1Ep01

トルエンおよびエチルベンゼンの過冷却液体からの結晶化における共存物質の効果

（学習院大理）○仲山英之，秋葉祐志，武井応樹，山本正継，石井菊次郎

はじめに

低温基板上に真空蒸着して作成した分子性アモルファス物質には，温度を上昇させることによりアモルファス状態から直接結晶化するものと，ガラス転移を示した後，過冷却状態を経て結晶化するものがある．ベンゼン（BZ）やクロロベンゼン（CB）のように剛体とみなせる分子からなるアモルファス物質は前者に属し，トルエン（TL）やエチルベンゼン（EB）のように分子変形が容易な分子のアモルファス物質は，しばしば後者に属する．私たちは，単成分において直接結晶化する化合物と過冷却液体状態になってから結晶化する化合物からなる２成分アモルファス物質ついて，直接結晶化，ガラス転移，および過冷却液体からの結晶化の組成依存性について調べている [1]．その結果，CB/TL 系（図１）および CB/EB 系（図２）では，上記３種の過程が広い組成領域にわたって再現性よく観測され，相図に類似したものが得られた．注目すべき結果は，直接結晶化温度 T_c，ガラス転移温度 T_g，および過冷却液体からの結晶化温度 T_c'が，ある組成領域において互いに接近してくることである．結晶化に着目すると，このことは，直接結晶化と過冷却液体からの結晶化のメカニズムに連続性があることを示唆している．今回は，新たに得られた BZ/TL 系の結果をこれらの結果に加えて，２成分過冷却液体からの結晶化について議論する．

結果と考察

アモルファス試料は，２成分の混合溶液を，78 K に冷却した金基板に約 10 μm 蒸着して作成した．その後，試料温度を 0.28 K/min の一定速度で上昇させつつ，試料膜を透過する光の強度とラマンスペクトルによって，試料の状態変化をモニターした．

図３は，今回測定した BZ/TL 系の T_c' と T_g の結果を示したものである．前者の値はラマンスペクトルのバンド幅の変化から，後者の値は透過光強度の変化から見積もった．T_g の組成依存性が，先に示した CB/TL 系および CB/EB 系と類似し，ゲスト分子の濃度が増すにつれて増加する傾向

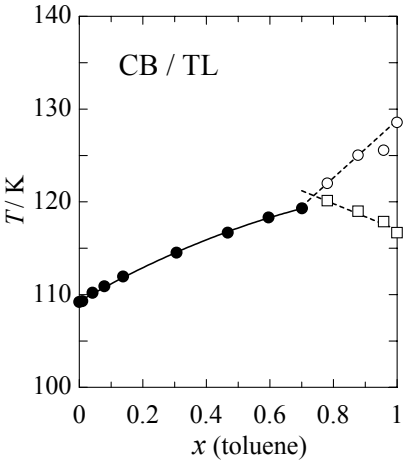

図１　クロロベンゼン/トルエン系の直接結晶化温度 T_c（●），ガラス転移温度 T_g（□），過冷却液体からの結晶化温度 T_c'（○）．

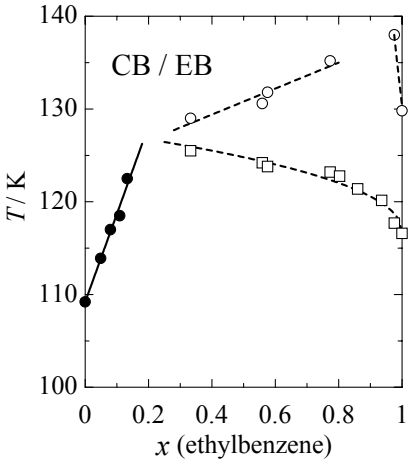

図２　クロロベンゼン/エチルベンゼン系の結晶化温度とガラス転移温度．記号は図１と同じ．

にあるのに対して，T_c’はゲスト分子の濃度が増すに従って，はじめ上昇した後ピークをもち，その後低下傾向を示す．なお，この図で一緒に示した T_c の結果は，他の測定と異なり，20 K で試料を蒸着し，系の温度を，連続ではなく，段階的に上げて測定した結果である．

