



Title	Thermal Study of the Glassy States in Simple Hydrocarbons
Author(s)	武田, 清
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3055543">https://doi.org/10.11501/3055543</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・（本籍）	たけ 武	だ 田	きよし 清
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	9 8 4 4	号
学位授与の日付	平成 3 年 6 月 20 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当 理学研究科 無機及び物理化学専攻		
学位論文名	Thermal Study of the Glassy States in Simple Hydrocarbons (簡単な炭化水素のガラス転移に関する熱的研究)		
論文審査委員	(主査) 教授	菅	宏
	(副査) 教授	金丸 文一	教授 徂徠 道夫

## 論文内容の要旨

低分子炭化水素は典型的な分子性物質であり、系統的な研究を行うのに適した系である。しかしながらその非晶質状態の研究は、ガラス転移温度が非常に低く、非晶質化が難しいことからこれまであまり研究されていない。本研究では、分子構造の簡単な炭化水素を用いて非晶質状態の熱的性質を調べた。

本研究では、液体ヘリウム温度での蒸着が可能な蒸着試料用示差熱分析装置を新たに製作した。この装置を用いて、これまでにガラス転移の報告されていない物質の非晶質化と熱分析的研究を行った。その結果、プロパンと 1-ペンテンで新たにガラス転移を見出した。また、蒸着した非晶性 *n*-アルカンではガラス転移温度以下で結晶化が起こることが明らかになった。

プロパン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテンを用い、炭化水素二成分系におけるガラス転移温度の組成依存性を調べた。1-ブテン-1-ペンテン系は比較的直線的な、またそれ以外の系は下に凸の組成依存性を示した。この結果をエントロピー理論に基づいた正則溶液モデルで解析した。プロパン-プロペン系のガラス転移温度の組成依存性はこのモデルでは説明できなかった。このことは系の過剰配置エントロピーが無視できないことを意味している。

ガラス転移温度領域におけるエンタルピー緩和現象を断熱型熱量計を用いて追跡し、緩和過程の特性化を行った。特に、蒸着試料と液体急冷試料、および発熱過程と吸熱過程の比較を試みた。

まず 1-ペンテンを用いて蒸着試料と液体急冷試料のエンタルピー緩和現象を測定した。蒸着試料の緩和挙動はガラス転移温度よりも 20 K 以上低い温度から観測され、低温においてはエンタルピー的に非常に高い状態にあることが判明した。幾つかの温度域で長時間緩和過程を追跡し、エントロピー

一理論で解析した。Adam-Gibbs プロットはいずれもよい直線性を示し、Adam-Gibbs 理論がこの系で成立っていることを示している。液体急冷試料と蒸着試料の緩和過程を同じ温度で観測して Adam-Gibbs プロットを行った。その傾きは蒸着試料の方が大きく、ガラス状態の微視的構造の違いを反映している。

次に 1-ブテンを用いて液体急冷試料の発熱過程と吸熱過程の比較を試みた。いずれも非指数関数的な挙動を示し、緩和関数は吸熱過程の方が指数関数に近い関数形となった。Adam-Gibbs プロットは、発熱過程については正の傾きを持つ直線にのったが、吸熱過程については負の傾向を示した。Adam-Gibbs プロットの傾きの物理的意味からはこの結果を理解することはできない。このことはガラス状態を特徴づける物理量として配置エントロピー以外の量が必要であることを示唆している。

## 論文審査の結果の要旨

近年、液体急冷の古典的方法以外に非晶質固体を作成する方法が数多く開発されているが、実用化が先行してガラス転移、残余エントロピー、エンタルピー緩和などに関する特性評価の多くが市販の示差走査熱量計によるものが多いことに鑑み、系のエントロピーの絶対値を測定しうる断熱型カロリメータを用い、緩和時間が系の配置エントロピーと温度によって支配されるとする Adam-Gibbs 式の定量的評価を始めて試み、とくに同一物質に対して液体急冷と蒸気凝結法によって作られた非晶質固体の熱力学的研究を先駆的に進めた。更に結晶化し易い物質に対して蒸気凝結型熱分析装置を開発し、単純な系の非晶化にも一部成功した。系としてはファンデルワールス力が支配的な直鎖状炭化水素を選び、飽和系と末端に二重結合を有する不飽和系のガラス形成能力についても検討を加えた。次のような結論が導かれた。(1) 1-オレフィン系は良いガラス形成物質で、液体の徐冷によってもガラス状態を得ることができる。対照的にパラフィン系は非常に結晶化し易く、4.2 K の低温壁への蒸着によっても非晶化しないものが存在する。蒸着法で得られた非晶質固体は、液体急冷で得られたものと同じガラス転移点を示すが、それより遥か低温側から特有のエンタルピー緩和を起こす。この低温エンタルピー緩和は Adam-Gibbs 式によってよく再現され、平衡から遥か離れた非平衡状態にもこの式の適用性を示す。(2)  $n$ -ブタンと 1-ブテンの二成分系はガラス形成能力が極端に異なる系で、ガラス転移-結晶化-融解の典型的パターンは、 $n$ -ブタンのある組成以上では現われず、ガラス転移点下で結晶化が起こりうることを示す。即ち、蒸着法のような特殊な方法で作られた非晶質固体では、高温液体で広く成立する Stokes-Einstein 則からの背離があることを示唆している。(3) 二成分系については、ほぼ理想溶体の仮定に立って Adam-Gibbs 式より推定されるガラス転移点で良く近似される。ずれを示す系については、その変位量より、逆に過剰混合配置エントロピーを算出する方法を開発した。(4) 1-ペンテンについては、蒸着試料も液体急冷試料もそのエンタルピー緩和時間は共に Adam-Gibbs 式で再現されるが、曲線の勾配、従って緩和を起こしうる最小クラスターに差異があることを明らかにし、非平衡状態の多様性を示した。(5) 1-ブテンについては、過剰エンタルピーの正負両方向からの緩和過程に明瞭な非対称性を観測した。両過程に対して Adam-Gibbs 式が適用で

きるが、過剰エンタルピー負側からの緩和に対しては、物理的意味の不適切なパラメータが導かれ、同式の適用限界も明らかにした。

以上のように自家製の特殊装置を駆使してガラス状態の非平衡熱力学的研究を精力的に進め、ガラス状態の認識を深める上で多大の寄与をした研究内容は、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。