

過冷却エチルベンゼンの液体-液体転移 — 蒸着試料による研究 —

(学習院大理) ○石井菊次郎, 仲山英之

1. はじめに

物質科学全体に関わる問題の一つとして、液体-液体相転移の問題が注目を集めている。乱れた構造をもつ液体が、他の構造の液体に相転移することはありうるか。この問題提起は、異なる密度をもつアモルファス状態の氷の発見を契機になされた。それらのアモルファス氷がガラス転移を起こすならば、異なる構造の過冷却液体が生じるかもしれない。しかしそのようなことが起こるとしても、シリコンや氷の例のように、共有結合や水素結合からなる三次元の編み目構造を作る物質に限られるのではないか・・・などの多くの議論がなされた [1]。

液体-液体相転移の実例は、高温・高圧のリンについて発見された。それは、黒リンとよばれる結晶相と平衡にある液体相で、圧力を増加させると、低密度液体から高密度液体に変化する [2]。ただし、リンは分子性の P_4 構造の他にいくつかの高分子状態を作るので、シリコンや水と共通の構造的特徴を持つ。

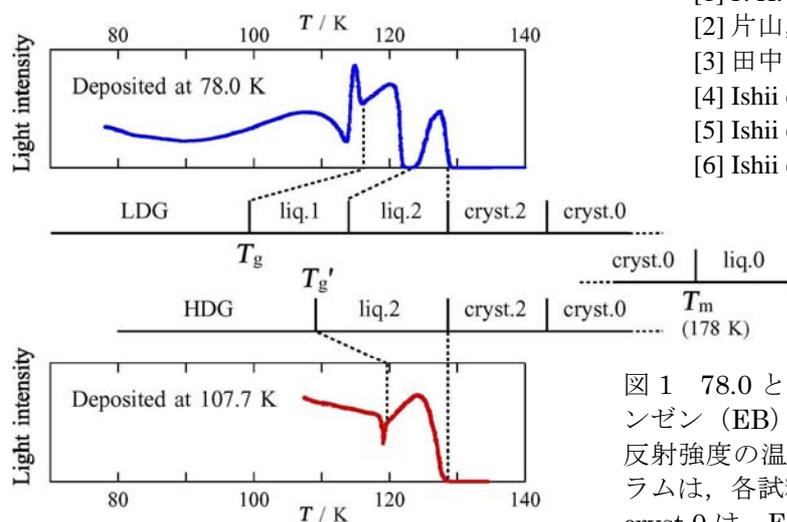
編み目構造を作らないと考えられる分子性物質で液体-液体の構造変化が起こるとされた例は、triphenylphosphide (TPP) とよばれる化合物である。TPP はガラス状態を作り、これがガラス転移して生じた過冷却液体が温度

上昇あるいは時間経過とともに光学的に不均一な状態を示し、異なる構造をもつ液体相（あるいはガラス相）が最初の液体相の中に発生することが示された [3]。

私たちは、簡単な有機化合物を低温の基板に真空蒸着し作成したガラス物質の構造緩和を研究してきた。最近、エチルベンゼン (EB) をそのガラス転移温度 T_g の近傍で蒸着すると同じ温度の過冷却液体よりも密度の大きいガラス状態が生成することを見出し [4]、その結果、EB の過冷却液体状態について以前に見出していた奇妙な光散乱 [5] が液体-液体転移による現象であることが判明したので報告する。これらの結果は、TPP について観測された現象と多くの面で類似し、少なくとも過冷却液体については、液体-液体転移が一般的に起こりうる現象であることを示している。

2. 実験の概要

ガラス試料は、低温の金属基板に真空蒸着し作成した。試料は約 10 μm の膜厚とした。それらの試料にレーザー光を照射し、試料中での光干渉を解析することにより試料の体積変化を見積もることができる [4,6]。私たちは、この方法により試料のガラス転移を確認し、また



- [1] P. H. Poole, et al., *Science* **275** (1997) 322.
 [2] 片山, 日本物理学会誌 **60** (2005) 456.
 [3] 田中・栗田, 日本物理学会誌 **60** (2005) 461.
 [4] Ishii et al., *Chem. Phys. Lett.* **459** (2008) 109.
 [5] Ishii et al., *Chem. Lett.* **30** (2001) 52.
 [6] Ishii et al., *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 876.

