

分子ガラス TBOS の熱容量と低エネルギー励起

固体物質中の原子・分子の配置・配向が乱れたまま凍結している、いわゆる「ガラス」は、非平衡状態であるがゆえに未解決な問題がまだまだ残っており、現在でも世界中で数多くの研究が行われています。ガラスの主要な研究課題の一つとして「低エネルギー励起」があります。この現象は通常、熱力学的には 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。この低エネルギー励起の大きな特徴は、低分子ガラス、高分子ガラス、ネットワークガラス、金属ガラスなど、一部の例外を除いて、どのような種類のガラスでも同じようなエネルギー領域に観測されることです。ガラスの低エネルギー励起の熱力学的研究に関しては、本レポートでも紹介されてきました (No. 18 研究紹介 4, 6 (1997); No. 19 研究紹介 4 (1998); No. 21 研究紹介 13 (2000))。

今回、研究対象にしたガラスは、Fig. 1 に示すオルトケイ酸テトラブチル (tetrabutyl orthosilicate, TBOS) という分子ガラスです。TBOS はシリカゲルの原料になる物質で、分子自身は重合など起こさず安定に存在できますが、水とは容易に反応して、*n*-ブタノールと二酸化ケイ素 SiO₂ に加水分解します。私たちは TBOS の精密熱容量測定を行い、ガラス転移と低エネルギー励起について詳細に調べました。熱容量測定は、9 – 301 K の温度範囲を研究室既設の断熱型熱量計を用いて、1.9 – 38 K の温度範囲を Quantum Design 社製緩和型熱量計 PPMS を用いて行いました。なお、TBOS は室温で液体なので、PPMS での測定は、試料を銅管に封入して行いました (本レポート No. 28 装置の整備 1 (2007))。

Fig. 2 に TBOS の熱容量の測定結果を示します。液体である室温から冷却して測定すると、120 K 付近に大きな熱容量ジャンプが観測されました。Fig. 3 の自発的温度ドリフト速度の温度依存性からわかるように、急冷した試料では、120 K 以下の温度で発熱現象が観測されました。発熱最大の温度である 117 K でアニールすると、今度はその温度付近で吸熱現象が見られましたので、この熱異常はガラス転移で、ガラス転移温度が $T_g = 120$ K と求まりました。しかし、測定温度範囲内では、結晶化や融解は見られませんでした。

急冷試料で観測された発熱温度ドリフト速度から、式(1)

$$\frac{dH_c}{dt} = -\frac{\Delta H_c}{\tau} \quad (1)$$

を用いて緩和時間を計算し、Fig. 3 の挿入図のようにアレニウスプロットすると、活性化エンタルピーは $\Delta H_a = 44.7$ kJ mol⁻¹ となりました。また、Fig. 4 には、ガラス転移温度より高い温度からガラス転移温度以下の 115 K まで急冷させて得られた発熱温度ドリフトが示されています。このデータを KWW 式(2)

$$T(t) = A + Bt - C \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (2)$$

にフィットしたところ、 $\beta = 0.567(2)$ という値が得られました。つまり、TBOS で観測された緩和現象は単一緩和 (デバイ緩和、 $\beta = 1$ の場合) ではなく、緩和時間に非対称な分布があることを意味します。この挙動は通常の液体急冷ガラスと同様のものです。

最後に、TBOS の低温熱容量を温度の 3 乗で割ったものを温度に対してプロットした図を Fig. 2 の挿入図に示します。通常ガラスの低温熱容量によく見られるような低エネルギー励起による熱

異常が観測されました. このデータを式(3)

$$C_p/T^3 = [C_D(T_D) + aC_E(T_{\text{boson}}) + \sum_{i=1}^{3N-6} C_E(T_i)]/T^3 \quad (3)$$

でフィットし, $T_D = 60$ K, $T_{\text{boson}} = 27$ K ($\nu_{\text{boson}} = 0.6$ THz)と低エネルギー励起に関する値が見積もられました. この値は, 今回の研究の共同研究者である英国グラスゴー大学の **Klaas Wynne** 先生のグループが行った光カー効果分光や広角 X 線散乱, 分子動力学シミュレーションから得られた結果と良い一致を示していることがわかりました. 今後, 他の類似化合物について, 同様の測定を行いたいと思っています.

(宮崎裕司)

発表

M. González-Jiménez, T. Barnard, B. A. Russell, N. V. Tukachev, U. Javornik, L.-A. H., A. J. Farrell, S. Guinane, H. M. Senn, A. J. Smith, M. Wilding, G. Mali, M. Nakano, Y. Miyazaki, P. McMillan, G. C. Sosso, and K. Wynne, *Nat. Commun.* **14**, 215 (2023).

