

氏名(本籍)	まつ だ ゆう (福岡県) 松 田 裕		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第5297号		
学位授与年月日	平成22年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Structural Relaxation and Vibrational Dynamics of Alkali Borate Glasses (アルカリホウ酸塩ガラスの構造緩和と振動ダイナミクス)		
主査	筑波大学教授	理学博士	小島誠治
副査	筑波大学教授	理学博士	大嶋建一
副査	筑波大学准教授	工学博士	松石清人
副査	筑波大学准教授	Ph.D	小泉裕康

論文の内容の要旨

非平衡状態の統計力学に基礎を置く無秩序性を持つ複雑系の科学は、そのダイナミクスが広い周波数帯にわたって起こるのが特徴である。最近は大規模計算も可能となり、このような複雑系の構造安定や、揺らぎ、ダイナミクスについての理論研究が盛んになりつつあるが、長時間にわたって緩やかに起こるスローダイナミクスの理解は未だ不十分である。一方、実験においても運動の極めて速いテラヘルツ帯から極めて遅いミリヘルツ帯まで同じ試料でそのダイナミクスが詳しく調べられたことはほとんどなかった。何らかの複雑性を持つ液体は融点以下の温度においても過冷却液体状態を保ち、さらに温度が低下するとガラス状態へと転移する。このようなガラス形成物質の特徴もミリヘルツからテラヘルツに至るきわめて広い周波数帯において、液体・ガラス転移の本質に結びつく振動や緩和現象がみられる。ガラス形成物質としては、低分子、高分子有機物から無機の酸化物に至る広い範囲にわたるが、本論文では、単純かつガラスの特徴が顕著に現れる系としてアルカリホウ酸塩ガラスを選んだ。この系は、2成分ガラスであるにもかかわらずホウ素の配位数がアルカリ金属の添加により変化し、それに伴い様々なタイプの中距離構造が現れて特異な物理量の組成依存性“Borate Anomaly”を示す興味深い系である。このような性質は工学的にも価値が高いが、そのメカニズムは未だによくわかっていない。このため、アルカリ金属添加による2成分ガラスの様々な物理的性質を広い濃度範囲で調べることはその機構の解明のために重要である。

本論文は、超短パルスレーザーによるテラヘルツ時間領域分光法、ラマン分光法、冷中性子非弾性散乱、顕微ブリルアン散乱法、温度変調型示差走査熱量計、緩和型熱容量測定等の最先端の物性測定技術を用いることにより、テラヘルツからミリヘルツに至るきわめて広い周波数帯においてアルカリホウ酸塩ガラスの液体・ガラス転移とガラス状態のダイナミクスを初めて明らかにした独創性と新規性の高い優れた研究である。ガラス試料の作製は、成分の均質性に優れた溶液反応法を用いており、広い組成範囲で均一なガラスの作製に成功した。ガラス転移温度並びにその近傍の構造緩和は温度変調型示差走査熱量計を用いた動的熱容量測定により行った。また、動的熱容量のコール・コールプロットからは構造緩和の緩和時間分布を明らかにするとともに、Fragilityの濃度依存性を正確にきめた。ラマン分光法からはアルカリ金属添加により現れる

新しい構造単位に特有の振動モードを明らかにし、ガラス転移温度の濃度依存性を、アルカリ金属の添加により現れる複数の新しい構造単位を用いて定量的に微視的レベルで解析した。顕微ブリルアン散乱法により弾性定数の濃度依存性を広い組成範囲で初めて決めた。また、リチウムホウ酸塩ガラスについてテラヘルツ帯のダイナミクスとして重要なガラスに特有のボソンピークをラマン分光法、テラヘルツ時間領域分光法、東大物性研究との共同研究による中性子非弾性散乱により調べた。その結果、リチウム添加により中距離秩序が変わるにもかかわらずボソンピークの形状には普遍性があることを見出した。ボソンピークは状態密度と関係しているため、東工大応用セラミクス研究所と協同で低温比熱の測定も行い、ボソンピークのエネルギーに対応した低温状態の比熱特性にも普遍性があることを見出した。

審査の結果の要旨

本論文は、光通信、光情報処理などの21世紀のフォトニクス産業で重要な素材である酸化物ガラスを研究対象として、高分解能ラマン分光法、テラヘルツ時間領域分光法、顕微ブリルアン散乱法、温度変調型示差走査熱量計等の先端的分光手段を用いることにより、テラヘルツからミリヘルツに至るきわめて広い周波数帯におけるアルカリホウ酸塩ガラスの液体・ガラス転移、並びにガラス状態の物理的性質を初めて明らかにした独創性と新規性の高い優れた研究である。ガラス試料の作製は、成分の均質性に優れた溶液反応法を用いており、広い組成範囲で均一なガラスの作製に成功している。さらに、テラヘルツ帯のダイナミクスとして重要なガラスに特有のボソンピークをラマン分光法、テラヘルツ時間領域分光法、東大物性研究との共同研究による中性子非弾性散乱により調べた。その結果、リチウム添加により中距離秩序が変わるにもかかわらずボソンピークの形状には普遍性があることを見出したのは今年の化学物理分野のトピクスであろう。また、構造緩和の緩和時間分布を明らかにするとともに、Fragilityの濃度依存性を初めて決めたことも重要な成果である。これらの一連の研究成果は、重要なガラス材料であるアルカリホウ酸塩ガラスの幅広い濃度範囲における諸物性を実験的に調べた貴重な研究であり、今後のガラス科学の進歩に大きく貢献できると考えられる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。