

エチルベンゼン過冷却液体における液・液転移の確認

(学習院大理) ○仲山英之・横山祐樹・森山遼・石井菊次郎

【はじめに】私たちは、エチルベンゼン関連化合物を試料として、蒸着法で作成した分子性ガラスの密度と緩和過程について調べている[1,2]。これまでに、蒸着ガラスの密度は蒸着基板温度 (T_a) に著しく依存し、これらのガラスを昇温したときの緩和過程およびガラス転移後の過冷却液体の挙動も T_a により異なることがわかった。すなわち、 T_a がガラス転移温度 (T_g) より十分低い場合は低密度ガラス (LDG) ができ、 T_a が T_g に近い場合は高密度ガラス (HDG) ができる。LDG は、昇温によってガラス転移する前に体積減少を伴う緩和を示すが、後者は体積増加を伴う緩和を示す。さらに、LDG から生じた過冷却液体はある温度域で異常な光散乱を示す。図1は、これらの結果を説明するために私たちが提案している蒸着分子性ガラスの昇温に伴う状態変化を、縦軸にモル体積をとって示したものである[2]。HDG からは高密度の過冷却液体 (HDL) が生じるが、LDG から生じた過冷却液体は、それより不安定な低密度の液体 (LDL) であり、ある温度域でより安定な HDL に緩和すると考えている。すなわち、LDG から生じた過冷却液体で観測された異常な光散乱は、緩和による液・液転移によるものであると考えている。しかし、この構造変化について、これまで光散乱以外の直接的な実験的証拠を得ていなかった。今回、エチルベンゼンを試料とし、蒸着試料の予備的な *in situ* 熱測定を行った。その結果、液・液転移によると考えられる発熱が光散乱と並行して起こることを観測することができた。なお、試料の作成と熱測定の方

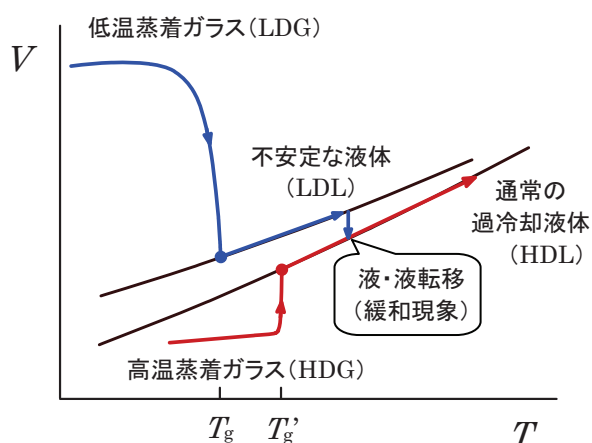


図1 モル体積の変化で表した蒸着分子性ガラスの昇温に伴う状態変化のモデル

法は、関連講演 (4P045) に記したものと同じである。

【結果と考察】

図2に、78 Kおよび105 Kで作成したエチルベンゼンガラスを一定速度で昇温 (0.88 K min^{-1}) した時の DTA 測定の熱電対起電力と、同時に測定した反射光強度の変化を示した。前者の測定に用いた試料はコンスタンタン基板上に、後者の測定に用いた試料は金メッキした Cu ブロック基板上に同時に蒸着したものである。膜厚は $11 \mu\text{m}$ とした。図中に示した試料の状態は、反射光強度の変化に基づいてわかったものである。状態変化を示す温度が以前報告した温度[1,2]より約 4 K 高いが、これは昇温速度が速いために生じた見かけの違いであると考えられる。

蒸着温度が異なる 2 種類の試料に対して、過冷却液体からの結晶化においてはベースラインの変化を伴った発熱が、結晶の融解においては吸熱が観測された。また、以前、別の試料を用いておこなったラマン散乱お

