

分子性液体・ガラスの部分的秩序化に関する熱的アプローチ

大阪大学理学部 山室 修, 松尾 隆祐

【液体の部分的秩序化と配置エントロピー】

液体の構造で最も特徴的なのはもちろん”乱れ”であるが、完全に乱れた構造というのは実在せず、必ず何らかの”短距離秩序”が存在する。構成粒子が”球”の場合は重心位置に関してのみであるが、今回取り扱うような”分子”の場合は向きに関する短距離秩序が重要となる。多数の粒子の集合を考えた場合、エネルギーがほぼ等しい短距離秩序のパターンは無数あり、液体はこの無数の構造の間を熱的に揺らいでいる。このため、液体構造は温度などの外部変数の変化や種々の応力に対して非常に敏感である。

図1の上図に温度変化に伴う分子性液体の構造変化を模式的に表した。高温では向きがバラバラの分子が温度の低下とともに向きを揃え部分的秩序化（クラスター化）を起こす。図1の下図は温度変化による液体および結晶のエントロピー変化を示している。液体のエントロピーは温度の低下に伴って減少するが、通常は融点(T_{fus})付近で結晶化を起こし、構造に関するエントロピー（配置エントロピー）を完全に失う。しかしある場合には、液体は過冷却し、ガラス転移点(T_g)で構造が凍結するまで、部分的秩序化の進行（配置エントロピーの減少）を続ける。結晶やガラスでもエントロピーは減少するが、これはフォノンや分子内振動の励起に関係した振動エントロピーである。ガラスの振動エントロピーは実験的に結晶のそれにほぼ等しい。また、分子性物質では配置エントロピーが非常に大きく、振動エントロピーと分離して考えることができるのが特徴となっている。

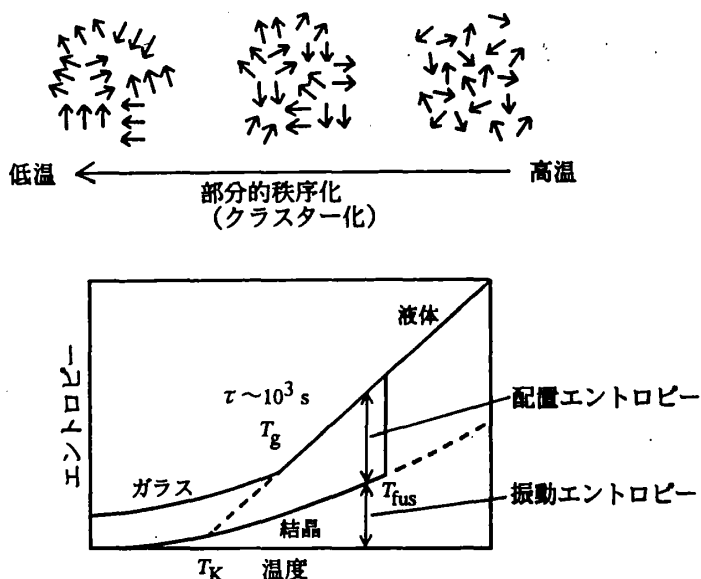


図1. 液体の部分的秩序化とエントロピー

【液体の構造緩和と Adam-Gibbs 理論】

液体の構造変化の過程は複雑な緩和現象である。近年、ガラス転移の機構を含め、この緩和現象が大きな注目を集めている。構造緩和には α 緩和（主緩和）以外に β 緩和や中性子散乱などで観測される”速い緩和”があるが、ここでは主に α 緩和を取り扱う。 α 緩和の大きな特徴は緩和関数の非指数関数性（非デバイ性）と緩和時間の温度変化の非アレニウス性である。これらを説明するために様々な理論が提出されている。最近注目されているのは、Gotze らのモード結合理論 [1,2], Ngai のカップリングモデル [3], 小田垣らのトラッピング拡散模型 [4] などであるが、いずれもすべての現象を説明できるわけではない。

我々は、古典的な理論の一つである Adam-Gibbs 理論 [5] に注目して実験を行っている。それは、この理論が部分的秩序化という液体構造の最も重要な特徴を非常にうまく取り入れた理論である

からである。しかし、多くの近似を含むこの理論が万能とは考えられず、我々は配置エントロピーの効果が大きい分子性液体や平衡から大きく離れた状態での緩和に適用しているのである。

