

解説

非平衡操作による分子アロイの形成

菅 宏

(受取日：2002年3月9日，受理日：2002年4月1日)

Formation of Molecular Alloys by Non-equilibrium Processing

Hiroshi Suga

(Received March 9, 2002; Accepted April 1, 2002)

Man has used some of his materials in non-equilibrium state for a long time. Glasses are typical example of substances in frozen-in disordered state which was realized by non-equilibrium processing. Thermodynamic characterization of molecular glasses was described briefly. Formation of non-crystalline solids by various kinds of non-equilibrium processing other than the traditional liquid cooling was discussed. Solid-state vitrification by mechanical milling and formation of molecular alloys for some binary systems were described with potential application to pharmaceuticals.

1. はじめに

新しい機能をもつ材料を求めて、人はさまざまな操作を行う。題名の非平衡操作とは何も目新しい技法ではない。我が国には焼入れによる刀剣の強化という輝かしい非平衡操作の伝統がある。これは鋼鉄の急冷により、準安定なマルテンサイト相へ無拡散型相転移を強制的に誘起させる技法である。非平衡操作により平衡相図には現れない準安定相や非晶性固体などの非平衡凍結状態を作り出すことは、新しい機能を導くと同時に物質へのより深い理解に繋がる。

20世紀に発展を遂げた分野の一つに固体科学があるが、これは結晶科学と同義語であった。他方、分子集合体は気体、液体、結晶性固体、非晶性固体と分類されるように、非晶性固体の存在も見落とすことはできない。その代表がガラスであるが、非晶性固体は半導体や高速通信などの最先端技術に不可欠な材料である。そのような重要性にかかわらず、ガラス転移現象が観測されたのは放射能発見以降である。Gibsonら¹⁾ Simonら²⁾によってガラス状態は残余エントロピーを有して熱力学第三法則に従わないこと、さ

らにObladら³⁾の研究はガラス転移が緩和現象の一種であることを示した。構造緩和、ガラス転移と残余エントロピーは、非晶性固体を特徴づけるキーワードである。分子アロイの形成は非平衡凍結状態と関係するので、ガラス研究の記述から始めたい。

2. ガラスの熱力学的取り扱い

ガラスのような非平衡凍結状態を熱力学的に記述するには、 T 、 p などの変数だけでは不十分である。余分の変数として、Tool⁴⁾が提唱した仮想温度 T_{fic} が古くから用いられた。これは凍結状態と同じ構造をもつ平衡液体の温度を指す。液体を急冷すると、そのエンタルピーはFig.1に示すように温度 T_1 で折れ曲がってガラス状態に移るので、仮想温度 T_1 をもつガラスと定義する。徐冷すると温度 T_2 で折れ曲がるので、そのガラスの仮想温度は T_2 である。温度 T のガラスがエンタルピー測定によって点Pにあると判明すれば、その T_{fic} は図のように決定される。 $T = T_{fic}$ の状態は熱力学的に非平衡であり、両者が等しくなるように緩和する。

結晶と異なり、液体には無数の構造が存在する。 T 、 p 一

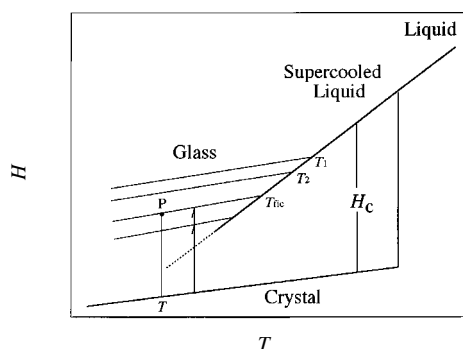


Fig.1 Schematic drawing of enthalpy-temperature diagram of a substance in crystalline, liquid and glassy states.

