

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 藤間 卓也

本論文は、複雑流体における一つの大きな特徴である「大きく異なる時間スケールにおける現象間の相関」に着目し、ガラス形成過冷却液体系を題材としたそのダイナミクスの研究をまとめたものである。具体的には、過冷却液体にとって本質的に重要な解明すべき 10 大課題の一つとして認識されているにも関わらず、これまで推論によってしか議論されてこなかった  $\beta$  モードの高温挙動に着目し、この系のダイナミクスの測定手法として高精度な広帯域誘電緩和法を構築する事により、その挙動を  $\alpha$  緩和との関連の中で詳細に明らかにする事を目的とする。

本論文は6つの章により構成され、各章の概要は以下の通りである。

第1章では本研究の手法として用いられた広帯域誘電緩和法について述べられている。誘電緩和法の理論的な概要および用いた装置群の原理・解析法の選択による結果の精度の差などから、測定セルや温度制御システムなどの広帯域における高精度測定の鍵となる技術にいたるまでが説明されている。

第2章では、複雑流体の典型例として、前述の広帯域誘電緩和測定システムを適用する対象とした過冷却液体が扱われている。その定義からはじまり、物性における静的性質および動的性質などがレビューされているが、非常に歴史の長いこの研究分野において古典とも言うべき知見から、最新の研究動向までが網羅されている。特に  $\beta$  緩和に関しては、従来はガラス転移点以下の低温での挙動を高温側へ外挿して推論する事で、Dynamical Transition 温度 ( $T_D$ ) 付近で  $\alpha$  緩和と融合すると考えられてきた経緯などが述べられている。

第3章では、具体的な実験のプロセスとして、まずサンプルとして用いた sorbitol、*m*-fluoroaniline、glycerol に関する説明、またそれらの測定における熱的履歴を中心とした実験手法が詳細に記述されている。そして後半の節では 1Hz・20 GHz の超広帯域に及ぶ誘電緩和スペクトル測定結果を示している。この測定は、ガラス転移点付近の低温から、融点以上の高温領域まで、130・160K の広い温度幅に渡って 2K おきの詳細な温度挙動が温度精度  $\pm 0.1K$  の精度で行われている。この測定結果は、緩和周波数から大きく隔たった信号強度の微弱な周波数領域に至るまで高精度な測定が実現されており、その周波数範囲および精度を加味すると、誘電緩和測定として世界最高レベルの水準を達成している。特に MHz 帯域前後の周波数域に関しては、従来最も測定が難しい領域の一つであり、他周波数域との整合性が得られにくいという問題もあったが、本研究ではそれを完全に克服することに成功している。

第4章では、第3章で得られた測定結果の解析およびそれに基づいた考察がなされている。

考察は、緩和スペクトルを最小二乗法カーブフィッティングによって行うが、本研究においては、低温において $\alpha$ 緩和および $\beta$ 緩和の2つの緩和過程が存在し、それらが温度上昇に伴い融合していく挙動を追う。しかし、融合点に近づくと緩和ピークが次第に重なって解析を困難にする上、この現象の中心的舞台となる MHz 帯域付近の測定能が従来は低かったために、この現象に関しては詳細な検討がなされず、より低温での挙動の外挿による推論のみがなされてきた。しかし、本論文では、MHz 域を含む高精度の測定を実現し、解析においても1緩和性の破れを定量的に評価することで $\beta$ 緩和の存在温度域を明確にした上で、 $\beta$ 緩和過程の温度挙動を $T_D$ 以上の高温に至るまで詳細に明らかにした。

これにより、 $\beta$ モードの分子論的起源を探る上で極めて重要な、新しい知見を2つ得ている。即ち、 $\beta$ モードが従来への推測に反して $T_D$ 以上の高温域でも存続する事、またその $T_D$ 付近において活性化エネルギーの増大を伴う急激な緩和時間の変化を示し、 $\alpha$ 緩和の挙動との連動性が存在する事、が明らかになったのである。

さらにこれらの成果をもとに、 $\beta$ 緩和の起源に関して分子運動論的なメカニズムのモデルを提唱するに至っている。すなわち、 $T_D$ 付近において起こる cage 効果の軟化(融解)が、並進運動性を中心とする $\alpha$ 緩和の温度挙動を変化させるだけでなく、 $\beta$ 緩和の回転運動性も増大させると同時に軟化した周囲の壁を引っ掻くような運動過程を誘起し、それが活性化エネルギーの増大を引き起こすというものである。

第5章では、本論文の結論が述べられており、本研究で明らかとなった、過冷却液体系における異なるタイムスケールのダイナミクス間における相関に関する知見の総括が述べられている。

第6章では、本論文にまとめられた研究の今後の展望が述べられている。既に進行中のプロジェクトを含めて、複数の計画およびそれによって得られる事が期待される新しい知見について提案がなされている。

以上のように本論文で著者は、複雑流体の典型例として過冷却液体をとりあげ、そのダイナミクスおよび分子論的なメカニズムの解明において極めて有意義な知見を得ている。これは、この分野の基礎学術的な発展のみならず、近年期待されている電気機能分野や光機能分野への応用において、その進展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認められる。