

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22340119

研究課題名（和文）低温蒸着法による単純分子ガラスの創成とその熱力学・構造学的研究

研究課題名（英文）Formation of Simple Molecular Glasses by Low-temperature Vapor-deposition and Thermodynamic and Structural Studies on them

研究代表者

山室 修 (YAMAMURO OSAMU)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：20200777

研究成果の概要（和文）：低温蒸着実験を可能にするため、研究室既設の断熱型熱量計と X 線回折用装置の改造および精密蒸着ラインの製作を行った。過去に熱容量が測られた分子ガラスの中で最も単純な構造をもつ四塩化炭素、プロペン、プロパンの熱容量を測定し、顕著な低温過剰熱容量とガラス転移を観測した。同試料の中性子非弾性散乱から、低温過剰熱容量がアモルファス特有のボゾンピークによることを示した。水、メタノール、1-ペンテンの蒸着ガラスの X 線回折実験を行い、ガラス転移温度近傍でのアニール効果と水素結合構造の関係を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：For low-temperature vapor-deposition experiments, we have modified the adiabatic calorimeter and x-ray diffractometer in our laboratory, and constructed a precise vapor-deposition line. We have measured the heat capacities of glassy carbon tetrachloride, propene and propane which are the simplest of the glassy molecular substances whose heat capacities have been measured before. Clear excess heat capacities at low temperatures and glass transitions were observed in these samples. The inelastic neutron scattering experiments revealed that the excess heat capacity is due to the boson peak characteristic to amorphous solids. The x-ray diffraction measurements of vapor-deposited glassy water, propanol, and 1-pentane have clarified the relation between the annealing effect around the glass transition temperature and hydrogen-bond structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2011 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2012 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

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：熱容量、エントロピー、X線回折、蒸着法、ガラス転移、低エネルギー励起

1. 研究開始当初の背景

ガラス転移および関連の緩和現象は、不規則系・複雑系物理学の中心的課題として長年研究されてきた。実験的発展としては、初期

の熱力学測定や粘度測定から始まり、1990 年ごろからは中性子散乱、広帯域誘電率測定、磁場勾配 NMR などがガラス転移研究に用いられるようになってきた。その結果、ガラス転

移りに直接関係する α 緩和以外に、ピコ秒オーダーの速い β 緩和や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が普遍的に存在することが明らかになった。理論的発展としては、1960年代のエントロピー理論と自由体積理論に始まり、モード結合理論、トラッピング拡散模型などを経て、現在ではエネルギーランドスケープを用いた理論や動的不均一性を取り込んだ理論が提案されている。ガラス転移研究においても一つ重要な貢献をしているのは計算機シミュレーションである。最近では、理論の検証にも計算機実験が用いられることが多い。

以上の様な長い歴史があるにもかかわらず、「ガラス転移がなぜ起こるか?」、「速い β 緩和、ボゾンピークの起源は?」など最も基本的な問にさえ未だ明確な答えが出ていない。この第一の原因は、もともと現象自身が複雑であることに加えて、実際にガラスを形成する物質が高分子やアルコールなどの複雑な有機分子であることである。これらの分子と計算機シミュレーションで用いる球形の粒子やダンベル型の分子とはかけ離れている。

我々は、実験、理論、計算機シミュレーションの研究者が互いに努力し、全く同じ系を扱うことがガラスの物性研究を進めるためには重要と考えている。この考えに基づき、我々はすでに低温蒸着ガラス作成法を開発し、比較的単純な構造の分子ガラスを作成し、*in situ* の中性子散乱測定を行ってきた。蒸着法は最速の急冷法であり、その速度は 10^7Ks^{-1} とも言われている。これまでに我々は約300Kの蒸気を10-15Kに冷やした基盤に蒸着することにより、四塩化炭素(CCl_4)、二硫化炭素(CS_2)、水(H_2O)などの分子ガラスの生成に成功している。

