

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740286

研究課題名(和文) 細孔凝縮法による極端に単純な分子のガラス形成：熱容量と熱及び誘電緩和

研究課題名(英文) Vitrification of extremely simple molecules by constraintment in nano-spaces; heat capacity and dielectric relaxation measurements

研究代表者

辰巳 創一 (Tatsumi, Soichi)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：50533684

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：過冷却液体の熱的な性質をシクロヘキサン，四塩化炭素，ネオペンタンのような強い分子間相互作用を持たない物質をガラス化させて調べ，普遍性を探った．普通のガラス転移温度は物質の融点の1/2 - 2/3程度になることが経験的に知られているが，これらのガラス転移温度は共通してそれより小さくなった．

ガラス転移温度が下がることで，130 K付近に液体の構造化に伴う熱容量のハンプを発見した．この熱容量のハンプは高温液体相から安定な低温液体相への転移と関連している．特にシクロヘキサンは，154 Kに鋭い熱容量の飛びを伴う1次転移が存在し，液液転移を単一分子液体において熱容量のかたちで確かめた最初の例となった．

研究成果の概要(英文)：The universality of supercooling liquid was examined by exploring the thermal property of the cyclohexane, carbon tetrachloride, and neopentane, such as having small inter-molecular interactions. Though, it is known that the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the ordinary liquid is in between 1/2 and 2/3 of each melting temperature,  $T_g$  of examined samples were all less than predicted temperature

The lowering of the  $T_g$  enabled these substances to reveal hump of heat capacities in the vicinity of 130 K, which might be related to the structuring of the liquid from high-temperature liquid phase to stable low-temperature liquid phase. In particular, cyclohexane showed 1st order phase transition at 154 K with sharp heat capacity jump and it became the first example to examine liquid-liquid transition by heat capacity measurements in a single molecular liquid.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：化学物理 ガラス転移 誘電緩和 液液転移

## 1. 研究開始当初の背景

分子性液体を高温側から急冷すると、結晶化せずにアモルファス状態を保ったまま、粘度の急激な上昇を示してガラス化する。このガラス転移の機構は、不規則系・複雑系物理の重要問題として長年にわたり研究されてきた。実験的には、熱力学測定、粘度測定、中性子散乱、広帯域誘電率測定などにより、ガラス転移を特徴づける緩和、典型的にはピコ秒オーダーの速い緩和、ボゾンピークと呼ばれるガラス特有の低エネルギー励起等が普遍的に観察されることがわかっている。一方、理論的には自由体積理論やエントロピー理論にはじまり、近年ではガラスの微視的理論と言われるモードカップリング理論、エネルギーランドスケープに基づく理論などが提案され、更に数値計算により、系の動的相関の重要性が示唆されている。

しかし、こうした発展にも関わらず、今のところ「なぜガラス転移が起きるのか？」という問いにすら十分に答えられていない。この主因は、多くの理論で着目しているものが密度及び密度揺らぎのみであり、数値計算においても構成分子が球状ないしダンベル型のものを仮定しているのに対し、実験で典型的に扱われるガラス形成物質がアルコールや多糖類、高分子など複雑な分子である点にある。違う言葉で言い換えると(若干言い過ぎではあるが)理論ではガラス転移を構成要素の並進自由度のみに着目しているのに対し、実験面からは回転自由度の影響を排除できない、ということである。実際、1992年にFujaraらによって発表された論文中で、ガラス転移点以下で回転拡散と並進拡散の温度依存性が劇的に変化する事が報告されている。

こうした実験と理論の乖離に挑むに際し、「単純な物質をガラス化させその物性を測定する」ことが望ましい。以上の考察に基

づき、申請者は既に単純な分子をガラス化させ、その物性を測定する研究を開始しており、実際にプロペンのような単純な分子をガラス化させ、そのガラス転移を観察している。実験では、物質が単純なほど冷却過程及び昇温過程で結晶化しやすい、という困難を解決する必要があるが、そのためには、低温蒸着法という分子を超急速( $\sim 10^7$  K/s)に冷やす手法により冷却時の結晶化を防ぐ方法や、小さい空間中(<数nm)に分子を封じ込めることで結晶化を阻害する、細孔凝縮法が考えられる。先に述べたプロペンのガラス化は前者の低温蒸着法によって実現された物だが、プロペン以上に単純な分子では、低温蒸着法では昇温時の結晶化を阻害出来ないためガラス転移が観察困難であることが判明している。そこで本研究では、細孔凝縮法によって研究を遂行する。これは、近年、過冷却水のダイナミクスの研究などで使用されており、本研究の目的を遂行する上で最適なものとなっている。

## 2. 研究の目的

細孔凝縮法では、MCM-41、シリカゲルのようなメソポーラスシリカやゼオライトなど、サブナノメートルから、数ナノメートルの構造を持つ物質中に対象物質を凝縮させ、その後全体の温度を下げてガラス化させる。この手法では小さな空間に物質を閉じ込めて結晶化を阻害しているため、物性測定を長時間かけて行うことができ、過冷却液体の物性測定が容易である、という大きな利点がある。以上を踏まえ、下記の3点を研究期間内の目標に据えた。

