

# 1-ペンテン非晶質の構造緩和現象 —— 蒸着試料と液体急冷試料の比較 ——

非晶質は一般に非平衡状態にあり，ガラス転移温度領域で構造緩和現象が観測されることが特徴です。この緩和過程は，その構造に依存した緩和速度に支配されているため本質的に非線形となっています。エンタルピー緩和はこのプロセスのエネルギー的側面の現れであって，熱測定立場から構造緩和の研究を行うことが可能です。本レポートでも既に報告した通り，これまでに幾つかの系について構造緩和過程のキャラクターゼーションを行いました。その結果，蒸着法により得られた非晶質では，ガラス転移温度は液体急冷試料と一致するのに，その緩和挙動は液体急冷試料とは全く異なっていることが判ってきました。その理由として，蒸着試料は特に低温においてエンタルピーの高い状態にあり，その構造も液体急冷試料とは異なっているということが考えられます。しかし，ガラス転移温度がほぼ一致することから，少なくともガラス転移温度直下では類似した構造であることが考えられます。実際にはどうなのでしょう。そのような構造の違いはエンタルピー緩和過程の性質に影響を与えるものと思われる。そこで，蒸着試料と液体急冷試料のエンタルピー緩和の精密測定を行い，両者の比較を試みました。

試料として1-ペンテンを使用しました。1-ペンテン蒸着試料の測定方法については本レポートNo.9ですでに報告したので省略します。今回，新たにバルクの試料を用いて液体急冷試料の熱測定を行いました。液体急冷試料は， $3\text{ K min}^{-1}$ の速度で冷却して68 K付近で発熱緩和過程を追跡しました。観測された自発的温度上昇から，配置エンタルピーを計算して，同じ温度で測定した蒸着試料のデータと比較しました。算出した配置エンタルピーを温度に対してプロットしたものが図1です。

図2は配置エンタルピーの時間変化を示しています。このままではあまり違いがはっきりしませんが，モデル関数にフィッティングすると相

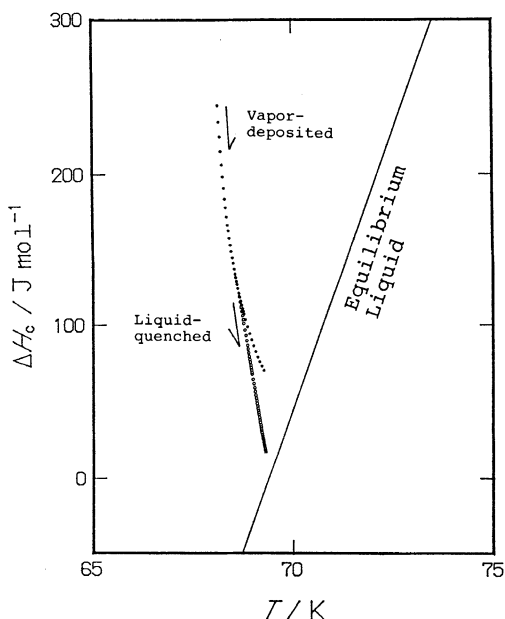


Fig. 1 Configurational enthalpy vs. Temperature plots for vapor-deposited (●) and liquid-quenched (○) sample.

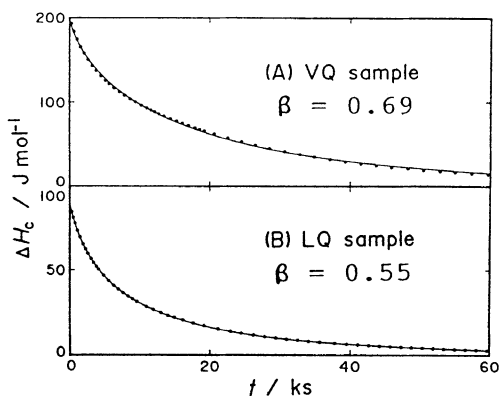


Fig. 2 Relaxation processes of configurational enthalpy in vapor-deposited (upper) and liquid-quenched (lower) samples.

違が見えてきます。ここでは、次のようなKohlrausch-Williams-Watts (KWW) 関数を用いました。

$$\phi(t) = \phi(0) \exp[-(t/\tau_K)^\beta]$$

この関数は液体の構造変化を伴う過程をうまく再現することが経験的に知られています。この関数には特性時間 $\tau_K$ の他に単純な指数関数からのずれを表すパラメータ $\beta$ が含まれています。特に、 $\beta$ の値が緩和過程の性質を表していると考えると、このパラメータの違いは両者の緩和挙動の違いを表しているように思われます。しかし残念なことに、この関数が経験式であるため、今のところこれ以上の解釈はできません。

本レポートNo.9でも述べたように、1-ペンテン蒸着試料では構造緩和過程をAdam-Gibbs (AG) の理論で説明することができました。この理論は、液体の構造の乱れに起因する配置エントロピー $S_c$ を構造緩和時間と結び付けるものです。従って熱測定を行なっている我々の実験はエントロピーに基づいたこの理論を適用しやすいわけです。彼らの理論によれば過冷却液体の緩和時間 $\tau$ は次式で与えられます。

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

$\Delta \mu$ は活性化自由エネルギー、 $s_c^*$ は活性化単位のもつ配置エントロピーです。これらの量は一定温度では時間によらずほぼ一定と見なせます。

図3はAG式を蒸着試料と液体急冷試料とにそれぞれ適用したものです。どちらも良い直線性を示していますが、ほぼ同じ温度で測定した結果であるにもかかわらず、蒸着試料のほうがグラフの傾きが小さくなっています。このプロットの傾きは $\Delta \mu s_c^*/k$ であり、傾斜の違いは、 $\Delta \mu$ または $s_c^*$ の違いに帰着されます。これら

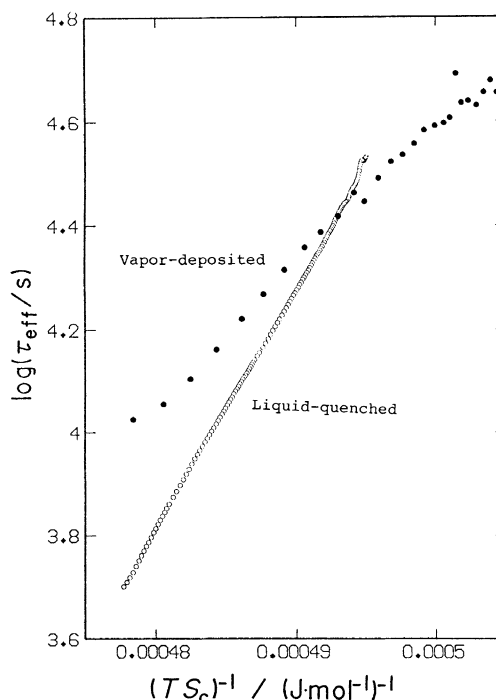


Fig. 3 Application of Adam-Gibbs equation for vapor-deposited (●) and liquid-quenched (○) samples.

の量は微視的な構造を反映しているものと考えられますから、蒸着試料と液体急冷試料の違いがこのあたりに現れているように思われます。つまり、蒸着試料のように高い構造温度を持つ状態では活性化単位が小さく、そのために $\Delta \mu$ が小さくなっているということです。しかしAG式は本来平衡状態の付近で成り立つ式であり、完全な結論を出すのは、もう少し修正を行なって非平衡構造を持つ状態を記述することができるようになってからの方がよいかも知れません。

#### 参考文献

武田 清, 山室 修, 菅 宏, 日本化学会第59春季年会(横浜), 2 F305(1990).