

## 蒸着ブタノールガラスとそれから生じた過冷却液体の挙動

(学習院大・理) ○竹野雄太, 仲山英之, 石井菊次郎

## 【序論】

ガラスとは、原子、分子、イオン等が不規則な配列をした無定形固形で、過冷却液体との間で転移を示すものである。この転移はガラス転移と呼ばれる。蒸着法で作成したアルキルベンゼン類のガラスとそれから生じた過冷却液体には、以下のような性質が見られた[1]。ガラス転移点  $T_g$  より十分低い温度で蒸着したガラスは低密度であり、昇温による熱膨張、体積減少を伴う構造緩和を経て過冷却液体となる。 $T_g$  近傍で蒸着したガラスは高密度であり、昇温により熱膨張、体積増加を伴う構造緩和を経て過冷却液体となる。こうしたアルキルベンゼン類のガラスの挙動と比較するために、水素結合をつくり、多くの配座異性体をもつブタノールの蒸着ガラスの昇温に伴う構造変化を、反射光強度とラマンスペクトルの変化により調べた。また、ブタノールの各相における配座異性体の存在比を知る目的で Gaussian 03 を用いた分子軌道計算により、各配座異性体の安定な構造とラマンスペクトルを推定した。さらに、その傍証を得るため、ブタノールの気体や液体状態のラマンスペクトルも測定した。

## 【実験】

真空装置をターボ分子ポンプで  $10^{-9}$  torr 程度まで排気した後、Cold finger に低温の He ガスを流して蒸着基板を冷却した。等温に保った基板に試料を蒸着し、膜厚が約  $10 \mu\text{m}$  のガラスを作成した。ガラス作成後、約  $0.28 \text{ K/min}$  の速度で昇温した。蒸着開始から基板に対しレーザーを入射させ、反射光強度とラマンスペクトルを測定し、昇温による構造変化を調べた。なお、液体状態のラマンスペクトルはガラス管

に封入した試料を用い、さらに気体状態のラマン測定はブリュースター角の窓をもつセルと多重反射法を用いて行った。

## 【結果と考察】

90 K で蒸着した試料の蒸着終了時(A)と昇温時(B)の反射光強度変化を図1に示した。蒸着中の反射光強度は図の(A)に見られるような干渉パターンを示したが、それは、徐々に減衰し、試料は失透しつつあったことがわかる。アルキルベンゼン類が示した挙動との比較から、昇温中の強度変化は、約 108 K で試料がガラス転移をし、さらに約 133 K で結晶化したと考えられる。また、約 120 K の過冷却液体状態で強度の落ち込みがある。 $T_g$  よりも十分低い温度で蒸着したアルキルベンゼンガラスは過冷却液体で同様の強度の減少を起こし、その過程で液体-液体緩和が起こっていると考えられている[1,2]。低温蒸着のブタノール試料の示したこの強度の落ち込みはアルキルベンゼン類で見られたほど顕著ではないが、一方、95 K 以上で蒸着した試料では全く見られず、上記の落ち込みは、アルキルベンゼン類と同様に、液体-液体緩和が起きている事を示唆している。

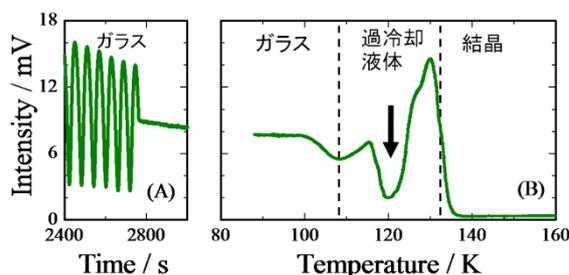


図1 90 K 蒸着試料の蒸着中(A)と昇温中(B)の反射光強度変化

図2に、昇温中の反射光強度変化から求めた試料のモル体積を示す。この解析には文献[3]で報告した手法を用いた。点線は過冷却液体の体積の見積りであり、このデータを得るためにブタノール液体の屈折率の温度依存性の測定をした。今回作成したブタノールの蒸着ガラスは、いずれも昇温に伴って、はじめ膨張をして、次に  $T_g$  に向かって体積減少を起こす。ただし、90 K の試料に関しては失透の効果により、はじめの体積膨張が見られなかった。蒸着アルキルベンゼンガラスのモル体積変化と比較すると、全体として、 $T_g$  直下での緩和による変化が緩やかであることが特徴である。これにはブタノールが配座異性体を多く持つことが影響していると考えている。

