

アモルファスブチロニトリルのガラス転移・結晶化と配座異性体比の変化

(学習院大・理) ○井上 勝宣 仲山 英之 石井 菊次郎

【序】配座異性体の安定性は、分子環境に依存する。したがって、複数の配座異性体からなるアモルファス物質の構造やその緩和過程にこのことがどのように影響を与えるかは興味深い問題である。私たちは、低温基板上で真空蒸着により作成したアモルファスブチロニトリル($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$)を用い、アモルファス状態からガラス転移を経て、過冷却液体状態から結晶化する一連の緩和過程について調べた。ブチロニトリルには *trans* および *gauche* 型の 2 種類の配座異性体が存在する。気体・液体状態では両者が共存しているが、結晶相には *gauche* 型のみが存在することが知られている [1]。また蒸着して作成したアモルファスブチロニトリルは蒸着直後、同じ温度の過冷却液体に比べエンタルピーの高い状態にあり、昇温によりエンタルピー緩和を起し最終的にガラス転移を示すことが熱測定によって知られている [2]。今回の研究では X 線回折、ラマン散乱、および光干渉測定を用いた。

【実験】膜厚は約 10 μm とした。測定は 0.28 K/min の一定速度で昇温させながら行った。X 線測定では $\text{CuK}\alpha$ 線を、ラマン散乱・光干渉測定にはアルゴンイオンレーザー光(514.5 nm)を用いた。

【結果】75 K で蒸着した試料の X 線回折パターンを Fig. 1 に示した。蒸着直後はブロードなパターンのみが観測され、試料がアモルファス状態にあることが確認出来た。その後昇温させていくと、同時に行った光干渉測定から 99 K でガラス転移が確認された。これは熱測定によってすでに報告されているガラス転移温度 97 K [2] とほぼ一致した。しかしガラス転移点で回折パターンには特に目立った変化はなかった。過冷却液体状態になった試料はやがて約 120 K で結晶化した。今回得られた回折パターンと既知の結晶構造 [1] によるパターンを比較した結果、最終的に得られた結晶は既知のものであることが確認できた。

注目すべきことは、結晶化直前の温度領域のパターンである。115 K を過ぎたあたりから、全体的にまだブロードなバックグラウンドの中に既知の回折角と異なる角度(図中矢印)にブラッグピークが観測された。このうち $2\theta = 16.8 \text{ deg}$ のピークと既知の結晶の 17.6 deg (0 1 1) のピークの積分強度の変化を Fig. 2 に示した。これを見ると未知のピーク(Δ)は既知の結晶相に先立って出現し、やがて既知の結晶相の出現(\bullet)と共に消滅することが分かる。また、昇温を 115 K 直前でやめ、温

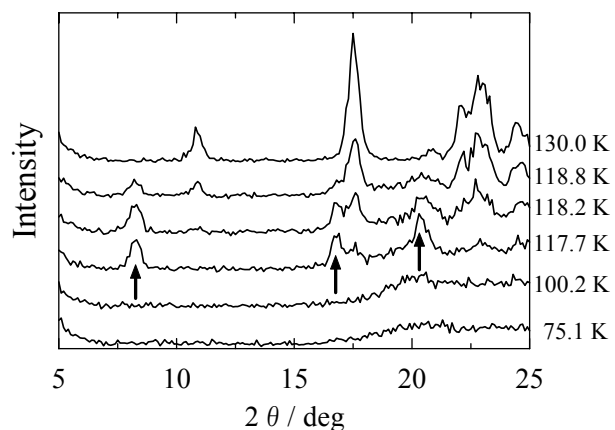


Fig.1 75 K 蒸着試料の昇温に伴う X 線回折パターンの変化

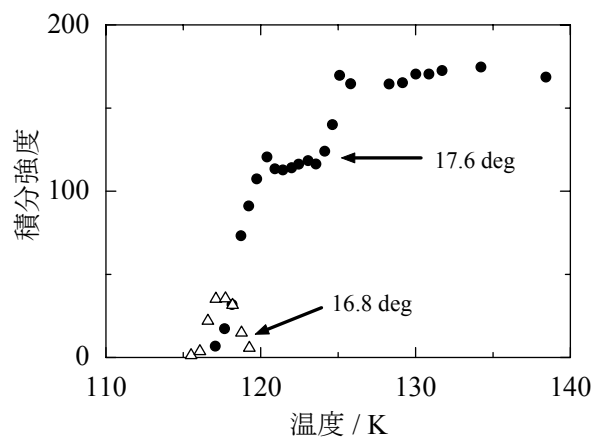


Fig.2 ピーク積分強度

度保持しても、既知の結晶相のパターンが出現する前に同様の未知のピークが一時的に出現した。このことから、既知の結晶相が安定相で、未知のピークは準安定相によるものと考えられる。

