HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高濃度グリセロール水溶液の高圧力下誘電分光測定とガラス転移ダイナミクス
Author(s)	佐々木, 海渡; 鈴木, 芳治; 新屋敷, 直木
Citation	低温科学, 84, 93-100
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.93
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99021
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_p093-100_LT84.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 84 （2026） 93–100
doi: 10.14943/lowtemsci. 84. 93

高濃度グリセロール水溶液の高圧力下誘電分光測定とガラス転移ダイナミクス

佐々木 海渡 [1,2)]，鈴木 芳治 [1)]，新屋敷 直木 [1,2)]

2025 年 8 月 31 日受付，2025 年 11 月 29 日受理

高溶質濃度グリセロール水溶液（60 wt.%）に対して，198 Kにおける高圧力下誘電緩和測定を実施し，協同的および局所的分子運動の圧力依存性を解析した．低圧で観測される誘電損失スペクトル中の単一の緩和ピークが，加圧することで2成分（α緩和とν緩和）に分離し，それぞれ協同的運動（α緩和）および局所的運動（ν緩和）に対応することが確認された．このような緩和挙動は，大気圧下におけるエチレングリコールオリゴマー水溶液に対して報告されている温度依存性とよく一致しており，水溶液中のガラスダイナミクスにおいて，圧力と温度逆数という二つの熱力学的制御変数が実効的に類似した役割を果たすことを示している．

High-pressure Dielectric Measurements and Glass Transition Dynamics of Highly Concentrated Aqueous Glycerol Solution

Kaito Sasaki[1,2], Yoshiharu Suzuki[1], Naoki Shinyashiki[1,2]

Dielectric relaxation measurements were performed at 198 K on a highly concentrated aqueous glycerol solution (60 wt.%) under high pressure, in order to investigate the pressure dependence of cooperative and local molecular dynamics. With increasing pressure, a single relaxation peak observed in the dielectric loss spectrum gradually separated into two distinct components, which were assigned to α-relaxation (cooperative motion) and ν-relaxation (local motion), respectively. The pressure dependence of the α-relaxation time indicated that the glass transition occurs near 1.1 GPa. The overall behavior of the relaxation strength and relaxation time closely resembles previous results reported for aqueous diethylene glycol solutions at ambient pressure, where the separation of motional modes and glass transition were induced by decreasing temperature. The similarity of glass dynamics between aqueous glycerol solution and aqueous diethylene glycol solution suggests that both temperature and pressure act as effective and interchangeable control parameters, governing the dynamic landscape of supercooled aqueous systems.

キーワード：グリセロール水溶液，ガラス転移，誘電緩和，高圧力
aqueous glycerol solution, glass transition, dielectric relaxation, high-pressure

1．はじめに

液体がガラス状態へと移り変わる過程における分子運動の変化を知ることは，液体の性質や構造を理解するうえで重要である．（Donth, 2001）このような観点から，特に水を含む系においては，多様な水素結合構造がダイナミクスに複雑な影響を及ぼすことから，長年にわたり水溶液中の水の動的構造の研究が精力的に進められてきた．（Ngai,

連絡先
佐々木　海渡
東海大学 理学部 物理学科
〒 259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1
Tel: 0463 58 1211
Email: sasaki.kaito.w@tokai.ac.jp

1）東海大学理学部物理学科
Department of Physics, School of Science, Tokai University, Hiratsuka, Japan
2）東海大学マイクロ・ナノ研究開発センター
Micro/Nano technology center, Tokai University, Hiratsuka, Japan

2011）これまでの水溶液のガラス転移に関する先行研究の多くは，大気圧下における温度変化を通じて，緩和現象の温度依存性を明らかにすることに主眼が置かれてきた．（Shinyashiki et al., 2008; Sudo et al., 2002, 2004）その中で，多数の分子の協同的な分子運動に対応するα緩和と，主に水の局所的な分子運動に対応するν緩和の分離や，それらの動的起源に関する議論が現在でも続いている．（Sasaki and Suzuki, 2024; Ngai et al., 2025）

特に，水–グリセロールのような凍結を回避できる水溶液系は，高い溶質濃度において広い温度範囲で液体状態を維持できるため，誘電緩和測定を通じて水および溶質分子の動的挙動を精密に調べる上で優れたモデル系であるとされてきた．（Hayashi et al., 2005, 2006; Puzenko et al., 2005; Sudo et al., 2004）このような系において得られた誘電スペクトルは，温度変化に応じて分子運動モードがどのように分離・発達していくかを明確に反映しており，水溶液のガラス転移や過冷却液体の理解において多くの知見をもたらしてきた．

一方で，圧力という熱力学的制御変数が水溶液中に階層的に存在する複数の分子運動に与える影響については，ガラス転移に関係する研究のみに注目すれば，温度と比較して十分に体系的な検討がなされているとは言いがたい．（Grzybowska et al., 2010; Sasaki and Suzuki, 2024）圧力は分子間距離や水素結合ネットワークの構造に直接作用し，液体の構造や運動性に変化をもたらすと考えられるにもかかわらず，圧力の誘電応答に対する影響については未解明な点が多く残されている．

