

低分子非晶質のエンタルピー緩和と熱測定

武田 清

(平成4年7月6日受理)

Calorimetric Studies of Enthalpy Relaxations in Simple Molecular Glasses

Kiyoshi Takeda

(Received July 6, 1992)

Recent calorimetric studies of the enthalpy relaxation in simple molecular glasses were summarized from the viewpoint of the entropy theory. Especially, enthalpy relaxations of some glasses formed by unconventional techniques were described. From the quantitative experiments with high precision, the differences were discussed in the relaxational behavior of non-crystalline samples formed by liquid-quenching and other techniques. The utility and limitations of the Adam-Gibbs theory have been clarified.

1. 緒言

非晶質状態には過冷却液体としての準安定性、およびガラス性液体としての非平衡性という2つの側面があり、そのために有限な寿命をもつ。準安定状態としての性質は結晶化、非平衡状態としての性質は構造緩和現象という形で現れる。これらの現象は、二つの異なる自由エネルギー曲面間での相転移と一つの曲面内での緩和現象であり、熱力学的に厳密に区別されるプロセスである。しかしながらこれらはいずれも非晶質がより安定な平衡構造へ近付いていく過程であり、その素過程はどちらも液体中の分子配置の揺らぎを通じて進行する。

ガラス転移温度領域で観測されるエンタルピー緩和現象は、構造緩和現象のエネルギー論的側面の現れである。構造緩和が非常に長いタイムスケールでの短距離秩序構造の安定化であることから、エンタルピー緩和を通して熱測定により分子運動を捉えることが可能となる²⁾。また近年、特に高分子のダイナミクスを中心として、非常に遅い緩和

過程を示す複雑系が理論的研究の対象となっており^{3,4)}、この意味でも非晶質の構造緩和現象には大いに興味を持たれている。この様な観点から、構造緩和現象の研究は出来る限り単純な相互作用をする系の研究が望まれる。従来この様な研究は主に高分子材料やケイ酸塩をはじめとする共有結合性ガラス、もしくは非晶質金属系などを用いて行われてきた。これらの系での研究が多いのは、高分子やケイ酸塩では非晶質を得やすいことが、また非晶質金属では応用的重要性が高いことが大きな理由である。しかしながら、高分子での絡みあいの効果やケイ酸塩での強い異方性相互作用、また金属での相互作用ポテンシャルの振動的挙動⁵⁾により、これらの系は非常に複雑な相互作用をしている系と考えるべきである。それに対して分子性物質の場合、相互作用が主に分散力に支配され、そのポテンシャル関数もLennard-Jonesポテンシャルを始めとする簡単な初等関数を用いたモデル関数で近似することが可能である。このように理論的研究との関係からは、低分子物質が重要な研究対象であると考えられる。実際、計算機実験でもっともよく研究されているアルゴンは典型的なVan der Waals液体である。

この様に重要な研究対象であるにも拘らず、低分子物質についての実験的研究はこれまでほとんど行なわれていな

鳴門教育大学：〒772 鳴門市鳴門町高島
Naruto University of Education, Takashima, Naruto-cho,
Naruto-shi, 772, Japan

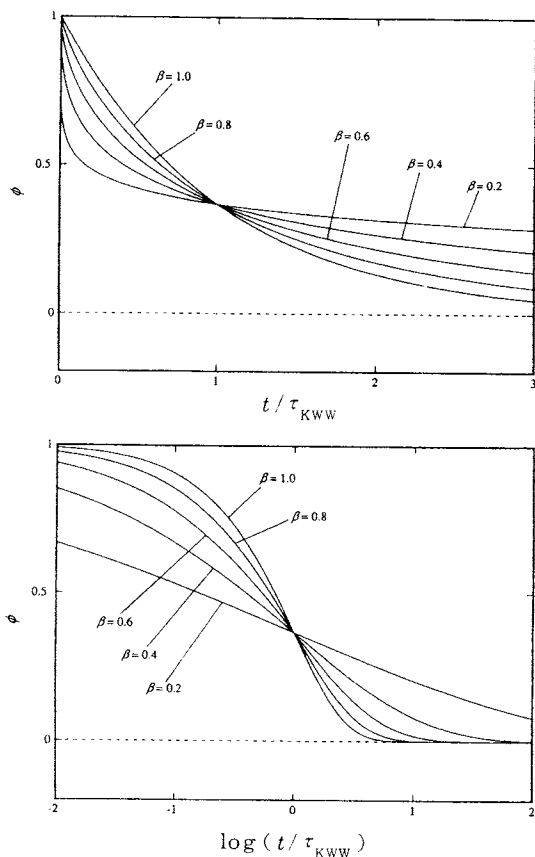


Fig.1 Functional forms of the KWW function with various values of β , drawn as a function of t/τ_{KWW} (upper) and $\log(t/\tau_{KWW})$ (lower).

