

# ガラス転移の物理

最近の蒸着分子ガラスの研究について

東京大学物性研究所  
附属中性子科学研究施設

山室 修



全学自由研究ゼミナール

2011年6月10日 駒場キャンパス

# 今日の話の概要

## (1) ガラス転移とガラス物性の概論

ガラス転移とは？

関連する緩和現象について

ガラス転移の理論

## (2) 蒸着分子ガラスの熱力学と中性子散乱

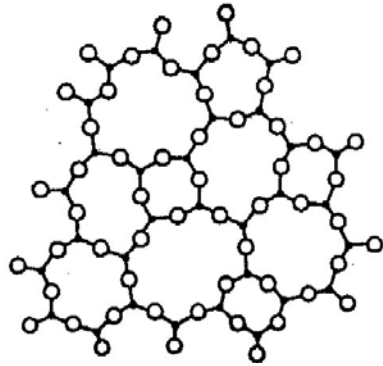
実験装置について

熱測定で見た蒸着ガラスのガラス転移

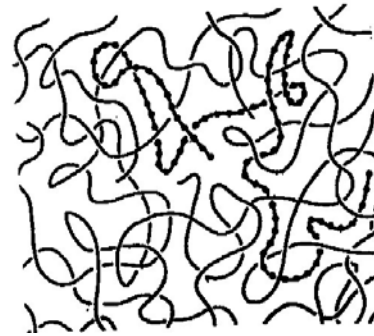
中性子回折で見た蒸着ガラスの構造

中性子非弾性散乱で見た蒸着ガラスの低エネルギー励起

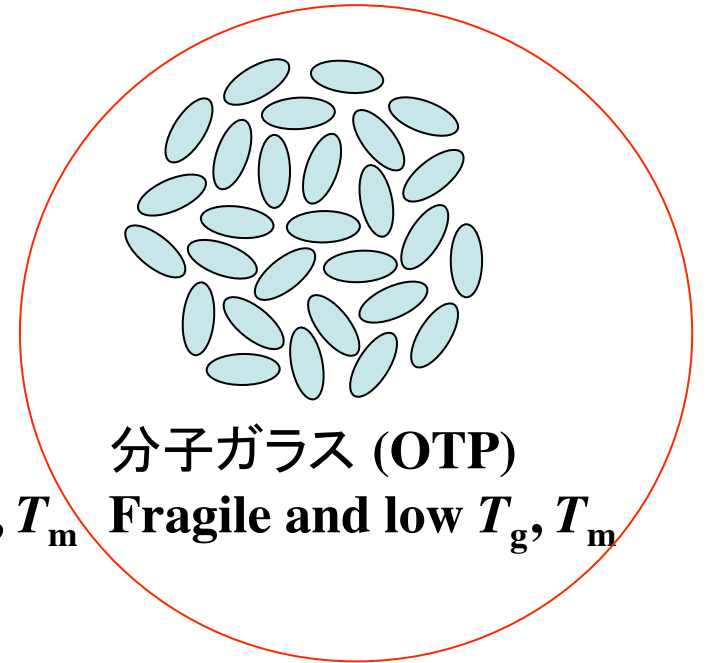
# ガラスの分類



ネットワークガラス(e.g.  $\text{SiO}_2$ )  
Strong and high  $T_g, T_m$

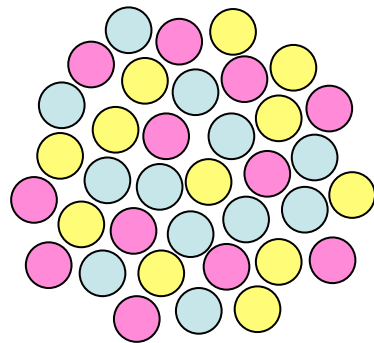


高分子ガラス(PMMA)  
Fragile and medium  $T_g, T_m$

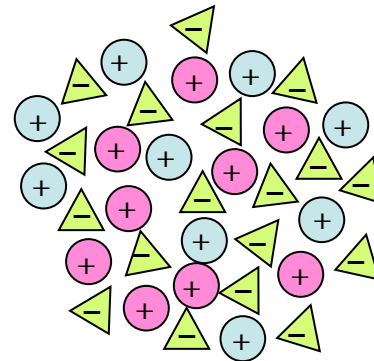


分子ガラス (OTP)  
Fragile and low  $T_g, T_m$

基礎研究には最適



金属ガラス(e.g. Ni-Zr-Cu)  
Fragile and high  $T_g, T_m$

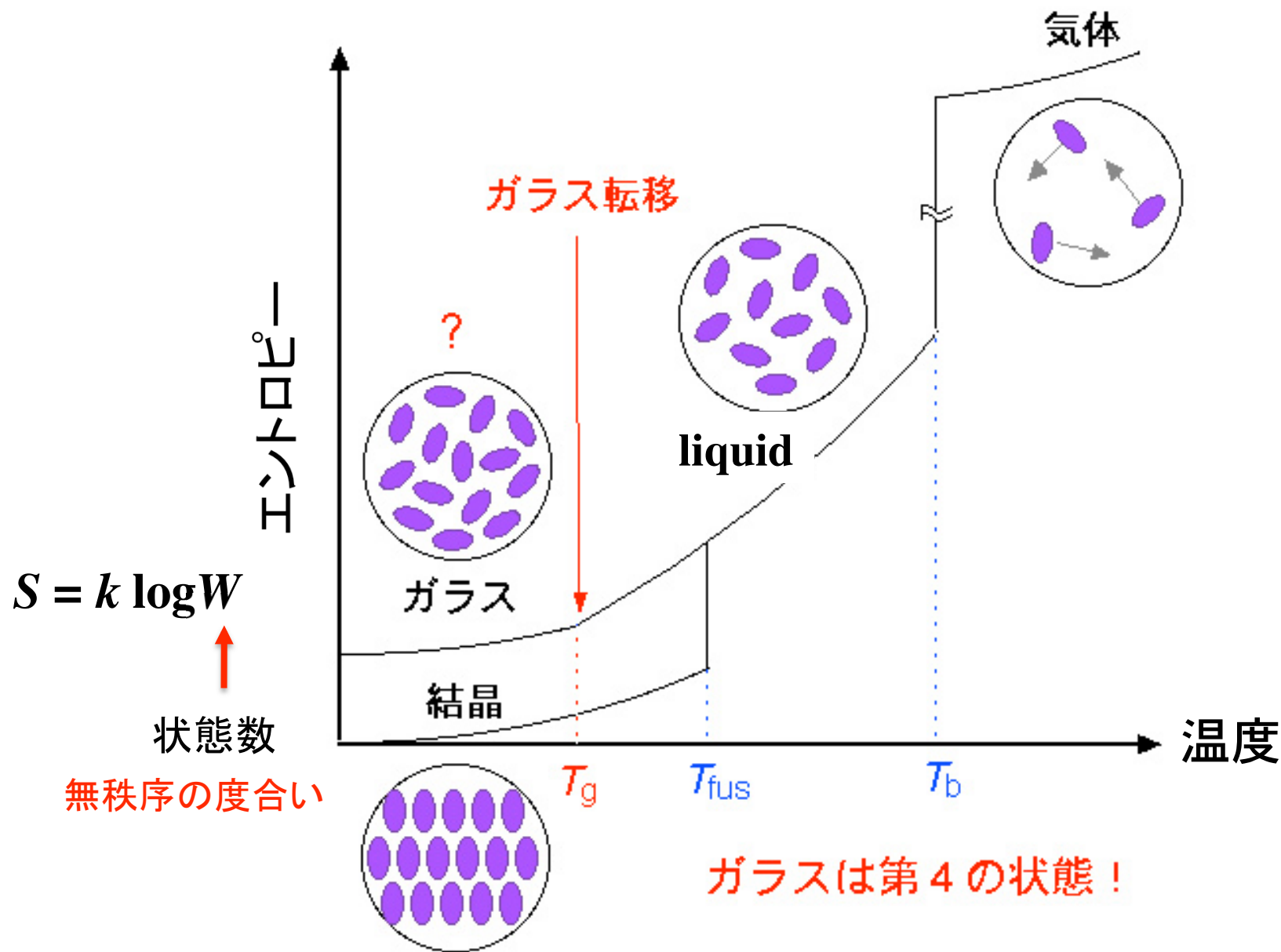


熔融塩ガラス(e.g. CKN)  
Fragile and high  $T_g, T_m$

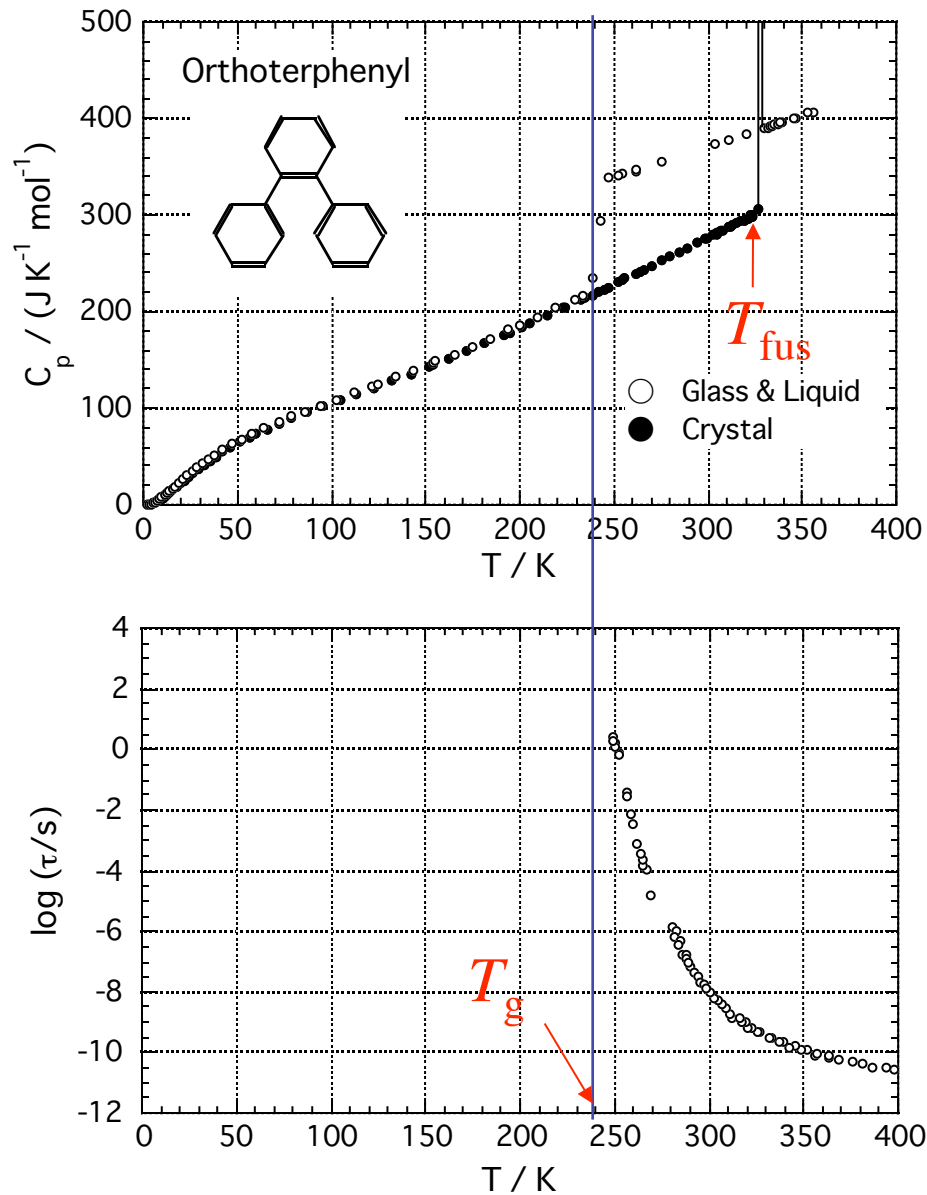
# 日常生活で見られるガラス転移現象



# 物質の状態とエントロピーの関係



# 熱容量と $\alpha$ 誘電緩和時間



熱容量のジャンプ

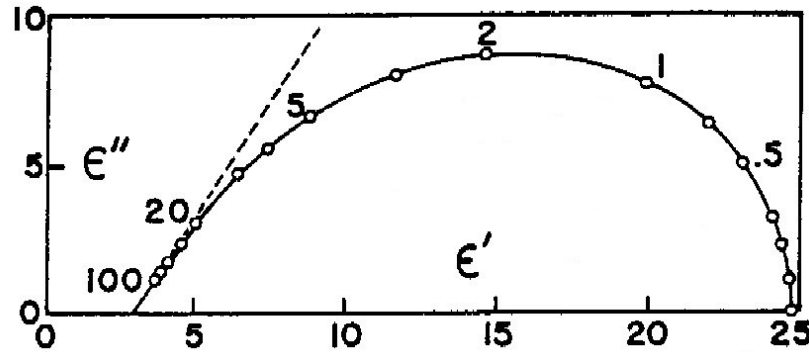
$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$\alpha$  緩和時間の発散

