

A02 球形分子会合体からなる液体の構造とガラス転移

筑波大学数理物質系 齋藤一弥
筑波大学数理物質系 山村泰久
筑波大学数理物質系 菱田真史

ガラスのマイクロ構造や発現メカニズムは依然として未解明な部分が多い。理論あるいは計算機実験の対象とするモデル系は、多くの場合、単純な分子（粒子）からなる系であり、その一方で、実験的な研究はガラス転移の実現しやすさのため複雑な（「いびつな」）形をもつ低分子液体を対象とすることが必然的に多くなる。このため、実験と理論モデルの比較には種々の困難がある。そこで本研究では球形の会合体を選択的に形成する分子液体の（理論モデルと比較するための）実在モデルとしての可能性を検討している。これまで、熱容量、誘電率の温度依存性と水素結合生成割合（赤外吸収スペクトルによる）に基づき会合状態を解析し、ジシクロヘキシルメタノール（DCHM, $(C_6H_{11})_2CHOH$ ）や、類似の嵩高い置換基を持つメタノール類が、液相において選択的に球状の4量体を形成すること、さらにガラス転移温度ではほとんどの分子が4量体になっていることを見出している¹⁻³⁾。本年は、より直接的に液体構造に関する情報を得るため小角X散乱実験の結果の解析を試みた。

アルゴンのような単一の原子種からなる液体では、その散乱X線の強度は

$$I(q) = S(q)f(q)^2 \quad (1)$$

と表すことができる。ここで $f(q)$ は原子散乱因子、 $S(q)$ は構造因子である。このとき $S(q)$ は原子の配置に関する情報を持ち、遠方で1になるよう規格化された動径分布関数 $g(r)$ を

$$g(r) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty q \sin(qr) [S(q) - 1] dq \quad (2)$$

によって得ることができることはよく知られている⁴⁾。こうして得られる $g(r)$ は原子の分布を反映するものである。

液体を構成する原子の種類が複数になるとX線などの散乱実験によって液体構造を調べることは急速に困難になる。2種類の原子種（AとB）からなる場合には3種の独立な実験（たとえば、X線、電子線、中性子線の散乱）を行えば、3種類の動径分布関数（AA, BB, AB）を求めることが可能であるが、3種類以上の原子種から構成される場合には必要な実験をデザインすること自体が困難であり、こうした方法は現実的で無い。さらに、液体の構成粒子が分子である場合には、最大の興味が分子の配置であるにもかかわらず、原子の配列についての詳細な配列を解析することなしにはそうした情報に到達できないことになる。そこで、ここでは実験対象が分子からなる液体であることを積極的に利用して、分子の重心に関する動径分布関数を求める方法を検討した。散乱過程とアンサンブル平均について検討すると、隣接分子の配向について相間が無いと仮定すると、分子の配向について形状因子の二乗を平均した量を用いると(1)式と同じ形になり、こうして得られる $S(q)$ が(2)式によって分子の重心に関する動径分布関数と結びつくことになる。

この「粗視化解析」の有効性を確認するために以下の比較を行った⁵⁾。試料として、融点以上の温度で分子間に水素結合が多く残っているDCHM^{1,2)}と、類似の分子構造をもちながら

融点以上の液体中に水素結合がほとんど残っていないトリシクロヘキシルメタノール^{2,6)} (TCHM, $(C_6H_{11})_3COH$) を取り上げた. 分子間距離に関する程度の限られた範囲 ($0.08 < q/\text{\AA}^{-1} < 1.65$) の散乱ベクトルの X 線散乱データの解析を行った.

分子配向について球対称平均した分子形状因子を図 1 に示す. 原子形状因子は q が小さい領域では半径 1 \AA 程度の一様な電子密度を持つ球で良く表されるが, ここで得られた平均分子形状因子は, 分子の大きさに相当する半径がおよそ 3.5 \AA 程度の球に相当している. 解析しようとするデータの q の範囲では大きな q 依存性を持っている.

図 1 の形状因子を仮定して動径分布関数を求めたところ, DCHM では 6.67 \AA を第一ピークに 1:1.9:2.7:3.6 の距離の比で, TCHM では 6.95 \AA を第一ピークに 1:1.8:2.5:3.3 の比で極大が現れた (いずれも最高温). これらはアルゴンの場合 (1:1.9:2.7:3.6) と類似で, ほぼ球形の分子が作る液体中の構造として自然である. したがって, ここで試みた解析法が分子の重心の分布について有用な情報を与えることが確認できた.

こうして得られた動径分布関数の極大はいずれの物質でも温度の低下につれて, 熱収縮を反映して次第に短距離側へシフトした. しかし, DCHM の最近接分子間距離を反映する第 1 ピークは特異的に温度依存性が小さい (図 2). これは, TCHM では分子間に水素結合がほとんど無いのに対し, DCHM では多くの分子が水素結合をしていることを反映しているものと解釈できる.

本研究により, DCHM と TCHM の液体中の会合状態の違いを直接に「観測」することに成功した.

参考文献:

- (1) Y. Suzuki, Y. Yamamura, M. Sumita & K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 10077 (2009).
- (2) Y. Yamamura, Y. Suzuki, M. Sumita & K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 3938 (2012).
- (3) S. Nagatomo, M. Nobuhira, Y. Yamamura, M. Sumita & K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 569 (2013).
- (4) J. L. Yamell, M. J. Katz, R. G. Wenzel & S. H. Koenig, *Phys. Rev. A*, **7**, 2130 (1973).
- (5) K. Saito, M. Hishida, K. Koike, S. Nagatomo & Y. Yamamura, *Chem. Phys. Lett.*, **673**, 74 (2017).
- (6) Y. Yamamura, H. Saitoh, M. Sumita & K. Saito, *J. Phys.: Cond. Matter*, **19**, 176219 (2007).

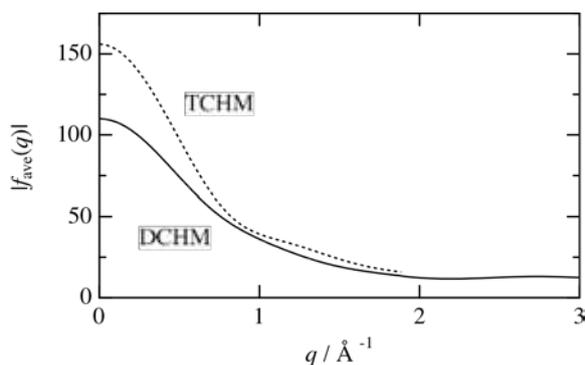


図 1. Spherically averaged molecular form factors of DCHM (solid) and TCHM (dotted).

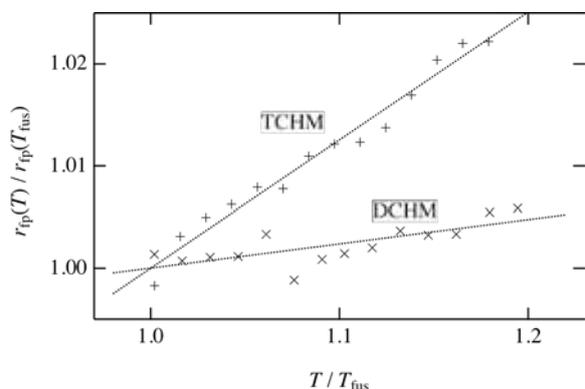


図 2. Normalized Distance between molecular centers of nearest neighbors in liquid DCHM (cross) and TCHM (plus) against reduced temperature T/T_{fus} .