

学 位 論 文 題 名

Molecular dynamics of supercooled polyols
by broadband dielectric measurements

(広帯域誘電緩和測定による過冷却ポリオール分子ダイナミクス)

学位論文内容の要旨

過冷却液体のガラス転移現象は大変興味深い現象であり、古くから研究されているが、その機構はあまりよく分かっていない。ガラス転移現象は、必ずガラス転移温度 T_g 以上の過冷却液体状態における分子運動のスローイングダウンを伴い、そのオーダーは 10 桁以上におよぶ。また、過冷却液体状態には広い時空構造が存在することが知られている。ガラス転移現象の本質を知るためには、過冷却液体の動的構造を調べることに有益である。その有効な手段のひとつに広帯域誘電緩和測定がある。過冷却液体状態では、分子運動が様々な自由度をもつため、様々な誘電緩和過程が観測される。 α 緩和過程は構造緩和と呼ばれ、過冷却液体状態において観測される。その緩和時間は非アレニウス型 (Vogel-Fulcher 型) の温度依存性を示し、ある温度 T_0 において発散するようにふるまう。実際に α 緩和の緩和時間は T_g 付近で急激に増大し、このことは α 緩和がガラス転移に直接関わっているという考えに結びついている。 α 緩和は、分子の協同的な回転拡散に起因すると考えられ、その協同運動範囲の存在が示唆されているが、確たる証拠はまだ示されていない。一方、 α 緩和より高周波領域で観測される β 緩和過程は、局所緩和といわれ、その緩和時間はアレニウス型の温度依存性を示す。 β 緩和は過冷却液体状態だけでなくガラス状態でも観測されるため、過冷却液体やガラス固体といった複雑系アモルファスの本質に関わっていると考えられる。この起源については、これまで大きく分けて (A) 高温の液体状態の特徴を残し、過冷却液体内に局在した島のような領域に起因するモード、(B) 分子内揺らぎのような全ての分子に関わるモードという 2 つの理解があるが、どちらも様々な系における β 緩和を統一的に説明できない。過冷却液体を理解するためには、この α 緩和と β 緩和の起源を探ることが有益であろう。さて、ソルビトールは分子構造が簡単な割に比較的 β 緩和の強度が大きいので、 α 緩和と β 緩和の関係を観測しやすい。そこで、ソルビトールを中心としたポリオールを研究対象として選んだ。本研究の目的は、広帯域誘電緩和測定により、過冷却状態におけるポリオールの α 緩和と β 緩和の起源を探ることである。

購入した粉末状のサンプルには空気中の水分が含まれているため、室温、真空状態で約 6 時間ほど置き、サンプルを乾燥させた。その後、融点以上、真空状態で 24 時間熱処理して不純物や水分を除去したのち、測定温度まで急冷して過冷却液体状態を実現した。

広い測定周波数領域 (10 μ Hz ~ 10 GHz) をカバーするために、2 種類のサンプルセルを用い、4 種類の複素誘電率測定を行った。1 MHz 以下での測定に用いたサンプルセルは平行平板コンデンサ型、1 MHz 以上では同軸型である。10 μ Hz ~ 0.3 Hz では、われわれの研究室で作成した装置を使用し、ステップ電圧の印加に対する応答電流測定 (時間領域) から複素誘電率を求めた。平板の端の部分での電場の乱れを考慮して 3 端子法で測定し、微小電流の測定には tri-axial ケー

ブルを用いた。充電と放電両過程の測定には約 56 時間を要し、応答電流は 10^{-16} [A] のオーダーまで測定した。充電時にはサンプル内を通る微弱電流のために完全にはゼロにならず、誤差が大きくなりやすい。しかし放電時にはそのような微弱電流がないため正確なデータが得られやすく、通常は放電時のデータを採用した。0.1Hz~100Hz では FFT アナライザによる電圧電流位相測定、20Hz~1MHz では LCR メータを用いたインピーダンス測定、1MHz~10GHz ではネットワークアナライザによる複素反射係数測定(トランスミッションライン法)を行った。サンプルの温度制御は、緩和時間の温度依存性が大きい低温低周波測定において特に重要である。本研究では、エチレングリコール水溶液を満たした恒温バスを用い、コンデンサ型のセルの場合は、セルの入ったクライオスタットを直接恒温バスに沈め、数週間に及ぶ精密な温度制御を実現した。同軸型のセルの場合は、エチレングリコール水溶液をセル周りに循環させるジャケットを用いた。サンプルを過冷却液体状態にするため、低温測定では測定前に測定温度で十分待ち、ガラス化を防いだ。また高温測定においては、結晶化に伴う誘電緩和強度の大幅な減少を常にモニタし、結晶化が始まった場合はサンプルの温度を融点以上にあげて熱処理し直した。10μHz~10GHz における複素誘電率の周波数依存性を、全温度領域において測定するために、約 45 日間を要した。さらに数回同じ測定を行い、再現性を確認した。