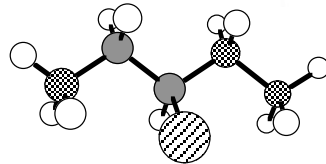
ガラス転移は動的転移！

凍結現象とも言える

# 誘電率で見た $\alpha$ 緩和



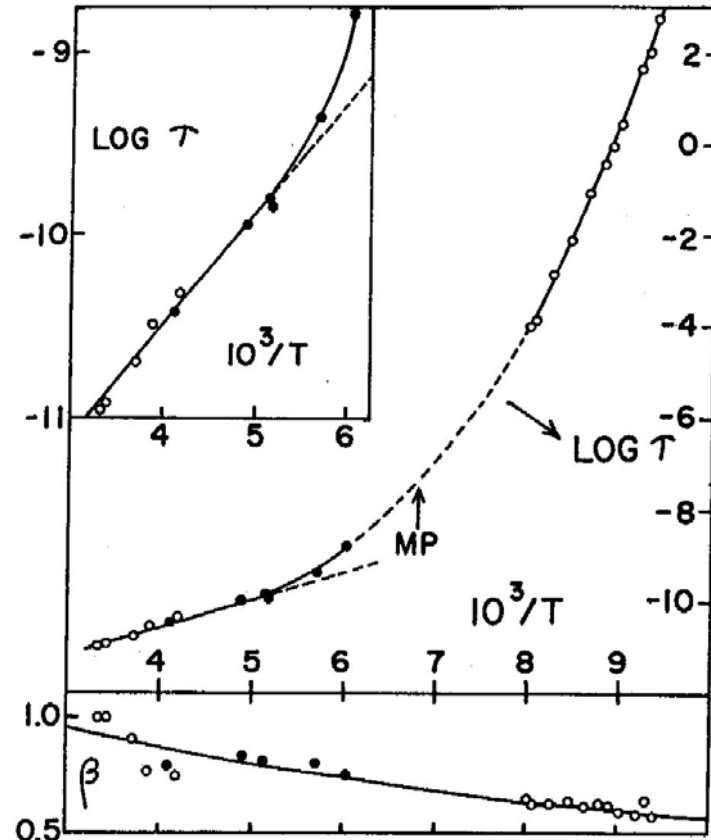
3-bromopentane



$$\phi(\omega) = \frac{1}{\left\{1 + [i\omega\tau(T)]^\alpha\right\}^\gamma} \quad \text{HN equation}$$

$$\phi(\omega) = F \left\{ \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right] \right\} \quad \text{KWW equation}$$

非指数関数性  
(非デバイ性)

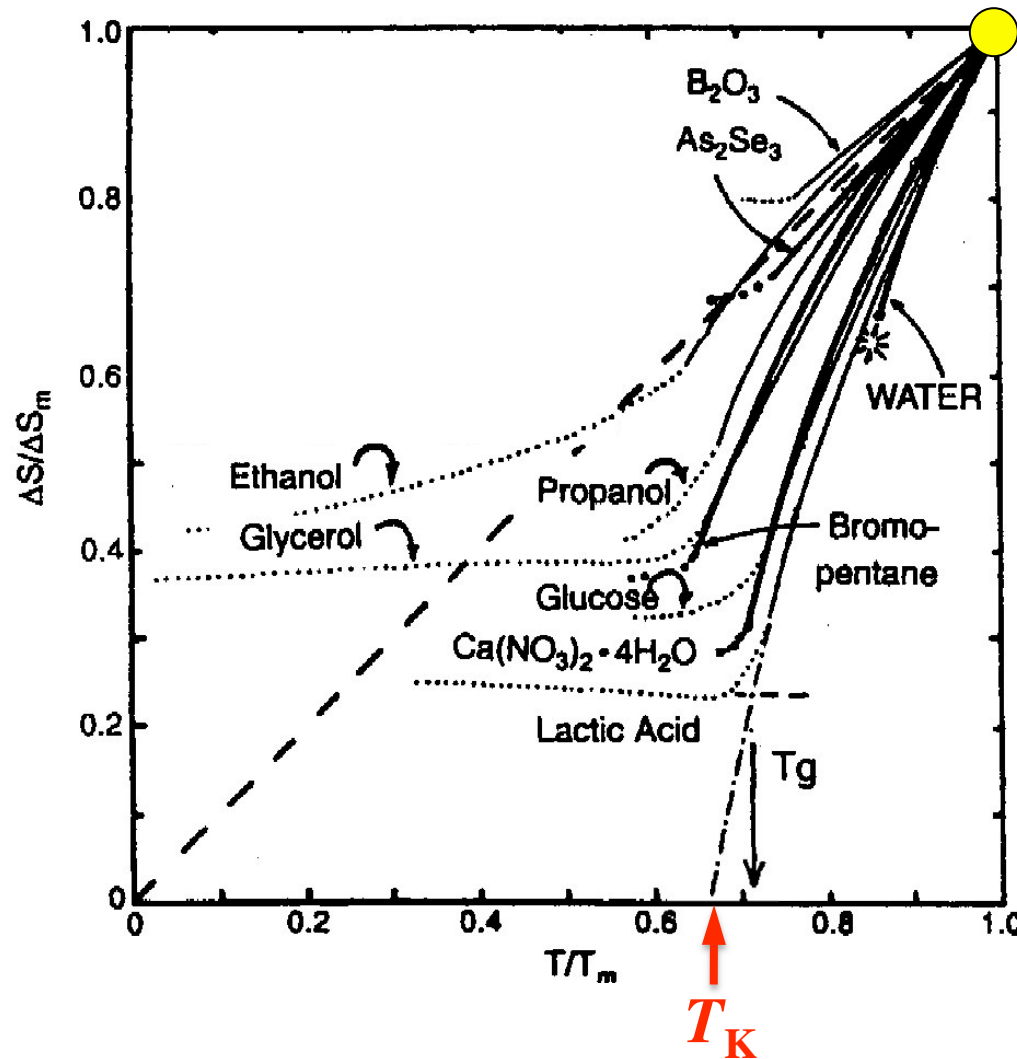


$$\tau = \tau_0 \exp\left[A/(T - T_0)\right] \quad \text{VTF 式}$$

非アレニウス性と温度  $T_0$  での発散

なぜ絶対零度ではなく有限温度で発散するのか？

# 構造エントロピーとカウツマンパラドックス



融点

構造エントロピー

液体の乱れに関係したエントロピー

$$\Delta S = \Delta S_m - \int_T^{T_m} \frac{(\Delta C_p)}{T} dT$$

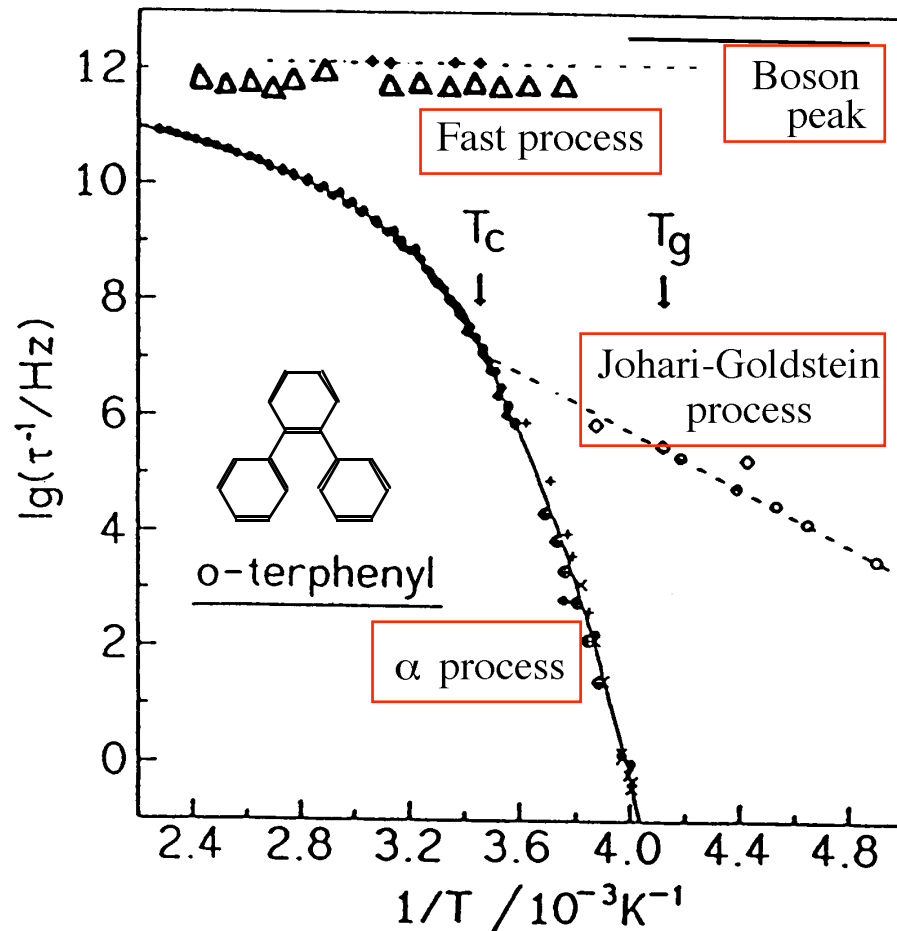
液体と結晶の熱容量差

W. Kauzmann 1948

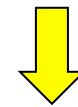
液体のエントロピーが  $T_K$  以下では結晶よりも小さくなってしま  
う。もし  $T_K$  以上で転移が起こらなければ...



# 様々な緩和過程とボゾンピーク



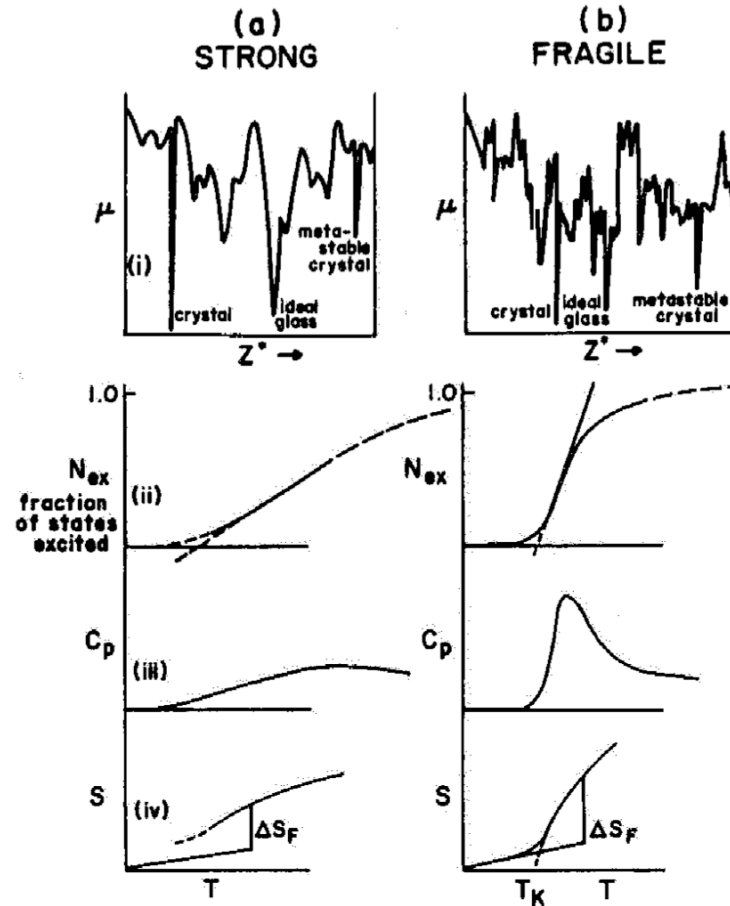
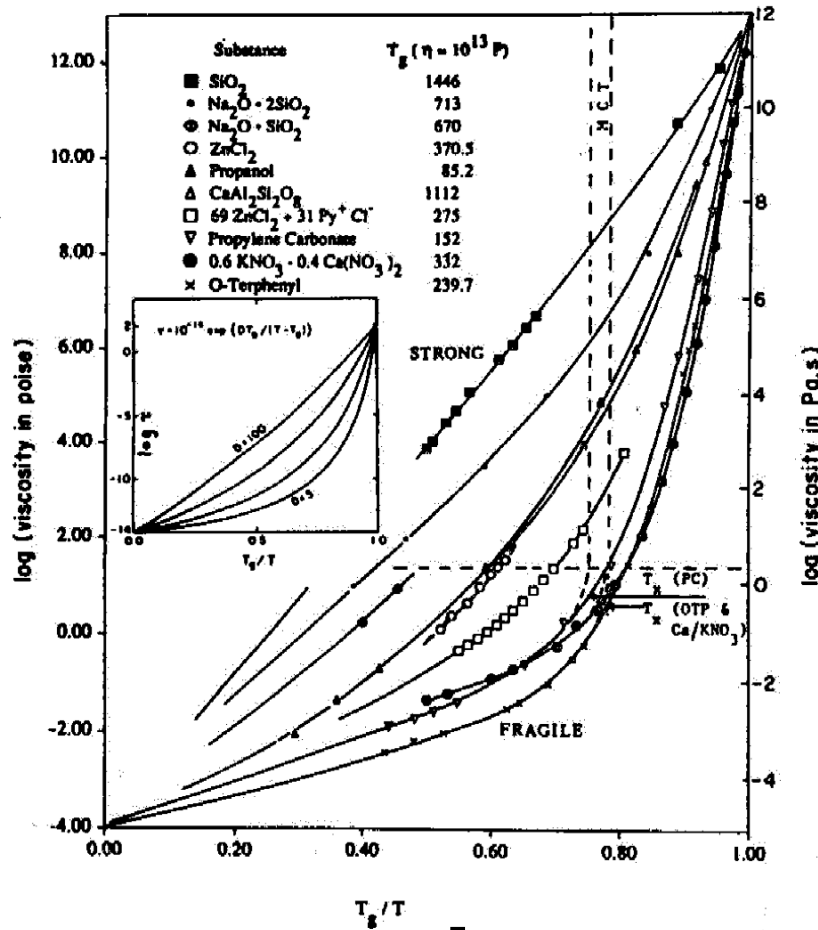
- $\alpha$  process  
ガラス転移に関係 ( $\tau = 100\text{--}1000\text{s}$  at  $T_g$ )  
非アレニウス性, 非指数関数性が特徴
- Johari-Goldstein  $\beta$   
アレニウスの温度変化,  $\alpha$ から分離
- Fast  $\beta$  process  
周波数の温度変化小,  $T_g$  付近から始まる
- Boson peak  
ブロードな振動励起