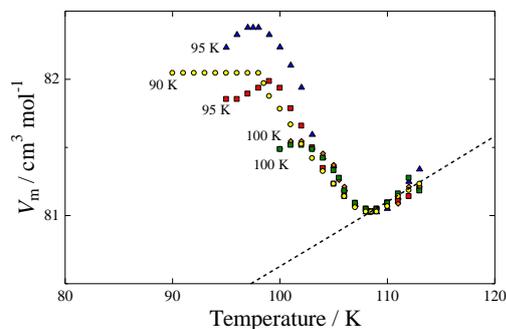


図2 蒸着ブタノールガラスのモル体積の昇温による変化

78 K 蒸着実験で得られたブタノールのガラス相、過冷却液体相(SCL)、結晶相のラマンスペクトル、また室温液体相、気体相(383 K)のラマンスペクトルを図3に示す。ガラスと過冷却液体の間ではスペクトルに大きな違いが見られないが、結晶はこれらと大きく異なるスペクトルを示す。このことは、各相における配座異性体の存在比の違いに起因していると考えられる。

Gaussian 03でいくつかの配座異性体のエネルギーを計算し、また、ラマンスペクトルを推定した。計算方法はDFT B3LYP 6-311G (d,p)である。結果を図4に示す。ブタノールは、O-C<sub>1</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>の3つの結合を軸とした組み合わせで主な配座異性体を作る。それぞれの軸には

trans 構造、gauche 構造が存在し、例えば全ての軸が trans ならば、O-C<sub>1</sub>軸から順に t-t-t というように命名した。

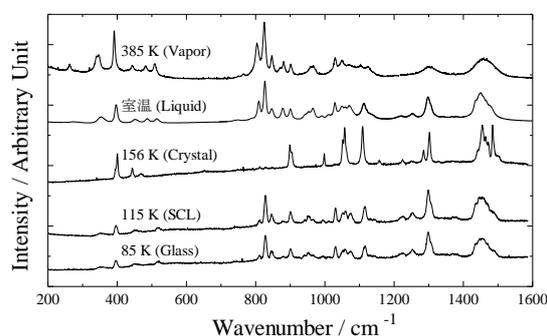


図3 ブタノールの各相のラマンスペクトル

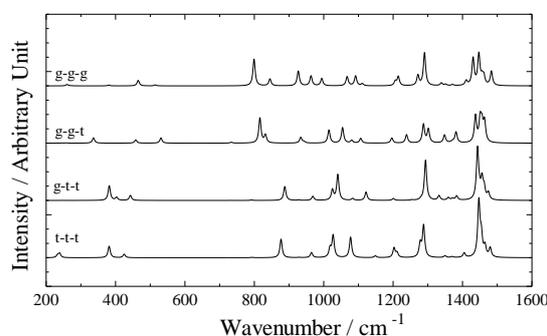


図4 Gaussian 03により推定したブタノールの各配座のラマンスペクトル

図4を見ると、出現するピークの位置が異性体により著しく異なる振動バンドがあることがわかる。これらの結果を参考にして図3を改めて見ると、ガラス状態や気体や液体状態では全てのバンドが混在しているが、結晶では t-t-t と g-t-t が支配的であることがわかる。このことはエタノールの既報の結晶構造とよく対応している[4]。現在、ブタノールのガラスや過冷却液体状態における配座異性体の存在比について、また、水素結合の量について検討を行っている。

[1] K. Ishii et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82** (2009) 1240.

[2] K. Ishii et al., *Chem. Lett.*, **39**(2010) 958.

[3] K. Ishii et al., *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 876.

[4] P. G. Jönson, *Acta. Cryst.*, **B32** (1976) 232.