まず、過冷却ソルビトールの誘電緩和測定を行って基本的な特徴を調べたところ、他の過冷却液体と同様に、Vogel-Fulcher 型の温度依存性を示す α 緩和とアレニウス型の温度依存性を示す β 緩和が観測された。さらに過冷却ソルビトールの誘電緩和機構を詳しく調べるために、等温状態におけるソルビトールの複素誘電率の時間発展を観測した。その結果、 α 緩和は β 緩和よりも強く結晶化の影響を受けていた。これは、 α 緩和は大きい領域に関わる過程に、 β 緩和は局所的な揺らぎに起因することを支持する。また、かなり結晶化が進行しても β 緩和の受ける影響は小さいため、 β 緩和過程の起源は(A)よりむしろ(B)に属すると考えられる。次にソルビトールに少量の水を添加した場合の効果も調べた。 α 緩和のふるまいは、ソルビトールの α 緩和が分子の協同運動に起因し、水分子がその協同性を小さくさせると考えると説明できた。また、 β 緩和のふるまいから、ソルビトール分子間の水素結合が束縛された水のようにふるまうことにより、 β 緩和が引き起こされると考えられた。ソルビトールの緩和過程の起源に対して得られたモデルが他のポリオールにも適用できるか調べるために、キシリトールとソルビトールキシリトール混合物(モル比 1:1)の誘電緩和測定を行い、ソルビトールと比較した。その結果、 α 緩和は分子の大きさよりも非常にスケールの大きい動的構造をもつことが示された。また、 β 緩和のふるまいは物質によって変わらず、その起源は同じであると考えられる。ところで、グリセロールはポリオールに属するが、 β 緩和ははっきりと観測されず、 α 緩和の高周波側のすそに wing が見られる。グリセロールの β 緩和をソルビトールやキシリトールのものと同様にふるまうとして見積もった。すると、Schneider らが観測したと主張しているグリセロールの第 2 緩和のふるまいと一致した。これより、グリセロールを含めたポリオールの β 緩和の起源は全て同じものだが、 α 緩和のふるまいが物質によって大きく異なるため、 β 緩和の現れ方が大変異なって観測されると考えられる。

われわれは、広帯域誘電緩和測定により、過冷却ポリオールの緩和機構について詳細な検討を行った。 α 緩和の起源として示唆されている分子の協同運動範囲が実際に存在すること、 β 緩和は、 α 緩和過程に寄与する分子運動が分子間に提供する空間構造にある OH 基に起因することが示された。つまり、提供された空間構造と緩和に寄与する実体により β 緩和の強度や活性化エネルギーは異なり、実体がなければ β 緩和が生じることはない。このように、過冷却ポリオールの α 緩和と β 緩和の緩和機構を具体的に提案することができた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小野寺 彰
副 査 教 授 大 川 房 義
副 査 助教授 辻 見 裕 史
副 査 講 師 野 寄 龍 介

学 位 論 文 題 名

Molecular dynamics of supercooled polyols by broadband dielectric measurements

(広帯域誘電緩和測定による過冷却ポリオール分子ダイナミクス)