定下では“ゆらぎ”ながらその間を変化して、平均的な平衡構造をとる。温度を瞬間的に変えると、無数の“相転移”を繰り返しながら新しい平衡構造へ移る。この構造変化に必要な分だけ、液体の定圧熱容量 (H/T)_p は結晶のそれより大きい。ガラス状態では構造が凍結するのでその分の寄与が消失し、振動運動のみが関与する結晶の熱容量に近くなる。液体が結晶よりも過剰にもつエンタルピーは、液体中分子の空間配置に関係するので配置エンタルピー H_c と呼ばれる。

Davies ら⁵⁾はガラスを記述するのに、通常の熱力学変数以外に幾つの変数が必要か？という議論を行い、次の式を実験的に決めることを提案した。

$$\Pi = \Delta C_p \Delta \alpha / [TV(\Delta \alpha)^2] \quad (1)$$

ここで ΔC_p , $\Delta \alpha$, $\Delta \kappa$ はガラス転移点 T_g での熱容量, 熱膨張率, および圧縮率のジャンプ量である。もし $\Pi = 1$ が成立すれば T, p 以外に只一つの変数で充分であるが, $\Pi > 1$ ならば, 二つ以上の変数が必要となる。同じ式は Gupta ら⁶⁾ によっても異なった方法で導かれている。

多くの高分子固体について $\Pi > 1$ の結果が得られたが, それは常に議論的であった。それらの結果は実験値と文献値を組み合わせ求めてきたからである。同一試料であっても異なった研究室で同じ非平衡状態を作り出すことは不可能である。最近, Takahara ら⁷⁾は ΔC_p , $\Delta \alpha$, $\Delta \kappa$ の各量を同時測定しうる熱量計の開発に成功し, 二つの系に対して $\Pi > 1$ の決定的数値⁸⁾を得た。従って, 少なくとも二つの変数が必要となる。Gupta ら⁶⁾は新しい変数として仮想圧力の導入を提唱しているが, その数値化についての具体的提案はない。詳細はそれぞれの原報を参照されたいが, 何を選ぶべきかは早急に解決すべき重要課題である。

液体構造の時間変化は Kohrausch-Williams-Watts⁹⁾の経

験式で良く記述される。たとえば, 配置エンタルピーの時間変化 $\Delta H_c(t)$ は

$$\Delta H_c(t) = \Delta H_c(0) \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (2)$$

ここで $\Delta H_c(0)$ は時刻 0 での緩和すべき配置エンタルピーの値, τ は平均緩和時間, β は非指数関数パラメータと呼ばれ, 緩和時間の分布の広がりを与える。多くのガラスについて $\beta = 0.6 \sim 0.9$ の値が報告されている。

断熱型熱量計で熱容量測定を行う際, 平衡系では平衡温度 T_i にある試料に熱量 E を供給して新しい平衡温度 T_f へ昇温せしめ, $E/(T_f - T_i)$ として平均熱容量を決定する。非平衡系ではある温度域にわたって構造緩和が起こり, 放出された H_c が試料の自発的温度変化を引き起こす。試料のエンタルピー H は断熱下では常に一定に保たれるので, これを振動系と構造系よりなるとすると

$$H_{\text{total}} = H_{\text{vib}} + H_c = \text{constant}$$

両辺の時間微分をとって次式が得られる。

$$0 = dH_{\text{vib}}/dt + dH_c/dt = C_{\text{vib}}(dT_{\text{vib}}/dt) + dH_c/dt \quad (3)$$

構造系のエンタルピー H_c の時間変化は式(2)で与えられ, また断熱性の不完全さから生じる熱交換速度 $b(dT_{\text{vib}}/dt)$ を考慮して式(3)を積分すると,

$$T_{\text{vib}}(t) = a + bt + c \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (4)$$

観測している温度は T_{vib} である。“平衡期間”中の試料温度 $T(t)$ を長時間にわたって観測すれば, 最少二乗法によって当該温度での緩和速度を支配する β と τ を決定することができる。また, 自発的温度変化速度 $T(t)$ をエネルギー - 供給期間の中点 ($t = 0$) に補外すれば振動系の熱容量 C_{vib} が, $t =$ に補外すれば構造系も含めた全体の熱容量 C_{total} が求められる。さらに dT/dt を全観測期間について積分すれば, 試料が始めに蓄えていた配置エンタルピー - を求めることができる。この方法で決定しうる緩和時間は $10^3 \sim 10^6$ 秒であるが, 工夫によってその範囲を拡大することが可能である。このようにして, 断熱型熱量計には平衡系の熱容量, エントロピー - などの平衡性質を決定する以外に, 非平衡系の緩和速度を求める超低周波分光計としての機能を付与し得るのである。¹⁰⁾

