

学 位 論 文 題 名

Glass Transition of Polyhydric Alcohols

(多価アルコールのガラス転移)

学位論文内容の要旨

ガラス転移は強い多体相関・非秩序性・非平衡化のため、今日の物性物理学における難問の一つといわれている。これまで、多くの理論・実験が為されてきたが、その分子論的なメカニズムは明らかになっていない。共有結合ネットワーク・金属・分子性液体・高分子・コロイド分散系など、多くの物質がガラス転移を示すことが報告されているが、本研究では、分子性液体の一つである水素結合性液体のガラス転移及びガラス状態について、主にダイナミクスの観点から調べた。また、そのために、これまでの概念を破る新たな構造の誘電分光法のセルを開発した。学位論文は主に三つの部分で構成されており、これらの研究がそれぞれまとめられている。

まず、第一部では誘電分光法のセルの開発について報告している。このセルは直流から 100MHz の高周波の幅広い周波数領域において非常に良い特性を示すもので、従来の方法に比して高周波の特性を飛躍的に向上させた。従来の直流から MHz の周波数領域の誘電分光では、古典的な試料の充填された平行平板コンデンサに 4 端子の導線を接続するという配置が用いられてきた。しかし、この方法では、電磁波の伝搬の特性などは全く考慮されておらず、高周波での運用は 1MHz 程度以下に限定されてしまう。一方、MHz 領域での高周波では、同軸線路の内部を試料に置換することで電磁波の伝搬特性を向上したセルが用いられてきた。しかし、この方法では、同軸線を用いるという形状の制約のため、低周波領域での運用が 1MHz 程度以上に限定されてしまう。本研究で開発した新しいセルは、同軸線を(トポロジカルな意味で)外側に開くことで、平行平板構造を実現し、同軸線の高周波特性と平行平板コンデンサの低周波特性の両方を兼ね備えた非常に理想的な特性を得ることに成功した。古典的な平行平板コンデンサに比べて、新たなセルでは高周波の測定周波数限界がおおよそ 2 桁程度向上した。新たなセルは平行平板という形状を MHz で運用することを可能にしたため、これまでに測定の難しかった MHz 領域における低誘電率物質の測定に特に威力を発揮する。特に、高分子フィルム状物質の測定は工業上の応用も多く、非常に有用であると考えられる。なお、この研究に対しては特許を取得した。

次に、第二部では、ガラス状態における微小な残留運動についての研究を報告している。ここでは、誘電率を周波数依存性と温度依存性の両面から詳細に検討することによって、Nearly Constant Loss (NCL) と呼ばれるほとんど周波数に依存しない微小な分散が誘電スペクトル中に存在することが示唆された。これまで、ガラス状態では協同的な構造緩和は凍結し、JG- β 過程と呼ばれる局所的な配置揺らぎが存在すると考えられてきた。しかしながら、近年、いくつかの実験から NCL の存在を暗示する報告が為されている。これらの報告はすべて低周波における実験に基づいているが、NCL の観測のためには JG- β 過程の影響の存在しない高周波の実験結果

がより明確な証拠を与えると考えられる。本研究では、上述の新たなセルを用いて、ガラス状態における誘電スペクトルを広い温度・周波数領域にわたって測定した。その結果、高周波における誘電損失の温度依存性が、ガラス転移点直下から NCL のものと思われる振る舞いを示すことが示唆された。この結果は、JG- β 過程と NCL が共に存在するというシナリオを支持している。従って、非平衡状態であるガラス状態では、 $1/f$ 揺らぎ(誘電スペクトルでのコンスタントな周波数依存性は揺らぎのスペクトル関数では $1/f$ の周波数依存性に対応する)や冪的な減衰を示すケージ運動など、これまで議論されてきたものとは異なるダイナミクスの理解が必要であることを意味している。

