



Title	Dielectric α relaxation of supercooled sugar alcohols [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	川谷, 維摩
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15738号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92270
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuima_Kawatani_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理 学） 氏 名 川 谷 維 摩

審査担当者	主査	准教授 三 品 具 文
	副査	教 授 根 本 幸 児
	副査	客員教授 長 尾 忠 昭
	副査	名誉教授 野 寄 龍 介

学 位 論 文 題 名

Dielectric α relaxation of supercooled sugar alcohols
(過冷却糖アルコールの誘電 α 緩和)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

本論文では、3 種の糖アルコールに対して広帯域誘電分光測定を行い、ガラス形成物質の主緩和(α 過程)の振る舞いについて検討された。

初めに、研究の背景について述べられている。液体の粘性が発散しガラス化するガラス転移は様々な系において普遍的に見られる現象であるが、その物理的な理解は十分な状況ではない。近年ではガラス転移が、観測時間が有限であることによる見かけの転移ではなく、何らかの転移である可能性を示唆する研究報告があり、その吟味が重要な研究課題となっている。液体がガラス化するには過冷却液体を通過するので、過冷却液体の物理的性質を研究することはガラス転移の本質解明に重要な手掛かりを与えると考えられる。しかし、密度のような静的物理量のガラス転移に伴う変化は非常に小さい。一方、粘性のようなダイナミクスは過冷却液体の温度低下に伴い急激に変化するので、その挙動の検討が有用である。

過冷却液体に観測される誘電 α 緩和過程は粘性にカップルしているので、その精密な観測は大変強力な研究手段となる。 α 過程の緩和時間（実験的には緩和周波数）は温度低下とともにガラス転移温度に向けて発散傾向を示す非アレニウスの温度依存性を示し、VFT 式と呼ばれる経験式によってよく記述されることが知られている。VFT 式はある有限の温度 T_0 で粘性やそれに対応する誘電緩和時間が発散する振る舞いを記述する。VFT 式を与える理論の一つに、分子の協同的運動領域 Cooperative rearranging Region (CRR) の概念を導入して粘性の発散を記述できる Adam-Gibbs (AG) 理論がある。このような背景から、VFT 式を使用した過冷却液体のダイナミクスの解析は非常に一般的に普及している。

近年、mHz 以下の超低周波誘電分光法の進歩により、ガラス転移温度付近における α 緩和周波数の温度依存性が高温度側のデータを用いて決定した VFT 式から逸脱するという報告が増えている。しかし、逸脱の傾向には統一性が見られない。ガラス転移現象は強い緩和効果を伴うので、低周波誘電分光測定では冷却速度のような熱履歴に対する配慮が大変重要であるが、多くの研究報告にはその記述が見られない。Kovacs らはアモルファス高分子の比容積測定を通じて、ガラス転移温度に冷却速度依存性があることや、アニーリング時間に応じて体積緩和が進む様子を明らかにした。このことから、準平衡過冷却液体の誘電測定を行う場合は、可能な限り冷却速度を遅くし、測定を開始する前に系が十分緩和するまで待機することが重要である。また、粘度増大による測定電極内の液体測定試料にかかる応力に対する配慮も非常に重要である。

歴史的には、誘電分光によるガラス転移の研究では、結晶化することがないアモルファス高分子が用いられることが多かった。しかし、ガラス転移には鎖状高分子の絡み合い効果の影響があることが知られている。したがって、低周波領域における過冷却液体の誘電 α 過程の研究には、