図４は，異なる組成の試料に対して得られた結晶化後の試料のラマンスペクトルを比較したものである．1380 cm^{-1} 近傍のバンドは TL の振動に由来するバンドである．このバンドはトルエン過剰領域では因子群分裂によると考えられる分裂を示すが，トルエンモル分率 x (toluene) = 0.62 のスペクトルでは分離を示さない．バンドの分裂に関する同様な結果は 1180 cm^{-1} 近傍のバンドにも見られる．これらの結果は，T_c’の組成依存性がピークを示す x (toluene) = 0.7 近傍を境にして，過冷却液体試料から得られる結晶の構造が異なることを示している．

これまでに得られた３種類の２成分系について T_c’の組成依存性を比較すると，CB/TL 系（図１）では，ゲスト分子の濃度が増すにつれて T_c’は低下する．一方，CB/EB 系（図２）の T_c’は，ゲスト分子が極めて少ない狭い組成領域で上昇した後，低下する．これに対して BZ/TL 系では，T_c’が上昇する組成領域がさらに広い．私たちはすでに，CB/TL 系については，X 線回折測定を行っており，直接結晶化および過冷却液体からの結晶化によらず， x (toluene) = 0.9 以上におよぶ広い組成領域で，生じた結晶は CB の結晶格子を持つことを見出している．このことと，上述した BZ/TL 系の結果を考慮すると，T_c’がゲスト分子の増加とともに上昇する領域では，ホスト分子の結晶格子を持つ結晶が出現し，T_c’の組成依存性が T_c の組成依存性に向かって変化する領域では，ゲスト分子の結晶格子を持つ結晶が生じると推察できる．

過冷却液体からの結晶化は，結晶核生成とそれに続く結晶成長過程からなる．通常，結晶核生成速度は，実際に結晶化がおこる温度より低温でピークをもつと考えられるので，図１–３の T_g と T_c’の間の過冷却液体状態では，結晶核のもとになるクラスターができているだろう．生じた結晶の構造に関する上の考察を考慮すると，CB/TL 系の過冷却状態では，クロロベンゼンの結晶格子を持つクラスターが主に生じていると考えられる．また，CB/EB 系および BZ/TL 系では，T_c’の組成依存性が異なる領域で，互いに異なる構造のクラスターが生成している可能性がある．今後，CB/EB 系および BZ/TL 系から生じる結晶について，X 線回折測定を行う予定である．

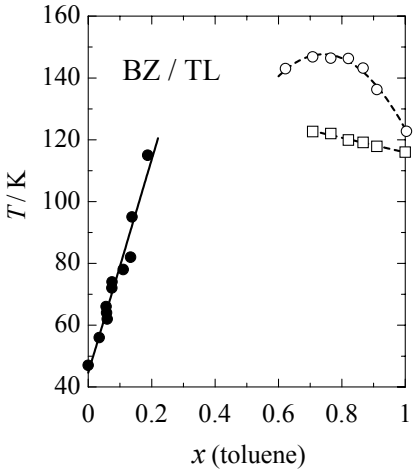

図３　ベンゼン/トルエン系の結晶化温度とガラス転移温度．記号は図１と同じ．

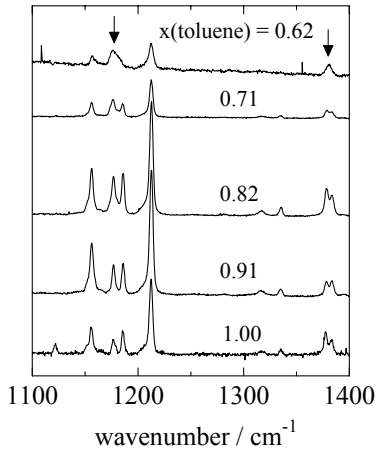

図４　ベンゼン/トルエン系において組成の異なる試料について得られた結晶のラマンスペクトル．

［1］M. Murai, H. Nakayama, and K. Ishii, *J. Therm. Anal. and Cal.* **69** (2002) 953.