

極低温におけるアモルファス-1,2-ジクロロエタンのゆるやかな構造緩和

(学習院大・理) ○ 井上 勝宣, 仲山 英之, 石井 菊次郎

【序】高真空中で極低温の金属基板上に分子性の試料を蒸着すると、基板温度での安定構造をとるよりも速く試料分子の運動が凍結されるため、アモルファス状態になる。その後温度を上昇させると、試料は平衡状態に向かって構造緩和を起し、やがて結晶化する。今回、我々は 1,2-ジクロロエタン(以下 DCE)を試料に用いて、様々な蒸着温度で作成したアモルファス試料の昇温による緩和過程の研究を行った。

DCE は trans と gauche の配座異性を示し、それらがラマン散乱により識別できる有名な化合物である。今までの研究において、真空蒸着法で作成したアモルファスDCEは、ガラス転移を経ずに昇温によりアモルファス状態から直接結晶化することが知られている。しかし、昇温中の配座異性体の存在比に注目すると、結晶中では存在しない gauche 分子を結晶化の直前まで増加させ、まるで液体構造へ向かって構造緩和しているような挙動を示す。また、その緩和過程において gauche モル分率が顕

著な増加を始める温度は、蒸着温度に依存して異なることがわかっている。我々は、trans から gauche への構造変化が比較的低密度な環境にいる trans 分子から起きることを確認していることから、この gauche モル分率の増加は、巨視的な密度の変化によって引き起こされているのではないかと考えた。そこで我々は、この独特な緩和について更なる研究を行うべく、今回、試料の膜厚の変化に注目し、緩和過程における試料の巨視的な環境の変化を光干渉測定によってとらえることを試みた。

【測定】薄膜試料にレーザーを入射させると、観測される光強度は、試料表面で反射した光と、試料内に入射し基板表面で反射した光の足し合わせとなる。この時、膜厚が変化すれば位相差も変化し干渉により観測される光強度も変化する。つまり、この光の強度変化を観測すれば、緩和過程における巨視的な変化を見積もることが出来る。我々はほかの物質におけるアモルファス状態の研究において、光干渉測定を用いることで、緩和過程には熱膨張・構造緩和・ガラス転移という3つのプロセスが存在することを確認した。そこで、アモルファス DCE においては、構造緩和が始まる温度 T_r と gauche モル分率が増加し始める温度とに何らかの関連があるのではないかと考えた。

【結果】DCE は極低温では蒸着中に透明性を失うので、昇温時に干渉パターンを観測することが難しい。そこで今回、試料に微量の不純物を添加することで透明な薄膜を作成することを試みた。Fig.3 は DCE に 3% のヘキサンを添加した試料の 56 K 蒸着時の干渉パターンである。添加物の存在により、蒸着時の試料の失透を大幅に抑えられ、透明な試料が作成できた。

次に昇温時の干渉パターンを示す (Fig.4)。昇温直後は干渉回数が進む方向に光強度が変化し、熱膨張により膜厚が増えていることがわかる。その後、87.8 K で強度変化の折れ曲がり観測された。この折れ曲がりでの強度は、蒸着時の干渉の中の一番弱い強度と比べると値が大きいことから

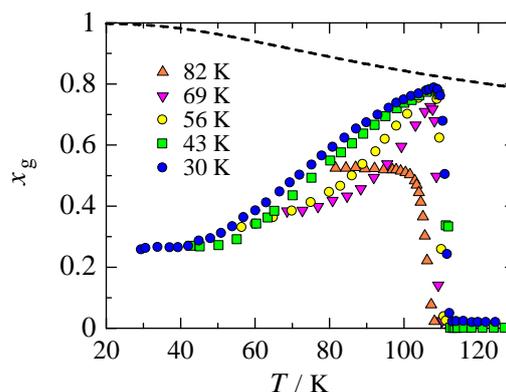


Fig.1 アモルファス試料の昇温による gauche モル分率の変化(ラマン散乱による[1])

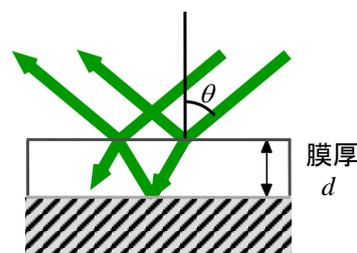


Fig.2 光干渉

干渉の弱めあいの効果ではなく、試料が熱膨張をやめて構造緩和を始めた温度とみなせる。そこでこの試料の T_r は 87.8 K とした。また 69 K 蒸着試料の T_r は 90.8 K となり、 T_r は蒸着温度依存性を持つことがわかった。