これらを統一的に説明  
するモデルが必要

誘電緩和、光散乱、NMR、中性子  
散乱などで測定

# フラジリティーとエネルギー地形 (Angell 1984)

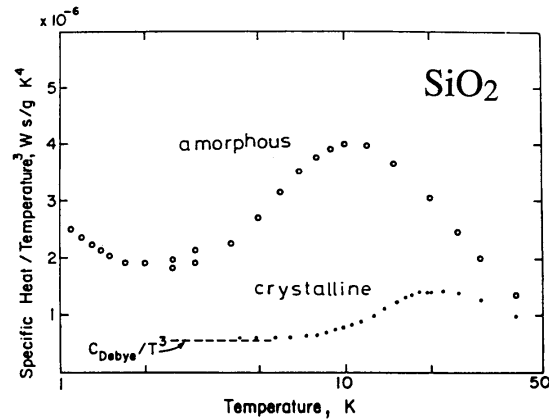


**Fragility:**  $m = \left[ d \log \tau / d(T_g/T) \right]_{T=T_g}$

**Strong :** network liquids (e.g.  $m = 20$  in  $\text{SiO}_2$ )

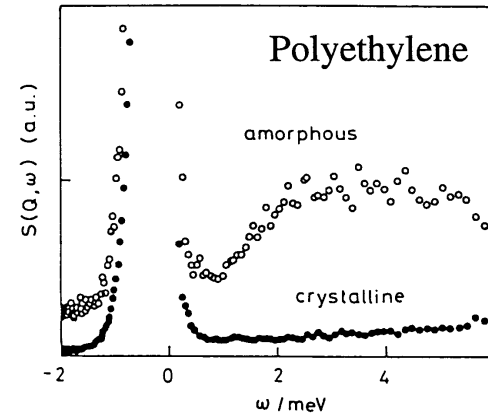
**Fragile :** molecular liquids, polymers, molten salt (e.g.  $m = 80$  in OTP)

# ボゾンピーク(ガラス特有の低エネルギー励起)



SiO<sub>2</sub>ガラスの比熱  
(Zeller & Pohl 1971)

↓  
非デバイ型過剰比熱



ポリエチレンの中性子散乱  
(Kanaya et al. 1988)

↓  
ブロードな励起ピーク

## ボゾンピークの特徴

- ・ほとんど全てのガラスで見られる
- ・ピーク位置はあまり物質に依らない ( $T_{\max} = 3-10$  K,  $\omega_{\max} = 2-5$  meV)
- ・温度依存性はボーズスケールできる → 調和振動子的
- ・分散関係なし → 局在モード

↓  
Soft potential model, Broken network model, Coupled rotation model  
などのモデルやシミュレーション

↓  
しかし、全てを統一的に説明できるモデルはなく、**起源は未解明**

# ガラス転移理論の発展

自由体積理論 (1951~)

Doolittle, Cohen, Turnbull, Grest など

エントロピー理論 (1958~)

Gibbs, DiMarzio, Goldstein など

Adam-Gibbs 理論 (1965~)

Coupling モデル (1984~)

Ngai

モード結合理論 (1984~)

Gotze, Leutheusser, Mazenko, Schilling など

Energy Landscape, Fragility などの概念 (1988~)

Angell

トラッピング拡散モデル (1990~)

小田垣, 樋渡

(Free) Energy Landscape の計算法の確立 (1999~)

Parisi, Sciortino, Sastry, Sillinger など

4体相関による動的不均一、動的相関長の解析 (1998~)

山本, 小貫, Reihman, Bouchaid, 宮崎 など

## ガラス物性の謎をまとめると

- ・  $\alpha$  緩和時間の有限温度での発散
- ・ 理想ガラス、理想ガラス転移の存在の有無
- ・ 2つの  $\beta$  緩和の起源
- ・ ボゾンピークの起源 .....



多くのモデルがこれらの謎を部分的には説明

自由体積理論、Adam-Gibbs理論、モード結合理論、...



しかし、全ての謎を説明できるモデルはない

研究における最大の問題はガラス転移温度以下では  
平衡状態を実現できないこと

# なぜ蒸着ガラスを研究するのか？

## (1) 単純な構造の分子ガラスを研究するため

明快な議論、例えば理論や計算機シミュレーションの結果と直接比較ができる



しかし、単純な分子ガラスは容易に結晶化する



非常に速い冷却が必要(結晶化する前に固める)

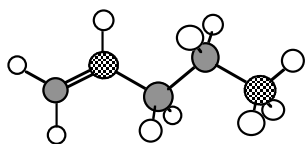
蒸着法が最速の冷却法 ( $\sim 10^7 \text{ Ks}^{-1}$ )

## (2) 平衡状態から大きく離れたガラスを研究するため

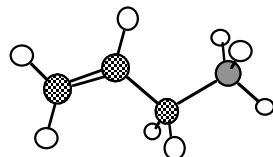
構造の乱れと様々な物性(例えばボゾンピーク)の関係を研究できる

# 分子ガラスを作るのに必要な冷却速度

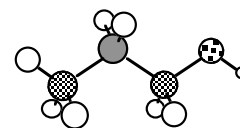
実験装置の中で普通に冷却 ( $\sim 0.1$  K/s)



Pentene

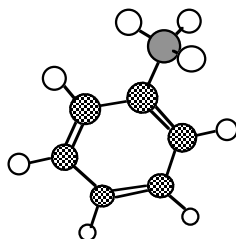


Butene

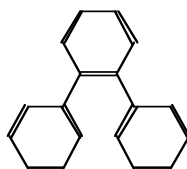


Propanol

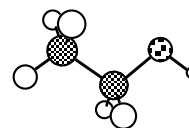
液体を急冷 ( $\sim 10$  K/s) 例えば、液滴を液体窒素に落とす



Toluene



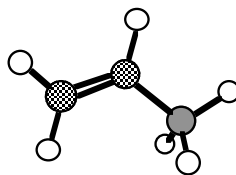
OTP



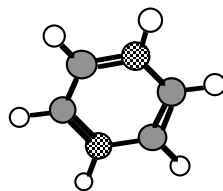
Ethanol

冷却速度

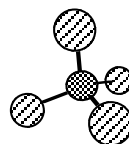
蒸着 ( $\sim 10^7$  K/s)



Propene



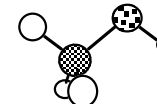
Benzene



CCl<sub>4</sub>

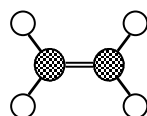


CS<sub>2</sub>

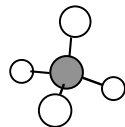


Methanol

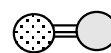
これまでガラスになったことはない



Ethane



Methane

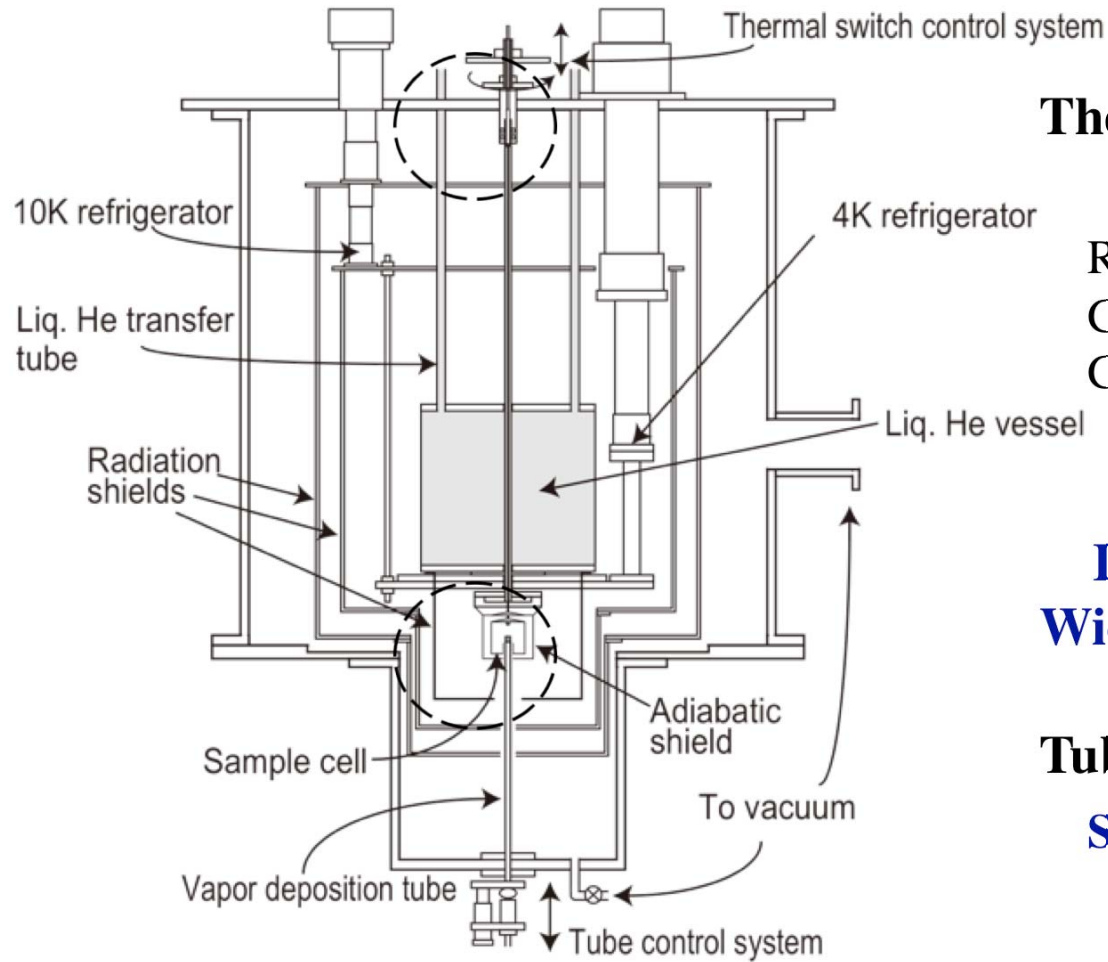


N<sub>2</sub>



Ar

# 低温蒸着用断熱型熱量計



## Thermal switch control system & separate cooling

Radiation shields → 10 K head

Cell (at VD) → 4 K head

Cell (at lowest  $T$ ) → He vessel (1.5 K)



