

時間ドメインと周波数ドメインからみた D-ソルビトールのガラス転移ダイナミクス

北海道大学 電子科学研究所 小林 美加、辻見 裕史、八木 駿郎

ガラス形成物質 D-ソルビトールのガラス転移における 2 段階緩和 (α 緩和、 β 緩和) を 3 種類の光散乱分光法 (ブリルアン散乱、ラマン散乱、時間分解光散乱) を用いて約 8 桁にわたる広い周波数領域 ($2 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{13}$ Hz) において観測した。その結果、時間分解光散乱実験により実時間領域で、 α 緩和に興味深いものが得られた。すなわち、 α 緩和の緩和時間がガラス転移点 $T_g = -7^\circ\text{C}$ ではなく、それよりも遥かに高い温度すなわちエルゴード・ノンエルゴード転移点 $T_c = 36 \pm 2^\circ\text{C}$ で発散的に異常を示すという新しい結果が得られた。

1 序

液体を急冷すると融点以下になっても結晶化せず、流動性を保った過冷却液体となる。さらに冷却すると、ある温度 T_g (ガラス転移点) でガラス状態となる。過冷却液体では密度相関関数の時間変化が 2 段階緩和 (α 緩和、 β 緩和) をすることがわかっている。このうち構造の緩和である α 緩和は、引き伸ばされた指数関数で記述されることが知られており、異常緩和を示す系として過冷却液体が注目を集めている。

過冷却液体のガラス転移はその緩和現象が広い周波数領域にわたるため、従来の周波数領域での光散乱法だけではその全容を調べるのが難しく、とりわけ遅い時間領域に存在する α 緩和 (構造緩和) をとらえるのは困難である。そこで、我々は周波数領域での光散乱に加え、時間領域での光散乱として密度相関関数を直接実時間測定できる時間分解光散乱法 (Impulsive Stimulated Light Scattering ; 以下 ISS と記す。) を用いて広い周波数領域での測定を行った。実験に用いた試料は D-ソルビトール

($\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$) で、 $T_g = -7^\circ\text{C}$ 、融点 $T_m = 97^\circ\text{C}$ のガラス形成物質である。

2 実験・考察

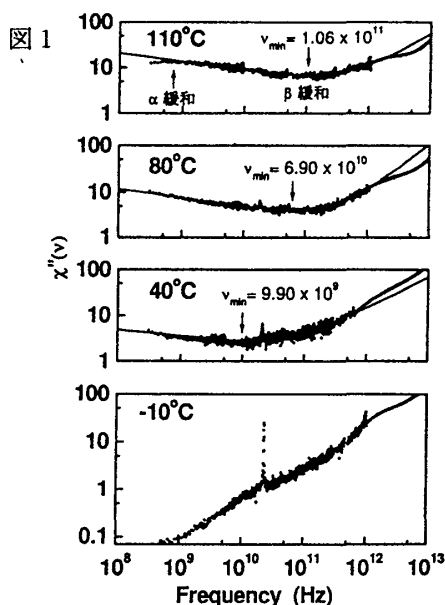
周波数領域での光散乱

周波数領域では、2 つの光散乱法 (ブリルアン散乱、ラマン散乱) を用い、液体状態からガラス状態まで温度変化させて実験を行った。測定周波数領域は $\nu = 2 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{13}$ Hz である。図 1 はこうして得られた散乱強度をボーズ因子で補正して感受率の虚部 $\chi''(\nu)$ になおしたものである。このうち極小部分が観察できる 40°C 以上のデータについて、この部分をモード結合理論の β 緩和領域とみて以下の式によりフィッティングを行った。

$$\chi''(\nu) = \chi''_{\min} \left[b \left(\frac{\nu_{\min}}{\nu} \right)^{-a} + a \left(\frac{\nu_{\min}}{\nu} \right)^b \right] \cdot \frac{1}{a+b}$$

