

時間分解分光法によるガラス形成物質 D-ソルビトールの超スローダイナミクス

相転移物性研究分野 辻見裕史, 小林美加, 八木駿郎

弱いガラスの代表的な物質である D-ソルビトール [$\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$] を試料として、時間分解分光法により密度揺らぎを直接実時間測定した結果、1 nsec から 5 μsec の時間領域で特異な緩和過程の存在を示唆するような実験結果を得た。この緩和過程は引き伸ばされた指数関数で良く記述できるが、その緩和時間はガラス転移温度 $T_g = 266.4 \text{ K}$ ではなく、それよりも 40 K も高温の $T = 306 \text{ K}$ で異常を示す。

I. 序論

液体をある程度の速さで冷却すると、凝固点でも結晶化せずに準安定状態である過冷却液体状態になる。さらに冷却するとガラス転移温度 T_g で、過冷却液体状態から非晶のガラス状態へと転移する。ガラス形成物質は、その過冷却液体状態における密度揺らぎの緩和 [構造緩和 (α 緩和)] を特徴づける緩和時間 τ の温度依存性により、強いガラス (strong glass) から弱いガラス (fragile glass) までに分類される[1]。ここでは弱いガラスに着目する。弱いガラスは、シリカガラス (SiO_2) に代表される強いガラスとは異なり、単純な活性化過程では解釈できない特異な緩和ダイナミクスを持つ。例えば、 T_g より高い温度 $T_B \sim 1.2 \times T_g$ で緩和時間 τ に急激な変化が現れ、また T_B 近傍で別の緩和 (β 緩和) が現れる[2]。このような特異な緩和ダイナミクスの理解に向けて、弱いガラスの研究が世界的に注目されている。本研究では、弱いガラスの代表的な物質である D-ソルビトール [$\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$] を試料とし、時間分解分光法により密度揺らぎを直接実時間測定した結果、ガラス転移温度 $T_g = 266.4 \text{ K}$ ではなく、それより 40 K ($1.15 \times T_g$) も高い温度で異常を示す新たな緩和過程の存在を示唆する結果を得たので報告する。

II. 実験方法

試料には、市販の D-ソルビトールを約 380 K で 24 時間真空乾燥させたものを使用した。ガラス転移温度 T_g と融点 (凝固点) T_m は示差走査熱量測定法 (2 K/min) によりそれぞれ 266.4 K, 369 K と決定した。実験方法には時間分解分光法の 1 種である Impulsive Stimulated Thermal Scattering (ISTS) を用いた。この方法は密度揺らぎを直接的に実時間測定できることから、ガラス転移の研究には極めて有効な実験方法である。密度揺らぎの励起には、60 ピコ秒のパルス幅を持つ $\text{Nd}^{+}:\text{YLF}$ パルスレーザー (Quantronix 4271: 波長 1053 nm) を用いた。レーザー出力光を 2 分して試料中で交差させることにより、光電場の干渉縞を作る。試料は電場のエネルギーを熱として吸収するため、温度の高低の縞 (thermal grating) が試料中に形成される。そして熱膨張により、温度の高い部分は密度が低くなり、また温度の低い部分は相対的に密度が高くなる結果、密度の高低の縞すなわち密度揺らぎが励起される。今回は 4.8 μm の波長を持つ密度揺らぎを励起した。密度揺らぎの実時間測定は、アルゴンレーザー (Spectra-Physics BeamLok 2060: 波長 514.5 nm) を試料中に入射し、密度揺らぎによりブラッグ回折されてくるレーザー光強度の時間変化 $I(t)$ を計測することにより行った。