3. 非結晶性固体の作成

非晶性固体の作成法は Fig.2 に示すように, 大きく化学的方法と物理的方法¹¹⁾に分類される。液体急冷で作られたガラスと, 非伝統的手段で作られた非晶性固体とがどう関係するのか? という素朴な疑問から我々の研究は始められた。¹²⁾ 例えば, 定性分析で馴染みの硫化ヒ素沈澱は無定形

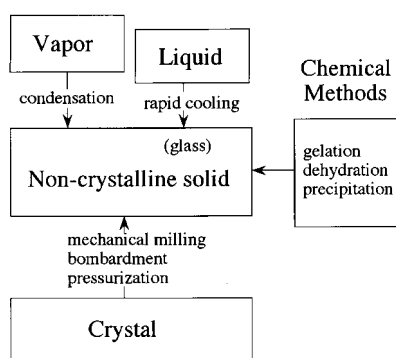


Fig.2 Various methods for preparation of non-crystalline solid.

であるが、その熱的特性評価がなされたことは無かった。沈殿物を乾燥して熱分析を行うと、480 Kにガラス転移現象を示すことが明らかとなった。このガラス転移温度は、天然の硫化ヒ素結晶を融解、冷却して作られたガラス試料と同じ温度である。

含水結晶中の水分子は結晶格子を構成する重要な要素である。ある条件下で急激に脱水させると、支柱を失った建築物のように非晶性無水物が得られることは多くの論文で報告されてきた。酢酸マグネシウム四水和物結晶を常温で真空脱水して得られた非晶性無水酢酸マグネシウムについて研究を進めると520 Kにガラス転移点、次いで結晶化が観測された。

結晶を昇華すると、多くの場合に準安定相を出現させる。エネルギー的には不利でも、エントロピー差が小さい相の方が確率的に実現容易なためであって、Ostwaldの段階律として知られる。時には無定形試料を与えることも知られている。硫化アンチモンがその一例であるが、この無定形試料も無定形沈殿物と同じ温度でガラス転移点、次いで結晶化による発熱過程を示すなどの事実が次々に判明した。すなわち、ガラス転移現象と構造緩和は液体急冷試料だけでなく、広く非晶性固体を熱的に特徴づける普遍的現象であることが明白となった。

これらの非晶性固体は、いずれも非平衡操作で作られている。含水結晶の脱水も緩やかに行えば、生じた水分子が触媒的に働いて安定な結晶性無水物への変化を誘起するであろう。問題は結晶化速度との兼ね合いであり、このことは液体急冷操作についても常に行われる議論である。融点下で結晶化速度の違い液体は容易にガラス化するので、ガラス形成液体と呼ばれる。しかし、十分に速い冷却速度を用いれば、原理的に全ての液体はガラス形成液体となる。

ガラス形成能の小さい液体に対して、蒸気凝結は非晶性固体を作成する有力な方法である。一旦蒸気の状態にし、

分子レベルでその運動エネルギーを急速に取り除くので、融点下での“結晶化危険領域”を通過することなく、非平衡凍結状態に到達させよう。基板の温度によっては極めて高い配置エンタルピー、従って T_{fic} の高い非平衡凍結状態を実現させよう。例えば、67 Kの基板に蒸着したブチロニトリルは液体ガラスに較べて約 0.8 kJ mol^{-1} 、50 Kの基板への蒸着試料では 1.3 kJ mol^{-1} の過剰エンタルピーをもつ。¹³⁾ このように平衡状態から著しく離れた非晶性固体に対しても、エンタルピー緩和速度は式(2)を用いて解析しうる。得られた β の値は液体急冷試料の値よりも遥かに小さく、非平衡操作の激しさを反映して緩和時間に大きな分布をもつことを示している。

4. 結晶粉碎による非晶性固体の作成

液体急冷や蒸気凝結法は、系から急速にエネルギーを奪い取る過程である。対照的に結晶に力学的エネルギーを注入し、高いエネルギー状態に凍結して非晶化するの新しい方法である。必然的にこの操作は、得られる非晶性固体の T_g 以下の温度で行わねばならない。粉碎を室温でしか行い得ない現状では、 T_g の高い(従って融点の高い)物質を選ぶ必要がある。もともとこの方法は金属多成分系について行われ¹⁴⁾ 母体とは異なる機能をもつ非晶性合金を作ることに端を発し、ナノ構造の制御など多くの研究¹⁵⁾が進められてきた。