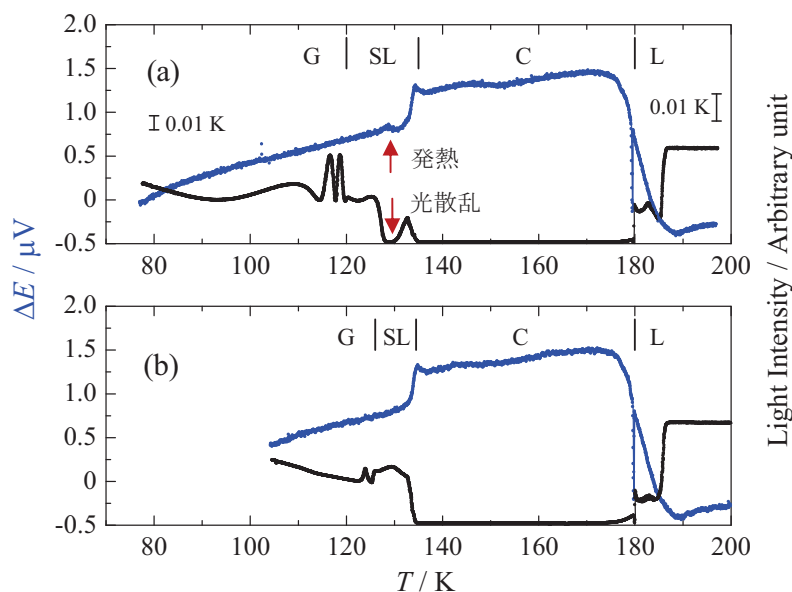


図2 異なる蒸着温度で作成したエチルベンゼンガラス試料の昇温に対するDTA曲線(青)と反射光強度(黒)の変化: (a) 78 K蒸着試料; (b) 105 K蒸着試料. G, SL, CおよびLは、それぞれガラス、過冷却液体、結晶および液体を示す。

よびX線回折測定において異なる結晶間の転移が観測された温度領域(150 K近傍)で、ベースラインの若干の変化が観測された。また、175 ~ 190 Kで見られる変化は試料の蒸発によるものと考えられる。注目すべき点は、78 K蒸着試料において反射光強度が減少する128 K近傍の温度域に発熱ピークが観測されたことである。反射光強度の減少を示さない105 K蒸着試料では対応するピークは観測されなかった。このピークの膜厚依存性を図3に示す、膜厚が増すほどピークが高くなることから、この発熱ピークは試料の構造変化に起因するものと考えられる。この構造変化の可逆性を調べるために、温度の上げ下げを繰り返して反射光強度の測定を行った。ただし、この測定には別の測定系を用いた。その結果、過冷却液体で観測された反射光強度の減少は、温度に対して不可逆的であることがわかった。それゆえ、問題としている構造変化は緩和現象である。以上のことは、図1に示した状態変化のモデルが妥当であることを示している。エチルベンゼンの78 K蒸着試料で観測された液・液転

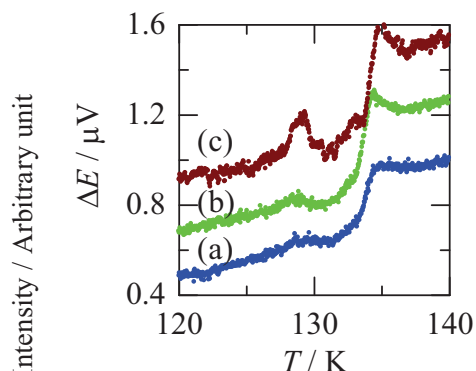


図3 異なる膜厚試料で観測された液・液転移によると考えられる発熱ピーク: (a) 膜厚 8.4 μm ; (b) 11.1 μm ; (c) 15.7 μm .

移に伴う発熱は、融解に伴う吸熱ピークの面積と融解熱をもとに概算すると、約 3 kJ mol^{-1} であった。

緩和による液・液転移が起こる原因については次のように考えている。バルク液体を冷却し得られる通常の過冷却液体は、ガラス転移点近くでは局所安定構造をとる傾向が増すと考えられる。一方、十分低温で蒸着して作成したガラスは、無秩序の程度が高く、局所安定構造の濃度は低いと考えられる。ガラス転移し過冷却液体になってもこの構造的特徴が残る場合は、一時的に不安定な過冷却液体が存在し、その後の温度上昇でより安定な通常の過冷却液体に転移すると考えられる。これまでに得た反射光強度の測定結果[2]から判断すると、プロピルベンゼンとイソプロピルベンゼンは液・液転移を示し、トルエンは示さないと考えられる。この違いは、分子の配向変化に対するエネルギー障壁の高さとガラス転移温度に関係していると考えられる。

[1] K. Ishii et al. *Chem. Phys. Lett.* **459** (2008) 109.

[2] K. Ishii et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press.