

【序】

多くのアモルファス相の低温熱容量はデバイの理論 (T^3 則) から外れ, 1 K 以下に温度に比例する過剰熱容量が, 1 K 以上にも別の (C_p/T^3 プロットでこぶ状に現れる) 過剰熱容量が観測されている. 一般に前者は, 連続的に分布するトンネル準位に起因すると考えられており, 後者は多くのガラスで分光学的に 1–5 meV 付近に観測される「ボゾンピーク」に対応すると考えられている. アモルファス相に共通する性質の解明は長年の研究課題であり, これらの低温の過剰熱容量もその性質のひとつである. 本研究では分子固体に注目して, 構造の乱れと過剰熱容量の関係を調べる目的で, 同じ物質で乱れの異なる相について熱容量を測定し, その結果を比較した. 測定対象は, ガラス状態や結晶多形を示す 2 つの物質 5*CB [(S)-4-(2-methylbutyl)-4'-cyanobiphenyl] および 8*OCB [(S)-4-(1-methylheptyloxy)-4'-cyanobiphenyl], そして容易にガラス状態を形成するグリセロールを取り上げた. 前二者は低温で液体 (液晶) ガラス, ガラス性結晶, 安定結晶の 3 種の固相を形成する. それぞれの相の熱容量を 0.35 K – 20 K の温度範囲で緩和型熱量計を用いて精密に測定した. グリセロールについては, ガラス転移温度 ($T_g=185$ K) 付近での冷却速度が異なる 2 種のガラスを作成し ($dT/dt = -8$ K min $^{-1}$ および -8 mK min $^{-1}$), それぞれについて 5 K – 22 K の温度範囲で断熱型熱量計による精密熱容量測定を行った.

【5*CB】

5*CB は低温で「液晶 (コレステリック) 相のガラス状態」, 「準安定ガラス性結晶」, 「安定結晶」の 3 つの固相を示す. 図 1 に各相の低温熱容量を C_p/T^3 プロットで示す. 1 K 以下で液晶ガラスとガラス性結晶は過剰熱容量を示し, 安定結晶ではそのような傾向は見られなかった. 1 K 以下の各熱容量は $C_p = c_1 T + c_3 T^3$ でフィットでき, 過剰分の大きさを表す係数 c_1 は液晶ガラスとガラス性結晶とで大きく変わらないことが明らかになった. 1 K 以上の熱容量異常を見積もるために, 第 2 項の $c_3 T^3$ をデバイ熱容量として全熱容量から差し引くと, 4 K 付近で液晶ガラスの C_p/T^3 (過剰分) が他の 2 つの結晶相よりも大きくなることが明らかになった.

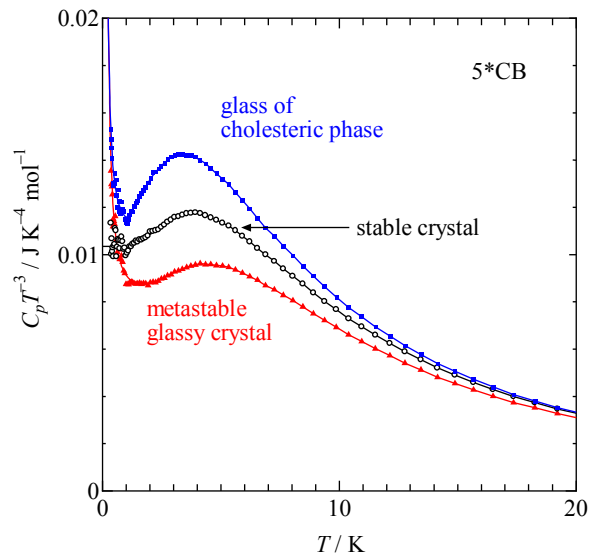


図 1 5*CB の低温熱容量

【8*OCB】

8*OCBは低温で「等方液体ガラス」、「準安定ガラス性結晶」、「安定結晶」を示す。図2に各相の熱容量を C_p/T^3 プロットで示す。液体ガラスは5*CBの液晶ガラスと同様に1 K以下で温度に比例する過剰熱容量を示すが、興味深いことに「安定結晶」でも同様の過剰熱容量が見られた。これは、「安定結晶」にも乱れが含まれる可能性を示唆している。対照的にガラス性結晶では、1 K以下のガラス特有な過剰熱容量は観測されなかった。これは乱れによるトンネル励起の強度が小さく、観測にかからなかったためと考えられる。また、トンネル準位が測定最低温度(0.35 K)よりも低い可能性も考えられる。1 K以上の過剰熱容量は5*CBの場合と同様に、液体ガラスが他の2つの結晶相よりも大きくなった。

