

アダマンタン系物質のガラス相転移

山本惺史*・田中一弘*・池永啓昭*・濱田 亮*

1. はじめに

原子や分子が結晶のように規則正しく並んでいない状態は、アモルファスと呼ばれている。物質を液体の状態から徐冷すると、融点付近で安定な結晶状態に相転移する。しかし液体から、ある温度 T_g 以下に急冷すると分子の運動が凍結して、アモルファス状態が出現する。これをガラス状態と呼び、 T_g をガラス転移点という。ガラス状態は、準安定な状態であり、長い緩和時間を経て安定な結晶状態に転移する。ガラス転移点付近では比熱や熱膨張率の異常が観測される。また液体でなくても、分子配向の乱れを含んだ結晶（plastic結晶）を急冷すると、格子は保たれたまま、分子配向の凍結した状態を生じることがある。このような状態を配向ガラス状態と呼ぶ。本報告は分子性結晶アダマンタン系物質の配向ガラス相転移についての研究の報告である。

シアノアダマンタン ($C_{10}H_{15}CN$, 以後CN-ADMと記す)、クロロアダマンタン ($C_{10}H_{15}Cl$, 以後Cl-ADMと記す) は、球形に近いアダマンタン ($C_{10}H_{16}$) 分子の1つの水素原子を、それぞれCN, Clに置換した物質で、異方性の大きい分子の形をしている。CN-ADMは、室温では面心立方構造 ($Fm3m$) をしており、分子は、分子軸がcubicの $\langle 100 \rangle$ と平行な6方位をランダムにとりdisorderな状態になっている。徐冷すると低温安定相である monoclinic相 ($C2/m$) に転移する。しかし170K以下に急冷するとcubic格子は保たれたまま、分子配向の凍結したガラス相が現れる¹⁾。

Cl-ADMは室温では同様に面心立方で、分子は6方位に乱れている。低温安定相は monoclinicであるが空間群がCN-ADMと異なり、

$P2_1/c$ である²⁾。またCl-ADMにはガラス相が存在しないと言われている。図1はCl-ADMの monoclinicとcubicの格子関係を示す。破線は monoclinicの unit cell (a, b, c), 実線は cubicと関係づけるためにとった仮のcubic (pseudo cubic) cell (A, B, C) である。ここで $A \parallel a$ である。pseudo cubicでは $B=C$, $\alpha=90^\circ$ となっている。ひょうたん型は分子の形を模型的に描いたもので、図では monoclinic相の orderな配列を示す。

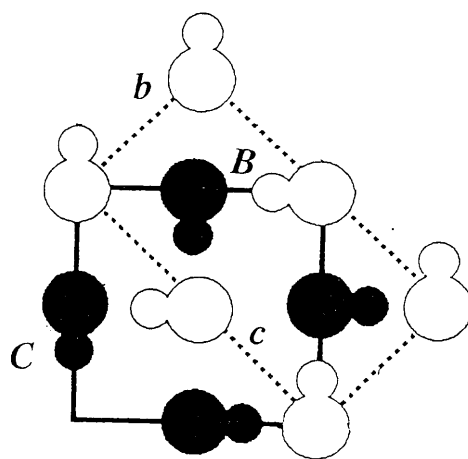


図1. Cl-ADMおよび混晶における monoclinic相とcubic相の格子関係

この2つの物質は容易に混晶を作る。混晶は室温では、両物質と同様にcubicで分子は6方位を取ってdisorderであり、低温安定相はCl-ADMと同様な $P2_1/c$ である。図1のような格子関係が成り立っている。Clの成分比を x として、混晶を $(CN)_{1-x}Cl_x$ -ADMと表す。 $x=0.25$ について、 $T_g=163K$ 以下でガラス相が出現することが報告されている³⁾。我々は $x>0.3$ の混晶と純粋なCl-ADMについて、X線回折イメージングプレートを用いて、ガラス相の存在と、その回折的振る舞いについて調べた。