**Long VD period (> 1 month)**

**Wide measurement range (4-100 K)**

## Tube control system

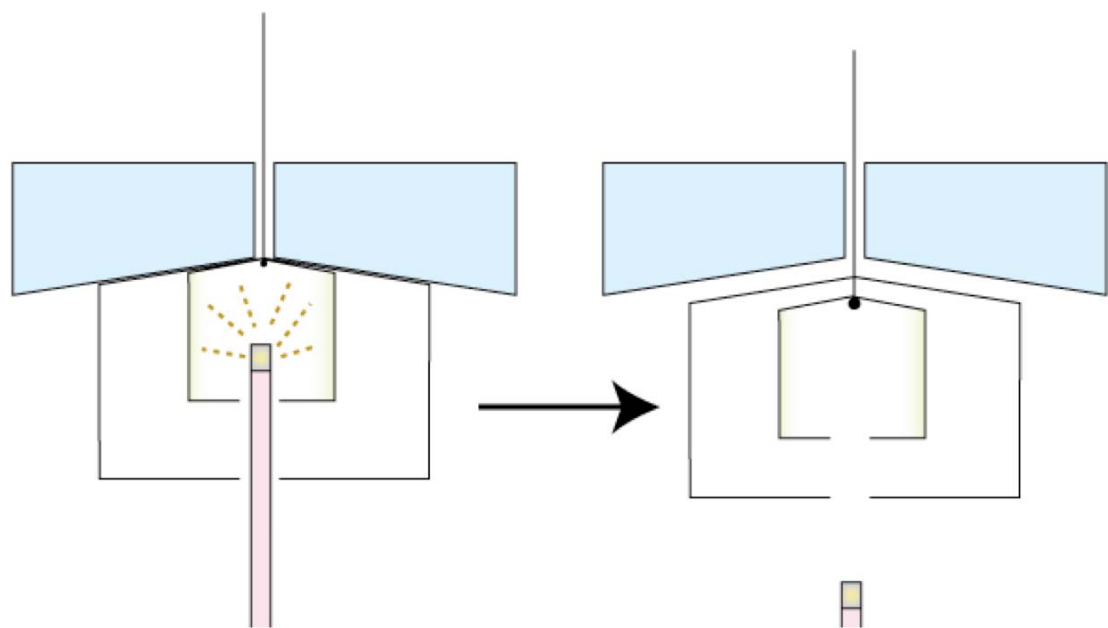
**Separation of VD and meas. parts**



**Low VD temperature: 10 K**



## 熱スイッチと蒸着チューブ上下機構

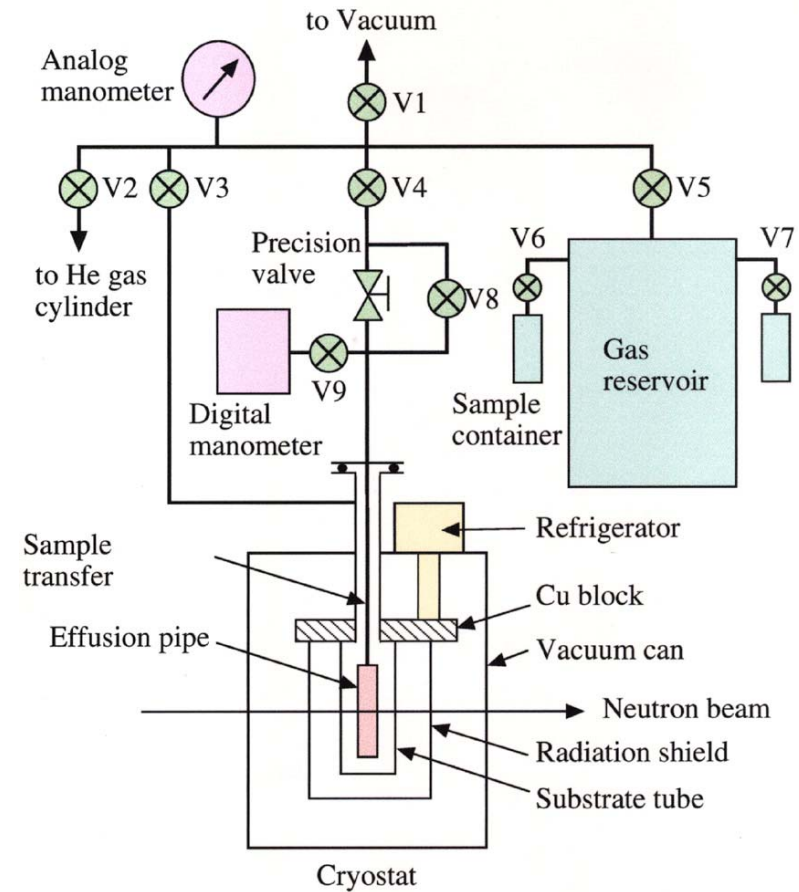
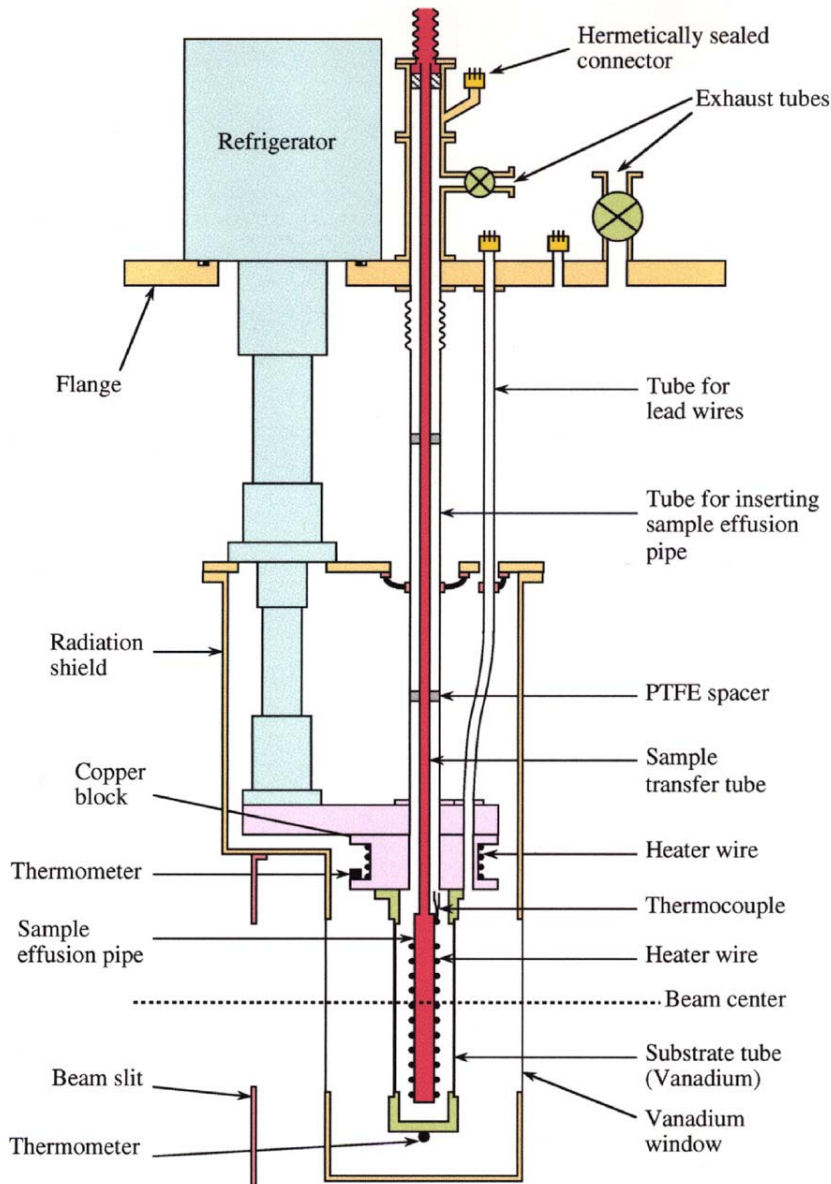


