

1-ペンテン非晶性蒸着試料の構造緩和過程

液体は分子の位置と配向について乱れており、平衡状態においてもその微視的な構造は時々刻々と変化しています。また、温度が変化するにつれて平衡構造も変化しますが、その速度は分子運動のエネルギーが小さくなるにつれて遅くなります。従って有限の冷却速度の下ではいずれ構造が凍結してしまいます。そのような状態のことをガラス状態と呼んでいます。ガラス状態は非平衡状態であるために、自発的に平衡状態に近づいていきます。ガラス転移温度付近ではそれが顕著になり、エンタルピーや体積の緩和現象として観測されます。この緩和過程は構造安定化ですから液体中における分子運動を直接反映していることになり、多くの物理化学者から注目をあびています。また、このような構造緩和現象では、緩和の進行そのものが個々の分子のおかれている環境を変化させていきますから、緩和過程を単純な指数関数で記述することはできません。このように複雑な応答を示すプロセスを統計熱力学の立場から解釈できるような理論は今のところ完成しているとは言えず、精密な実験データの蓄積が必要とされている段階です。

本レポートで既に紹介しましたが (No.7, P.26), プチロニトリルを蒸着した非晶質試料では、ガラス転移温度よりはるかに低い温度から構造緩和現象が観測され、それがガラス転移温度領域まで続きました。この現象は液体急冷試料では見られず、興味深いものでした。今回は別の物質でも同様な現象が観測されることを期待して、1-ペンテンを用いて同様の実験を行った結果を報告します。

図1は蒸着試料 (黒丸), 液体急冷試料 (白丸), 結晶試料 (三角) の熱

容量を表しています。二つの非晶質試料では全温度領域で熱容量がほぼ一致し、ガラス転移に伴う熱容量のジャンプはどちらもほぼ70Kに現れました。両者が類似の状態にあったことをうかがわせます。しかしながらガラス転移温度

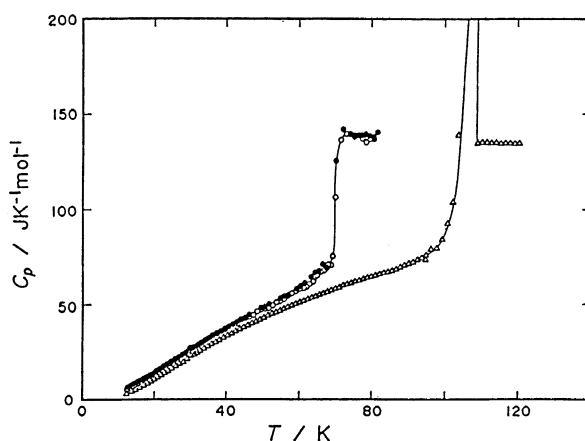


Fig. 1 Molar heat capacities of 1-pentene.
●; Vapor-deposited sample, ○; Liquid-quenched sample, △; Crystalline sample.

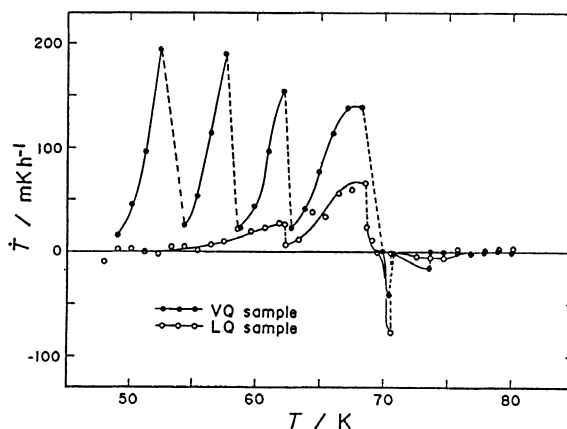


Fig. 2 Spontaneous temperature drift rate observed during the heat capacity measurement.
●; Vapor-deposited sample, ○; Liquid-quenched sample.

