

論文の内容の要旨

論文題目 過冷却液体の広帯域誘電緩和スペクトロスコピー

物理工学専攻 藤間 卓也

複雑系・複雑流体の特色のひとつに「異なる時空間スケールにおける物理現象の相関」があるが、これは系の複雑たる1つの大きな要因にもなっており、特にその相関の非線形性などが種々の興味深い現象の発現に大きく寄与していると考えられる。本研究では、特に時間スケールの異なるダイナミクスの相関に注目して高精度な広帯域誘電緩和測定系 (1 Hz - 20 GHz) を構築し、それによって広いタイムスケールのダイナミクスの詳細な挙動を追跡することを可能とした。用いる系としてはガラス形成系を採用した。この系は、単一成分系にもかかわらず異常緩和や複数の緩和モードをはじめとする複雑性を呈するため、比較的シンプルな複雑系として捉えられている。

近年のガラス形成系のダイナミクスの研究において、ガラス転移温度 (T_g) よりも比較的高い温度域 ($1.2T_g$ 付近) が興味を集めている。この温度域では過冷却液体のダイナミクスが顕著に変化することが明らかになってきており、Dynamical Transition 温度 ($\equiv T_D$) と呼ばれている。これまでに報告されているこの温度域での現象の例を次に示す。

- (1) 高温域では成立する Debye-Stokes-Einstein 関係式がこのDynamical Transition付近において破綻し、拡散機構の変化を示唆する^[1,2]。
- (2) 過冷却液体における大きなトピックである分子の協同運動性について、その強度が急激に増大し、協同運動領域 (CRR) の大きさも増大する。
- (3) α 緩和の緩和時間温度依存性が、 $\tau_\alpha = \tau_{0i} \exp\left[C_i / (T - T_{0i})\right]$ で表される2つの異なるVogel-Fulcher-Tamann (VFT) 則の間でクロスオーバーする。
- (4) Slow- β 緩和、もしくはJohari-Goldstein modeとして知られる副緩和が冷却とともに α 緩和から分岐・もしくは昇温と共にマージすることが、その緩和時間温度依存性から推測されている。

このように、 T_D では過冷却液体の本質に関わると考えられている重要なトピックに関わる現象が多数起こっており、従ってこの温度域が過冷却液体・ガラス形成系にとって何らかの本質的な意味を持つものであるという事が容易に推測され、注目を集めているのである。

しかし上述の4つの現象のうち、(1)~(3)に関しては明瞭な実験的確認が得られるのに対し、(4)はその限りではない。これは、Slow- β 緩和の挙動が主に T_g 付近以下の温度域でのみ調べられおり、その緩和時間がArrhenius型の温度依存性を示すことが知られているが、その依存性を高温域へ外挿して議論された結果が(4)だからである。すなわち、分岐が起こるとされている温度域でのSlow- β 緩和の挙動が直接的には調べられていないのである。さらに近年、NMRを用いた研究によって、 T_g 付近以下でのSlow- β 緩和の起源が、周囲の分子に強く束縛された (cageにトラップされた) 分子のLibrational modeであると主張されているが、その束縛が緩くなる高温域では緩和機構が変化し、緩和時間の温度依存性にも変化が生じることが容易に予想される。従って、上述(4)については詳細な検討が必要である。

そこで我々は、 $1.2T_g$ 付近およびそれ以上の温度域に特に注目し、Slow- β 緩和の挙動および起源を探ることを目的として、広帯域誘電緩和測定 (1 Hz - 20 GHz) を行った。

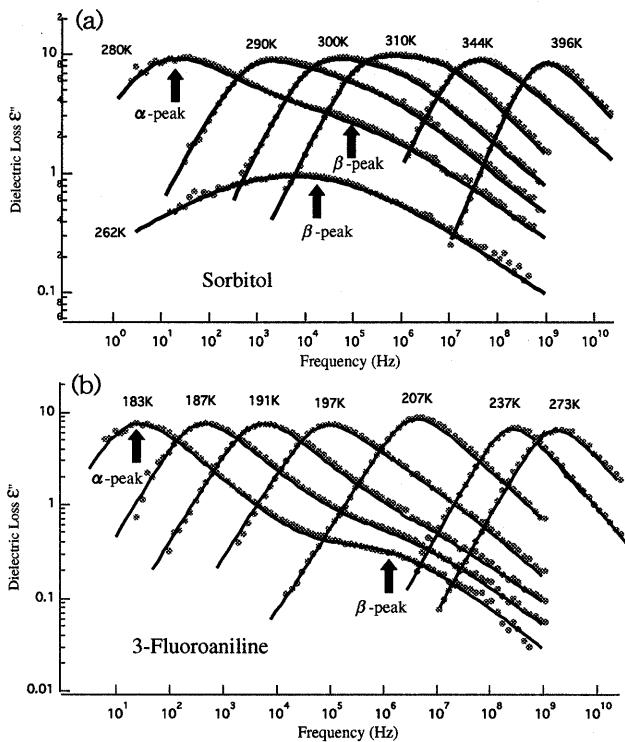


図1 各温度における誘電虚部スペクトル。(a) sorbitol、(b) m-fluoroaniline。グレーのプロットが実測データ、黒の実線は最小2乗法による2緩和関数を用いたフィッティング結果。

