

トリメチル- β -シクロデキストリン粉碎非晶質における構造エンタルピー緩和と粉碎時間の関係

— 粉碎によって試料はどこまで平衡から離れた状態になるのか? —

非晶質固体は一般に液体を急冷したり、冷却した板の上に試料を蒸着したりして得ることができます。これらは分子から急速にエネルギーを奪って、本来は不安定な非平衡状態に試料を凍結させる方法です。一方、最近になって結晶を振動ミルなどで粉碎することによっても非晶質固体を得られることが明らかになりました。この方法は、従来の方と違って、凍結温度（ガラス転移温度）以下で試料に力学的エネルギーを加えて、非平衡状態に試料を到達させる方法です。

この粉碎によって得られる非晶質（粉碎非晶質）の研究は、主に二成分系の合金などで盛んにおこなわれています。しかし、これらはガラス転移と同時に結晶化したりして、ガラス転移の研究や、非平衡状態から平衡状態への構造緩和の研究にはあまり適していません。そこで我々は有機化合物の粉碎に着目しました。というのは構成要素が球とみなせる金属と比べて有機化合物は、配向の自由度が多く、分子間相互作用が複雑になるため、過冷却液体が安定に存在すると考えられるからです。これまで我々はトリメチル- β -シクロデキストリン（TMCD）の粉碎非晶質の性質を熱的および構造的側面から調べてきました（本レポートNo.11-13）。4時間粉

砕した非晶質を、毎分約1,000 Kで急冷して得たガラスと比べると、粉碎非晶質はガラス転移点よりはるかに低い温度から過冷却液体への構造緩和を始めることがわかりました。また粉碎非晶質は液体急冷ガラスよりもエンタルピー的にはるかに平衡から離れた状態にあることが明らかになりました。では、さらに粉碎時間を長くすると、試料はもっと平衡から離れた状態に到達するのでしょうか？このことを調べるために、今回は40時間粉碎した TMCD 非晶質を断熱型熱量計を用いて測定し、粉碎時間と構造エンタルピーの関係を調べました。

図1に示したのは、TMCDの結晶（ Δ ）、液体急冷ガラス（ $\square$ ）、4h（ $\bullet$ ）および40h（ $\circ$ ）粉碎した非晶質のガラス転移点付近の熱容量です。3種類の非晶質固体の熱容量はこの範囲ではほぼ一致し、ガラス転移温度もほぼ同じでした。

図2は、ガラス転移付近で熱容量測定中に観測される発熱から得られた構造エンタルピー緩和速度を温度に対してプロットしたものです。液体急冷ガラス（ $\square$ ）は通常のガラス転移と同じ結果になりました。一方、4h（ $\bullet$ ）および40h（ $\circ$ ）粉碎した非晶質は310-340 Kの広い温度範囲で大きな発熱を起こしました。両粉碎非晶質を比べると、40h 粉碎非晶質は粉碎時間を長く

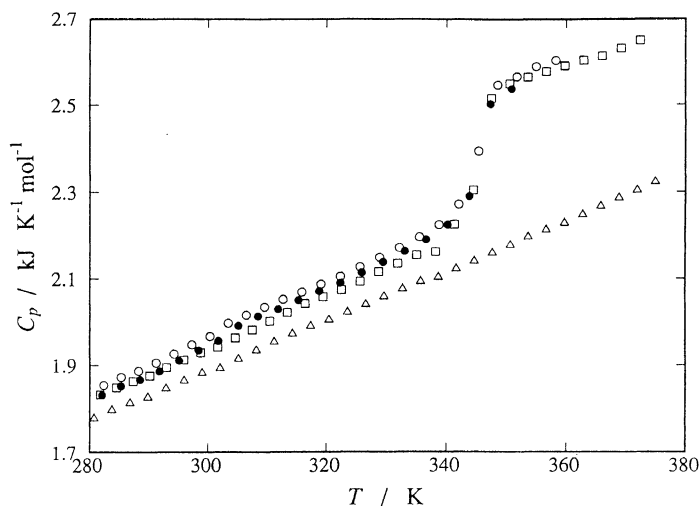


Fig.1 Molar heat capacities of tri-*o*-methyl- β -cyclodextrin (TMCD).
 $\circ$: Amorphous solid ground for 40h
 $\bullet$: Amorphous solid ground for 4h
 $\square$: Liquid quenched glass
 Δ : Crystal