*理学部

2. 測定結果

1) 測定装置

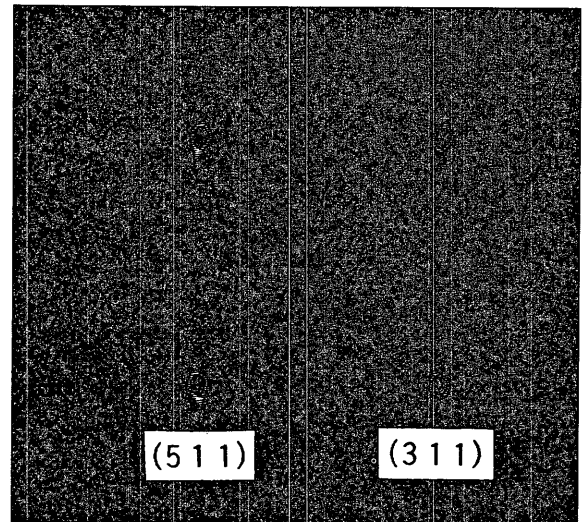
測定には、機器分析センターのX線回折用イメージングプレート DIP3000 を用いた。イメージングプレートは基本的には写真法である。写真法は、あるエバルト球の断面を広く見渡す事が出来、カウンター法にありがちな‘木を見て山を見ない’ことによる弊害を防ぐ利点がある。イメージングプレートではさらに高感度・広ダイナミックレンジの定量的データが得られ、露出時間も短くて済む。DIP3000 はワイセンベルグタイプで、構造解析用の回折データが迅速に収集出来る。相転移における時間変化の観察にも適している。温度制御は OXFORD 社のクライオストリームを用いた。この窒素ガス吹き付け装置は80K~320Kで安定した温度制御が出来（安定度 $\pm 0.1\text{K}$ ）、窒素消費量も比較的少ない (0.6 l/hr)。

2) 回折パターンの時間変化

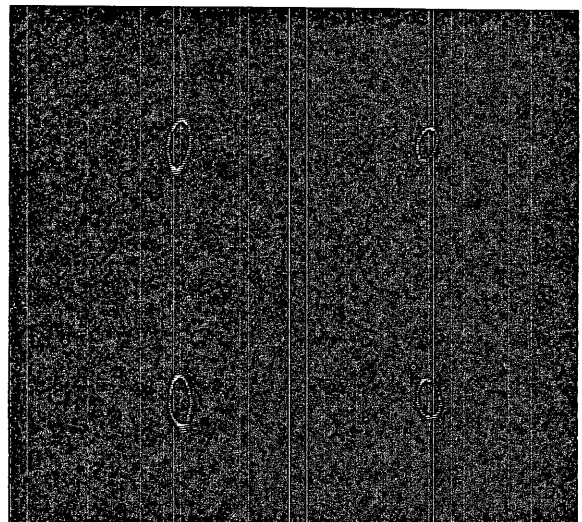
種々の組成比について測定を行った。図2は $x=0.8$ の混晶を室温から急冷したときの回折パターンの時間変化である。室温で軸立てをし、必要な静止または振動写真をとる。(a) は室温の振動写真の一部分で、振動幅5度、露光時間5分である。面心立方の Bragg 反射 $(5\ 1\ 1)$ 、 $(3\ 1\ 1)$ が見える。(b) は130K に急冷直後、(c) は30時間後の回折パターンの変化である。急冷直後では cubic の格子は保たれており、Bragg 反射でない所に散漫散乱が見える。これがガラス状態である。散漫散乱は分子が再配向して安定な配列になろうとする相互作用によるものであり、この場合 monoclinic 相の Bragg 反射になる点に出ている。時間の経過とともに、安定相である monoclinic 相の反射が次第に強度を増してくる。30時間後ではほとんど monoclinic 相のパターンである。

図3は monoclinic 相の成長と共に強度が増大する反射 $(4\ 1\ 0)$ の時間変化を示す。ここでは pseudo cubic の指数で表わす。 $(4\ 1\ 0)$ は cubic では Bragg 反射ではないが、急冷後は次第に強度を増してくる。図4は $(5\ 1\ 1)$ 反射の時間変化を示す。cubic の Bragg 反射 $(5\ 1\ 1)$ は急冷後、時間と共に強度が減少し、monoclinic の成