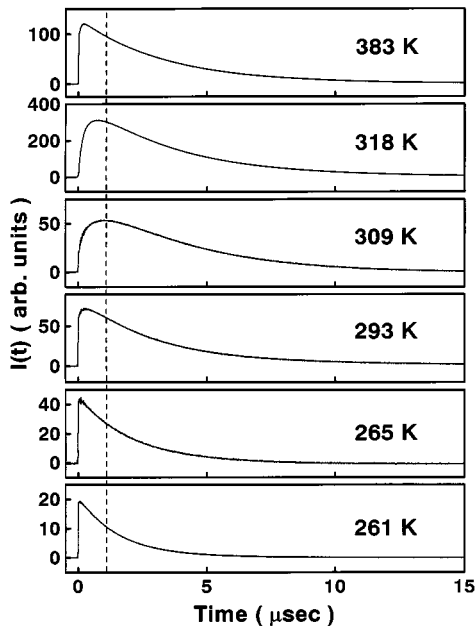


図1 回折光強度の時間依存性 $I(t)$

III. 測定結果と議論

図1は回折光強度 $I(t)$ の時間依存性を代表的な6つの温度で示したものである。特徴的なのは時間原点 $t=0$ からの $I(t)$ の立ち上がり時間である。融点 $T_m = 369$ K から温度を下げて行くと、立ち上がり時間が徐々に長くなり、約 309 K 近傍で最も長くなる。さらに温度を下げて行くと、立ち上がり時間が徐々に短くなるのが分かる。すなわち緩和時間がガラス転移温度 $T_g = 266.4$ K ではなく、それよりも 40 K も高い温度で異常を示すような新しい緩和過程が存在しているように見える。この緩和過程が緩和時間 τ_R と stretching constant β とで特徴づけられる引き伸ばされた指数関数 $\exp\{- (t/\tau_R)^\beta\}$ で記述でき

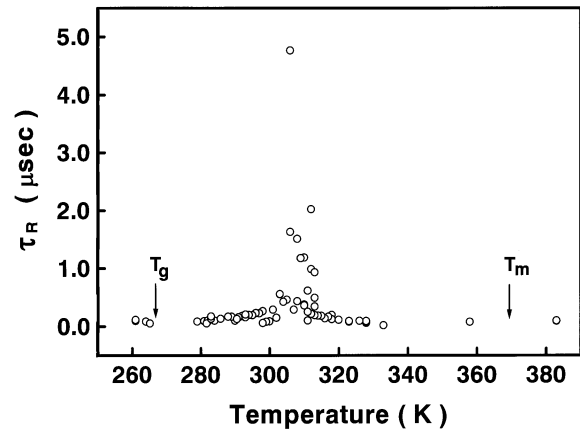


図2 緩和時間 τ_R の温度依存性

ると仮定して、 $I(t)$ を次式でフィットした[3]

$$I(t) = [A \exp(-t/\tau_H) - B \exp\{-(t/\tau_R)^\beta\}]$$

ここで A と B とは温度に依存する定数である。第1項目は緩和時間 τ_H で特徴づけられる熱緩和過程を表わす。実験で得られた $I(t)$ は上式で良くフィットでき、 τ_H 、 β そして τ_R の温度依存性を得ることができた。温度を下げるにしたがい、 τ_H は T_m での $6.6 \pm 0.5 \mu\text{sec}$ から増加し、306 K で最大値 $10 \pm 0.5 \mu\text{sec}$ をとり、そしてそこから減少して T_g で $3.5 \pm 0.5 \mu\text{sec}$ となる。また β の値は T_m での 1.0 ± 0.1 から減少し、306 K で最低値 0.3 ± 0.2 をとり、そしてそこから再び増加して T_g で 1.0 ± 0.1 となる。一方 τ_R の温度依存性は図2に示す通りである。この図から明らかなように、 τ_R はガラス転移温度 $T_g = 266.4$ K ではなく、それよりも 40 K も高い温度 306 K ($1.15 \times T_g$) で異常を示す。この結果は、これまで報告されている T_g で緩和時間が発散する構造緩和 (α 緩和) では解釈できず、新たな緩和過程の存在を示唆しているように見える。

[参考文献]

- [1] C. A. Angell and D. L. Smith, J. Phys. Chem., **86** (1982) 3845.
[2] G. P. Johari, J. Chem. Phys., **58** (1973) 1766.

- [3] Y. Yang and K. A. Nelson, J. Chem. Phys., **103** (1995) 7722.