蒸着中

熱容量測定中

蒸着チューブと試料容器は非接触

# 蒸着試料用中性子散乱クライオスタット

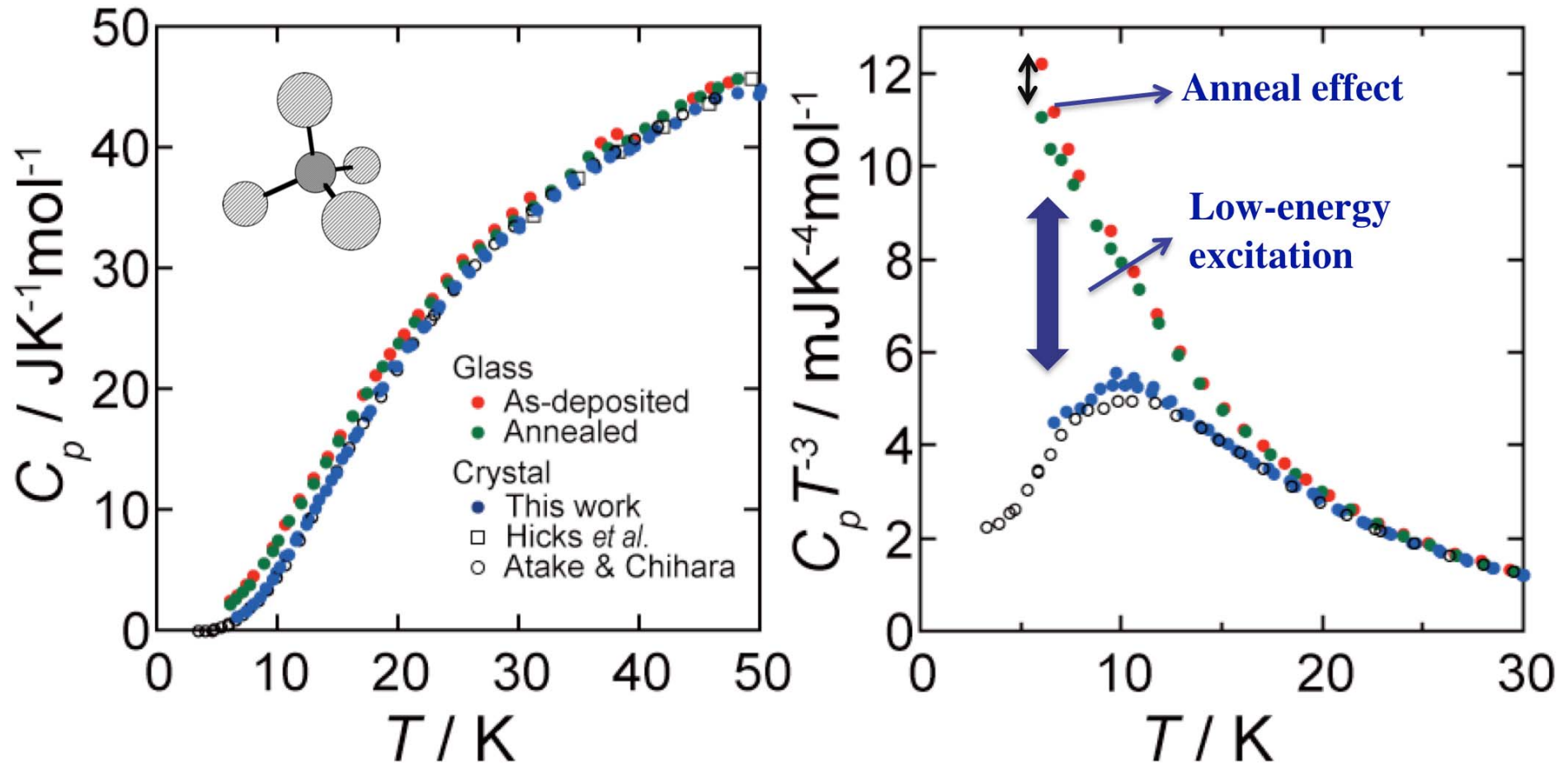


**VD temp.: 7 K**

**VD rate: 10  $\mu\text{m}/\text{h}$**

**Sample thickness: 100  $\mu\text{m}$**

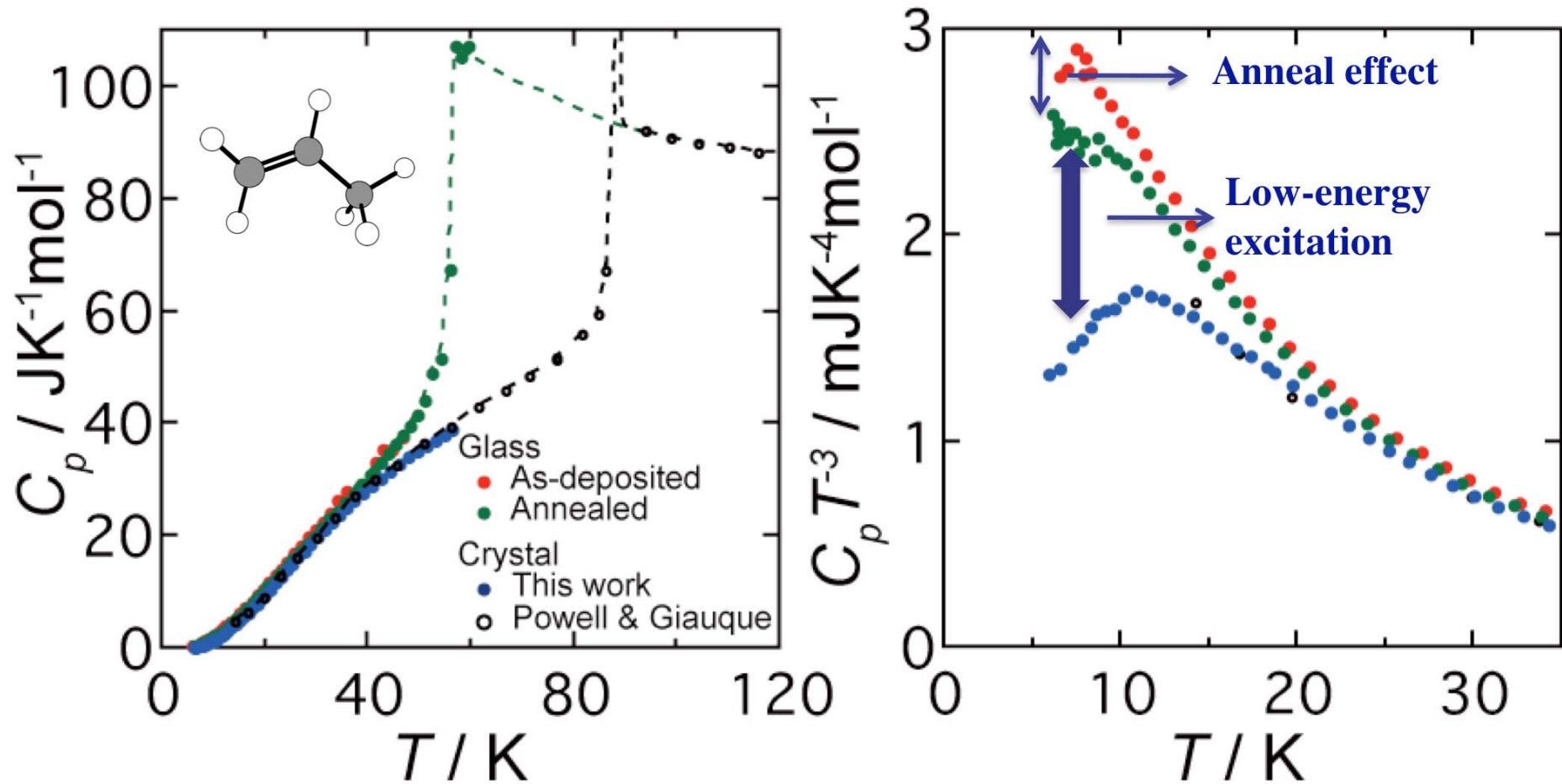
# CCl<sub>4</sub>の低温熱容量と低エネルギー励起



ボゾンピークによる低エネルギー励起とそのアニール効果を観測

試料は50 Kで結晶化したためガラス転移は観測されなかった

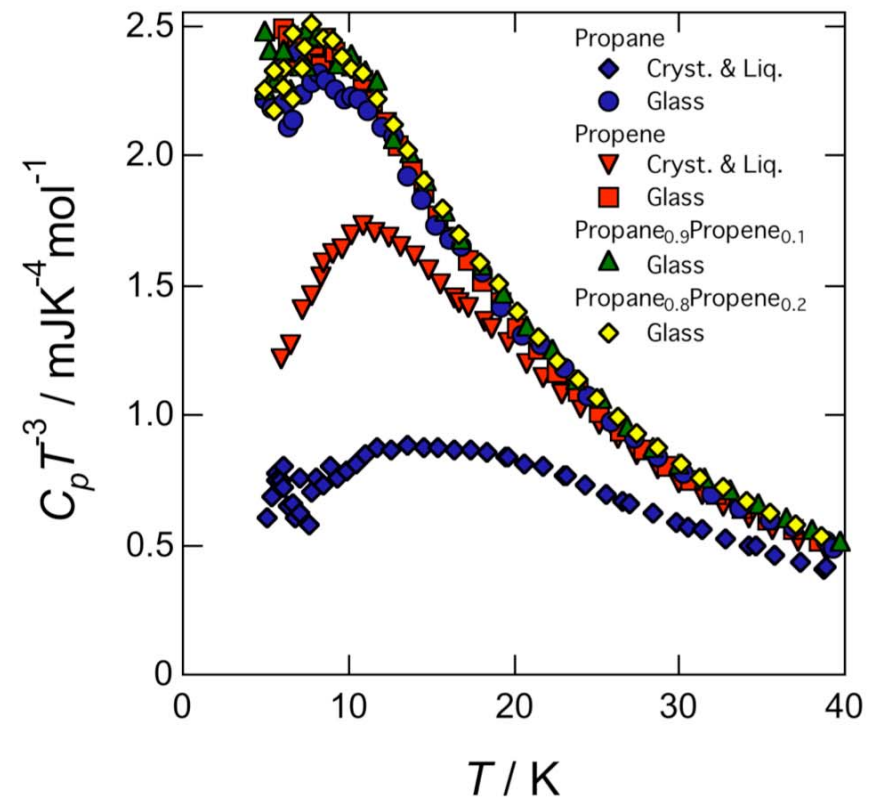
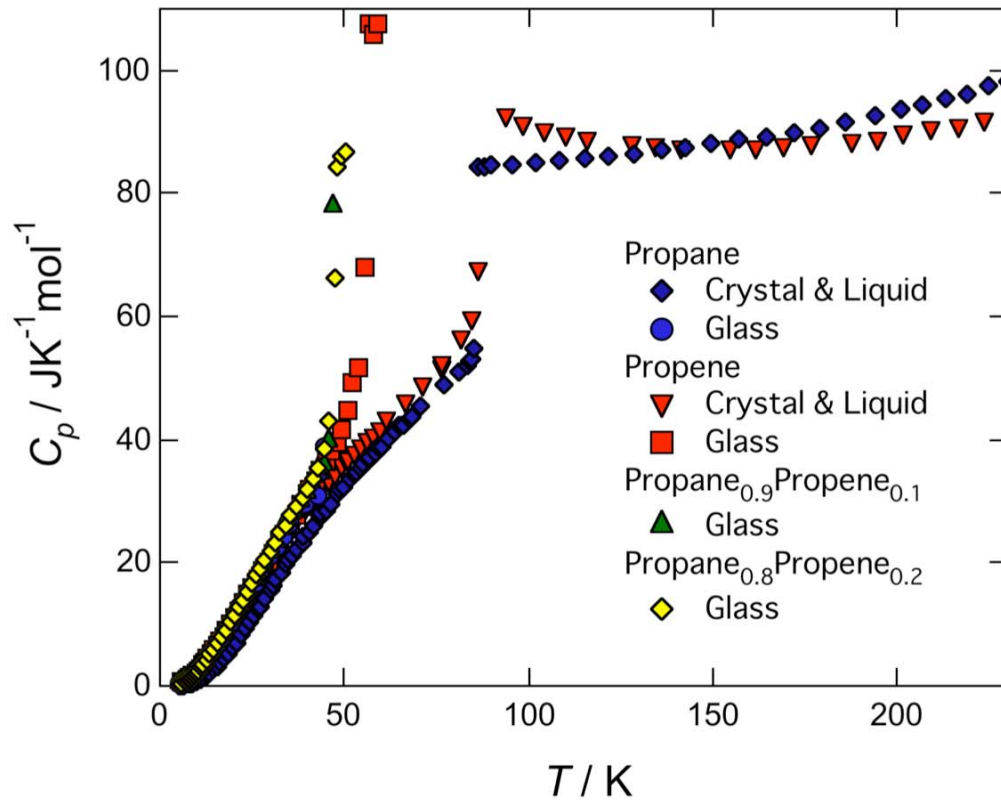
# プロペンのガラス転移と低エネルギー励起



大きなガラス転移と低エネルギー励起を観測！

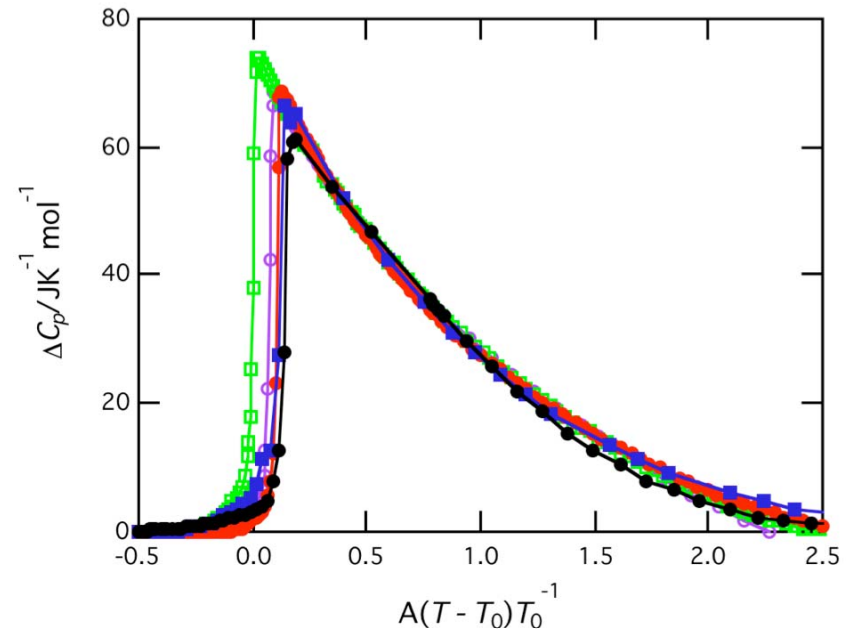
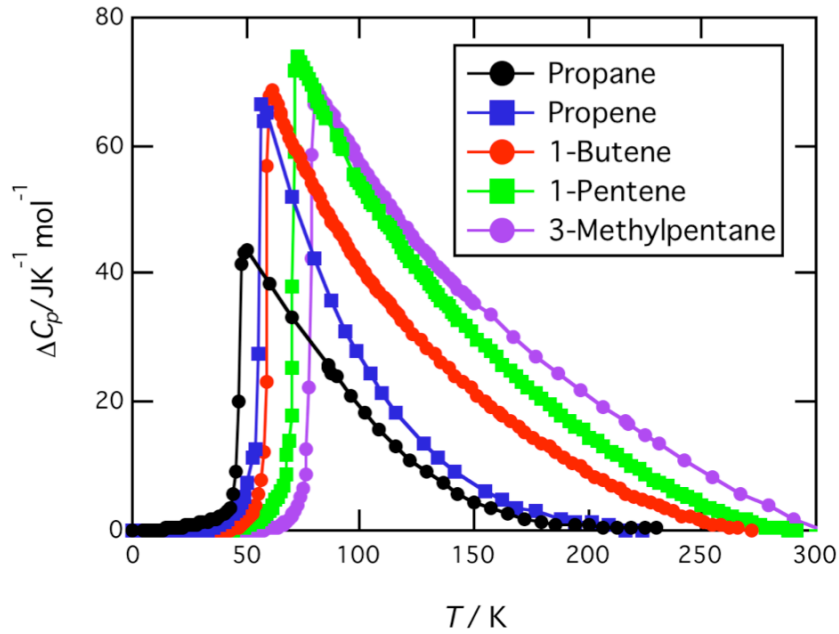
# プロパンのガラス転移と低エネルギー励起

## プロペンのデータとの比較



- ・ プロペンを20%添加することでプロパンのガラス転移を観測
- ・ プロパンのガラス転移温度 ( $T_g = 45\text{K}$ ) は過去最低！
- ・ プロパンの液体の  $C_p$  はプロペンの液体の熱容量と大きく異なるが、両者のガラスの熱容量はほとんど同じ

# 過剰熱容量のスケーリング

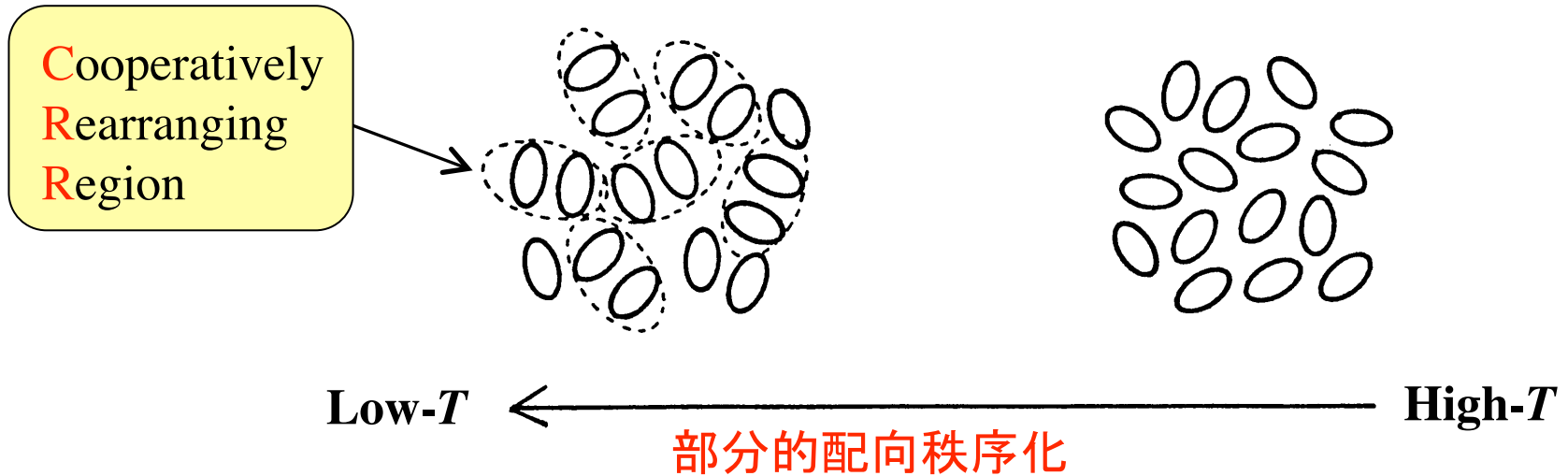


	Propane	Propene	1-Butene	1-Pentene	3-Methylpentane
$T_g / K$	45.5	56.0	60.0	71.7	77.0
$T_K / K$	38.0	49.8	49.3	55.9	59.8
$T_0 / K$	38.0	49.8	49.4	70.1	70.3
$S_{res} / JK^{-1}mol^{-1}$	9.35	6.09	13.1	18.1	20.4
$Z_{CRR}(0)$	4.43	7.17	4.71	3.76	3.34

$\Delta C_p$  は  $T_g$  と  $T_K$  の間の温度  $T_0$  でスケールできる

この結果は  $\Delta C_p$  の普遍性と理想ガラス転移の存在を示唆している

# Adam-Gibbs理論と $C_p$ データからCRRサイズを求める方法

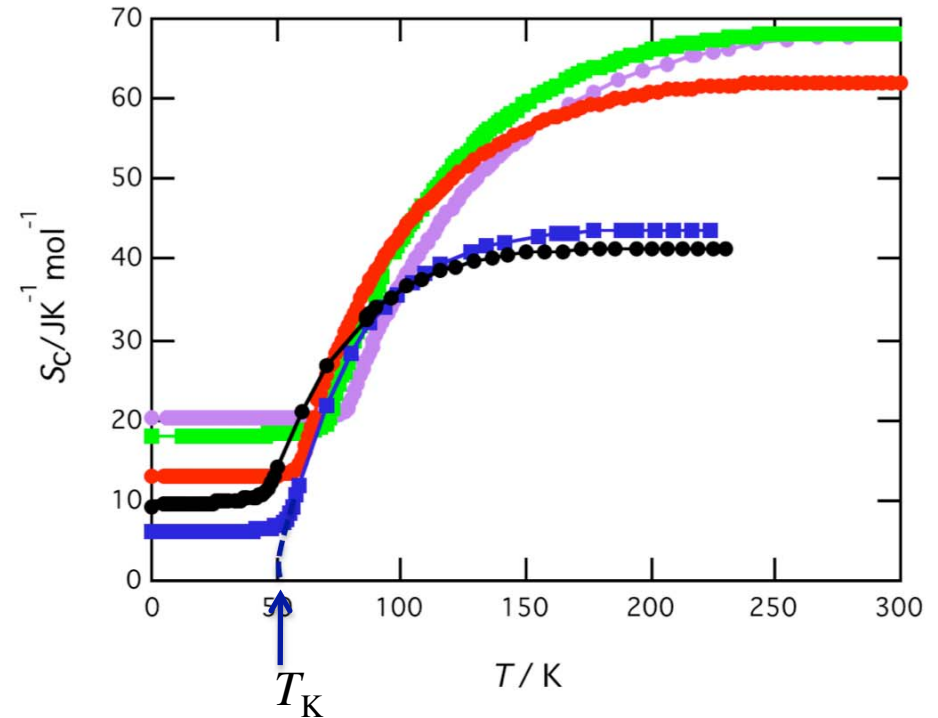
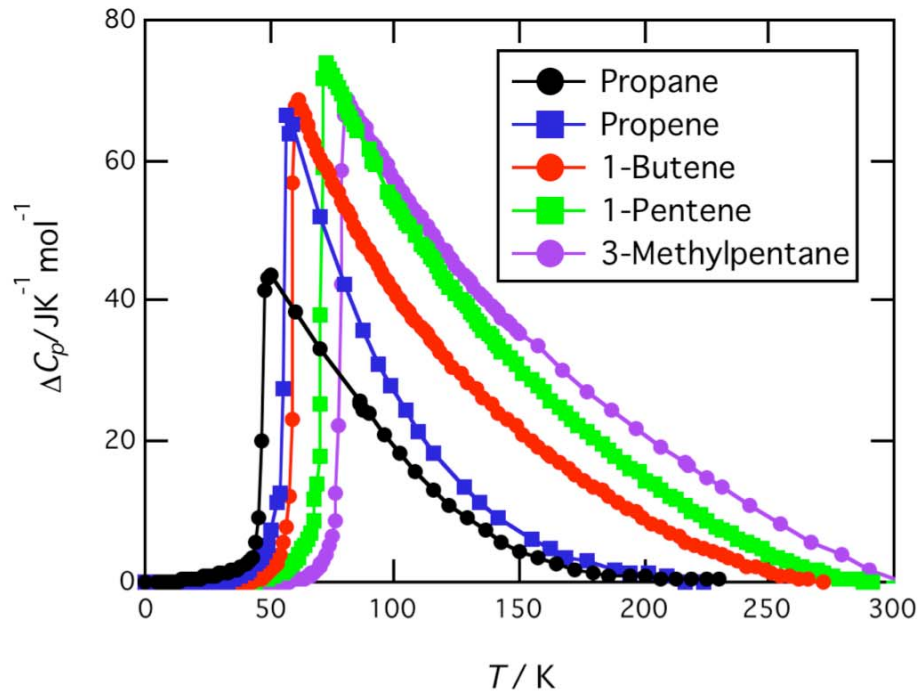