用いたサンプルは、低温でSlow- β 緩和が明瞭に観察される物質 (type-B) として sorbitol および m-fluoroaniline 用いた。これらは、まったく異なる分子構造をしている。これらの物質を真空中で融点より高い温度にて十分に融解させ、同時に水蒸気を除去する。その後、冷却速度 -56.7 K/min にて T_g 付近まで急冷し、その後、十分にゆっくり (0.4 K/min) 昇温しながら各測定温度にて等温的に測定を行った。

これらの2サンプルについて、得られた誘電虚部スペクトルを示す (図1)。両物質について低温ではSlow- β のピークが明瞭に現れており、高温になるに従って α 緩和のピークとオーバーラップしていく様子がよくわかる。我々は、これらのスペクトルを最小2乗法を用いたカーブフィッティングによって解析した。関数としては、Havriliak-Negami typeとCole-Cole typeの和：

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_{HN}}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} + \frac{\Delta\epsilon_{CC}}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{\alpha_{CC}}} \quad (1)$$

を用いた。まずsorbitolについて、この解析により

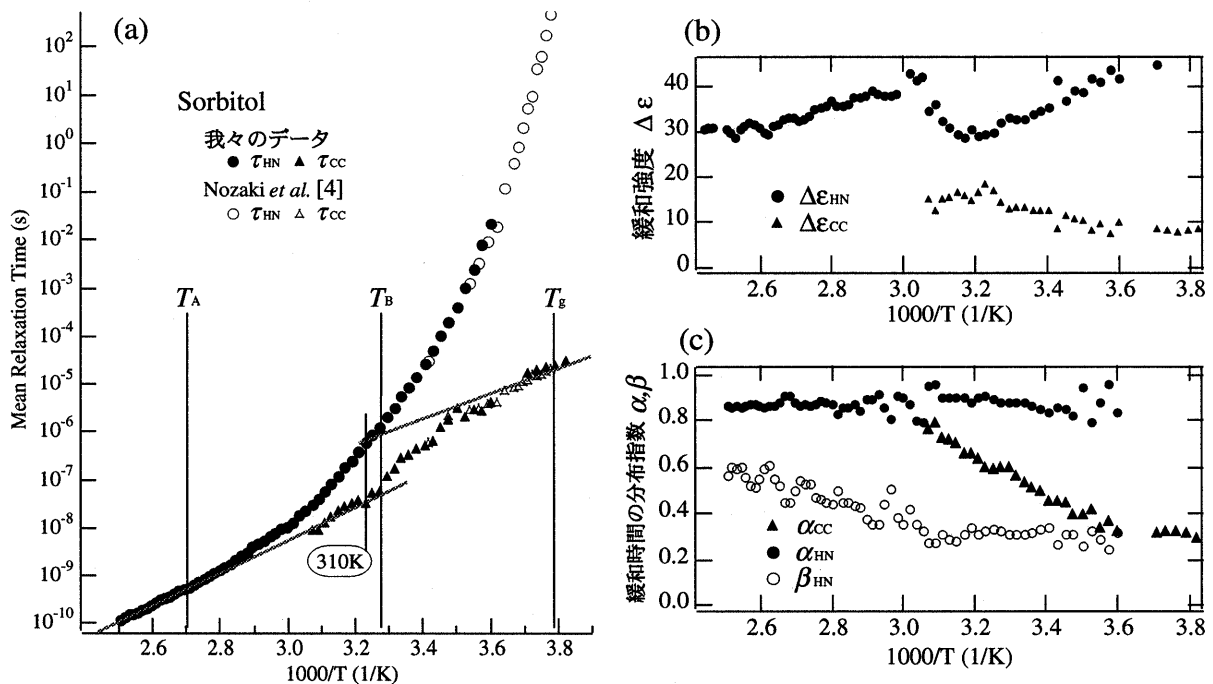


図2 カーブフィッティング解析による、各パラメータの温度依存：(a) 緩和時間、(b) 緩和強度、(c) 緩和時間の分布指数。なお、各パラメータ名は式(1)中の表現に準ずる。