かった。これは、低分子物質では結晶化が容易に起こることから非晶化が困難であることが最も大きな理由であろう。現在までに非晶化が実現された物質のうち、もっとも簡単な物質であるアルゴン⁸⁾で詳細な物性研究が行われていないのもこの様な理由による。この他にもガラス転移温度が低いために実験的な困難が伴うこと、緩和現象が非常に小さな変化しか示さないことから充分な測定感度を得るのが難しかったことなどが理由として考えられる。

最近、特に低分子物質について、エンタルピー緩和の精密な定量的研究が行われるようになった。そこで本稿では、熱測定の立場から、低分子非晶質のエンタルピー緩和現象についての研究を紹介する。

2. 構造緩和現象の特徴

液体の緩和過程は分子配置の自由度に関連して起こることから、広い意味においては構造緩和現象は液体に見られ

る緩和現象一般を意味すると考えられる。従って、構造緩和現象の研究は過冷却液体の誘電緩和測定などを通して活発に研究が行われてきたとすることができる。しかしこれらの比較的高温域の挙動に対して、低温における過冷却液体では短距離秩序の発達とそれに伴う強い分子相関のため高温とはかなり異なった緩和挙動を示す。特にガラス転移温度領域で観測される構造緩和現象は強い非線形性を帯びることが知られており、緩和過程の非指数関数性および非対称性という2つの特徴を合わせもつ⁹⁾。

非指数関数性とは緩和関数が単純な指数関数では表されず、長時間領域で急激に緩和速度が低下し、いわゆる“ロングタイムテール”が観測されることである。この様な緩和関数はしばしばKohlrausch-Williams-Watts(KWW)型関数

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau_{KWW})^\beta] \quad (\text{ただし } 0 < \beta \leq 1) \quad (1)$$

でよく再現されることが知られている。非指数関数性パラメータ β の値が小さくなるほど緩和関数は大きなロングタイムテールを持つ(Fig.1参照)。KWWの挙動はより高温域での緩和過程にも現れるが^{10,11)}、ガラス転移温度領域では特にこの傾向が強くなり、ゆっくりとした応答を示す系の基本的特徴として注目される現象である。

緩和過程の非対称性とは、同じ外部条件下で平衡状態に向う緩和過程において平衡からのずれの符号によってその緩和過程の性質(たとえば緩和時間や緩和関数の形)が異なることである。このような現象は高分子試料の体積緩和で主に研究されていた^{9,12-14)}。この非対称性を単純なモデルで説明することは不可能であり、これまでの研究でも多数のパラメータを含む理論で議論されてきた¹⁵⁾。しかしながらこれらの理論に含まれるパラメータは物理的意味が明確でなく、現在のところ解釈も困難な状況にあると思われる。このような緩和現象の非対称性は高温での緩和現象で観測されたことはこれまでにはなく、 T_g 領域の緩和過程に特有の現象である。非晶質の非エルゴード的性質の現れであると考えられる。

3. ガラス転移とエントロピー理論

Gibbsらは過冷却液体分子の再配置運動の速度を分子配置の自由度に基づくエントロピー(配置エントロピー)と関連づけることによりガラス転移を議論した¹⁶⁾。Adam-Gibbs(AG)の理論によれば¹⁷⁾過冷却液体における協同的再配置運動の緩和時間 τ の温度依存性は配置エントロピー S_c に依存し、次式により表される。

$$\tau = A \exp(B / T S_c) \quad (2)$$

ここで T は絶対温度、 A 、 B は正の定数である。小國ら¹⁸⁾はAG式に従って、 $\log \tau$ vs $(T S_c)^{-1}$ のプロットを提案し

た。この様なプロットをここではAGプロットと呼ぶ。

S_c は次式により、熱容量データから算出することができる¹⁸⁾。

$$S_c = S_c(T_{fus}) + \int_{T_{fus}}^{T_f} \frac{C_c}{T} dT \quad (3)$$

ここで T_f は仮想温度^{9,19)}と呼ばれる物理量で、非晶質の構造を特徴付ける温度である。 C_c は配置の熱容量で、平衡液体の全熱容量から振動部分の熱容量を差し引いたものであり、 $C_c = C_p(\text{liq}) - C_p(\text{cry})$ と近似することができる。また、融点に於ける配置エントロピー $S_c(T_{fus})$ は、融点直下の結晶相が完全結晶である場合には、融解のエントロピーと近似的に一致する。従って(3)式は次の様に書ける。

$$S_c = \Delta_{fus}S + \int_{T_{fus}}^{T_f} \frac{C_p(\text{liq}) - C_p(\text{cry})}{T} dT \quad (4)$$