本研究では，溶質濃度60 wt.% のグリセロール水溶液を用い，圧力を変数とした高圧力その場誘電緩和測定を行うことで，水およびグリセロールの分子運動が圧力によってどのように変化するかを検討した．特に，高圧力下での協同運動と局所運動の明確な分離化と分離された2つの運動モードの圧力依存性の違いに注目した．本研究で用いた 60 wt.% グリセロール水溶液は，この濃度域の代表的なモデル系であり，氷晶析出をほぼ完全に抑制しつつ広い温度範囲で均一な液体状態を維持できることが知られている．近年の研究から，このような高濃度系における溶媒水のダイナミクスは濃度を希釈していくと高密度状態の純水に連続的に接続することが示されており（Sasaki and Suzuki, 2024），協同運動と局所運動の分離を議論する上で有効なモデル系と位置づけられる．

2. 実験方法

グリセロール（富士フイルム和光純薬）に純水（Milli-Q水）を加え，質量濃度60 wt.%のグリセロール水溶液を調製し，本実験に用いた．誘電率の測定にはインピーダンスアナライザ（Solartron 1260）を用い，測定周波数範囲は10 mHzから1 MHzとした．電極には5 mm × 7 mmの平行平板電極を使用し，その間隔は約1 mmに設定した．

調製した水溶液は平行平板電極とともに，直径15 mm，内径11 mmのインジウム製円筒容器に封入した．容器全体はピストンシリンダー型の高圧セルに収容され，ピストンを介して上下から荷重を加えることで加圧を行った．圧力セルの詳細については，文献（Sasaki and Suzuki, 2024）のSupporting Informationを参照されたい．

高圧下での誘電率測定は，以下の温度・圧力条件で実施した．まず，試料を1気圧下で198 Kまで冷却した後，圧力を段階的に上昇させ，最終的に1.4 GPaまで到達させた．各圧力点において温度と圧力が十分に安定したことを確認したうえで，誘電スペクトルの測定を行い，加圧による液体状態からガラス状態への変化を調べた．

3. 結果および考察

3.1 誘電緩和スペクトルとカーブフィットおよび緩和パラメータ

図1に高圧力下での60 wt.%グリセロール水溶液の198 Kでの複素誘電率のスペクトルを示す．図1（a）が実数部（ε’），図1（b）が虚数部（ε”）のスペクトルである．最も低い圧力（0.08 GPa）のスペクトルでは，実数部に1つのステップ，虚数部に1つのピークが観測された．このステップとピークは加圧とともに低周波側へとシフトし，0.88 GPa以上の圧力では明確に2つのステップとピークが現れ，2つに分離したように見える．分離の様子をより明確に示すため，虚数部のスペクトルを縦方向に任意にずらしたグラフを図2に示した．1 GPaより高い圧力では，2つに分離したピークのうちの低周波側の成分は観測周波数窓の下限を超えて低周波側へ移動した．この分離と2つのピークおよび2つのステップの存在は，水溶液中に2種類の分子運動が存在することを意味している．過去の報告から，0.88 GPa以上の圧力で観測された2つの分子運動は，低周波数側の成分が水分子とグリセロール分子の協同的な運動であり，高周波数側の成分が主に水分子の局所的な運動であることがわかった．（Sasaki and Suzuki, 2024）そのため，過去の報告に倣い，低周波数側に現れた分子運動をα緩和，高周波数側に現れ

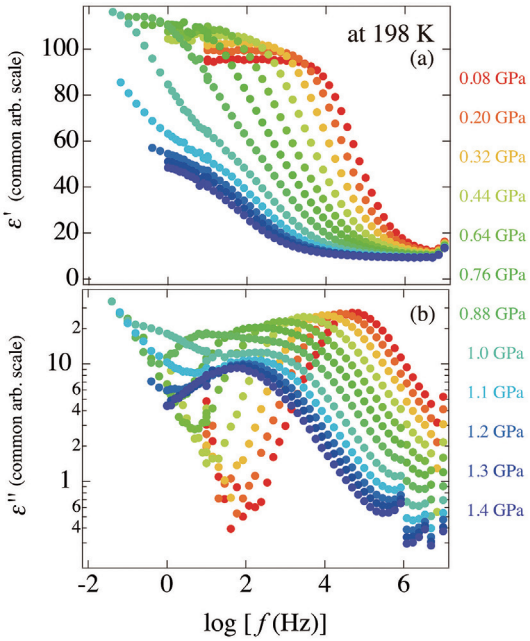

図1：198 Kにおける様々な圧力のもとでの60 wt.%グリセロール水溶液の複素誘電率の(a)実部，(b)虚部の周波数依存性．プロットの色は各測定圧力に対応している．縦軸は，高圧セルの幾何容量を高精度に決定していないため絶対単位には換算しておらず，本研究内で一貫した共通スケールで表示している．

Figure 1: Frequency dependence of the (a) real part (ε′) and (b) imaginary part (ε″) of the complex dielectric permittivity of a 60 wt.% glycerol–water solution at 198 K, measured at different pressures. Curve colors indicate the applied pressure. Vertical axes are shown in a common arbitrary scale, because the absolute dielectric permittivity could not be determined due to uncertainties in the cell geometry (see text).