2. 研究の目的

我々も目的は上記の低温蒸着法をさらに進化させ、より単純な分子ガラスを作成するとともに、そのガラスの物性を断熱法による精密熱容量測定とX線回折により調べることである。具体的な狙いは次の3点である。

(1) 新しい単純分子ガラスの創成

物性測定が行われているというレベルでこれまで最も単純な分子ガラスは我々が実現した CS_2 ガラスであるが、ガラス化が確認されているレベルでは、北大の香内らが一酸化炭素(CO)ガラスを作成している。ただし、いずれの場合も予測されるガラス転移温度以下で結晶化を起こすため、ガラス転移は観測されていない。ガラス転移が観測できると言う意味では、炭化水素が有利だが、これまでに測定された最も単純なものは武田らによる1-ブテン($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$)である。本研

究では、まず、ガラス化が比較的容易な四塩化炭素のガラスを実現し、その後にプロパン($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$)、プロペン($\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$)、 CO_2 、 CO 、 N_2 、 Ar などのガラス創成に挑戦する。どうしても純物質でガラス化が難しいときは、ガラス化し易い混合系を測定し、組成変化から純物質ガラスの性質を外挿する。

(2) ガラス転移と低エネルギー励起

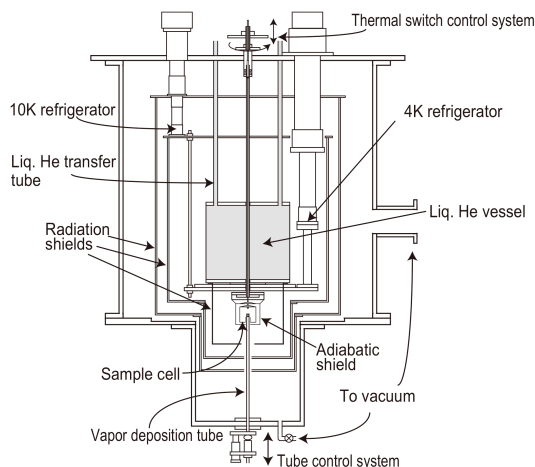
ガラス転移における熱容量変化を正確に測定し、過剰熱容量と構造エントロピーの解析を行う。低温で協同的再配置領域(CRR)が成長する過程を明らかにする。また、低温熱容量からボゾンピークに関係した状態密度を見積もり、その物質依存性やアニール効果から、ボゾンピークの起源となる自由度を明らかにする。

(3) 単・中距離構造の解析

単純分子ガラスのX線回折データから、通常のフーリエ変換による動径分布関数の解析だけでなく、リバースモンテカルロ法なども用いて、短・中距離構造の解析を行う。分子構造が単純であるため、普通の有機分子よりもはるかに精密な議論が可能である。これまでよりもはるかに直接的なCRRの構造に関する知見を得ることが期待できる。

3. 研究の方法

最初に行うのは、研究室既設の蒸着試料用断熱型熱量計の改造である。下図にその構造を模式的に示す。



この装置は、4K冷凍機で試料容器および断熱シールドを冷却した状態で、蒸着チューブを試料容器の下から差し込み、チューブの先端から吹き出した試料蒸気が試料容器内壁に蒸着する構造になっている。蒸着終了後、試料容器から蒸着チューブを抜き去ることができる。熱容量測定時は試料容器と断熱シールドをHeタンク(強制排気により1.5Kまで

冷却可)に接触させて冷却した後、通常の断熱法による熱容量測定を行う。この装置は本来、5Kで蒸着を行い、2K程度から熱容量測定できる能力をもつが、蒸着チューブからの輻射熱により、現時点での蒸着最低温度は25K程度、測定最低温度は8K程度である。本来の性能が発揮できるように、蒸着チューブの構造等を改造する。

熱量計の改造と同時に、既設のX線回折装置に低温で蒸着試料を作成できるユニットを設置することである。気体導入管の先端には目の細かい気体噴出管(焼結金属)を設置する。さらに温度制御用の温度計とヒーターが取り付けられる。