### (A)単純分子ガラスの実現

四塩化炭素やシクロヘキサン、ネオペンタンのような対称性の高い分子をガラス化する。細孔凝縮法により様々な単純分子ガラスの物性測定の実現が期待される。

## (B)単純分子ガラスの熱容量測定と微視的構造

ガラス-過冷却液体の熱容量変化を精密に測定し、過剰熱容量及び構造エントロピーを算出する。これらからガラス状態に向かって協同再配置領域が成長して行く様子が求まるのでそれを算出し、系を単純にしたことによる効果、普遍性についての議論する。

## (C)単純分子過冷却液体の緩和挙動

従来の方法ではアクセス出来なかった単純分子過冷却液体の緩和挙動について調べる。熱量計による自発的エンタルピー緩和と、誘電緩和測定を組み合わせることで非常に広い時間範囲での測定が可能となる。

### 3. 研究の方法

四塩化炭素( $T_m = 250$  K)や、シクロヘキサン( $T_m = 280$  K)、ネオペンタン( $T_m = 256$  K)といった球形に近く単純で分子間相互作用がファンデルワールス力しかないような物質を細孔凝縮法によるガラス化させた。具体的には研究室既設の真空ラインを用いて蒸気圧により細孔内に試料を導入、凝縮させたものをヘリウム雰囲気下で試料容器に封入し、それを熱量計、及び誘電緩和測定装置にセットして測定を行った。

特に実験の過程で、シクロヘキサンにおいて、液液転移と考えられる新規な相転移現象が発見された。従って、シクロヘキサンについては、封入する細孔径を様々に変化させ、その緩和挙動を詳しく調べた。

四塩化炭素・ネオペンタンについても、従来ははっきりとは見えていなかった細孔内での秩序化挙動が発見されたので、その点に絞って重点的に調べた。

### 4. 研究成果

過冷却液体に潜む普遍性について、シクロヘキサン、四塩化炭素、ネオペンタンのような水素結合のような強固な相互作用を持た

ない物質をガラス化させ、その熱的な性質を調べた。そもそも、こうした物質はガラス化させるのが極めて難しいが、MCM-41のような細孔径 2 - 3 nm 程度の細孔に封入することで容易にガラス化することが出来ることを示した。

熱容量・自発的エンタルピー緩和測定を通じて、これらの単純な分子のガラス転移点が、概ね共通して 100 K 近辺に存在することが示された。いわゆる普通の物質のガラス転移温度は融点の 1/2 - 2/3 程度の温度になることが経験則として知られているが、これらのガラス転移温度は共通して 1/2 より小さい。これは単純な分子にしたことで、分子がより動きやすくなったことを反映しており、極めて興味深い結果である。

さらに、こうしてガラス転移温度が下がったことにより、130 K 付近に液体の構造化に伴う熱容量のハンプを発見した。従来、ガラス転移以下で液体の構造化がどのように進むかについては、何らかの熱力学転移が存在する可能性が理論的には指摘されていたが、実験的にはそもそも緩和時間が実験時間を越えてしまいアクセス出来なくなるため、その正否を確かめることが出来なかった。しかしながら、この熱容量のハンプは高温液体相から、さらに安定な液体相への転移と関連していると考えられ、極めて重要な結果である。特にシクロヘキサンにおいては、154 K に鋭い熱容量の飛びを伴う 1 次転移が存在することがわかっており、液体液体転移を単一分子液体において熱容量のかたちで確かめた最初の例となっている。

これらの転移が具体的にどのような構造変化に対応するかについては、まだわかっていないが、今後 X 線回折実験などを通して明らかにして行く予定である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

査読有り

[1] S. Tatsumi, S. Aso, and O. Yamamuro, "Thermodynamic Study of Simple Molecular Glasses: Universal Features in Their Heat Capacity and the Size of the Cooperatively Rearranging Regions", *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 045701 (2012)

[2] 山室 修, 辰巳 創一, "単純分子ガラスの熱力学的研究", *Nihon Reorogi Gakkaishi, Journal of Society of Rheology, Japan*, **40**, 137-142 (2012)

〔学会発表〕(計 6 件)

[1] 辰巳 創一, 小國 正晴, "MCM-41細孔中の四塩化炭素のガラス転移", 第49回熱測定討論会, 千葉工業大学, 2013年10月31日 - 11月2日

[2] 上原 拓, 辰巳 創一, 小國 正晴, "シリカ内シクロヘキサンの液-液転移の発見", 第49回熱測定討論会, 千葉工業大学, 2013年10月31日 - 11月2日

[3] S. Tatsumi, T. Uehara, M. Oguni, "Confinement enhanced phase transition of cyclohexane in mesoporous silica", *The Fifth International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies and Materials*, Yokohama, Oct. 27<sup>th</sup> - 29<sup>th</sup> (2013)

[4] 辰巳 創一, 上原 拓, 小國 正晴, "細孔中に閉じ込められた球状分子の新規な相転移挙動とガラス転移", 日本物理学会2013年秋季大会, 徳島大学, 2013年9月25日-28日

[5] 辰巳 創一, 上原 拓, 小國 正晴, "シクロヘキサンの新規な相転移挙動", 日本物理学会第68回年次大会, 広島大学, 2013年3月26日-29日

[6] S. Tatsumi, T. Uehara, M. Oguni, "Thermodynamic studies on spherical-molecular liquids confined in silica nanopores", 22<sup>nd</sup> IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, Rio de Janeiro, Aug. 5<sup>th</sup> - 10<sup>th</sup> (2012)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辰巳 創一 (Tatsumi Soichi)  
東京工業大学・理工学研究科・助教  
研究者番号: 50533684

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: