

解 説

超高速 DSC を用いた液体・液体転移の研究

小林 美加, 田中 肇

東京大学 生産技術研究所

(受取日: 2019 年 7 月 25 日, 受理日: 2019 年 9 月 4 日)

Study of Liquid-Liquid Transition of a Molecular Liquid by Fast Differential Scanning Calorimetry

Mika Kobayashi and Hajime Tanaka

Institute of Industrial Science, University of Tokyo

(Received July 25, 2019; Accepted Sept. 4, 2019)

Liquid has been widely believed to have a random homogeneous structure, but recent studies have shown that liquid can have local structural order. This local structural ordering allows even a single-component substance to have more than two liquid states. Liquid-liquid phase transition (LLT) between different liquid states is of fundamental importance to understand the physical nature of liquid, and thus has attracted much attention. A molecular liquid, triphenyl phosphite (TPP), has been known to have two distinct amorphous states. However, the nature of the newly found apparently amorphous state called “glacial phase” has been a matter of debate for a long time, primarily because it usually contains nanocrystals. Thus, some researchers thought that the glacial phase is just an exotic solid state formed by nanocrystals. To solve this controversy, we applied a fast differential scanning calorimetry (DSC), whose scan rate is faster by 10^4 times than conventional DSC, and succeeded to suppress nanocrystal formation and observe the transformation process between two pure liquid states including its reversible process. Our study unambiguously shows the first-order nature of the transition and provides firm evidence that the transition is LLT.

Keywords: liquid-liquid transition, first-order phase transition, differential scanning calorimetry (DSC), fast scanning calorimetry.

1. はじめに

従来の液体論においては、基本的には液体の構造はランダム、かつ、均一と考えられてきた。その結果、単一成分液体の液体相は 1 種類のみであると信じられてきた。ところが、近年、このような常識に反する実験結果が報告されるようになってきた。例えば、20 世紀の終わりごろ、水のアモルファス状態が少なくとも 2 種類存在することが発見された。¹⁾それらは高密度アモルファス氷と低密度アモルファス氷と呼ばれ、その名の通り、密度が異なる。このことは、アモルファス状態にも、区別可能な構造の違いが存在することを意味しており、自然な類推として、液体状態にもいくつかの相が存在し、それらの相の間の相転移、すなわち、液体・液体転移の存在が示唆された。¹⁻⁴⁾その後、液体のリンにおいて、異なる液体間の 1 次転移が報告され、⁵⁾以来、シリコンやゲルマニウムなどの原子系や、本稿でとりあげる亜リン酸トリフェニルなどの分子性液体のほか、金属ガラスなどでも、液体・液体転移の存在を示唆する結果が多数報告されるようになった。⁶⁻¹²⁾また、数値シ

ミュレーションにより、水を含めた複数の系で液体・液体転移の存在が示されたほか、¹³⁾理論的にも 2 秩序変数モデルでその存在が自然に説明できることが示され、¹⁴⁾液体・液体転移の存在が原理的に可能なことは確立された。一方、実験に関しては、液体・液体転移の存在は、いまだ一般的に受け入れられているわけではなく、これらの報告は、常に、その真偽について厳しい議論にさらされてきた。

亜リン酸トリフェニル (triphenyl phosphite 以下、TPP と略す) については、1996 年、Kivelson らにより、液体を低温で放置すると、未知のアモルファス的な状態へ転移することが報告された。¹⁵⁾この転移の正体については、液体・液体転移説、ナノ結晶説、液晶説、プラスチック結晶説、など様々な解釈が提案され、長年、論争が続いてきた。^{6,15-32)}われわれは、通常の DSC より、約 4 桁速い昇温・冷却が可能な超高速 DSC を用いてナノ結晶の生成を抑制し、逆転移の観測に成功した。そして、綿密な考察を行った結果、この現象が液体・液体転移であることを証明した。³³⁾本稿では、超高速 DSC の概要と、これを活用して行った上記の液体・液体転移の研究結果について紹介する。

2. TPP の液体・液体転移

TPP は、融点 297 K、ガラス転移温度 204 K (昇温速度 5 K min⁻¹) の分子性液体で、過冷却状態で一定温度に保持すると、もとの液体 (液体 1) から新しい相 (液体 2, 厳密には液体 2 のガラス状態, 本稿では、特に区別する必要が あるとき以外は液体 2 と記す) への転移が起こる。顕微鏡で転移の様子を観察すると、パターン形成はその保持温度に依存して、高温側では核生成型、低温側ではスピノーダル分解型の転移様式をとる。Fig.1 に位相差顕微鏡で観察した、転移の様子の変化を示す。核生成型では、液体 1 の中に液体 2 の核が生成し、それが成長してできた液体 2 のド

