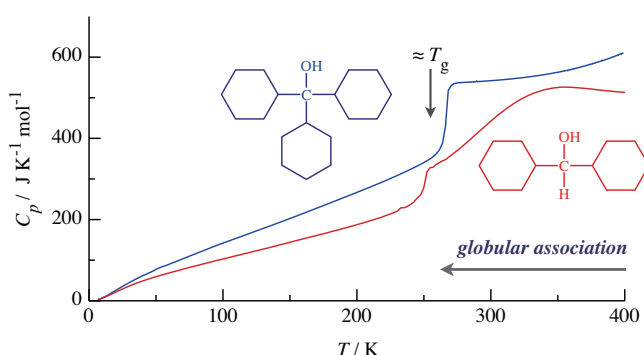


ガラスの物性「異常」と局所構造

(筑波大学・数理物質系) 齋藤一弥

【はじめに】 ガラス状態の代表は紛れもなく液体が結晶化することなく固まったガラスであり、その構造緩和時間の温度依存性の大小による特性づけが広く行われている。この温度依存性の大小については、理想ガラス転移の存在を想定する考え方が広範に存在する一方で、温度に依存した構造形成は認めつつ理想ガラス転移の存在を想定しない立場もある[1]。他方、巨視的な観察では(そうした液体の)ガラス転移と類似の挙動をする物質が数多く存在する。これらでは、なにがしかの構造緩和の緩和時間がガラス転移温度において日常生活の特徴的時間(10分程度)になる。これを広義のガラス転移と呼べば、ガラス転移を起こす物質は液晶や結晶にまで拡大される[2]。実際、自由度の分離が明確な場合には複数の構造・運動自由度についてそれぞれガラス転移を起こす物質も存在する。しかし、典型的ガラスに特徴的な低温の物性異常などが広義のガラス物質においても観察されることもあるものの、そうで無い場合もある[3]。これは(ガラス物性に本質的に関わる)構造の乱れ具合が、ガラスの「異常さ」と関係していることを示唆している。したがって、液体中の局所構造が規定できるガラス形成物質を探索し、その物性を比較することには意味があるように思える。

【結果と考察】 アルコール類の液体はガラス化が容易なことが多いが、これは水素結合により比較的堅固な局所構造が形成されていることと関係している。このため、ガラス転移に関わる物性異常を詳細に解析しようとするに構造情報の不足が問題になる。一方、同じアルコール類でもOH基の近傍に嵩高い置換基をもつ分子では、水素結合による構造形成に制約が生じるため解析が容易になる。そのような系としてここではシクロヘキシル基(C₆H₁₁-)を2個および3個もつDCHMとTCHMを取り上げる[4]。DCHMは水素結合により4量体、TCHMは2量体しか形成できず、いずれも会合体はほぼ球形である。熱容量を測定すると図の様に明瞭にガラス転移が観測される。ガラス転移異常の熱容量の解析により、DCHMではほとんどの分子が4量体を形成してしまっているのに対し、TCHMでは2量体への会合に伴う熱容量が最大(つまり局所構造の形成が最大)のあたりでガラス転移を起こしていることが結論できる。ところが、誘電測定と粘弾性測定により緩和時間の温度依存性を測定したところ、VFT式に対するあてはめにおいてTCHMでは物理的に正常なパラメータが得られたのに対し、構造形成の影響がはるかに小さいはずのDCHMでは異常なパラメータとなった[5]。こうした結果が、構造変化の小ささに関係しているかどうかを確認するため、DCHM誘導体の合成、物性検討を計画している。



もつ分子では、水素結合による構造形成に制約が生じるため解析が容易になる。そのような系としてここではシクロヘキシル基(C₆H₁₁-)を2個および3個もつDCHMとTCHMを取り上げる[4]。DCHMは水素結合により4量体、TCHMは2量体しか形成できず、いずれも会合体はほぼ球形である。熱容量を測定すると図の様に明瞭にガラス転移が観測される。ガラス転移異常の熱容量の解析により、DCHMではほとんどの分子が4量体を形成してしまっているのに対し、TCHMでは2量体への会合に伴う熱容量が最大(つまり局所構造の形成が最大)のあたりでガラス転移を起こしていることが結論できる。ところが、誘電測定と粘弾性測定により緩和時間の温度依存性を測定したところ、VFT式に対するあてはめにおいてTCHMでは物理的に正常なパラメータが得られたのに対し、構造形成の影響がはるかに小さいはずのDCHMでは異常なパラメータとなった[5]。こうした結果が、構造変化の小ささに関係しているかどうかを確認するため、DCHM誘導体の合成、物性検討を計画している。

【参考文献】 [1] たとえば 小國正晴, 熱測定, **36**, 2 (2009). [2] H. Suga & S. Seki, *J. Non-Cryst. Solids*, **16**, 171 (1974). [3] K. Saito, *et al.*, *Solid. State Commun.*, **118**, 611 (2001). [4] Y. Yamamura, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 3938 (2012). [5] M. Maeda, *et al.*, in preparation.