

アモルファス高分子のガラス転移近傍でのダイナミクス — 「速い過程」 について —

京大化研 金谷利治、川口辰也、梶慶輔
KFA U. Buchenau, C. Schoenfeld

ガラス形成物質のダイナミクスの研究が非常に盛んに行われるようになってきたが、^{1)、2)} その中でもガラス転移のダイナミクスは最も重要なトピックスの一つである。この分野の理論的進展としては Goetze らのモード結合理論³⁾ や小田垣、樋渡らのトラッピング拡散理論⁴⁾ を挙げることができる。実験的には光、中性子散乱など比較的微少なスケールを調べることでできる手段の技術的進歩が大きく寄与している。本小稿では、最近発見されたアモルファス物質に普遍的に存在する 1 ピコ秒程度の緩和時間を持つ「速い過程」について、最近の我々のアモルファス高分子に対する中性子非弾性散乱による実験結果を中心に述べてみたい。この「速い過程」はモード結合理論の予想する β -過程に非常によく似た性質を持つため、しばしば β -過程として議論される。⁵⁾ しかし、他の立場もあり⁶⁾ 決着は着いていない。ここで、モード結合理論の言う β -過程は、従来高分子科学の世界で慣例的に用いられている β -過程とは本質的に異なるものであることを注意していただきたい。⁷⁾

中性子非弾性散乱測定は高エネルギー物理学研究所中性子散乱施設 (KENS) のパルス冷中性子源に設置された逆転配置型飛行時間分光器 LAM-40 および LAM-80 を用いて行った。それぞれの分光器のエネルギー分解能は約 0.2 meV および 0.02 meV であり、エネルギー範囲は 10 meV および 0.5 meV 以下である。さらに原研改 3 号炉冷中性子導管に設置されている高分解能三軸型分光器 (HER) も合わせて用いた。高分子試料は中性子透過率が 90% 程度になるように約 0.1 mm の厚さとして測定した。用いたアモルファス高分子は側鎖を持たないシス-1,4-ポリブタジエン (PB, $T_g=170\text{K}$)、側鎖にフェニル基を持つアタクチック-ポリスチレン (PS, $T_g=373\text{K}$)、および 2 種のポリカーボネート (BPA-PC, $T_g=423\text{K}$ および BPZ-PC, $T_g=450\text{K}$) である。

LAM-40 で測定した PB の中性子非弾性散乱スペクトル $S(Q, \omega)$ をガラス転移温度 T_g の上下の温度において図 1 に示してある。 T_g よりも十分に低い温度では 2-3 meV に「低エネルギー励起」もしくは「ボソンプーク」と呼ばれるアモルファス物質特有の励起ピークが観測される。⁸⁾ この「低エネルギー励起」の強度はボーズ因子に従い、温度とともに増大する。図中破線は 50 K のデータを基に計算したボーズ因子からの予想値を示してあるが、100 K ではほぼ完全に実測値に一致する。しかし、 T_g より約 50 K 低い温度からボーズ因子の予想を上回る過剰な準弾性散乱的成分 $\Delta I(Q, \omega)$ が現われる。これが「速い過程」である。「速い過程」の出現に対応して、過剰な準弾性散乱成分以外にも、弾性散乱強度の過剰な減少や平均自乗変位の過剰な増大等が観測される。⁹⁾ 特筆すべきことは、この「速い過程」の現われる温度がいわゆる Vogel-Fulcher 温度にほ

