研究紹介　16

ガラス性結晶物質の安定相の実現

ある温度では，結晶中で配向を自由に変化させていた分子が，冷却することにより，配向を自由に変化させることができなくなり，そのまま凍結することがあります．このような結晶をガラス性結晶といいます．さて，ガラス性結晶において，分子の配向のそろった秩序相を実現することができるのでしょうか．

p-クロロニトロベンゼンは，室温では，分子は，ベンゼン環を含む平面内で自由に回転し，ある瞬間では，図1のように塩素とニトロ基の向きが無秩序であることが知られています．最近になるまで，分子の配向のそろった秩序相の存在が知られておらず，この物質は，静的な配向の乱れを持つ物質の例とされてきました．ところが，再結晶により得た試料を用いた研究で，248Kで長時間アニールすると，分子の配向のそろった秩序相が出現することが最近報告されました．

そこで，真空昇華精製した溶媒を含まない試料を用いて，示差熱分析(DTA)により挙動の確認を行いました．低温での保持には冷凍庫を用いました．低温で数日間保持した後，液体窒素温度まで冷却し加熱方向で測定すると，報告通り282 K付近に秩序相と無秩序相の間の相転移による熱異常が現れました．保存時間とピークの面積の関係をプロットすると図2のようになりました．全体として保存時間の増加につれて秩序相への相転移が進んでいますが，保存時間が同じ場合には，過去に秩序相を経験した試料の方が面積が大きくなっています．このことは，過去に秩序相を経験した試料は，秩序相を経験していない試料に比べて相転移が早く進むことを示しています．

この物質は，秩序相への相転移が遅いので，無秩序相のDTAを液体窒素温度付近から行うことができます．282 K付近には何の異常もあ

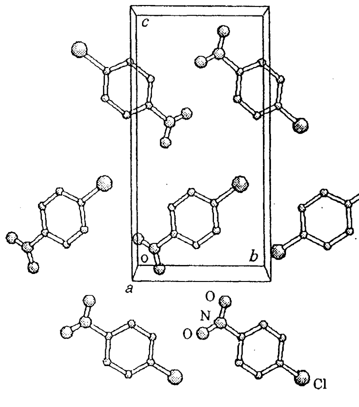

Fig.1 Snapshot of crystal structure of p-chloronitrobenzene. Crystal data at room temperature are a=3.84 Å, b=6.80 Å, c=13.35 Å, β =97.52°, Z=2, and space group $P2_1/c$. The molecule lies on an inversion center, implying orientational (head-tail) disorder.

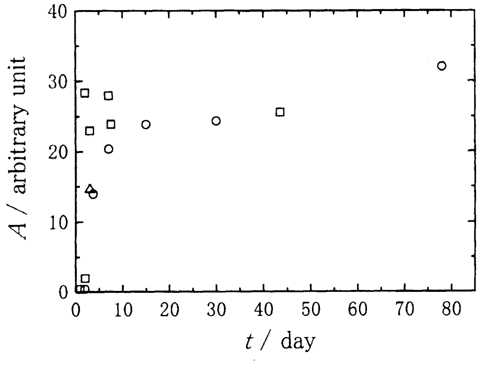

Fig.2 Peak area in DTA trace due to "order-disorder" phase transition of PCNB as a function of time, during which the sample was kept at −16℃ ～ −20℃ prior to the experiments. Circle, the sample has not transformed to the ordered phase in the past; triangle, the sample has not Transformed to the srdered in the past, but the sample was cooled to the liquid nitrogen temperature before the sample was kept at−16 ℃ ～ −20 ℃; square, some part of the sample has transformed to the ordered phase in the past.

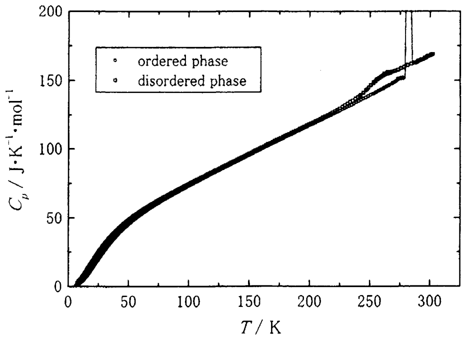

Fig.3 Heat capacity of the disordered phase and the ordered phase of *p*-chlornitrobenzene. A step around 250 K in the data of the disordered phase is attributed to a glass transition, where molecular reorientation is frozen in The residual entropy of the disordered phase (3.08 J K^{-1} mol^{-1}) shows a correlation in orientation of neighboring molecules in the disordered phase.

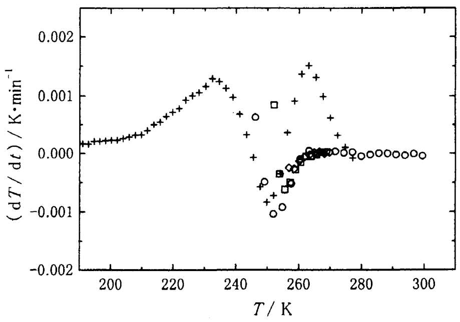

Fig.4 Temperature drift of *p*-chloronitrobenzene in the disordered phase. Cross, measured from 7 K; circle, cooled to 240 K and measured; square, cooled to 250 K and measured; diamond, cooled to 255 K and measured.

りませんでしたが，260 K付近に小さな熱異常が現れました．

秩序相と無秩序相の熱容量を測定し，無秩序相の残余エントロピーを求めると，無秩序相における分子の配向の相関の度合いが定量できるため，秩序相と無秩序相の熱容量を断熱型熱量計により測定しました(図3)．真空昇華精製した試料を，一旦，融解固化させた後，熱容量測定に用いました．無秩序相における温度ドリフトの結果を図4に示します．図3，4から，無秩序相では250 K付近にガラス転移があることがわかります．

図4を見ると，7 Kまで冷却してから測定した場合には，260 K付近で，それぞれ240 K，250 K，255 K，まで冷却してから測定した場合には見られなかった発熱ピークがあることがわかります．そこで，試料を260 Kで3日間アニールすると，ほぼ完全に発熱がなくなり，温度は一定になりました．このことは，無秩序相の試料を260 Kで3日間アニールすれば，ほぼ完全に秩序相へ相転移が進むことを示しています．

このようにして得た秩序相の熱容量測定を行うと，279 Kで一次の相転移を起こし無秩序相に移ることがわかりました．250 Kと279 Kの間では，秩序相も無秩序相も熱力学的平衡状態として存在していますから，これら二つの相の違いは分子配向だけではなく，結晶構造にも違いがあると考えられます．279 Kにおける秩序－無秩序相転移の他に，秩序相では，273 K付近にも小さな熱異常があることがわかりました．この小さな熱異常は，無秩序相の熱容量測定では見られなかったことから，水によるものではないと考えられます．また，秩序相の熱容量は，無秩序相の熱容量よりも小さく，この傾向は低温で顕著でした．

秩序相にある試料は，279 Kで無秩序相に相転移しますので，秩序相を基準として，無秩序相の0 Kでのエンタルピーとエントロピーを求めることができます．0 Kにおけるエンタルピーは 3.67 kJ mol^{-1}，残余エントロピーは 3.08 J K^{-1} mol^{-1}となりました．この残余エントロピーの値は，無秩序相において，250 K以下では，分子の配向が乱れたまま凍結していることを示しています．しかし，今回決定した残余エントロピーの値は，$R \ln 2 = 5.76$ J K^{-1} mol^{-1}，よりも小さな値となりました．これは，室温における配向無秩序が完全なものではなく，短距離では，配向に相関を持つことを示しています．

(戸塚佳孝)