上記の2つの装置開発(改造)と同時に、両装置で共通に使用できる精密蒸着ラインを製作する。2つの微小流量用メータリングバルブと2つの高精度バラスト圧力計により、流量を非常に精密にコントロールできるようにする。

装置が完成するやいなや、測定を開始する。まずは四塩化炭素などで蒸着実験を行う。うまくガラス化するための蒸着条件を探る。そして、その後に、プロパン、プロペン、CO₂、CO、N₂、Arなどのガラス作成に向かう。もちろんガラス作成と同時に、上記の(2)と(3)の目的を達成するための測定と解析を行う。

4. 研究成果

(1) 蒸着試料用断熱型熱量計の改造

以下に示す蒸着試料用断熱型熱量計の改造を行った。(1)蒸着チューブからの輻射熱を減らすため直径を8mmφから2mmφにした。(2)蒸着チューブを冷えやすいように熱交換ワイヤーをつけた。(3)蒸着チューブの上下可動範囲を大きくした。以上の改造により、10Kで蒸着を行い(改造前は25K)、4K程度から熱容量測定ができるようになった(同8K)。

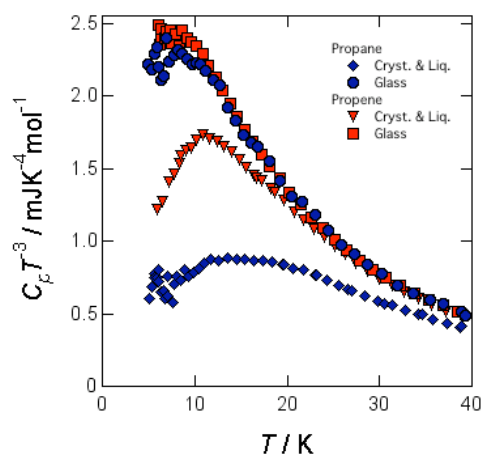
(2) 精密蒸着ラインを製作

2つの微小流量用メータリングバルブと2つの高精度バラスト圧力計(高压側は分解能10Pa、最大圧力133.3kPa、低压側は分解能0.1Pa、最大圧力1.333kPa)により、0.1Paの蒸着圧力精度で非常に精密に蒸着ができるような蒸着ラインを製作した。この装置は、熱量計とX線回折装置の両方で用いることができるように可動が容易になっている。

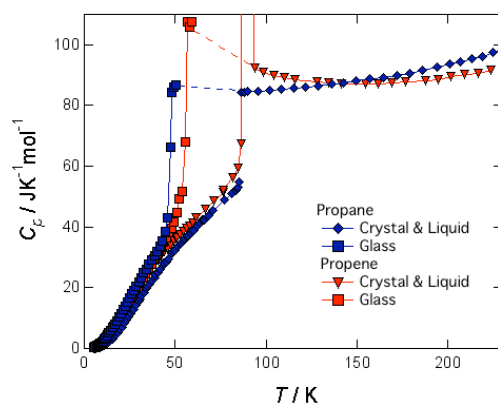
(3) 四塩化炭素、プロペン、プロパンの蒸着ガラスの熱容量

通常の液体急冷ではガラス化しない単純分子である四塩化炭素(CCl₄)、プロペン、プロパンのガラス状態の作成に成功した。すべてのガラス試料の熱容量測定において、以下の図に示すように、低温(T<20K)で過剰熱容量を観測した。これらの強度がガラス転移温

度(T_g)の近傍でのアニーリングにより減少することを見出した。



また、四塩化炭素ガラスではT_g以下の温度で結晶化したが、以下の図に示すように、プロパンとプロパンでは大きな熱容量ジャンプを伴うガラス転移を観測した。プロパンとプロパンのガラス転移温度はそれぞれ56Kと46Kであった。46Kはこれまでに測定された分子ガラスのうち、最も低いガラス転移温度である。