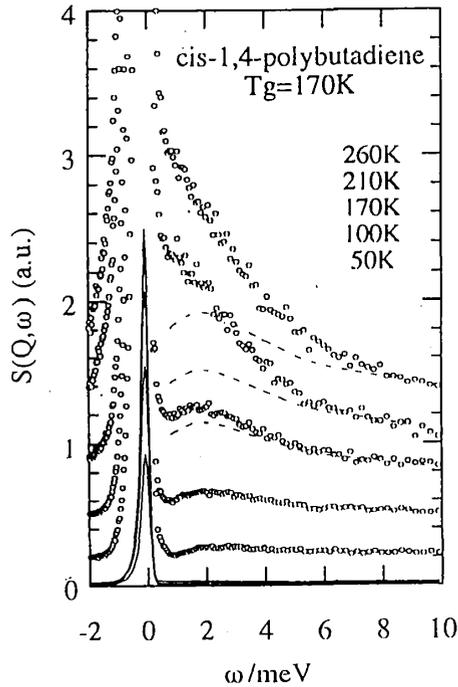


図1。LAM-40 分光器で測定したポリブタジエンの中性子非弾性散乱スペクトル $S(Q, \omega)$ の温度依存性。破線はボーズ因子よりの予想値。Tg より約 50 K 低い温度から「速い過程」に対応する過剰な準弾性散乱成分が現われる。

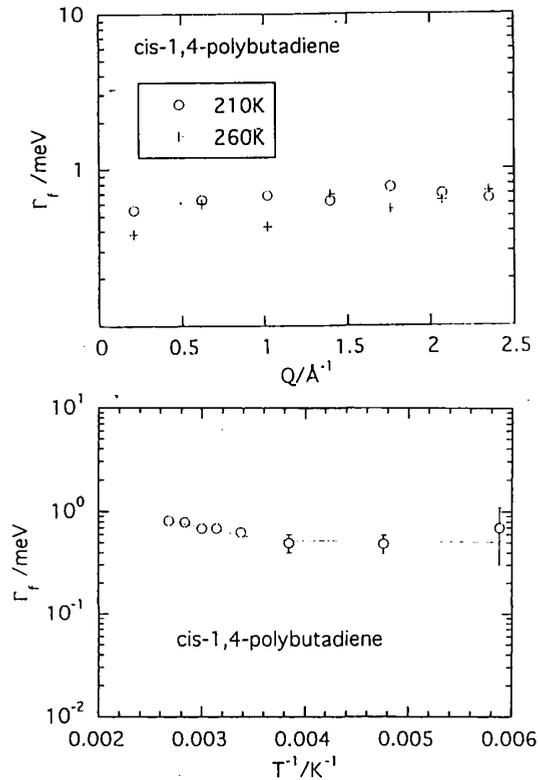


図2。「速い過程」に対応する過剰な準弾性散乱成分の半値幅 Γ_f (緩和時間の逆数) の散乱ベクトル Q および温度 T 依存性。

は対応することである。Vogel-Fulcher 温度はしばしば「理想的ガラス転移温度」と呼ばれ、無限に遅い冷却過程においてのみ観測されるガラス転移温度と考えられている。

「速い過程」に対応する準弾性散乱成分 $\Delta I(Q, \omega)$ の半値幅 Γ_f (緩和時間の逆数) の散乱ベクトル Q および温度 T 依存性が図2に示してあるが、 Γ_f は Q にも T にも依存しない。これはまさにモード結合理論が予言する β -過程の性質である。 Q 、 T に依存しないことより、非常に局在化した運動であることが分かり、一種の cage 運動と考えられているが、その実体は明らかではない。

図3に LAM-40 で測定したポリスチレン (PS) の中性子非弾性散乱スペクトル $S(Q, \omega)$ の温度依存性を示してあるが、 T_g より充分低い温度ではやはり「低エネルギー励起」ピークが 2 meV 付近に観測される。温度の上昇に従いガラス転移温度 (=373K) よりも 170 K 以上低い約 200 K 付近の温度からスペクトルは準弾性散乱的になる。図4に LAM-80 で測定した PS の弾性散乱強度の温度依存性を示すが、スペクトルの準弾性散乱的变化に対応して 200 K 付近で弾性散乱強度の急激な減少が観測される。現象的にはポリブタジエンの「速い過程」の出現と全く同じである。しかし、出現する温度がポリブタジエンに比べ非常に低い。これはポリスチレンの場合、側鎖であるフェニル基の回転緩和運動が約 200 K で誘起されるためと考えられ、側鎖を持たないポリブタジエ