最後に、第三部では、構造緩和のスローイングダウンについて、分子構造の系統的な変化に基づいた実験によりガラス転移挙動の系統的変化を調べ、その系統性の原因を明らかにした。さらにその実験結果からモデルを構築し、協同的なダイナミクスの温度依存性を水素結合ネットワークの成長によって説明した。これまで、多価アルコールの一つである糖アルコールにおいて、分子鎖長に応じた系統的なガラス転移温度(T_g)、フラジリティ(m)の変化が報告されている。ここで、糖アルコールは炭素鎖長(1 分子当たりの炭素数: N_C)と 1 分子当たりの OH 基数(N_{OH})が同一であるために、この系統的性質を支配する真の変数は明らかでなかった。しかしながら、このような系統性はガラス転移を非常に単純なメカニズムが支配していることを暗示しており、この支配変数を特定することはガラス転移に対する粗視化された描像を描くために重要であると考えられる。本研究では、糖アルコール($N_C=N_{OH}$)の比較対象として、鎖長の異なる多数の 3 価アルコール($N_C \neq N_{OH}$, $N_{OH}=3$)のガラス転移挙動を調べた。その結果、 T_g や m などのスローダイナミクスの指標として議論されるいくつかの量が、 N_C にほとんど依存しないことが明らかになった。この結果から、スローダイナミクスの性質は N_{OH} のみによってほとんど記述できると言える。また、静的誘電率より見積もられた OH 基間の静的な配向相関関数の解析により、水素結合の形成がすべての多価アルコールにおいて非常に類似していることが明らかになった。これらの実験結果より、多価アルコールのガラス転移に関して、 N_{OH} 個の結合手を持つ要素が物質に依存しない結合確率によって結びつくという描像が提案される。この描像に基づいて、OH 基の二重水素結合によって接続された分子のクラスタのサイズを Bethe 格子の仮定の下で導き、そのクラスタを Adam-Gibbs 理論における協同運動領域(CRR)と同一視することによって、多価アルコールの系統的 N_{OH} 依存性を説明することに成功した。さらに、モデルに基づいて計算された緩和時間は非常に複雑な形式であるが、適当な近似を導入することによって、Vogel-Fulcher-Tammann 則に帰着させることができる。

実験手法の改良も含めた以上の三点について研究が行われ、 T_g より高温・低温、高周波・低周波と非常に広範な状態領域で水素結合性液体のダイナミクスが調べられた。スローダイナミクスの研究から、分子の二重水素結合のパーコレーションによるクラスタの形成がガラス転移に重要な役割を果たしていることが明らかになったが、このようなクラスタの描像は、クラスタのフラクタル的性質や“クラスタに含まれない分子のクラスタ(結合の余事象)”を暗示するため、NCL や JG- β などの T_g 以下におけるダイナミクスを考える場合にも有用であることが提案された。

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	教 授	石 橋 晃
副 査	准教授	辻 見 裕 史

学 位 論 文 題 名

Glass Transition of Polyhydric Alcohols

(多価アルコールのガラス転移)

博士学位論文審査等の結果について (報告)

ガラス転移は強い多体相関・非秩序性・非平衡化のため、今日の物性物理学における難問の一つといわれている。これまで、多くの理論・実験が為されてきたが、その分子論的なメカニズムは明らかになっていない。共有結合ネットワーク・金属・分子性液体・高分子・コロイド分散系など、多くの物質がガラス転移を示すことが報告されている。本研究では、分子性液体の一つである水素結合性液体のガラス転移及びガラス状態について、主にダイナミクスの観点から調べた。そのために、これまでの概念を破る新たな回路構造の誘電分光測定フィクスチャを開発した。

まずはじめに、新しい誘電分光測定フィクスチャの開発が行われた。このフィクスチャは直流から 100MHz の幅広い周波数領域において非常に良い回路特性を示すもので、特に従来の方法に比して高周波の特性を飛躍的に向上させた。これまでの直流から MHz の周波数領域の誘電分光では、古典的な平行平板コンデンサに 4 端子の導線を接続するという回路構造が用いられてきた。しかし、この方法では、コンデンサ内における電磁波の伝搬の特性などが全く考慮されておらず、高周波での運用は 1MHz 程度以下に限定されてしまう。一方、MHz 領域での高周波では、同軸線路の内部を試料に置換することで電磁波の伝搬特性を向上したフィクスチャが用いられてきた。しかし、同軸線を用いるという形状の制約のため、低周波領域での運用が 1MHz 程度以上に限定されてしまう。本研究で開発した新しいフィクスチャでは、円形平行平板コンデンサを同軸対称性を維持したまま直接測定用同軸ケーブルへ結合する。同軸回路の高周波特性と平行平板コンデンサの低周波特性の両方を兼ね備えた非常に理想的な特性を得ることに成功した。古典的な平行平板コンデンサに比べて、新たなフィクスチャでは高周波の測定周波数限界がおおよそ 2 桁程度向上した。新たなフィクスチャは平行平板という形状を MHz で運用することを可能にしたため、これまでに測定の難しかった MHz 領域における低誘電率物質の測定に特に威力を発揮する。特に、高分子フィルム状物質の測定は工業上の応用も多く、非常に有用であると考えられる。この研究成果に対しては特許を申請した。

