

シアノアダマンタン柔粘性結晶のガラス転移と短距離配向秩序化

シアノアダマンタン ($C_{10}H_{15}CN$) は大きな極性をもつ剛体分子であり、室温では fcc の柔粘性結晶相を形成しています。柔粘性結晶相では、分子の重心は結晶のように周期的に並んでいますが、分子の配向は液体のように乱れています。シアノアダマンタン柔粘性結晶を急冷すると配向が乱れたまま凍結したガラス性結晶になります。また温度の低下と共に短距離配向秩序ドメインが発生します。今回私たちは、構造エントロピーのデータから短距離配向秩序化の程度を熱力学的に見積もることを目的とし、シアノアダマンタンの精密熱容量測定を行いました。また、単結晶の X 線散漫散乱の温度変化を測定し、熱測定の結果と比較しました。

Fig. 1 にシアノアダマンタンの熱容量を示します。163 K にガラス転移が、273 K には柔粘性結晶相か

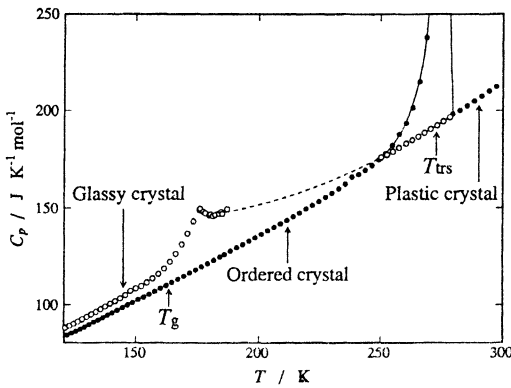


Fig. 1 Molar heat capacities of the stable (closed circles) and metastable (open circles) phases of cyanoadamantane.

ら配向秩序相への一次転移が見られました。構造エントロピーの温度変化 $S_c(T)$ は以下の式により計算しました。

$$S_c(T) = \Delta_{trs}S - \int_0^{T_{trs}} \frac{C_p^{gc}(T') - C_p^{oc}(T')}{T'} dT' - \int_T^{T_{trs}} \frac{C_p^{pc}(T') - C_p^{gc}(T')}{T'} dT'$$

ここで第 1 項は柔粘性結晶相-結晶相の転移エントロピー、第 2 項はガラスと結晶の転移点までのエントロピー差、第 3 項は転移点を基準とした柔粘性結晶

相の構造エントロピーの温度変化です。この式から計算した構造エントロピーを Fig. 2 に示します。冷却

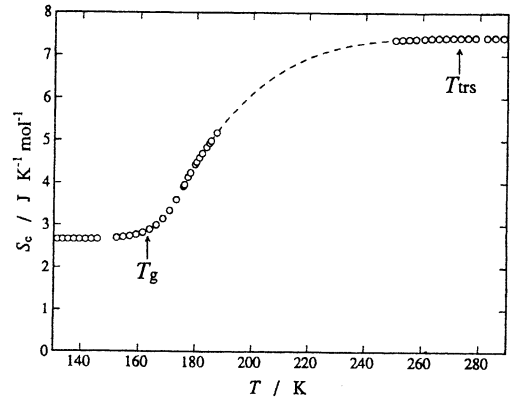


Fig. 2 Temperature dependence of the configurational entropy of the glassy and plastic crystals of cyanoadamantane.

に伴い構造エントロピーは次第に小さくなり、163 K でガラス転移が起こり一定値になりました。ドメインのサイズにあまり分布がなく、ドメイン内部のエントロピーを零と仮定すると、平均ドメインサイズ (ドメインを形成する分子の個数) は以下の式で表されます。

$$Z(T) = \frac{s_c^* N_A}{S_c(T)}$$

ここで N_A はアボガドロ数、 s_c^* は高温極限での 1 分子の配向エントロピーです。X 線回折実験より、シアノアダマンタン分子は柔粘性結晶相では $\langle 100 \rangle$ の軸にそった 6 つの等価な配向をもつことが分かっています。そこで、上式の $N_A s_c^*$ は $R \ln 6$ として計算しました。Fig. 3 にシアノアダマンタンの平均ドメインサイズの温度変化を示します。室温付近ではドメインサイズは約 2 で、冷却に伴って増加し、約 5.6 の段階でガラス転移が起こり凍結することが分かりました。