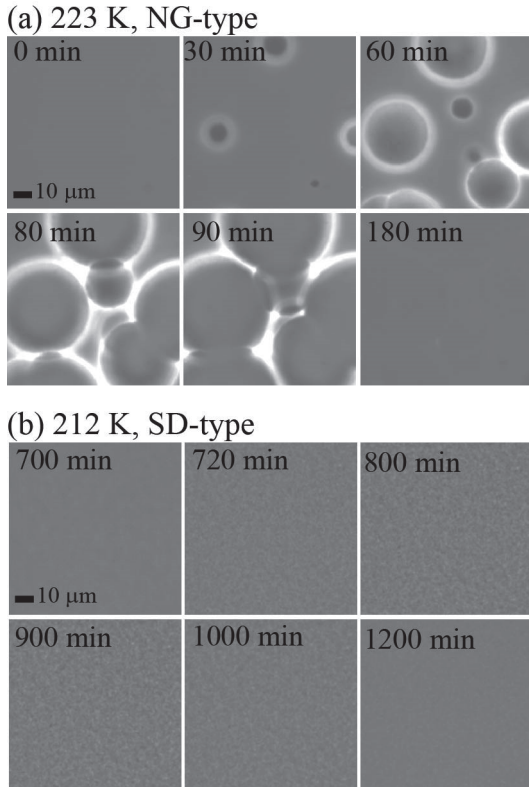


Fig.1 Pattern evolution during liquid-liquid phase transition of TPP at a constant temperature, which is observed by phase contrast microscopy. (a)223 K, Nucleation-growth (NG) type. (b)212 K, Spinodal-decomposition (SD) type.

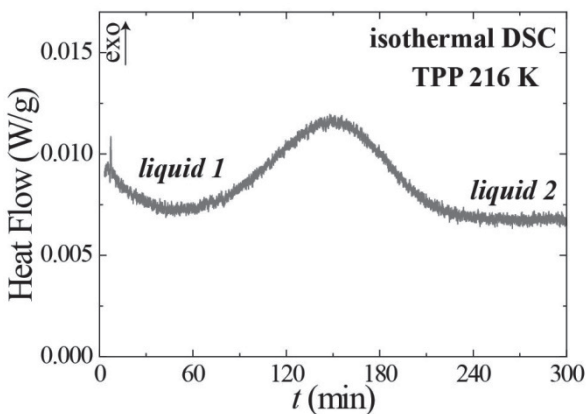


Fig.2 Exothermic process of TPP during LLT at 216 K observed in isothermal DSC experiment by conventional DSC.

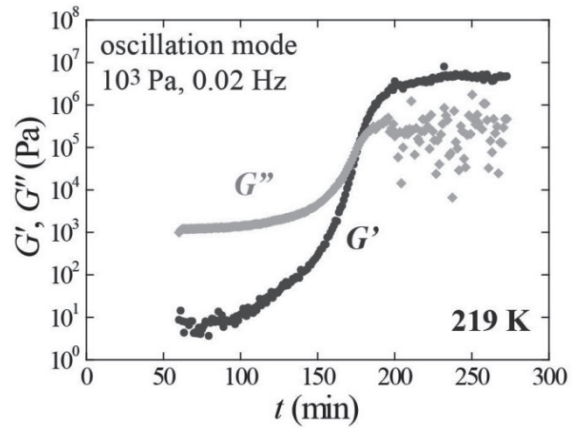


Fig.3 Shear modulus of TPP in the process of LLT at 219 K.

メイン同士が合体して空間を埋め尽くし、最終的には全体が液体 2 になる。液体・液体転移のスピノーダル温度 214 K 以下では、スピノーダル分解型の転移を示し、液体 1 から液体 2 へと連続的に変化するにつれて密度ゆらぎが成長し、次第にそれが減衰し、一様な液体 2 のガラス状態に転移する。転移にかかる時間はアニール温度に依存して、低温になるほど長くなる。

ここで、この転移の正体についての諸説と各種実験事実との関係について整理しておく。まず、DSC でこの転移を観測すると、発熱過程として観測される。Fig.2 は、216 K において等温測定を行った結果であり、転移の熱量は 25 J g⁻¹ である。転移が発熱をとまなうことから、物理的には、液体 2 は液体 1 よりも自由エネルギーの低い状態、すなわち、より秩序化が進んだ状態であるといえる。Fig.3 は、この過程を回転レオメーターで観測した、ずり弾性率の時間変化であり、転移にとまなう、試料が固くなっていくことがわかる。発熱過程で固くなるとすると、別の結晶形への転移の可能性も考えられるが、偏光顕微鏡で転移の様子を観察すると複屈折量は結晶に比べると格段に小さく、一般的な結晶相であるとは考えにくい。また、X 線やラマン散乱実験でみると、アモルファス特有のブロードなピークが観測され、これは、長距離の並進秩序がないことを意味する。²⁰⁾ 上記の実験事実を総合すると、転移後の相は、結晶や液晶、プラスチック結晶ではないことがわかる。しかしながら、ごく弱い複屈折の存在から、ナノ結晶の存在は否定できず、転移後の相が液体 1 とナノ結晶の混合物であるとするナノ結晶説を排除することはできない。この、ナノ結晶の存在が、この転移の理解を複雑にし、液体・液体転移であるという解釈に懐疑的な議論を呼ぶ原因となり、ナノ結晶説が有力な説として残ってきた所以である。よって、残った問題は、ナノ結晶の周りに存在するのが液体 1 なのか、液体・液体転移による液体 2 なのか、という問いになる。

一方、ナノ結晶の存在は、液体 2 から液体 1 への逆転移の観測を妨げる原因となる。液体 2 を昇温して液体 1 へ戻そうとすると、すでに存在しているナノ結晶が結晶成長して、系全体が結晶化してしまうので、液体 2 から液体 1 へ直接戻る過程を観測することは極めて難しく、常に結晶状態を経ることとなる。このため、この現象が一次相転移であることを強く主張するための確証に欠けていた。