ここで、 a と b は β 緩和の周波数スケール定数、 $\nu_{\min}$ は $\chi''(\nu)$ の極小位置の周波数、 $\chi''_{\min}$

はこのときの $\chi''(\nu)$ の値である。その結果 $a = 0.9 \pm 0.2$ 、 $b = 0.18 \pm 0.04$ が最もよいフィットを与えたが、これらはモード結合理論が要求する条件式 $\lambda = \frac{\Gamma(1-a)^2}{\Gamma(1-2a)} = \frac{\Gamma(1+b)^2}{\Gamma(1+2b)}$ を満たさなかった。ここで、 $\Gamma(x)$ はガンマ関数である。また、 $\chi''_{\min}$ と $\nu_{\min}$ の温度依存性からエルゴード・ノンエルゴード転移点 T_c を、それぞれ $T_c = 31 \pm 13^\circ\text{C}$ 、 $35 \pm 8^\circ\text{C}$ と見積もった。



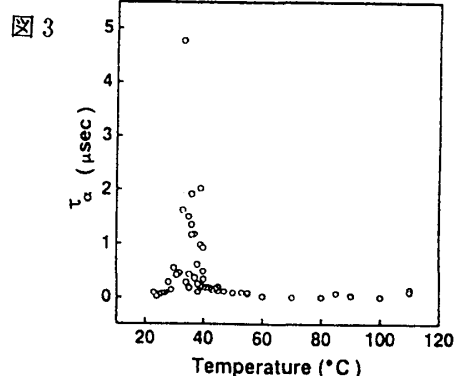
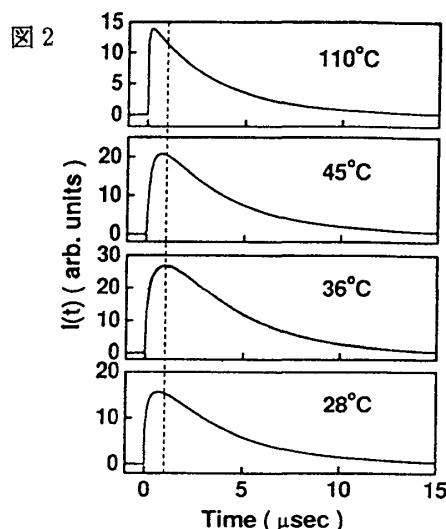
時間領域での光散乱

図2はISS実験により得られる信号強度 $I(t)$ の温度依存性で、今回は液体状態から室温の過冷却状態まで測定した。測定時間領域は周波数領域に換算すると $2 \times 10^5 \sim 1 \times 10^9$ Hzとなる。液体状態から温度を下げるにつれてピーク位置が時間的に遅い方へずれていくが、 36°C 付近を境に再び速い方に戻っていくことがわかる。 α 緩和が引き伸ばされた指数関数 $\psi(t) \propto \exp[-(t/\tau_\alpha)^\beta]$ で記述されるとすると、 $I(t)$ は以下の式で与えられる。[1]

$$I(t) = [A \exp(-t/\tau_H) - B \exp\{-(t/\tau_\alpha)^\beta\}]^2$$

ここで、 τ_H は熱緩和時間、 τ_α は α 緩和の緩和時間、 A 、 B は温度に依存する係数であ

る。図3に、この式によりフィッティング解析して求めた τ_α の温度依存性を示す。その結果、 α 緩和の緩和時間がガラス転移点よりもはるかに高い温度 $T = 36 \pm 2^\circ\text{C}$ で発散的な異常を示すということがわかった。この温度は、先に求めたエルゴード・ノンエルゴード転移点 T_c と極めて良い一致を示す。この結果は α 緩和の緩和時間がガラス転移点で発散するというこれまでの実験結果と矛盾している。この矛盾の物理的背景については現在のところ明らかではないが、今回のISS実験ではエルゴード・ノンエルゴード転移のダイナミクスの何らかの特徴を直接捉えたのではないかと考えている。



【参考文献】

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