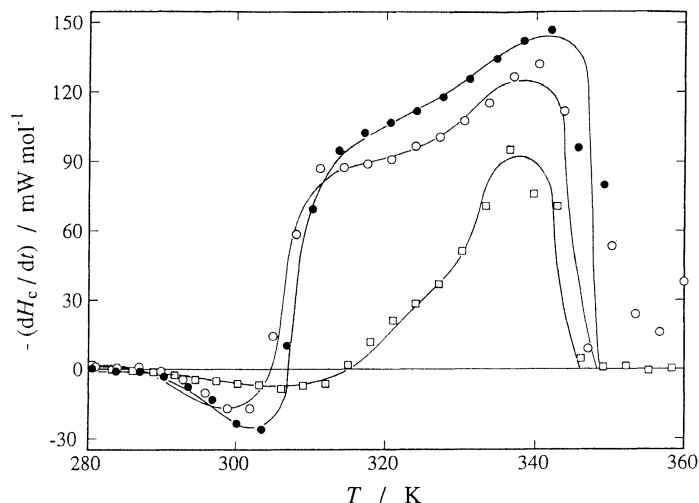


Fig.2 Relaxation rate of configurational enthalpy of TMCD observed during each equilibration period of heat capacity measurement.
○ : Amorphous solid ground for 40h
● : Amorphous solid ground for 4h
□ : Liquid quenched glass

したにもかかわらず、4h 粉碎非晶質とほぼ同じ変化を示しました。

図3は、構造エンタルピーが温度と共に緩和していく経路を示したものです。平衡過冷却液体に緩和した点を $\Delta H_c = 0$ としました。横線がヒーターによる加熱，縦線が断熱下における緩和を表します。この図からわかるように，粉碎時間を変えても構造エンタルピーの緩和量はほぼ同じでした。緩和量が両粉碎非晶質で同じになる理由として，4hの粉碎ですでに試料が乱れた極限に到達したとか，粉碎によって単位時間に加えたエネルギーと緩和速度が釣り合うぐらい構造エンタルピーが高い状態にあるという考えがあります。しかし，これらの考えから見積もった緩和量は，実測した緩和量に比べてはるかに大きくなり，試料はそこまで構造エンタルピーの大きい状態まで到達していません。そこで Adam-Gibbs 理論の立場からこの理由を考えてみました。Adam-Gibbs 理論によると，構造時間 (τ) は温度 (T) と構造エントロピー (S_c) によって次の式で表されます。

$$\tau = \tau_0 \exp(c/S_c T)$$

ここで τ_0 と c は定数です。温度が一定のとき，構造緩和時間は構造エントロピーのみの関数になること，エントロピーが大きいほど緩和時間は指数関数的に短くなることが，この式からわかります。構造エンタルピーが大きい状態は，構造が非常に乱れた状態でしょうから，構造エンタルピーも大きい状態に対応します。すると，力学的エネルギーにより構造エンタル

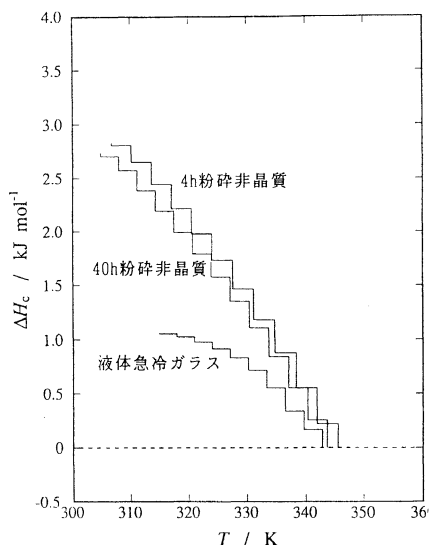


Fig.3 Relaxation path of configurational enthalpy of TMCD.

ピー (エントロピー) の高い状態が一時的にできても，構造緩和時間が実験の時間スケールよりも短いために，すぐに低い状態 (緩和時間が長い状態) へと緩和してしまうと考えられます。このように Adam-Gibbs 式を用いることにより，両粉碎非晶質の緩和時間が同じであるということが定性的に説明できました。(筑紫 格)

参考文献

筑紫 格，山室 修，松尾隆祐，菅 宏，分子構造総合討論会 (広島)，3D09 (1993)。