

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19340116

研究課題名（和文） ガラス形成物質の誘電損失極小かさあげの原因の再検討

研究課題名（英文） Reexamination for origin of increase of dielectric loss minimum in glass-forming materials

研究代表者

野寄 龍介（NOZAKI RYUSUKE）

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：00180729

研究成果の概要：

過冷却液体・ガラスにおける誘電損失極小かさあげの原因の再検討を行なうために、糖アルコール系物質の精密誘電損失測定を 1MHz～20GHz の周波数領域、140K～360K の温度領域で行った。水素結合性液体における誘電損失極小のかさあげは、局所的分子構造に強く依存することが分かった。分子サイズが小さい場合は Nearly Constant Loss (NCL) の寄与は少ないが、分子サイズが大きくなると大きくなる。極小のかさあげは、fast-過程のような単一の過程に起因するものではないことが結論された。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2008 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	6,200,000	1,860,000	8,060,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：生物物理・化学物理

キーワード：化学物理

1. 研究開始当初の背景

過冷却液体およびガラスにおける誘電損失の周波数依存性には損失極小が共通に観測されるが、ボゾンピークの低周波側と低周波緩和過程の高周波側の誘電損失の振舞いから予想されるものより谷が浅い。これを「誘電損失極小のかさあげ」という(図1)。これまでの研究からは、誘電損失極小のかさあげは fast-過程とよばれる誘電緩和過程の存在に起因するとされている。fast-過程

は、ガラス転移の本質を記述できるといわれるモードカップリング理論 (mode coupling theory, MCT) の実験的根拠ともなっている。近年、損失極小を含む広い周波数領域でほとんど周波数に依存しない損失 (nearly constant loss, NCL) の存在がガラス形成物質に共通に認識されるようになった。NCL は 過程や slow-過程といった低周波緩和過程とボゾンピークの間の大なる周波数領域に観測される。この周波数領域には誘電損失極小も含まれる。したがって、NCL の存在

を考慮していない従来の fast- 過程の評価は変更を必要とされる。それどころか、NCLの温度依存性しだいでは fast- 過程はその存在の有無までもが再検討の対象になる。したがって、ガラス転移温度以下における GHz 帯域を含む広い周波数領域の誘電損失の解析が急務であるが、そのような測定は非常に困難で、これまでに行われたことがない。グリセロールを例にとって問題点を示す(図2)。

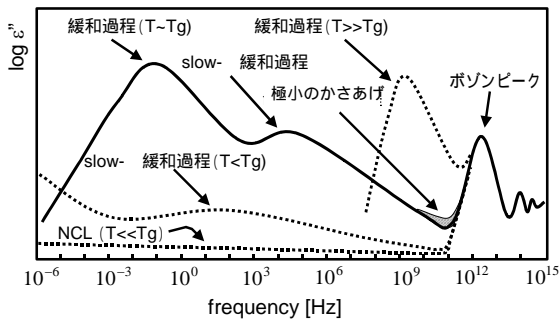


図1 ガラス形成物質における誘電緩和過程

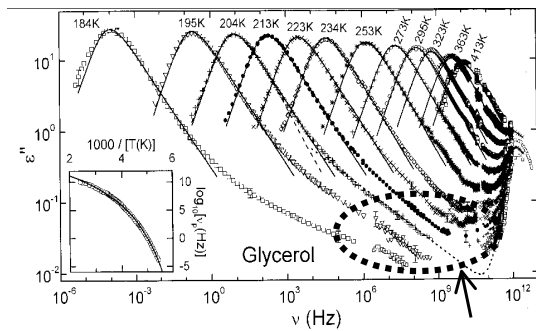


図2 グリセロールの誘電緩和過程。破線で示された領域の誘電損失測定は困難を伴う。

2. 研究の目的

過冷却液体およびガラスの精密誘電損失測定を低周波緩和過程とポゾンピークの間領域(1MHz ~ 20GHz)で行い、ガラス転移温度付近から融点にわたる広い温度領域での誘電損失の振舞いを詳細に調べ、周波数にほとんど依存しない誘電損失 NCL を考慮した上で誘電損失極小かさあげの原因を再検討し、ガラス転移を記述するとされるモードカップリング理論の実験的根拠とされている fast- 過程を、その存在の有無を含めて再評価する。これまで困難であった誘電損失測定を実現するために、新しい誘電フィクスチャの開発を行う。