**Configurational entropy**  $S_c(T) = \Delta_{\text{fus}} S - \int_T^{T_{\text{fus}}} [C_p^{\text{liq}}(T') - C_p^{\text{gl}}(T')] / T' dT' - \int_0^{T_{\text{fus}}} [C_p^{\text{gl}}(T') - C_p^{\text{cr}}(T')] / T' dT'$

**Extrapolation to  $T = \infty$**   $S_c(T) = s_c * N_A - A / T^2$

**Size (mol. no.) of CRR**  $z^*(T) = s_c * N_A / S_c(T)$

# 過剰熱容量と構造エントロピー

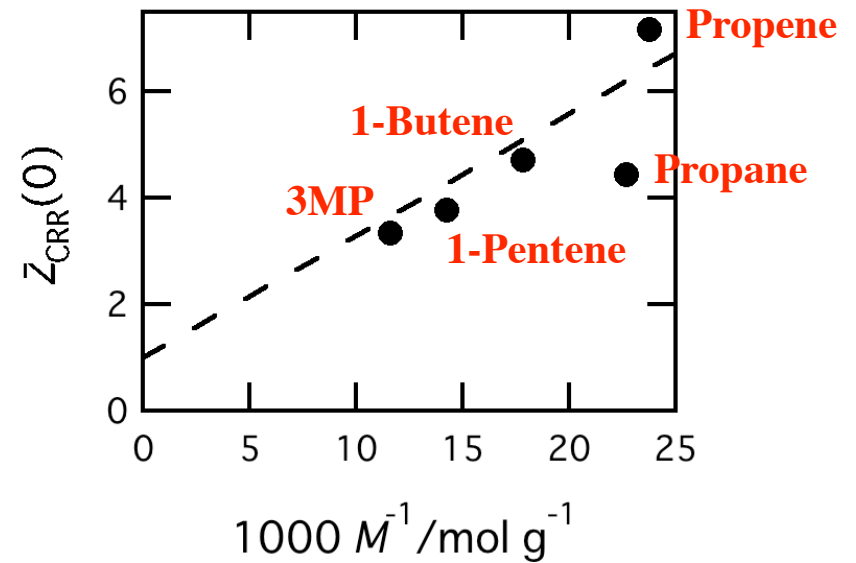
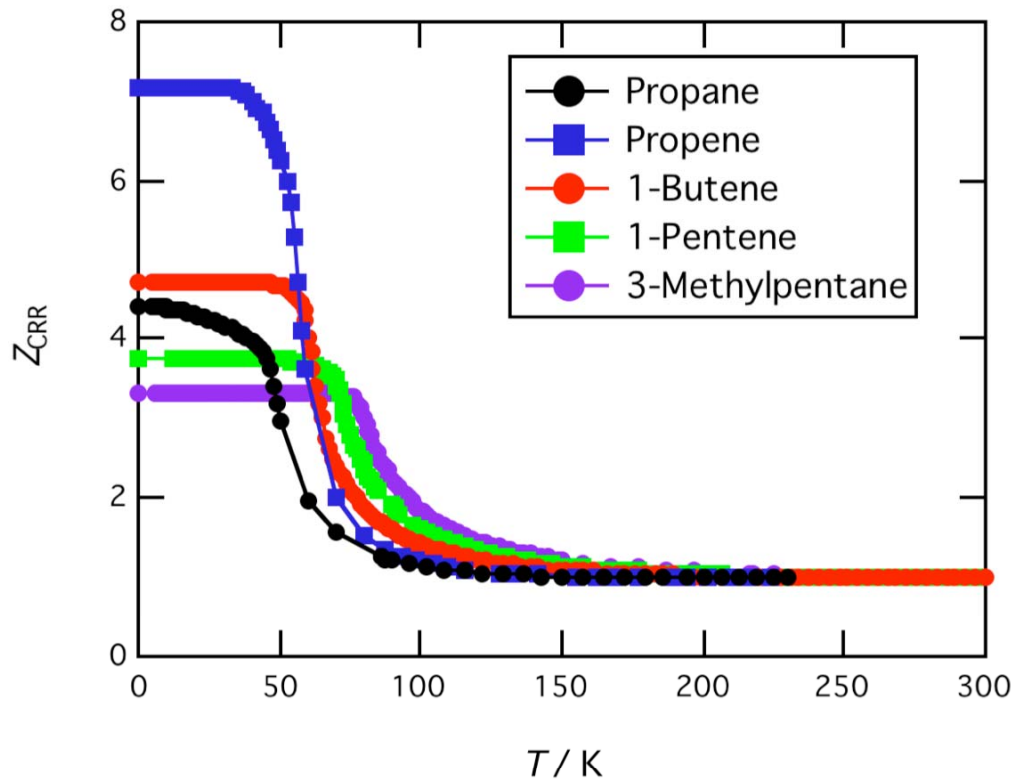


分子構造が単純になるほど残余エントロピーは減少

プロペンの $S_c$ は非常に小さく、 $R \ln 2$ 程度である！



# 協同再配置領域 (Cooperative Rearranging Region)

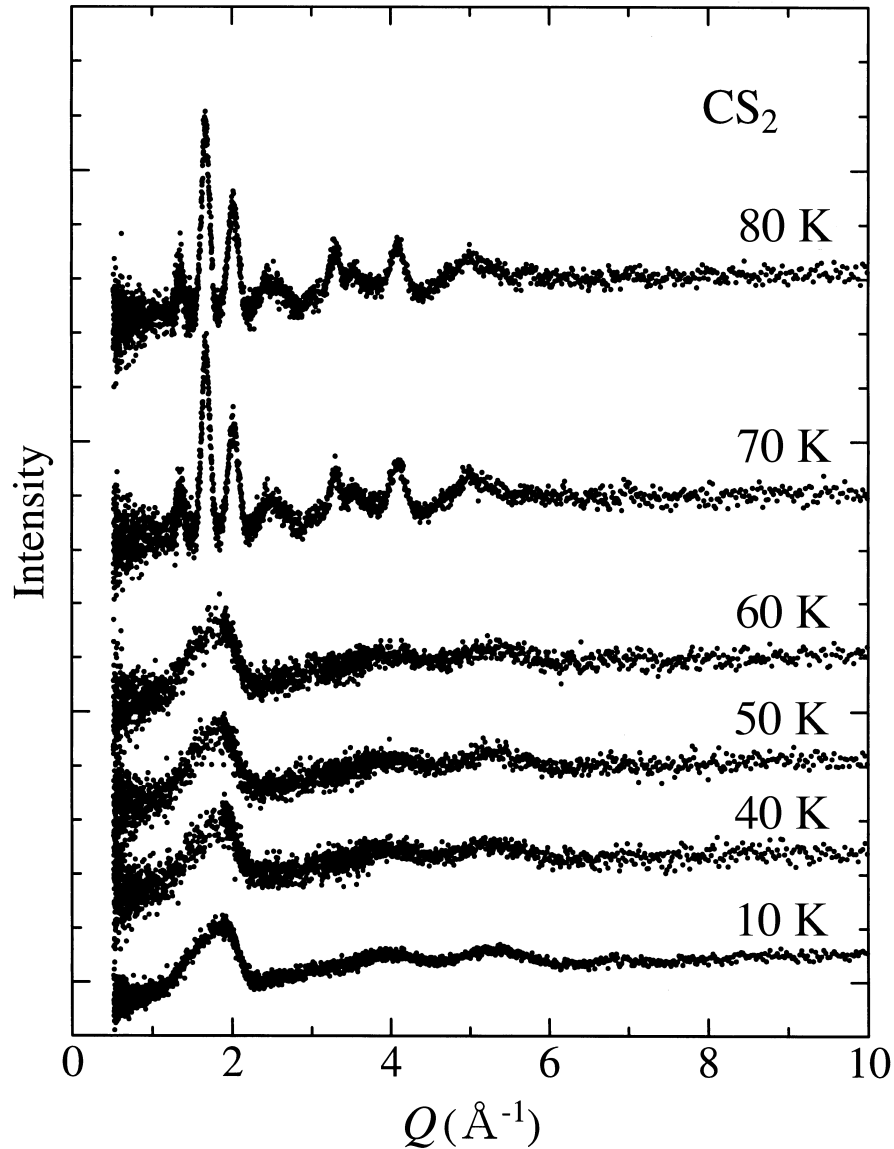


$$Z_{CRR}(T) = \frac{S_c(\infty)}{S_c(T)}$$

(Adam-Gibbs Theory)

CRR サイズは分子量が小さくなるほど増大

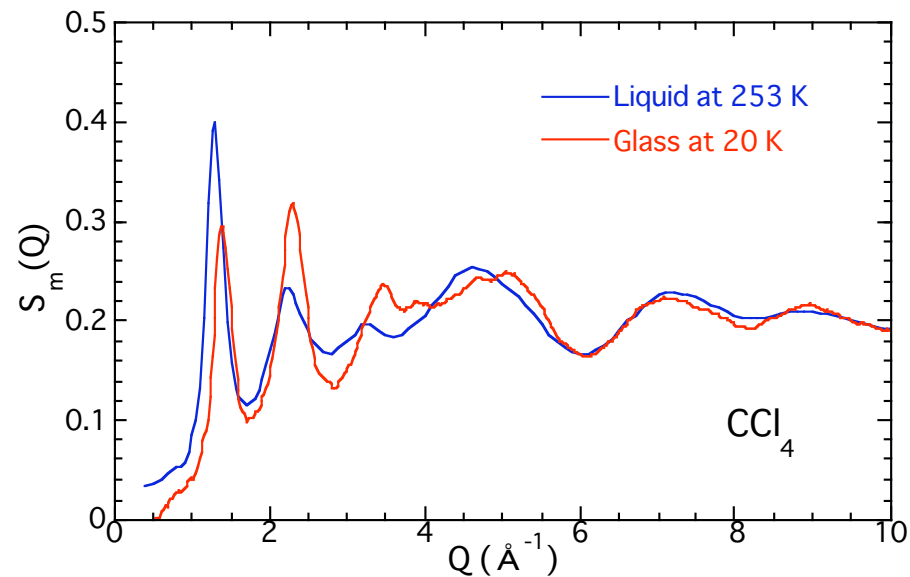
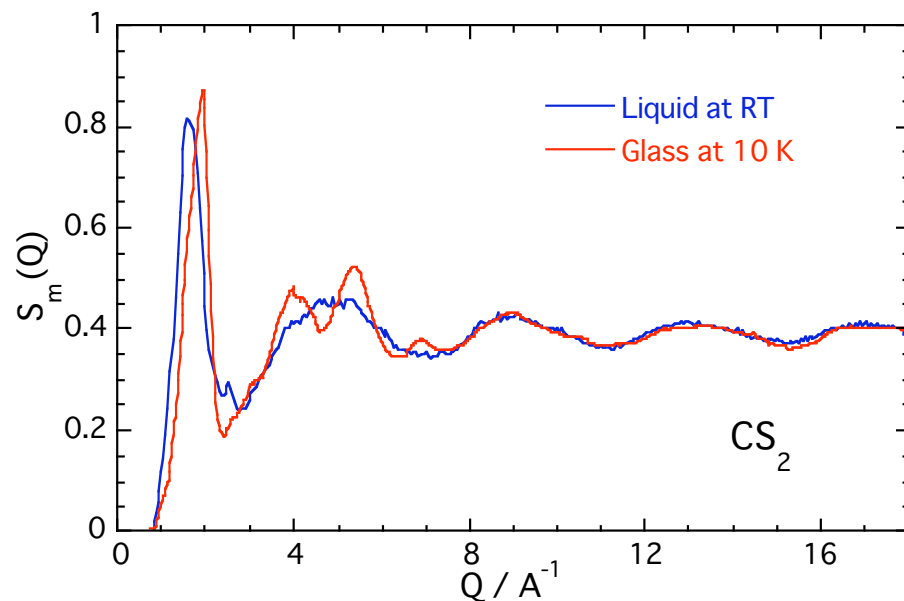
# 蒸着CS<sub>2</sub>の中性子回折パターン