この式に従って、配置エントロピーを実験的に算出することができる。

また τ は次式で定義される有効緩和時間 τ_{eff} として、配置エントロピーの時間依存性から求める^{15,18,20)}。

$$\tau_{\text{eff}} = - \frac{\Delta H_c(t)}{d\Delta H_c / dt} \quad (5)$$

ただし、 $\Delta H_c(t)$ はガラス状態と平衡液体との配置エントロピーの差であり、エントロピー緩和で観測される自発的温度ドリフト速度に、熱容量を乗じることにより時間の関数として得られる。

エントロピー理論は、以下の様な理由により、前節で述べたエントロピー緩和の2つの性質を少なくとも定性的には説明することができる。

- ①発熱的エントロピー緩和現象では配置エントロピーが減少するプロセスであるため、AG式によれば時間とともに緩和時間は増大する
- ②平衡からのいずれの符号の違いはエントロピーの時間変化の符号の違いに対応するため緩和時間の時間変化も異なったものとなる

エントロピー理論は、過冷却液体の分子運動速度が、唯一の内部パラメータとして S_c のみに依存するとして展開されているのが大きな特徴である。この様な単一パラメータ理論であることによる限界も見出されている。

4. 断熱法カロリメトリーとエントロピー緩和現象

ガラス転移現象は凝縮相内の熱異常としては小さな部類に属するため、エントロピー緩和過程の精密な熱量測定は断熱法以外では不可能である。本節では液体急冷法によって作成された非晶質1-ペンテンを例に取り、断熱型熱容量

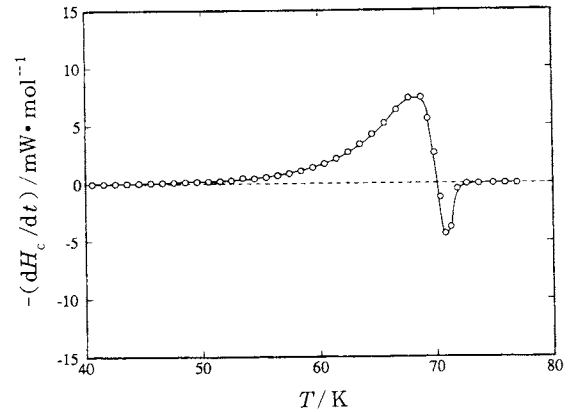


Fig.2 Temperature dependence of enthalpy relaxation rate of liquid-quenched 1-pentene observed on the pathway of the adiabatic heat capacity measurement.

カロリメータでのエントロピー緩和測定を通じて、非晶質の T_g 附近での一般的な振舞いについて述べる。

断熱法では、エントロピー緩和は試料容器の自発的温度ドリフトとして観測される。Fig.2は1-ペンテンの断続加熱による熱容量測定中に T_g 領域で観測されたエントロピー緩和速度(単位時間当りの発熱量)の温度変化を示している²¹⁾。図の様に $T_g(=70\text{K})$ 附近で発熱、およびそれに続く吸熱的な異常が観測される。この様な振舞いはガラス転移現象に共通して見られるものであり²⁾、ガラス性結晶等²²⁾でも同様に観測される。これを時間に積分すると、この熱容量測定中に緩和した配置エントロピー量が算出される。これを温度の関数としてプロットしたものがFig.3である。この階段状の図中、縦軸に平行な部分は断熱条件下で試料が自発的に緩和した量を、横軸に平行な部分は試料容器をヒーターで加熱・昇温したことを表している。

Fig.4は T_g 直上で平衡にある過冷却液体を T_g 直下の68.6Kまで急冷した後、断熱条件下においた時の試料容器の自発的温度変化を示している。発熱的エントロピー緩和現象が観測される。この曲線から熱洩れによる効果を差し引いて熱容量をかけると配置エントロピーの時間変化が得られる。

5. 特殊な方法で作成された非晶質のエントロピー緩和現象

液体急冷法以外の方法で非晶化した物質のエントロピー緩和現象について述べる。とくに蒸着法、固体粉碎法、加圧法を用いた研究例を取り上げる。

5.1 蒸着法

低分子物質では一般に T_g が低く結晶化も起こりやすいこ

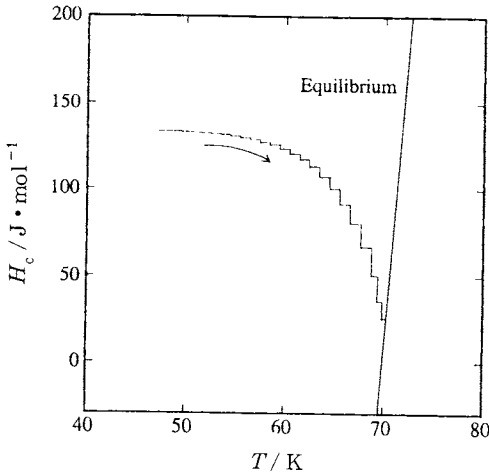


Fig.3 Enthalpy relaxation process of liquid-quenched 1-pentene followed during the heat capacity measurement.