3. 研究の方法

誘電損失極小のかさあげを含む広い周波数領域において小さな誘電損失を正確に評価する測定を行うには、いくつかの基本測定装置と誘電フィクスチャを組み合わせる必要がある。本研究では、1MHz ~ 20GHz における低誘電損失測定が重要である。高周波側(100MHz 以上)と低周波側(100MHz 以下)の二つの領域に分けて、それぞれにおいて適切な測定機器を用い、両者をあわせることにより研究周波数領域をカバーする。

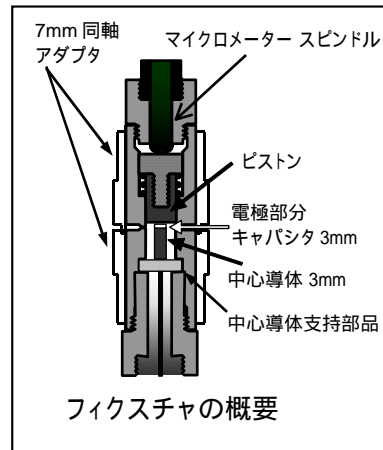


図3 高周波測定用誘電フィクスチャ

高周波側では、ネットワークアナライザ (HP8510C、45MHz ~ 40GHz)を用い、7mm 校正キットと高周波測定用誘電フィクスチャ(図3)を用いて誘電損失測定を行う。低周波側では、最高数 GHz までの広い周波数領域で使用可能な低誘電損失測定用フィクスチャの開発を行う。大きな幾何電気容量(極板間隔 50 μm 程度)を持つ平行平板コンデンサ型のフィクスチャを作成する。周波数帯に応じた測定機器を用いて高精度測定を目指す。すなわち、インピーダンスアナライザ (Agilent4294A、40Hz ~ 110MHz)とネットワークアナライザ (HP4195A、1MHz ~ 500MHz)である。超低温恒温器(エスペック、188K ~ 453K)と液体窒素を用いたコールドガスフロー冷却器(自作、130K ~ 室温)を用い、フィクスチャと同軸ケーブルを一体にして温度制御する。

過程や JG- 過程などの誘電緩和過程が把握されている糖アルコール(1 分子の炭素数 Nc と水酸基数 Nh は同じ)のシリーズを用い、精密誘電損失測定から過冷却液体・ガラスにおける誘電損失極小かさあげの原因を再検討する。また、比較検討のために、ヘキサントリオール(Nc=6、Nh=3)について同様の測定を行う。

測定により得られた各種試料における誘電損失を、緩和過程、JG- 緩和過程、NCL の重ね合わせで記述できるかどうかを検討する。最も重要になる低温度領域では、JG- 過程の高周波側の裾と NCL の重ね合わせに注目して、誘電損失への NCL の寄与の妥当性を検証する。これら解析結果を総合的に考察し、誘電損失極小の誘電的構造を検討する。

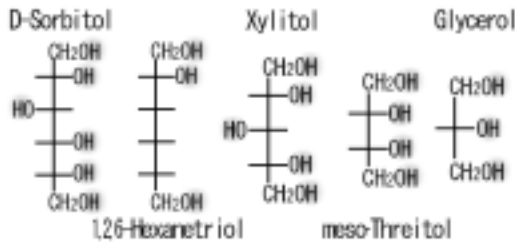


図4 試料の分子構造

4. 研究成果

(1) 測定システムの性能

高周波測定(100MHz~20GHz)では、0.005の誘電損失分解能を実現することに成功した。一方、低周波測定用に新しく開発した誘電フィクスチャでは、平行平板コンデンサ(極板間隔 50 μm 、極板直径 50mm)に挿入された物質の複素誘電率を、同軸ケーブル終端に取り付けた形で測定できる。インピーダンスアナライザ(40Hz~110MHz)を用いた測定では、0.00005の誘電損失分解能を実現した。試験測定例として、ポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人化成、厚さ 75 μm)の誘電正接を図5に示す。

