



# 単純分子の熱容量から見る ガラス転移の向こう側

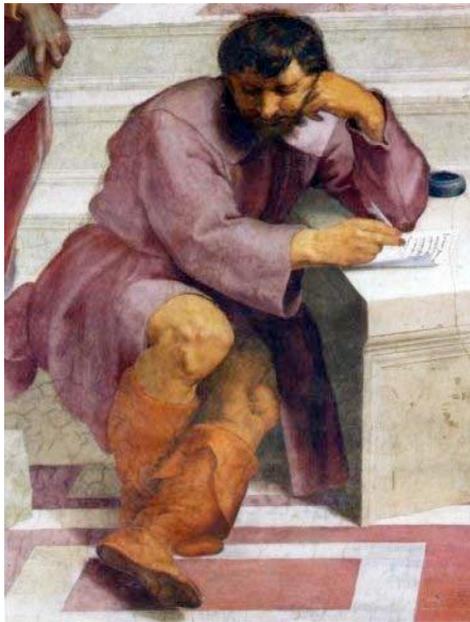
辰巳 創一

[statsumi@kit.ac.jp](mailto:statsumi@kit.ac.jp)

京都工芸繊維大学 高分子機能工学部門 猿山研究室



# 万物は流転する by ヘラクレイトス



**ピッチの滴下実験**

クイーンズ大学で1930年から行われている

# 気体 ~> 液体 ~> ガラス

高粘性

ガラス

## • ガラスの定義

- 特徴時間が1000sを超える
  - 超えた温度をガラス転移点とし,  $T_g$ と定義

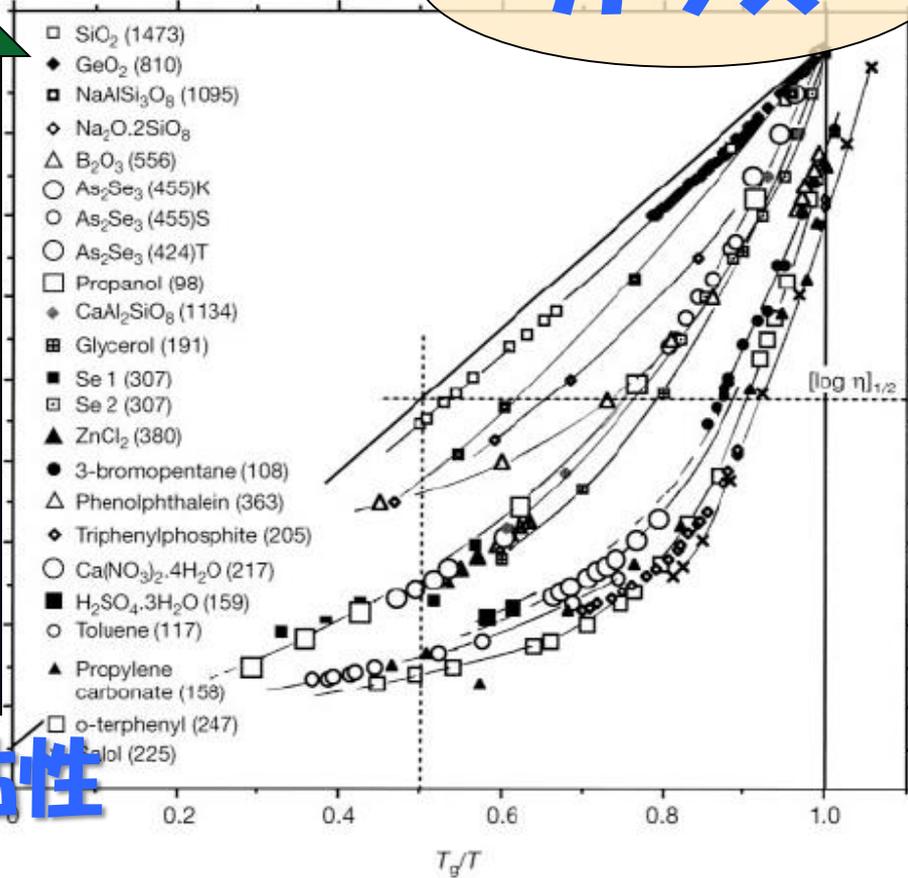
## • 特徴時間の温度依存性

- Strong ~ Arrhenius 的
  - $\tau \sim \exp(-\Delta E/k_b T)$
- Fragile ~ VFT 的
  - $\tau \sim \exp(-AT_0/(T-T_0))$

低粘性

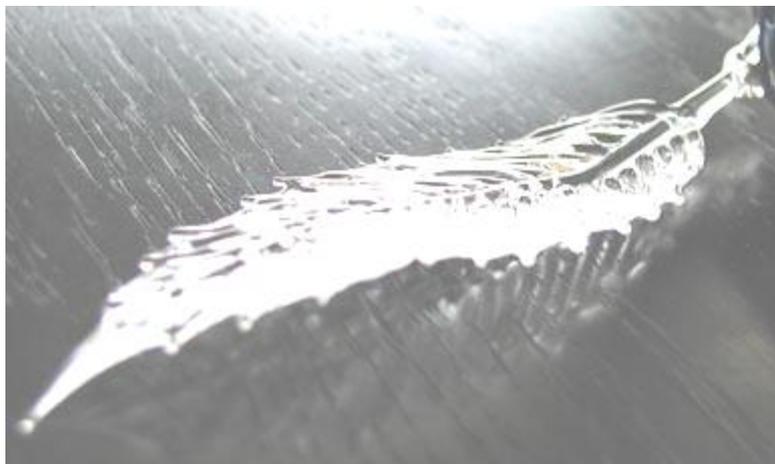
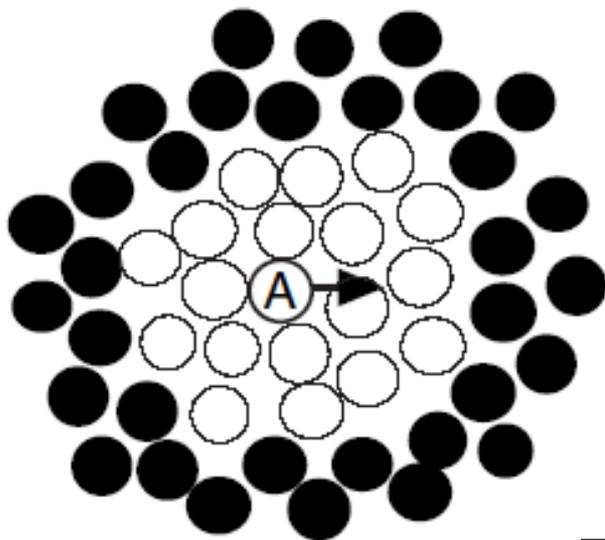
高温

低温



L. -M. Martinez and C. A. Angell,  
*Nature*, 2001, 410, 663

# 密度が高いとなぜ粘性があがる？



- 互いに動くのを邪魔する働き  
(満員電車の中の人)
  - Cage effect (鳥かご効果)
- Cage (図の白い部分) から飛び出すのに長い時間がかかる

# ガラスと結晶ー液体

	結晶	ガラス	液体	気体
密度	大	大	大	小
分子配置	規則的	不規則	不規則	不規則
流動性	無	無	有	有

- ガラスにおける粘性の発散は何らかの転移現象と関係あるか？
- 分子配置の規則性・不規則性の定量化→**エントロピー測定**

# エントロピー・乱雑さの指標

- 統計力学的エントロピー

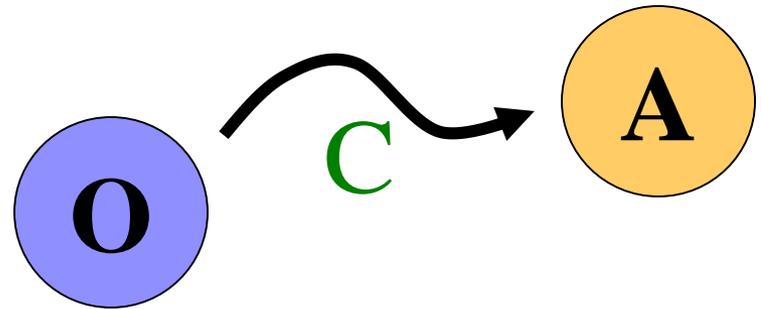
- 系の微視的状態の分布に従い決まる量

$$S = k \left\langle \ln \frac{1}{p(\omega)} \right\rangle = -k \sum_{\omega} p(\omega) \ln p(\omega)$$