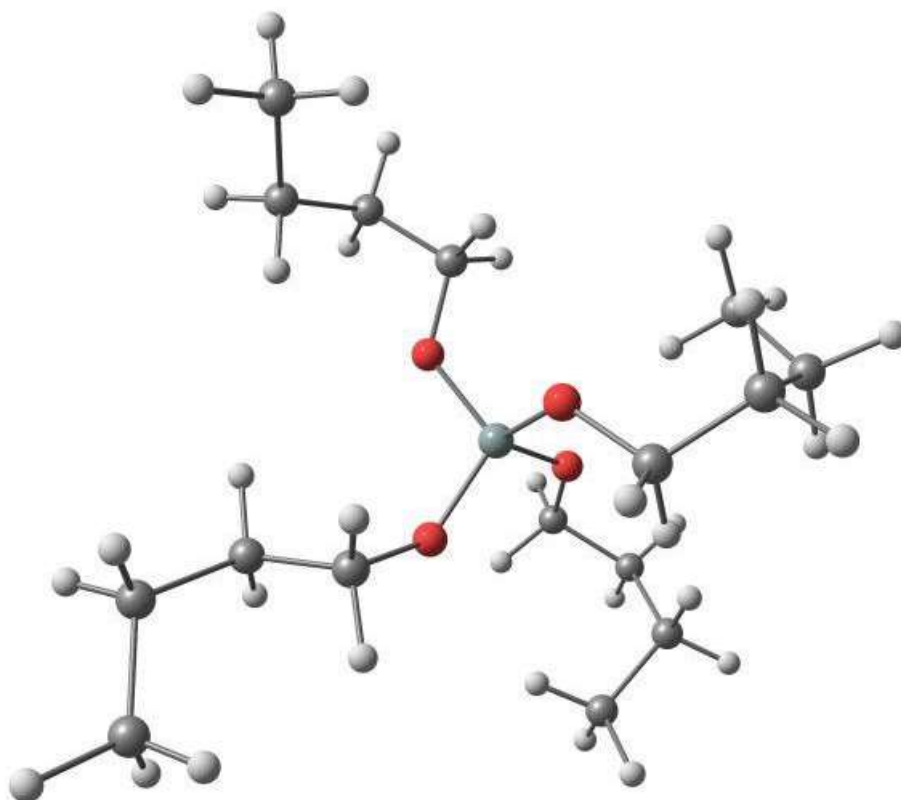


Fig. 1. Molecular structure of TBOS.

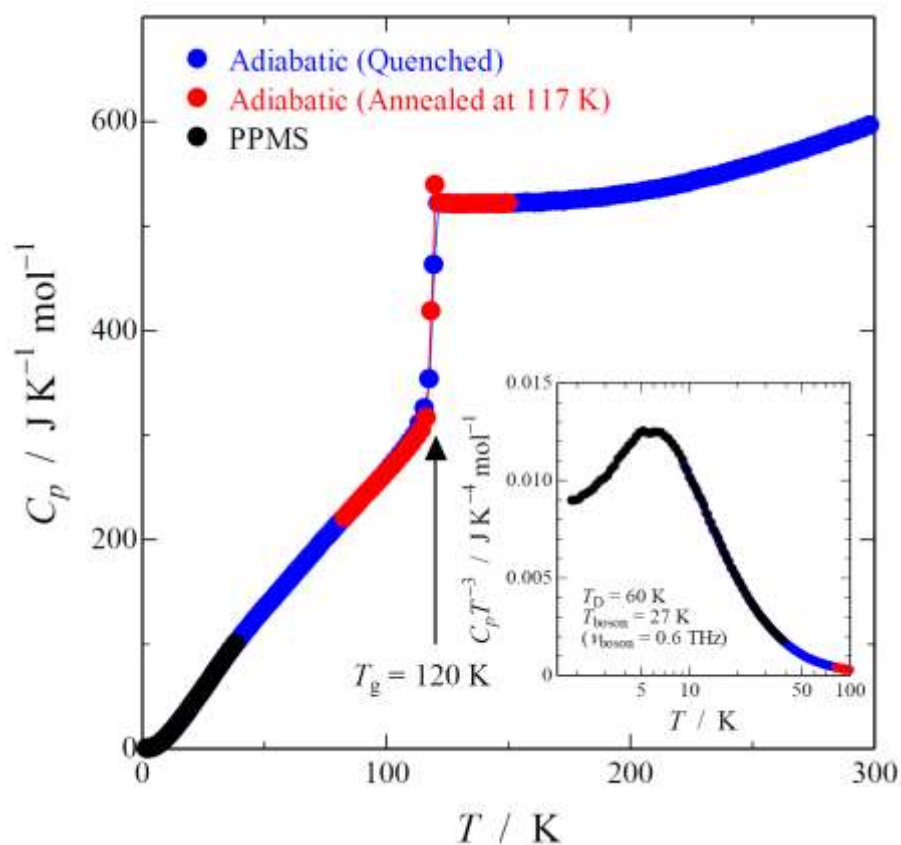


Fig. 2. Heat capacities of TBOS. Inset shows $C_p T^{-3}$ vs T plot for TBOS.