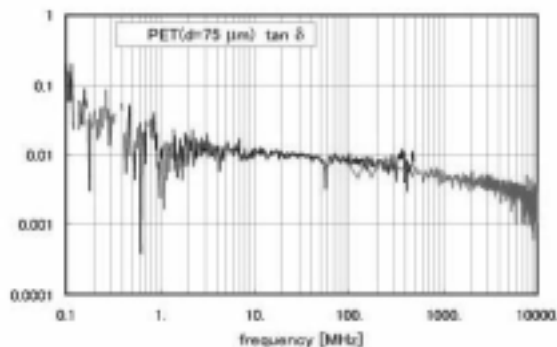


図5 ポリエチレンテレフタレートの誘電正接(室温)

新しく開発したフィクスチャとそれを用いた複素誘電率測定法は、特許申請(国内、外国)された。

予備実験で検討した糖アルコールの誘電緩和マップを図6に示す。Ncを変化することで、ガラス転移点を系統的に制御できることが分かる。新しい測定システムを利用し、同

じ緩和マップが得られることを確認した。次に、低温領域におけるの高周波測定性能を検討した。グリセロールとソルビトールの誘電損失測定を、-135 ~ 室温、100Hz~10GHzで行った。既知の高温・低周波領域のデータと本研究の新データの比較を行い、新測定システムの検討を行った。その結果、2GHz以上では低温度領域(-50以下)で測定誤差が大きくなることが分かった。

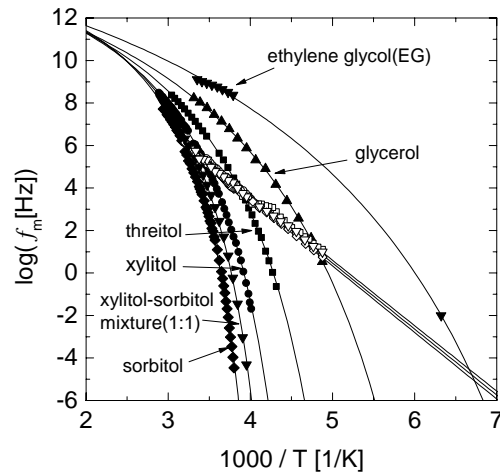


図6 糖アルコールの誘電緩和マップ

(2) 糖アルコールの研究

異なる Nc をもつ糖アルコール(グリセロール(Nc=3)、キシリトール(Nc=5)、ソルビトール(Nc=6))の精密複素誘電率測定を行い、その温度依存性と周波数依存性の比較検討を行った。ソルビトールに対する測定例を図7に示す。

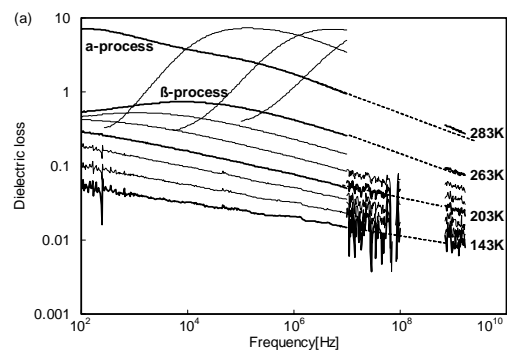


図7 ソルビトールの誘電損失分散

これまでの研究結果と同じく、過程の緩和時間・誘電緩和強度・分散の形状は Nc に対して系統的に変化した(緩和周波数に関しては図6を参照)。すべての試料について、過程の高周波側の裾にあまり周波数依存を示さない NCL 的な誘電損失が観測された。ソルビトールでは、200K 付近以下の温度領域で 100Hz~2GHz において誘電損失が周波数

のべき乗則で記述されるNCLが認められた。次に、キシリトールに対する測定例を図8に示す。キシリトールでは、低温領域でもJG-過程の影響が低周波領域の誘電損失に現れているように見える。NCLはおおむね10KHz~で認められた。ところが、グリセロールには193Kまでの温度にべき乗則で記述される誘電損失は見出されなかった。この違いは、我々が2006年に報告した低温低周波における誘電損失の温度依存性に見られた傾向に矛盾しない。