次に h k_0 面 (逆空間) の X 線散漫散乱の温度変化を Fig. 4 に示します。上の図は 297 K での柔粘性結晶のデータ、下の図は 126 K に急冷したときのガラス性結晶のデータです。120, 140, 210, 410 付近に極大を持つ散漫散乱に注目すると、高温のデータと比べて低温のデータの方が明らかに強度が増加していることが分かります。これは、低温で分子間の相

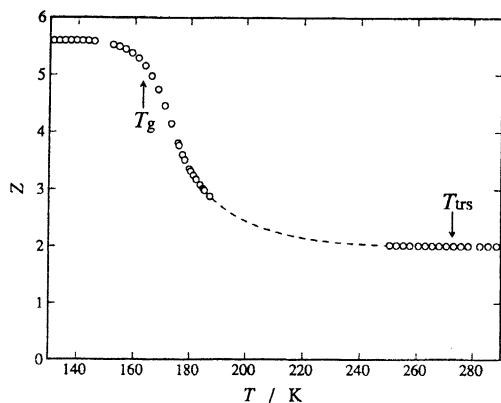


Fig. 3 Temperature dependence of the average domain size of the glassy and plastic crystals of cyanoadamantane.

間距離が長くなったことを意味しています。まだ定量的な解析は出来ていませんが、この結果は熱測定の結果と良く対応しています。

(石川真理子)

参考文献

石川真理子, 山室修, 松尾隆祐, 高倉洋礼, 阿知波紀郎, 日本物理学会秋の分科会 (山口), 3a-YL-8 (1996)
 石川真理子, 山室修, 松尾隆祐, 高倉洋礼, 阿知波紀郎, 分子構造総合討論会 (名古屋), 3PB21 (1997)
 M. Ishikawa, O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Takakura and N. Achiwa, *J. Korean Phys. Soc.* (Proc. The 9th International Meeting on Ferroelectricity) in press (1997)

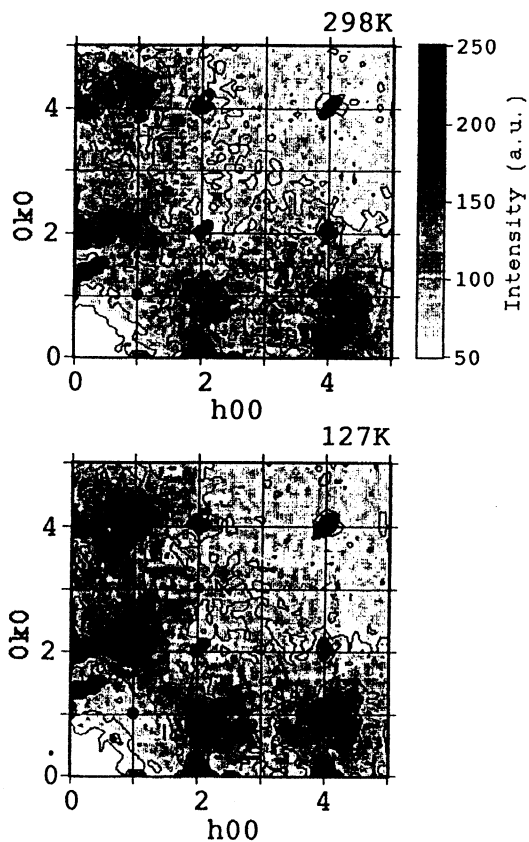


Fig. 4 X-ray scattering intensities of cyanoadamantane in the $hk0$ plane obtained at 297 K (plastic crystal) and 126 K (glassy crystal).