

格子振動の動的観察によるアントラセンの"過熱状態"の構造研究

(¹東大院・理,²NCTU 分子科学研究所)

○岡島 元¹, 濱口 宏夫^{1,2}

【序】結晶の格子振動はラマンスペクトルの低振動数領域($\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 以下)に観測され、結晶構造を鋭敏に反映する。融解や凝固などの過程における格子振動を動的に観察することは相転移現象を理解する上で非常に重要である。近年我々は、ヨウ素蒸気をレイリー散乱光除去フィルターとして用いたマルチチャンネル検出の低振動数ラマン分光により、 $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ までの低振動数領域をサブ秒で高速測定可能であることを示した¹。この手法を用いて、アントラセン微結晶の急速な加熱による融解過程を追跡したところ、融点以上の温度を持ちながらも格子振動が残存する過渡的な結晶状態("過熱状態")を見出した²。本発表では、急速加熱による格子振動変化を、定常的に温度変化させた結晶の格子振動と比較し、"過熱状態"の構造について議論する。

【実験・結果】直径1 mmのガラスキャピラリーの中に封じたアントラセン微結晶を試料とした。ヒートガンを使用して室温から急速に加熱し、15秒程度で融解させた。この間の低振動数ラマンスペクトル変化を測定時間0.2秒で連続測定したところ、回転的格子振動³に帰属されている3本のラマンバンドが、加熱に伴い徐々に低振動数シフトし消失してゆく様子が観測された(図1)。格子振動バンドをローレンツ関数でフィットし、スペクトルのストークス・アンチストークス両サイドの強度比から試料の温度変化を見積もると、試料の融点($\sim 490\text{ K}$)付近にプラトーが見られ、温度が融点以上になっても格子振動が存在している過渡的な状態、すなわち"過熱状態"が数秒間見られた(図2)。以上の急速加熱の実験における格子振動の変化を、様々な温度に保持した結晶の格子振動と比較した。

急速加熱の実験と同様の試料を用い、ラマン分光システム(NR-1800, JASCO)付属の高温加熱ユニットを使用して室温から融点まで定常的に温度を変化させてラマンスペクトルを測定した。

