

3-ブロモペンタンの過冷却液体における 構造緩和時間とエントロピーの相関

過冷却液体の τ は多くの場合非アレニウスの温度変化を示します。この非アレニウス性を説明するための代表的な理論のひとつに Adam-Gibbs (AG) 理論があります。AG 理論は過冷却液体における分子運動の協同性に着目した理論で、静的な物理量である構造エントロピー S_c が動的な物理量である τ を支配すると主張しています。

$$\tau = \tau_0 \exp(s_c^* \Delta \mu / k T S_c) \quad (1)$$

(1) 式中の s_c^* は協同的に運動する分子集団 (クラスター) が持つ構造エントロピー, $\Delta \mu$ は分子 1 mol あたりの活性化エネルギー, k はボルツマン定数, T は温度です。ここで, τ_0 , s_c^* , $\Delta \mu$ の温度依存性は小さいと考えられています。AG 理論では温度の低下と共に分子運動の協同性が大きくなり (クラスターが成長し) S_c が減少すると捉えます。また, クラスターの成長に伴って活性化エネルギーが増大するために非アレニウス性が出てくると考えます。

AG 理論は定性的には正しいとされていますが, S_c の実測値を用いた AG 理論の定量的研究はこれまでほとんど行われて来ませんでした。そこで, 今回私達は, 3-ブロモペンタンのガラス, 液体, 結晶の熱容量を研究室既設の断熱

型熱量計を用いて測定し, S_c を決定しました。これと既報の誘電率測定による構造緩和時間のデータ (J. G. Berberian and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **84**, 6921 (1986)) を組み合わせて, AG 理論を定量的に再検討しました。試料として 3-ブロモペンタンを選んだのは, 非常に広い周波数範囲 ($10^{-4} - 10^{10}$ Hz) で液体の誘電緩和時間が既に測定されているからです。

図 1 は熱容量測定の結果です。○は液体, ●は結晶, △はガラスおよび過冷却液体の熱容量を示しています。107.4 K にガラス転移, 167.3 K に融解を観測しました。このデータから融解エントロピーおよび液体と結晶の熱容量の差 ΔC_p が求まります。これらの値を使って計算した S_c の温度変化を示したのが図 2 です。 T が低下すると S_c が小さくなっていき, ガラス転移点 T_g で凍結する様子がわかります。平衡液体の S_c がゼロになる温度としてカウツマン温度 T_0 を求めると 83.0 K となりました。一方, 液体が取り得る配置の数は有限なので, 高温の極限において S_c は一定値に収束します。AG 理論ではその収束値は $s_c^* N_A$ (N_A はアボガドロ数) となります。図 2 からこの収束値をおおよそ $80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度であると見積もりました。この見積はごく大ざっぱなものです, この後

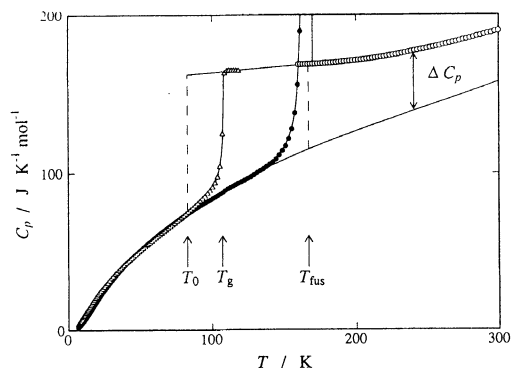


Fig.1 Molar heat capacity of 3-bromopentane.

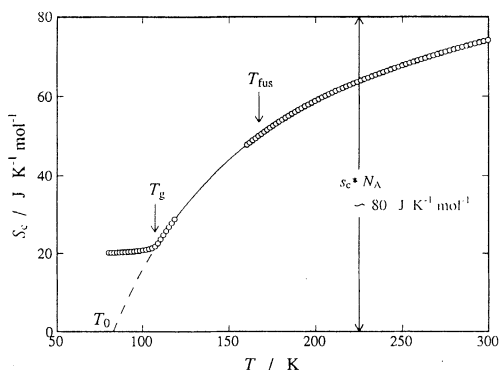


Fig.2 Temperature dependence of S_c of 3-bromopentane.

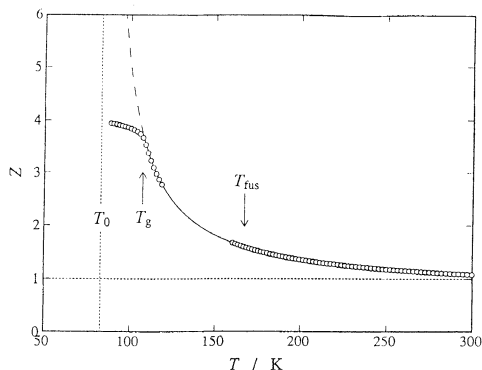


Fig.3 Temperature dependence of Z of 3-bromopentane.

の議論には十分使えます。図3は協同的に運動するクラスター内の分子数 Z の温度依存性を示しています。 Z は $Z = s_c \cdot N_A / S_c$ より計算しました。高温の極限では分子がバラバラに動けるので $Z = 1$ です。温度の低下と共にクラスターが成長し、 T_g で成長が凍結する様子がわかります。 T_g での Z はほぼ4個と求まりました。図4は熱測定から求めた S_c と誘電率測定から得られている τ を用いた $(S_c T)^{-1}$ 対 $\log \tau$ のプロットです。もしAG理論が正しければ図中のデータは直線で再現されます。図4を見ると、100K–300Kという非常に広い温度範囲においてデータはほぼ直線で再現できることがわかります。さらに、図4の直線の切片から $\tau_0 = 10^{-12.6} \text{ s}$ 、傾きから $s_c \cdot \Delta \mu / k = 79.6 \text{ kJmol}^{-1}$ を得ました。図3から見積もった $s_c \cdot N_A$ と図4から計算した $s_c \cdot \Delta \mu / k$ を用いて $\Delta \mu$ を見

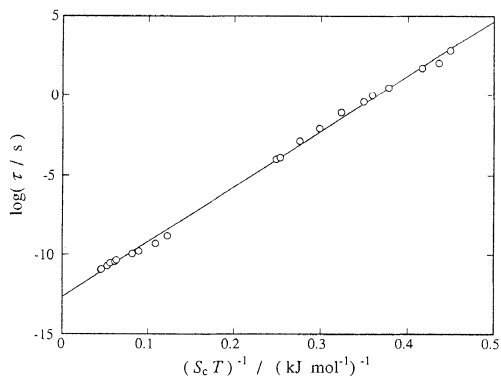


Fig.4 $(S_c T)^{-1}$ vs. $\log \tau$ plot for 3-bromopentane.

積もると 8.2 kJmol^{-1} となりました。 τ_0 は分子の回転的振動の周期に、 $\Delta \mu$ は分子全体の回転障壁または分子内のC–C軸回りの回転障壁に対応すべき量であり、この τ_0 と $\Delta \mu$ の値は物理的に妥当であると言えます。この様に S_c の実測値を用いてAG理論の有効性を示す結果が得られました。

以上の結果からもわかる通り、 S_c は液体の静的さらには動的性質に関する重要な情報を含んでいる物理量であり、熱測定を中心とした実験による S_c の決定、および S_c に関する理論的研究をさらに進めていく必要があると考えています。(高原周一)

参考文献

高原周一, 山室 修, 松尾隆祐, 分子構造総合討論会(広島) 3D08 (1993).