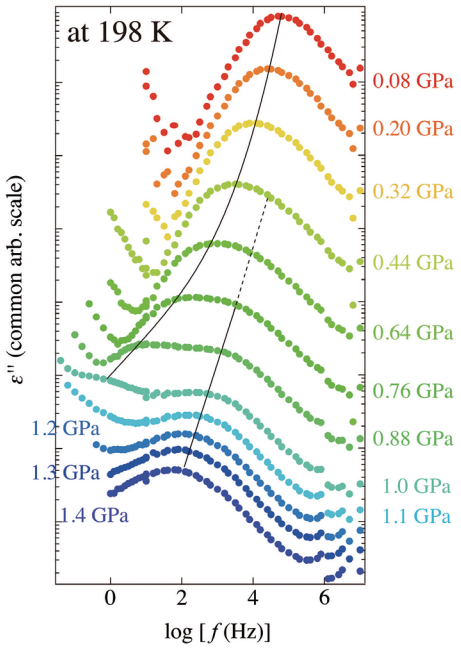

図2：198 Kにおける様々な圧力のもとでの60 wt.%グリセロール水溶液の複素誘電率の虚部の周波数依存性．プロットの色は各測定圧力に対応している．縦軸は図1と同様に，絶対単位には換算せず，本研究内で一貫した共通スケールで表示している．ピーク分離を明確に示すため，各スペクトルは縦方向にシフトさせている．図中のカーブは加圧により分離していくピークを表している．

Figure 2: Frequency dependence of the imaginary part (ε″) of the complex dielectric permittivity of a 60 wt.% glycerol–water solution at 198 K measured at different pressures. Symbol colors indicate the applied pressures. The vertical axis is plotted in the same common arbitrary scale as in Fig. 1, without conversion to absolute units. Each spectrum is vertically shifted for clarity. For clarity, each spectrum is vertically shifted to emphasize the peak separation. The curves illustrate how the peaks split with increasing pressure.

た分子運動をν緩和と呼ぶことにする．

2つの分子運動をより定量的に議論するため，Kohlrausch- Williams- Watts（KWW）式（Kohlrausch, 1854; Williams and Watts, 1970）とCole-Cole式（Cole and Cole, 1941），直流電気伝導成分と高周波数誘電率（ε_∞）を足し合わせた次式によるカーブフィットをスペクトルに対して行った．KWW式はα緩和を，Cole-Cole式はν緩和を再現するためにそれぞれ用いた．

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_\nu}{1+(i\omega\tau_\nu)^\beta} + \Delta\varepsilon_\alpha \int_0^\infty \left(-\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t}\right)\exp(-i\omega t)\,\mathrm{d}t + \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0} \quad (1)$$

$$\text{ただし，} \Phi = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_\alpha}\right)^{\beta_{\mathrm{KWW}}}\right]$$

ここでε^*は複素誘電率，$\Delta\varepsilon$は緩和強度，iは虚数単位，ωは角周波数，τは緩和時間，βはピークの対称な広がりを表すパラメータ，β_{KWW}はピークの非対称な広がりを表すパラメータ，tは時間，σは導電率，ε_0は真空の誘電率である．添字のαとνはα緩和，ν緩和を意味する．ただし，低圧力側では2つのピークを分離して解析することが困難であったため，カーブフィットは0.6 GPaより高い圧力で得られたスペクトルに対して行った．カーブフィットの例として，198 K，1 GPaでの虚数部のスペクトルを上式（(1) 式）で得られたフィッティング曲線とともに図3に示す．

カーブフィットにより得られた198 Kにおける2つの分子運動の緩和強度，緩和時間，さらに，導電率の圧力依存性を図4に示す．ここで，緩和強度と導電率の縦軸は，いずれも絶対単位には換算していない．高圧セルでは圧力印加に伴い電極間隔などセルの幾何学的条件を精密に決定することが難しく，電極の幾何容量を高精度に見積もることができないためである．ただし，全ての測定は同一セル・同一電極配置で行っており，本研究内の全データは，共通の比例定数を含む一つのスケール上に表示している．したがって，緩和強度の和や導電率との比較は，この共通スケー