Adam-Gibbs 理論では構造変化はクラスター単位での協同的配置変換と考える。そうすると構造緩和時間 τ は次式で与えられる。

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

ここで、 s_c^* は一粒子の配置エントロピー、 $\Delta \mu$ は一粒子の活性化自由エネルギー、 S_c は系全体の配置エントロピーである。 T と S_c 以外はほとんど温度変化しないと考える。 S_c はクラスター内の粒子数 z と次式で関係づけられる (N_A はアボガドロ数)。

$$S_c = s_c^* N_A / z \quad (2)$$

定性的には、温度の低下と共に z が増加、すると (2) 式により S_c が減少、そして (1) 式により Arrhenius 式で予測される以上に τ が増大するという筋道である。

【研究目的・対象・手段】

我々の目的は、Adam-Gibbs 理論の正当性を精密な熱測定データに基づいて検証すること、そして逆に Adam-Gibbs 理論により液体構造における部分的秩序化の程度を見積もることである。対象には過冷却液体・ガラスに成り易い低分子分子性液体（炭素数が5個程度の炭化水素）を用いる。これらの物質がネットワークガラスや高分子ガラスよりも適しているのは、その凝集力が比較的弱く等方的な van der Waals 力であるためである。その結果として、非常に多くの分子配向をとるため、大きな配置エントロピーと fragility（非アレニウス性の指標 [6]）をもつ。実験には主に断熱法による熱測定を行う。この方法は、熱容量・エントロピーの絶対値が高精確度で得られる以外に、平衡から大きく離れた緩和時間が極端に長い状態の構造緩和をエンタルピー緩和として測定できるという特長をもつ。以下に我々が最近行った2つの実験の結果を紹介する。

【3-bromopentane の誘電緩和時間と配置エントロピー】

図2に 3-bromopentane の熱容量の温度変化を示す [7]。熱容量はエントロピーの微分量であるが、図2と図1の関係はまさにそうになっている。図1の配置エントロピーに相当する配置熱容量が図2の ΔC_p で表されている。ガラス転移の高温側でデータが欠けているのは、熱容量測定中に結晶化が起こったためである。この熱容量データから配置エントロピーの温度変化を融解エントロピー $\Delta_{\text{fus}} S$ を基準として次式で得ることができる

$$S_c = \Delta_{\text{fus}} S - \int_T^{T_{\text{fus}}} (\Delta C_p / T) dT \quad (3)$$

図3は S_c の温度変化であるが、 S_c がガラス転移で凍結している様子がよく分かる。 S_c の高温の極限は $s_c^* N_A$ である。以下の解析に用いるため、かなり荒い近似ではあるがこの値を $80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と決めておく。図4は我々が Adam-Gibbs プロットと呼んでいるものであるが、縦軸に構造緩和時間（ここでは誘電緩和時間） τ の対数を、横軸には $T S_c$ の逆数をとっている。この誘電緩和時間は Berberian らのデータ [8] であるが、非常に広い時間範囲（14桁）をカバーしている（これが我々