これまでで最も単  
純な分子ガラス

60 Kと70 Kの間で  
結晶化が起こる

# 液体とガラスの構造因子の比較



高  $Q$  領域での一致 → 分子構造は不変

ガラスになると第1ピークが高  $Q$  シフト → 密度上昇

第2、第3ピークが強クシャープに → 分子間相関の増大

# CCl<sub>4</sub> の配向相関モデル (Misawa 1989)

$$S_m(Q) = S_m^u(Q) + \Delta S_m(Q)$$

$S_m^u(Q)$  : structure factor for uncorrelated molecules

$\Delta S_m(Q)$  : correction term from preferred orientation

$$S_m^u(Q) = F_1(Q) + F_u(Q)[S_c^u(Q) - 1]$$

$F_1(Q)$  : intramolecular structure factor

$F_u(Q)$  : intermolecular form factor

$S_c^u(Q)$  : molecular center structure factor

$$S_c^u(Q) - 1 = (S_{hs}(Q) - 1) \exp(-\Delta_{hs}^2 Q^2 / 2)$$

$S_{hs}(Q)$  : structure factor of hard sphere having an effective mass  $\sigma$  and packing factor  $\eta$

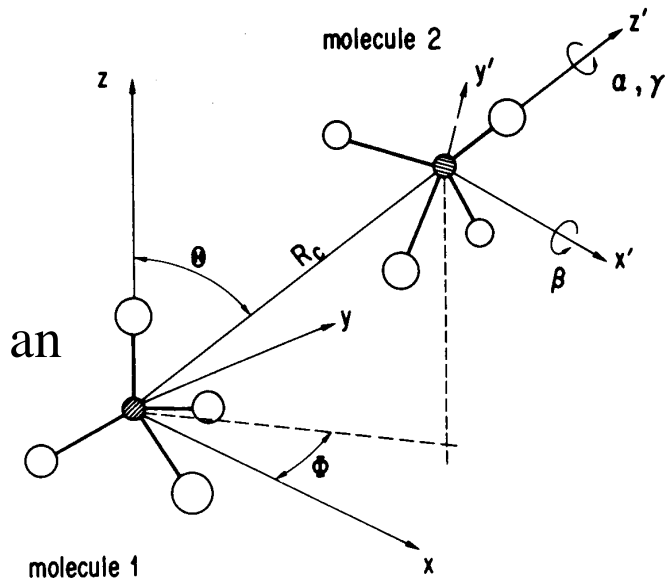
$$\begin{aligned} \Delta S_m(Q) = & \underline{n_c} [ (\sum_{\alpha} b_{\alpha})^{-2} \sum_{\alpha\beta} b_{\alpha} b_{\beta} \langle \exp(i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_c + \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta})) \rangle \\ & \times \exp(-\Delta_{\alpha\beta}^2 Q^2 / 2) - F_u(Q) (\sin QR_u / QR_u) \\ & \times \exp(-\Delta R_u^2 Q^2 / 2) ] \end{aligned}$$

$$\Delta_{\alpha\beta} = \underline{\delta_c} |\mathbf{R}_c + \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}|$$

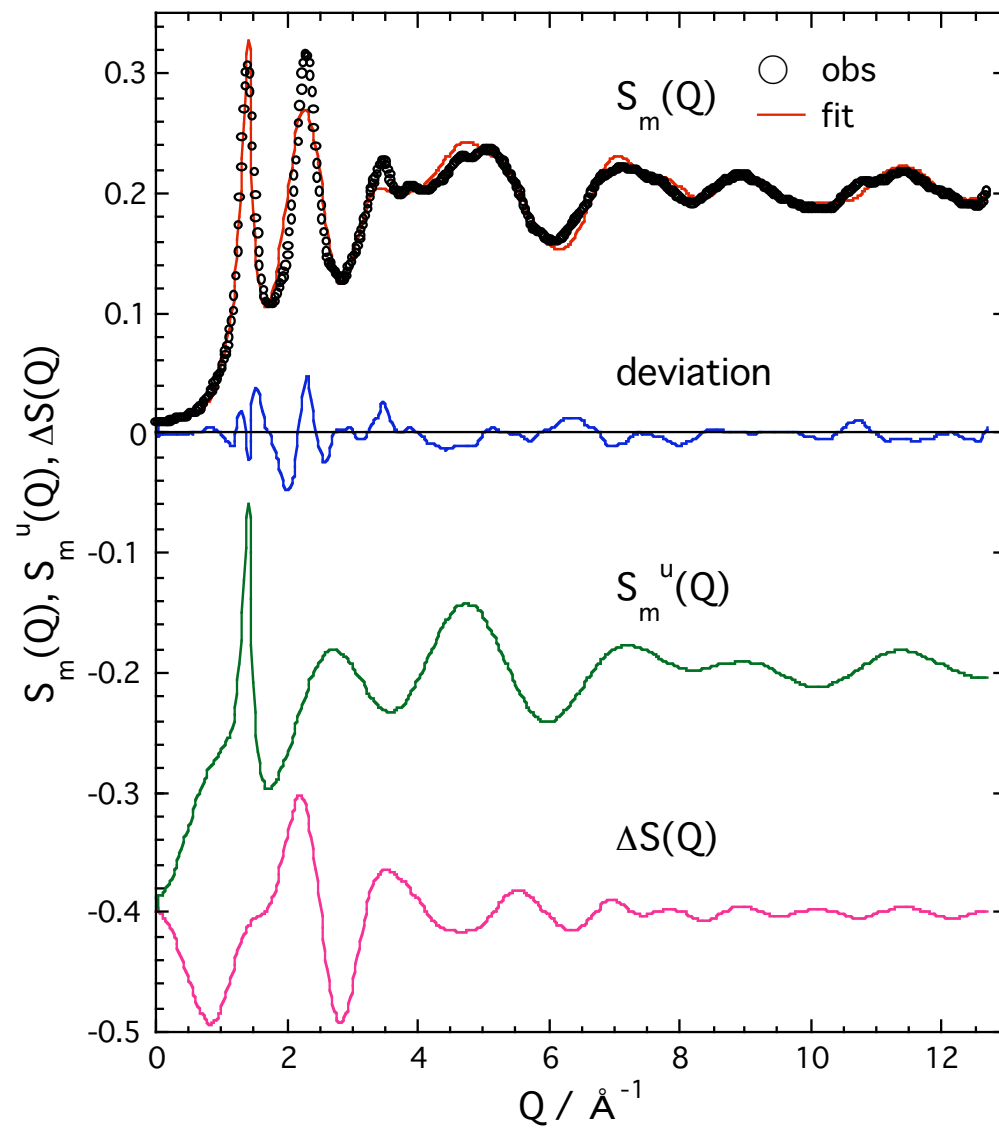
$\delta_c$ : fluctuation of preferred orientation

$$\Delta R_u = \delta_u R_u$$

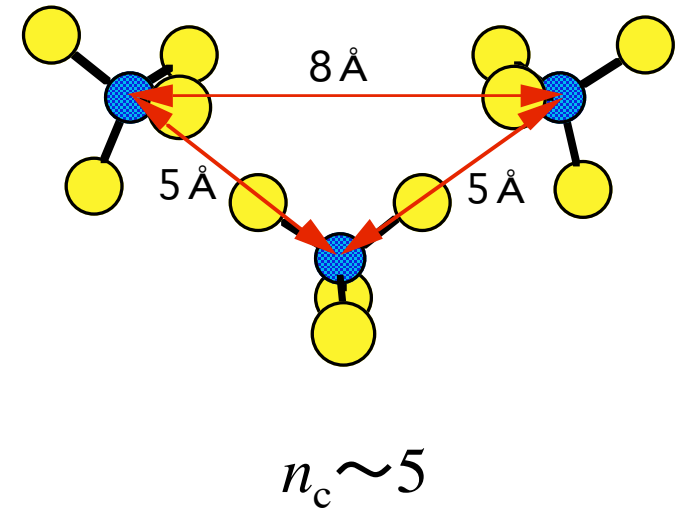
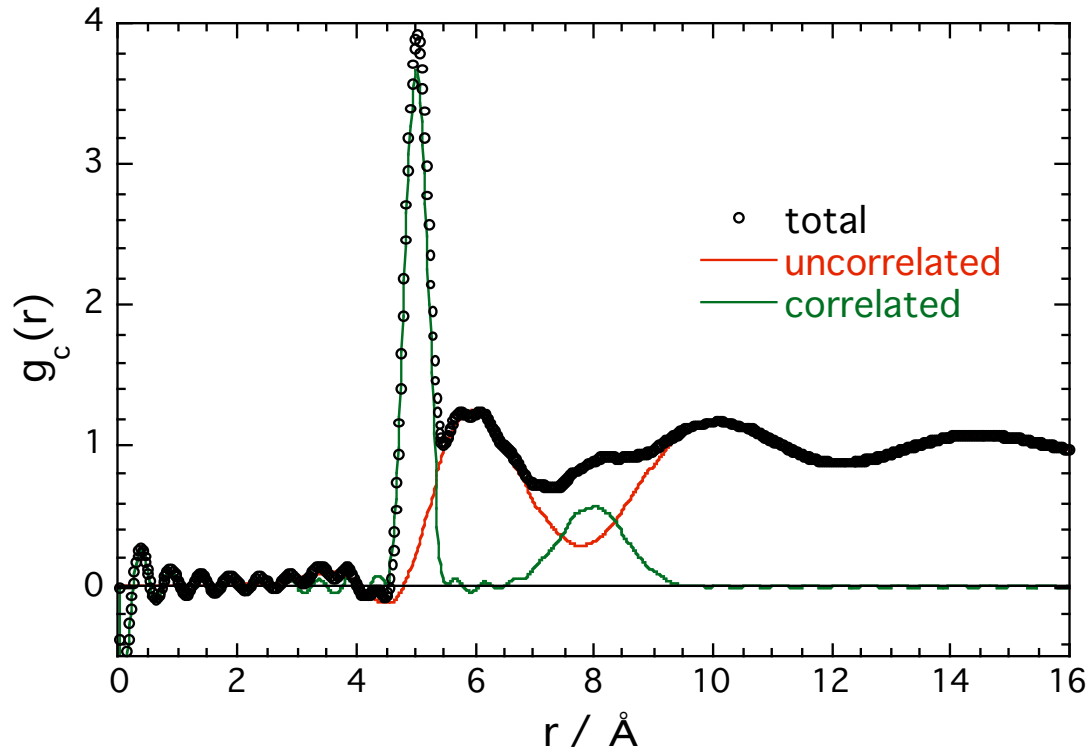
$n_c$ : no. of correlated molecules