以下での発熱挙動には大きな違いが見られました。図2は熱容量測定中に観測された自発的温

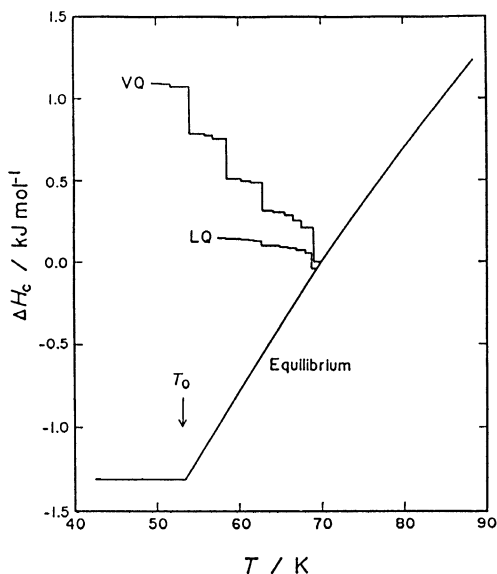


Fig. 3 Configurational enthalpy vs. temperature relations of vapor-deposited (VQ) and liquid-quenched (LQ) sample.

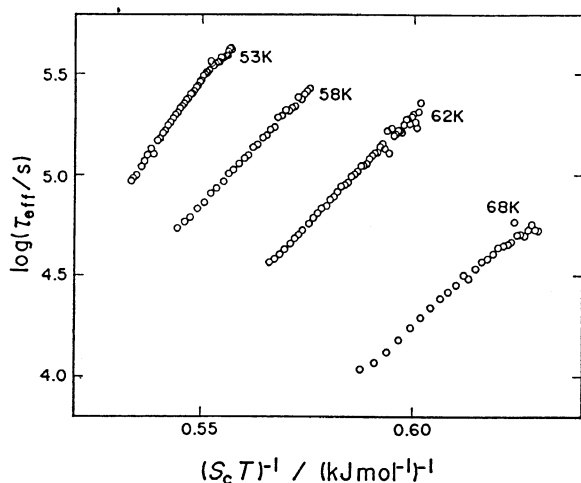


Fig. 4 Application of the Adam-Gibbs equation to the exothermic structural relaxation process.

度変化速度を、蒸着試料（黒丸）と液体急冷試料（白丸）についてプロットしたものです。点線は長時間アニールすることにより、発熱速度が遅くなったことを表しています。試料の蒸着は45K以下に制御しながら行いましたが、蒸着試料ではその温度以上で急激に発熱が大きくなっているのに対して、液体急冷試料では55K付近でもまだほとんど発熱していません。

この発熱量をエンタルピー緩和量として積算した結果が図3です。液体急冷試料（LQ）では1 molあたり0.2kJの発熱であったのに対して蒸着試料（VQ）では1.1kJもの発熱が観測されたことになります。蒸着試料では低温においてはエンタルピーの非常に高い状態にあったことがわかりました。

Adam-Gibbsの理論（G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965)）によれば構造緩和時間 τ は A , B を定数として $\tau = A \exp(B/TS_c)$ と表わされ、絶対温度と配置エントロピー S_c に依存しています。長時間アニールして得たデータをもとに図4のようなプロットを行いました。このプロットの傾き B は配置変化を起こす際の1分子あたりの活性化自由エネルギーに比例します。図からもわかるよ

うに、温度が高くなるにつれてこの量はわずかながら小さくなっていきます。このことは活性化過程のエントロピー変化が正であることを意味していますから、物理的にもっともらしい結果だと思われます。

以上の1-ペンテンに対する結果は以前のブチロトリルについてのものとよく一致しており、蒸着した非晶質試料に特徴的な性質であると考えてよいでしょう。今後、理論の発展と共に更に深い理解が得られることを期待しています。

参考文献

武田 清, 小國正晴, 松尾隆祐, 菅宏, 第23回熱測定討論会(広島), 1112 A (1987).