

常識，非常識？ —8*OCB の三つの固体の熱容量—

同じ物質に結晶多形がある場合、融点が高い方がより安定です。一方、こうした事とは別に、多形の性質に関していくつかの「常識」が存在します。たとえば、より安定な多形が低温ではより小さい熱容量を持つというのがあります。これは、低温ではギブズエネルギーのエントロピー項よりもエンタルピー項の寄与が大きくなるため、密に詰まった安定な多形のほうが硬いことが多いという傾向をあらわしています。

ここで取り上げる 8*OCB (4-1(S)-methyl heptyloxy-4'-cyanobiphenyl) は、この「常識」に反する振る舞いをしそうだ、という Mayer 博士達の中性子散乱の実験結果を受けて研究が始まりました。8*OCB には二つの多形 (C_1 と C_2 とします) が存在し、融点の高い相 (C_2) の方が低エネルギー領域で大きな格子振動の状態密度を持つというのです。これ以外にも、安定相であるはずの C_2 相がやはり格子振動の振動数領域で結晶らしからぬブロードな赤外スペクトルを与えることも見出されています。そこで Mayer 博士達は自作の熱量計で熱容量の測定をされましたが、極低温からの測定ができないということで私達に共同研究を持ちかけられたというわけです。

基本的な相挙動は Mayer 博士達の実験結果通りでした。室温で液体の 8*OCB は通常の冷却速度で冷却すると結晶化せずにガラス（液体急冷ガラス，LQG）になります。このガラスを昇温すると 220 K でガラス転移を経て流動性を取り戻しますが、240 K 付近で発熱して結晶化し C_1 相になります。こうして得られた C_1 相を冷却することによって低温から融点にいたるまで熱容量を測定することができます。 C_1 相を融解すると直後に再び発熱して結晶化が起き、 C_2 相が得られます。 C_2 相も冷却することによって低温から融点まで熱容量を測定することができます。こうして得られた熱容量を Fig. 1 に示します。 C_2 相の融点は C_1 相の融点より高く、少なくとも室温付近では C_2 相が C_1 相より熱力学的に安定であることがわかります。

C_1 相には相転移などによる異常な振る舞いは見られませんでした。が、 C_2 相では 50 K 付近と 100 K 付近に熱異常が見出されました。熱異常の形やその付近での振る舞いから、100 K 付近の熱異常は高次の構造相転移、50 K 付近の熱異常はガラス転移によるものであることがわかりました。つまり、50 K 以下ではなんらかの構造的乱れが凍結していることになります。ガラスではブロードな赤外スペクトルが観測されます。また、低温において大きな熱容量を示すこと、つまり低エネルギーで大きな振動状態密度を持つことも知られています。したがって、このガラス転移の発見によって「 C_2 相」（ C_2 相を冷却した固体）の結晶らしからぬ実験結果の起原が明らかになったことになります。

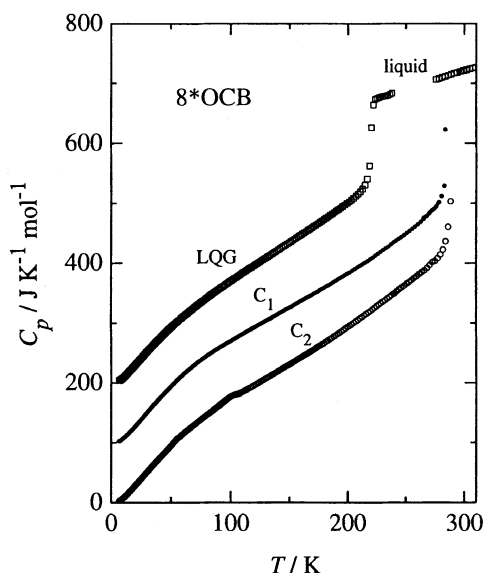


Fig. 1. Heat capacities of three solid forms of 8*OCB. C_1 phase, metastable at room temperature, shows no thermal anomaly except its melting. C_2 phase stable at room temperature shows, in addition to its melting, anomalies around 50 K (glass transition) and 100 K (higher order structural transition), the former of which accounts for the broad IR spectrum and the high vibrational density of states detected by neutron scattering in lattice vibration region. LQG is an abbreviation of liquid quenched glass.