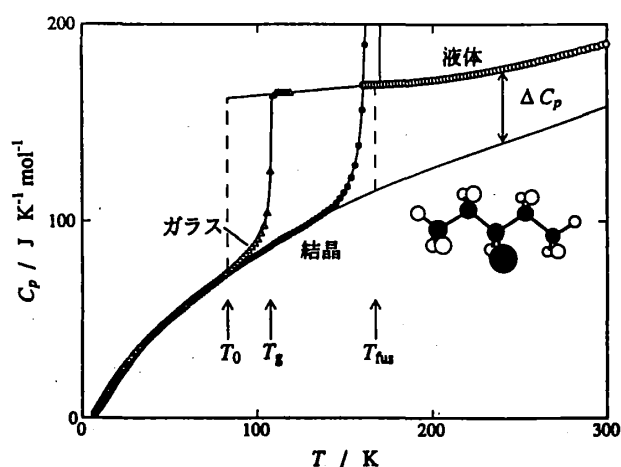


図2. 3-bromopentane の熱容量

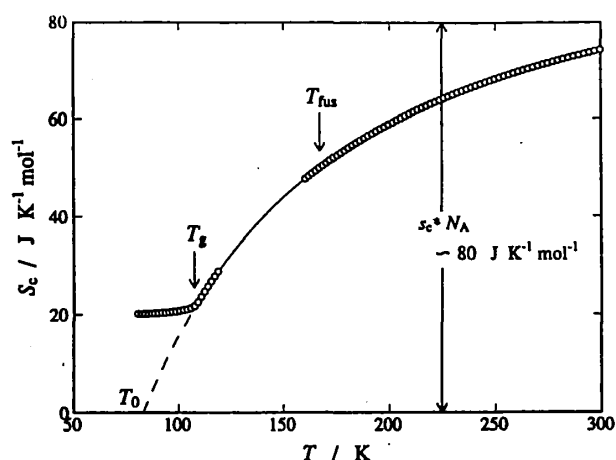


図3. 3-bromopentane の配置エントロピー

がこの物質を選んだ理由である)。図4のプロットは(1)式が成立するなら直線になるはずだが、実際見事に直線に乗っている。グラフの切片から求められる τ_0 ($=10^{-12.6}$ s) は振動因子としてはもっともらしい値であるし、傾きから求められる $\Delta\mu$ ($=8.2$ kJ mol $^{-1}$) も butane 等で実験的に知られている分子内回転のエネルギー障壁 (13-15 kJ mol $^{-1}$) と比べて尤もらしい大きさである。以上のようにかなり広範囲の緩和時間のデータに関して Adam-Gibbs 式が成立した。

図5は(2)式から求めた、クラスター内の粒子数 z の温度変化である。高温の極限では $z=1$ であるが、温度の低下と共に増加し $z=4$ 付近でガラス転移のため凍結している。クラスターの存在が小角散乱の実験などではっきりと確認されたことは未だないが、 z がこの程度の値であるのならば納得できる。

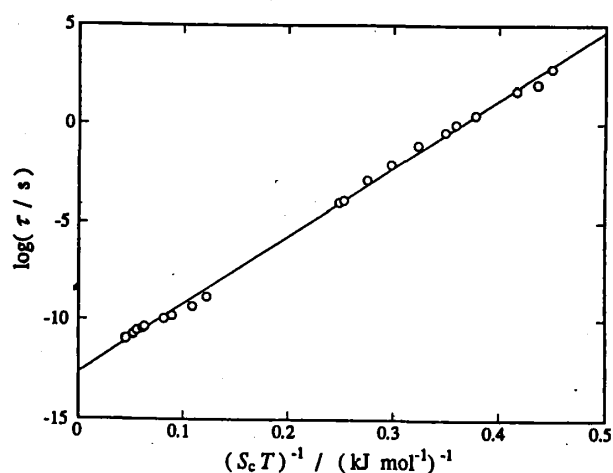


図4. 3-bromopentane の Adam-Gibbs プロット

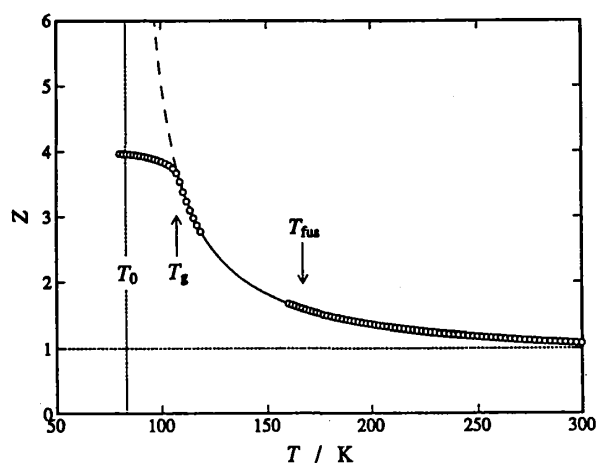


図5. 3-bromopentane のクラスターサイズ

【1-pentene 蒸着ガラスのエンタルピー緩和】

断熱法では急冷や蒸着等でエンタルピーの高い非平衡状態を作り、 T_g の少し下の温度で平衡に向かって緩和する際に放出されるエンタルピーを観測する手法がある。この方法では平衡から大きく離れており緩和時間が非常に長い領域での構造緩和が測定できる。方法の詳細については文献 [9,10] を参照されたい。図6は熱量計のセルに試料導入管を付け、約40 K に冷やしたセルに室