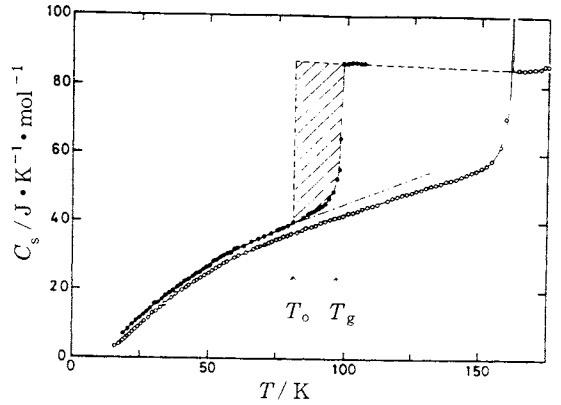


Fig.5 Molar heat capacities of butyronitrile of non-crystalline(●), crystalline and liquid(○) samples. T_o and T_g denote the Kauzmann temperature and the glass transition temperature, respectively.

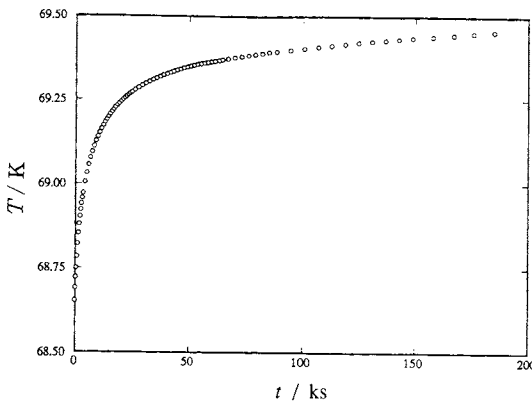


Fig.4 Temperature change of the sample cell under the adiabatic condition observed after the rapid cooling from 75 to 68.5 K.

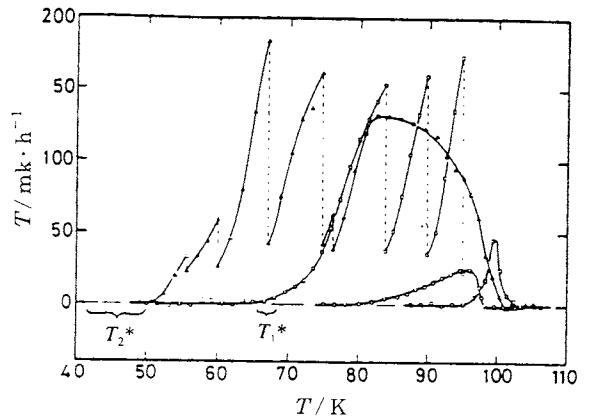


Fig.6 Spontaneous temperature drift rates of the vapor-deposited(□:VQ1,▲:VQ2), liquid-quenched(○) butyronitrile. T_1^* and T_2^* denote the vapor-deposition temperatures of VQ1 and VQ2 samples, respectively. Broken lines indicate slowing down of the relaxation rate caused by annealing processes.

とから、しばしば液体急冷法による非晶化が困難となる。このため、極端に高い冷却速度で非晶化を行う必要がでてくる。低分子物質の場合には蒸着法を用いることが多く、簡単な計算によれば、 10^{14} K s^{-1} に達する冷却速度が得られる⁸⁾。

Fig.5は樋川²³⁾により測定されたブチロニトリルの熱容量の温度依存性である。液体急冷試料と蒸着試料は熱容量もガラス転移温度もほぼ一致し、静的な性質には両者に顕著な差異はない。しかしエンタルピー緩和挙動には大きな相違が現れる。Fig.6は非晶質ブチロニトリルの熱容量測定中に観測された自発的温度ドリフト速度を表している。

蒸着試料(▲, □)では蒸着温度域以上で非常に大きな発熱が観測されるが、この温度域は液体急冷試料(○)で発熱が観測される領域よりもはるかに低温であることがわかる。破線部分は、緩和過程を追跡する目的で断熱条件下でアニーリングしたことにより、緩和速度が低下したことを表している。昇温を再開すると、再び大きな発熱的エンタルピー緩和が観測される。このことから蒸着試料は、低温に

