

(学習院大理) ○仲山英之, 堺圭亮, 小林由佳, 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の構造は、蒸着時の基板温度に依存する[1]。また、蒸着時の構造の違いは、その後の構造緩和過程や結晶化過程に影響を及ぼす[2]。真空蒸着法においては、低温基板が分子の運動エネルギーを奪うことで分子が安定な配置をとることを妨げ、アモルファス状態を実現する。それゆえ、蒸着時の分子の挙動に関する情報を得ることはアモルファス物質の性質を調べる上で重要である。そこで、配座異性体からなるアモルファス物質を試料とし、分子内配置に関する非平衡状態の程度をプローブとして、蒸着時および昇温過程における分子の運動や緩和過程について考察した。今回用いた配座異性体は、1,2-ジクロロエタンとメチルシクロヘキサンおよびクロロシクロヘキサンである。なお、ここでは1,2-ジクロロエタンの結果を中心に記し、シクロヘキサン類についての詳細は1P005に記す。

【実験】試料のアモルファス状態は、真空度 10^{-7} Pa の真空容器内で低温に保った金属基板上に、室温の試料蒸気を約 $10 \mu\text{m}$ の膜厚に蒸着して得た。ラマンスペクトルの励起光には、Ar イオンレーザーの 514.5 nm の光を 40 mW で用いた。試料作成後の昇温は 0.26 K/min で行った。

【結果と考察】図1に、存在状態の異なる1,2-ジクロロエタンのC-Cl伸縮振動領域のラマンスペクトルを示す。図中の記号gおよびtはそれぞれゴーシュ構造およびトランス構造に特異なバンドを示す。よく知られているように、これらのスペクトルから、結晶はトランス構造の分子からなり、気体と液体は2種類の異性体の混ざったものであることがわかる。43 Kで作成したアモルファス試料のバンド強度比は気体のものにほぼ等しい。一方、82 Kで作成した試料においては、ゴーシュ構造のバンド強度の割合が気体のものより大きい。すなわち、蒸着温度の違いによって、アモルファス状態における異性体存在比は異なる。

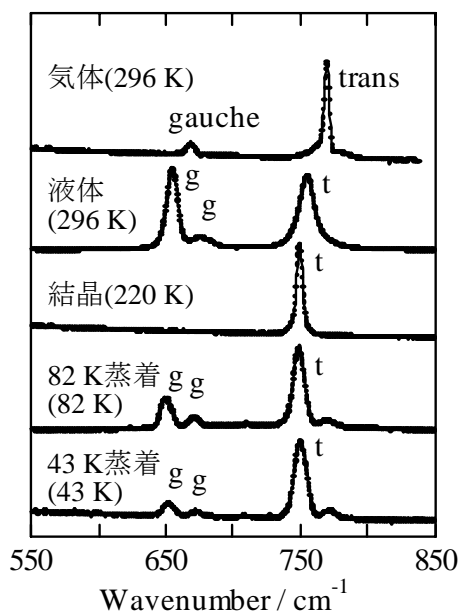


図1 1,2-ジクロロエタンの種々の状態におけるラマンスペクトル。括弧内は測定温度。

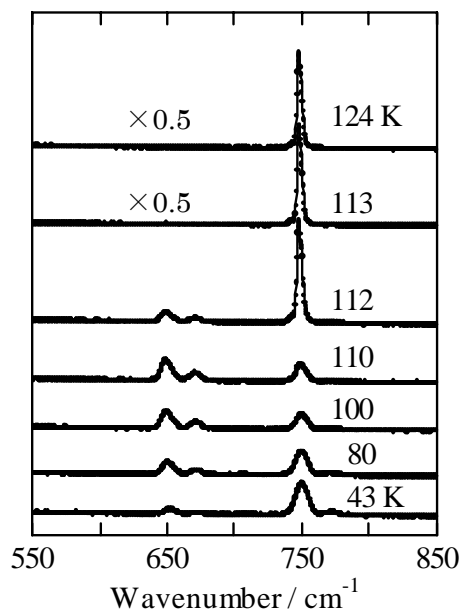


図2 43 K 蒸着試料の昇温過程に伴うラマンスペクトルの変化。

図2は、43 K 蒸着試料を昇温したとき観測された、ラマンスペクトルの変化である。110 K までは、ゴーシュバンドが徐々に強度を増し、逆にトランスバンドの強度が減少した。すなわち、温度上昇とともにトランス構造の分子がゴーシュ構造に変化したことがわかる。その後 112 K 近傍の狭い温度領域で、ゴーシュバンドが減少しトランスバンドが増加し、最終的にトランスバンドだけになった。この変化は、得られたスペクトル全体の形状およびバンド幅や振動数がバルク液体から出現した結晶のものとも一致したことから、アモルファス状態からの結晶化によると考えられる。