- 熱力学的エントロピー

- 状態Oから状態Aへ経路Cで準静的な変化に伴う変化

$$S(A) = S_0 + \int_C \frac{d'Q}{T}$$



- 熱力学第三法則

- 二つのエントロピーは同値か？
- 完全結晶のエントロピーは厳密に0になる

# エントロピーの測定

- ある限られた条件で測定することは可能
- 分光学的エントロピー（～統計力学的エントロピー）
  - ラマン散乱及び、赤外散乱を通じて分子振動を測定
  - 対象の分子が理想気体として振る舞うと仮定することで気体状態のエントロピーを計算可能
- 熱力学的エントロピー（～熱力学的エントロピー）
  - 絶対零度の結晶から気体状態に達するまでの熱容量測定から熱力学的にエントロピーを算出

# 断熱型熱量計

- 試料容器を断熱条件におくことで、熱の流入を試料容器に巻き付けたヒーター線のみに限定し、温度変化と加えた熱量を精密に測定することで、精密な熱容量測定を可能にする

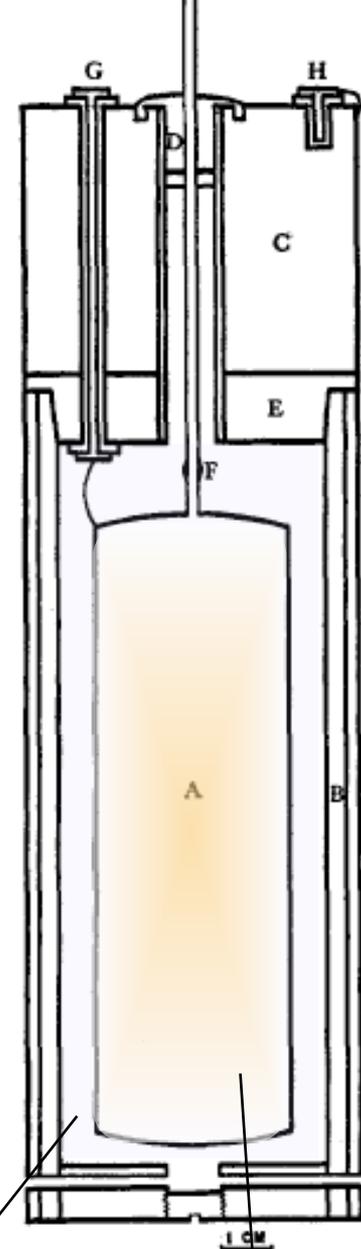
THE ENTROPY OF HYDROGEN CHLORIDE. HEAT CAPACITY  
FROM 16°K. TO BOILING POINT. HEAT OF VAPORIZATION.  
VAPOR PRESSURES OF SOLID AND LIQUID

BY W. F. GIAUQUE AND R. WIEBE

RECEIVED OCTOBER 20, 1927

PUBLISHED JANUARY 5, 1928

W. F. Giauqueによる塩化水素の精密熱容量測定を通じたエントロピーの導出



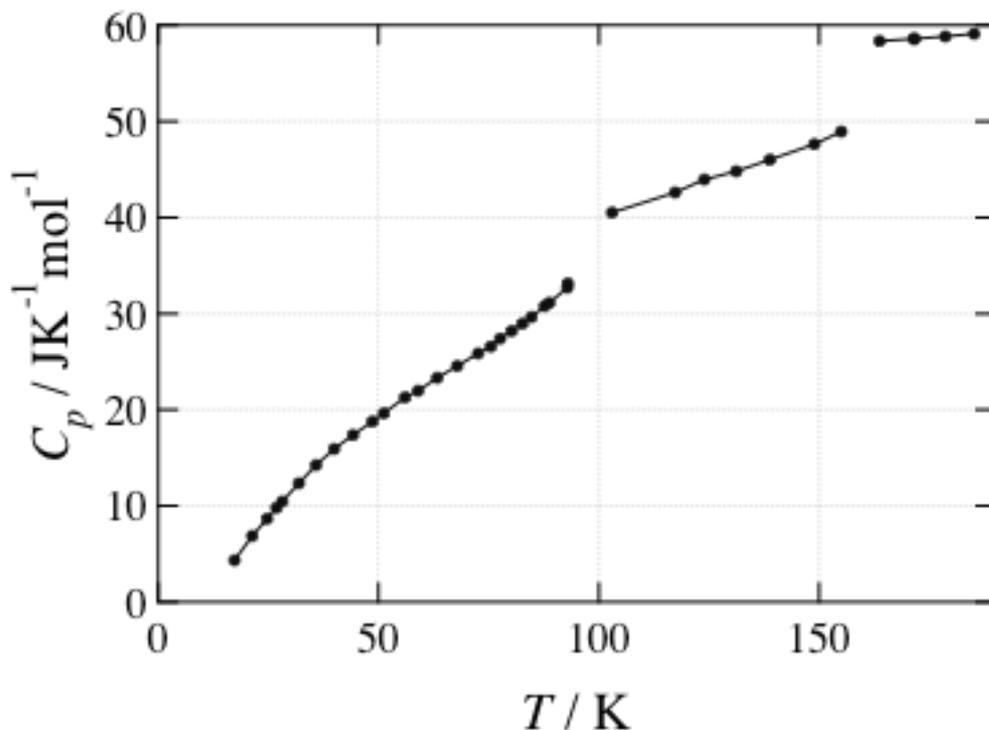
断熱槽：真空

Fig. 2.

試料容器

# 熱容量からエントロピーを導出

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$
$$\Delta_{trs} S = \frac{\Delta_{trs} H}{T}$$



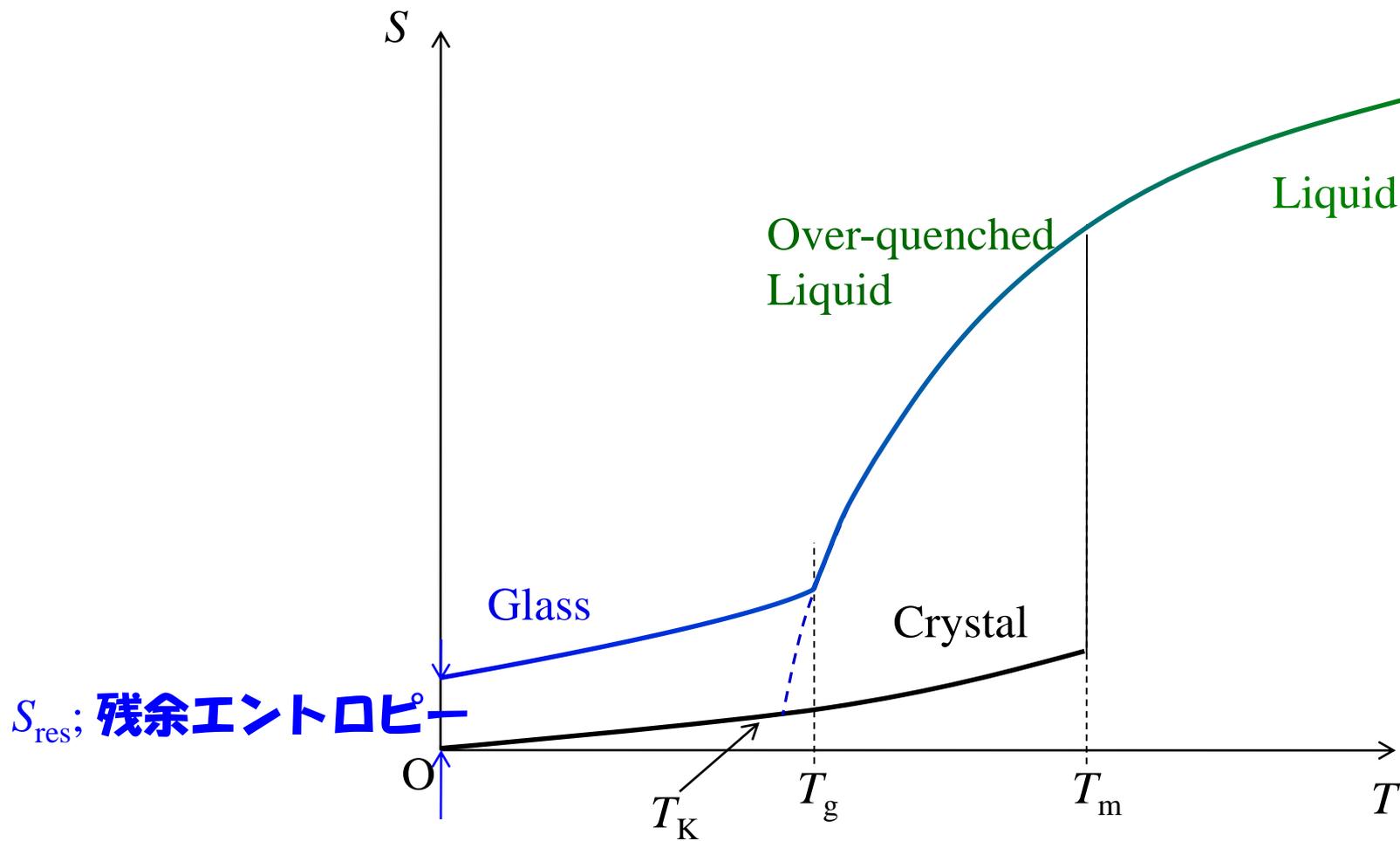
データは前ページの論文より再掲  
W.F.Giauque & R.Wiebe,  
*Jour. Am. Chem. Soc.* 20, 1927

- 熱力学的エントロピーと分光学的エントロピーの一致から熱力学の第3法則を証明

# 二つのエントロピーの不一致

- 一般に,
  - 分光学的エントロピー  $>$  熱力学的エントロピー
- が成り立つ.
  