われわれは、TPP において液体・液体転移の存在を実証して、長年の議論を終結させるには、上記の未解決問題に正面から取り組む必要があると考えた。そこで、ナノ結晶の周りの液体相において液体・液体転移が起こっているのかを明らかにし、また、高速昇温・冷却によりナノ結晶の

生成・成長を抑制し、液体 2 から液体 1 へと戻る昇温過程を理解することを目的とし、以下に述べる超高速 DSC による観測を行った。

3. 実験

3.1 超高速 DSC

近年、高速昇温・冷却を目的とした高速カロリメトリーの開発・研究が進んでいるが、³⁴⁾ メトラートレド社が汎用装置として超高速 DSC を発売してから高速測定がより身近なものとなった。この装置は入力補償型の測定原理を採用しており、一般的な DSC に比べ、約 4 桁速い昇温・冷却が可能である。基本的には高速昇温・冷却のための装置であるが、昇温・冷却の下限は仕様としては 10^{-1} K s^{-1} 程度で、通常の DSC の測定範囲と接続可能である。ただし、実際に測定可能な昇温・冷却速度は試料量に依存し、速い昇温・冷却を行う場合は試料量を少なくし、逆に、遅い昇温・冷却を行う場合は、信号検出のために試料量を増やす必要がある。標準的な試料の重さは数十ナノグラム程度で、これを直接計量することは難しいので、融解など、既知の物理現象を、試料の重さを計量できる通常の汎用 DSC で観測し、超高速 DSC で同じ現象を観測した際の熱量と比較計算することにより求める。試料は、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術で作成された専用のチップセンサー上に実体顕微鏡を使って配置するが、試料量を極微量に調節する必要があるほか、数百ミクロンの領域に配置する必要がある上、チップセンサーは薄く破損しやすいので、この実験で最も技術を要する部分は試料の配置である。また、チップセンサーは開放系で密閉されていないため、揮発性のある試料には不向きである。

3.2 実験条件

試料には、Acros Organics 製の亜リン酸トリフェニル (triphenyl phosphite, TPP, 純度 99.7%) を使用した。融点は 297 K、ガラス転移温度 (液体 1) は 204 K (昇温速度 5 K min^{-1}) である。

熱測定には、超高速 DSC (メトラートレド, Flash DSC1)、および、熱流束型 DSC (メトラートレド, DSC1) を使用した。両装置とも、測定は乾燥窒素雰囲気下で行った。超高速 DSC における試料の重さは、20-60 ng で、これは、TPP の結晶の融解熱を、DSC1 による測定データと比較することで見積もった。その際の結晶状態は、173 K から 20 K min^{-1} で昇温する同一条件にて得た。また、超高速 DSC では、昇温・冷却切り替え時の各測定セグメントの間に、メーカーが推奨する 0.1 s の待ち時間を入れた。一方、DSC1 を使った測定での試料の重さは 11.63 mg で、温度校正には、シクロヘキサン、*n*-オクタン、*n*-デカン、インジウムを用いた。

顕微鏡によるパターン形成の観察には、位相差顕微鏡 (ライカ, DMRX) を用い、2 枚のカバーガラスに挟んだ試料 (厚み約 12 μm) を、液体窒素冷却による温度調節ステージ (リンカム, LK-600PH) を用いて $\pm 0.1 \text{ K}$ の精度で温度制御した。

粘弾性測定は、レオメーター (レオロジカ, DAR-100) を用いて行い、オシレーションモード (応力 1000 Pa 一定, 周期 0.02 Hz) により、ゼリ弾性率の時間変化を測定した。測定ジオメトリーには直径 25 mm, 角度 4° のコーンプレートを使用した。

4. 実験結果と考察

4.1 液体 1 と液体 2 の昇温曲線

Fig.4(a)に、通常の DSC で観測した、TPP の昇温曲線を

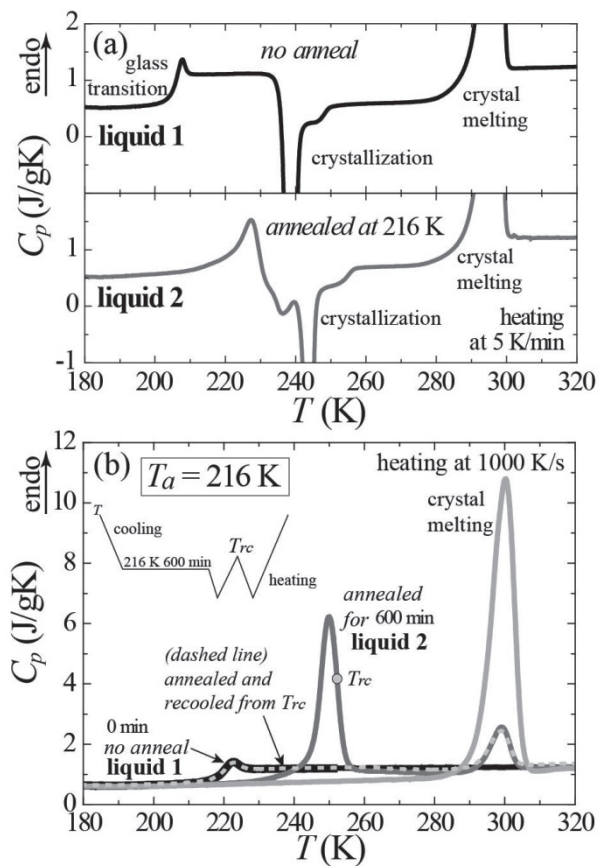


Fig.4 Comparison of DSC heat flow curves of liquid 1 and liquid 2 of TPP. (a) Results for slow heating rate obtained by conventional DSC. (b) Results obtained by flash DSC. Reproduced and modified from Fig. 1 of Ref. 33.