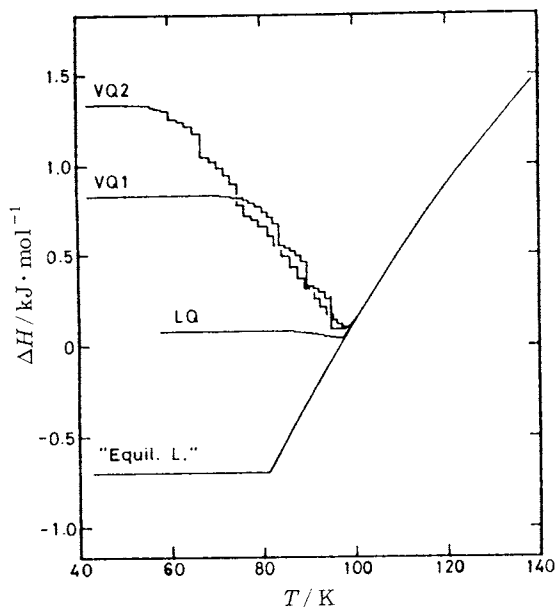


Fig.7 Enthalpy relaxation processes of vapor-deposited (VQ1 and VQ2) and liquid-quenched(LQ)samples.

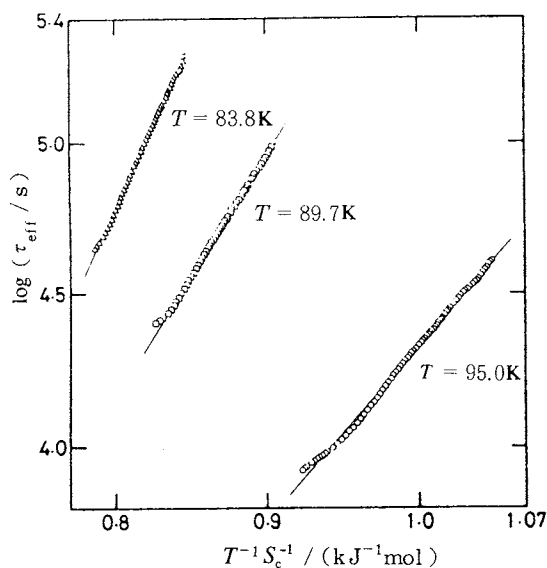


Fig.8 Adam-Gibbs plots of the vapor-deposited butyronitrile.

於いて十分にアニールした後にも平衡には到達していないことがわかる。言い換えると、液体急冷試料と較べて遥かに大きなロングタイムテイルが存在することを示唆している。

このデータからエンタルピー緩和量を算出したものがFig.7である。液体急冷試料に較べると、蒸着試料の総緩和量(発熱量)は遥かに大きいことがわかる。この例のように非常に低温から観測される大きなエンタルピー緩和現象は、非晶質金属のように超急冷法で非晶化された試料でも観測されている²⁴⁾。これらの低温エンタルピー緩和は液体を(蒸着法と較べて)ゆっくりと冷却して得た液体急冷試料等では通常見られない現象であり、極端に高い冷却速度で作成された非晶質試料が非常に高いエンタルピーを有することに起因するものである²⁵⁾。

Fig.8は蒸着試料について幾つかの温度で発熱的緩和現象を追跡したデータを元にしたAGプロットである¹⁸⁾。いずれの温度においても非常によい直線性を示している。 S_c と τ_{eff} は全く別の道筋で算出される物理量であることを考慮すると、この結果はAG理論の正当性を物語っていると考えられる。

5.2 固体粉碎法

ある種の結晶を乳ばち等ですり潰すと非晶化が起こる。これは機械的仕事によって最安定結晶相を準安定液体相に変化させる過程と見なせる²⁶⁾。しかし低分子固体の非晶化がこの方法で行われるのはあまり例がない。

筑紫ら²⁷⁾はトリ-O-メチル-β-シクロデキストリン(TMCD)の固体粉碎試料および液体急冷試料の熱容量を測定した。Fig.9に熱容量、Fig.10に熱容量測定中に観測されたエンタルピー緩和速度の温度依存性を示す。二種類の非晶質は室温以下ではいずれも熱異常を示さず、熱容量もほぼ一致している。しかし室温以上の振舞は大きく異なる。固体粉碎試料では室温以上で吸熱が観測された後に発熱に転じている。また室温付近の吸熱にもなって熱容量の値もわずかに大きくなっている(Fig.11)。この様な効果は試

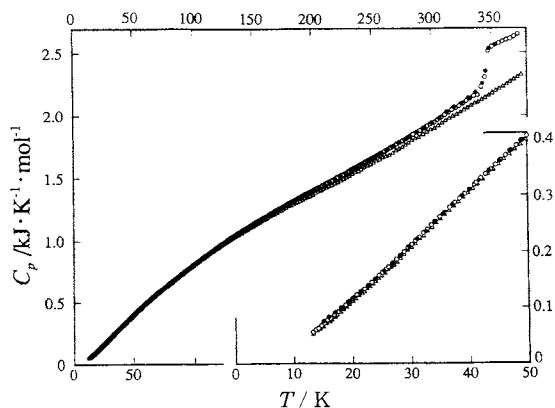


Fig.9 Molar heat capacities of TMCD.

