

非晶性 1-ブテンの緩和挙動 —Adam-Gibbs 式の限界?—

非晶性固体の大きな特徴は、ランダムな分子配列を持つこと、および熱力学的非平衡状態にあることです。前者は系の電子状態や格子振動の状態密度などに影響を与え、後者は構造の自発的变化を引き起こします。ガラス転移温度領域で観測されるエンタルピー緩和現象は、この構造変化を反映したものであり、熱測定を通じて分子運動についての知見を得ることができます。

ところでこの構造緩和現象は、緩和の進行と共に見かけの緩和時間が変化するため、非指数関数的になることが古くから知られています。緩和過程の非指数関数性については大別して二通りの解釈のしかたがあります。一つは緩和時間に分布があり、時間経過に従って緩和時間の長い成分が緩和速度を支配するようになるというものです。

もう一つは緩和過程そのものが本質的に非指数関数的であるとするものです。この例として最も有名なものに Adam-Gibbs (AG) の理論があります。(G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965))。彼らの理論によると、液体の持つ分子配置のエントロピー S_c が構造緩和時間を支配しています。

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta \mu S_c / k T S_c)$$

ここで $\Delta \mu$ は単分子当りの活性化自由エネルギーで、 S_c は活性化単位を持つエントロピー、 T は絶対温度、 k は Boltzmann 定数です。

本レポート No. 7 と 9 で紹介したように、非晶性蒸着試料ではガラス転移温度よりもはるかに低い温度から発熱的エンタルピー緩和現象が観測され、この緩和現象は AG 式によってうまく説明されました。しかし、この結果は必ずしも AG 式の正当性を証明したことにはなりません。それは、ガラス転移温度よりも低い温度領域の緩和現象においては、時間経過と共に見かけの緩和時間が長くなるため、どちらのモデル（緩和時間の分布と AG 式）を用いても説明可能だからです。

そこで今回は、測定の容易なバルク試料に対して、ガラス転移温度近傍での発熱過程と吸熱過程を比較することを試みました。吸熱過程は、エントロピーが増大するプロセスであるため、AG 式によれば時間の経過にしたがって見かけの緩和時間は短くなるはずです。試料として選んだ 1-ブテンは、結晶化しにくい物質として古くから知られているもので、このような測定には最適です。

1-ブテンのガラス転移温度 (60 K) 付近で次のような二種類の熱処理をした試料のエンタルピー緩和挙動を追跡しました。

- (1) 66 K から約 1 Kmin^{-1} の速度で冷却して 57 K から断熱条件下で発熱過程を追跡。
- (2) 63 K から約 1 週間かけて 54.8 K まで徐冷し、その温度で 21 時間放置したのち、58 K まで加熱して断熱条件下で吸熱過程を追跡。

図 1 は、この熱処理の手順を温度-エンタルピー図上で模式的に示したものです。実線は、加熱または冷却を、点線はその温度で緩和を追跡したことを表しています。図 2 は、実際に観

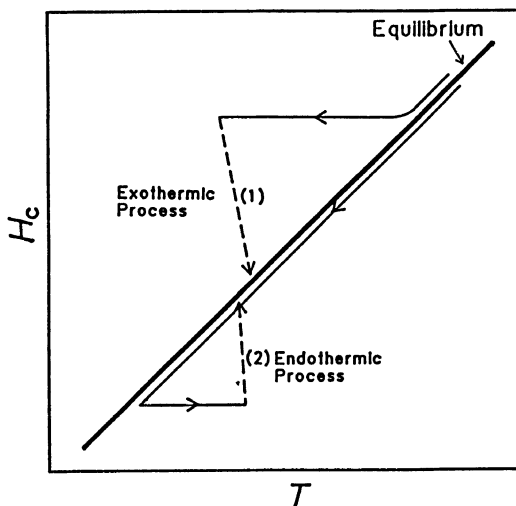


Fig. 1 Schematic diagram showing thermal histories of measured samples.