温の 1-pentene 気体を蒸着させて作ったガラス (VQ sample) と通常の液体急冷で作ったガラス (LQ sample) のエンタルピー緩和曲線である [9]。この緩和関数を特徴付けるのに有効緩和時間

$$\tau_{\text{eff}} = -\Delta H_c / (dH_c/dt) \quad (4)$$

を導入する [11]。この式の分子は平衡状態とのエンタルピー差、分母はエンタルピー緩和速度である。 τ_{eff} が一定であれば緩和は指数関数になるが、実際はそうはならない。我々は τ_{eff} の時間変化を Adam-Gibbs 式により説明するため、緩和の途中の各点での配置エントロピーを見積もった。この見積もりは (3) 式において T を仮想温度 T_{fic} に置き換えることによって可能になる (詳細は文献 8,9 を参照)。このようにして見積もった τ_{eff} と S_c を用いて行った Adam-Gibbs プロットを図 7 に示す。VQ sample と LQ sample の両方で Adam-Gibbs 式が成立することが分かった。クラスターサイズを見積もると、VQ sample の緩和始点付近で約 4、終点付近で約 5 になった。

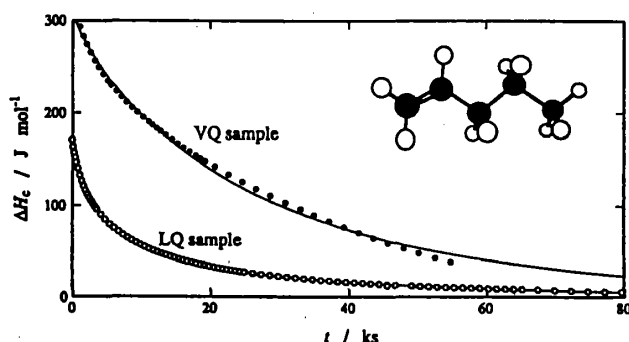


図 6. 1-pentene ガラスのエンタルピー緩和

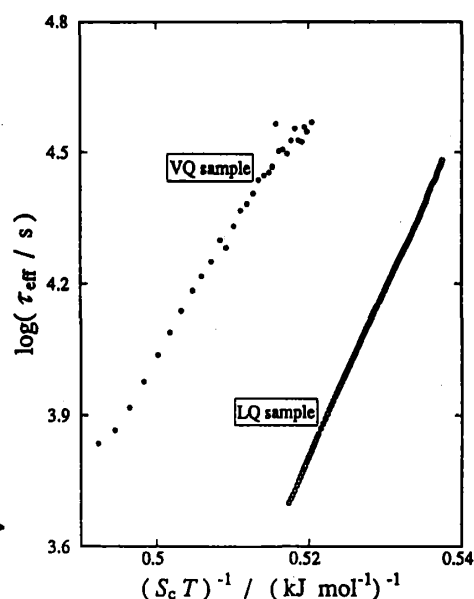


図 7. 1-pentene ガラスの Adam-Gibbs プロット →

【おわりに】

以上のように Adam-Gibbs 理論は分子性液体に関しては定量的なレベルでかなり実験と良く合う。しかし、今回扱ったような分子で果たしてどんな形のクラスターや協同的構造変化があるかをイメージするのは容易ではない。単原子分子や 2 原子分子の過冷却液体・ガラスができれば良いのだが、現在の実験技術ではとても不可能である。今後のブレークスルー的展開が期待される。

参考文献

- [1] W. Gotze, Z. Phys. B, **56**, 139 (1984). [2] E. Leutheusser, Phys. Rev. A, **29**, 2765 (1984). [3] K. L. Ngai, et al., J. Chem. Phys., **88**, 5086 (1988). [4] T. Odagaki et al., Phys. Rev. A, **41**, 929 (1990). [5] G. Adam et al., J. Chem. Phys., **43**, 139 (1965). [6] C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids, **102**, 205 (1988). [7] S. Takahara et al., J. Phys. Chem., in press. [8] J. G. Berberian et al., J. Chem. Phys., **84**, 6921 (1986). [9] K. Takeda et al., J. Phys. Chem. Solids, **52**, 607 (1991). [10] K. Takeda et al., J. Phys. Chem., **99**, 1602 (1995). [11] A. J. Kovacs, Fortschr. Hochpolym.-Forsch., **3**, 394 (1963).