

熱測定で見た分子性ガラスの低エネルギー励起

近年、非晶質固体（ガラス）の「低エネルギー励起」の問題が大きな注目を集めています。この現象は通常、熱的には 5 - 30 K 付近で顕著になる非デバイ型過剰熱容量として、分光学的には 1 - 5 meV 付近に現れるボゾンピークとして観測されます。この現象で最も特徴的なのは、多少の例外はありますが、どのようなタイプのガラス（ネットワークガラス、低分子ガラス、高分子ガラスなど）においても、ほぼ同じようなエネルギー領域に観測されることです。粒子間相互作用や局所構造が異なるにも拘わらずこのような普遍性があるのは非常に不思議なことです。この普遍性を完全に説明するモデルは未だ存在しません。

我々はこれまで、分子性ガラスを対象に低エネルギー励起の研究を続けてきました。分子性ガラスは、分子間相互作用が単純なファンデルワールス力であり、かつ分子構造を比較的自由にコントロールできるため、理論やシミュレーションの研究と比較してモデルの検証を行うのに適しています。これまでは主に中性子非弾性散乱を用いて研究してきましたが (O. Yamamuro *et al.*, *J. Chem. Phys.* **105**, 732 (1996), **106**, 2997 (1997), *Prog. Theor. Phys. suppl.* **126**, 93 (1997) など)、今回、低温熱容量について総合的な解析を行いましたので、その概要について紹介します。

今回の解析では、低エネルギー励起のモデルとして現在最も良く用いられるソフトポテンシャルモデル (M. A. Ramos *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **135**, 477 (1993) など) を用いました。ソフトポテンシャルモデルでは、ガラスの不規則性と局所ひずみに由来する

$$V(x) = W(D_1 x + D_2 x^2 + x^4) \quad (1)$$

というポテンシャルを考えます。\$D_1\$ と \$D_2\$ には

$$P(D_1, D_2) = P_s \exp(-AD_1^2) \quad (2)$$

という分布を仮定します。いくつかの近似と数学的テクニックを用いることで、低エネルギー励起に寄与する振動状態密度として

$$\frac{G_{LEE}(\omega)}{\omega^2} = \frac{1}{8} \left(\frac{P_s}{W^5} \right) \omega^2 \quad (3)$$

$$\times \int_0^1 \exp \left[-5.41 \left(\frac{\omega}{\omega_{\max}} \right)^6 t^2 (1-t^2)^2 \right] dt$$

というパラメータ 2 つ (\$P_s/W^5\$ と \$\omega_{\max}\$) の簡単な式が得られます。ガラスの振動状態密度がこの項とデバイ振動項

$$G_{Debye}(\omega) = a\omega^2 \quad (\omega < \omega_D) \quad (4)$$

(\$\omega_D\$ はデバイ振動数) の和で表現されると仮定すると、ガラスの低温熱容量は

$$\frac{C_p}{R} = \int_0^\infty E(\omega) G_{LEE}(\omega) d\omega$$

$$+ \int_0^{\omega_D} E(\omega) G_{Debye}(\omega) d\omega \quad (5)$$

で計算できます。ここで \$E(\omega)\$ はアインシュタイン関数です。

これまでに Toluene, Ethylbenzene, 3-Methylpentane, 1-Butene, \$\alpha\$-Terphenyl, Glycerol, 1,3,5-Tri-\$\alpha\$-naphthylbenzene の 7 つの分子性ガラスについて解析したのですが (最初の 3 つには今回の解析のために新たに測定しました)、その代表例として、1-Butene, \$\alpha\$-Terphenyl, Glycerol の結果を Fig. 1 に示します。○印が実測値、●は (5) 式を (3), (4) 式の \$P_s/W^5\$, \$\omega_{\max}\$, \$\omega_D\$ をパラメータにしてフィッティングした結果、▲は計算値中のデバイ項です。非常に良いフィッティングが得られました。ソフトポテンシャルモデルはもともと SiO\$_2\$ などのネットワークガラスに関して考案されたものですが、分子性ガラスについても有効であることが示された訳です。同様の結果が、中性子散乱からの得られた振動状態密度の解析に関しても得られています。

