

ブチロニトリルにみる蒸着非晶性物質の熱的特性

液体を十分に低温まで冷却すると、液体でありながら、日常の生活時間（時間、日）程度ではその形状に変化の起らない固体となります。これはいわゆるガラス状態ですが、このような状態は今日まで色々な方法により実現されています。最も代表的なものは、液体を急冷却する方法と、低温に保持した基板上に気体分子を凝結する方法です。比較的簡単な分子構造、分子間相互作用を持つ物質は、ガラスおよびガラス転移の物理化学的研究の立場からは非常に興味深いわけですが、前者の方法では多くの場合、ガラス状態に移る前に結晶化してしまいます。そのような場合には、特に後者の方法が有用となります。以前に開発した蒸気凝結型の熱量計（本レポートNo. 6）も、そのような簡単な物質を想定したものです。本研究ではこの装置を用い、両方法によってガラス状態の実現が可能なブチロニトリルの精密な熱測定を行いました。その目的とするところは、上記2つの方法により作成したガラス、および異った蒸着温度を持つガラスの熱的特性を明らかにすることです。

ガラス状態試料は作成方法の異った3種類用意しました。液体を急冷却したものの、図2で T_1^* 、 T_2^* と記した2つの異った温度で蒸着したものです。測定した熱容量の結果を図1に示します。白丸は結晶および液体の結果を示し、黒丸は低温よりガラス状態、ガラス転移(97K)後の過冷却液体に対応します。熱容量に大きな飛びの現われるガラス転移温度は、すべての試料でほぼ同じでした。大きな違いは、自発的な発熱効果として現われた緩和現象にみられました。図2は蒸着法により作成した2つの試料の昇温方向で観測された発熱速度を示していますが、両試料とも丁度蒸着を行なった温度 T_1^* 、

T_2^* あたりから顕著な発熱を示しています。破線はその温度で緩和を長時間観測したことを示し、発熱速度は時間とともに小さくなっていきます。液体から急冷却した試料では、緩和現象のみられるのはせいぜい90 Kからです。このようにみてきますと、3種類の試料は同じガラスとはいえ、非常に異った状態にあることがわ

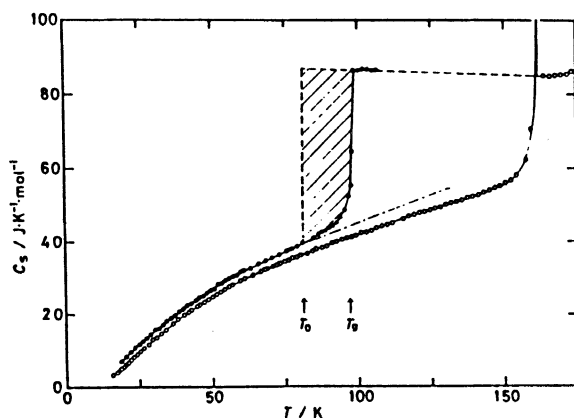


Fig. 1 Heat capacity of butyronitrile. T_g and T_0 denote the experimentally observed and the ideal glass transition temperatures, respectively.

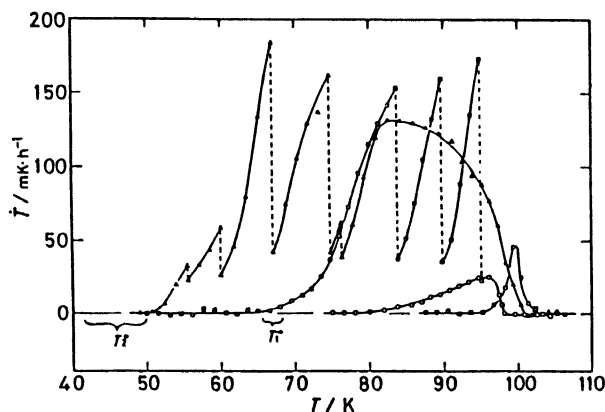


Fig. 2 The rates of spontaneous temperature drifts of the vapor-deposited samples. Open squares and triangles stand for the data of the samples which were deposited at the temperatures T_1^* and T_2^* , respectively.

