

Dielectric relaxation of hydrogen-bonded liquids

(水素結合性液体における誘電緩和)

学位論文内容の要旨

分子中にOH基をもつ水素結合性液体は通常の液体とは異なる様々な特徴をもつ。こうした特異性の原因はその分子ダイナミクスにあるとされ、我々の生体内を始めとして様々なところで重要な役割を果たしていると考えられている。その特異性の一つは、過冷却状態になりやすく、簡単にガラス転移現象を起こすことである。この性質を分子論的に明らかにしようとこれまで盛んに研究が行われてきた。ガラス転移には必ず過冷却状態における分子運動のスローイングダウンが伴い、その速さの変化のオーダーは10桁にも及ぶ。そこでガラス転移現象の本質を理解するためには、過冷却液体の動的構造を調べることが大変重要である。誘電緩和現象は液体の分子ダイナミクスと密接に関連している。誘電分光(複素誘電率の周波数依存性測定)により誘電緩和現象を詳細に検討することで分子ダイナミクスに関する知見が得られる。この手法は測定装置、技術の発達により $10\mu\text{Hz}$ ～数THzの周波数領域をカバーしており、過冷却液体の研究に最も適している。水素結合性液体であるグリセロール、キシリトール、ソルビトールなどの糖アルコールの分子ダイナミクスの研究はこれまで盛んに行われてきた。これらの物質は分子量が小さいにも関わらず容易に過冷却状態になり、また、slow β 過程の強度が比較的大きいなどの特徴をもつ。こうした系での誘電緩和過程は、一般的に低周波側から α 過程(構造緩和過程)とslow β 過程(局所緩和過程)が $10\mu\text{Hz}$ ～数百MHzの領域に観測されることが分かっている。最近のMinoguchiらの研究結果から α 過程よりも低周波領域に系統的な「ズレ」があることが示唆されていた。

本研究では、その「ズレ」の正体を明らかにするために、糖アルコールの誘電分光測定を低周波領域中心に行った。周波数領域は $10\mu\text{Hz}$ ～500MHz、測定温度は258～299Kである。測定した全ての糖アルコール、そしてソルビトール-キシリトール混合系において α 過程よりも低周波領域に新たな誘電緩和過程(Ultra Slow Process, USP)が観測された。USPの緩和強度は過冷却状態を得るときの冷却速度が速いほど大きくなり、また時間と共に減少していくことが分かった。このUSPの緩和強度の変化は分子量の小さいグリセロールにおいて特に顕著に見られた。このことからUSPは急冷によって生じるひずみのような一時的な状態に起因するものだと考えられる。緩和時間は非アレイ

ニウス型の温度依存性を示し、混合系を含めてガラス転移温度に対応して系統的に変化した。また、この新たな緩和過程の緩和時間は α 過程の緩和時間と強い相関があることがわかった。したがって、 α 過程との関係を議論することが USP の起源を理解する上で大変有益であると思われる。しかし、糖アルコールの α 過程の緩和素過程はまだきちんとは理解されていない。

そこで、グリセロールよりもシンプルなアルコール、ジオールを用いて糖アルコールの α 過程の緩和素過程を理解するための研究を行った。OH 基を 1 つだけでもアルコールでは鎖状のクラスター構造を形成していると言われている。一方、糖アルコールは水素結合を通じたネットワークを発達させていると考えられている。アルコールから OH 基を 2 つもつジオール、そして、3 つ以上の糖アルコールと誘電緩和過程を逐次観測、比較していくことで、水素結合性ネットワーク中での α 過程を担う緩和素過程が理解できると考えられる。今回は Time Domain Reflectometry を採用し 1MHz~20GHz の周波数領域、273K~303K の温度領域で誘電分光測定を行った。静的誘電率の解析からジオールでもネットワークが発達していることが示唆された。ジオールの粘度はアルコールに比べて圧倒的に大きくなるが、これはジオールではネットワーク中で 2 つの分子間水素結合を同時に切らなければ、大きな並進拡散ができないためである。一方、ジオールの誘電緩和時間はアルコールとほぼ同じ値を示した。この結果はネットワーク中での緩和素過程は自由な単分子の回転拡散ではなく、OH 基が 1 つ切れたときのジオール分子の配向だと考えると理解できる。このジオールの緩和素過程のモデルを OH 基が 3 つ以上の糖アルコールのネットワークに適用すると、糖アルコールのネットワーク中では常に分子間水素結合の切断・最結合が起こっているが、1 つの水素結合が切断されたときの分子の配向が α 過程の緩和素過程になっていると考えられる。

糖アルコールの USP の起源と考えられる一時的なひずみはネットワークの切断、再結合に伴って解消されていくため、時間と共に USP の緩和強度が減少していく。キシリトール、ソルビトールでほとんど時間変化が見られなかったのは、水素結合の切断頻度がグリセロールに比べて低く、ひずみの解消が今回の実験時間内では進まなかったからと考えられる。

以上のように、本研究では糖アルコールにおいて α 過程よりも低周波領域にこれまで報告されてこなかった新たな緩和過程があることを見出し、その振る舞いを詳細に調べた。また、アルコールとジオールを用いた研究から、水素結合性液体における誘電緩和素過程はネットワーク中の 1 つの水素結合の切断・再結合に伴う分子配向であることを示し、このモデルで糖アルコールでの USP と α 過程の振る舞いを説明できることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主査	准教授	野 寄 龍 介
副査	教授	大 川 房 義
副査	准教授	辻 見 裕 史
副査	教授	佐々木 直 樹

学位論文題名

Dielectric relaxation of hydrogen-bonded liquids

(水素結合性液体における誘電緩和)

OH 基を持つ分子からなる水素結合性液体は様々な特異性をもつ。特異性の原因は水素結合による分子間相互作用とされ、局所的分子構造の面からの理解が進められてきたが、近年になり分子ダイナミクスにこそ重要な因子があるという考えが注目されてきた。分子ダイナミクスに起因した特異性の一つに、水素結合性液体のガラス転移が上げられる。分子性液体の過冷却状態は急冷により得られるが、同程度の分子量のポリオールは急冷を要しない。過冷却液体のガラス転移は分子論的起源が未解決の重要課題であるが、ガラス転移が顕著に現れる水素結合性液体を利用した研究は特に精力的に行われてきた。過冷却液体の分子ダイナミクスは極めて広範囲の周波数領域にわたるので、誘電分光(複素誘電率の周波数依存性測定)による誘電緩和の研究が極めて有効である。

過冷却液体における誘電緩和過程には、 α 過程(構造緩和過程)と slow β 過程(局所緩和過程)が $10\mu\text{Hz}$ ~数百 MHz の領域で共通に観測される。典型的な水素結合性液体であるポリオールにおけるこれらの緩和過程の研究は特に盛んである。Minoguchi 及び申請者らの研究から、 α 過程よりも低周波領域に別な緩和過程の存在が示唆された。

申請者は、その詳細を検討するためにポリオール(グリセロール、キシリトール、ソルビトール、それらの混合物)の誘電分光測定を、 $10\mu\text{Hz}$ ~500MHz、258~299Kで行った。すべての試料において α 過程よりも低周波領域に新たな誘電緩和過程(Ultra Slow Process, USP)を特定した。USP の誘電緩和強度は過冷却状態を得るときの冷却速度が速いほど大きくなり、またグリセロールでは時間と共に減少していくことを見出した。このことから USP は急冷によって液体中に生じた「ひずみ」のような一時的な状態に起因するものだと考えられた。一方、完全に再現性がある誘電緩和時間は非アレニウス型の温度依存性を示した。緩和時間の温度依存性は混合系を含めてガラス転移温度に対応して系統的に変化した。つまり、USP は α 緩和過程と強い相関があることを意味する。しかし、 α 過程の起源となる分子運動の詳細が解明されておらず、USP の詳細を考察するのに困難が生じた。

申請者は、この困難を打破するためには水素結合性液体の α 緩和過程の分子論的理解が必要で、そのためには水素結合性液体の誘電緩和素過程の解明が必要であると考えた。そのために、分子運動の協同性が小さい融点以上の温度領域で、グリセロールよりもシンプルなアルコール(モノアルコールとジオール)の誘電緩和過程を詳細に

検討した。末端に OH 基を 1 つだけでもつアルコールでは鎖状のクラスター構造を形成していると言われている。一方、ポリオールは水素結合によるネットワークを発達させていると考えられている。OH 基が 1 つのモノアルコール、2 つのジオール、3 つ以上のポリオールの誘電緩和過程を逐次比較・検討していくことで、水素結合性ネットワーク中での誘電緩和素過程が理解できると考えた。融点以上のアルコール類の精密誘電分光は大変困難であるが、液体に極めて有効である時間領域反射法 (TDR) を用い、サンプリングスコープの精密温度制御などを導入することにより、1MHz~20GHz、273K~303K で精密誘電分光測定を実現した。静的誘電率の解析からジオールでもネットワークが発達していることが示唆された。また、ジオールの粘度は同じ炭素数のアルコールに比べて圧倒的に大きくなるが、誘電緩和時間には大きな違いが無いことがわかった。粘度を説明する分子論的メカニズムは分子の並進拡散であるが、そのためにモノアルコールでは 1 つ、ジオールでは 2 つの分子間水素結合の切断が必要である。一方、誘電緩和素過程が水素結合 1 つの切断・再結合に伴う分子の配向緩和であると考ええると、粘度と緩和時間の関係を説明できる。このような誘電緩和素過程のモデルは、OH 基が 3 つ以上のポリオールにおける水素結合性ネットワークでも有効であると考えられる。

過冷却ポリオールでは誘電緩和素過程に協同性が発達し、 α 過程特有の性質が表れる。グリセロールにおける USP の緩和強度が時間と共に減少することは、一時的な「ひずみ」が α 過程を利用し徐々に解消されていくためと理解される。キシリトール、ソルビトール系で時間変化が見られなかったのは、観測した温度における緩和素過程の協同性が大きく、ひずみの解消が実験時間内では進行しなかったと理解できる。

以上のような著者の研究は、水素結合性液体の誘電緩和過程を統一的に理解する基礎を確立するために必要な分子論的描像を具体的に明らかにしたものであり、複雑液体の物理学的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。