プロパンとプロペンの比較で興味深いのは、過冷却液体の熱容量の極端な差である。ガラス転移温度におけるプロパンの熱容量はプロペンの約70%である。これは、プロパンが構造変化しにくいストロング液体であることを示しているが、その理由は全く分からない。これらの比較を説明するためには、今後、計算機シミュレーションや理論研究との連携が必要である。

以上での熱容量が大きいことを反映して、プロペンガラスの残余エントロピーは6JK⁻¹mol⁻¹と非常に低い(炭化水素ガラスでは最低)。このことは、プロペンはガラスにおいても短・中距離的な秩序化が非常に進んでいることを示している。

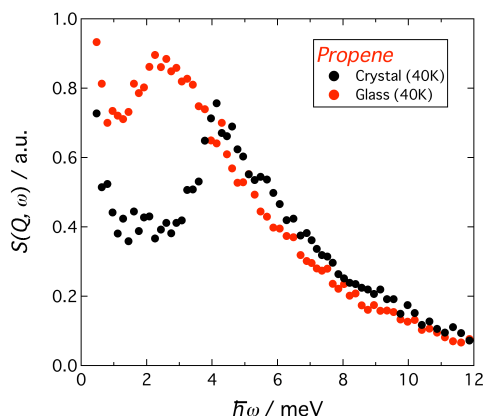
以上のプロペン、プロパンのガラスとこれまで測定した炭化水素ガラスと併せて解析す

ることにより、過冷却液体の過剰熱容量のカウツマン温度 (T_K) に対するスケーリング、CRRの $T_g - T_K$ に対するスケーリングなど、興味深い結果が得られた。この結果はPhys. Rev. Lett. 誌に発表済みである。

(4) 四塩化炭素、プロペン、プロパンの中性子非弾性散乱

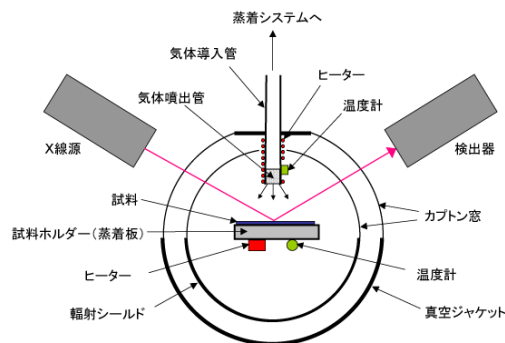
熱容量測定で得られた低エネルギー励起のデータを解釈するため、中性子非弾性散乱実験を行った。プロペンとプロパンに対しては日本原子力開発機構 (JAEA) の研究用原子炉 JRR-3 に東大物性研が設置した AGNES 分光器、四塩化炭素に対しては大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質生命科学研究所 (MLF) の AMATERAS 分光器を用いた。

下図は一例として示したプロペンの中性子散乱スペクトル (平均散乱ベクトル $Q_{av} = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$) である。水素原子の非干渉性散乱が大きいため、このデータは振動状態密度を直接反映していると考えられる。ガラス試料では、2.3 meV にピークをもつ明瞭なボゾンピークが観測された。一方、結晶試料では、4.2 meV にピークをもつ音響フォノン (TAモード) が観測されている。プロパン (2.3 meV) と四塩化炭素 (1.5 meV) でも同様のボゾンピークが観測された。この結果は、前述の低温熱容量と良く対応する。水素原子を含まない四塩化炭素ではピーク強度の Q 依存性が大きな意味をもつが、そのデータから、我々はボゾンピークは数個単位のクラスターの回転的振動によるものと考えている。



(5) X線回折装置の改造

X線回折装置の蒸着オプションの製作を行った。下図にその模式図を示す。このオプションでは、先端に多孔性の焼結金属を取り付けた蒸着チューブが試料ホルダーの1cm程度上方に位置するようにした。このチューブは、蒸着時にはチューブ内で気体が凝縮しないように任意の温度に制御することができ、蒸着後はX線が当たらないようさらに上方に移動できるようになっている。