Fig. 2 に、これまでに測定された分子性ガラス (文献値も含む) に関して、中性子散乱から得られたボゾンピークエネルギー \$\omega_{bp}\$ (○, \$\Delta\$) と前述の熱容量の解析から得られた \$\omega_{\max}\$ (\$G(\omega)/\omega^2\$ のピークに対応) (●, ▲) を分子量の平方根の逆数に対してプロットしてみました (分子量の代わりに剛体分子の慣性モーメントでプロットしてもほぼ同じプロットになります)。炭化水素のデータ (○, ●) は明らかに直線的に変化しており、ボゾンピークの起源が分子全体の単振動的な運動であることを示しています。また、分子間水素結合をもつアルコール類 (\$\Delta\$, ▲) は明らかに直線からはずれており、分子間相互作用が顕に効くことが分かります。

これまでの結果を総合して我々は、分子性ガラスの低エネルギー励起は数分子の協同的回転振動がガラスの局所歪み・乱れ (空間的分布がある) によりソ

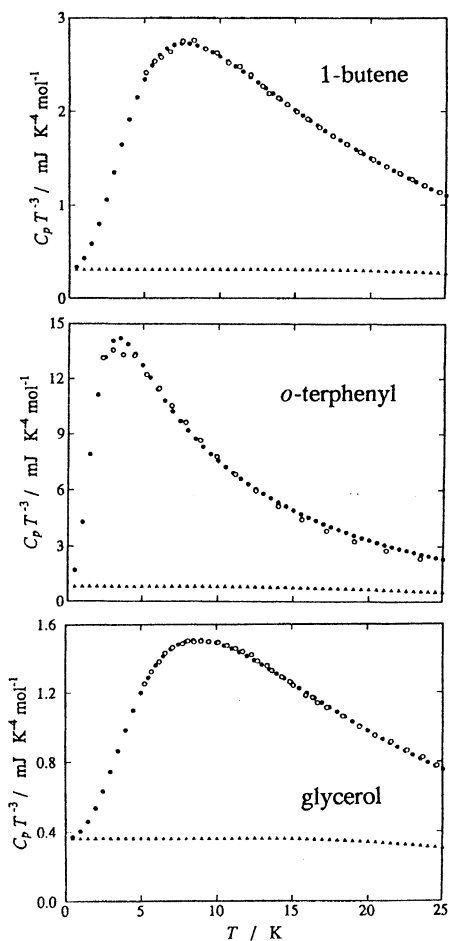


Fig. 1 Molar heat capacities of glassy 1-butene, *o*-terphenyl, and glycerol plotted as C_p/T^3 . ○: experimental values, ●: fitted values by the soft potential model, ▲: Debye part determined by the fitting.

フ化したもの、というイメージを持っています。現在、中性子散乱で散乱ベクトルに対する変化を詳しく調べる実験、蒸着法による更に低分子の実験、部分的重水素置換した試料の実験などが進行中・計画中です。近い将来もっと明確な結論が出ると思いますので、その時にはまた紹介記事を書きたいと思います。

(山室 修)

参考文献

A. Lindqvist, O. Yamamuro, I. Tsukushi, and T. Matsuo, *J. Chem. Phys.* **107**, 5103 (1997).

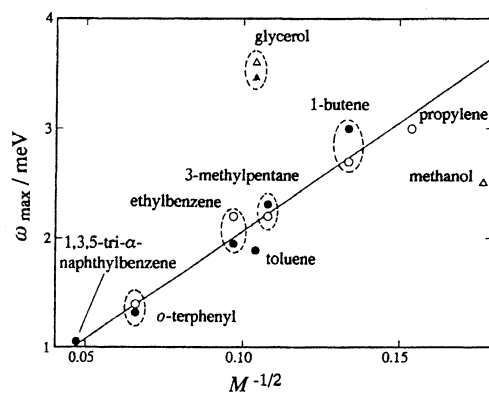


Fig. 2 The energy at the maximum of the density of states divided by the squared energy ($G(\omega)/\omega^2$) obtained from the soft potential fitting of the experimental heat capacity data (○, △) and the boson peak energies of previously studied molecular glasses (●, ▲). They are plotted as a function of the inverse root of molecular mass ($M^{-1/2}$).