分子性結晶を粉碎して非晶性固体が生じる最初の詳細な例は、NakaiらによるTri-*O*-methyl- β -cyclodextrin [(C₉H₁₆O₅)₇, 以下TMCDと略]¹⁶⁾であろう。金属系とは対照的に、一成分系で非晶化が起こることが見出されたので、早速その熱的研究¹⁷⁾を行った。数分の粉碎によって試料のX線回折ピーク強度は著しく減少し、代わって非晶性固体特有のハローが現れる。20分も経過すると殆んど液体急冷試料の回折像と区別が付き難く、それ以上に粉碎を続けても識別しうる変化は見られない。DSC実験を行うと、非晶化過程の別な側面が明らかとなる。DSC曲線には345 K付近のガラス転移、400 Kを中心とする幅広い結晶化、431 Kで融解に伴う三つのピークが現れる。粉碎時間と共に T_g での熱容量ジャンプ量、結晶化ピークの面積が増大すると同時に、ガラス転移点も漸的に上昇する。前者の増大は粉碎時間と共にガラス転移を示し得る非晶性固体の量が増えたことに対応している。粉碎の初期では、極度に小さくなった結晶粒子のサイズ効果と無数に発生する格子欠陥によって、非晶化試料と区別し難い回折像を与えることは十分に考えられる。

二成分金属に対しこの方法で最初に非晶化に成功したとき、それは金属粒子間の強い接触による摩擦熱のため部分的に融解し、その熱が急激に他の部分に移ることによる急

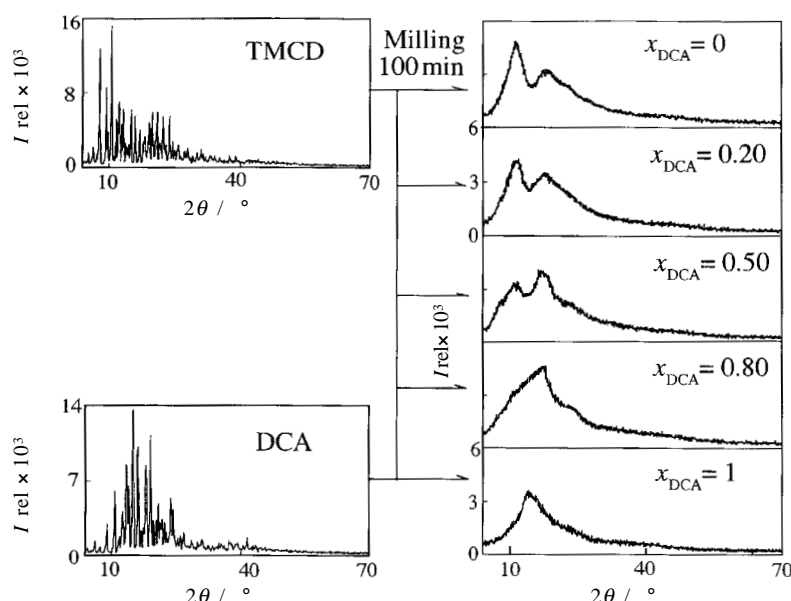


Fig.3 X-ray diffraction patterns of (TMCD + DCA) binary system in crystalline and non-crystalline states.

冷効果で非晶化したのではないかと疑問が出された。しかし実際に力学エネルギーを計算すると、とてもこのような効果を生じ得ない量であることが判った。Koike¹⁸⁾は多くの観測事実から格子歪みを引き起こす原子変位が、ある臨界値を越したときに格子の不安定化(崩壊)を誘起するモデルをたて、臨界変位を金属の弾性定数 C_{ij} を用いて表した。分子性結晶の非晶化は合金系に比して極めて短時間でい行い得ることは、その弾性定数に大きな差があることと対比して考えられよう。一例としてズレ応力に対する弾性定数 C_{44} は鉄について $1220 \times 10^8 \text{ Nm}^{-2}$ 、ベンゼン結晶について $20 \times 10^8 \text{ Nm}^{-2}$ と大きな差があることからこの説の妥当性がうなずけよう。勿論、機械的衝撃による種々の格子欠陥の発生が三次元周期性の崩壊に繋がる説¹⁵⁾も重要な考えであろう。融解説が適切でないことは、 α -D-グルコースが粉碎によって非晶化しないことから裏打ちされる。この物質は融点が420 Kと低く、しかも極めて高いガラス形成能をもつことで知られるが、粉碎時間を長くしても結晶のX線回折ピークの形状は殆ど変化することがない。