次に、ガラス状態における微小な残留運動についての研究が行われた。誘電率を周波

数依存性と温度依存性の両面から詳細に検討することによって、Nearly Constant Loss (NCL)と呼ばれるほとんど周波数に依存しない微小な誘電損失が誘電分散に存在することが示唆された。これまで、ガラス状態では協同的な構造緩和は凍結し、JG- β 過程と呼ばれる局所的な配置揺らぎだけが存在すると考えられてきた。しかしながら、近年、いくつかの実験から NCL の存在を暗示する報告が為されている。これらの報告はすべて低周波における実験に基づいているが、NCL の観測のためには JG- β 過程の影響の存在しない高周波の実験結果がより明確な証拠を与えると考えられる。本研究では、上述の新たなフィクスチャを用いて、ガラス状態における誘電スペクトルを広い温度・周波数領域にわたって測定した。その結果、高周波における誘電損失の温度依存性が、ガラス転移点直下から NCL のものと思われる振る舞いを示すことが示唆された。この結果は、JG- β 過程と NCL が共に存在するというシナリオを支持している。従って、非平衡状態であるガラス状態では、 $1/f$ 揺らぎや幂的な減衰を示すケージ運動など、これまで議論されてきたものとは異なるダイナミクスの理解が必要であることを意味している。

最後に、構造緩和のスローイングダウンについて、分子構造の系統的な変化に基づいた実験によりガラス転移挙動の系統的変化を調べ、その系統性の原因を明らかにする研究が行われた。その実験結果から、協同的なダイナミクスの温度依存性を水素結合ネットワークの成長によって説明することを試みた。これまで、多価アルコールの一つである糖アルコールにおいて、分子鎖長に応じた系統的なガラス転移温度(T_g)、フラジリティ(m)の変化が報告されている。ここで、糖アルコールは炭素鎖長(1分子当たりの炭素数: NC)と1分子当たりの OH 基数(NOH)が同一であるために、この系統的性質を支配する真の変数は明らかでなかった。しかしながら、このような系統性はガラス転移を非常に単純なメカニズムが支配していることを暗示しており、この支配変数を特定することはガラス転移に対する粗視化された描像を描くために重要であると考えられる。本研究では、糖アルコール(NC=NOH)の比較対象として、鎖長の異なる多数の3価アルコール(NC $\neq$ NOH, NOH=3)のガラス転移挙動を調べた。その結果、 T_g や m などのスローダイナミクスの指標として議論されるいくつかの量が、NCにほとんど依存しないことが明らかになった。この結果から、スローダイナミクスの性質はNOHによってほとんど記述できると言える。また、静的誘電率より見積もられたOH基間の静的な配向相関関数の解析により、水素結合の形成がすべての多価アルコールにおいて非常に類似していることが明らかになった。これらの実験結果より、多価アルコールのガラス転移に関して、NOH個の結合手を持つ要素が物質に依存しない結合確率によって結びつくという描像が提案される。この描像に基づいて、OH基の二重水素結合によって接続された分子のクラスタのサイズを Bethe 格子の仮定の下で導き、そのクラスタを Adam-Gibbs 理論における協同運動領域(CRR)と同一視することによって、多価アルコールの系統的NOH依存性を説明することができた。さらに、モデルに基づいて計算された緩和時間は非常に複雑な形式であるが、適切な近似を導入することによって、Vogel-Fulcher-Tammann 則に帰着させることができることが分かった。

これらの研究により、多価アルコールの構造緩和は分子よりも水素結合を単位として説明されることが分かり、分子の二重水素結合のパーコレーションによるクラスタの形成がガラス転移に重要な役割を果たしていることが明らかになった。このようなクラスタの描像は、クラスタのフラクタル的性質やクラスタに含まれない分子のクラスタ(結合の余事象)を暗示するため、NCLやJG- β などの構造緩和以外のダイナミクスを考える上でも有用であることが示された。

これを要するに、著者は、多価アルコールのガラス転移支配する分子論的要因が水素結合であるという新知見を得たものであり、物性物理学における未解決重要課題である

ガラス転移現象の解明に関して貢献するところ大なるものがある。

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あるものと認める。