

トリナフチルベンゼン粉碎非晶質の 構造エンタルピーと低温熱容量 — 構造の乱れ、ひずみ、欠陥はどう見える？ —

私たちは、この数年、結晶を振動ミルで粉碎して得られる非晶質（粉碎非晶質）に興味を持って研究を行っています。粉碎非晶化法は、ガラス転移温度以下で結晶に力学的なエネルギーを加えて構造をこわし、その状態を凍結させる方法です。この方法は、従来の液体急冷法や蒸着法のように物質から急速にエネルギーを奪う非晶化法と対照的です。私たちはこれまでに、トリメチル- β -シクロデキストリン（TMCD）、スクロース、サリシン、フェノールフタレイン、1,3,5-トリ- α -ナフチルベンゼン（TNB）などの分子性結晶も粉碎非晶質となることを明らかにしてきました。今回は、その中で最も単純で対称性の高い分子構造をもつ TNB（図 1 参照）の粉碎非晶質（GAS）、液体急冷ガラス（LQG）、結晶について、断熱型熱量計による精密熱容量測定を行いました。本研究の主な目的は、TNB の GAS と LQG の構造エンタルピーの違いを調べることです。また、すでに測定した TMCD と TNB の構造エンタルピーの比較も興味深いです。非常に複雑な構造をもつ TMCD と比較することで、非晶質の性質に相対的に重要な役割を果たしているのは、分子間の自由度なのか、分子内なのかを考察できます。もう一つの目的は、GAS と LQG の低温熱容量を比較することです。非晶質固体の 20 K 以下の非デバイ型の過剰熱容量は、その起源は未解明ですが、非晶質固体に特有の性質として認識されています。この“低エネルギー励起”の起源は、非晶質の構造の乱れ、ひずみ、欠陥などに関係していると推察されています。粉碎非晶化法は、液体急冷法より構造が乱れ、ひずみが大きく、欠陥の多い非晶質状態を作ることができるので、低エネルギー励起の研究にも有効です。

TNB の熱容量、およびガラス転移付近の自発ドリフト速度の温度依存性を、それぞれ図 1、図 2 に示します。LQG（○）では、340K 付近

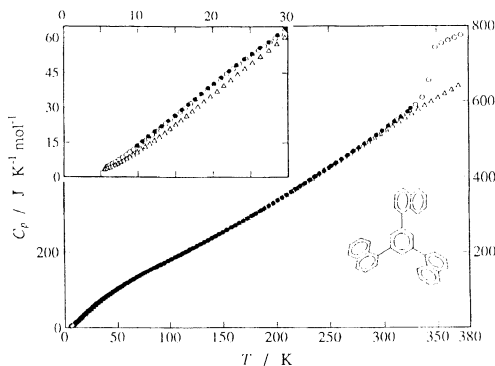


Fig.1 Heat capacities of TNB. ○: LQG, ●: GAS, △: crystal.

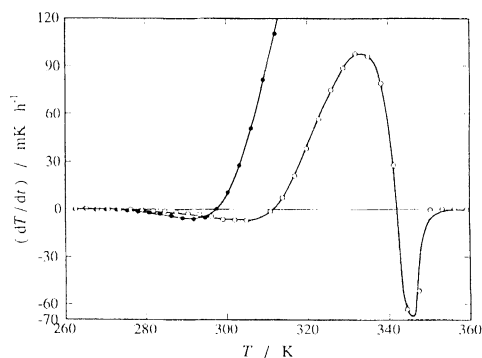


Fig.2 Spontaneous temperature drift rate of TNB observed during each equilibration period in heat capacity measurement. ○: LQG, ●: GAS. The curves are drawn as guides to the eyes.

