

2P057

蒸着イソプロピルベンゼンガラスの in situ DTA 測定：構造緩和に伴う熱的变化

(学習院大・理) ○早川翼、中尾輝、仲山英之、石井菊次郎

In situ DTA measurement of vapor-deposited isopropylbenzene glasses:
Thermal changes accompanying structural relaxation

(Department of Chemistry, Gakushuin University)

○Tsubasa Hayakawa, Akira Nakao, Hideyuki Nakayama, Kikujiro Ishii

【序論】蒸着分子性ガラスは、蒸着温度 T_d 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 (図 1) [1]。 T_d がガラス転移温度 T_g よりも十分低い場合は低密度のガラスが生じ、構造緩和時にそれらの体積は減少する。一方、アルキルベンゼンガラスでは、 T_d が T_g に近い場合は高密度のガラスが生じ、構造緩和時にそれらの体積は増加する。これらの構造緩和に伴う熱的变化を調べるために、私たちは DTA シグナルと体積を同時測定できる装置を作成し、すでにエチルベンゼン (EB) を試料とした測定結果を報告した。その結果、高密度ガラスは、体積膨張を伴う構造緩和において吸熱を示した。この結果は、断熱熱量計による測定とほぼ一致した[2]。一方、低密度ガラスでは、DTA 出力に体積収縮に伴う異常な変化が観測されたが、その原因についてはまだわかっていない。今回、同様の測定をイソプロピルベンゼン (IPB) で行った。

【実験】高真空装置内 (約 10^{-7} Pa) に取り付けた DTA ユニットの模式図を図 2 に示す。

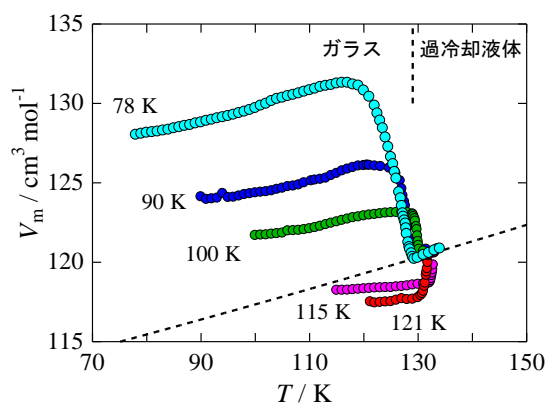


図 1. 異なる T_d で蒸着した IPB の昇温に伴うモル体積の変化.

DTA ユニットの銅ブロックから出来ており、基板には 0.1 mm 厚のコンスタンタン板を用いている。これに 2 本のクロメル線を溶接し、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。基板温度は、DTA ユニットに差し込んだクロメル-アルメル熱電対を用いて測定した。試料は基板の半分を覆ったマスクによって、基板の片側にしか蒸着しない。蒸着後、DTA ユニット全体を一定速度 (0.94 K/min) で昇温し、試料を蒸着した面と蒸着していない面の温度差を熱起電力として測定した。また同時に、マスク面に蒸着した試料にレーザー光を入射し、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、この反射光強度の変化により昇温時の試料の状態変化をモニターした。

【結果】図 3 に、高密度蒸着 IPB 試料 ($T_d=120$ K、膜厚 17 μm) の昇温過程における熱起電力と反射光強度のガラス転移前後の変化を示す。反射光強度の変化から、蒸着試料はガラス状態

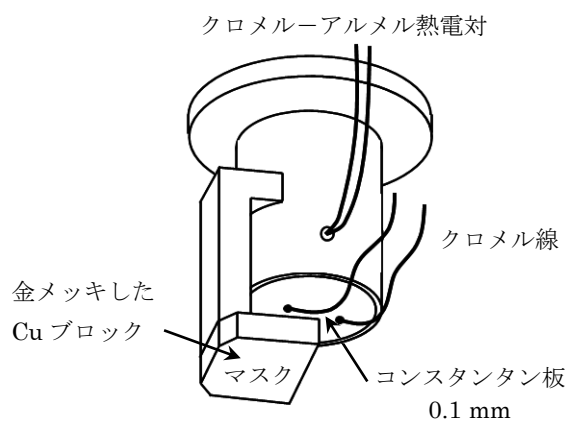


図 2. DTA ユニットの模式図.