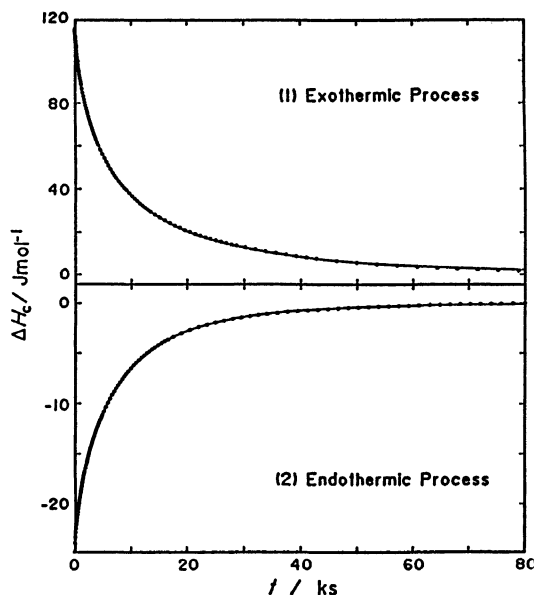


Fig. 2 Time dependence of configurational enthalpies around the glass transition temperature for (1) exothermic and (2) endothermic relaxation processes.

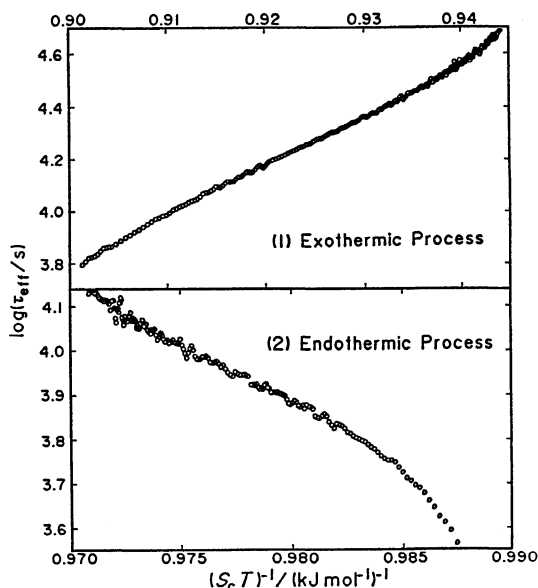


Fig. 3 Applications of the Adam-Gibbs equation to the (1) exothermic and (2) endothermic processes.

測された配置エンタルピーが、平衡値に近づいていく様子を表しています。図中の実線は、このデータを Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 関数

$$\Delta H_c = \Delta H_c(0) \cdot \exp \{-(t/\tau)^\beta\}$$

で適合させた結果です。指数関数からのずれを表す変数 β の値は次の通りでした。

(1) 0.56 (2) 0.70

いずれの場合も指数関数とはかけ離れた緩和挙動であるといえます。また、両者はほぼ同じ温度で追跡した過程であるにも拘らず、 β の値は明らかに異なっています。

図3は緩和時間 τ と配置エントロピー S_c の関係を表すプロットで、AG 式が正しければ、正の傾きを持つ直線となるはずのものです。図からわかるように、吸熱過程(2)の場合には負の傾きになっています。従って、AG の式におい

て単分子当りの活性化自由エネルギー $\Delta \mu$ が負となるという、物理的に意味の不明な結果が得られました。

この結果は、AG の式が吸熱過程には適用できないということを示唆しているように見えます。しかしながら、緩和時間に分布があることだけで説明がつくとは思えません。というのも KWW 関数のパラメーター β の違いなどから、発熱と吸熱で緩和過程の性質が異なっていると考えられるからです。緩和時間の分布も、その時間依存性も、同時に考慮しなければならないというのが本当のところなのではないでしょうか。

参考文献

武田 清, 山室 修, 菅 宏, 第24回熱測定討論会(東京), 3206A (1988).