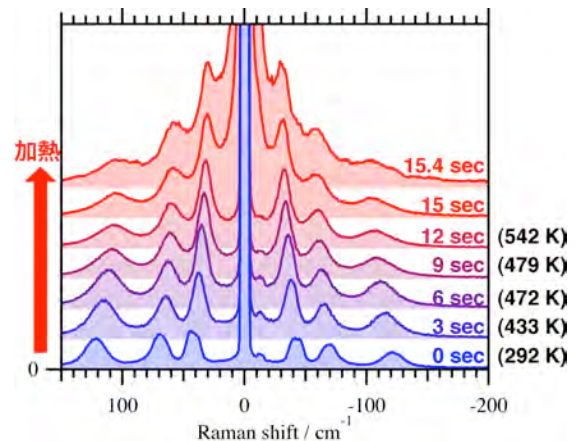


図1: 急速加熱したアントラセン微結晶の低振動数ラマンスペクトル変化、括弧の中の値は格子振動のストークス・アンチストークス強度比から見積もられる結晶の温度

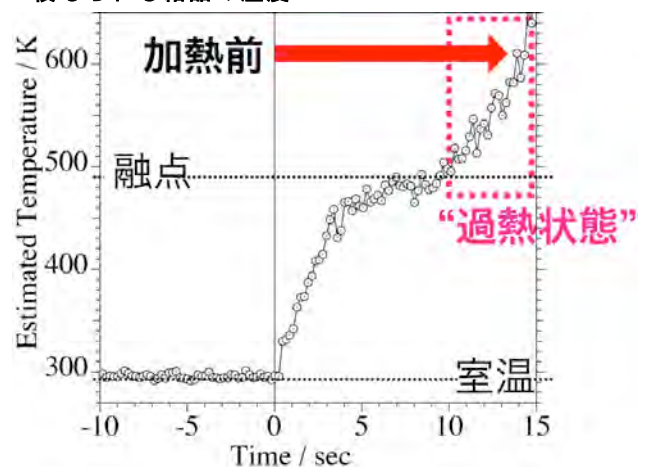


図2: 図1のスペクトルから見積もられる試料の温度変化、10sec以降に融点以上の温度を持つ結晶状態("過熱状態")が観測される

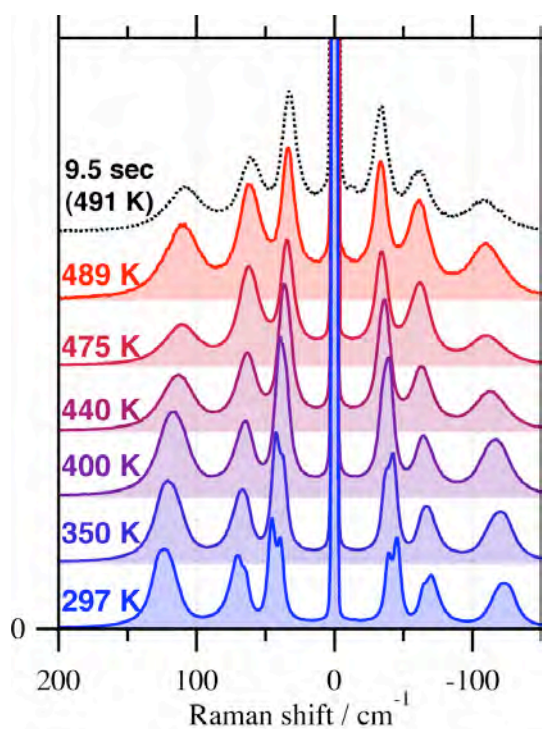


図3: 室温～融点の各温度に保持したアントラセン結晶の低振動数ラマンスペクトル、融点近傍(489K)の格子振動バンドは急速加熱実験の”過熱状態”直前の格子振動バンド(破線で表示)と良く一致する

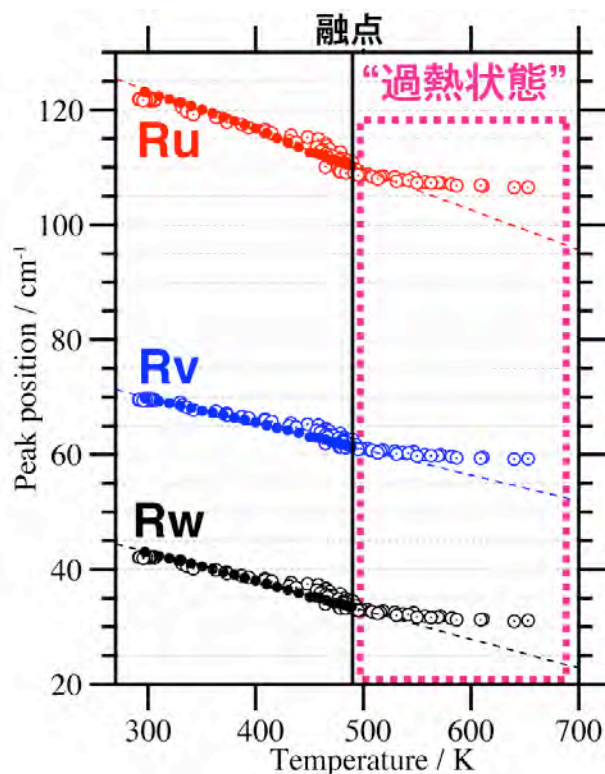


図4: 回転的格子振動バンド(Rw: 面内, Rv: 短軸方向, Ru: 長軸方向)の温度変化に伴うピーク位置変化
 黒丸は定常的に温度を変化させた結果(破線はそれを直線でフィットしたもの)
 白丸は試料を急速加熱した実験でのピーク位置変化(スペクトルから見積もられる温度を横軸にとる)

温度を変化させたアントラセンの低振動数ラマンスペクトルを図3に示す。各温度について試料を約10分間保温し(精度 ± 1 K程)、スペクトルを取得した。温度の上昇に伴い格子振動バンドは低振動数側へシフトし、各バンド内に見られるピークの分裂も小さくなる。融点付近のスペクトルは、急速加熱の実験における”過熱状態”直前の時刻(9.5 sec)のスペクトルと良く一致し、両者がほぼ同じ結晶構造を持つことを示唆している。

【考察】3本の格子振動バンドのピーク位置を温度に対してプロットした結果を図4に示す。定常的な温度変化に対して格子振動のピーク位置はほぼ直線的に低振動数シフトする。この主な原因として、温度上昇に伴う熱膨張で結晶構造が変化し、分子まわりの力場がゆるやかになることが考えられる。急速に加熱した実験でもこの傾向は同様に見られ、融点に達する前の格子振動の変化は定常的に温度変化した実験結果と良く対応している。

一方、”過熱状態”では、格子振動のピーク位置は、温度上昇に対してあまり大きく変化せず、融点に達する前と比べて結晶構造は温度に対して顕著に変わらないと考えられる。

この結果から”過熱状態”について融解前の定常的な結晶構造とは異なった結晶構造を持つことが示唆される。一つの可能性として、アントラセン分子の周囲だけ結晶的構造が残り、結晶の長距離秩序が失われた融解直前の”ナノ結晶”であることが考えられる。

[1] H. Okajima, and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* **63**, 958 (2009)
 [2] 岡島 元, 濱口 宏夫, 分子科学討論会, 2009年, 3C01
 [3] M. Suzuki, T. Yokoyama and M. Ito, *Spectrochim. Acta A* **24** 1091 (1968)