- 二つのエントロピーの差分は, 絶対零度における残余エントロピー = 絶対零度における分子配置の乱雑さに相当
  
- cf., 水, ガラス状態... etc

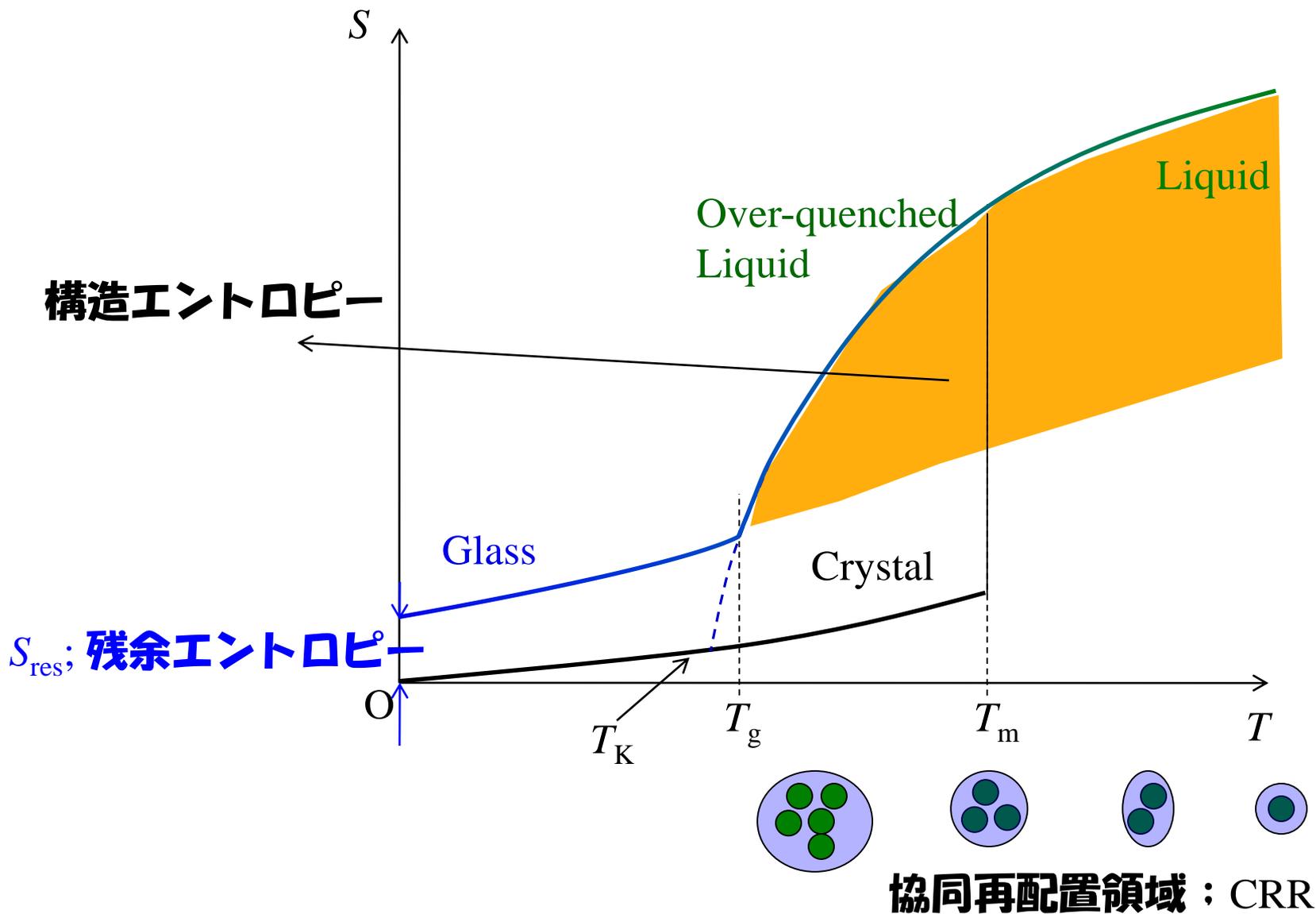
# 乱雑さの指標; エントロピー



# *Kauzmann Paradox*

- $T_K$ ; 結晶と液体のエントロピーが一致する温度
  - 実験としては運動の凍結 (= ガラス転移) が起こる
- 理論上は無限時間待てば  $T_K$  は実現出来るが, 液体と結晶の乱雑さが同程度になることはありうるか?
- 可能性
  - カウツマン温度付近で相転移が起こる?