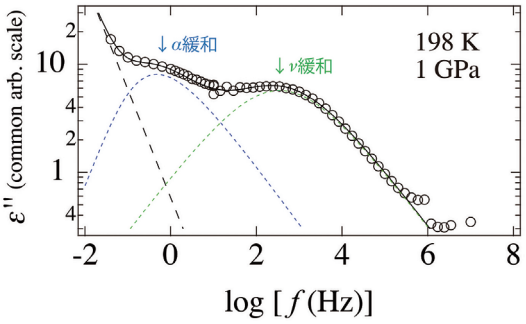

図3：198 K，1 GPaでの60 wt.%グリセロール水溶液の複素誘電率の虚数部の周波数依存性へのカーブフィット例．プロットは実測値である．縦軸は図1と同様に，絶対単位には換算せず，本研究内で一貫した共通スケールで表示している．カーブフィットの結果として，黒実線は仮定したすべての成分の総和（式1），緑点線は仮定したν緩和，青点線は仮定したα緩和，黒ダッシュ線は仮定した直流電気伝導成分である．

Figure 3: Example of curve fitting to the imaginary part (ε″) of the complex dielectric permittivity of a 60 wt.% glycerol–water solution at 198 K under 1 GPa. The vertical axis is plotted in the same common arbitrary scale as in Fig. 1, without conversion to absolute units. Symbols denote the experimental data. The black solid curve represents the total fit (Eq. 1), while the green dotted, blue dotted, and black dashed curves correspond to the assumed ν-relaxation process, α-relaxation process, and dc conductivity contributions, respectively.

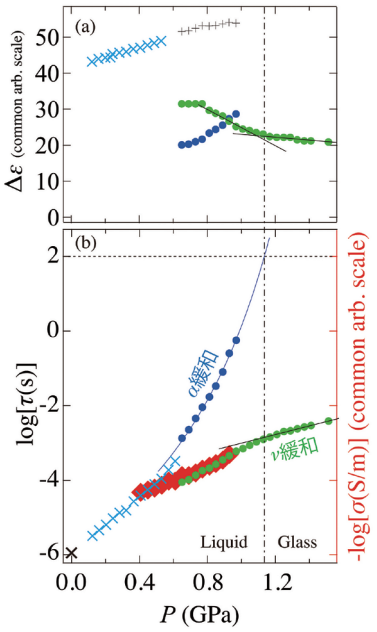

図4：カーブフィットにより得られた60 wt.%グリセロール水溶液の198 Kでのα緩和とν緩和の（a）緩和強度および（b）緩和時間の圧力依存性．緩和強度は，電極の幾何形状に起因する未知の比例定数を含む共通スケールで表示した．青色，緑色のプロットはそれぞれα緩和，ν緩和に対応している．(a)のパネルにはα緩和とν緩和の緩和強度を足し合わせた値（$\Delta\varepsilon_{\alpha+\nu}$）を＋のプロットで示した．また，0.5 GPa以下では水色の×のプロットにより，実数部で観測されるステップの高さを$\Delta\varepsilon_{\alpha+\nu}$に対応する量としてプロットした．(b)のパネルの水色の×印は，0.5 GPa以下の圧力領域において，虚数部スペクトルに現れたピークのピーク周波数から求めた緩和時間を示している．(b)のパネルの黒色の×のプロットは1気圧での60 wt.%グリセロール水溶液の198 Kでの緩和時間の文献(Sudo et al., 2002)をプロットした．青色のカーブはα緩和の緩和時間に対するVF式によるカーブフィットにより得られた．黒実線は見やすさのために引いた．垂直に引かれた一点破線はα緩和の緩和時間が100 sとなる圧力として定義したガラス転移点を示した．(b)のパネルに水平に引かれた点線は緩和時間100 sを示した．(b)のパネルには，同じ共通スケール上に導電率を赤色のひし形のプロットで重ねて示した．ここでは導電率の絶対値そのものではなく，圧力に対する相対的な変化に着目している．

Figure 4: Pressure dependence of (a) relaxation strength and (b) relaxation time for the α- and ν-relaxation processes obtained by curve fitting to the spectra of a 60 wt.% glycerol–water solution at 198 K. Relaxation strength is plotted in a common arbitrary scale that includes an unknown proportionality constant arising from uncertainties in the cell geometry (see text). Blue and green symbols represent the α- and ν-relaxation processes, respectively. In the top panel, the sum of the α- and ν-relaxation strengths is shown as '+' symbols. In the panel (a), light blue × symbols indicate the step height of the real part spectra at pressures below 0.5 GPa. In the panel (b), light blue × symbols indicate relaxation times estimated from the peak frequencies of the imaginary part spectra at pressures below 0.5 GPa, and black × symbols denote literature values (Sudo et al., 2002) at 198 K and 1 atm for a 60 wt.% glycerol–water solution. The blue curve represents the VF fit to the α-relaxation time. For clarity, a black solid lines are added to guide. The vertical dot-dashed line indicates the glass transition point, defined as the pressure at which the α-relaxation time reaches 100 s. The horizontal dotted line indicates 100 s. Red diamonds show the electrical conductivity plotted on the same normalized vertical scale for comparison; here we focus on the relative pressure dependence rather than the absolute magnitude of σ.