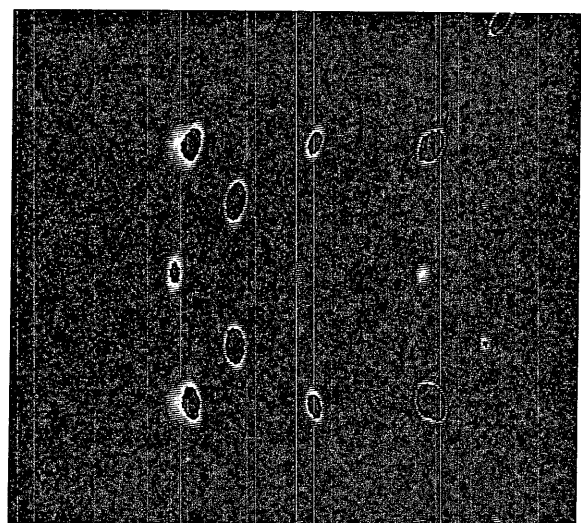
長と共にスポットの分裂が起こる。



(a) cubic 相



(b) 急冷直後



(c) 30時間後

図2. $x = 0.8$ の回折パターンの時間変化

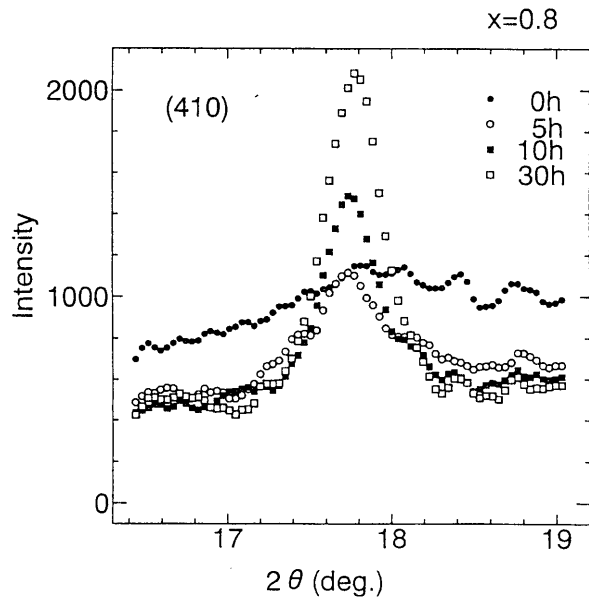


図3. $x=0.8$, (4 1 0) の強度の時間変化

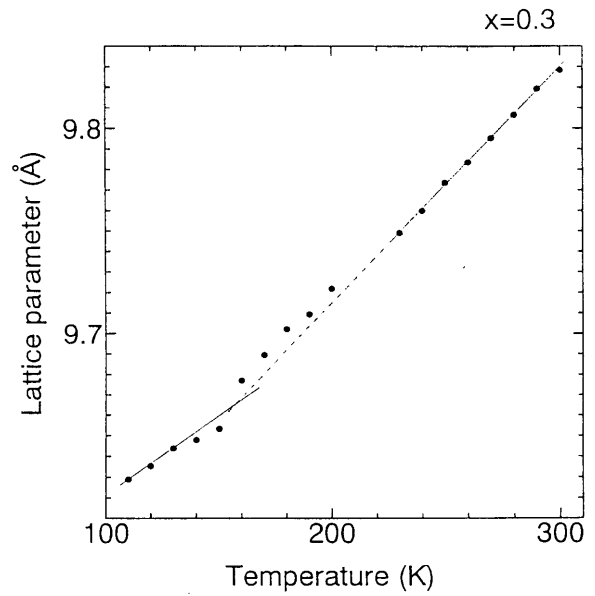


図5. $x=0.3$ の格子定数の温度変化

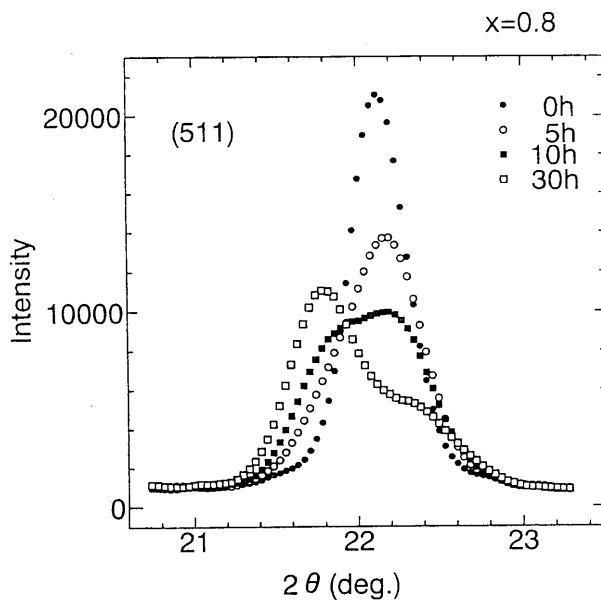


図4. $x=0.8$, (5 1 1) 反射強度の時間変化

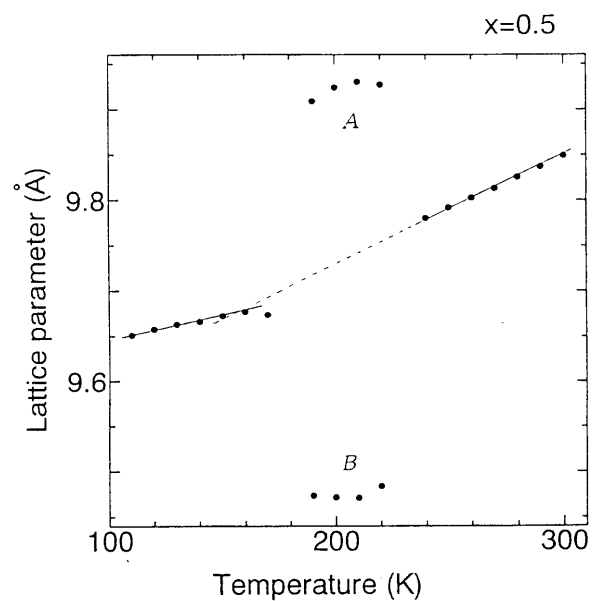


図6. $x=0.5$ の格子定数の温度変化

3) 格子定数の温度変化

ガラス相転移においては格子定数も特徴的な温度変化を示す。図5, 図6, 図7はそれぞれ $x=0.3, 0.5, 0.8$ の格子定数の温度変化である。

$x=0.3$ の場合, cubic から徐冷していくと, 220K 付近で monoclinic に転移してしまう。室温から100K に急冷すると cubic のパターンが得られ, ガラス相が出現する。更に昇温していくと 160K で monoclinic に転移する。しかし160~220K の間でも室温から急冷すると, cubic が現

れる。図の160~220K の各点は室温から急冷して得られたものである。図からわかるように室温~160K と160K 以下では熱膨張率が変化している。したがって160K 付近が T_g と思われる。また160~220K は cubic の単なる過冷却状態であると予想される。

$x=0.5$ ではこのような過冷却状態は現れず, 190~220K の間に急冷しても monoclinic が現れる。図では pseudo cubic の A, B をプロットしてある。

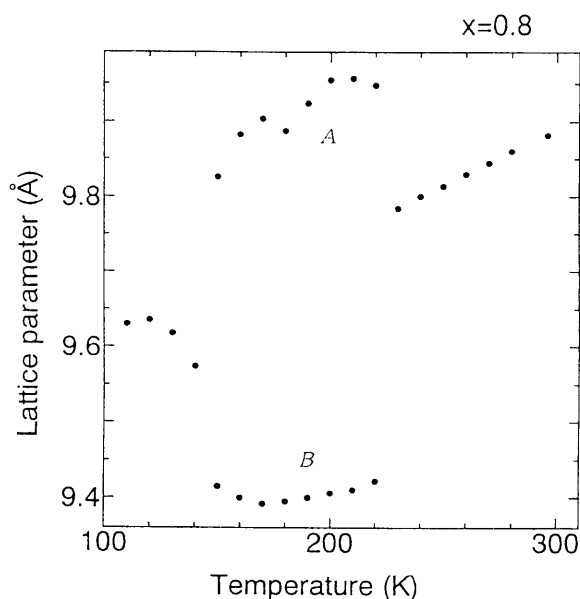


図7. $x=0.8$ の格子定数の温度変化