示す。液体 1 の昇温曲線は、試料を 303 K から 173 K まで 10 K min^{-1} で冷却したあと、ただちに、 5 K min^{-1} ($1/12 \text{ K s}^{-1}$) で昇温したものである。まず、204 K 付近にガラス転移があり、235 K 付近で結晶化による鋭い発熱ピークが観測され、その後、結晶の融解へと続く。一方、液体 2 は、試料を 303 K からアニーリング温度の 216 K まで 10 K min^{-1} で冷却したあと、216 K で 600 分、等温保持して転移を完了させ、その後、ふたたび 10 K min^{-1} で 173 K まで冷却してから、 5 K min^{-1} で昇温したときの昇温曲線である。こちらでは、液体 1 でみえた 204 K 付近のガラス転移は消え、代わりに 228 K 付近に吸熱ピークがあり、その後すぐに結晶化による発熱ピークへ移行した後、最後は結晶の融解が起こる。先行研究³⁵⁾で、228 K 付近の吸熱ピークが液体 2 から液体 1 への逆転移であると推察した報告があるが、液体 2 はガラス状態であるので、昇温過程には液体 2 のガラス転移もあるはずだが、吸熱ピークに続いて起こる巨大な結晶化のピークに隠されてしまい、通常の DSC では詳細を見極めるのは困難である。

一方、Fig.4(b)に、超高速 DSC で観測した結果を示す。実験で用いた冷却・昇温速度はいずれも 1000 K s^{-1} で、液体 1 (黒い実線) は、単純に 323 K から 173 K までの冷却・昇温を行った際の昇温曲線である。220 K 付近に液体 1 のガラス転移が見える。ガラス転移温度は、通常の DSC で測定した結果に比べ高温側に移行しているが、ガラス転移温度は昇温速度に依存するという既知の事実に沿った結果となっている。Fig.4(a)との顕著な違いは、ガラス転移のあと、結晶化と融解が全く起こっていないことである。

液体 2 (濃い灰色の実線) の方は、通常の DSC と同様に、

いったん 216 K で 600 min の等温保持を行ってから 173 K まで冷却し、その後、昇温した際の昇温曲線である。液体 1 のガラス転移は消え、かわりに、250 K 付近に巨大な吸熱ピークが現れる。また、注意してみると、ベースラインが上側にシフトしていることがわかるが、これは、固体から液体への転移に伴う比熱の変化を示唆している。その後、300 K 付近に小さな吸熱ピークがある。これは、結晶の融解には違いないが、通常 DSC 測定時のように系全体が結晶化して、それが融解する過程とは明らかに異なる。実際、薄い灰色の実線は、系全体が結晶化した場合の融解ピークであるが、このピークと比べて、液体 2 の昇温曲線にみられる融解ピークは、はるかに小さく、このことから、系が含む結晶は局所的なものであるといえる。この結晶成分は転移中にできたナノ結晶（厳密には、一部昇温中にわずかに起こる結晶成長の寄与も含む）であると考えられる。

4.2 吸熱ピークの正体

さて、上記の通り、転移後の試料を超高速度 DSC で観測すると、昇温曲線にはナノ結晶の融解のほかに、未知の巨大な吸熱ピークが存在することがわかった。アニールした際の転移が液体・液体転移であるとする、液体 2 はガラス状態なので、昇温過程には液体 2 のガラス転移があるはずで、これは吸熱ピークとなるはずである。一方、液体 2 から液体 1 への逆転移もあるはずで、液体 1 から液体 2 への転移が発熱過程であることをふまえると、逆転移は吸熱過程となるはずである。しかし、昇温曲線には結晶の融解以外の吸熱ピークはひとつしか現れていない。では、この吸熱ピークの正体は何であろうか。候補としては、すでに述べたように、もし、転移が液体・液体転移であり、ナノ結晶の周りには液体 2 であるならば、① 液体 2 のガラス転移、② 液体 2 から液体 1 への逆転移、のいずれかの可能性がある。また、もし、液体・液体転移が存在せず、アニール中の発熱過程が単なるナノ結晶の生成過程であり、転移後の液体が液体 1 とナノ結晶の混合物であるという場合、③ 液体 1 のガラス転移であるという可能性がある。以下で、これらの可能性を一つ一つ検討していく。

まず、③の液体 1 のガラス転移であるという可能性について検討する。Fig.5 に、アニール温度が 202 K の場合の昇温曲線について、202 K でのアニール時間依存性を示す。

この条件では、216 K の場合のように、等温保持中に発熱過程は観測されず、問題となる転移は起こらない。よって、この昇温曲線にみられる吸熱ピークは液体 1 のガラス