過冷却液体のガラス転移は古くから知られる物性物理学の基本問題の1つであるが、その本質はあまりよく分かっていない。過冷却液体の特徴の一つに、その広い時空構造があげられる。時間構造からみると、特性時間が長い順に、 α 緩和過程、 β 緩和過程、速い β 緩和過程、boson ピークなどが共通に存在すると言われている。最も遅い α 過程の特性時間は温度の低下とともに急激に増大する。その変化は融点 ($\sim 0.1\text{ns}$) からガラス転移点 ($\sim 1\text{Ms}$) の間で 16 桁以上にもおよび、温度依存性は Vogel-Fulcher(VF)型と呼ばれる非アレニウス型である。一方、 β 過程は温度の低下とともに α 過程から分離するように観測され、温度依存性はアレニウスの型である。その特性時間は物質に依存する。速い β 過程と boson ピークの特性時間はそれぞれ 0.1ns 、 1ps 程度で、ほとんど温度依存性を示さない。これらの過程には、それぞれに対応した空間構造があるはずである。両者を合わせた動的構造を分子論的に理解することが過冷却液体の時空構造、ならびにガラス転移現象を解明することにつながると考えられ、複雑液体物理学の主要な研究テーマになっている。しかし、これらの動的構造の分子論的理解はあまり進んでいない。

申請者は、比較的単純な分子であるにもかかわらず β 緩和過程の緩和強度が大きなソルビトールとキシリトールに着目し、ガラス転移現象に密接に関係していると考えられる α 過程とそれから分岐する β 過程に的を絞り、その分子論的起源を明らかにする研究を行った。これらの物質はポリオールと呼ばれる多価アルコールで、液体状態でも水素結合による分子間相互作用が大きいと考えられている。 β 過程はガラス状態で盛んに研究されてきたが、過冷却液体状態においてはあまり調べられていない。それは、ガラス転移温度以上では α 過程が β 過程と接近するため、 α 過程に比べて緩和強度が小さい β 過程の正確な評価が困難だったためである。申請者は両過程の振る舞いを広い温度領域で精度よく観測するために、超広帯域誘電緩和法による $10\mu\text{Hz}$ から 10GHz にわたる複素誘電率測定を行った。時間領域応答電流測定法、fft アナライザによる電圧電流位相解析法、LCR メーターによるインピーダンス測定、2 種類のネットワークアナライザによるトランスミッションライン法の計 5 種類の異なる複素誘電率測定システムを駆使した超広帯域測定により、過冷却液体における α 過程と β 過

程を詳細に検討することが可能になった。実験の要となる 1mHz 以下の超低周波測定では、数週間に及ぶ精密な温度制御を行い、準安定である過冷却状態を維持した。

超広帯域誘電緩和測定により、過冷却状態におけるソルビトール、キシリトール及び両者の混合物（モル比 1:1）の α 過程と β 過程の全貌が明らかにされた。すべての物質において VF 型の温度依存性を示す α 緩和過程とアレニウス型の温度依存性を示す β 緩和過程の詳細が広い温度と周波数領域で決定された。その結果、 α 過程の温度依存性は物質のガラス転移温度に依存すること、 β 過程の温度依存性は物質によらないこと、両者の緩和時間分布の振る舞いもほとんど物質に依存しないことがわかった。ソルビトールの緩和過程における水添加効果の実験では、 α 過程の緩和時間は水添加により急激に小さくなるが β 過程の緩和時間は変わらないこと、 β 過程の誘電緩和強度は水添加とともに増加する傾向があるが α 過程の緩和強度は変化しないことがわかった。過冷却ソルビトールの等温結晶化に伴う複素誘電率の時間発展の実験からは、 α 過程は多数の分子に関わること、 β 過程は分子に比較して局所的な揺らぎに起因するが、その部分は系全体に均一に分布していることが示唆された。

これらの実験結果を総合的に考察した結果、 α 緩和は多数の分子の協同運動に起因し、近年示唆されている分子の協同運動領域が実際に存在すること、 β 緩和は協同運動領域の発達により分子の運動性が制限された結果新たに生じた分子間構造に起因し、ポリオールの場合は OH 基に関わる水素結合の揺らぎが β 緩和の素過程であることが示された。 β 緩和過程に対しては研究結果を一般化し、提供された分子間構造と β 緩和に寄与する実体により β 緩和の強度や活性化エネルギーは異なるという新しいモデルを提案した。このモデルは、ポリオールであるにも関わらず β 緩和が観測されないグリセロールの奇妙な性質を統一的立場から説明することを可能にした。

以上のような著者の研究は、過冷却液体の動的構造を超広帯域誘電緩和測定により調べ、その分子論的描像を具体的に明らかにしたものであり、複雑液体の時空構造の理解に大きな貢献をするものである。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。