

配座異性体の挙動でみた分子性アモルファス物質の構造とその緩和

(学習院大理) ○仲山英之, 塚圭亮, 井上勝宣, 小林由佳, 石井菊次郎

【はじめに】配座異性体の安定性は分子環境に依存する。また、配座異性体を持つ分子は分子内にやわらかい変形の自由度を持つ。これらの性質を利用すると、アモルファス物質の構造や緩和過程について新しい情報を得ることができる。低温基板への真空蒸着によりアモルファス試料を作成する際、蒸着速度は試料の状態を決める重要な要素の一つである。分子性物質の熱伝導率は小さいので、蒸着速度を上げると試料表面温度が高くなるおそれがある。しかし、分子性アモルファス物質に関して、蒸着速度と表面温度に関する詳しい検討はこれまでなされていない。また、アモルファス物質は分子の位置や配向に関して秩序を持たないが、その程度が蒸着基板温度や昇温によってどのように変わるかも興味深い。ここでは、1,2-ジクロロエタンを試料として、蒸着中の試料表面温度およびアモルファス試料中の分子環境に関してラマンスペクトルから得た結果を報告する。

【実験】アモルファス試料は、真空度 10^{-7} Pa の真空容器内で低温に保った基板の上に、室温の蒸気を蒸着して得た。基板には金蒸着した銅ブロックを用いた。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。

【結果と考察】図 1 は 43 K に保った基板の上に 0.35 $\mu\text{m}/\text{min}$ の速度で蒸着しつつ測定した 1,2-ジクロロエタンの CCl 伸縮振動領域のラマンスペクトルである。各スペクトルは 100 秒間積分したものであり、その間、膜厚は 0.6 nm 増加した。図中に示した膜厚は 1 回の測定中の平均膜厚である。650 cm^{-1} 近傍のゴーシュ分子によるバンドと 750 cm^{-1} 近傍のトランス分子によるバンドの強度比から測定中の異性体比を見積もることができる。図 2 は、異なる基板温度で蒸着した際の、蒸着中のゴーシュ分子の割合である。計算に必要な 2 つのバンドの散乱断面積比は、液体に対して得られたものを用いた。蒸着初期の部分は測定できていな

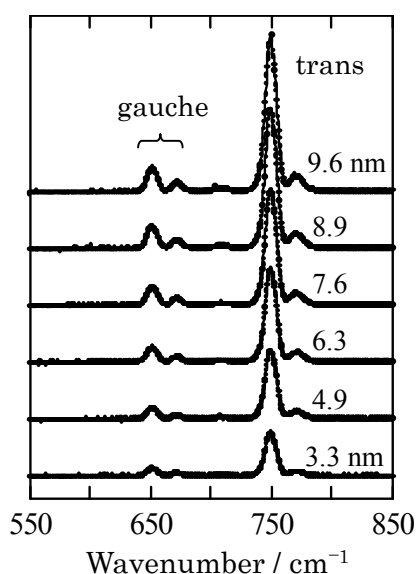


図 1 1,2-ジクロロエタンの蒸着中のラマンスペクトルの膜厚依存性. 基板温度 43 K.

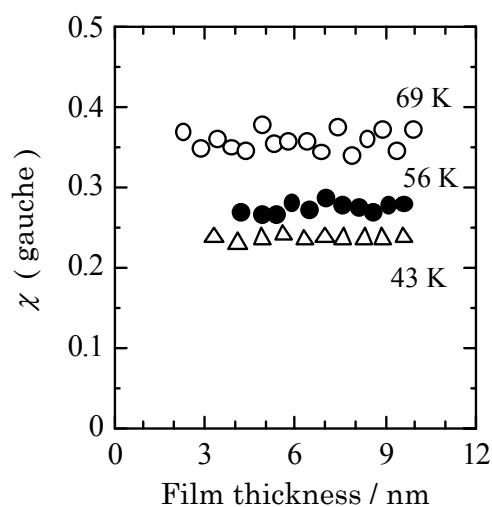


図 2 蒸着中の gauche 分子のモル分率の変化. 温度は基板温度.