誘電損失が大きく比較的結晶化しにくい水素結合性低分子物質が適していると考えられる。

次に、実験手法及びサンプルについて説明されている。ガラス転移の研究に広く用いられている糖アルコールを測定試料に用い、熱履歴に細心の注意を払いガラス転移温度付近を含む広い温度領域における誘電 α 過程の緩和周波数の温度依存性を精密に測定した。全測定周波数領域の 10 μ Hz から 110MHz までの周波数帯をカバーするため、3 種類の実験装置を用いて複素誘電率を求めた。誘電分散の解析には Havriliak-Negami (HN) 式を利用し、誘電損失ピークを与える周波数を誘電緩和周波数 f_m とした。測定試料はソルビトール、キシリトール、グリセロールの炭素数の異なる 3 種の糖アルコールを用いた。各試料は 12 時間以上真空オープンで熱処理し、可能な限り水分を除去した。粉末試料は融点以上まで加熱して融解し、測定セルに挿入した。その後、電極を熱的ガラス転移温度以下まで冷却し、測定開始前に 28 時間以上の待機時間を設定した。

実験結果と考察では、まず誘電緩和周波数の測定電極内応力依存性が検討されている。電極間隔が固定された rigid 測定セルと、間隔が試料の体積に追従する movable 測定セルにおける実験結果を比較検討した。冷却速度 0.7K/min. のソルビトールの誘電分光測定を 265K で行った。その結果、movable 測定セルを使用した場合の f_m の方が rigid の場合より大きくなる傾向が見られた。これは温度低下とともに体積が低下する液体試料の測定では、movable の場合の方がより高密度のサンプルが得られ、その結果 f_m が低下することの予想に反した。movable 測定セルへの試料の挿入には手順が多く時間を要するため、その過程で試料が若干水分を吸収したものと推測された。しかし、以下に述べる熱履歴依のの違いに起因する差に比べて f_m の値の差は小さく、本研究では測定誤差範囲内として扱うことにした。

次に、熱履歴依存性を検討する実験について述べられている。冷却速度の異なるソルビトール、キシリトール、グリセロールを用いた。0.7 K/min. で冷却されたサンプルを A 群、3.8 K/min. ～ 7 K/min. で冷却されたものを B 群とした。その結果、A 群と B 群の間には f_m の有意な変化は見られなかったものの、約 50K/min. で冷却された先行研究のデータと比較するとガラス転移温度付近で冷却速度を遅くすると f_m が著しく低下する傾向が見られた。

f_m の温度依存性を検討した結果、グリセロールとキシリトールでは今回測定した全温度範囲で 1 つの VFT を用いてデータを記述できた。一方で、ソルビトールの場合は全てのデータを 1 つの VFT 式で記述することはできなかった。これは、過冷却液体の α 過程はガラス転移温度直上を含めた全温度領域で単一の簡単な関数で記述することができないことを示している。そこで、ガラス転移温度よりも十分高温のデータとガラス転移温度に近い低温側のデータを区別して解析した。その結果、高温側のデータは 1 つの VFT 式でよく記述できるが、ガラス転移温度付近ではその VFT 式による予測よりも低周波側にデータの逸脱が見られた。また、高温側のデータは熱履歴に依存しないが、低温側のデータは熱履歴に依存し、冷却速度が大きいと、 α 過程の誘電緩和周波数は大きくなることが分かった。これらの解析で得られた VFT 式のパラメータは、炭素数や熱的ガラス転移温度などと共に系統的に変化しており、解析結果は妥当なものであると考えられる。また、ソルビトールの解析で VFT 式から逸脱した低温側の誘電緩和周波数は、依然として VFT 式型温度依存性を示すことがわかり、温度低下に伴う発散的な傾向は維持されることが判明した。

以上の実験結果から、過冷却液体のダイナミクスはガラス転移から離れた温度領域と近い温度領域で異なることが示され、ガラス転移現象が強い緩和効果に起因する見かけの転移ではなく、何らかの転移であることが強く示唆された。また、本論文の成果を基にして、CRR に基づく古典的な AG 理論の修正等も含め、過冷却液体の分子論的理解のさらなる進展が期待される。

これを要するに、著者は精密な誘電分光測定を通じて、過冷却液体の誘電 α 緩和周波数の温度依存性は系を平衡に保ってもガラス転移温度に近づくと VFT 式からの逸脱を示し、これまでの一般的な理論的理解に修正が必要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重要な未解決問題であるガラス転移現象の解明に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。