

## 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

はじめに 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

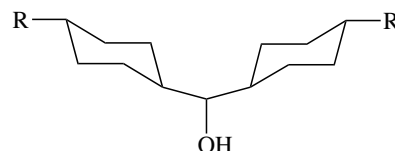


図 1 . Molecular structure of DCHM derivatives.

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た。さきに、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,  $(C_6H_{11})_2CHOH$ , 図 1）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<sup>1-3)</sup>。以上を踏まえ本研究では、液体構造の直接的観測<sup>4)</sup>、ガラス研究に適したモデル系の探索、合成した物質の特異な固相間転移の機構解明<sup>5)</sup>、に取り組んだ。

大きな分子からなる分子性液体の内部構造の直接観測 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。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、分子の重心に関する動径分布関数を求める方法を提案し、その有効性を示した<sup>4)</sup>。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<sup>1,2)</sup> 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<sup>2,6)</sup> (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て得た（重心の）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。

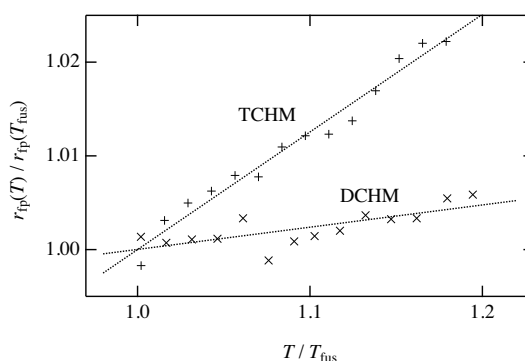


図 2 . Normalized Distance between molecular centers of nearest neighbors in liquid DCHM and TCHM against reduced temperature  $T/T_{fus}$ .

モデル系の探索：DCHM/TCHM 混合系のガラス転移 前項の「粗視化解析」に基づく液体構造観測の結果は DCHM と TCHM の分子を球形粒子として取り扱う可能性を示している。大きさの異なる球形粒子の混合系が計算機実験で広く対象とされていることを念頭に、DCHM/TCHM 混合液体のガラス転移挙動を調べた（未発表）。全組成範囲で液体は容易にガラス状態とする事ができたが、ガラス転移温度などの組成依存性は単純で無かった。これは分子の運動性に組成が大きな影響を与えていることを示している。

モデル系の探索：アルキル置換 DCHM の合成 DCHM 分子の最外縁部の R (図 1) を長さの異なるアルキル基 ( $C_nH_{2n+1}$ ) で置換すれば、球状会合体<sup>1,2)</sup>の外側にアルキルブラシの生えた会合体ができ、粒子間相互作用の系統的变化に伴うガラス転移挙動の変化を実験的に(実際の物質で)観測できると考えた。そこで、BBCHM ( $n=4$ ) と BHCHM ( $n=6$ ) を合成した。BBCHM 結晶は構造解析に成功し、DCHM 同様、4 量体からなると考えられた<sup>5)</sup>。いずれの化合物もガラス状態を得るには急冷が必要であり、DCHM よりもガラス形成能が低かったため、モデル系としては不適當であった。なお、合成には市川淳士氏、藤田健志氏 (いずれも筑波大学) の協力を得た。

BBCHM の固相間転移 BBCHM の結晶は、以下に述べる通り、構造化学的に非常に興味深い性質を示した<sup>5)</sup>。低温 (約 152 K) において単位格子が 5 倍化する興味深い固相間転移が見出された (図 3)。格子ベクトルの向きが変化しているにも関わらず、この相転移を引き起こすには構造変調波が 1 種類で足りるという特殊性を指摘した。断熱法熱容量測定を行ったところ、152 K の相転移は低温側に熱異常の裾を持つものの一次転移であった。これは、相転移を駆動する構造変調波の波数ベクトルがランダウの相転移論におけるリフシツ条件へ適合しないという事実から予想される結果と整合していた。結晶構造解析には齋藤英樹氏 (埼玉大学) の協力を得た。

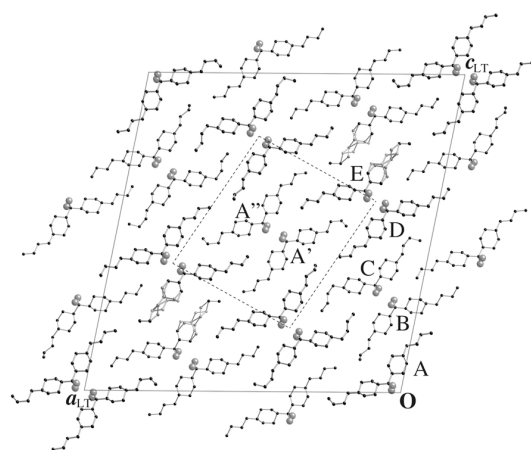


図 3. Crystal structure of BBCHM in the LT phase viewed along the b-axis. The unit cell of the RT phase is shown by dotted lines.

#### 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) K. Saito, M. Hishida, K. Koike, S. Nagatomo & Y. Yamamura, *Chem. Phys. Lett.*, **673**, 74 (2017).
- (5) K. Saito, T. Ikeda, Y. Yamamura, H. Saitoh, M. Hishida, Y. Kobayashi, T. Fujita & J. Ichikawa, *J. Chem. Phys.*, **146**, 074503 (2017).
- (6) Y. Yamamura, H. Saitoh, M. Sumita & K. Saito, *J. Phys.: Cond. Matter*, **19**, 176219 (2007).