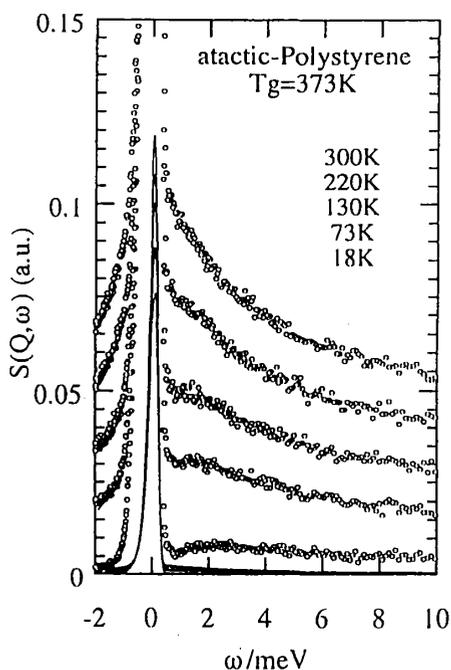


図3. LAM-40 分光器で測定したポリスチレンの中性子非弾性散乱スペクトル $S(Q, \omega)$ の温度依存性。

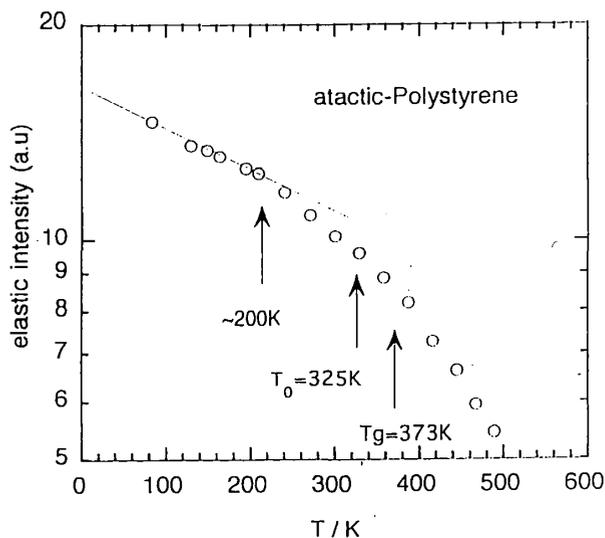


図4. LAM-80 分光器で測定したポリスチレンの弾性散乱強度の温度依存性。

ンにおいて観測された「速い過程」とは必ずしも同じ起源を持つとは考えにくい。側鎖を重水素化し、主鎖の運動だけを観測したが、¹⁰⁾ 主鎖のスペクトルも側鎖のスペクトルも同じ半値幅（緩和時間の逆数）を持ち、側鎖と主鎖の運動が強くカップルしていることが示唆された。よって、ポリスチレンで観測される「速い過程」は側鎖であるフェニル基の運動により誘起されるものの、それは主鎖の「速い過程」をも含むものと考えることができる。化学構造的に考えると、大きなフェニル基が主鎖に直結しているため、その運動がカップルしやすいと思われる。

高いガラス転移温度をもつポリカーボネートにおいても、ポリスチレン同様 T_g よりも充分低い温度からスペクトルは準弾性散乱的になる（図5）。これもポリカーボネートの何かの内部自由度の緩和が T_g よりも充分低い温度から誘起されるためであると考えられる。しかし、スペクトルのこの変化を緩和過程の発現と考えず、振動状態密度の変化と考える立場もある。⁶⁾ 一つの試みとして、後者の立場に立ちソフトポテンシャルモデル¹¹⁾を用いフィットしたが、スペクトルの温度変化をうまく説明することはできなかった。そこでソフトポテンシャルモデルと関連した振動成分に加え、振動緩和成分、および音波からの寄与を入れてフィットした結果が図5の実線である。図6にフィットより求めたアインシュタイン振動数、「低エネルギー励起」ピークの振動数、および振動緩和速度の温度依存性が示してある。興味深い結果は「低エネルギー励起」ピークの振動数が温度の上昇に従い低くなることである。これは温度上昇によりポテンシャルの非対称性が小さくなることを意味している。また、この振動緩和速度は温度に依存し、モード結合理論とは異なる結果を与える。これは「低エネルギー励起」と「速い過程」を同時に処理したためである。「低エネルギー励起」と緩和過程の分離については幾つかの試みがあるが、^{5) 9)} 残念ながらその関係はまだ明らかでない。

