

1P-035

蒸着分子性ガラスの in situ DTA: エチルベンゼンガラスの吸熱的緩和

(学習院大・理) 中尾輝、仲山英之、石井菊次郎

In situ DTA of vapor-deposited molecular glasses:
Anomalous endothermic relaxation of ethylbenzene glass.

(Department of Chemistry, Gakushuin University)

Akira Nakao, Hideyuki Nakayama and Kikujiro Ishii

【序論】 蒸着分子性ガラスは、蒸着温度により密度の異なる試料が生成し、昇温時の挙動もしばしば異なる。ガラス転移温度 T_g 近傍での蒸着により生じた高密度のガラスは、構造緩和時に体積が増加する。一方、 T_g よりも十分低温の蒸着では低密度ガラスが生成し、構造緩和時に体積が減少して、過冷却液体状態において液体-液体緩和による発熱が観測されることがある[1]。これらの現象の熱的变化を詳しく調べるために、以前に作製した DTA センサーの性能を高めた[1]。そして、以前は観測出来なかったエチルベンゼン蒸着ガラスの構造緩和時の熱的变化の観測に成功し、特に、体積収縮時の興味深い吸熱変化を観測した。

【実験】 高真空装置内に取り付けた DTA ユニットの模式図を図 1 に示す。DTA ユニットの模式図は、銅ブロックに 0.1 mm 厚のコンスタンタン板を銀ろう付けし、これに 2 本のクロメル線をハンダ付けた。これらをクロメル-コンスタンタン熱電対として使用し、DTA センサーとした。また、ナノボルトメーターからのデータ取得の仕方も改善し、ノイズの減少を図った。

コンスタンタン板は、試料を蒸着する基板でもある。また、DTA ユニットに接続されているコの字型のブロックでコンスタンタン板の半分の面を覆うことで、試料が付着しないようにマスクしている。このブロックにもコンスタンタン板と同量の試料が蒸着するので、ここにレーザー光を照射し、反射光の光干渉による強度変化から試料の膜厚を推定した。また、この

反射光強度変化により昇温時の試料の状態変化を観測した。基板温度は、DTA ユニットに差し込んだクロメル-アルメル熱電対を使用して測定した。熱測定は、高真空中(約 1×10^{-7} Pa) で DTA ユニットにエチルベンゼンを蒸着した後、一定速度 (0.95 K/min) で基板を昇温して行った。

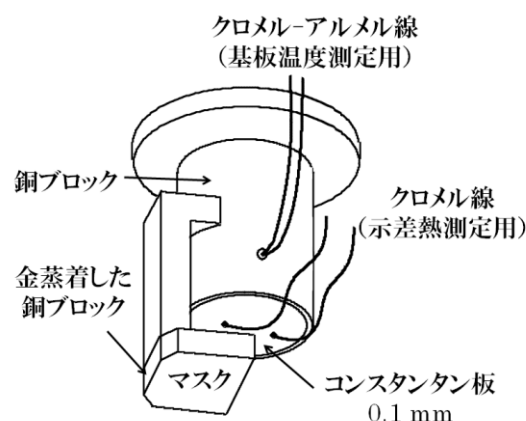


図 1 : DTA ユニットの模式図

【結果】 図 2 は、80 K 蒸着、膜厚 17.1 μm のエチルベンゼン蒸着試料の昇温過程における熱起電力と反射光強度の変化を示す。反射光強度の変化から、試料は、図 2 に示したようにガラス状態から過冷却液体となり、その後結晶化したことがわかった[1]。過冷却液体状態で一時的に反射光強度が落ち込んでいる所で鋭い発熱ピークが観測された。これは液体-液体緩和によるピークであり、以前の実験[1] よりも鮮明に観測された。そして、以前に観測出来なかった幅広い吸熱ピークが 105 K から 122 K