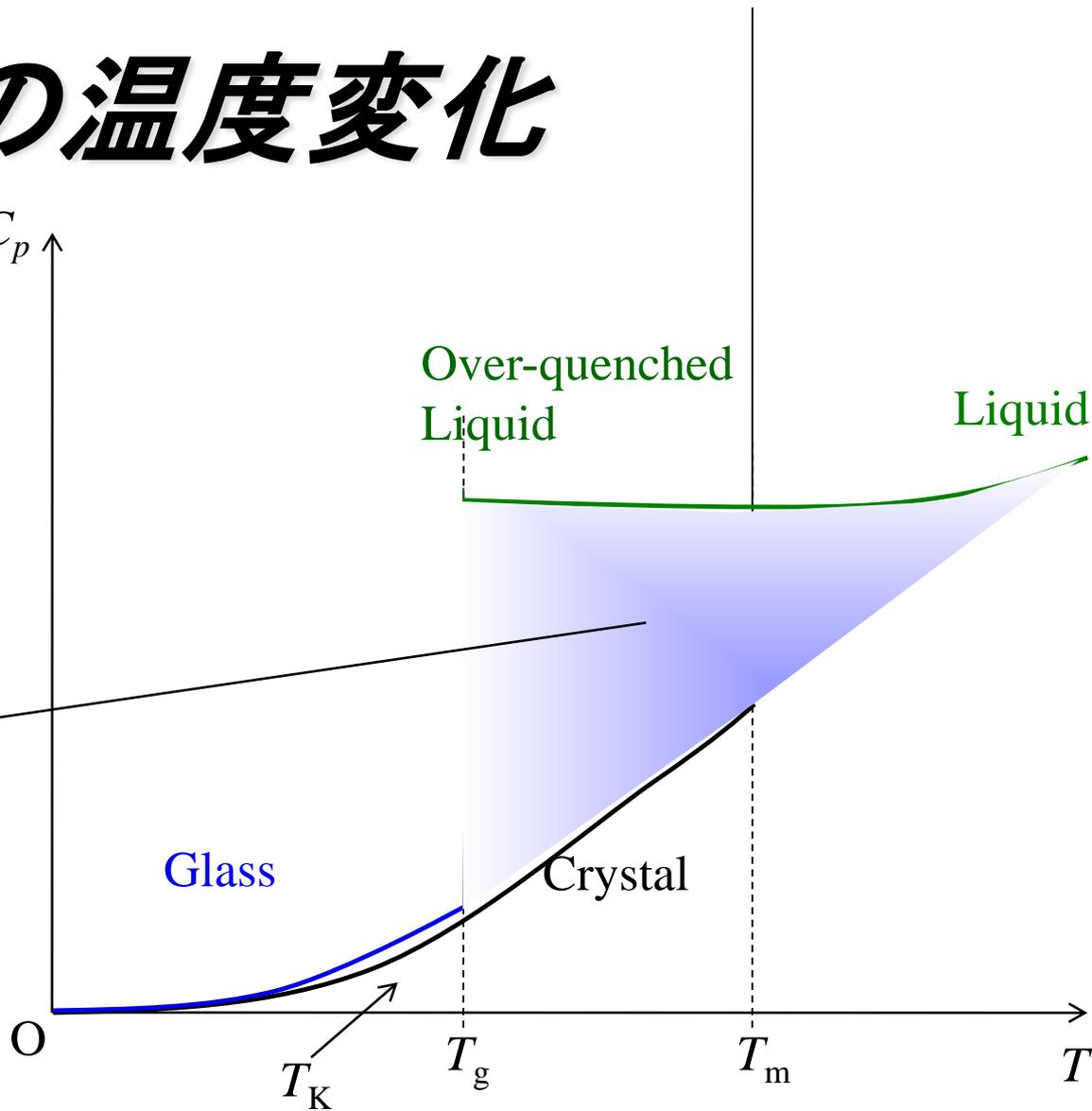
# 液体の秩序化; 構造エントロピー



# 熱容量の温度変化

$$C_p = T \frac{dS}{dT}$$

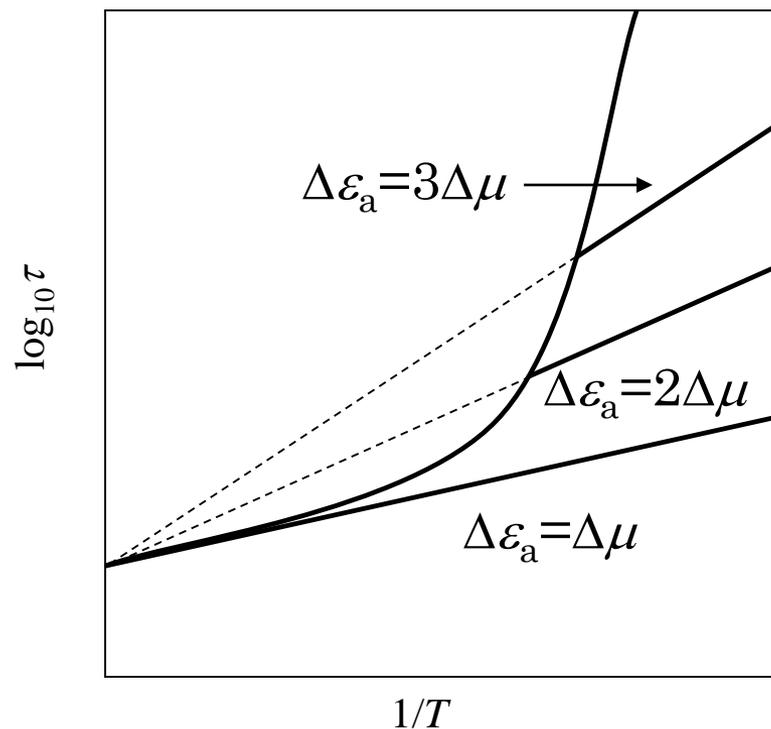
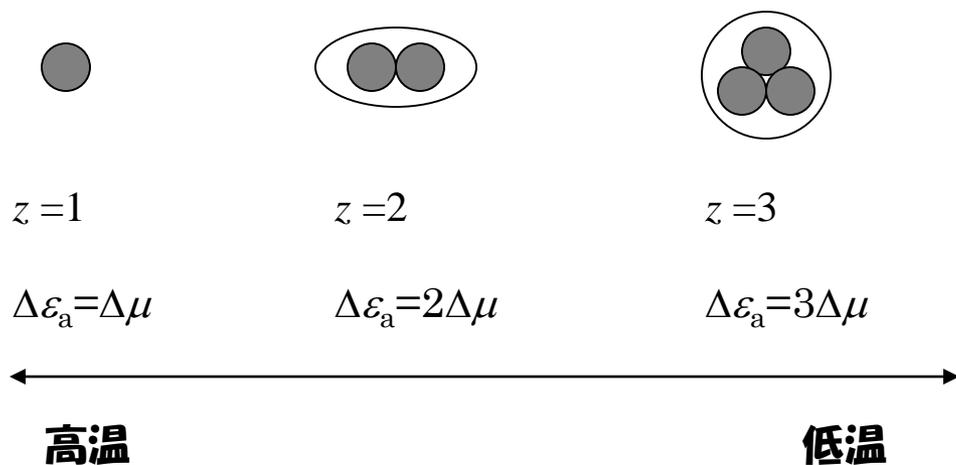
過剰熱容量  
液体の局所的な構  
造化と関連



# 液体の秩序化; 緩和時間の増大

## Adam-Gibbs モデル

過冷却液体の緩和時間が温度に対して非アレニウスの挙動を示すことは一般によく知られており、この挙動はしばしばAdam-Gibbsモデルを用いて説明される。このモデルに依ると、複数の粒子が協同的に再配置し、その最小の粒子数 $z$ と一つの粒子の再配置ポテンシャル $\Delta\mu$ を用いて、 $\Delta\varepsilon_a = z\Delta\mu$ と表現される。



# ガラス性物質と複雑さ

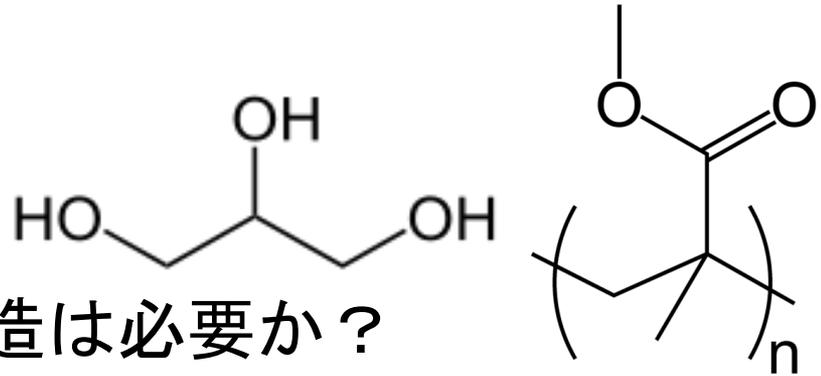
- ガラス性物質

- ある程度, 複雑な構造を持つ

- ガラス状態の実現に複雑な構造は必要か？

- もし出来るならば単純分子によるガラスを作れば本質的に重要な仕事ができる

- 数値計算と比較しやすいという利点も



- 目標

- 単純分子によるガラス状態の実現

- 問題点

- 単純分子は非常に結晶化しやすい！



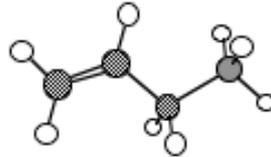
# 超急冷によるガラス形成

冷却速度

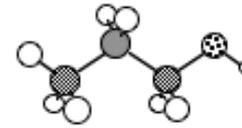
普通 (10 K/min 程度) に冷やしてガラス化



Pentene

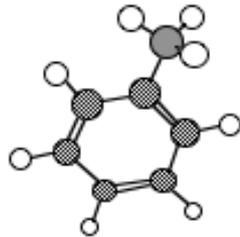


Butene



Propanol

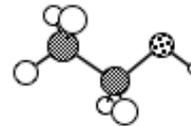
急冷 (10 K/s 程度) でガラス化



Toluene

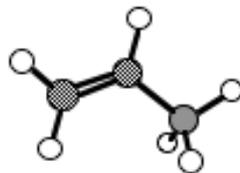


OTP

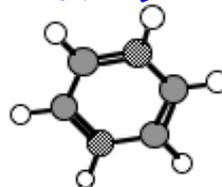


Ethanol

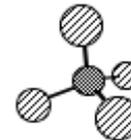
蒸着 ( $\sim 10^7$  K/s) でガラス化



Propene



Benzene



CCl<sub>4</sub>

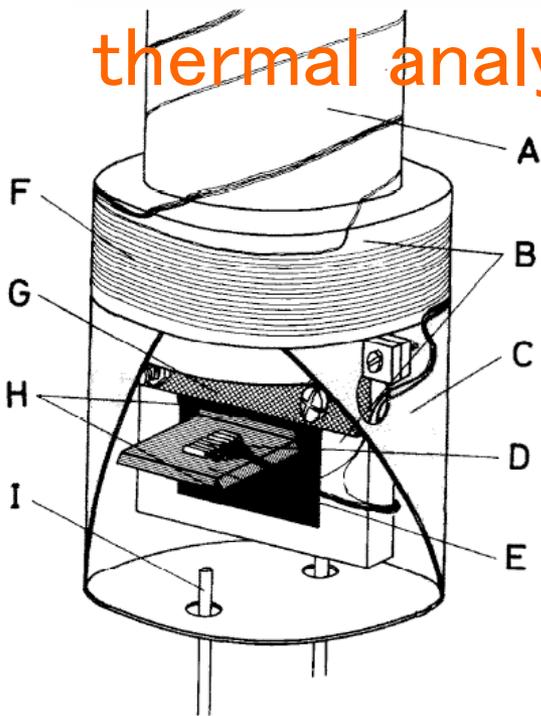


Methanol

今回のターゲット	融点	ガラス転移温度 (DTAによる)
Propene	88 K	56 K (蒸着) (Takeda <i>et al.</i> )