- ,Ground amorphous solids;
- ,Liquid-quenched glass; △,Crystal.

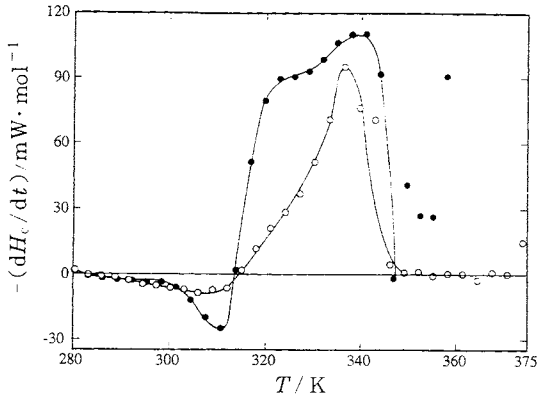


Fig.10 Enthalpy relaxation rates of solid-ground(●) and liquid-quenched(○) TMCD observed in the heat capacity measurement.

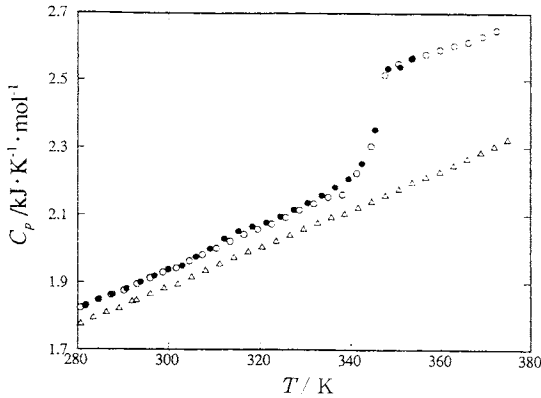


Fig.11 Heat capacities of TMCD between 280 and 380 K.

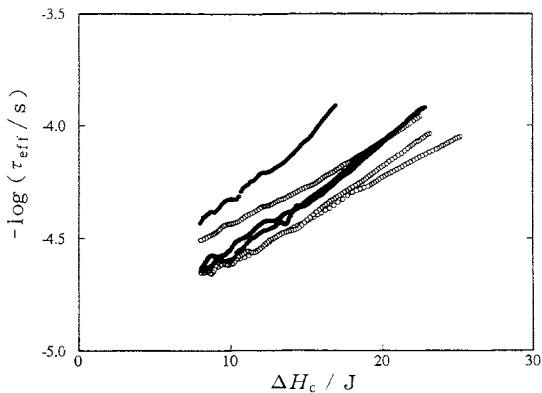


Fig.12 Plots of $-\log(\tau_{\text{eff}})$ vs. ΔH_c of enthalpy relaxations of 1-propanol observed after the temperature(○) or pressure(●) Jump at various temperatures and pressures.

料に分布のある場合に見られるものであり、粉碎の操作によって分子の環境に著しい不均一性が生じていると見られる²⁷⁾。また、固体粉碎試料では液体急冷試料よりも結晶化温度が低いという結果も出ており²⁶⁾、筑紫等は固体粉碎試料中には微小な結晶核が残っているものと考えている。この事からも固体粉碎試料には微視的な不均一性が存在することが想像される²⁶⁾。

5.3 加圧法

T_g が圧力により変化することから、圧力の変化によってもガラスを作成することができる。このような場合に緩和過程の振舞がエントロピー理論で説明できるかどうかは興味深い問題である。

高原らは1-プロパノールの高圧熱容量測定から、積 $T_g S_g(T_g)$ が圧力によらずほぼ一定となることを見出し、AG理論の正当性を示唆した²⁸⁾。さらに彼らは T_g 附近で圧力ジャンプによりガラスを作成してエントルピー緩和を観測した²⁹⁾。1-プロパノールの T_g は正の圧力依存性を示すことから、加圧によってガラス状態に移る。これを加圧下での温度ジャンプ(急冷)によって観測されるエントルピー緩和過程と比較した。Fig.12はエントルピーの時間変化から有効緩和時間を算出し、その対数を配置エントルピーに対してプロットしたものである。この実験の範囲内ではエントロピーの圧力変化は非常に小さく、緩和過程で起るエントロピー変化は無視できる程度であることから²⁹⁾、AG理論からはほとんど緩和時間の変化が起らないと考えられる。しかし実測された緩和時間の変化はいずれも同程度であり、温度ジャンプと圧力ジャンプでよく似た傾向を示している。この事は緩和時間が配置エントロピーという単一のパラメータに支配されていると考えたと説明することができない。圧力ジャンプにともなうガラス転移現象を議論するにはさらに他のパラメータを導入した理論が必要であることを意味している。