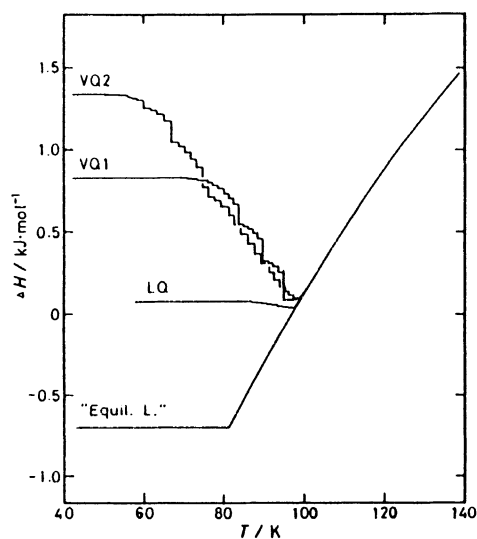


Fig. 3 The configurational enthalpy vs temperature curves of liquid-quenched (LQ) and vapor-deposited (VQ1 and VQ2) samples in the measurements. The segments of vertical lines in the curves correspond to the processes of spontaneous enthalpy relaxation.

わかります。

図3は観測された発熱的緩和量から、熱的にはどのような径路をたどったかを示しています。総発熱量は、液体急冷試料では 0.1 kJ mol^{-1} にもなりません、蒸着試料VQ1では 0.8 kJ mol^{-1} 、VQ2では 1.3 kJ mol^{-1} にも達しています。従って、蒸着法により作成したガラス状態は平衡から極端に隔たった状態にあり、昇温過程で観測される発熱現象は平衡から極端に隔たった状態における緩和過程であるということになります。

以上の結果は、蒸着温度の精確な制御とともに、蒸着した試料の精密な測定を行うことにより、無秩序に原因した特異な物理化学的性質や、非平衡から平衡への緩和過程における非線形性

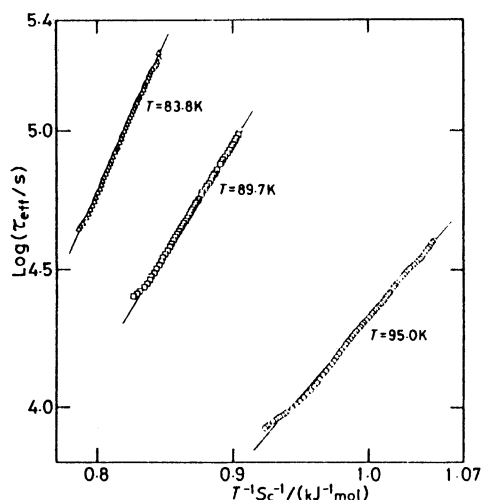


Fig. 4 The fitting of the exothermic enthalpy relaxation process of vapor-deposited sample (VQ1) in terms of Adam-Gibbs equation. The equation is written in the text.

の詳細を説明するうえで大きな可能性を与えるものです。例えば、図4は試料VQ1について長時間追跡した緩和過程を、Adam-Gibbsの式 $\tau = A \exp(C\Delta\mu/TS_c)$ を用いて解析した結果ですが、測定点に適合した各直線の傾斜より、配置変化を惹き起す際の単分子当りのポテンシャル・エネルギー障壁 $\Delta\mu$ が得られます。この量は、今日まで定量的に扱われることのなかった物理量であり、理論式の検討を含め、ガラスにおける緩和過程の解明に貴重な情報を与えます。本研究で得られた蒸着試料の特性を基礎に、今後はもっと広い物質について、より詳細な研究を行う予定です。

参考文献

樋川英昭, 小國正晴, 菅 宏, 第21回熱測定討論会(札幌), 3116B(1985).