得られた各パラメータの温度挙動を図2に示す。

図2(a)では、2つの緩和時間と共に、Stickel解析^[3]より求めた T_A (α 緩和の緩和時間温度依存性におけるArrhenius-VFTクロスオーバー温度)、 T_B (同じくVFT-VFTクロスオーバー温度)と、 T_g (文献値)が示した。

まず最も注目すべき結果は、Slow- β 緩和時間の温度依存性である。従来、 T_g 付近以下で測定されていた結果によると、この緩和は低温から単一のArrhenius typeの温度依存性を呈し、それが高温でも持続すると考えられていた。それに基づいた依存性の外挿により、 α 緩和とSlow- β 緩和のマージが T_B 付近であると考えられてきたのである。しかし、 T_B 付近の高温まで直接的に測定・解析を行った結果、この緩和モードは低温でのArrhenius typeの温度依存性から外れ、より大きな活性化エネルギーをもつ温度領域を経て高周波側へシフトすることが明らかになった。ここで確認しておくべきは、310Kに代表される T_B 付近の高温である。この温度域では従来、2つの緩和過程がマージすると考えられてきたが、図1(a)を見ても明らかなように緩和が2つ存在し、また図2(a)に示したフィッティング結果も一意的に得ることが出来た。つまりこの温度域では、2つの緩和は未だマージするのではなく、独立した緩和過程として別個に存在するということがスペクトル観察というプリミティブな手法のみからも示されるのである。

さらに、このSlow- β 緩和時間が高周波側へシフトした後、 T_B 付近以上の高温においてはその温度依存性は、 T_A 以上の高温・単純液体領域での α 緩和のArrhenius typeの温度依存性の延長線上に収束する様子を見せており、すなわち T_A での両緩和過程のマージを示唆している。この傾向は、図2(c)の緩和時間分布指数の温度依存性からも支持される。すなわち、Slow- β 緩和時間の分布の指数である α_{cc} が α 緩和のそれである α_{HN} とマージするのが T_A 付近ではなく、 T_A に近いもっと高温の領域なのである。また、このような傾向は、m-fluoroanilineに関しても同様に得られている。(図3)

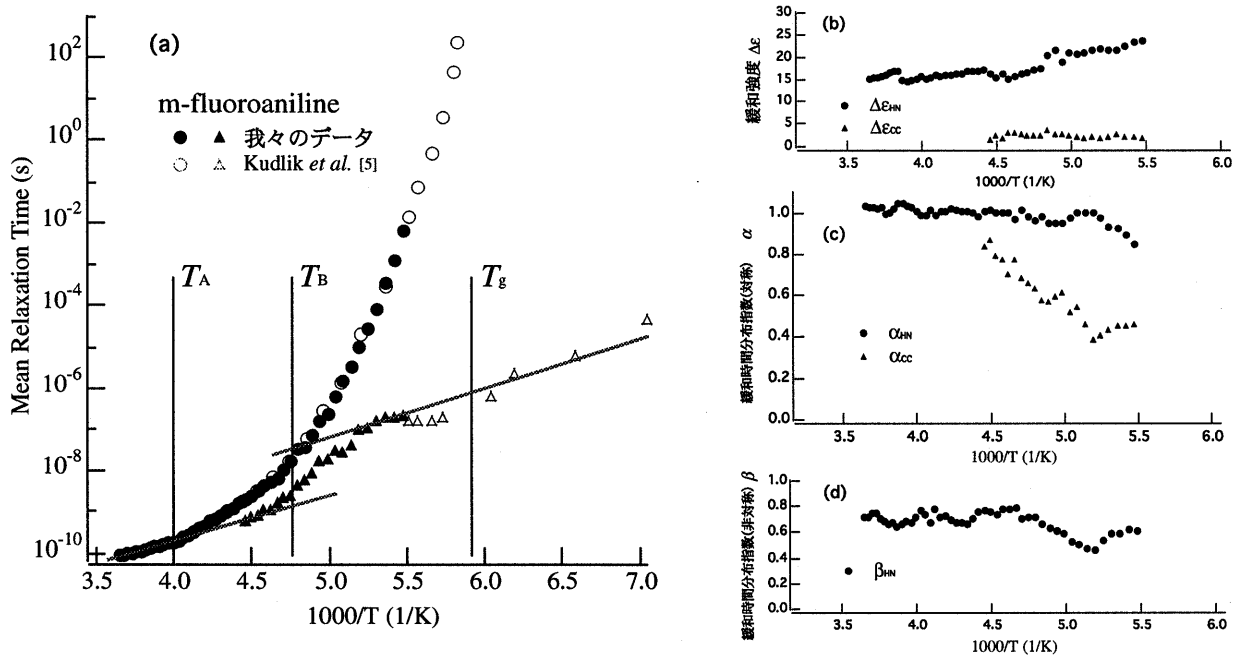


図3 m-fluoroaniline のスペクトルの解析により得られた各パラメータの温度依存。(a) 緩和時間、(b) 緩和強度、(c) 緩和時間の対称的な分布指数、(d) 緩和時間の非対称的な分布指数。なお、各パラメータの名は式(1)中で用いた表現に準ずる。