図3に、43 K 蒸着試料 (●) と 82 K 蒸着試料 (○) の昇温過程における、ゴーシュ分子の存在割合の変化を、平衡状態の液体 (□) および気体 (破線) におけるものと比較して示した。蒸着試料と液体における存在割合は、650 cm^{-1} 近傍のゴーシュバンドの強度と 750 cm^{-1} 近傍のトランスバンドの強度に基づいて計算した。この計算において必要なこれら2つのバンドのラマン散乱断面積の比は液体におけるバンド強度の温度依存性から求め、かつアモルファス状態と液体とでその比は等しいと仮定した。気体の温度依存性は、ゴーシュ構造とトランス構造のエネルギー差を 5.0 kJmol^{-1} [3]として計算したものである。43 K 蒸着試料では、蒸着直後に 0.4 であったゴーシュ分子の割合は、昇温により 0.85 まで増加し、112 K 近傍で急激に減少する。この減少は先に述べたように、結晶化によるものである。82 K 蒸着試料は、43 K 蒸着試料より蒸着時のゴーシュ分子の割合は多いが、昇温のはじめの過程では顕著な変化を示さず、108 K で結晶化による減少を示した。

82 K 蒸着直後のゴーシュ分子の割合が、気体 (室温) におけるゴーシュ分子の割合から有意にずれており、しかもそのずれが、液体におけるゴーシュ分子の割合に近い方向にずれていることは注目に値する。このことは、結晶構造の配置をとれるほどではないが、蒸着時に分子が局所的に動ける状態にあったことを示唆している。また、その結果、密でかつ局所的な安定構造を持った試料が得られ、その後の温度上昇に対し緩和しづらくなったと考えられる。一方、43 K 蒸着試料は、不均一の程度が大きく、隙間の多い構造であったために、ゴーシュ構造への緩和が進行したと考えられる。この変化が緩和であることは、別の試料を用いた実験で確認した。結晶化温度は 43 K 蒸着試料の方が高い。これはトランス分子からなる結晶の出現に対して、ゴーシュ分子が不純物として働いていると考えれば、2成分アモルファス物質の結晶化に対して見出されている結果と対応している。

1,2-ジクロロエタンは、配座異性体相互の安定性が、分子の集合状態に依存する。このことが、上述の蒸着温度の違いによるトランス-ゴーシュの比率の違いをもたらしていると考えられる。

[1] K. Ishii *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74** (2001) 435.

[2] H. Nakayama *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77** (2004) 1117.

[3] S. Mizushima *et al.*, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 591.

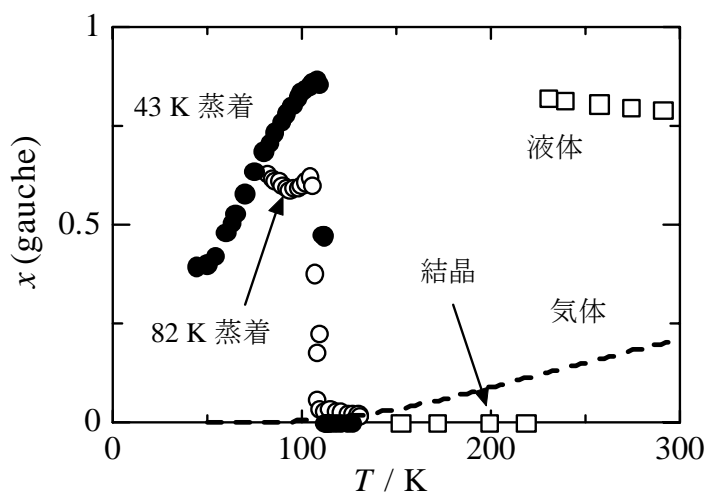


図3 1,2-ジクロロエタンの種々の状態におけるゴーシュ分子の割合.