一つのアイデアとして、不均質性＝混合のエントロピーに時間概念を付加することを紹介したい。このようなアイデアは、熱力学(統計力学)のエルゴード性＝「長時間極限のみ正しい」の制限を解放し、動的な現象であるガラス転移の理解などにも一石を投じることができるのではないかと期待している。

[1] Y. Xie et al, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2010

[2] Y. Kajihara et al, Phys. Rev. B 86 (2012) 214202

[3] Y. Kajihara et al, J. Phys: condens. Matter 20 (2008) 494244

[4] Y. Tsuchiya et al, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 15 (1982) L687

[5] H. Tanaka, J. Chem. Phys. 112 (2000) 799

放射光を用いた不規則系の構造・運動性の研究

京都大学原子炉実験所 齋藤真器名

ラマン分光法や非弾性 X 線・中性子散乱法などの手法は分子の格子振動状態の研究等を可能とし、物質の構造や THz オーダーの運動性に関する知見を得ることができる。これに関して近年、発表者はイタリアのトリエステにある放射光施設 *Elettra* において、紫外領域の任意波長の単色放射光を光源として用いることができるラマン分光測定系の立ち上げに従事した。入射光により電子状態が共鳴を起こす場合、共鳴部位の振動状態を選択的に観測できる（共鳴ラマン効果）ため、波長選択性は振動を観測したい部位の選択を可能とする。[1] この様な放射光共鳴ラマン法の特徴を有効に用いて、シリカガラス中の紫外光を吸収する化学欠陥を励起し欠陥の含まれている構造を振動スペクトルから調べた。その結果、化学欠陥とトポロジカルな欠陥との空間的な相間に関する知見を得ることができた。[2]

一方、現在発表者は放射光により励起された原子核からの放射 γ 線（核共鳴散乱）を用いた準弾性散乱法を用いた研究を行っている。[3,4] この手法は MHz 程度の原子分子スケールの運動性を調べるのに有効である。この手法の簡単な紹介と、液体の構造と運動性に関する、日本とイタリアにおける放射光や自由電子レーザーを利用した研究の今後の展望についても紹介したい。[5]

参考文献

- [1] F. D'Amico, M. Saito, F. Bencivenga, M. Marsi, A. Gessini, E. Principi, R. Cucini, S. Di Fonzo, A. Battistoni, E. Giangrisostomi, C. Masciovecchio: *Nucl. Instr. and Meth. A* **703** (2013) 33.
- [2] M. Saito, F. D'Amico, F. Bencivenga, R. Cucini, A. Gessini, E. Principi, and C. Masciovecchio: *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 244505.
- [3] A. Q. R. Baron, H. Franz, A. Meyer, R. Ruffer, A. I. Chumakov, E. Burkel, and W. Petry: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 2823.
- [4] M. Saito, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, Y. Yoda, and M. Seto: *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 115705.
- [5] F. Bencivenga, C. Masciovecchio: *Nucl. Instr. and Meth. A* **606** (2009) 785.

J-PARC を利用した液体のダイナミクス研究

独立行政法人日本原子力研究開発機構 J-PARC センター
中性子利用セクション サブリーダー 川北至信

J-PARC の物質・生命科学実験施設はパルス中性子を物質・生命を中心とした様々な分野の研究に供し、原子レベルでの構造や分子の運動状態などを中性子散乱実験によってする共用施設である。23 本の中性子散乱用ポートを有しており、現在 17 台稼働中、1 台コミッショニング中、3 台建設中である。このうちダイナミクス研究に用いられる装置は非弾性散乱・準弾性散乱装置（スピンエコー装置(建設中)を含む) は 5 台ある。それぞれに測定できる運動量レンジやエネルギー分解能が異なっており、そこで目指すサイエンスや、課題として集まってきているサイエンスにも特色が出ている。この講演では、不規則系物質の研究に用いられることが多い、AMATERAS 分光器と DNA 分光器の 2 台をとくに紹介し、構造不規則系のダイナミクス研究に中性子が果たす役割についてクローズアップしたい。

AMATERAS は、数十 μeV から数十 meV のエネルギー移動領域で高分解能、大強度で中性子非弾性・準弾性散乱実験を行うことを目的に建設された冷中性子ダブルディスクチョッパー型分光器である。単結晶内の磁気励起、格子振動から、液体、非晶質、高分子内の揺動、拡散まで、広い範囲のテーマを研究の対象とする。AMATERAS ではいくつかの入射エネルギーを同時に入れてそれぞれの飛行時間 ToF 領域を解析することで、異なるエネルギー分解能、Q-E 領域のスペクトルを同時計測できる Multi E_i 手法を取り入れており、液体・非晶質の研究ではほとんどの研究がこの手法で測定されている。長周期構造を持たずたえず拡散している液体の測定では、運動量移動 Q やエネルギー E というパラメータが必ずしも現象を表すのに適しているとは言えず、実時間や実空間の相関関数の方が理解しやすい場合が多い。従来の中性子実験では、Q-E 領域が限られており動的構造因子 $S(Q, E)$ を実時間実空間へとフーリエ変換するのに難があった。高い E_i を用いて広い Q-E 領域の情報を得、低 E_i により低 Q 領域において高エネルギー分解能での測定を可能とするこの Multi E_i 手法は、まさに液体測定にうってつけである。分子性液体や熔融塩への応用例など紹介しながら、現在 MLF で進む解析手法の進展についても触れたい。

DNA 分光器は世界に類を見ない低バックグラウンドを実現した背面反射型高エネルギー分解能分光器で、その名の通り、生体試料の測定を主目的として建設されたが、液体の比較的遅い拡散現象や、固体の超イオン伝導体のイオン拡散現象の観測に多く用いられている。

MLF で採用したデータ取得方法は、非常にフレキシブルなシステムとなっており、試料環境や中性子オプティクスの情報などと組み合わせて、従来の中性子実験では成し得ない新たな実験手法が続々と現れている。本講演が新たな実験計画の着想に結び付けば幸いである。