また、Slow- β 緩和が明瞭ではない、いわゆるExcess-Wingが見られるtype-Aの物質 (glycerol) についても同様の測定・解析を行った。これは、近年提唱されている^[6]ように、type-Aの物質が示す Excess Wing が緩和強度の弱いSlow- β 緩和ではないかという主張に基づいている。フィッティング解析においては、Excess-Wingを含めてスペクトルの全領域は式(1)によって良く再現された。すなわち、type-Aの示すスペクトルでも2緩和としての解釈が十分に可能であることが示された。その結果、各緩和時間をはじめとする各パラメータの温度依存性について前述のsorbitol、m-fluoroaniline 2物質と同様の結果が得られた。

さて、これらの得られたSlow- β 緩和に関する結果を説明する分子論的描像として、我々はcageの融解効果を考える。そのためにまず、Slow- β 緩和の温度依存性に関して、温度領域を3つに分割して考える： $T \leq T_g$ (region-I)、 $T_g \leq T \leq T_B$ (region-II)、そして $T_B \leq T \leq T_A$ (region-III)。そして、各温度域でのSlow- β 緩和の起源となる分子運動を以下のように推測する。

まずregion-Iについては、cageのような周囲分子の強い束縛内での分子の小さい角度でのlibrationalな運動性によるものであることが、NMRの結果から示されている^[7]。次に、より高温のregion-IIにおいて注目すべきは、このSlow- β 緩和が他領域においてより大きな活性化エネルギーを持つということである。これは、この温度域では上述のcageが溶け始めることで軟化し、分子がその柔らかくなったcageの「柵」にぶつかり・引っ掻きながら、より大きな角度で回転・もしくは隣のcageへと移ることができるようになるためと考える。この描像により、活性化エネルギーの増大が分子のぶつかり・引っ掻きによるエネルギー散逸により、また同時に、温度上昇に伴う緩和強度の増加が分子の可動角度の増大によるとして説明できる。そして最も高温のregion-IIIにおいては、周囲の「柵」の大部分が溶けてしまい、Slow- β 緩和のタイムスケールにおいては分子が単純液体のような自由回転を出来るようになるのである。

以上のように、本研究ではガラス形成物質の過冷却状態におけるダイナミクスを広帯域誘電緩和法により調べた。その結果、Slow- β 緩和は従来 α 緩和とマージすると考えられていた T_B 付近の高温において、活性化エネルギーの増大を伴いそして高周波側へその緩和時間をシフトさせることが明らかとなった。そしてさらに高温では、 α 緩和が T_B 以上の単純液体領域で示すArrhenius typeの温度依存性延長線上に収束し、 T_A での α - β マージが起こるであろう事が示唆された。これらの結果を説明する分子論的なモデルとしては、cageの高温での融解・軟化による分子束縛強度の低下が妥当であると考えられる。また、異なる分子構造の物質およびことなるタイプ (type-A or type-B) に共通して見られることから、ガラス形成過程においてこれらの挙動が普遍的である可能性も示唆された。

References

- [1] S. Corezzi, E. Campani, P. A. Rolla, S. Capaccioli and D. Fioretto, *J. Chem. Phys.* **111**, 9343 (1999).
- [2] E. Rössler, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1595 (1990); *J. Non-Cryst. Solids* **131**, 242 (1991).
- [3] C. Hansen, F. Stickel, T. Berger, R. Richert and E. W. Fischer, *J. Chem. Phys.* **107**, 1086 (1997).
- [4] R. Nozaki, D. Suzuki, S. Ozawa and Y. Shiozaki, *J. Non-Cryst. Solids* **235-237**, 393 (1998).
- [5] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwits and E. Rössler, *J. Mol. Structure* **479**, 201 (1999).
- [6] U. Schneider, R. Brand, P. Lunkenheimer and A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5560 (2000).
- [7] M. Vogel and E. Rössler, *J. Chem. Phys.* **114**, 5802 (2001).