ル上で相対変化に着目して行っている．なお，導電率についてはグラフの見やすさのため縦軸を-log σとし，各圧力点のデータを縦方向に一定量だけシフトして表示した．

まず緩和強度の圧力依存性（図4(a)）について説明する．α緩和の緩和強度（青●印）は圧力の上昇に伴って増大した．他方，ν緩和の緩和強度（緑●印）は0.6 GPa からおよそ1.1 GPaまでは減少し，1.1 GPa以上ではあまり変化しなくなった．図4(a) にはα緩和とν緩和の緩和強度を足し合わせた値（$\Delta\varepsilon_{\alpha+\nu}=\Delta\varepsilon_{\alpha}+\Delta\varepsilon_{\nu}$，＋印）も示しており，これは圧力の増加に対して単調に増加した．なお，0.5 GPa以下の圧力領域では，α緩和とν緩和が十分に分離せず，それぞれの緩和過程の緩和強度を求めることが困難であったことから，$\Delta\varepsilon_{\alpha+\nu}$に相当する量として，0.5 GPa以下の圧力領域で実数部スペクトルに現れるステップの高さを求め，図4(a) にプロットした（青×印）．この値は，0.5 GPa以下の圧力領域で観測された一組のステップとピークを単一の誘電緩和であると仮定した場合のその緩和過程の緩和強度に対応する．このステップ高さは$\Delta\varepsilon_{\alpha+\nu}$と滑らかに接続しており，低圧力側で観測された単一の緩和過程が，より高圧力ではα緩和とν緩和に分離することを定量的に裏付けることを示している．

次に緩和時間の圧力依存性（図4(b)）について説明する．

α緩和の緩和時間は圧力の上昇に伴い大きくなった．この圧力依存性を次式で解析した．

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{B}{P_0 - P}\right] \quad (2)$$

ここでτ_0は198 K，0 GPaでの緩和時間，Pは圧力，P_0とBはフィッティングパラメータである．上式はアレニウスプロットにおけるVogel–Fulcher（VF）型の緩和時間の温度の逆数依存性（Fulcher 1925; Vogel 1921）を修正することで得た．同様の解析が純粋なグリセロールの協同運動の緩和時間の圧力依存性に対して行われている．（Pronin et al., 2010）

ガラスの物理の分野では，誘電分光測定を始めとした種々の動的な分子運動の測定において，協同運動の緩和時間が100 sから1000 sになる温度，もしくは圧力をガラス転移点と定義している．（Donth, 2001）このように決定したガラス転移点は熱的に決定されるガラス転移点とよく一致することが知られている．そこで，本研究ではガラス転移点を，α緩和の緩和時間に対する式(2)によるカーブフィットの結果を用いて，緩和時間が100 sに外挿することで求めた．この水溶液は，198 Kでは1.1 GPa付近にガラス転移点があることが予想された．

一方で，ν緩和の緩和強度と緩和時間の圧力依存性に注目すると，1.1 GPa付近でその傾向の変化が観測された．まず緩和強度については，およそ1.1 GPaを境に圧力依存性が変化した．さらに緩和時間の圧力依存性においても，同じく1.1 GPa付近で傾きが変化し，1.1 GPa以上の圧力領域では，それ以下の圧力領域と比べて圧力に対する変化がより緩やかになっていた．ν緩和の振る舞いの変化が，いずれもα緩和の解析から見積もられたガラス転移圧力（約1.1 GPa）と同じ圧力付近で生じていることから，ν緩和もまたこの系のガラス転移を敏感に反映していることが明らかになった．

なお，参考のため，水色の×のプロットにより，0.6 GPa以下の圧力領域における，虚数部のスペクトルのピーク周波数から計算した緩和時間を示した．カーブフィットにより得られたα緩和の緩和時間と矛盾しない結果が得られた．また，1気圧で行われた同じ水溶液の198 Kでの誘電緩和時間（Sudo et al., 2002）を黒色の×のプロットにより示した．この黒色の×のプロットは水色の×のプロットとよくつながった．

3.2　大気圧下での実験との比較

Sudoらの研究では，大気圧下におけるエチレングリコールオリゴマーの高濃度水溶液について，広帯域の誘電緩和測定を行い，温度の低下に伴って一つの緩和ピークが2つの成分に分離する様子を詳細に検討している．（Sudo et al., 2004）本稿では特に，65 wt.%ジエチレングリコール水溶液の結果を紹介する．図5には65 wt.%ジエチレングリコール水溶液で観測された2つの誘電緩和の緩和強度（図5（a））および緩和時間（図5（b））の温度の逆数依存性（Sudo et al., 2004）を示している．

Sudo らは，高温領域では誘電損失スペクトルにおいて単一の緩和ピークが観測され，その過程は広く非対称な損失ピークを持ち，KWW 関数で良好に記述されると報告している．さらに，この緩和時間は温度の低下に伴い増大し，その逆数依存性は VF 式に従うことを示している（Sudo et al., 2004）．

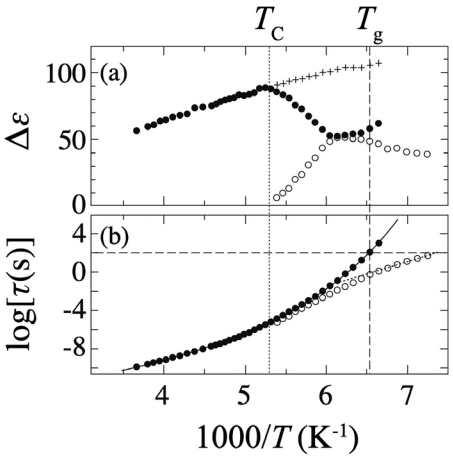

図5：1気圧のもとでの65 wt.%ジエチレングリコール水溶液のα緩和とβ緩和の(a)緩和強度と(b)緩和時間の温度の逆数依存性．文献（Sudo et al., 2004）よりデータを抽出し，プロットした．塗りつぶしのプロットはα緩和，白抜きのプロットはβ緩和である．＋のプロットはα緩和とβ緩和の緩和強度を足し合わせた値である．垂直に引かれた破線はα緩和の緩和時間が100 sとなる温度として定義したガラス転移温度（T_g）を示している．垂直の破線はα緩和から求めたガラス転移温度（T_g），垂直の点線はクロスオーバー温度（T_C）を示している．(b) の水平の破線は緩和時間100 sを，黒実線はα緩和の緩和時間に対するVF式によるカーブフィットを示している．T_c以下のβ緩和の緩和時間に対しては，見やすさのために黒点線を引いた．

Figure 5: Temperature dependence (in inverse temperature) of (a) relaxation strength and (b) relaxation time for the α- and β-relaxation processes of a 65 wt.% diethylene glycol–water solution under 1 atm. Data are extracted from Ref. (Sudo et al., 2004). Filled and open symbols correspond to α- and β-relaxation processes, respectively, and '+' symbols represent the sum of their relaxation strengths. The vertical dashed line indicates the glass transition temperature (T_g), defined as the temperature where the α-relaxation time reaches 100 s, while the vertical dotted line marks the crossover temperature (T_c). The horizontal dashed line in panel (b) marks 100 s. The black solid curve represents the VF fit to the α-relaxation time. For clarity, a black dotted line is added to guide the β-relaxation times below T_g.

一方，Sudo らの解析によれば，ある閾値温度（クロスオーバー温度T_C）を下回ると，新たな緩和成分が高周波側に現れ，α緩和とβ緩和の2つの過程に分離する（図5（b））．比較的小さな緩和時間を持つ緩和過程は文献上β緩和と記述されているが，本稿では先に述べたν緩和と同じ起源を持つ成分と位置づける．このことから，以降はβ緩和をβ（ν）緩和と記述する．Sudo らは，α緩和の緩和時間が100 sに達する温度をT_gと定義すると，65 wt.% ジエチレングリコール水溶液では約185 K付近でガラス転移が起こると結論づけている．また，β（ν）緩和が空間的に制限された領域における非協同性の局所的分子運動に起因すると解釈し，特にT_g以下では緩和時間がArrhenius則に従うことを示した．（Sudo et al., 2004）

緩和強度（Δε）の温度依存性についても，Sudo らは明瞭なクロスオーバーを報告している（図5（a））．高温域では単一の緩和過程の強度が温度低下とともに一貫して増加するが，T_C付近を境にβ（ν）緩和が出現し，その強度が急激に立ち上がる．他方，α緩和の強度はT_Cを下回ると減少に転じる．しかし，両者の和（$\Delta\varepsilon_\alpha+\Delta\varepsilon_\beta$）は温度の逆数に対して滑らかに増加を続け，高温域での単一緩和過程の外挿と連続的に接続する．Sudoらはこの結果から，T_C以上では単一の緩和過程が支配的であり，温度低下に伴ってそれが協同的なα緩和と局所的なβ（ν）緩和に分岐するという描像を提示している（Sudo et al., 2004）．

本研究で我々が60 wt.%グリセロール水溶液に対して行った圧力依存性の解析では，Sudo らが報告したジエチレングリコール水溶液の温度依存性（Sudo et al., 2004）とよく対応する挙動が確認された．具体的には，α緩和とβ（ν）緩和がもともと1つであった誘電緩和から分離し，ガラス転移点付近ではそれぞれの緩和強度が逆方向に変化する点，および両者の緩和強度の和が熱力学変数（温度もしくは圧力）の変化に対して単調な挙動を示す点が共通している．さらに，緩和時間の圧力依存性のプロファイルも，横軸を温度の逆数から圧力に置き換えただけで，特にガラス転移点付近では類似した振る舞いを示していた．これらの振る舞いはグリセロール水溶液（Sudo et al., 2002），フルクトース水溶液（Shinyashiki et al., 2008）とも共通している．

このような顕著な対応関係は，グリセロール水溶液においても，温度の低下によるガラス化と圧力の上昇によるガラス化が，本質的に同様の分子動力学的変化――すなわち，協同運動の凍結と局所運動の分離――を引き起こすことを示唆している．誘電応答を通じたこの観測は，水溶液のガラス転移現象が熱力学的制御変数の種類にかかわらず共通の物理機構に支配されていることを示すものであり，ガラス転移現象の普遍性と，誘電分光法による分子動力学の抽出手法の有効性を改めて支持する結果といえるだろう．

3.3　電気伝導とν緩和緩和時間

図4（b）に示すように，本研究で用いた198 K，高濃度グリセロール水溶液では，導電率の圧力依存性が，少なくとも0.6–1.0 GPaの圧力範囲においてν緩和の緩和時間の圧力依存性とよく似た傾向を示すことが分かった．このことは，この温度・圧力・組成条件の下では，液体中の電荷輸送が協同的な分子運動（α緩和）ではなく，より局所的な分子運動（ν緩和）と強く結びついている可能性を示している．

一般に，常圧下の液体における電気伝導は荷電粒子の熱的拡散輸送によって担われており，その拡散係数は液体の粘性率ηと密接に関係している．実際，イオン性液体（Wojnarowska et al., 2013）や電解質水溶液（Nakanishi et al., 2012）では，導電率σと粘性率が強く連動し，粘性率が増大すれば荷電粒子の運動性が低下するため導電率も減少することが知られている．したがって，電荷輸送は液体全体の粘性に律速される現象として扱うのが，ひとつの標準的な描像である．

ガラスの物理の文脈でも，α緩和の緩和時間τ_αが液体の粘性率ηと強くカップルしていることが多くの研究により示されている（Angell, 1991）．特に過冷却液体では，τ_αとηの間にほぼ比例関係が成り立つ場合が多く，その結果として導電率がτ_αと逆相関を示すことがしばしば報告されてきた（Köhler et al., 2008）．このような結果に基づけば，「電荷輸送のダイナミクスは基本的にはα緩和の時間スケールに従う」という理解が自然である．一方で，イオン性液体や高分子電解質などでは，導電率がτ_αやηから部分的に「ずれる」いわゆるσ–τ_α decouplingが報告されており，必ずしもすべての系で単純な比例関係が成り立つわけではないことも知られている．

本研究で調べた高圧下の高濃度グリセロール水溶液の場合，圧力依存性に関して導電率はα緩和の緩和時間とはほとんど連動せず，ν緩和の緩和時間とよく似た挙動を示す．これは，本系が「σがτ_αによって一義的に決まる」という単純な図式から外れており，高圧下の水系溶液におけるσ–τ_α decouplingの一例になっていると解釈できる．同様の傾向は，1気圧下でいくつかの水溶液の温度依存性を調べた研究でも報告されており，そこでも導電率が液体全体の粘性ではなく，より局所的なダイナミクスと結びつく可能性が指摘されている．本研究の結果は，このようなdecoupling的な振る舞いが，高圧下・高濃度グリセロー

ル水溶液においても現れうることを示す具体例と位置づけられる．

ここで我々は，電荷輸送機構として，水素結合ネットワークを持つ水系溶液で一般に起こりうるメカニズムのひとつとして，水分子の回転運動に伴うプロトンの連鎖的な跳躍輸送を想定している．この過程は空間的には局所的であり，液体全体の粘性率や構造緩和とはある程度独立した時間スケールで進行しうる．そのため，電荷輸送の時間スケールがν緩和の時間スケールと一致して観測されることは，水分子の局所的な再配向ダイナミクスが電気伝導に直接寄与しているという解釈と整合的である．ただし，本研究のデータのみからこの機構を唯一のものとして特定することはできず，有力な候補の一つとして位置づけるにとどまる．

一方，本研究では高圧下の圧力依存性に焦点を当てており，同じ高濃度グリセロール水溶液について常圧下での温度依存性を系統的に比較してはいない．そのため，本試料が常圧条件でも同様のσ–τ_α decouplingを示すかどうか，また本節で議論したメカニズムがどの程度まで一般の水系溶液に拡張できるかについては，今後，常圧・高圧の双方で温度・圧力依存性を系統的に測定し，他の組成系とも比較することが必要である．

4. おわりに

本研究では，高濃度グリセロール水溶液（60 wt.%）に対して圧力を変数とした高圧力下誘電緩和測定を行い，協同的および局所的な分子運動の圧力応答を検討した．その結果，従来の温度を変数とした大気圧下の研究と類似した挙動が圧力によっても再現されることが明らかとなり，水溶液における協同運動と局所運動の分離という普遍的な動力学的特徴が，温度・圧力のいずれの制御変数においても現れることを示した．

