

研 究 主 論 文 抄 録

論文題目        Structural Relaxation and Cooperativity in Glass-Forming Liquids: A Systematic Study Based on the Bond Strength – Coordination Number Fluctuation Model (ガラス形成液体における構造緩和と協同運動：結合力・配位数揺らぎモデルに基づく系統的研究)

熊本大学大学院自然科学研究科        理学        専攻        物理科学        講座  
( 主任指導    安仁屋 勝        教授 )

論文提出者        池田 昌弘  
(Masahiro Ikeda)

主論文要旨  
《本文》

過冷却液体におけるガラス形成過程は、構造緩和と関連する現象として知られている。本学位論文では、粘性に対する我々のモデルである、「結合力・配位数揺らぎモデル (Bond Strength – Coordination Number Fluctuation model)」に基づき、様々な種類のガラス形成液体における構造緩和について調べられている。結合力・配位数揺らぎモデルは、融体を構成する構造単位間の結合の平均的強さ  $E_0$ 、平均的配位数  $Z_0$ 、及び、それらの揺らぎ  $\Delta E$ 、 $\Delta Z$  を用いて記述され、構造緩和に伴う粘性の温度依存性を説明する。過冷却液体の構造緩和には、いくつかの緩和モードが存在することが知られており、モードに固有の時間及び空間スケールが存在する。本研究では、融体を構成する要素間の協同運動に関与すると考えられている「 $\alpha$  型緩和」について議論されている。本学位論文における各章の内容は以下の通りである。

第1章では、広く受け入れられている  $\alpha$  型緩和に伴う粘性の振舞いを記述するいくつかのモデルが簡単に紹介されている。これらのモデルやその基本概念は、結合力・配位数揺らぎモデルによって得られる数々の結果と密接な関連性があり、以降の各章でも触れられている。

第2章では、物質の化学結合性の観点から、粘性流動に対する一つの見方が与えられている。また、これまでの研究で明らかになった結合力・配位数揺らぎモデルの特色や、モデルの基本概念が述べられている。一方、当モデルはある条件下において、Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 方程式と等価になることが本研究で見出された。VFT 方程式の変数の一つである「理想的なガラス転移温度、 $T_0$ 」が、結合力・配位数揺らぎモデルの変数を用いて解析的に記述できることも示されている。得られた関係式を用いることで、例えば、構造緩和の圧力依存性を調べるのが可能となる。この章の節のひとつでは、結合力・配

数揺ぎモデルが分子性ガラス形成液体における緩和時間の温度並びに圧力依存性の実験結果の解析に適用された例が示されている。また、当モデルは銅系アモルファスカルコゲナイド、 $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  ( $x=0.00, 0.01, 0.05, 0.10, 0.20$ ) に対しても適用された。その結果、この系では銅の添加に伴い、結合力揺らぎは強い依存性を、配位数揺らぎは弱い依存性を示すことが示唆された。報告されている  $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  系の実験結果とも比較され、その微視的な結合性が議論されている。

第3章では、イオン液体の輸送特性が結合力・配位数揺らぎモデルの観点から議論されている。イオン液体は、難燃性、不揮発性、高いイオン伝導度を示すなど、顕著な特徴を兼ね備えており、近年、注目を集めている。その優れた特性を活かし、リチウム二次電池などに用いられている従来の可燃性有機溶媒に代わる新たな電解質溶液として、その応用が期待されている。本研究では基礎科学の観点から、イオン液体における輸送特性が調べられた。具体的には、液体の輸送特性を調べる際によく用いられている「ネルンスト・アインシュタインの関係式」及び「ストークス・アインシュタインの関係式」の2つの関係式と、結合力配位数揺らぎモデルとを関連付けることで、構造単位間の協同性と拡散係数を関連付けた式、そして、協同性とイオン伝導度を関連付けた式の2つの関係式が導出された。この2式をいくつかの典型的なイオン液体に適用し、実験結果をよく再現することが示されている。これらの解析結果から、イオンの拡散係数と協同性を表す変数との間に強い相関があることが示された。更には、イオン間の協同運動の観点から、イオンの拡散過程ならびに電荷輸送についても議論されている。

第4章では、結合力・配位数揺らぎモデルが、高分子、金属ガラス形成液体、イオン伝導性ガラス形成液体など様々な結合性を持つガラス形成液体にも適用され、その解析結果が示されている。協同的温度領域、理想的ガラス転移温度  $T_0$ 、ならびに、実測されるガラス転移温度  $T_g$ 、構造緩和に伴う要素間の多体効果の大きさの程度を表す Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 緩和関数の指数、 $\beta_{\text{KWW}}$  値、そして、ガラス形成液体を特徴づける変数として広く用いられている「フラジリティ」などの物理量の間に見られる相関について議論されている。

最終章である第5章では、本研究で行われた内容のまとめと、今後の研究で取り組むべき内容が述べられている。続いて付録Aでは、結合力・配位数揺らぎモデルの拡張と、関連する他の研究内容が簡単に述べられている。