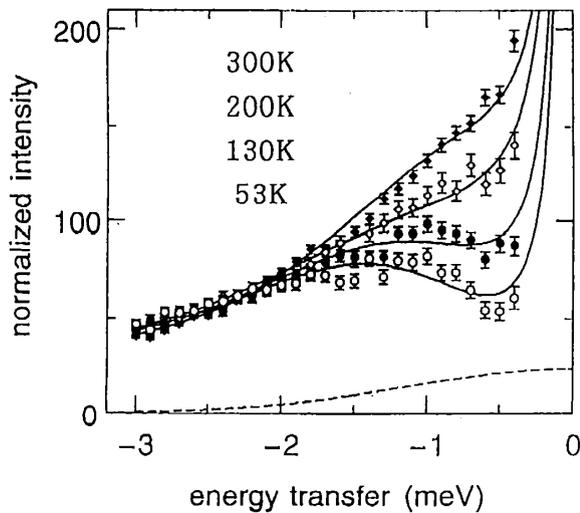


図5。高分解能三軸分光器 HER 測定したポリカーボネート (BPA-PC) の中性子非弾性散乱スペクトルの温度依存性。実線はモデルフィットの結果 (本文参照)。破線は音波からの寄与。

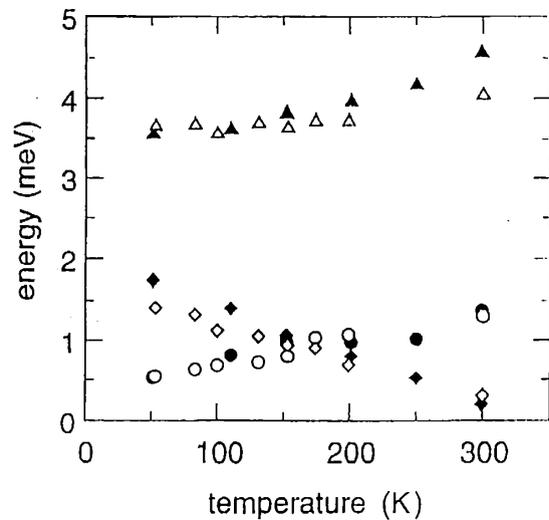


図6。フィットより求めたモデルパラメーターの温度依存性。アインシュタイン振動数 (▲、△)、「低エネルギー励起」ピーク振動数 (◆、◇)、および振動緩和速度 (●、○)。黒塗りおよび中抜きの記号がそれぞれ BPZ-PC および BPA-PC 対応する。

- 1) Dynamics of Disordered Materials, Ed. D. Richter et al., Springer Proceedings in Physics, 37 (Springer, Berlin, 1989).
- 2) Basic Features of the Glassy State, Proceedings of the Second International Workshop on Non-Crystalline Solids, Ed. J. Colmenero et al. (World Scientific, Singapore, 1990).
- 3) W. Goetze, in Liquids, Freezing and the Glass Transition, Ed. J. P. Hansen et al. (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- 4) T. Odagaki and Y. Hiwatari, Phys. Rev., A41 (1990) 929; T. Odagaki and Y. Hiwatari, Phys. Rev., A43(1991) 1103.
- 5) M. Kiebel, E. Bartsch, O. Debus, F. Fujara, W. Petry and H. Sillescu, Phys. Rev., B45 (1992) 10301.
- 6) U. Buchenau, Philos. Mag., B65 (1992) 303.
- 7) J. Colmenero, A. Arbe, A. Alegria, Physica A (1993)
- 8) K. Inoue, T. Kanaya, S. Ikeda, K. Kaji, K. Shibata, M. Misawa, Y. Kiyonagi, J. Chem. Phys., 95 (1991) 5332.
- 9) T. Kanaya, T. Kawaguchi, K. Kaji, J. Chem. Phys., 98 (1993) 8262.
- 10) T. Ishida, T. Kanaya, K. Kaji, R. Kitamaru, Polym. Prep. Japan 35 (1986) 3320.
- 11) L. Gil, M. A. Ramos, A. Bringer, U. Buchenau, Phys. Rev. Lett., 70 (1993) 182.