次に配座異性体比に関する知見を得るために、ラマン測定を行った。C-C-N 変角振動バンド (trans 型 ; 530 cm^{-1} , gauche 型 ; 560 cm^{-1}) に注目した。Fig. 3 は 75 K 蒸着試料について 2 つのバンドの積分強度比の変化を示したものである。蒸着直後から 113 K までは強度比に変化はみられなかった。すなわちアモルファス状態と過冷却液体状態とも gauche 分子と trans 分子が共存した状態にあり、途中ガラス転移が存在するにもかかわらず異性体比は変化していないことを示唆している。その後結晶化に伴い trans 分子のバンド強度の減少が観測されたが、既知の結晶相の X 線パターンが観測される温度領域の一部 (120~130 K) で trans 分子のバンドが依然として観測された。このことは本来 gauche 分子のみからなる既知の結晶が一時的に trans 分子を含んだまま存在していたことを示唆している。そして 130 K 近傍において、結晶中で trans 型から gauche 型への変化が起きたと考えられる。一方波数シフトに注目して解析した結果、準安定相が出現する温度領域 (115~120 K) で gauche 分子のバンドは一時的に高波数シフトを示したが trans 分子のバンド波数には変化が見られなかった。それゆえ新しい結晶相は gauche 分子のみからなる準安定相の可能性が高い。

光干渉測定 [3] のデータから見積もったアモルファス試料の昇温に伴う体積の変化を Fig. 4 に示した。先のラマン散乱測定の結果よりこの領域では異性体間の変化は起きていないと推測される。点線は液体状態における体積の温度依存性を外挿したものである。同じ温度におけるこの外挿値とアモルファス状態の体積の差を過剰体積とすると、75 K で蒸着した試料は、80 K 付近まで膨張した後、ゆっくりと過剰体積を減らしていき最終的にガラス転移を迎えることがわかった。この体積減少が熱測定で観測されたエンタルピー緩和に対応していると考えられる。この体積減少はトルエンやエチルベンゼンなどの蒸着アモルファス物質でも見られる現象である。しかし、これらの物質の挙動に比べブチロニトリルでは、構造緩和を示す温度領域が広いのが特徴的である。これは分子が柔らかい回転の自由度を持っていることに関係しているかもしれない。つまりブチロニトリルは配座異性体を持つことから分子内で構造変化しやすい物質だと考えられる。そのため各々の分子は比較的低い温度から過剰体積が小さくなるような環境をとるように動くことが可能で、結果としてトルエンなどより広い温度領域で構造緩和が観測されたのではないだろうか。

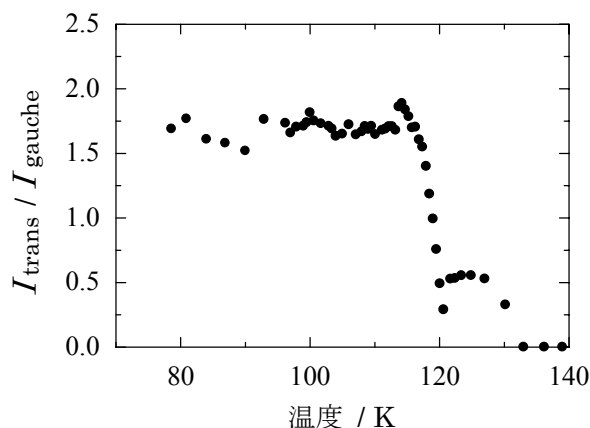


Fig.3 配座異性体比の変化

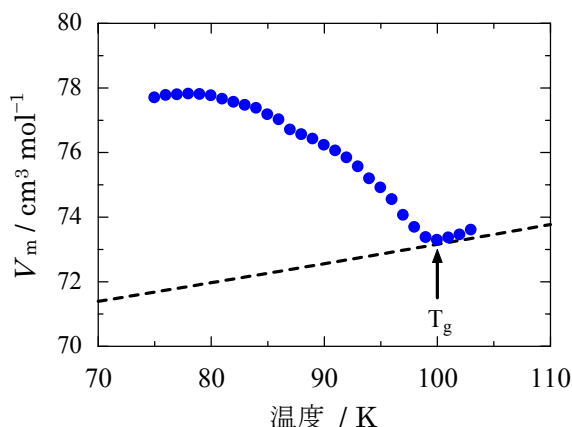


Fig.4 昇温によるアモルファス試料の体積

- [1] K. Ishii, H. Nakayama, K. Koyama, Y. Yokoyama, and Y. Ohashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., **70** (1997) 2085.
- [2] K. Takeda, O. Yamamuro, M. Oguni, and H. Suga, Thermochimi. Acta, **253** (1995) 201.
- [3] K. Ishii, H. Nakayama, T. Okamura, M. Yamamoto, and T. Hosokawa, J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 876.