さらに，本研究で対象とした198 K，高濃度グリセロール水溶液の高圧条件においては，導電率の圧力依存性がν緩和の緩和時間の圧力依存性と高い相関を示すことが分かった．これは，1気圧下で温度依存性を調べた一部の水溶液系で報告されている結果と同様に，少なくとも本研究で扱った条件のもとでは，電荷輸送が局所的な分子再配向運動に強く結びついている可能性を示唆している．本結果は，高圧下の水系溶液において電気伝導を議論する際に，局所的な分子ダイナミクスの役割を考慮する必要があることを示す一例である．

今後は，圧力・温度の二変数制御による詳細なマッピングや，他の溶質系との比較検討を通じて，水溶液における局所運動の起源や電荷輸送メカニズムと圧力の関係について，さらなる検証を進める必要があると考えられる．

謝辞

本研究は部分的に科研費（23K13075，22K03559）の支援を受けた．また，本研究の一部は物質・材料研究機構で実施された．関係各位に深謝する．

参考文献

Angell, C. A. (1991) Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems. *J. Non-Cryst. Solids*, **131–133**, 13–31.

Cole, K. S., and R. H. Cole (1941) Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *J. Chem. Phys*., **9**, 341–351.

Donth, E.-J. (2001) The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials. Springer, Berlin.

Fulcher, G. S. (1925) Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **8**, 339–355.

Grzybowska, K., M. Paluch, A. Grzybowski, S. Pawlus, S. Ancherbak, D. Prevosto, and S. Capaccioli (2010) Dynamic crossover of water relaxation in aqueous mixtures: effect of pressure. *J. Phys. Chem. Lett.,* **1**, 1170–1175.

Hayashi, Y., Puzenko, A., Balin, I., Ryabov, Y. E., and Feldman, Y. (2005) Relaxation dynamics in glycerol water mixtures. 2. Mesoscopic feature in water rich mixtures. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9174–9177.

Hayashi, Y., Puzenko, A., and Y. Feldman (2006) Slow and fast dynamics in glycerol–water mixtures. *J. Non Cryst. Solids*, **352**, 4696–4703.

Kohlrausch, R. (1854) Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche. *Ann. Phys. Chem.*, **167**, 179–214.

Köhler, M., Lunkenheimer, P., and A. Loidl (2008) Dielectric and conductivity relaxation in mixtures of glycerol with LiCl. *Eur. Phys. J. E,* **27**, 115–122.

Nakanishi, M., P. Griffin, E. Mamontov, and A. P. Sokolov (2012) No fragile to strong crossover in LiCl H_2O solution. *J. Chem. Phys*., **136**, 124512.

Ngai, K. L. (2011) Relaxation and Diffusion in Complex Systems. Springer New York.

Ngai, K. L., Y. Zhang, S. Capaccioli, and L. Wang (2025)

Properties of processes associated with the glass transition of water are isomorphic to those of other glass formers. *Chemical Physics*, **596**, 112748.

Pronin, A. A., M. V. Kondrin, A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, A. A. Volkov, P. Lunkenheimer, and A. Loidl (2010) Glassy dynamics under superhigh pressure. *Phys. Rev. E,* **81**, 041503.

Puzenko, A., Y. Hayashi, Y. E. Ryabov, I. Balin, Y. Feldman, U. Kaatze, and R. Behrends (2005) Relaxation dynamics in glycerol-water mixtures: I. glycerol rich mixtures. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6031–6035.

Sasaki, K., and Suzuki, Y. (2024) Cooperative and local molecular motion of high density water in glycerol aqueous solutions. *J. Phys. Chem. Lett.*, **15**, 11546–11552.

Shinyashiki, N., M. Shinohara, Y. Iwata, T. Goto, M. Oyama, S. Suzuki, W. Yamamoto, S. Yagihara, T. Inoue, S. Oyaizu, S. Yamamoto, K. L. Ngai, and S. Capaccioli (2008) The glass transition and dielectric secondary relaxation of fructose water mixtures. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 15470–15477.

Sudo, S., M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara (2002) Broadband dielectric study of α-β separation for supercooled glycerol-water mixtures. *J. Non Cryst. Solids*, **307–310**, 356–363.

Sudo, S., S. Tsubotani, M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara (2004) Dielectric study of the α and β processes in supercooled ethylene glycol oligomer–water mixtures. *J. Chem. Phys*., **121**, 7332–7340.

Vogel, H. (1921) The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature. *Phys. Z*., **22**, 645–646.

Williams, G., and D. C. Watts (1970) Non symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans. Faraday Soc*., **66**, 80–85.

Wojnarowska, Z., Y. Wang, J. Pionteck, K. Grzybowska, A. P. Sokolov, and M. Paluch (2013) High pressure as a key factor to identify the conductivity mechanism in protic ionic liquids. *Phys. Rev. Lett.,* **111**, 225703–225703.