# CCl<sub>4</sub> ガラスのフィッティングの結果

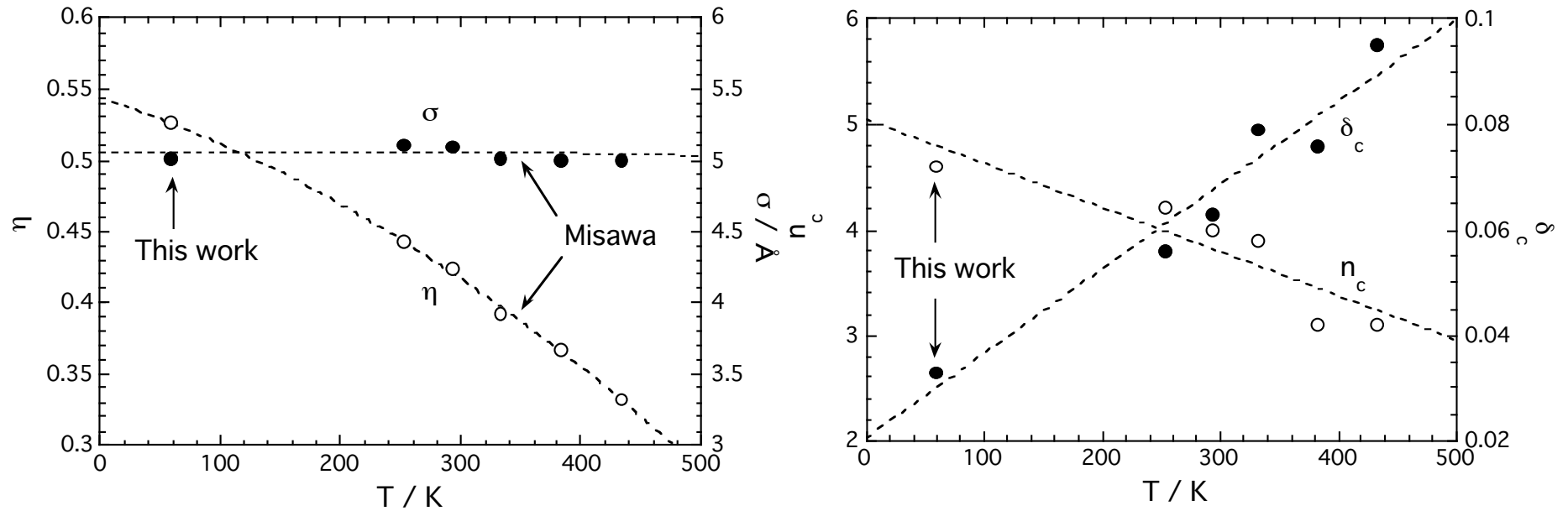


# CCl<sub>4</sub> ガラスの分子中心分布



配向相関は第2近接分子まで及んでいる

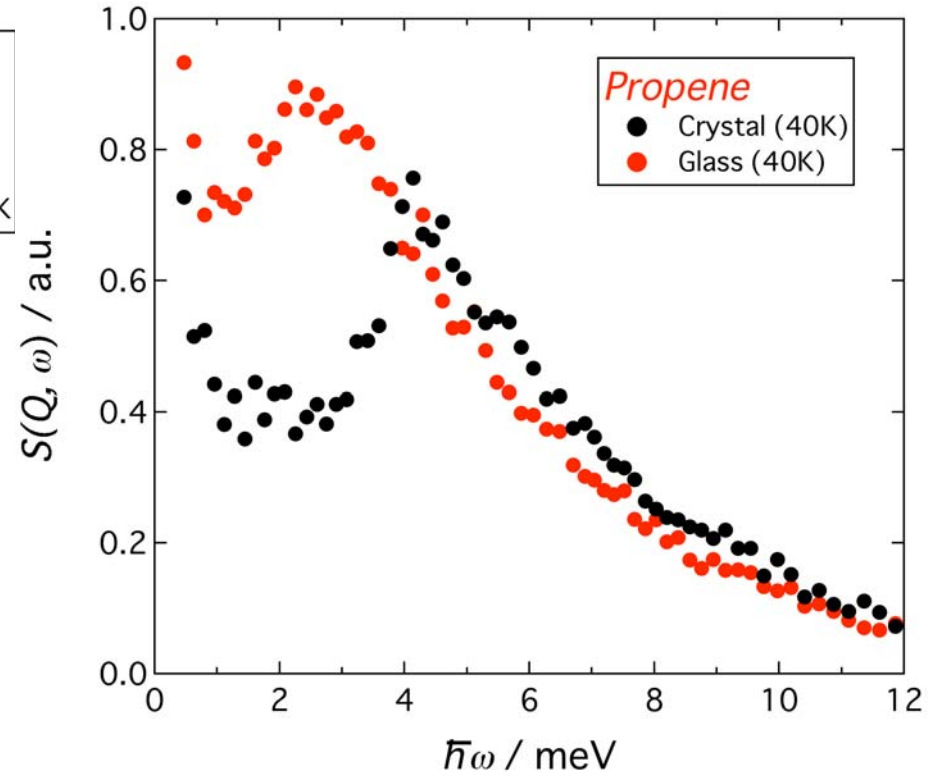
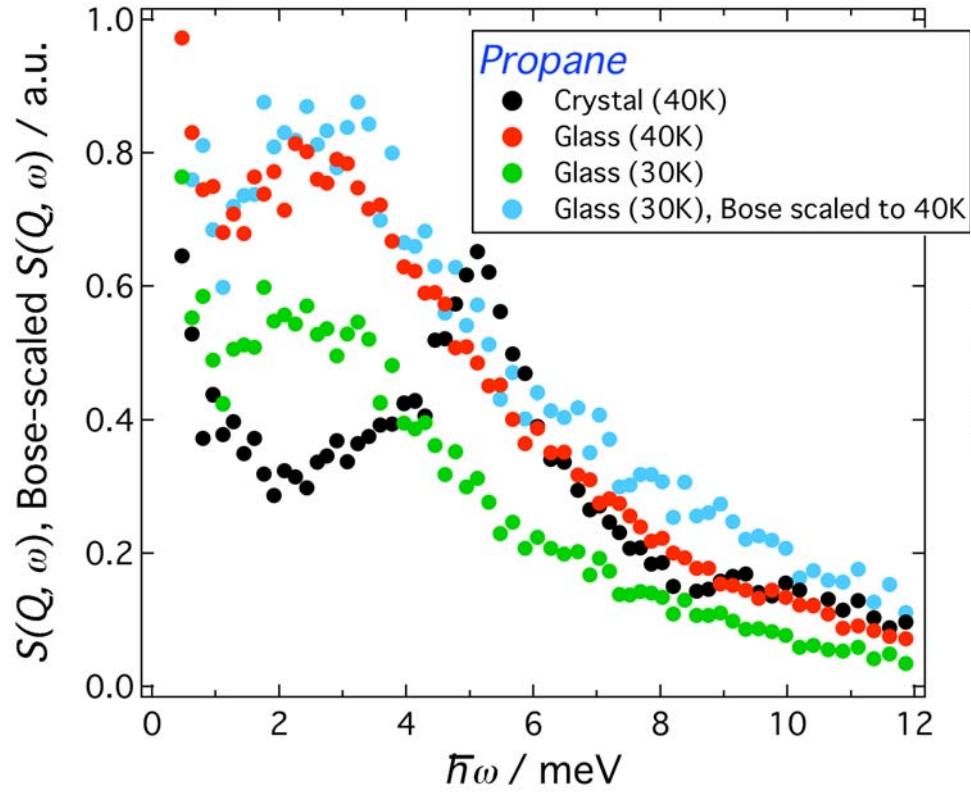
# フィッティングパラメータの温度依存性



密度と配向相関は温度を下げるほど大きくなる

ガラス転移温度で5個ぐらいの分子が相関をもっている

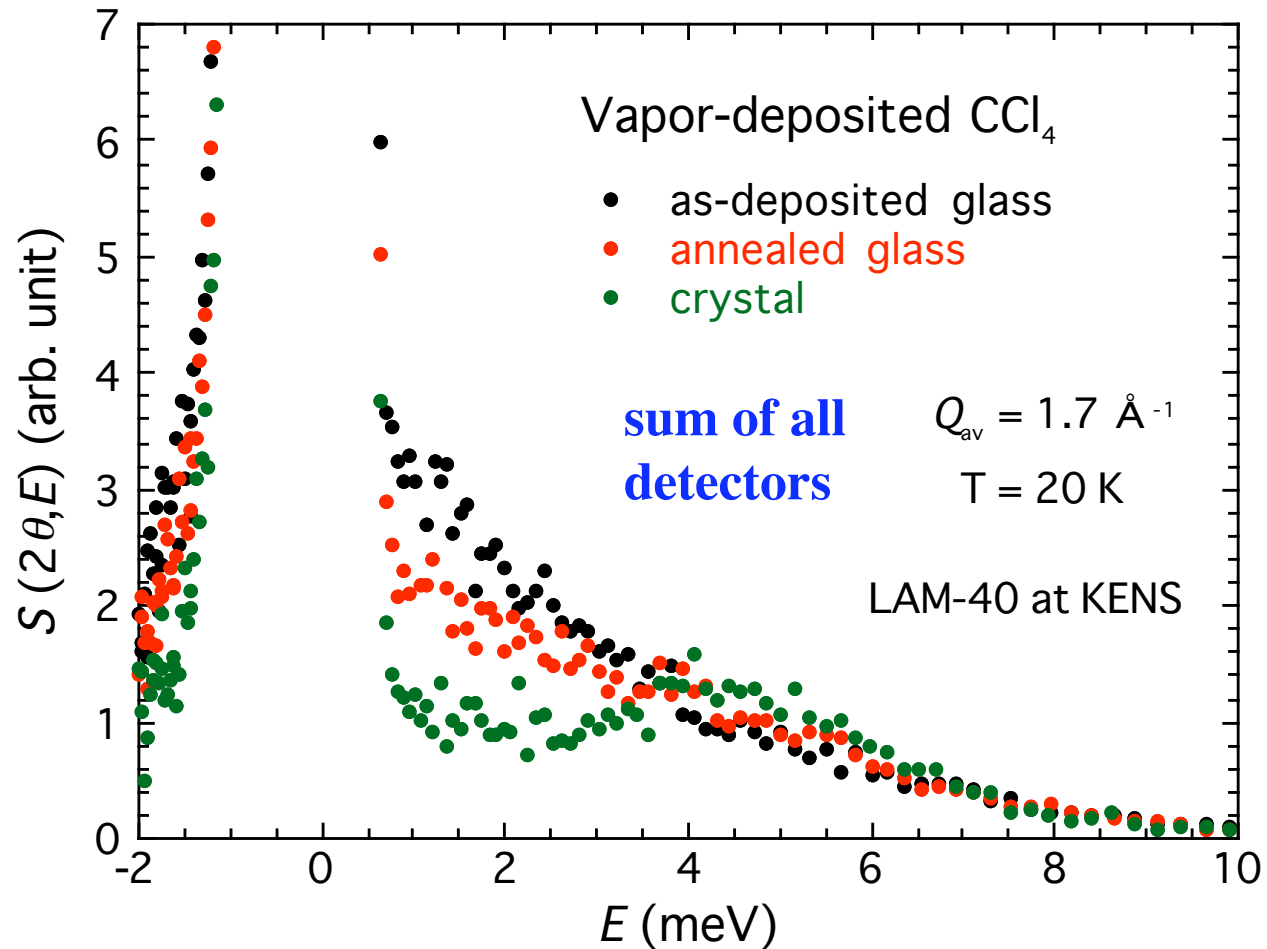
# プロパンとプロペンの低エネルギー励起



ボゾンピークは結晶のTAモードの領域に現れる

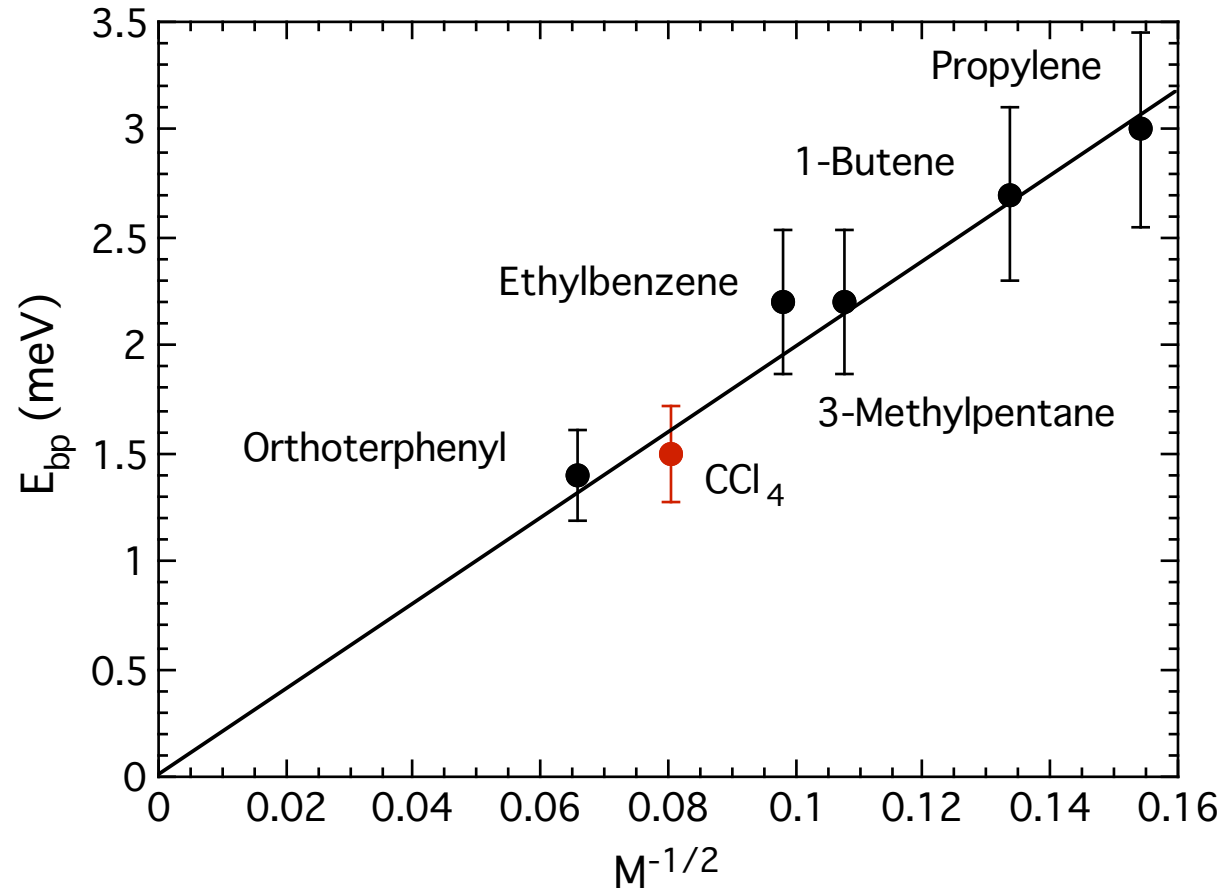


# CCl<sub>4</sub>ガラスの低エネルギー励起



ボゾンピークは1.5 meV付近に現れる  
顕著なアニール効果

# ボゾンピークエネルギーの分子量依存性



一見、単振動的に見える

## まとめ

- (1)  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , propene, propane のガラス状態が蒸着法により実現された
- (2)  $\text{CS}_2$  は過去に観測されたガラスの中で最も単純で低い  $T_g$  をもつ
- (3) CRR のサイズは分子量が減るとともに増加する
- (4)  $\Delta C_p$  は  $T_g$  と  $T_K$  の間の温度  $T_0$  によりスケールされる
- (5) ガラス状態での相関分子数 (CRR サイズに対応) は 5 程度
- (6) ボゾンピークは結晶の TA モードのエネルギー付近に現れる

## 今後の計画

- (1) 熱量計の性能アップ  
( $T_{VD} = 5 \text{ K}$ ,  $T_{min} = 2 \text{ K}$ )
- (2) 更に単純な分子ガラスへの挑戦  
( $\text{CS}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ , ...)
- (3) J-PARCの高性能装置による  
蒸着ガラスの研究



## 明日土曜日の実習の予定

1. 13時30分、物性研に集合
  2. 山室研究室の見学
  3. 実験
    - (a) ガラス管の中でガラスを作る
    - (b) OTPのDSC実験( $C_p$ の測定)
    - (c) OTPの粘性率測定
  5. 実験の考察とまとめ
- 17時頃解散予定