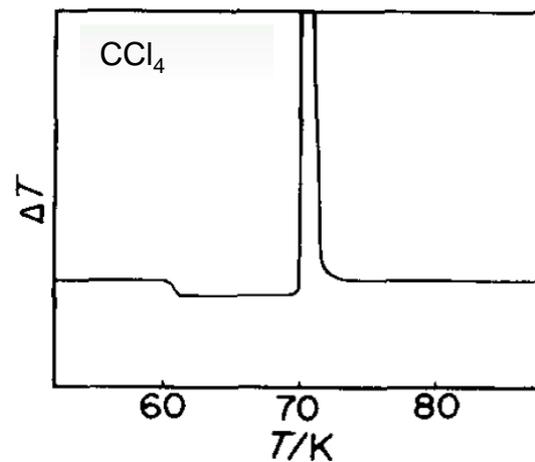
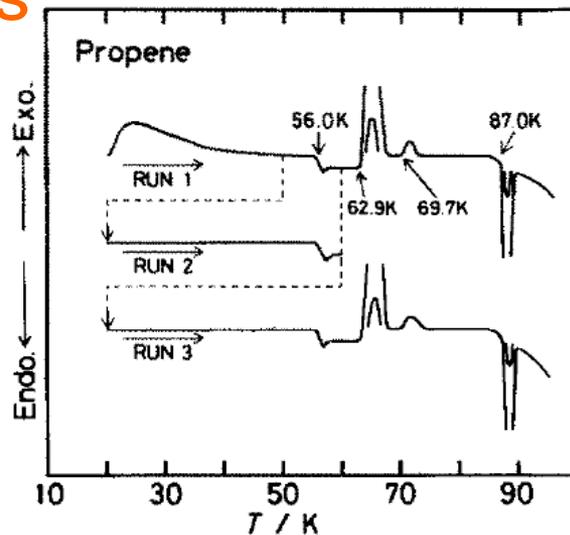
# 低温蒸着DTAによるガラス転移

Vapor-deposition in differential thermal analysis



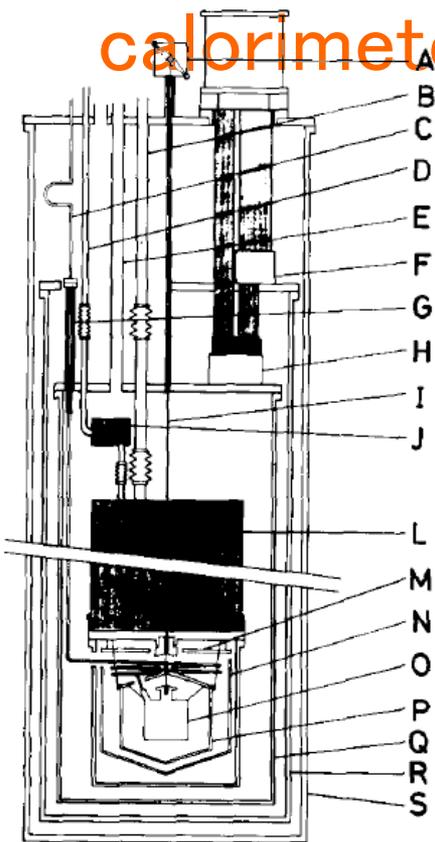
Takeda *et al.*,  
*Thermochim. Acta*, **1990**, 158, 195

