

1P-034

蒸着ブチロニトリルガラスの緩和過程：二量体形成の効果

(学習院大理) 大森規央, 仲山英之, 石井菊次郎

Structural relaxation of vapor-deposited butyronitrile glass:

Effect of dimer formation

(Gakushuin Univ.) Kio Omori, Hideyuki Nakayama, and Kikujiro Ishii

1. 序論

低温の金属基板上への蒸着により作成したエチルベンゼンなどアルキルベンゼンのガラス状態は、蒸着直後の密度や昇温に伴う構造緩和過程が蒸着温度 T_d によって違いを示す[1]。ブチロニトリル(BN)はガラス形成化合物として知られているが[2]、過冷却液体の fragility はベンゼン誘導体のそれよりも小さい[3]。ブチロニトリル分子は極性が大きいために分子間相互作用が強く、蒸着法により特異的に安定なガラスを形成することを期待した。BN を用いて蒸着ガラスの緩和過程の測定をし、その考察のため試料物質の量子化学計算を行った。

2. 実験

過去にベンゼン系蒸着ガラスで実験した時と同様の装置、方法を用いた[1]。試料の BN は東京化成工業から購入し、蒸留、分別結晶による精製をした。真空度 10^{-7} Pa 程度の真空チャンバー内で低温に保った金属基板 (Au メッキした Cu ブロック) に試料を蒸着し、ガラス状態の試料膜を作成した。レーザー光 (波長 514.5 nm) を試料膜に入射した際の光干渉を利用し、膜厚を約 10 μm に調整した。蒸着膜作成後、基板の温度を 0.28 K/min で昇温し、反射光強度の変化を記録した。また、蒸着膜のラマン散乱も調べた。測定は T_d をガラス転移温度 T_g 以下で様々に変えた試料を用いて行った。

3. 結果と考察

3-1 反射光強度変化

Fig. 1 に BN の昇温時の反射光強度変化の代表的なパターンを示した。図中の G はガラス、L は過冷却液体、C は結晶状態を表す。ベンゼン系蒸着ガラスと同様の方法で[4]、光干渉の位相変化を解析した結果、以下のことがわかった。最もシンプルな変化である Fig.1(B) から説明する。ガラス状態の試料は構造緩和開始温度 T_r (○印) まで熱膨張し、次に構造緩和による収縮が起き、 T_g (□印) を境に過冷却液体になり、その後は熱膨張を続け、最終的に結晶化した。BN の 85 K ~ 96 K 蒸着の試料は、Fig.1(B) のような反射光強度変化を示した。低温の蒸着 $T_d = 80$ K 以下では、Fig.1(A) のように、110 K 付近の過冷却液体状態で密度不均一の発生[5]を示唆する反射光強度の減少を示した。

3-2 T_g , T_r の T_d 依存性

反射光強度変化から読み取った T_g 、 T_r の T_d 依存性を Fig.2 に示した。横軸、縦軸とも最低温で蒸着した試料の T_g で規格化した。BN ガラスの T_r は T_d に依存し大きく変化した。即ち蒸着温度に近い温度で構造緩和が開始しており、これは蒸着直後の構造が不安定であったことを示す。 T_g は T_d によってほとんど変化せず、 T_g と T_r の間隔が広い即ち構造緩和の温度領域が広がった。これらは T_d の違いで生じた蒸着直後の構造の違いが構造緩和の進行とともに解消されたことを示している。

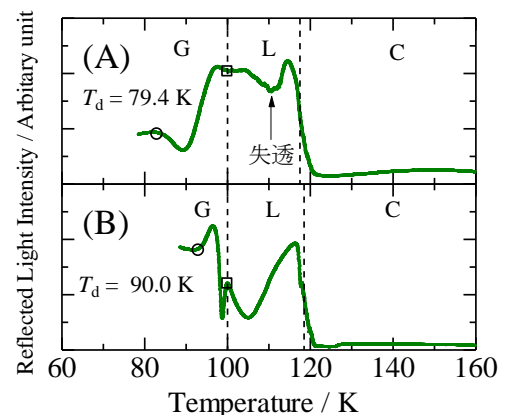


Fig. 1 反射光強度変化

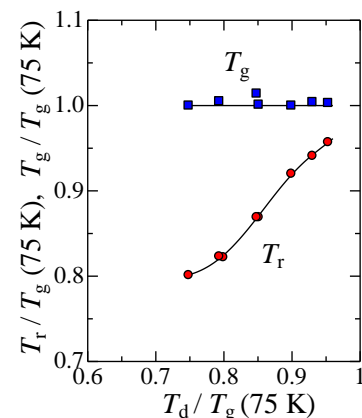


Fig. 2 T_g , T_r の T_d 依存性

3-3 V_m の T_d 依存性

過冷却液体の屈折率の値を使い、得られた反射光強度変化をベンゼン系と同様に解析し[4]、モル体積 V_m の温度依存性を求めた。その結果を Fig.3 に示した。ただし、横軸は Fig.2 と同様に規格化し、縦軸は最低温で蒸着した試料の T_g におけるモル体積 $V_m(T_g)$ で規格化した。点線は過冷却液体の外挿線で、アルキルベンゼンと異なり高い蒸着温度においても過冷却液体より高密度なガラスを形成しなかった。

