

急冷ガラスと急加圧ガラスの構造緩和の比較 —— 3-メチルペンタンの場合 ——

ガラス状態の生成法として最もよく用いられるのは、平衡液体を急冷する方法です。急冷によって得られたガラス（急冷ガラス）については、これまででも多くの研究が行われてきました。他方、ガラス状態は平衡液体を急加圧することによっても得ることができます。急加圧によって得られたガラス（急加圧ガラス）についての実験は、ほとんど行われていません。図1は二つの生成法において、配置エンタルピーが凍結される様子を模式的に示したものです。

私達は今回、急冷および急加圧ガラスのガラス転移点近傍における構造緩和をエンタルピー緩和の側面から研究しました。本研究の最大の目的は、異なる熱力学的経路で生成したガラス状態の同温同圧下における緩和挙動の比較にあります。さらに、この比較を通じ、ガラス状態の緩和挙動を記述する種々のモデルを検証することを目指しています。

今回の実験では、試料として結晶化しにくい3-メチルペンタンを選び、本レポートNo.6で紹介した高圧下断熱型熱量計を用いて測定を行いました。図2に、急冷および急加圧ガラスの

生成経路を模式的に示します。図中の○印は、過去に私達が行なった熱容量測定で得られたガラス転移温度 T_g のデータです。急冷は、108.1 MPa で圧力制御を行いながら、 T_g より10 K 高温から $0.5 \sim 0.7 \text{ K min}^{-1}$ の速度で行いました。また急加圧は0.1 MPa（常圧）から108.1 MPa まで $10 \sim 12 \text{ MPa min}^{-1}$ の速度で行いました。

図3に、急冷ガラス(a)、および急加圧ガラス(b)の断熱下における温度ドリフトの一例を示します。エンタルピー緩和により温度が上昇していく様子が判ります。図中の t は緩和開始からの時間、 t_0 は緩和開始から観測開始までの時間で40分です。図中の曲線は、経験式である KWW式

$$\frac{T(t) - T(\infty)}{T(0) - T(\infty)} = \exp [-(t/\tau)^\beta]$$

を用いてデータをフィットしたものです。ここで τ は緩和時間、 β は非指数関数性パラメータです。

この様にして求めた β の値を急冷ガラス (○) と急加圧ガラス (●) について比較したのが図4です。フィットの不確定性が大きいので確か

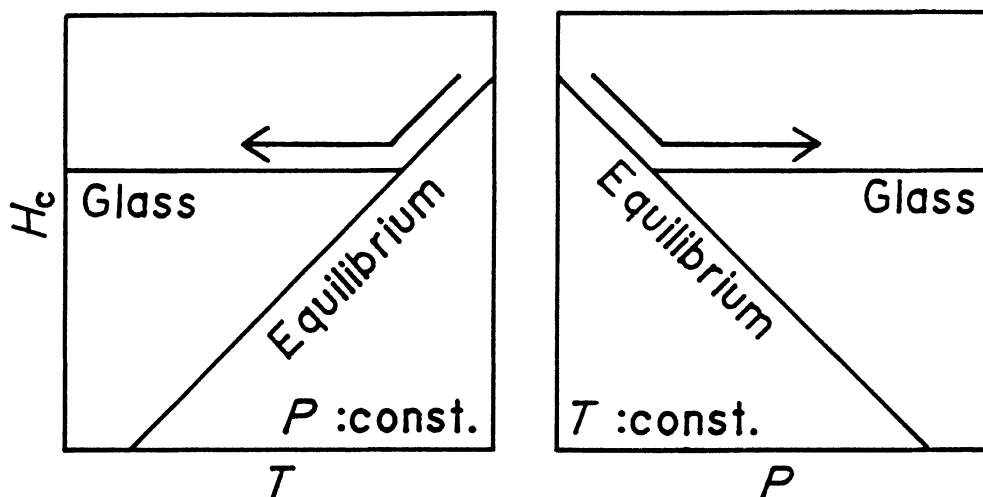


Fig. 1 Schematic diagrams for two methods to obtain glassy states.