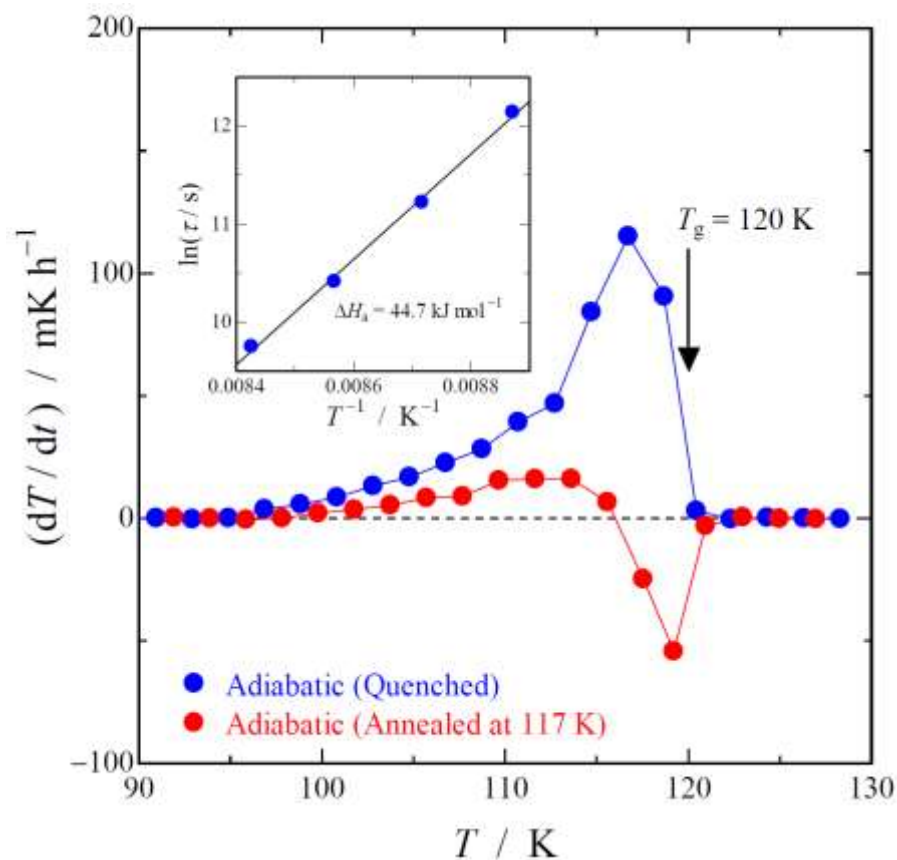


Fig. 3. Spontaneous temperature drift rates of TBOS. Inset shows Arrhenius plot for relaxation times of TBOS.

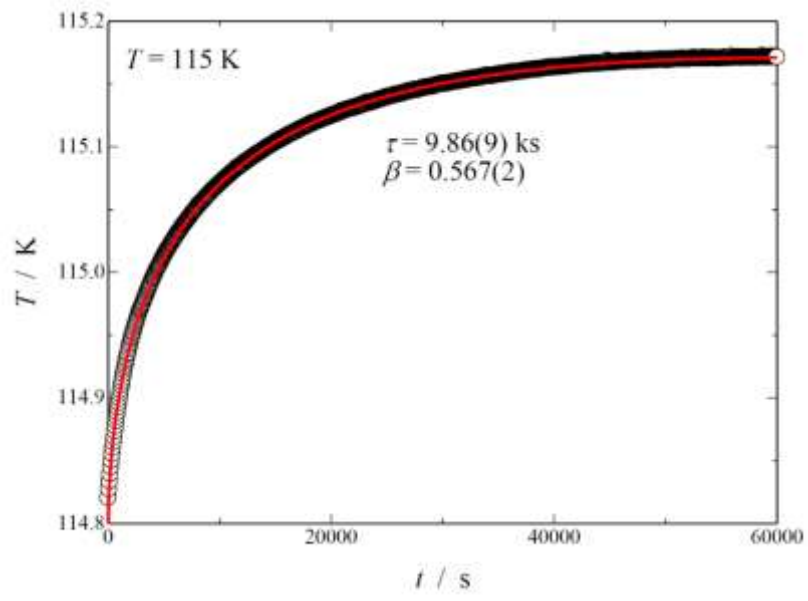


Fig. 4. Exothermic temperature drift of TBOS at 115 K.