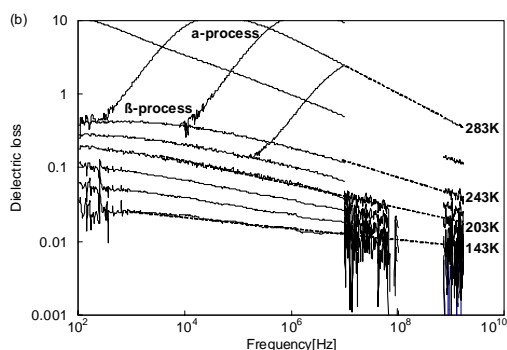


図8 キシリトールの誘電損失分散

(3)ヘキサントリオールの研究

糖アルコールによる研究では、ソルビトールにはNCLが認められるがグリセロールには認められないという違いが見出された。その原因の分子論的考察を行うために、ヘキサントリオール(Nc=6、Nh=3)について糖アルコールと同様の測定を行った。ヘキサントリオールはソルビトールと同じNcを持つが、Nhはグリセロールと同じという特徴をもつ。ヘキサントリオールに対する測定例を図9に示す。

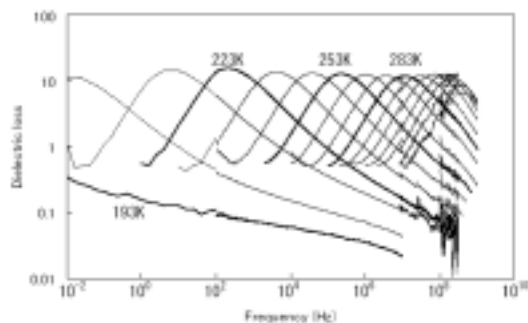


図9 ヘキサントリオールの誘電損失分散

実験の結果、ヘキサントリオールの過程はグリセロールに近い特徴を示したが、高周波側の裾は周波数が大きくなるにつれてソルビトールの振る舞いに近づく傾向が見られた。しかし、べき乗則を満たすNCLは見出されず、低温領域における高周波領域の誘電損失は、周波数とともに急激に減少する傾向があることが分かった。

(3)まとめ

水素結合性液体における誘電損失極小のかさあげは、局所的分子構造に強く依存する。ソルビトールのようにNcやNhが大きな場合、極小へのNCLの寄与が大変大きい。またJG-過程の高周波側の裾の影響も少なくないと思われる。それとは対照的に、NcもNhも小さいグリセロールにはNCLと呼べるような誘電損失は見出されない。またヘキサントリオールの低温領域における誘電損失の振る舞いは複雑で、グリセロールの場合と同じように顕著なJG-過程は見出されないが、ソルビトールの場合と似たような高周波側への誘電損失の広がりももつ。以上より、極小のかさあげは、fast-過程のような単一の過程に起因するものではなく、NCLや低周波緩和過程の高周波側の裾が複雑に絡んだ現象であると結論される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

- 野寄龍介、蓑口あゆみ、Multivariate Feature of Dielectric Relaxation Processes in Liquid Sugar Alcohol System with the Glass Transition, AIP Conference Proceedings、1027、1285-1287、2008、査読あり
蓬田美樹、野寄龍介、Dielectric Relaxation Phenomena in Hydrogen-bonded Liquids、AIP Conference Proceedings、982、350-353、2008、査読あり

[学会発表](計19件)

- 中西真大、野寄龍介、Hexantriol と Sorbitol における誘電緩和挙動、日本物理学会第64回年次大会、2009年3月27日、東京
中西真大、野寄龍介、広帯域誘電分光法によるガラス状態の誘電損失、日本物理学会2008年秋季大会、2008年9月21日、盛岡
野寄龍介、Multivariate feature of dielectric relaxation processes in liquid sugar alcohol system with the glass transition、The XVth International Congress on Rheology、2008年8月4日、Monterey CA U.S.A.

[産業財産権]

出願状況(計2件)

- 名称:複素誘電率測定装置、複素誘電率測定方法及びプログラム
 発明者:野寄龍介、中西真大

権利者：国立大学法人北海道大学
種類：特許
番号：PCT/JP2009/001248
出願年月日：2009年3月19日
国内外の別：外国
名称：複素誘電率取得装置及び複素誘電率取得方法
発明者：野寄龍介、中西真大
権利者：国立大学法人北海道大学
種類：特許
番号：特願 2008-72170
出願年月日：2008年3月19日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野寄 龍介 (NOZAKI RYUSUKE)
北海道大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号：00180729

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし