

学 位 論 文 題 名

Long-range density fluctuation in the liquid-glass transition
studied by impulsive stimulated thermal scattering

(パルス誘導光散乱による液体-ガラス転移における
長距離密度揺らぎの研究)

学位論文内容の要旨

液体-ガラス転移では、液体からガラスへ移行するにつれて秒オーダーの極めて遅い密度ゆらぎの緩和現象が観測されることが知られている。緩和時間などの動的性質は、ガラス状態への移行領域(過冷却液体状態)において 10 桁以上にもわたって連続的に変化する。こうした緩和現象は、過冷却液体において特徴的な長さが存在して、その長さが温度の低下に伴って増大することによっておこると解釈する立場があり、液体-ガラス転移における空間相関の理解が重要課題となっている。

時間分解分光法のひとつであるパルス誘導光散乱(Impulsive Stimulated Thermal Scattering)は、特定の波数 q の密度揺らぎを選択的に励起して、その時間変化を実時間で直接観測することができる。その波数は空間スケールにして $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の大きさに対応し自在に制御できる。また、時間分解であるためナノ秒から秒オーダーまでの遅い運動を容易に観測することができ、ガラス転移のような遅い緩和があらわれる物理現象に対して極めて有力な手段である。

本研究では、密度揺らぎの緩和の波数依存性を通して、液体-ガラス転移における密度揺らぎの空間相関を明らかにするため、典型的なガラス形成物質である D-ソルピトール、グリセロール、サロールにおいてパルス誘導光散乱実験を行った。その結果、励起した密度揺らぎの時間変化を特徴づける 2 つの緩和時間(密度揺らぎの緩和時間と熱緩和時間)が、それぞれ、ガラス転移温度よりも数十度も高い温度 T_{max} 、 T_{hmax} において最大値を示し、これらの温度を境に低温では緩和時間が小さくなることがわかった。これは、ガラス転移温度に近づくにつれて緩和が連続的に遅くなるという一般的事実に反する新しい結果である。さらに、 T_{max} 、 T_{hmax} は観測する密度揺らぎの波数に依存し、測定波数を小さくするほどより低温になることがわかった。また、これらの結果は定性的には上記 3 物質に依らず、普遍的に観測された。

以上の実験結果は、過冷却液体中に、温度の低下とともに増大する密度揺らぎの相関長 ξ が存在するとうまく説明できる。温度 $T_{\max}$ において相関長 ξ と実験の測定スケール $\Lambda (= 2\pi/q)$ とのクロスオーバーが起こり、 $T_{\max}$ 以下では相関長 ξ が測定スケール Λ を越えるため、相関長 ξ で特徴づけられる運動とは異なる運動が観測されと考えられる。このことから、温度 $T_{\max}$ を $\xi = \Lambda$ となる温度であると解釈し、密度揺らぎの緩和の波数 q 依存性 (Λ 依存性) から、密度揺らぎの相関長の大きさを $2.75\mu\text{m}$ と見積もり、その温度依存性を得た。

本研究は、過冷却液体中での密度揺らぎの空間相関を、バルク状態においてはじめて明らかにしようとするものであり、従来ナノメートル程度であると報告されてきたものより大きな空間スケールである $2.75\mu\text{m}$ の密度揺らぎの相関が存在することを示唆する重要な結果をもたらした。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	八 木 駿 郎
副 査	教 授	徳 永 正 晴
副 査	教 授	和 田 宏
副 査	助教授	辻 見 裕 史
副 査	講 師	野 崎 龍 介

学 位 論 文 題 名

Long-range density fluctuation in the liquid-glass transition studied by impulsive stimulated thermal scattering

(パルス誘導光散乱による液体－ガラス転移における
長距離密度揺らぎの研究)

近年、過冷却液体のガラス転移に関する研究が盛んに行われてきている。ガラス転移において、高温からガラス転移温度に近づくにつれ過冷却液体の粘性が非常に大きくなることが知られている。粘性は密度ゆらぎの相関と本質的に同じであるから、ガラス転移の機構を解明するためには、密度ゆらぎの時間相関および空間相関の両相関についての情報が不可欠である。これまで、誘電測定、NMR、中性子散乱、光散乱など種々の実験により、密度ゆらぎの緩和時間の測定が精力的に行われ、密度ゆらぎの時間相関については膨大なデータが蓄積されて来ている。しかし、密度ゆらぎの空間相関に着目した研究は未開拓の分野で、今後の発展が待たれている状況にある。

本論文は、最新の実験方法であるパルス誘導光散乱法を用いて、過冷却液体のガラス転移の動的転移機構を理解する上で有益な情報を得ることを目的として、過冷却液体状態の密度ゆらぎの時間相関に加えて空間相関に関して実験研究してきた成果をまとめたものである。

典型的なガラス形成物質である D-ソルビトール、グリセロール、サロールにおいて、ガラス転移を特徴づける μm (10^{-6} m) オーダーの相関長さ (密度ゆらぎの空間相関を特徴づける長さ) の存在を示唆する全く新しい物理現象を発見したことが、本論文で最も評価すべきことである。その現象とは、分子間相互作用の強さが異なる上記 3 つの物質で普遍的に見つけた現象で、

- ① 密度揺らぎの時間相関を特徴づける2つの緩和時間（密度揺らぎの緩和時間と熱緩和時間）が、それぞれガラス転移温度よりも数十度も高い温度 T_{max} 、 T_{hmax} （両者はほぼ等しい温度）で最大値を持つピーク異常を示すこと
- ② T_{max} 、 T_{hmax} が散乱ベクトル q に依存し、 q を小さくするほどガラス転移温度に接近すること

である。これらの発見は、過冷却液体状態における密度ゆらぎの時空間構造の異常を実験事実として提示したもので、ガラス転移の動的転移機構を解明するうえで極めて意義深いものと言える。

さらに著者は、過冷却液体中に温度の低下とともに増大する相関長 ξ が存在すると考えると、発見した物理現象を矛盾なく説明できることを示した。すなわち、温度 T_{max} 、 T_{hmax} において相関長 ξ と散乱実験の測定スケール $\Lambda (= 2\pi / q)$ とのクロスオーバーが起こる結果、2つの緩和時間にピーク異常が観測されたと解釈した。この解釈に基づき、 T_{max} 、 T_{hmax} を $\xi = \Lambda$ となる温度であるとして、 q 依存性の実験結果から相関長 ξ の大きさを2-75 μm と定量的に見積もった。これまで、空孔に閉じこめた試料、薄膜にした試料、そして大きさの異なるプローブ分子を入れた試料を用いた実験があり、 ξ はnm (10^{-9} m) 程度であると報告されてきた。しかし、バルク状態（全く束縛のない、そしてプローブなどの不純物を含まない状態）の試料での測定は本研究が初めてで、その結果 μm (10^{-6} m) オーダーの空間相関が存在することを提起したことは、ガラス転移の動的転移機構の理解に対し、極めて重要な転機をもたらしたという意味で評価できる。

これを要するに、著者は、典型的なガラス形成物質の過冷却液体状態における密度ゆらぎの時空間構造に関する新知見を得たものであり、ガラス転移の動的転移機構の普遍的な理解に対して物理学上貢献するところ大なものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。