

ガラス性液体における構造ゆらぎと不可逆的 非線形緩和過程の温度ジャンプ法による特性化

東工大理 藤森裕基・小國正晴

《序》液体を構成する分子の位置および配向は統計平均としてはともに無秩序な状態にあるが、瞬時の構造には短距離的秩序をもったクラスターが存在する。このクラスターは時間とともに生成、消滅し、いわゆる液体の構造揺らぎを生じる。一般に、クラスターの大きさと揺らぎの緩和時間は温度の低下とともに次第に大きく（長く）なり、ガラス転移温度 T_g で、分子の配置は凍結する。ガラス転移温度領域において、平衡状態にある液体の温度を T_i から T_a に $\Delta_j T$ ($=T_a - T_i$) だけ急激に変化（温度ジャンプ）させた後その温度 T_a で保持すると、非平衡状態から平衡状態へのクラスター構造の変化に基づくエンタルピー緩和が観測される。一般に、緩和現象は周波数走査法あるいは時間走査法により研究可能である。しかし液体およびガラスの構造緩和において、前者は平衡状態のクラスターの大きさの分布を反映し、後者はそれに加えて構造の不可逆変化、すなわち緩和時間の時間変化をも反映するために、両者をフーリエ変換法により単純に結合することはできないものと考えられる。実際、時間走査法による緩和では、発熱過程と吸熱過程で緩和関数は異なる。[1-3] 我々はこれまでに、温度ジャンプ法において新たな独立変数として温度ジャンプ量 $\Delta_j T$ を導入し、エンタルピー緩和を断熱条件下で追跡することにより、緩和関数は $\Delta_j T$ に依存すること、時間走査法と周波数走査法は $\Delta_j T = 0$ K の極限においてのみフーリエ変換で結ばれることを明らかにした。[4] しかし、エンタルピー緩和過程を断熱条件下における温度変化として追跡した場合には、緩和の進行とともに試料自身の温度が変化し、辿りつくべき平衡状態も変化することになる（図1）。従って、緩和過程における非線形効果についてより定量的な議論を行うためには、温度一定条件下におけるエンタルピー緩和過程の追跡が必要である。そこで本研究では、断熱型熱量計を用いて、典型的な有機ガラス

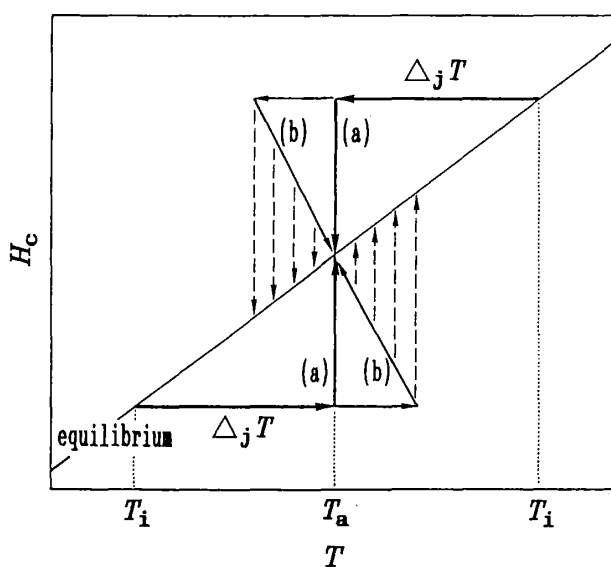


図1. ガラス転移温度領域での温度と配置エンタルピー. (a) 温度一定条件下. (b) 断熱条件下.

であるグリセロールの構造緩和過程を温度一定条件下で詳細に追跡することにより、エンタルピー緩和過程の特性化を行い、不可逆性と非線形性について考察した。さらにその結果を周波数走査法のそれと比較することにより両方法の関係について再度考察した。

《結果・考察》 図2はグリセロールにおける $T_a = 182$ K での発熱的 (a) および吸熱的 (b) エンタルピー緩和過程を示す。この結果を、非指数関数性パラメータ β を含む伸長指数関数 (Kohlrausch-Williams-Watts 式) [5]、

$$H_c(t) - H_c(\infty) = [H_c(0) - H_c(\infty)] \cdot \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (1)$$

により解析した。また、この伸長指数関数は対数を取ることで、

$$\log\left\{\log\left[\frac{H_c(0) - H_c(\infty)}{H_c(t) - H_c(\infty)}\right]\right\} = \beta[\log(t/s) - \log(\tau/s)] - 0.3622 \quad (2)$$

と書き換えられる。図3は (2) 式の左辺の量を時間の対数に対しプロットしたものである。それぞれの緩和データは良い直線性を与え、緩和過程の伸長指数関数による特性化の妥当性を示している。フィッティングにより得られた β と τ の値は、グラフの中に示されている。図4の □、■ はそれぞれ、温度一定および断熱条件下における β の値を $\Delta_j T$ に対しプロットしたものである。

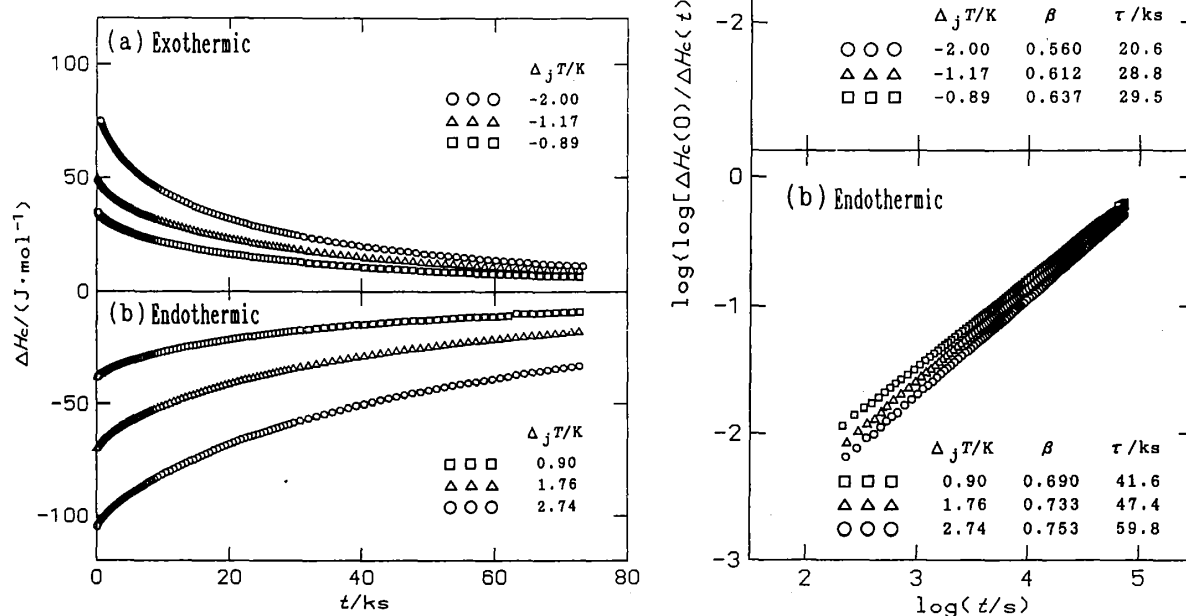


図2. 182 K での自発的エンタルピードリフト. 図3. 伸長指数関数によるフィッティング.

$\Delta_j T = 0$ K の矢印は周波数走査法による値 (0.65 ± 0.03) [6] を表す。このプロットから次の事実が指摘される。

- (1) β の値は $\Delta_j T$ の符号および大きさに依存し、 $d\beta/d(|\Delta_j T|)$ も、 $\Delta_j T$ の符号に依存する。このことは、構造緩和過程では不可逆性に付随した非線形効果が極めて重要であり、その効果も構造破壊過程と構造形成過程では異なることを示している。
- (2) 不可逆的緩和関数は温度一定と断熱条件下では異なる。特に、 $|\Delta_j T|$ の大きなところで顕著である。このことは、不可逆的緩和過程の特性化は温度一定条件下における温度ジャンプ法で行うべきであることを示唆している。

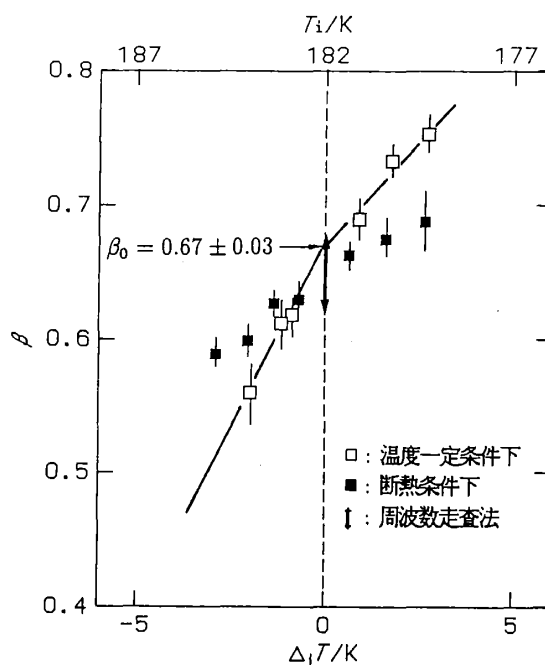


図4. β の $\Delta_j T$ 依存性.

- (3) $\Delta_j T$ を正および負の方向から 0 K に補外した時の β の値は 0.67 ± 0.03 であり、周波数走査法による値と一致する。このことは周波数走査法と時間走査法が $\Delta_j T = 0$ K の極限においてのみフーリエ変換で結ばれ、等価になることを示している。

以上の結果は、構造揺らぎおよび不可逆的構造緩和過程の特性化において、温度ジャンプ法が非常に有力な手段であること、さらに、その過程を詳細に解明するためには、温度一定条件下で緩和過程を追跡することが必要であり、また温度ジャンプ量 $\Delta_j T$ の符号および大きさを厳密に指定することが重要であることを示している。

参考文献

- [1] R. O. Davies and G. O. Jones, *Adv. Phys.* **2** (1953) 370.
- [2] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **123** (1990) 75.
- [3] K. Takeda, O. Yamamuro, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991) 607.
- [4] H. Fujimori, Y. Adachi, and M. Oguni, *Phys. Rev.* **B46** (1992) 14501.
- [5] G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970) 80.
- [6] N. O. Birge, *Phys. Rev.* **B34** (1986) 1631.