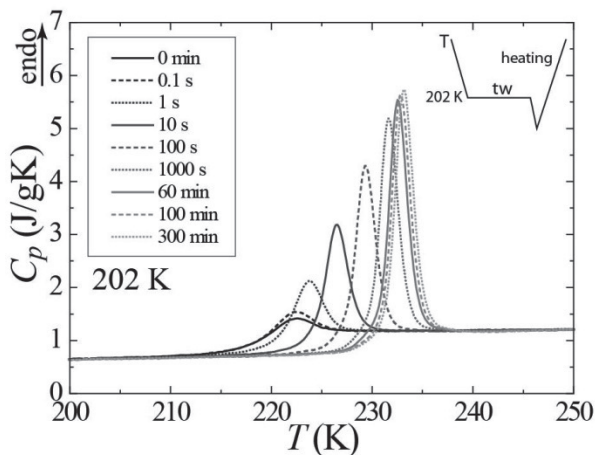


Fig.5 Annealing time dependence of glass transition curve of TPP on heating at 1000 K/s in the process of aging at 202 K observed by flash DSC.

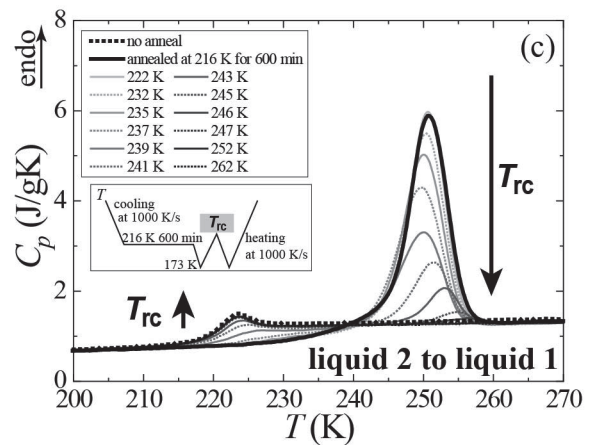
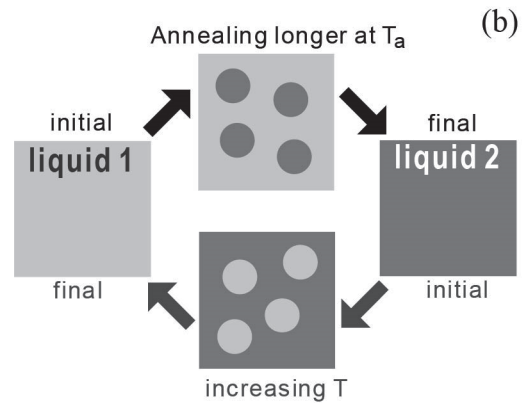
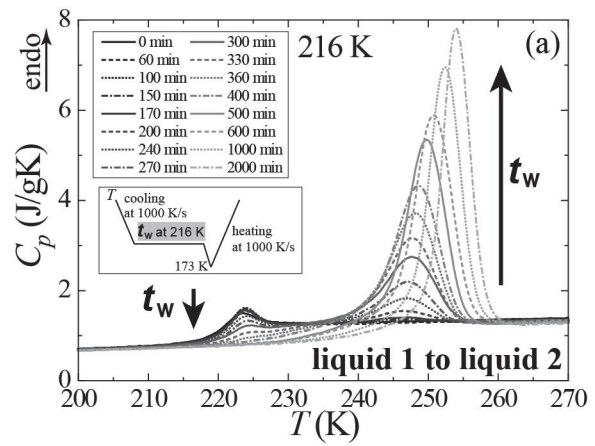


Fig.6 LLT and reverse LLT processes of TPP observed by flash DSC. Measurement protocols are given in the inset. (a)LLT process, heating curves at 1000 K/s after different annealing time at 216 K. (b)Schematic illustration of observing reversible process of LLT and reverse LLT. (c)Reverse LLT process, heating curves at 1000 K/s. Increasing T_{rc} corresponds to the progress of reverse LLT. Reproduced and modified from Fig. 2 of Ref. 33.

転移によるものであり、その成長と温度シフトは、ガラスのエージングによるものである。次に、アニール温度が 216 K の場合の昇温曲線のアニール時間依存性を Fig.6(a)に示す。202 K の場合とは全く異なり、液体 1 のガラス転移の成分が時間とともに小さくなり、代わりに高温側に新しいピークが出現してくる。このような時間変化は、液体 1 のエージングでは説明できない。これは、液体 1 とは異なる新しい相の出現を意味している。ナノ結晶の周りが液体 1 であるというナノ結晶説は、これにより否定される。また、新しく出現したピークは時間とともに成長し、高温側にシ

フトするが、このような時間変化は、アニール温度 202 K のデータで示したのと同様に、ガラスのエージングの特徴を表しており、それ以外では説明できない。つまり、この吸熱ピークは新しい液体相、すなわち、液体 2 のガラス転移であるといえる。よって、問題提起としてあげた、ナノ結晶の周りが液体 1 か液体 2 かという問いの答えは、液体 2 であることが示され、この現象が液体・液体転移によるものであることが明らかとなった。