TMCD以外にも単独で非晶化する結晶が次第に見出された。スクロース(粉碎時間2 h, $T_g \sim 342 \text{ K}$)、サリシン(2 h, $T_g \sim 333 \text{ K}$)など¹⁹⁾ デオキシコール酸(1.5 h, $T_g \sim 374 \text{ K}$, 以下DCAと略)²⁰⁾ トレハロース(0.5 h, $T_g \sim 342 \text{ K}$)¹⁾などである。いずれの場合にも粉碎時間と共に非晶化が進行すると同時に、TMCDで観測されたような T_g の漸近的上昇が見出される。これは結晶粉碎による非晶化に共通した現象と考えられる。一つの可能性として、次の解釈²²⁾

が可能ではなからうか。この方法是对応する非晶性固体の T_g 以下の温度で、結晶に力学的エネルギーを注入して格子を崩壊させ、エネルギーの高い非平衡凍結状態に励起する過程である(Fig.1の矢印参照) 注入するエネルギー量が増大すれば、それだけ高い T_{fic} 、従って高い T_g をもった非平衡状態に移すことができる。他方、高いエネルギー状態に移るほど平衡状態へ戻る緩和速度が増大するので、両者がバランスする状態に漸的に収れんと考えられる。

5. 分子アロイの生成

Fig.3は(TMCD + DCA)二成分混合物の組成を変え、100分間の粉碎によって得られた固体試料のX線回折像を示す。全組成にわたって非晶化していることは明らかである。それぞれのDSC曲線にはガラス転移、結晶化、融解のピークが現れるが、どの試料についても単一のガラス転移のみが現れたことは注目すべきで、これは両成分が分子レベルで均一に混ざった証拠である。金属二成分が原子レベルで均一に混ざった状態は合金(alloy)と命名されているので、分子系における対応する状態を分子アロイと名づけよう。

ガラス転移点の組成依存性はFig.4に示すように、モル比0.5で極大を示す。二成分溶液の急冷試料で観測されるガラス転移点の組成依存性については、Gordonら²³⁾の正則溶液モデルに基づいた理論がある。

$$T_{g1} = [xT_{g1} + C(1-x)T_{g2}] / [x + C(1-x)] \quad (5)$$

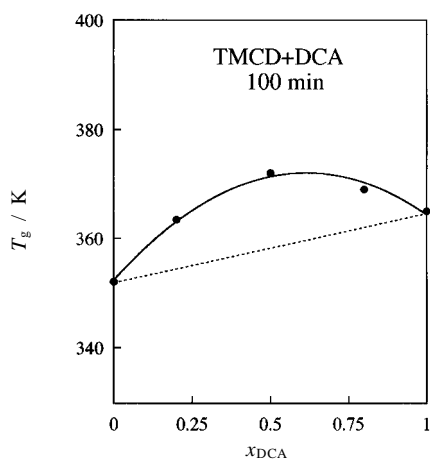


Fig.4 Glass transition temperature T_g of (TMCD + DCA) binary system.

この式で x はモル分率, T_{g1} , T_{g2} は両成分液体のガラス転移点, C は各成分の熱力学データから算出する定数である。正則溶液, すなわち過剰混合エントロピーをもたない二成分系では, T_g の組成依存性は Fig.4 の点線に近い振舞いを示す。他方, Takeda ら²⁴⁾ は (1,2-プロパンジアミン + 1,3-プロパンジオール) のような水素結合系について, 著しく正則溶液モデルからずれる挙動を見出し, 上の理論に過剰混合エントロピーを導入してデータを再現している。両成分の間に強い相互作用があると両者の間に特別な構造形成を促し, それによって構成分子の易動度が減少してガラス転移点の上昇に繋がる。

(TMCD + DCA) 二成分系でも, 両者の間に何らかの相互作用が考えられる。実際に相図を作ると, Fig.5 に示すように両者の間に 1:1 分子間化合物²²⁾ の存在が明らかとなった。分子間化合物と両成分は互いに溶け合わず, 別々の温度で共融混合物を生成する。平衡条件下では互いに溶け合わない二成分が, どうして非平衡固体状態で均一に混ざり合うのであろうか。

二成分系の相互溶解性は, 系の集合状態のエントロピーに大きく関係する。両成分がエントロピーの最も大きな気体状態であれば, 両者はどの組成でも均一に混合する。両成分が液体であれば, 多くの場合には混ざり合って液溶体を作るが, 水と油のように性質が大きく異なれば, 部分的にしか混ざり合わない。エントロピーが最も小さい結晶では, 固溶体の形成は極めて厳しい制約を受ける。同じ空間群, 似た大きさの単位格子, 性質とサイズの類似した両分子²⁵⁾ など, 課せられる制限は大きい。全域固溶体形成で知られる (チオフェン + ベンゼン) 系²⁶⁾ も, 低温で相分離を起こす。しかし, 非晶性固体は著しく乱れた, 従ってエン

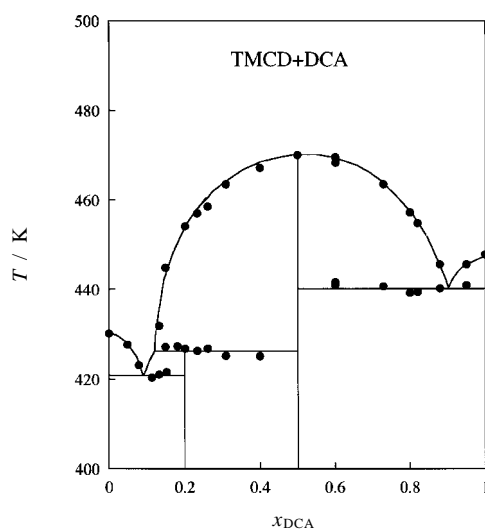


Fig.5 Phase diagram of (TMCD + DCA) binary system.

トロピーの大きい状態にあるから, 相互溶解性の高い集合状態である。固溶体形成を満足するとはとても考えられない (スクロース + トレハロース)²¹⁾ (インドメタシン + DCA)²⁷⁾ などの二成分系で, 全域にわたる分子アロイの生成が次々に見出された。

問題は速度論的にこのようなことが可能かという点であろう。液体と異なり, 固体中の分子易動度は大きくない。しかし表面分子, あるいは格子欠陥近傍の分子が, 内部分子に較べて遙かに大きな易動度をもつことは良く知られている。例えば, 氷結晶の表面分子の一部は 77 K の低温でも液体の水に匹敵する易動度を有し, 温度の上昇に伴ってその分率が增大することは NMR²⁸⁾ 実験で確かめられている。氷に限らず固体表面上に液体類似の高い易動度をもつ分子の存在は普遍的現象であり, 広く表面融解^{29,30)} の名前で知られるようになった。結晶性固体は粉碎すると表面積が増大し, 従って高易動度の分子が増える。二種類の固体が強く接触すると両成分が非晶化すると共に, 相互溶解して分子アロイを形成するとの考え方は決して不自然ではない。

単独では非晶化しない分子系でも, 非晶化し易い高融点結晶と共存させて粉碎すると, ある成分域にわたってアロイを生成する。(グルコース + トレハロース) の例を Fig.6 に示した。 $x_{GLU} < 0.5$ の領域で単一のガラス転移を示すが, その組成を越すと (分子アロイ + グルコース結晶) の不均一系となる。 $x_{GLU} < 0.5$ の領域では, 非晶化したトレハロースに結晶グルコースが溶解する過程に相当し, 溶媒へ溶け込む溶質に飽和溶解度が存在することと対応する。非晶性固体を極度に粘性係数の高い液体と見做せば, その対比は容易であろう。