Haida *et al.*,  
*Thermochim. Acta*, **1972**, 3, 177



# 低温蒸着用熱量計の発展

## Vapor-deposition in an adiabatic calorimeter



蒸着温度

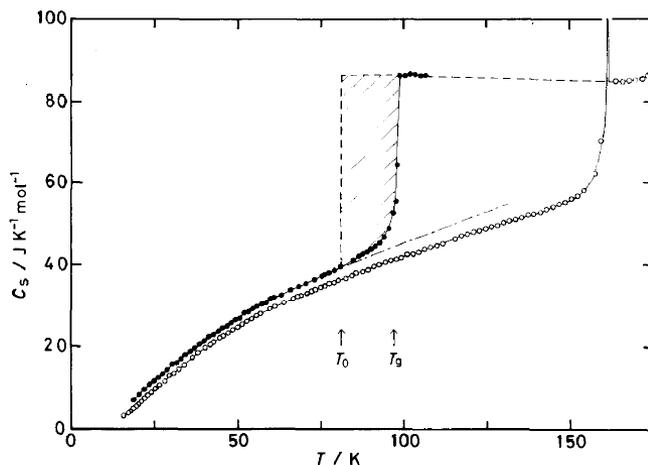
$$T = 95 \text{ K}$$

$C_p$  測定範囲

$$20 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$$

Sugisaki *et al.*,

*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, *41*,  
2586



蒸着温度

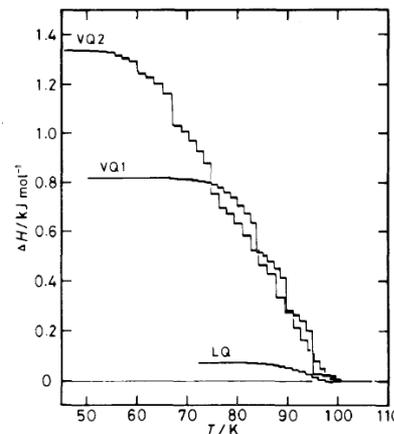
$$T = 40 \text{ K}$$

$C_p$  測定範囲

$$15 \text{ K} < T < 175 \text{ K}$$

Hikawa *et al.*,

*J. Non-Cryst. Solids*,  
**1988**, *101*, 90



Takeda *et al.*,  
*Thermochim. Acta*,  
**1995**, *253*, 201

# 装置の概要



## 装置の特徴

蒸着機構と測定機構を分離  
長時間蒸着可能

## 冷却システム

輻射壁 → 10 K 冷凍機  
セル(蒸着時) → 4 K 冷凍機  
セル(最低温) → He タンク

## 最終到達性能

蒸着温度

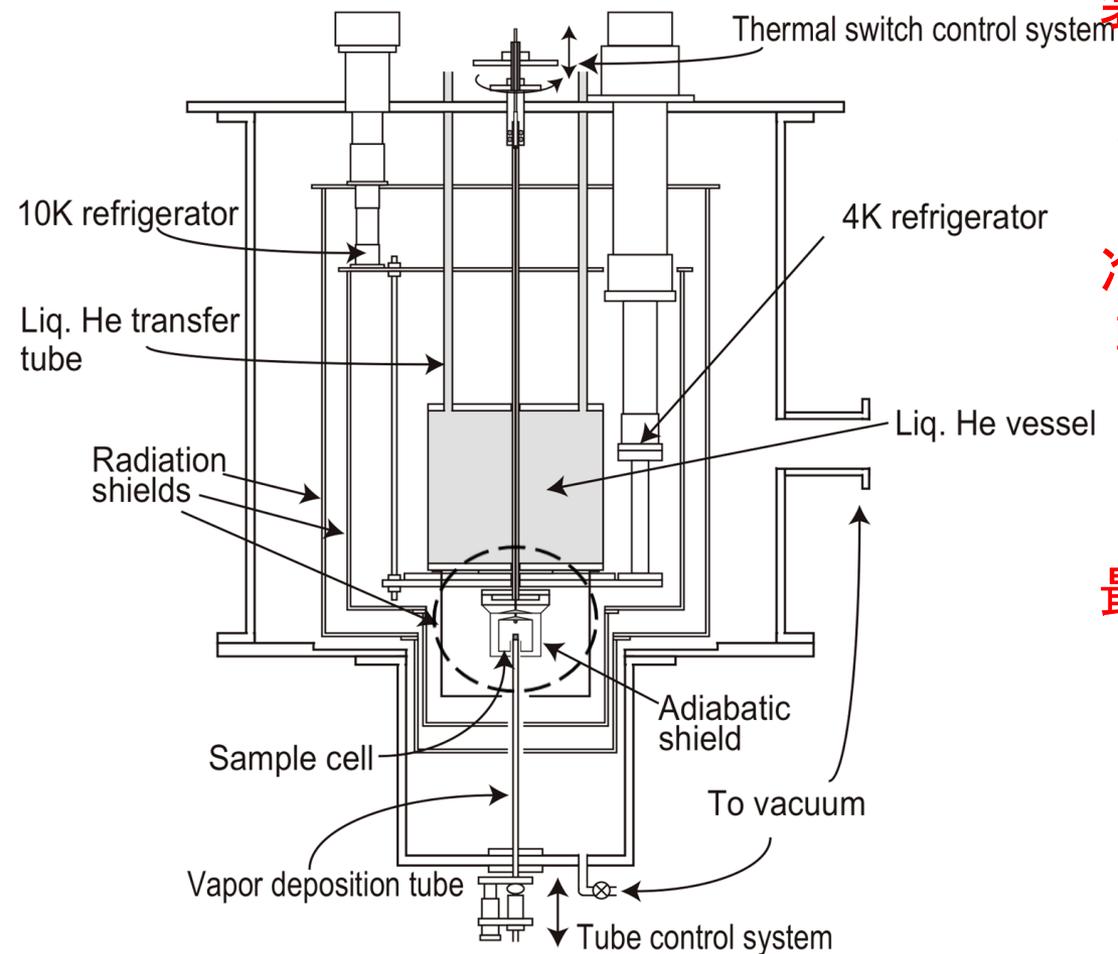
$$T = 5 \text{ K}$$

$C_p$  測定最低温

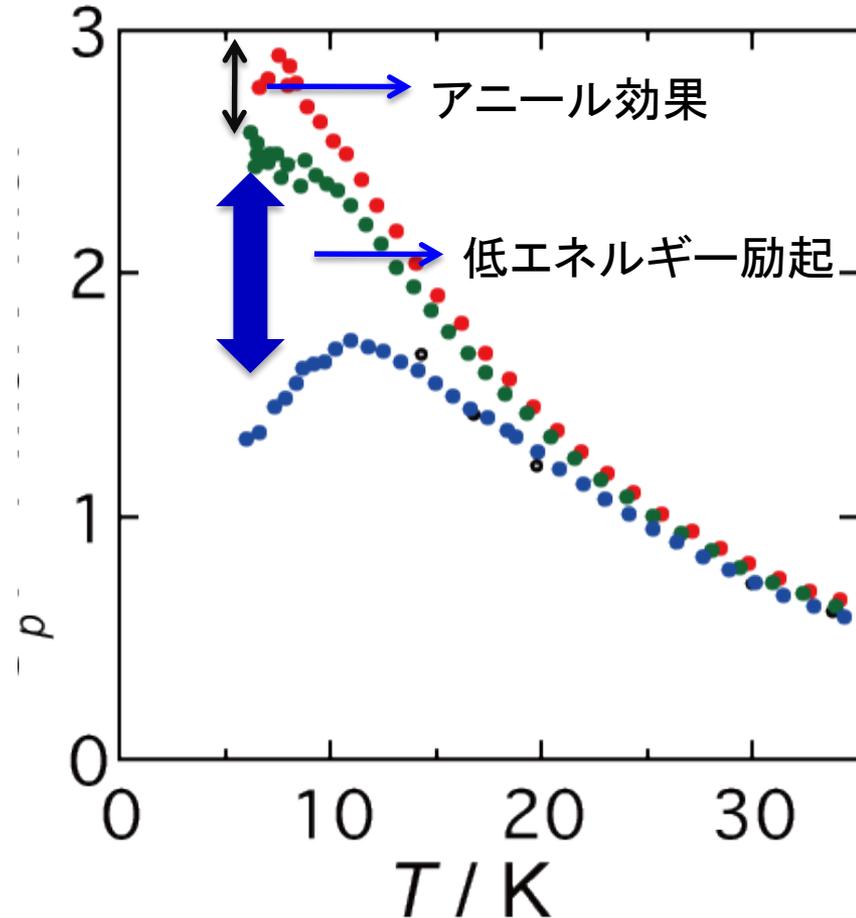
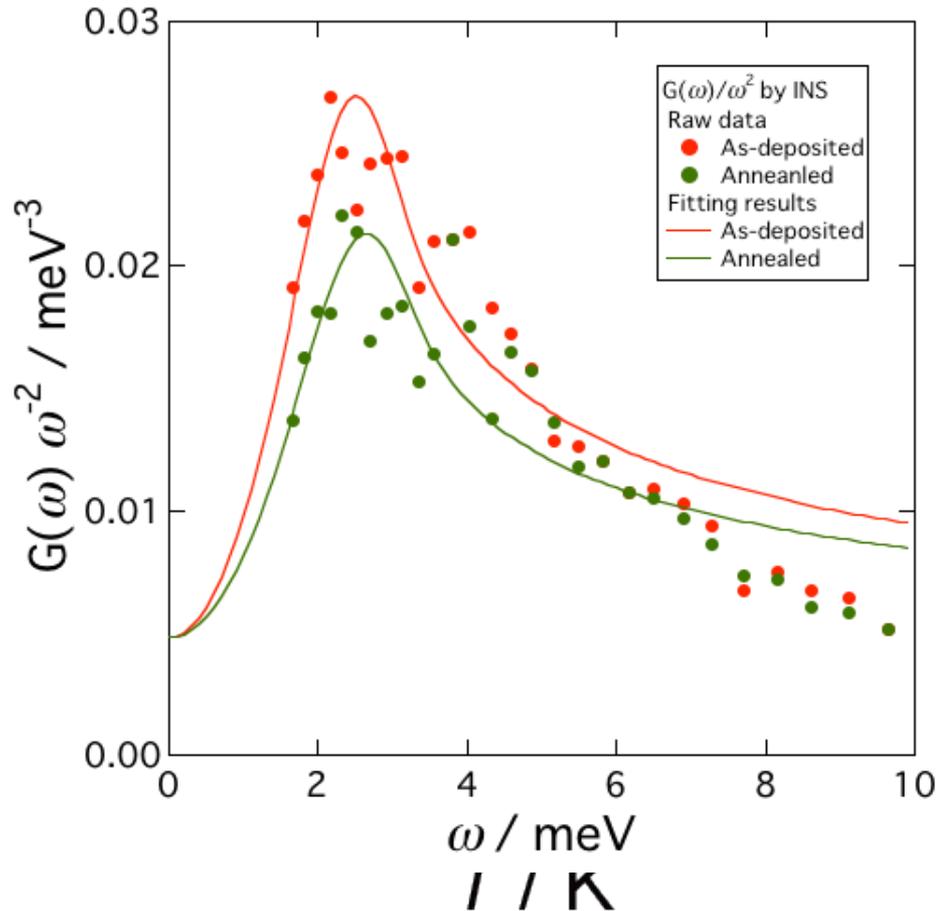
$$T > 2 \text{ K}$$