アモルファス氷などを対象にしたテスト実験を行い、この装置により 5K 程度の温度で蒸着実験が可能であること、通常の試料と同様の回折データを取得できることを確認した。

(6) 蒸着ガラスの構造に対するアニール効果

蒸着試料用 X線回折装置を用いて、水 (H_2O)、メタノール (CH_3OH)、1-ペンテン ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2$) の蒸着ガラスの X線回折実験を行った。蒸着温度はいずれも 5K 付近で、約 0.1g の試料を 5h 程度かけて蒸着した。最低温 (3K 程度) で測定した後に、それぞれの試料の T_g (水: 130K、メタノール: 60K、ペンテン: 80K) より 5-10K 低い温度でアニールをしながら測定した。第一回折ピークに注目すると、アニールが進むにつれて、水では低 Q 側にシフト、ペンテンでは高 Q 側にシフト、メタノールではほぼ変化せずという結果が得られた (Q は散乱ベクトル)。これは、アニールに伴い、水では水素結合形成が起こるため体積膨張、ペンテンではファンデルワールスコンタクトが良くなるため体積収縮することに起因していると考えられる (メタノールはその中間)。このような蒸着ガラスのアニール効果が構造の側面から明らかにされたのは、本研究が初めてである。ペンテンについては、液体を急冷する方法でもガラスを作ることができるので、液体急冷ガラスと蒸着ガラスの比較を行った。その結果、どちらのガラスでもほぼ同様の回折パターンおよびその時間変化 (急冷ガラスでは僅かながら) が得られた。これらの構造変化をより詳細に調べるため、回折データに吸収などの様々な補正を施し、フーリエ変換によって 2 体分布関数 $g(r)$ を計算するプログラムの開発を、本 X線回折装置のメーカーである Rigaku と共同で行った。現在その解析を進めている。

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)

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, *Physical Review Letters*, 査読有、109 巻、2012、45701

DOI:10.1103/PhysRevLett.109.045701

② 山室 修, 辰己 創一、単純分子ガラスの熱力学的研究、*日本レオロジー学会誌*、査読有、40 巻、2012、137-142

DOI:10.1678/rheology.40.137

〔学会発表〕(計5件)

① O. Yamamuro, Heat Capacities and Glass Transitions of Vapor-deposited Molecular Glasses, 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems(招待講演), July 21 - 26, 2013, Barcelona(Spain)

② O. Yamamuro, Glass transitions and boson peaks of vapor-deposited simple molecular glasses, French-Japanese meeting on Jamming, Glasses and Phase transitions(招待講演), December 7 - 11, 2011, Paris (France)

③ 辰己 創一、山室 修、低温蒸着法を用いた単純分子ガラスの作成と熱容量測定 III、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 25 日、大阪府立大学(大阪府)

④ S. Tatsumi, S. Aso, Y. Moriya, D. Hosaka, O. Yamamuro, Construction of an adiabatic calorimeter for vapor-deposited samples and a study on glass transitions of simple molecules, International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-2010), August 3, 2010, つくば国際会議場(茨城県)

⑤ O. Yamamuro, Calorimetric and neutron scattering studies on vapor-deposited simple molecular glasses, International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-2010), August 2, 2010, つくば国際会議場(茨城県)

〔その他〕

ホームページ等

<http://yamamuro.issp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山室 修 (YAMAMURO OSAMU)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：20200777

(2) 研究分担者

古府 麻衣子 (KOFU MAIKO)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：70549568

(3) 連携研究者

辰己 創一 (TATSUMI SOICHI)

東京大学・物性研究所・研究員

研究者番号：50533684

小田垣 孝 (ODAGAKI TAKASHI)

東京電機大学・理工学部・教授

研究者番号：90214147