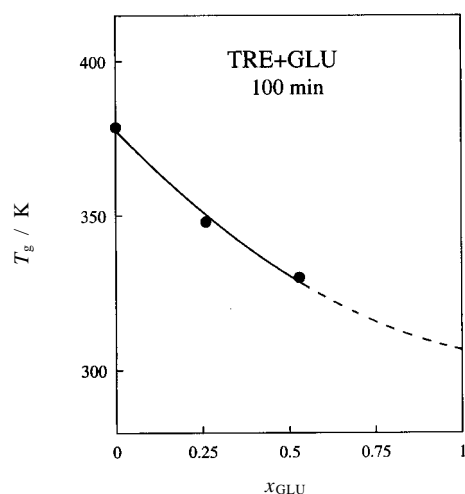


Fig.6 Glass transition temperature T_g of (glucose + trehalose) binary system.

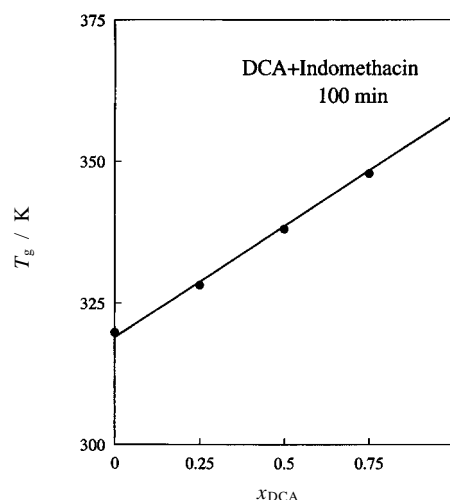


Fig.7 Glass transition temperature T_g of (indomethacin + DCA) binary system.

6. 医薬品への応用

筆者がこの問題に関心をもつようになったのは、1998年に米国NSF主催の産学協同セミナー“Freeze-drying of Pharmaceutical and Biologicals”で講演を行った時である。医薬品の非晶化は、溶解度の増加にもまして溶解速度の著しい増加の利点があるが、貯蔵中の構造緩和によるエンタルピーの劣化、さらには結晶化という問題を克服しなければならない。

F. Franks教授が行った講演も非平衡操作の典型である。グルコース濃厚水溶液をガラス転移点以下の低温で凍結乾燥して非晶化する方法である。水溶液に予め医薬品を溶かしておけば、(グルコース+医薬品)の非晶性アロイができる。しかし、グルコースの T_g が高くないので、室温での緩和速度も大きい。また、低温での凍結乾燥には高速の排気系が必要であり、取り除き難い微量水分は可塑剤の効果によって緩和速度を高め、さらには結晶化を誘発する可能性もある。

Fig.7は粉碎法で作った(インドメタシン+DCA)二成分系の T_g の組成依存性²⁷⁾を示す。インドメタシン単独でも非晶化が可能であるが、DCAを加えることで T_g は著しく上昇する。多成分にすれば更なる T_g の上昇、また結晶化に対して更なる安定化が図られる。単独で非晶化しない医薬品でも、適切な第二成分を添加することで、非晶化と安定化を可能にし得るのであろう。液体急冷で非晶化することが望ましくない熱的不安定物質も、このような低温ルートによる非晶化が可能である。粉碎による分子アロイ生成の研究は始まったばかりであって未解決の問題が多いが、複数の

機能性物質のアロイ化によって新しい材料の開発が大いに期待される領域でもある。

文 献

- 1) G. E. Gibson and W. F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 93 (1923).
- 2) F. E. Simon and F. Lange, *Z. Phys.* **38**, 227 (1926).
- 3) O. G. Oblad and R. E. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2495 (1937).
- 4) A. Q. Tool, *J. Am. Ceram. Soc.* **29**, 240 (1946); **31**, 177 (1948).
- 5) R. O. Davies and G. O. Jones, *Adv. Phys.* **2**, 370 (1953).
- 6) P. K. Gupta and C. T. Moynihan, *J. Chem. Phys.* **65**, 4136 (1976).
- 7) S. Takahara, M. Ishikawa, O. Yamamuro, T. Matsuo, and H. Suga, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 185 (1998).
- 8) S. Takahara, M. Ishikawa, O. Yamamuro, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem.* **103**, 792 (1999).
- 9) R. Kohlrausch, *Ann. Phys. (Leipzig)* **12**, 393 (1847); G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- 10) H. Suga and T. Matsuo, *Pure Appl. Chem.* **64**, 17 (1992).
- 11) D. R. Sechrist and J. D. Mackenzie "Preparation of Non-crystalline Solids by Uncommon Methods" in "Modern Aspects of Vitreous State", J. D. Mackenzie ed, Vol.3, Chapter 6, Butterworths, New York (1960).
- 12) H. Suga and S. Seki, *J. Non-cryst. Solids* **16**, 171 (1974); Faraday Discussion No.69, 221, Roy. Soc.