4.3 逆転移はどこにあるか

ここまでの考察で、液体 2 の昇温曲線にみられる吸熱ピークが液体 2 のガラス転移であるということが明らかになったが、320 K までの昇温過程のどこかで液体 1 に戻っているはずである。では、その逆転移はどこにあるのであろうか。そこで、液体 2 が、どこで液体 1 に戻っているかを調べるため、次のような実験方法をとった。まず、4.1 節で述べた方法に従い、冷却のあと 216 K で 600 min アニールし、液体 2 を作成する。その後、昇温を行うが、その昇温途中の温度 T_{re} で再度冷却し、2 回目の昇温曲線を測定する。すると、温度 T_{re} での状態を知ることができるので、吸熱ピークの辺りで T_{re} 依存性を測定すれば、どこで液体 1 に戻るかを観測することができる。Fig.6(c)は、このようにして得た昇温曲線の T_{re} 依存性である。昇温が進むにつれて、液体 2 のガラス転移の成分が小さくなり、代わりに、液体 1 のガラス転移の成分が出現することがわかる。Fig.4(b)の点線は、同図の液体 2 の昇温曲線上の点 T_{re} からの再冷却のあとの昇温曲線だが、液体 2 の成分は完全に消え、液体 1 のガラス転移の成分が、アニールなしの測定で観測される液体 1 の昇温曲線にほぼ重なっている。これは、この点 T_{re} では、液体 2 が液体 1 に完全に移行している、つまり、逆転移が完了していることを意味する。よって、液体 2 の昇温曲線にみられる吸熱ピークは、液体 2 のガラス転移であると同時に、液体 2 から液体 1 への逆転移であることがわかった。

液体 1 から液体 2 への転移にかかる熱量は、等温 DSC の実験から 25-27 J/g であることがわかっているが、これは、Fig.4(b)の液体 2 の昇温曲線における 250 K 付近の吸熱ピークの面積から求まる熱量、約 30 J/g⁻¹ と一致しており、このことも、この吸熱ピークが液体 2 から液体 1 への逆転移であることを支持している。この逆転移の熱量は、500 K s⁻¹ から 2000 K s⁻¹ の間の測定範囲においては、昇温速度によらなかった。また、逆転移の熱量の方が、等温 DSC で観察される液体 1 から液体 2 への転移にかかる熱量より若干大きくなっているのは、(ガラス 2 から液体 2 への) 液体 2 のガラス転移とエージングによるエンタルピー緩和のピークによるものと考えられる。

4.4 一次転移性

さて、顕微鏡実験では、スピノーダル温度を境に、転移の様式が核生成型からスピノーダル分解型へと変化することをすでに述べたが、一方で、こうしたパターン形成の変化には、光学顕微鏡の空間分解能の問題もあり、液体・液体転移の決定的な証拠とはいえなかった。では、超高速 DSC を用いた熱測定では、一次転移の特徴は観測できるのであろうか。Fig.7 に、液体・液体転移の際にともなう、昇温曲線のアニール時間依存性について、液体 1 のガラス転移付近を拡大したものを示す。ガラス転移曲線の時間変化をよくみると、アニール温度 220 K で転移させた場合の核生成型では、ガラス転移にともなうエンタルピー緩和のピーク位置が、ほぼ一定で変化しないのに対し、210 K で転移させた場合のスピノーダル分解型では、ピーク位置が時間とともに高温側にシフトしているのがわかる。このガ

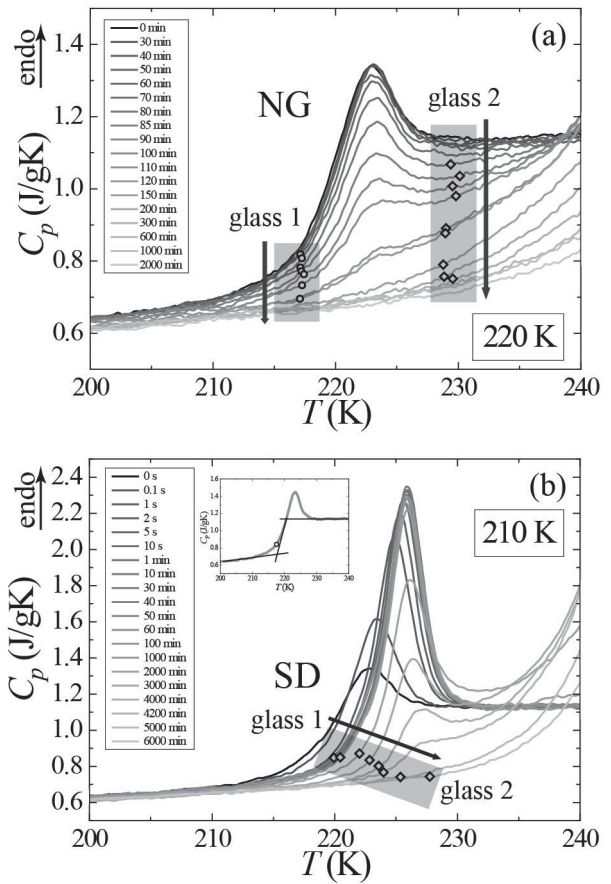


Fig.7 Glass transition behavior in the process of LLT. Annealing time dependence of heating curve at 1000 K/s observed by flash DSC. The definition of onset temperature of the glass transition is given in the inset. Reproduced and modified from Fig. 3 of Ref. 33.