いが、この結果より次のことがわかる。(1) 基板温度が高いほどゴーシュ分子の存在割合が多い。(2) 膜厚が増しても存在割合に顕著な変化がない。もし蒸着中に試料表面温度が上昇していたならば、(1) より膜厚の増加と共にゴーシュ分子の存在割合が増すはずである。測定結果は試料表面の情報だけでなく厚さ方向に関して全体の情報を含んでいることに注意しなければならないが、膜厚の増加に対して強度比がほぼ一定値を示していることから、この蒸着条件では、蒸着中の試料表面は基板温度にほぼ保たれていたと考えられる。今後、蒸着速度を変えた測定を行い、より詳細なデータを取る予定である。

図3に 30 K の基板に蒸着して作成したアモルファス試料のラマンスペクトルを示す。5本のバンドが観測されたが、 710 cm^{-1} および 770 cm^{-1} 近傍のバンド (図中矢印) は 1,2-ジクロロエタンのラマンスペクトルでは通常観測されないものである。気体・液体および結晶では赤外スペクトルの対応する領域に、トランス構造 (C_{2h}) における B_u 対称の CCl 伸縮振動と A_u 対称の CH_2 横ゆれ振動がそれぞれ観測されることが知られている[1]。このことから、これら2本のバンドはアモルファス試料中でトランス構造がひずみ、対称心がなくなったためラマン活性になった CCl 伸縮振動と CH_2 横ゆれ振動によるものであると考えられる。また、このひずみは異性体間の構造変化に関する C-C 軸まわりのねじれによると考えられる。蒸着基板温度が異なる試料に対しても、蒸着後の昇温に対しても、これらのバンドの形状や 750 cm^{-1} 近傍の CCl 伸縮バンド (トランス構造では A_g 対称) との相対強度に大きな変化はなかった。このことは、そのような条件変化に対してトランス分子と周囲との相互作用に大きな変化がないことを示唆している。一方、液体においては 750 cm^{-1} 近傍のバンドが幅広いため、 770 cm^{-1} 近傍のバンドの存在は確認できないが、 710 cm^{-1} 近傍のバンドはきわめて弱く観測された。これらのバンドの解析は、アモルファス状態と液体における分子の存在状態について新しい知見を与える可能性がある。

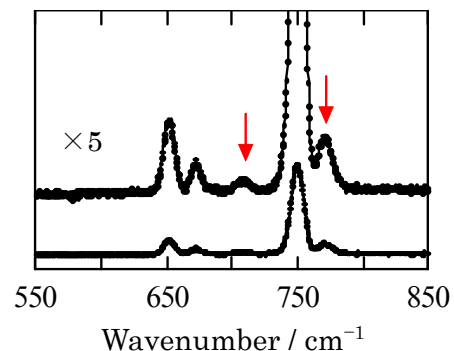


図3 30 K の基板に蒸着して作成したアモルファス試料のラマンスペクトル.

図4に Gaussian 98 を用いて計算した CH_2 横ゆれ振動の強度と振動数のねじれ角依存性を示す。計算レベルは B3LYP/6-31+G(d) である。振動数についてはトランス構造における振動数との差 $\Delta\nu$ で、強度については 750 cm^{-1} 近傍の CCl 伸縮振動バンドの強度に対する相対強度 $I(\text{CH}_2)/I(\text{CCl})$ で示した。アモルファス試料中における分子のねじれ角とその分布は、興味ある情報である。しかし、対称性の破れによって生じたバンドの強度はねじれの度合いによって著しく変わるので、バンドの形状は、均一幅を無視できたとしても、ねじれ角やその分布をそのまま反映したものではない点に注意する必要がある。現在この結果の解析を行っている。

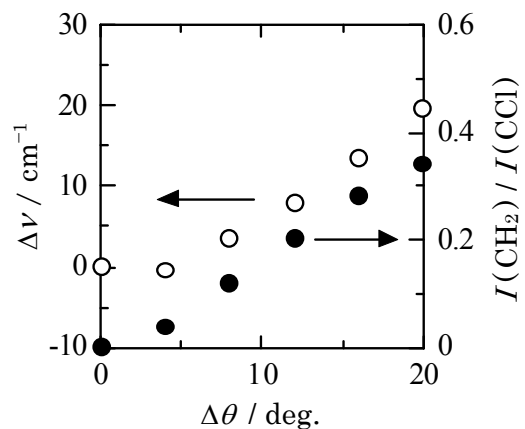


図4 CH_2 横ゆれ振動の振動数とラマン強度のねじれ角依存性の計算値.
($\Delta\theta=0$: trans 分子に対応)

[1] S. Mizushima *et al.*, *Can. J. Phys.* **53** (1975) 2085.