非平衡操作による分子アロイの形成

- Chem. (1980); 関 集三, 菅 宏, 純物質のガラス状態 - その熱力学的研究, 日本化学会編, 東京大学出版会, 化学総説 No.5, 225-256 (1974).
- 13) M. Oguni, H. Hikawa, and H. Suga, *Thermochim. Acta* **158**, 143 (1990).
 - 14) J. S. Benjamin, *Sci. Amer.* **234**, 40 (1976).
 - 15) C. Suryanarayana ed. "Non-equilibrium Processing of Materials", Pergamon Materials Series (ed. R. W. Cahn), Vol.III, Pergamon, Amsterdam (1999).
 - 16) Y. Nakai, K. Yamamoto, and K. Terada, *J. Incl. Phenom.* **2**, 523 (1984).
 - 17) I. Tsukushi, O. Yamamuro, and H. Suga, *J. Therm. Anal.* **37**, 1359 (1991).
 - 18) J. Koike, *Phys. Rev.* **47**, 7700 (1993).
 - 19) I. Tsukushi, O. Yamamuro, and T. Matsuo, *Solid State Commun.* **94**, 1013 (1995).
 - 20) S. Furukawa, M. Nagahama, and H. Suga, *High-Temp. High-Press.* **32**, 397 (2000).
 - 21) M. Nagahama and H. Suga, *J. Mol. Liq.* **95**, 261 (2002).
 - 22) M. Nagahama, H. Suga, and O. Andersson, *Thermochim. Acta* **363**, 165 (2000).
 - 23) J. M. Gordon, R. B. Rouse, J. H. Gibbs, and W. M. Risen, Jr., *J. Chem. Phys.* **66**, 4971 (1977).
 - 24) K. Takeda, K. Murata, S. Yamashita, O. Yamamuro, T. Matsuo, and H. Suga, *Prog. Theor. Phys.* **126** (Suppl), 83 (1997).
 - 25) A. I. Kitaigorodsky, *Mixed Crystals*, Springer, Berlin (1984).
 - 26) O. Yamamuro, H. Suga, Y. Usui, T. Kimura, and S. Takagi, *J. Phys. Chem.* **101**, 6541 (1997).
 - 27) T. Miyazaki and H. Suga, unpublished data.
 - 28) J. Clifford, *Chem. Commun.* **17**, 880 (1967); Y. Mizuno and N. Hanafusa, *J. Physique* **48**(C1), 511 (1987).
 - 29) J. D. Dash, *Phys. Today* **38**, 26 (1985).
 - 30) J. F. Van der Veen, B. Fluis, and A. W. van der Gon, *Surface Melting, in Chemistry and Physics of Solid Surfaces* (ed. R. Vanselow and R. F. Howe), Vol.7, p.455, Springer, Berlin (1988).

要 旨

近年高まりつつある種々の非平衡操作の開発と、得られる非平衡凍結状態の熱力学的性質を論じた。とりわけ結晶粉砕による非晶化は、分子性結晶に対しては一成分系でも可能な場合があり、それらを適切に組み合わせた二成分系では全組成域にわたって非晶性分子アロイを作ることができた。一成分系で全く非晶化しない系でも、適当な結晶と混合して粉砕すれば、部分的組成にわたって分子アロイが生成する実例を挙げ、医薬品への応用の可能性を論じた。

菅 宏 Hiroshi Suga
大阪大学名誉教授, Professor Emeritus,
Osaka Univ., TEL. 0727-23-3828, FAX.
0727-23-3828, e-mail: sugahi@meth.
biglobe.ne.jp
研究テーマ: 固体物理化学
趣味: 音楽鑑賞