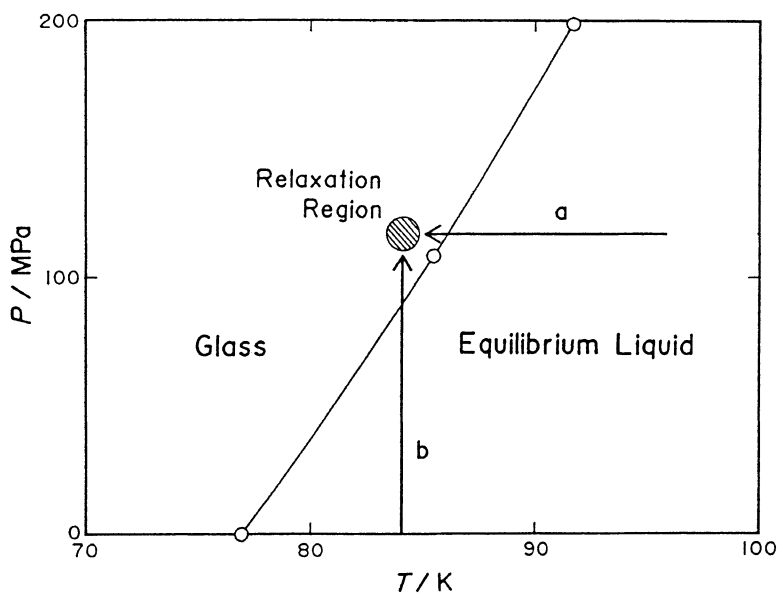


Fig. 2 P - T plane schematically showing the paths to obtain glasses.
(a) temperature-jump method, (b) pressure-jump method.

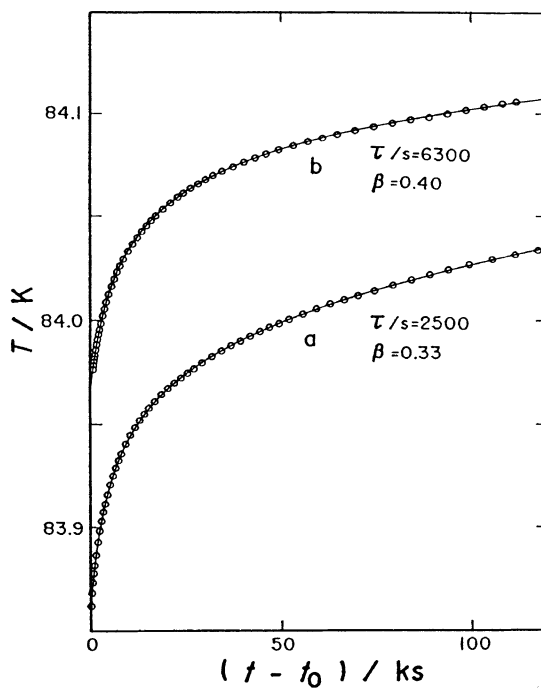


Fig. 3 Temperature drift curves due to enthalpy relaxation for the glasses obtained by (a) temperature-jump method and (b) pressure-jump method.