6. エントルピー緩和過程の非対称性

エントルピー緩和現象の場合、緩和過程の非対称性は発熱過程と吸熱過程の挙動の違いとして観測できる。熱力学的には両者はそれぞれエントロピー減少とエントロピー増大の過程であり、AG理論によれば有効緩和時間の時間変化の違いとなって現れる。

武田ら³⁰⁾は1-ブテンの液体急冷試料を用いて、同一温度でのエントルピー緩和を放熱、吸熱の両側から観測した。Fig.13は58K附近での配置エントルピーの緩和関数を時間の対数に対して示したものである。吸熱、放熱で非対称な形をしているのがわかる。またKWW関数の非指数関数性パラメータ β も吸熱過程の方が大きく、長時間領域におけるロングタイムテイルは相対的に吸熱過程の方が小さいこ

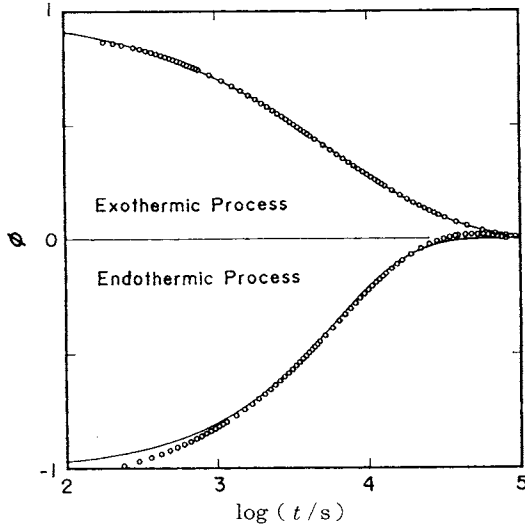


Fig.13 Reduced enthalpy relaxation function $\phi(t)$ ($=\Delta H_c(t)/\Delta H_c(0)$) of 1-butene plotted against $\log t$ for the exothermic and endothermic processes. Lines in the figure denote the best fit curve of KWW functions.

Best fit values of non-exponentiality parameter β are 0.56 and 0.84 for exothermic and endothermic processes, respectively.

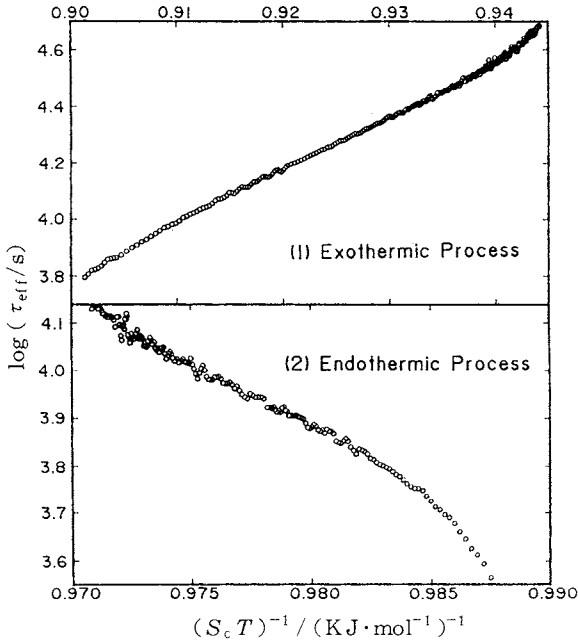


Fig.14 Adam-Gibbs plots of 1-butene for the exo- and endothermic enthalpy relaxations.

とが分る。この結果から長時間領域での有効緩和時間の変化が吸熱過程の方が速く、AG理論の予想と定性的には合致している。

しかしFig.14のように吸熱過程のAGプロットは全く直線的にならず、その全体的な傾きも負となる。このことからAG式は少なくとも吸熱過程では成立していないことがわかる。この結果は、 T_g 附近では液体内の分子の環境が空間的に分布しており、その結果分子運動速度にも空間的分布があることにより説明しうる。巨視的には等方的で不均一性をあまり顕著に見せない液体状態も、 T_g 附近の振る舞いは微視的不均一が無視できないことを意味している。

7. おわりに

以上幾つかの例を挙げてエンタルピー緩和現象の定量的研究について、エントロピー理論による緩和過程の解釈がどの程度可能であるかに重点をおいて紹介した。ガラス転移温度領域の緩和現象は非常に複雑であるため、今のところ満足できる理論は存在しない。また、本稿で紹介した系はまだまだ複雑すぎるとの見方もできることから実験データも充分であるとは言えない。構造緩和現象は非晶質に共通の現象であり、液体の本性とも関わる問題であるため、将来的には理論・実験両面からの発展が大いに期待される。この意味からもエンタルピー緩和の研究は今後の非晶質の熱測定において重要な位置を占めることになるであろう。