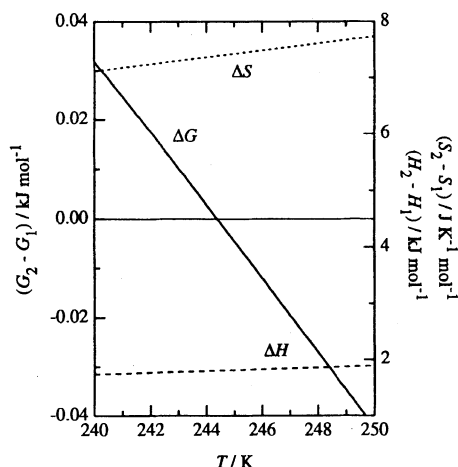


Fig. 2. Difference in the experimental Gibbs energy of C_2 and C_1 phase. The difference changes its sign at 244.4 K, indicating that the C_1 phase is more stable at low temperature.

C_1 相は熱異常を示さなかったの、熱力学第三法則に法則に従う秩序化した結晶であると考えられます。すると、その熱容量から液相のギブズエネルギーを決定できることになります。一方、 C_2 相も融解すれば同じ液相になるので、液相のギブズエネルギーを参照すると C_2 相のギブズエネルギーも決定できます。こうして決定した C_1 相と C_2 相ギブズエネルギーの差をプロットすると Fig. 2 が得られます。244.4 K でギブズエネルギー差の符号が逆転しています。つまりこの温度以下では C_2 相ではなく C_1 相が熱力学的に安定で、 C_2 相の大きな振動状態密度はもともと「常識に反する」ことでなかったことがわかります。

こうして 8*OCB の熱力学的性質の大部分は「常識」に反しないことがわかったのですが、実は別の「常識はずれ」な性質も見つかりました。ガラスと C_1 相の熱容量の差を Fig. 3 に示します。多くの場合、液体急冷ガラスは結晶より

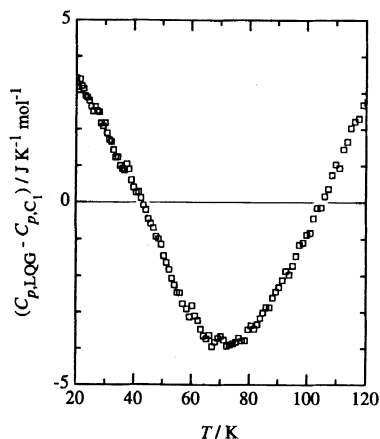


Fig. 3. Difference in the heat capacity of LQG and C_1 phase. LQG has the smallest heat capacity between 40 K and 110 K, in contrary to widely-observed behavior.

り大きな熱容量を持ちますが、8*OCB では 40 K と 110 K の間では液体急冷ガラスが最小の熱容量を示します。この点の解明には結晶の構造だけでなく液体急冷ガラスの「構造」についても研究が必要だと思われます。

この研究は昨年度客員助教授として在籍された Wasiutynski 博士、Mayer 博士達ポーランドのグループとの共同研究です。

(齋藤一弥)

発表

K. Saito, S. Ikeuchi, M. Maekawa, M. Sorai, J. Sciesinski, M. Massalska-Arodz, E. Sciesinska, J. Mayer & T. Wasiutynski, 57th Calorimetry Conference (New Brunswick, USA), 9 (2002).

前川将志, 池内賢朗, 齋藤一弥, 徂徠道夫, J. Sciesinski, M. Massalska-Arodz, E. Sciesinska, J. Mayer, T. Wasiutynski, 第 38 回熱測定討論会 (金沢), P16 (2002).

Is It Unusual? Heat Capacities of Three Solid Forms of 8*OCB

Heat capacities of three solids forms and liquid were measured for 8*OCB [4-1(S)-methylheptyloxy-4'-cyanobiphenyl]. The experimental Gibbs energies of two crystalline phases indicate that the thermodynamic stability of two phases interchanges below their melting temperatures, though the phase transition between them was not observed experimentally. The metastable phase at low temperature undergoes a phase transition of higher-order at 100 K and a glass transition around 50 K. The presence of the glass transition explains the "unusual" behaviors observed by the Polish collaborators. In contrast, the liquid-quenched glass "unusually" shows a smaller heat capacity than crystalline phases.

(by K. Saito)