に大きな熱容量の変化が観測され、自発ドリフト速度も発熱から吸熱へと変化しています。これらはガラス転移に特有の現象です。一方、GAS（●）の自発ドリフト速度はLQGと異なり、エンタルピー緩和に伴う発熱が、LQGより10K低い300Kから始まり、試料の結晶化に伴う大きな発熱がガラス転移温度

(342K) より 20 K 以上も低い320 K 付近から始まりました。このように、ガラス転移温度 (T_g) よりもかなり低い温度から結晶化が起こる現象は、蒸着非晶質でも観測されています。GAS, 蒸着非晶質に共通の特徴は, LQG よりも大きな構造エンタルピーをもつことです。GAS の非常に乱れて、ひずんだ構造が、分子の拡散的な運動をしやすくして、 T_g 以下の結晶化の原因となっているのかもしれませんが。結晶 (Δ) は、測定温度領域では熱異常は観測されず、その熱容量は非晶質より 0.5-1% 低い値となりました。

図3は、自発ドリフト速度と、結晶化エンタルピーより算出した GAS と LQG の構造エンタルピー (ΔH_c) の温度変化です。TNB の構造エンタルピー緩和の総量は、GAS で 1.1k Jmol⁻¹, LQG で 0.7k Jmol⁻¹ でした。一方、TMCD の場合はそれぞれ 2.0k Jmol⁻¹, 1.1k Jmol⁻¹ でした (I.Tsukushi, O.Yamamuro and H.Suga, *J. Non-Cryst. Solids* **175**, 187 (1994))。これらの結果より、GAS の方が LQG よりも乱れてひずんだ構造をとっている事がわかります。また分子内自由度のほとんどない TNB と、分子内自由度の多い TMCD とで、GAS の過剰構造エンタルピーがそれほど変わらないということは、GAS の過剰部分が主に、分子間の配置や分子間相互作用によるものだということが考えられます。

図4は、両非晶質と結晶の熱容量差を表したものです。GAS と LQG の熱容量は、30-325K の範囲では同じです。しかし、図3に示したように 30K 以下では GAS のほうが LQG より大きくなりました。これは、低エネルギー励起の大きさが、構造の乱れやひずみの程度と相関があるという、これまでのアイデアを支持するものです。

最後に、TNB を合成してくださいました阪大工学部の城田靖彦教授、中野英之博士に深く感謝いたします。

(筑紫 格)

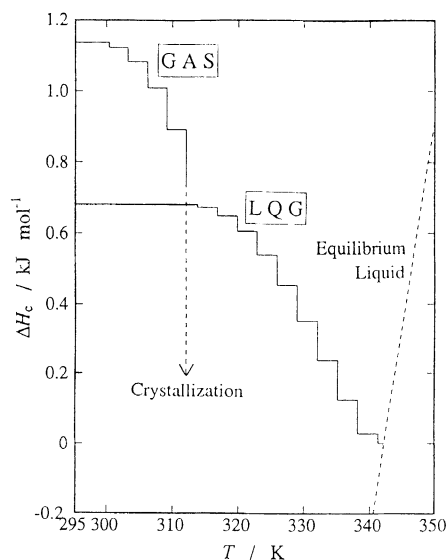


Fig.3 Temperature dependence of configurational enthalpy of TNB.

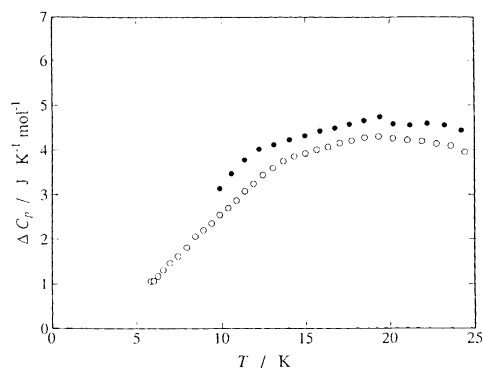


Fig.4 Heat capacity difference between LQG and crystal (○) and that between GAS and crystal (●).

参考文献

I. Tsukushi, O. Yamamuro, T. Ohta, T. Matsuo, H. Nakano and Y. Shirota, *J. Phys.: Condens. Matter*, in press.