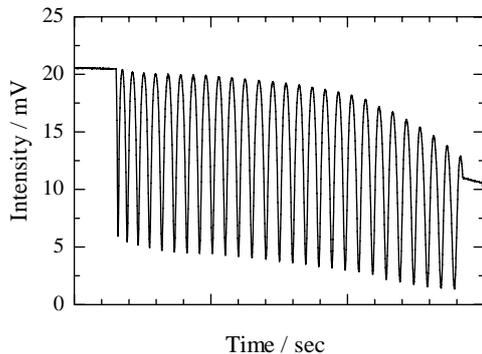


Fig.3 蒸着時の干渉パターン

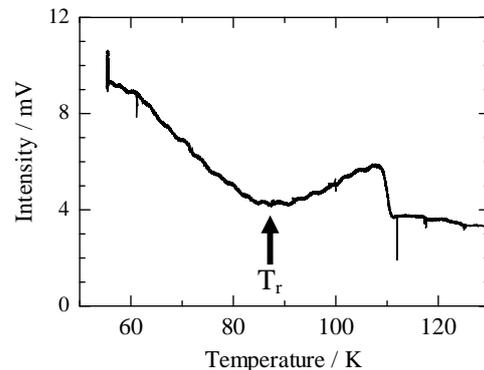


Fig.4 昇温時の干渉パターン

【考察】今回求めた T_r を純 DCE のものと比較した (Fig.5)。■ はすでに光干渉法で測定した純 DCE の T_r 、● と ▲ は X 線回折パターンの幅から求めた [2] T_r と結晶化温度 T_c 、□ と △ は今回のヘキサンを添加した試料の光干渉法での T_r と T_c である。 T_c にも蒸着温度依存性があるものの、ヘキサンを添加しても変化しないことがわかった。 T_r は測定手段やヘキサンの添加により傾きが異なるようにも見えるが、光干渉測定は純 DCE・ヘキサン添加試料ともに測定回数が少ないので現段階ではこれに関しては議論しない。しかしすべて蒸着温度が高いと T_r が上がる傾向となっており、結晶化温度の破線と交点をもった。つまり、比較的高い温度で蒸着した試料は構造緩和を起こさずに結晶化するというを示唆している。このことは、Fig.1 において 82 K 蒸着試料のみ他の蒸着温度の試料と gauche モル分率の挙動が異なっていることに対応している。

一般的に、不純物が混ざると結晶化温度が変化することが考えられる。また、配座異性体の存在比は周囲の誘電的環境に敏感に反応することから、緩和過程でのモル分率に違いが出る可能性がある。そこで、今回 69 K 蒸着の純 DCE と 3 % ヘキサンを添加した試料の gauche モル分率の変化を比較することでヘキサンが DCE に与えた影響について考えた (Fig.6)。その結果、結晶化温度が変わらないだけでなく、モル分率の変化の様子にも大きな違いは見られなかった。

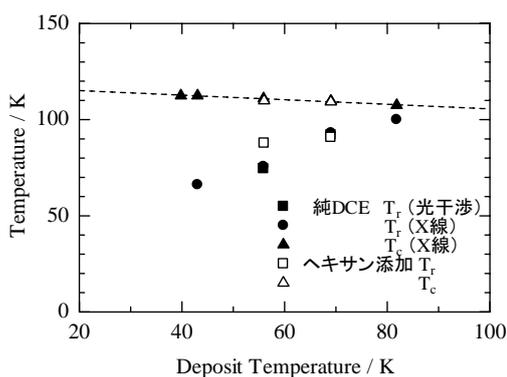


Fig.5 T_r と T_c の蒸着温度依存性

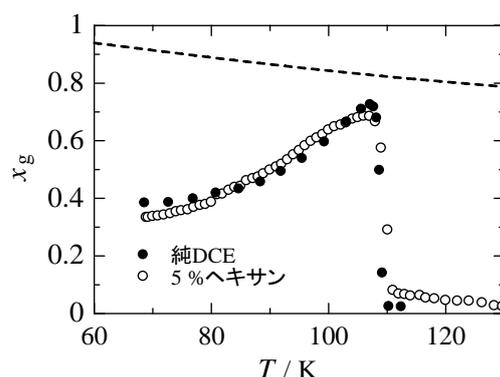


Fig.6 gauche モル分率の比較

今回の研究ではヘキサンを大量に添加して透明試料を作成したが、ヘキサンの存在は DCE の緩和過程にあまり大きな影響を与えなかった。以上の結果を踏まえると、極低温で作成した透明試料の光干渉特性の変化から、アモルファス DCE の独特な緩和過程を解明する手がかりが得られる可能性があることがわかった。

[1] K. Ishii, et al., to be published.

[2] 本討論会 4P006