160 K 以下はガラス相である。この部分は $x=0.3$ の場合と同様に室温から100K に急冷し昇温していったものである。やはり高温の cubic とガラス相とでは熱膨張率が変わっている。

$x=0.8$ も同様であり140K 以下でガラス相が得られる。ガラス転移点の正確な決定には熱測定も必要であるが、格子定数の温度変化から予想して、Cl の比率が増えると T_g は下がる傾向にある。さらに $x=0.9, 1$ についても観測を行ったが、室温から100K に急冷した限りではガラス相は出現しなかった。これ等の特徴は分子の異方性の違いに関係していると思われる。Cl-ADM の方が CN-ADM より異方性が小さく、再配向しやすい状況

にあり、Cl の比率が増すほどガラス状態になり難いことが予想される。

3. おわりに

混晶系 $(\text{CN})_{1-x}\text{Cl}_x$ -ADM において $x \leq 0.8$ でガラス相の存在が確認でき、安定相へのゆっくりした緩和過程が観測できた。また x の増加と共に T_g が下がる傾向がみられた。

本研究のように、相転移にともなう散漫散乱や Bragg 反射の時間変化を追跡していく測定にはイメージングプレートが威力を発揮する。写真法の利点である回折パターンを広く見渡すことにより、重大な見落としが防げ、また試料の状態を常にチェックすることが出来る。データの定量化は、得られた写真から必要な部分を取り出し、ワークステーションでデータ処理する。しかしながら、写真一枚で 22MB もの多量のデータがあり、何枚も写真をとると忽ちハードディスクが一杯になる。データ処理はすぐ行わねばならない。また UNIX に疎い者には少々使い勝手の悪いのが難点である。

参考文献

- 1) M. Descamps and C. Caucheteux: J. Phys. C. Solid State Phys. **20** (1987) 5073.
- 2) M. Foulon, T. Belgrand, C. Gors and M. More: Acta Cryst. **B45** (1989) 404.
- 3) J. F. Willart, M. Descamps, M. Bertault and N. Benzakour: J. Phys., Cond. Matt. **4** (1992) 9509.