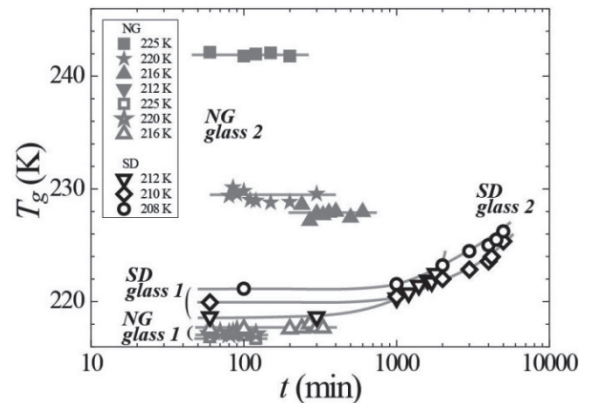


Fig.8 Behavior of onset temperature of glass transition in the process of LLT.

ラス転移曲線のオンセットの解析を行うと、220 K では、液体 1 と液体 2 のガラス転移温度は、時間変化に対して、それぞれ、ほぼ一定であるのに対し、210 K では、ガラス転移温度が高温側にシフトしている。Fig.8 は、このような解析を他のアニール温度についても行った結果であり、核生成型では、液体 1 と液体 2 のガラス転移温度が、それぞれ一定のまま時間変化するのに対し、スピノーダル分解型では、液体 1 から液体 2 へ連続的に変化することがわかる。これは、核生成型では、液体 1 の中に最終相の液体 2 のドメインが出現し、スピノーダル分解型では、液体 1 から液

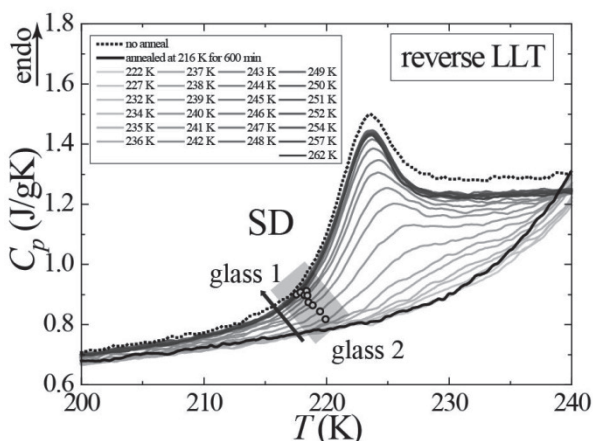


Fig.9 Glass transition behavior in the process of reverse LLT. Reproduced and modified from Fig. 3 of Ref. 33.

体 2 へと連続的に変化するという一次転移の特徴そのものを反映した形になっており、熱測定によって、こうした 2 つの転移様式の違いを明確に捉えることができた。こうした転移様式の変化は、静的光散乱実験による観測事実とも一致する。^{31,32)}

一方、**Fig.9** は、逆転移の際のガラス転移曲線の推移を示したもので、ガラス転移温度は、ガラス 2 からガラス 1 へと連続的に変化している。このことから、逆転移はスピノーダル分解型転移であると推察される。これは、ガラス 2 を昇温した際に、瞬時に逆転移が起こるという事実からも支持される。液体 2 は、まず、ガラス転移によりガラス 2 から液体 2 へ移行し、その結果、分子運動性が上がり、続いて、液体 2 から液体 1 への液体・液体転移（逆転移）が起こり、液体 1 に戻ると考えられる。

5. まとめ

TPP の液体・液体転移については、これまで長年にかけて、その真偽が議論されてきたが、液体 2 がナノ結晶を含むことが問題を複雑にし、決着がついていなかった。われわれは、従来の DSC に比べ、約 4 桁速い高速昇温・冷却が可能な超高速 DSC を用いることで、この相転移を実証するのに障害となっていたナノ結晶の成長を抑制し、結晶化を経ずに液体 2 から液体 1 へと戻る逆転移の様子を観測することに成功した。また、液体 1 と液体 2 の 2 相が共存し、TPP が、液体 1 と液体 2 の 2 相の間を互いに可逆的に移り変わる様子を捉えることに成功した。**Fig.6(b)**は、本実験による観測を模式的に表したものである。

また、核生成型とスピノーダル分解型の 2 つの転移様式をとることを熱測定で捉えたほか、液体 2 の昇温過程にみられる吸熱過程について、液体 2 のガラス転移と、それに続く液体 2 から液体 1 への逆転移であることをつきとめた。これらの結果は、ナノ結晶説を完全に否定するもので、この現象が液体・液体転移であることの証拠を明確に示すものである。

われわれの系でみられた、高温部にみられる吸熱が通常のガラス転移と分離して観察される現象は、近年、注目を集めている超安定蒸着ガラス³⁶⁾においても観察され、液体・液体転移との関連も示唆されている。^{37,38)} 実際に液体・液体転移を示す TPP の超安定蒸着ガラスについて研究すれば、興味深い示唆が得られるかもしれない。

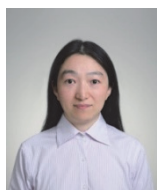
謝 辞

本稿執筆を助めてくださった鳴門教育大学の寺島幸生氏に感謝いたします。本研究は、科学研究費補助金・基盤(C) (課題番号 16K05510)、特別推進研究(課題番号 JP25000002)、基盤研究(A)) (課題番号 JP18H03675)の助成のもとに行いました。