そこで Fig.4 のように蒸着直後の V_m に注目し、その T_d 依存性を他の物質と比較した。縦軸横軸の規格化は Fig.3 と同様である。フェニル基とアルキル基との相互作用で二量体の安定化エネルギーが高い EB などアルキルベンゼン系は、過冷却液体より高密度なガラスを形成した。それに対し BN は、分散力以外の特別な分子間相互作用がなく安定性の高いガラスを形成しないエチルシクロヘキサン ECH よりもさらに V_m が大きくなる傾向を示した。

3-4 二量体の安定構造の計算

蒸着ガラスの局所安定構造や安定化エネルギーについて知るため、分子単体及び二量体の安定構造、基準振動について、分子軌道計算ソフト Gaussian 09 を使い、MP2/6-311G(d,p) の計算レベルで量子化学計算をした。なお、二量体の計算では counterpoise による BSSE 補正を行った。

実測のラマンスペクトル及び計算結果から、BN は低温で *trans*、*gauche* 配座が混在していることがわかった。そこで、いくつかの配座の組み合わせで二量体の安定構造を計算した。得られた結果の中で最安定の構造は Fig. 5 で示すもので、これにおける安定化エネルギーは 24.3 kJ/mol であり、CN 基間の双極子-双極子相互作用の効果が大きいと考えられる。低温の蒸着ガラスにおいてもこのような二量体が形成されていると考えられる。しかし、アルキルベンゼンガラスと異なり、安定な高密度なガラスは形成されず、構造緩和を起しやすかった。Table 1 に計算から得られた双極子モーメントの値を示した。二量体の値は単体のそれよりも非常に小さい。このことから、ガラス試料内で大量に形成された安定な二量体同士の相互作用が非常に小さいために、BN は極性の小さな炭化水素分子に類似した挙動を示していると考えられる。

- [1] K.Ishii et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82** (2009) 1240.
- [2] M. Oguni et al, *Thermochim. Acta.*, **158** (1990)143.
- [3] Li-Min Wang et al., *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 074505
- [4] K.Ishii et al., *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 876.
- [5] K.Ishii et al., *Chem.Lett.*, **39** (2010) 958.

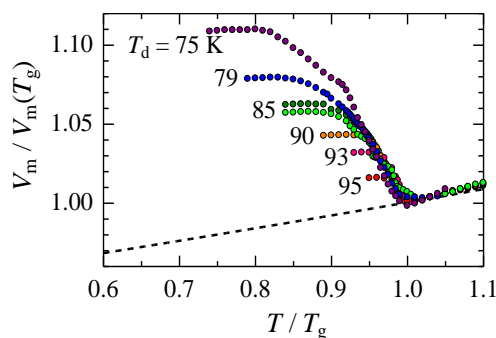


Fig. 3 V_m の T_d 依存性

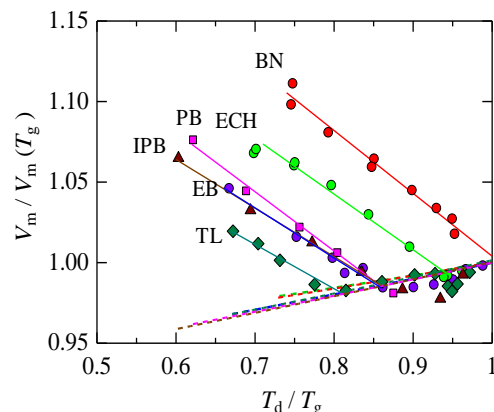


Fig. 4 蒸着直後の V_m の T_d 依存性

TL: トルエン, EB: エチルベンゼン, PB: プロピルベンゼン, IPB: イソプロピルベンゼン, ECH: エチルシクロヘキサン

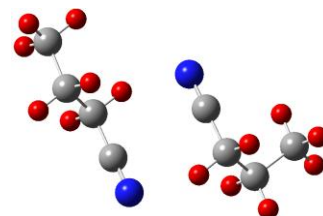


Fig. 5 BN の二量体の安定構造
左 *trans* 構造、右 *gauche* 構造
安定化エネルギー 24.3 kJ/mol

Table 1. 単量体、二量体の
双極子モーメント

構造	双極子モーメント / D
単量体 (<i>gauche</i>)	4.39
単量体 (<i>trans</i>)	4.55
二量体 (Fig.5)	0.23