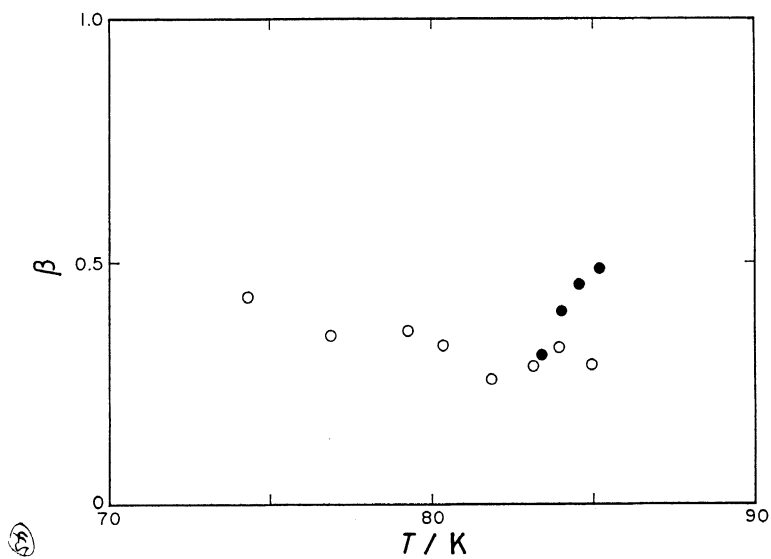


Fig. 4 Temperature dependence of the KWW parameter β for the glasses obtained by the temperature-jump (○) and pressure-jump (●) methods.

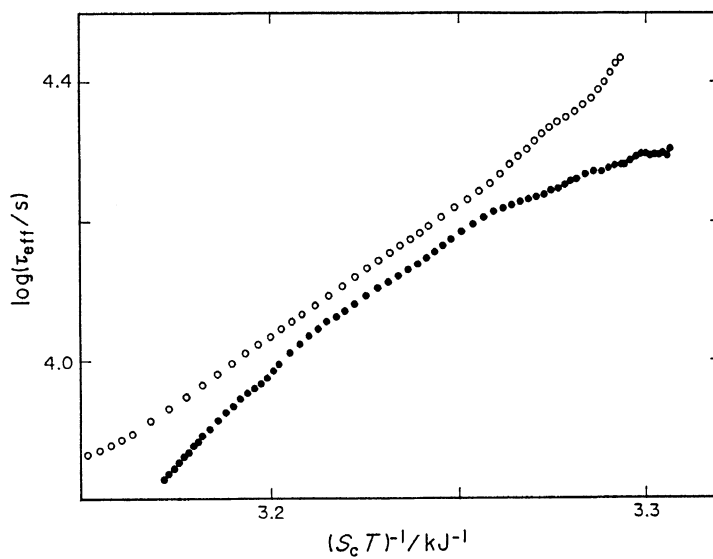


Fig. 5 Applications of the entropy theory to the glasses obtained by the temperature-jump (○) and pressure-jump (●) methods.

なことは言えませんが、急加圧ガラスの β の方が急冷ガラスのそれより大きくなる傾向が見られます。このことは急冷ガラスと急加圧ガラスの構造の質的な違いを反映していると考えることができ、興味深い結果です。

次に、常圧下のガラス状態の解析によく用いられるエントロピー理論を急加圧ガラスに対しても適用してみました。図5は、図3で示したデータの各点について、有効緩和時間 τ_{eff} と配置エントロピー S_c を求めてプロットしたものです。 S_c を求める際、ガラスの巨視的状态が、温度、圧力、仮想温度の3変数によって、完全に記述できると仮定しました（仮想温度モデル）。エントロピー理論によると、次の式

$$\tau_{eff} = A \exp(B/TS_c)$$

が成り立ち（ A 、 B は定数）、図5のプロットは直線に乗ることが期待されます。図5を見ると、急冷ガラスのデータ（○）はほぼ直線的ですが、

急加圧ガラスのデータ（●）は上に凸の傾向があります。この傾向は他の温度における緩和測定でも見られました。これまでのデータから判断する限りでは、急加圧ガラスにおいては、仮想温度モデルもしくはエントロピー理論が成り立たないことになります。仮想温度モデルについては、以前から限界が指摘されており、仮想温度以外に仮想圧力などの変数を導入してガラス状態を記述しようとする理論的試みも行われています。今回の結果との関係が注目されることです。

参考文献

高原周一，山室 修，菅 宏，第25回熱測定討論会(大阪)，3114A（1989）.

高原周一，山室 修，菅 宏，第26回熱測定討論会(福岡)，S009A（1990）.