文 献

- 1) O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329–335 (1998).
- 2) O. Mishima and Y. Suzuki, *Nature* **419**, 599–603 (2002).
- 3) 三島修, 熱測定 **31**(1), 23–28 (2004).
- 4) 鈴木芳治, 熱測定 **43**(2), 72–79 (2016).
- 5) Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi, *Nature* **403**, 170–173 (2000).
- 6) H. Tanaka, R. Kurita, and H. Mataka, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 025701 (2004).
- 7) M. Zhu, J.-Q. Wang, J. H. Perepezko, and L. Yu, *J. Chem. Phys.* **142**, 244504 (2015).
- 8) S. Sastry and C. A. Angell, *Nat. Mater.* **2**, 739–743 (2003).
- 9) P.F. McMillan, M.W.D. Daisenberger, and D. Machon, *Nat. Mater.* **4**, 680–684 (2005).
- 10) S. Aasland and P.F. McMillan, *Nature* **369**, 633–639 (1994).
- 11) S. Wei, F. Yang, J. Bednarcik, I. Kaban, O. Shuleshova, A. Meyer, and R. Busch, *Nat. Commun.* **4**, 2083 (2013).
- 12) M. Stolpe, I. Jonas, S. Wei, Z. Evenson, W. Hembree, F. Yang, A. Meyer, and R. Busch, *Phys. Rev. B* **93**, 014201 (2016).
- 13) J. C. Palmer, P. H. Poole, F. Sciortino, P. G. Debenedetti, *Chem. Rev.* **118**, 9129–9151 (2018).
- 14) H. Tanaka, *Phys. Rev. E* **62**, 6968–6976 (2000).
- 15) I. Cohen, A. Ha, X. Zhao, M. Lee, T. Fischer, M. J. Strouse, and D. Kivelson, *J. Phys. Chem.* **100**, 8518–8526 (1996).
- 16) A. Hédoux, Y. Guinet, and M. Descamps, *Phys. Rev. B* **58**, 31 (1998).
- 17) A. Hédoux, O. Hernandez, J. Lefebvre, Y. Guinet, and M. Descamps, *Phys. Rev. B* **60**, 9390 (1999).
- 18) A. Hédoux, P. Derollez, Y. Guinet, A.J. Dianoux, and M. Descamps, *Phys. Rev. B* **63**, 144202 (2001).
- 19) A. Hédoux, T. Denicourt, Y. Guinet, L. Carpentier, and M. Descamps, *Solid State Commun.* **122**, 373–378 (2002).
- 20) A. Hédoux, Y. Guine, M. Descamps, O. Hernandez, P. Derollez, A.J. Dianoux, M. Foulon, and J. Lefebvre, *J. Non-Cryst. Solids* **307**, 637–643 (2002).
- 21) A. Hédoux, Y. Guinet, P. Derollez, O. Hernandez, R. Lefort, and M. Descamps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 3192–3199 (2004).
- 22) A. Hédoux, Y. Guinet, P. Derollez, O. Hernandez, L. Paccou, M. Descamps, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4994–5000 (2006).
- 23) J. Baran, N.A. Davydova, and M. Drozd, *J. Chem. Phys.* **140**, 104512 (2014).
- 24) G. Johari and C. Ferrari, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10191–10197 (1997).
- 25) C. Alba-Simionesco and G. Tarjus, *Europhys. Lett.* **52**, 297–303 (2000).
- 26) P. Derollez, O. Hernandez, A. Hédoux, Y. Guinet, O. Masson, J. Lefebvre, and M. Descamps, *J. Mol. Struct.* **694**, 131–138 (2004).
- 27) Q. Mei, P. Ghalsasi, C.J. Benmore, and J.L. Yarger, *J. Phys. Chem. B* **108**, 20076–20082 (2004).
- 28) M. Mizukami, K. Kobashi, M. Hanaya, and M. Oguni, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4078–4088 (1999).
- 29) J. Senker, J. Sehnert, and S. Correll, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 337–349 (2005).
- 30) K. Murata and H. Tanaka, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **112**, 5956–5961 (2015).

- 31) R. Shimizu, M. Kobayashi, and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 125702 (2014).
- 32) M. Kobayashi, R. Shimizu, and H. Tanaka, *J. Phys. Chem. B* **119**, 11768–11782 (2015).
- 33) M. Kobayashi and H. Tanaka, *Nat. Commun.* **7**, 13438 (2016).
- 34) Fast Scanning Calorimetry, C. Schick, and V. Mathot (Eds.), Springer (2016).
- 35) Y. Terashima, M. Tsuchie, K. Takeda, and M. Honda, *Chem. Phys. Lett.* **584**, 93–97 (2013).
- 36) S. F. Swallen, K. L. Kearns, M. K. Mapes, Y. S. Kim, R. J. McMahon, M. D. Ediger, T. Wu, L. Yu, S. Satija, *Science* **315**, 353 (2007).
- 37) K. L. Kearns, S.F. Swallen, M. D. Ediger, Y. Sun, and L. Yu, *J. Phys. Chem. B* **113**, 1579-1586 (2009).
- 38) Q. Zheng, Y. Zhang, M. Montazerian, O. Gulbiten, J. C. Mauro, E. D. Zanotto, and Y. Yue, *Chem. Rev.* **119**, 7848-7939 (2019).



小林 美加
Mika Kobayashi
E-mail: mika@iis.u-tokyo.ac.jp



田中 肇
Hajime Tanaka
E-mail: tanaka@iis.u-tokyo.ac.jp