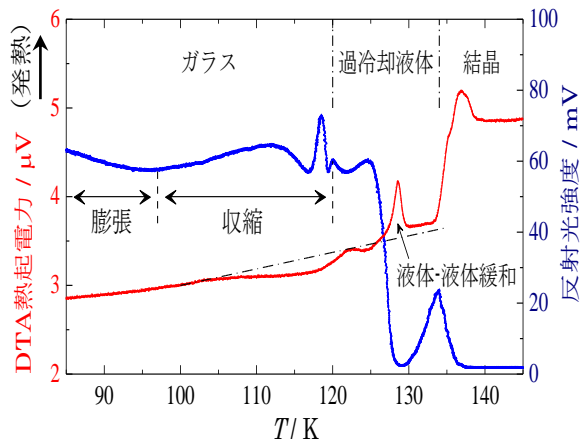


図 2 : エチルベンゼン蒸着試料の DTA 熱起電力と反射光強度 (フォトダイオードの出力) の変化 (80 K 蒸着、膜厚 17.1 μm)

において観測された。反射光強度の変化から、この温度領域で試料は、ガラス状態にあり体積は収縮している。

図 3 は、105 K 蒸着、膜厚 16.7 μm のエチルベンゼン蒸着試料の昇温過程における熱起電力と反射光強度の変化を示す。105 K 蒸着試料も、図 3 に示したように、ガラスから過冷却液体となり結晶化した。105 K 蒸着では、ガラス転移直前の 125 K で反射光強度が鋭く増加している。この時に構造緩和が起こり、体積が急激に膨張している。この体積膨張に伴って、鋭い吸熱ピークが観測された。

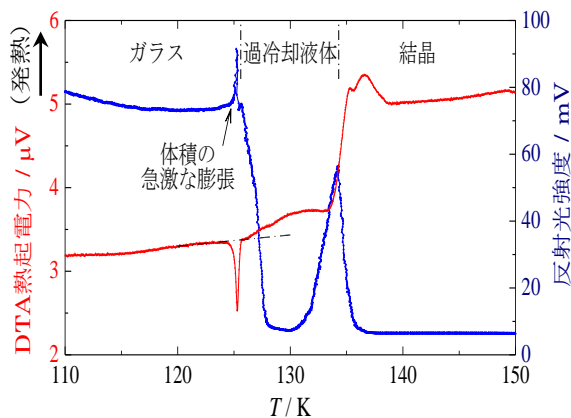


図 3 : エチルベンゼン蒸着試料の DTA 熱起電力と反射光強度 (フォトダイオードの出力) の変化 (105 K 蒸着、膜厚 16.7 μm)

図 4 は、80K 蒸着試料 (収縮時)、105 K 蒸着試料 (膨張時) の吸熱ピーク面積の膜厚依存性を示す。図 4 から構造緩和時の吸熱ピークの面積は膜厚におおよそ比例していることが分かる。このことから、これらの構造緩和はバルクの現象であることが分かる。

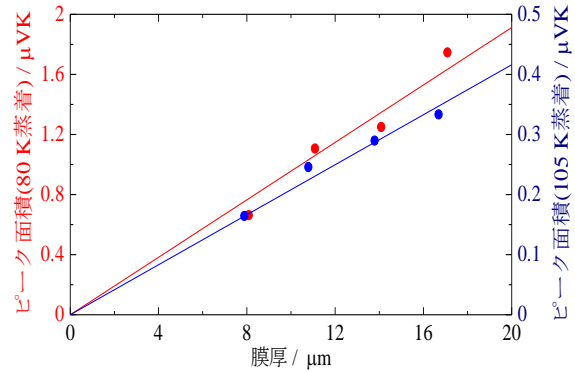


図 4 : 構造緩和時の吸熱ピーク面積の膜厚依存性

一般に、体積が収縮すると分子間の距離が短くなるために発熱が観測される。実際、小国らが研究したブチロニトリル(BN)蒸着試料では発熱が観測された[2]。また、BN に関する私たちの最近の研究でも同じく体積の収縮時に発熱が観測された。しかし、 T_g よりも十分に低温の 80 K におけるエチルベンゼンの蒸着試料では、体積の収縮時に吸熱が観測され、興味深い。これは、非常に不均一な構造が形成されているためだと考えている。つまり、過剰体積の中に局部的に密度の低い箇所と高い箇所が存在し、構造緩和時に密度の低い箇所が収縮し、密度の高い箇所が膨張した可能性がある。前者は発熱過程であり、後者は吸熱過程である。そして、吸熱効果が発熱効果よりも大きかったので、構造緩和時に吸熱が観測されたと考えている。

- [1] K. Ishii, H. Nakayama, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **40** (2012) 129.
 [2] M. Oguni, H. Hikawa, and H. Suga, *Thermochim. Acta*, **158** (1990) 143.