最後に、本稿において未発表データの引用を快くお許しくださった、大阪大学理学部筑紫格氏、高原周一氏、山室修博士および菅宏教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) M. I. Klinger, *Phys. Rep.* **165**, 275(1988).
- 2) 関集三, 菅宏, “非平衡状態と緩和過程”, 化学総説 No.5(日本化学会編), 学会出版センター, 東京 (1973), p.225.
- 3) M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74** (1978); *ibid.*, 1789, (1978); *ibid.*, 1802(1978); *ibid.*, 1818 (1978)
- 4) K. L. Ngai, R. W. Rendell, A. K. Rajagopal and S. Teitler, "Dynamic Aspects of Structural Change in Liquids and Glasses", Ed. C. A. Angell and M. Goldstein, N. Y. Acad. Sci., New York (1986), p.150.
- 5) R. P. Palmer, D. L. Stein, E. Abrahams and P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 958 (1984).
- 6) W. Goetze, *Z. Phys. B* **56**, 139 (1984); W. Goetze and L. Sjogren, *J. Phys. C: Solid State Phys* **20**,

- 879(1987).
- 7) P. A. Egelstaff, "An Introduction to the Liquid State", Academic Press, London and New York(1967);(イーゲルスタッフ, "液体論入門", 廣池和夫, 守田 徹 訳, 吉岡書店(1971))
 - 8) A. Kouchi and T. Kuroda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L807(1990).
 - 9) S. Brawer, "Relaxation in Viscous Liquids and Glasses", Am. Ceram. Soc. Inc. Columbus (1985).
 - 10) R. Kohlrausch, *Ann. Phys.(Leipzig)* **12**, 393 (1847).
 - 11) G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80(1970).
 - 12) R. O. Davies and G. O. Jones, *Adv. Phys. (Phil. Mag. Suppl.)* **2**, 370 (1953).
 - 13) H. N. Ritland, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 370(1954); *J. Am. Ceram. Soc.* **39**, 403 (1956).
 - 14) J. M. Hutchinson and A. J. Kovacs, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **14**, 1575 (1975)
 - 15) A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson and A. R. Ramos, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **17**, 1097(1979).
 - 16) J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* **28**, 373(1985); E. A. DiMarzio and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **28**, 807 (1958); J. H. Gibbs, "Modern Aspects of the Vitreous States", Eds. J. D. Mackenzie, Butterworth, London (1960), Vol.1, p.152.
 - 17) G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
 - 18) M. Oguni, H. Hikawa and H. Suga, *Thermochim. Acta* **158**, 143(1990).
 - 19) A. Q. Tool and C. G. Eichlin, *J. Am. Ceram. Soc.* **54**, 491(1931).
 - 20) R. W. Rendell, K. L. Ngai, G. R. Fong and J. J. Aklonis, *Macromolecules* **20**, 1070 (1987).
 - 21) K. Takeda, O. Yamamuro, M. Oguni and H. Suga, to be published.
 - 22) 例えば, H. Suga, "Dynamic Aspects of Structural Change in Liquids and Glasses", Eds. C. A. Angell and M. Goldstein, N. Y. Acad. Sci., New York (1986), p.248.
 - 23) H. Hikawa, M. Oguni and H. Suga, *J. Non-cryst. Solids* **101**, 90 (1988).
 - 24) J. Bigot, "Summer School on Amorphous Metals", Eds. H. Matyja and P. G. Zielinski, World Scientific, Singapore(1986), p.1.
 - 25) K. Takeda, M. Oguni and H. Suga, *Thermochim. Acta*, **158**, 195 (1990).
 - 26) I. Tsukushi, O. Yamamuro and H. Suga, *J. Thermal Anal.* **37**, 1359(1991).
 - 27) 筑紫 格, 修士論文, 大阪大学理学研究科 (1992); I. Tsukushi, O. Yamamuro and H. Suga, to be published.
 - 28) 高原周一, 修士論文, 大阪大学理学研究科 (1991); S. Takahara, O. Yamamuro and H. Suga, Submitted to *J. Non-cryst. Solids*.
 - 29) 高原周一, 修士論文, 大阪大学理学研究科 (1991); S. Takahara, O. Yamamuro and H. Suga, To be published.
 - 30) K. Takeda, O. Yamamuro and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 607(1991).

要 旨

低分子ガラス性液体のエンタルピー緩和に関する熱的研究をエントロピー理論の観点から紹介した。特に特殊な手法を用いて作成した非晶質のエンタルピー緩和現象について述べた。高精度な定量実験から液体急冷試料とこれらの試料の緩和挙動の違いを議論した。その結果, Adam-Gibbs理論の有用性と限界が明らかになった。