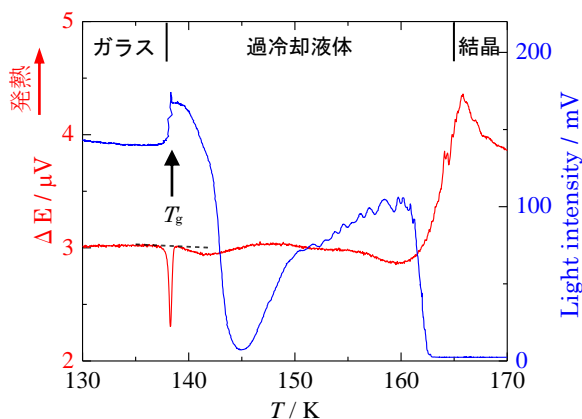


図3. 高密度 IPB 蒸着試料の熱起電力と反射光強度 (フォトダイオードの出力) の変化 ($T_a = 120$ K, 膜厚 $17 \mu\text{m}$).

から過冷却液体になり、その後結晶化したことがわかった[1]。ガラス転移直前 (約 138 K) の反射光強度の急激な変化は、急激な体積膨張を示している。この変化に伴い熱起電力には鋭い吸熱ピークが観測された。また、過冷却液体状態で一時的に反射光強度の減少が見られた。これは液体構造の不均一による光散乱のためであると考えられる。

図4に、低密度蒸着 IPB 試料 ($T_a = 80$ K, 膜厚 $17 \mu\text{m}$) の昇温過程における熱起電力と反射光強度のガラス転移前後の変化を示す。この低密度蒸着試料も、ガラス状態から過冷却液体になり、その後結晶化した。また、過冷却液体状態で一時的に反射光強度の減少が見られた。この時、高密度試料とは異なり、熱起電力に明瞭な発熱ピークが観測された。これは以前 EB で観測されたものと同様の、液体-液体緩和による発熱であると考えられる[1,3]。また、体積収縮時 (116 K から 135 K) に熱電対起電力のカーブに、なだらかにくぼみが観測された (図4の赤矢印)。

図5は、ガラス転移点直前で観測された高密度ガラス ($T_a = 120$ K) の吸熱ピーク (青) と低密度ガラス ($T_a = 80$ K) の熱電対起電力のカーブのくぼみ (赤) の面積を膜厚に対してプロットした結果である。高密度ガラスの吸熱ピークは膜厚に比例し、その傾きを融解ピークと比較することで見積もった吸熱量は 1.0 kJ/mol であった。この値は EB の高密度ガラスについ

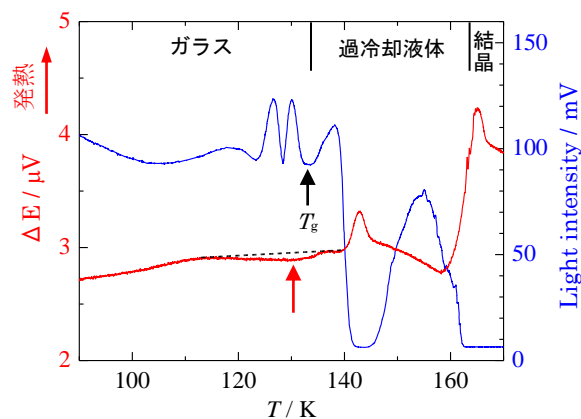


図4. 低密度 IPB 蒸着試料の熱起電力と反射光強度 (フォトダイオードの出力) の変化 ($T_a = 80$ K, 膜厚 $17 \mu\text{m}$).

て断熱熱量計を用いた測定で観測されている値と比較して妥当な大きさである[2]。このことから IPB の高密度ガラスは EB と同様、エンタルピー的にも通常の液体急冷ガラスより安定であると考えられる。一方、低密度ガラスで観測された熱起電力のくぼみは膜厚と相関がなく、本質的な量が観測されていない。また、吸熱と考えるには値が大きすぎ、断熱熱量計による測定結果とも対応していない。そのため、低密度ガラスの緩和に伴う熱的变化についてはさらなる検証が必要である。

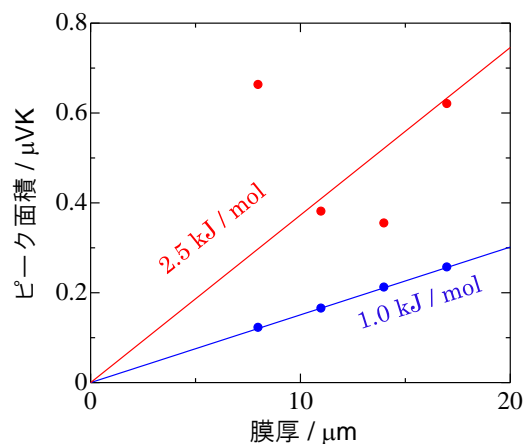


図5. 構造緩和時の吸熱ピーク面積の膜厚依存性。

- [1] K. Ishii et al., Chem. Soc. Jpn. **82** (2009) 1240.
- [2] L. M. Ramos et al., J. Phys. Chem. B, **115** (2011) 14327.
- [3] K. Ishii et al., Chem. Lett. **39** (2010) 958.