図1 78.0 と 107.7 K で蒸着し作成したエチルベンゼン (EB) 試料からのレーザー光 (514.5 nm) 反射強度の温度上昇による変化。中段のダイアグラムは、各試料の状態変化を示す。右端の liq.0, cryst.0 は、EB の通常の液体と結晶を示す。

X線回折, ラマン散乱の実験を併用することにより, さまざまな温度で蒸着した試料の温度上昇による構造変化を調べた.

3. 低密度ガラスと高密度ガラス

私たちは, EB をその T_g (≈ 116 K) よりも十分低い 78 K で蒸着すると, 同じ温度の過冷却液体の体積よりも体積の大きいガラスが生成することを以前に報告した [6]. このようなガラスを低密度ガラス (LDG) とよぶ. 一方, T_g に近い 105 K あたりで蒸着すると, 同じ温度の過冷却液体の体積よりも体積の小さいガラスが生成することを最近見出した [4]. このようなガラスを高密度ガラス (HDG) とよぶ.

LDG と HDG は, 図 1 に挿入したグラフで例を示すように, 温度上昇に伴うレーザー光反射強度の変化が 123 K 領域で異なる様子を示す. 反射光強度の変化は主に試料中の光干渉状態の変化を反映し, その解析から求めた試料のモル体積 V_m の変化の例を図 2 に示す. LDG は体積収縮を伴う構造緩和をした後にガラス転移し, 過冷却液体になる. 一方, HDG は体積膨張を伴う構造緩和をした後にガラス転移し, 過冷却液体になる. これら 2 つの過冷却液体は, 異なる液体相である可能性がある.

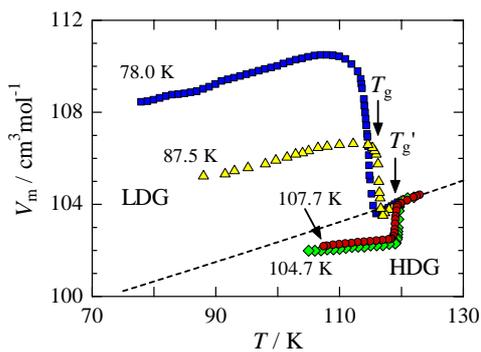


図 2 異なる蒸着温度で作成したエチルベンゼンガラスのモル体積の温度上昇による変化. 破線は, 過冷却液体のデータの外挿値を示す.

4. 試料の温度上昇により生じる結晶状態

図 1 で示す 2 つの試料の温度上昇に伴う反射光強度データで, 128 K 付近で見られる減少は過冷却液体の結晶化による. X線回折とラマ

ン散乱の結果を総合すると, LDG, HDG それぞれから出発した試料は, ともにこの温度近傍で同じ構造の結晶となる. ただしこれは準安定な結晶相であり, さらなる温度上昇により 145 K 近傍で通常の EB 結晶 (crystal 0) に不可逆的に構造変化をすることが分かった.

5. 奇妙な光散乱の正体

ここまで示したことを, 図 1 のダイアグラムを参照して整理する. 低温で作成した LDG は, ガラス転移を経て過冷却液体 (liquid 1) となり, 奇妙な光散乱を示した後に結晶化した. 一方, T_g に近い温度で作成した HDG は, ガラス転移を経て過冷却液体 (liquid 2) となり, 直接結晶化した. これらの結晶がともに準安定結晶 (crystal 2) であったことは, 直前の液体状態が同じ液体相 (liquid 2) であったことを強く示唆する. 従って, LDG から生じた試料が 123 K 近傍で示した光散乱は, liquid 1 から liquid 2 に変化する過程で生じた試料の屈折率不均一によるものと考えられる.

このことを確認するために, 上記の光散乱の角度依存性を調べる予備的な実験を行った. その結果は, 光散乱発生の初期段階では数 μm 程度の不均一, 後半の段階では数 10 μm の程度の不均一が発生していることを示した. これらの結果は, TPP が相変化に伴い示す光学的不均一の様子と類似している.

6. 2つの液体相間の関係

T_g 近くの温度での蒸着により HDG が生じること, また crystal 2 のラマンスペクトルが強く相互作用する 2 量体構造の存在を示唆することなどから, liquid 2 はそのような局所安定構造を多く含む液体と見られる. 一方, 低い蒸着温度で作成した LDG とそれから生じた liquid 1 は, 局所安定構造の少ない構造と推定される. このため, liquid 1 は低温領域では liquid 2 よりも不安定な状態であって, 分子の拡散が容易となった温度で, より安定な liquid 2 に不可逆的变化をしたと考えられる.