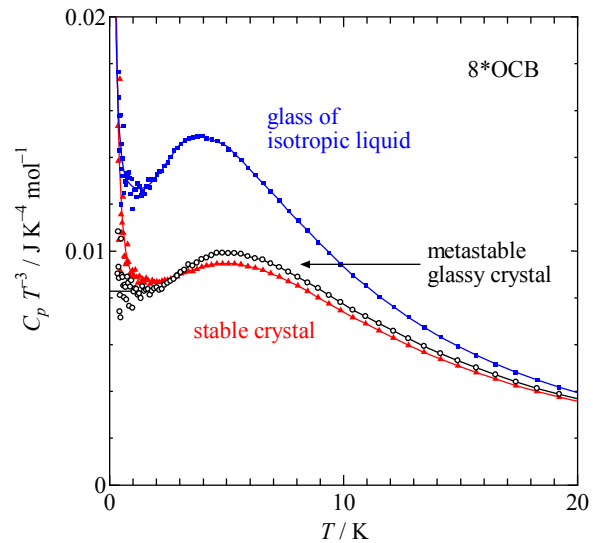


図2 8*OCBの低温熱容量

【グリセロール】

グリセロールの過冷却液体は準安定状態として(速度論的に)比較的安定であるため、冷却速度の異なるガラス状態を作ることが容易である。一般にガラス転移付近で長時間アニールされたガラスは、より秩序化されたガラスになると言われている。この点に注目して冷却速度の異なる2種のガラスを作成し、その熱容量測定した。図3に測定結果を C_p/T^3 プロットで示す。 C_p/T^3 が最大になる9 K付近で、 $dT/dt = -8 \text{ mK min}^{-1}$ のガラスの C_p/T^3 が $dT/dt = -8 \text{ K min}^{-1}$ のものより有意に(2%)小さくなることが確認された。

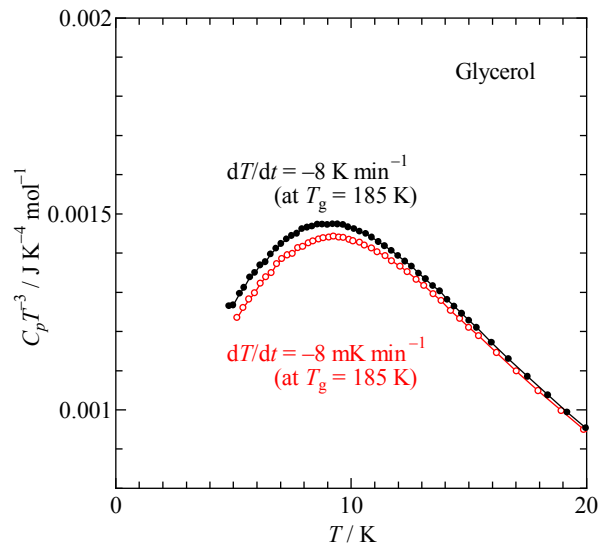


図3 グリセロールの低温熱容量

【結論】

5*CBと8*OCBの結果より、ガラス性分子結晶にも1 K以下の過剰熱容量が存在し、その過剰分の大きさと相の乱れ度合いの間には単純な相関が存在しないことが確認された。また1 K以上の過剰熱容量は、液体(液晶)ガラスでのみ明白に確認された。グリセロールの結果からは、ガラス転移温度付近でのアニールによる秩序化によって1 K以上の過剰熱容量が有意に小さくなることが明らかになった。1 K以上の過剰熱容量は、構造的により乱れた相ほど大きくなると思われる。