到達精度

$$\Delta C_p / C_p \sim 1 \%$$

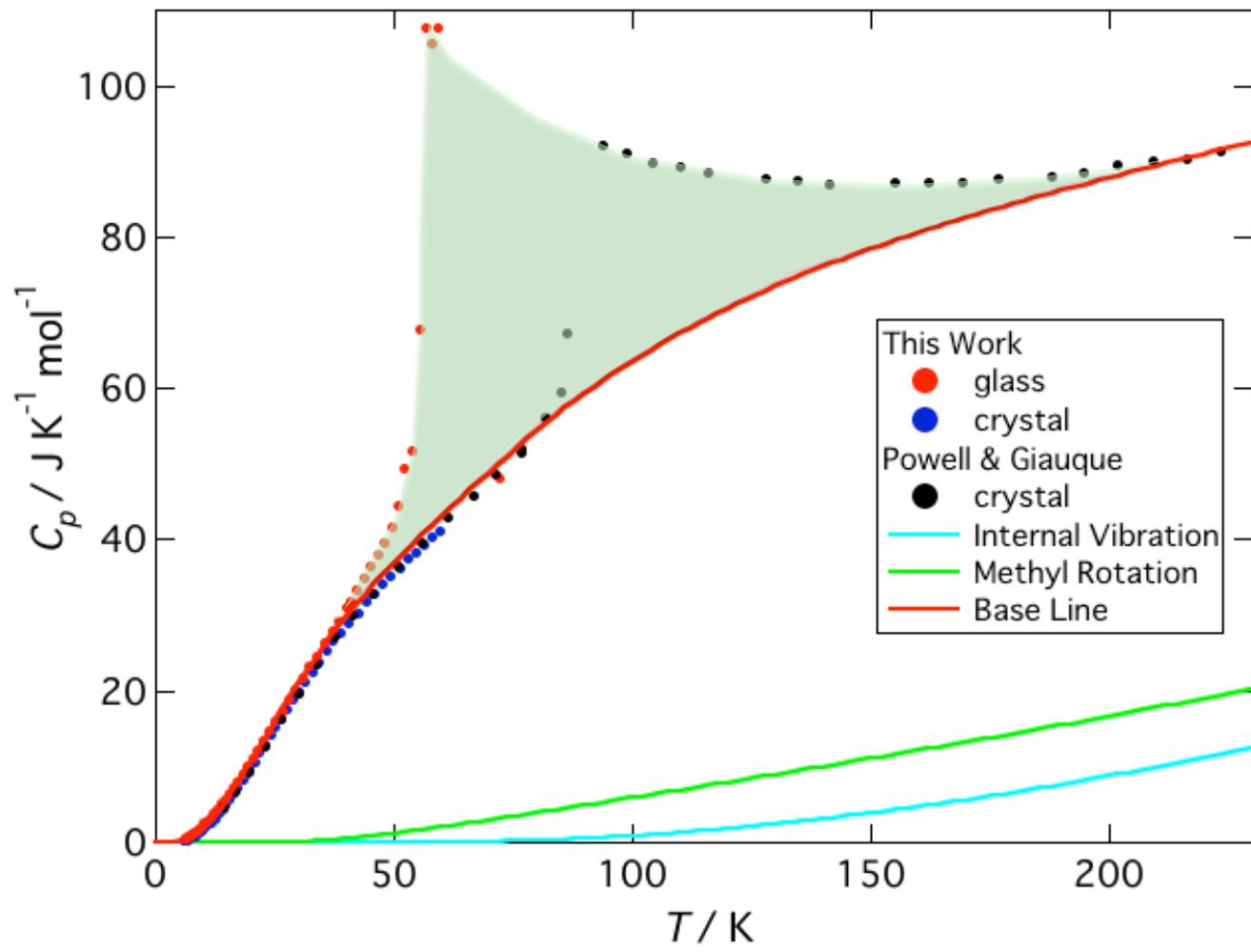


# 熱容量と低エネルギー励起(プロペン)

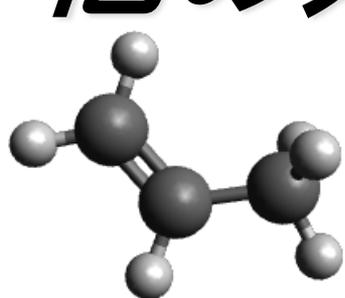


ガラス状態特有の低温での低エネルギー励起を観察  
約56 Kにおけるガラス転移の観察に成功

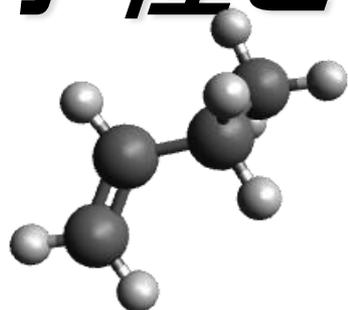
# 熱容量の分解



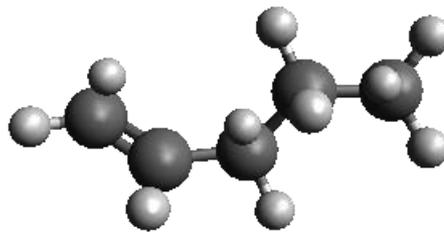
# 他の分子種との比較



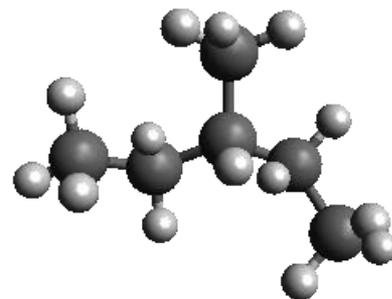
propene



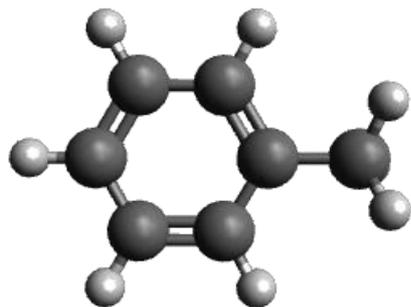
1-butene



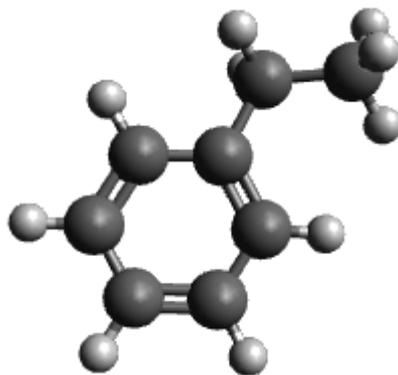
1-pentene



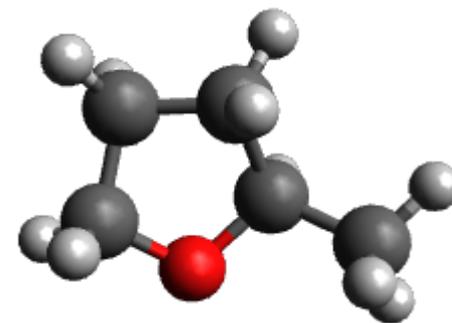
3-methylpentane  
(3MP)



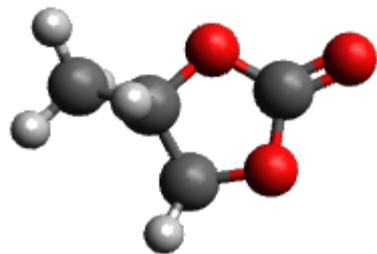
toluene



ethylbenzene  
(ETB)

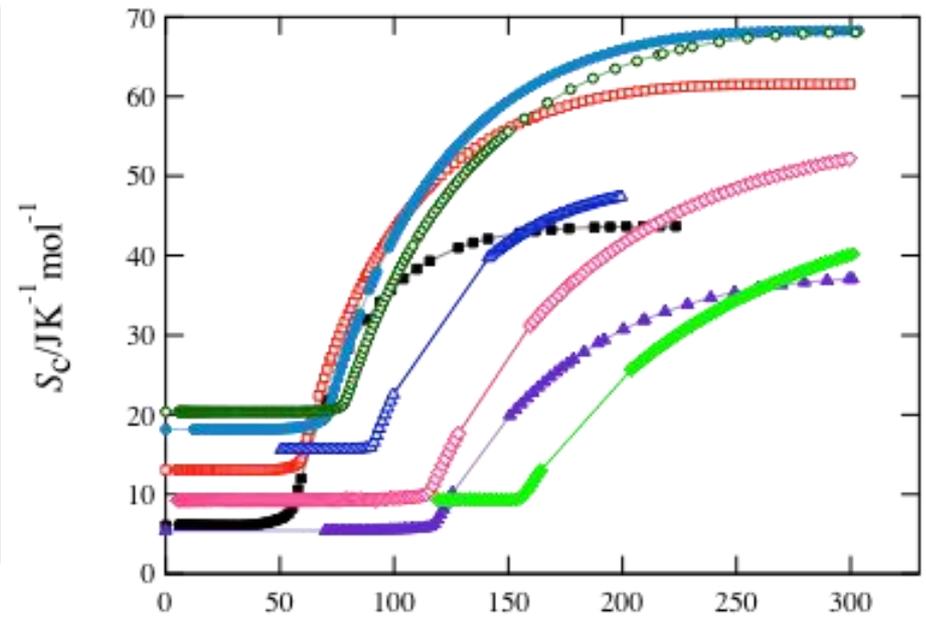
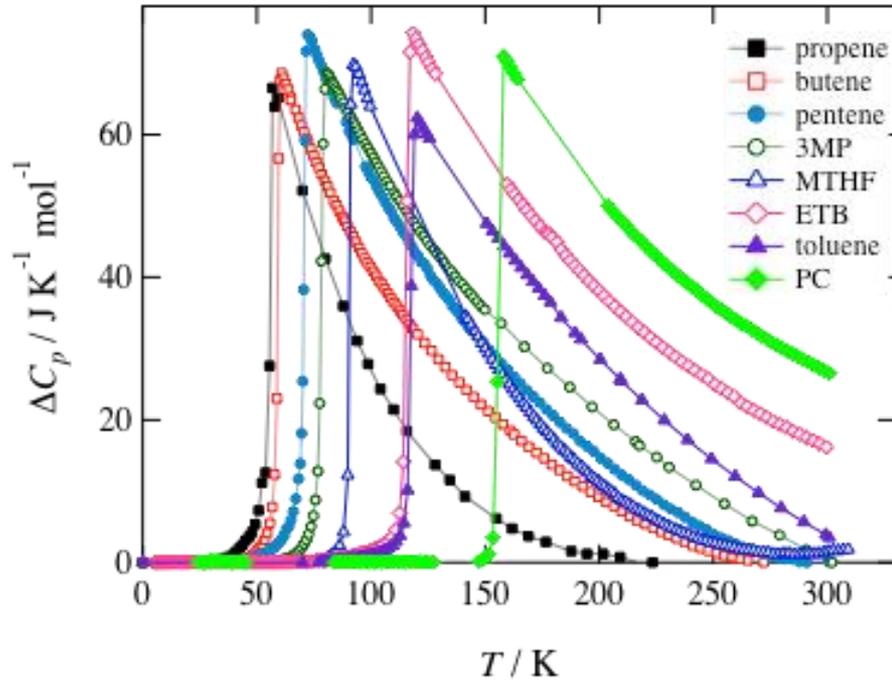


2-methyltetrahydrofuran  
(MTHF)



propylene carbonate  
(PC)

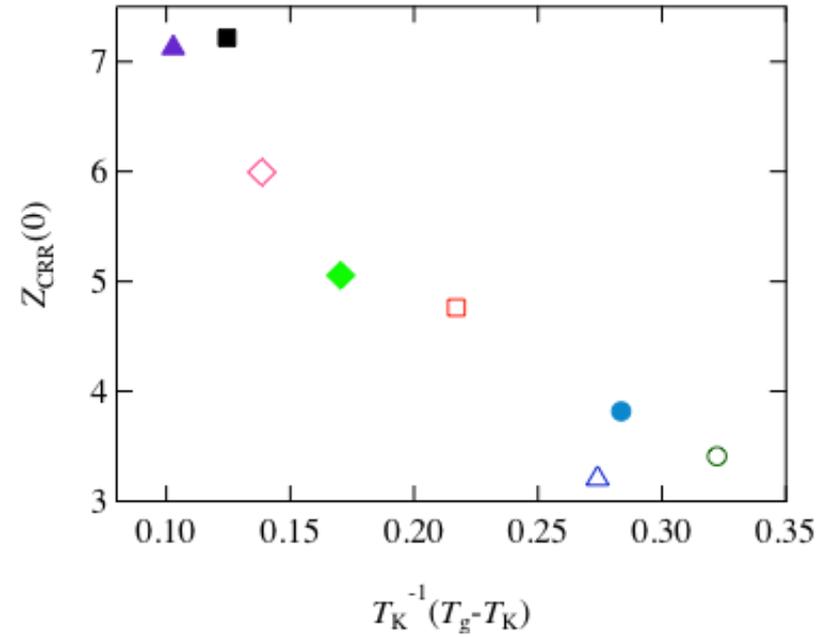
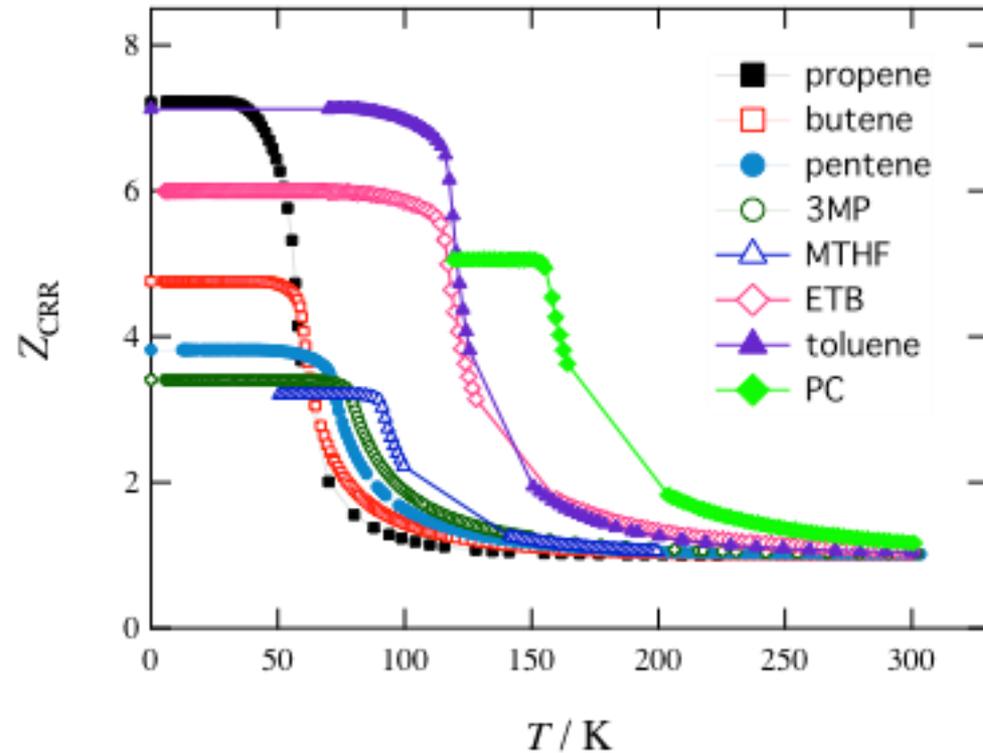
# 過剰熱容量とエントロピー



$$S_c(T) = \Delta_{\text{fus}} S - \int_T^{T_{\text{fus}}} \frac{[C_p^{\text{liq}}(T') - C_p^{\text{gl}}(T')]}{T'} dT' - \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{[C_p^{\text{gl}}(T') - C_p^{\text{cr}}(T')]}{T'} dT'$$

- 最大過剰熱容量の値が近い値
- 分子の複雑さ $\uparrow \Rightarrow$  残余エントロピー $\uparrow$
- プロペンの残余エントロピー  $\sim R \ln(2)$ 程度

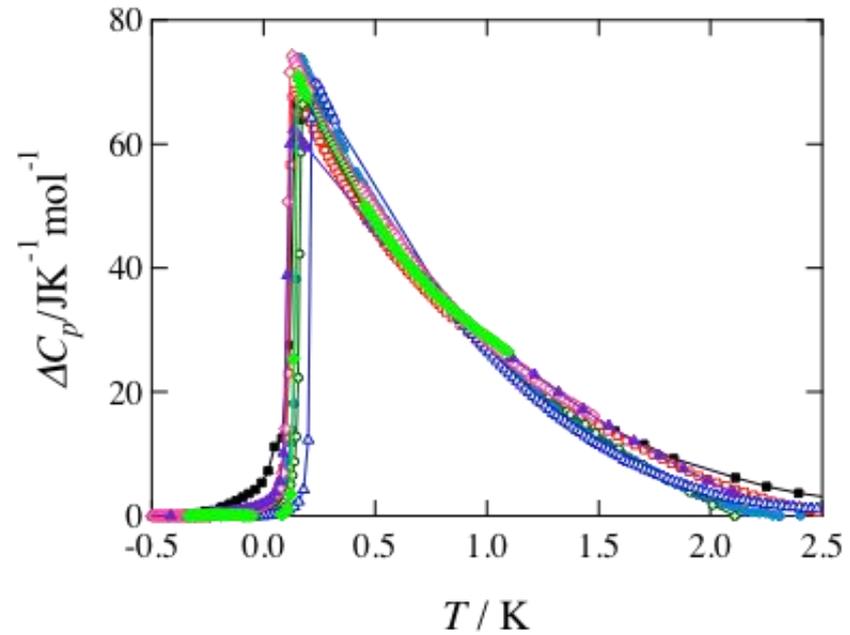
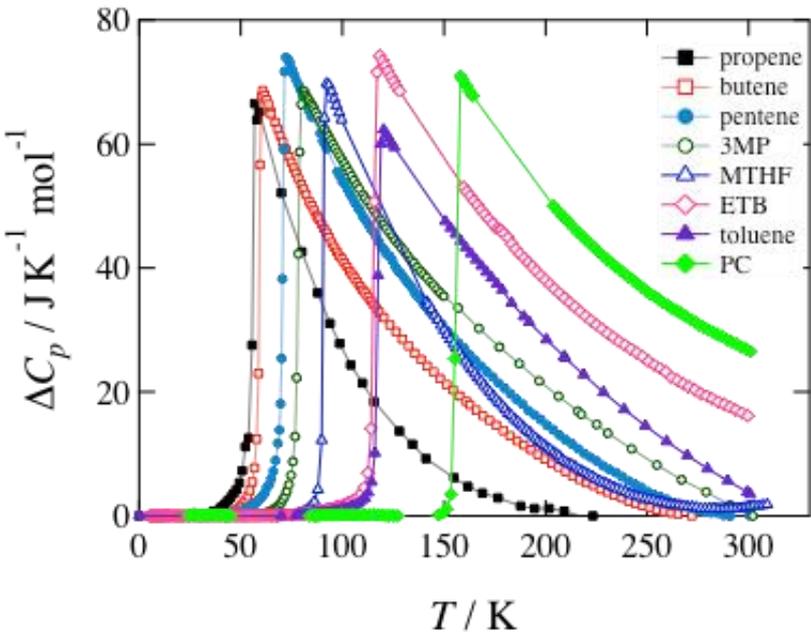
# 協同再配置領域の大きさ



$$Z_{CRR}(T) = \frac{S_c(\infty)}{S_c(T)}$$

- 分子種の大きさと、協同再配置領域の大きさに相関あり？

# 過剰熱容量のスケーリングと物理量



	propene	1-butene	1-pentene	3MP	MTHF	ETB	Toluene	PC
$T_g / K$	56.0	60.0	71.7	77.0	93	115	119	158
$T_K / K$	49.8	49.3	55.9	59.8	73	101	108	135
$T_g / T_K - 1$	0.12	0.22	0.28	0.32	0.27	0.14	0.10	0.17
$S_{res} / JK^{-1}mol^{-1}$	6.09	13.1	18.1	20.4	15.6	9.25	5.43	9.29
$Z_{CRR}(0)$	7.26	4.76	3.82	3.41	5.99	5.99	7.12	5.05

# まとめ

- ・ 低温蒸着用断熱型熱量計の開発
  - 従来の熱量計よりもより低温で蒸着，低温から測定可能な熱量計を開発
- ・ 単純分子ガラスの熱容量の測定
  - 四塩化炭素，及びプロペンのガラス形成とその熱容量測定
  - 両試料で低エネルギー励起およびそのアニール効果を見出した
  - プロペンについてはガラス転移を観測した
    - ⇒断熱型熱量計でガラス転移を観察した，世界でもっとも単純なもの！！
- ・ 低分子ガラスの普遍性の探求
  - 沸点近傍での液体の構造エントロピーの飽和
  - 過剰熱容量の値の近さと，スケーリング関係
  - 残余エントロピー，及び共同再配置領域の大きさと分子量の関係

# 夏の学校の思い出

