

## X線回折でみるアモルファス 1,2-ジクロロエタンの構造緩和

(学習院大学) ○安田尚弘、仲山英之、石井菊次郎

【序】純物質のアモルファス状態は熱的に非平衡な状態であり、平衡状態である結晶に向かって構造の緩和を起こす。この緩和過程には、アモルファス状態から、まずガラス転移が起こり、過冷却液体状態を経て結晶化する過程と、アモルファス状態から直接結晶化する過程の二つが確認されている。我々は、*trans* 型と *gauche* 型の二種類の配座異性体 (Fig.1) をもつ 1,2-ジクロロエタン(DCE) を試料とし、アモルファス状態からの構造緩和を X 線回折により研究した。

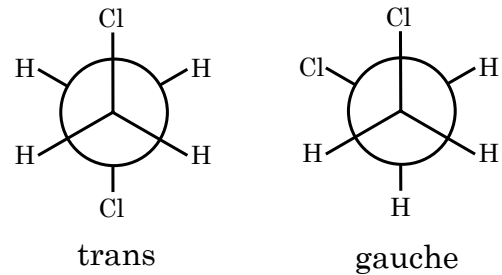


Fig.1 二種類の配座異性体

【実験】低温の金属基板上への真空蒸着によって作成したアモルファス DCE が、*trans* 型と *gauche* 型の異性体分子を含んでおり、昇温による緩和過程で *gauche* 分子の割合が増加することがラマン散乱による研究で分かっている。*gauche* 型の割合は結晶化直前で最大となるが、結晶化によりすべてが *trans* 型に変わる。今回、我々は、これらの現象を X 線回折法によって研究し、試料中の分子配列に関する知見を得ることを目指した。

アモルファス試料はラマン測定と同様に真空蒸着法により作成し、それを一定速度で昇温させながら、X 線回折と光干渉の測定をした。また、蒸着温度を変えて、蒸着温度の違いによる挙動の変化を調べた。

【結果と考察】43 K で蒸着した試料を昇温した際の X 線回折パターンの変化を Fig.2 に示す。これを見ると結晶化を示すブラッグピークが 110 K 付近から現れているのが分かる。結晶化温度はラマン測定での結果と一致する。また、結晶化直前までのアモルファスパターンの幅広のピークの半値幅を求め、43 K と 69 K で蒸着した試料についてのデータをまとめると Fig.3 のようになった。半値幅は昇温に伴い、結晶化温度(110 K 付近)まで、共に増加している。しかし、蒸着温度の高い 69 K 試料では、43 K 蒸着試料よりも遅れて変化しはじめ、後半で急激に変化している。ここには示してはいないが、他の蒸着温度(56、82 K)で

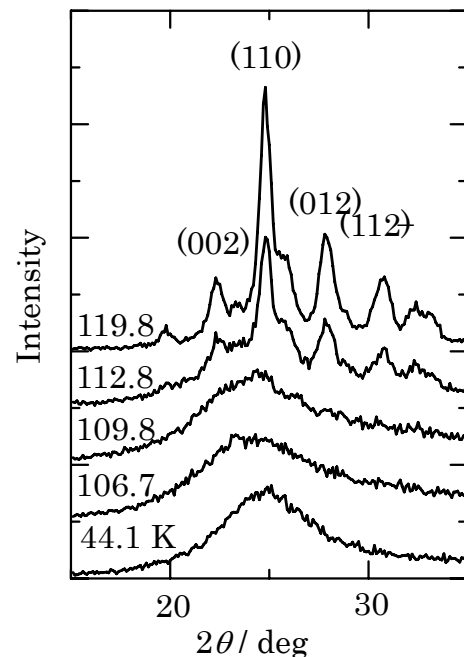


Fig.2 昇温における X 線回折パターン変化 (43 K 蒸着)

作成した試料も含めて、同様の傾向が観られた。また、同じ膜状試料にレーザー光を透過させ、膜厚変化による干渉を観ている。その結果から膨張、収縮の領域を判断することができ、膜厚増加領域では熱膨張、減少領域では構造緩和が起っていると考えることができる。Fig.2のX線回折パターンでは、幅広のパターンの中心が温度上昇によりわずかに低角側にシフトしている。これは熱膨張に対応している。また、Fig.3で半値幅の急激な変化の起こる温度領域と光干渉の結果から分かる構造緩和の始まる温度領域は、ほぼ一致する。そのため、X線回折パターンにおいても、構造緩和を判断できるとし、回折パターンのブラッグピークより結晶化温度  $T_c$ 、半値幅の変化から構造緩和温度  $T_r$  を求め、蒸着温度  $T_d$  に対する相関を Fig.4 にまとめた。参考のために光干渉から求めた構造緩和温度  $T_r$  も載せてある。この図から、蒸着温度  $T_d$  が高くなると、構造緩和温度  $T_r$  は高くなり、結晶化温度  $T_c$  は低くなる傾向を見てとれる。蒸着直後から、昇温に伴って、熱膨張し、構造緩和、結晶化を迎えるということが分かる。しかし、高温の 90K 付近で、この結晶化温度と構造緩和温度が逆転していることから、構造緩和なしに、蒸着直後から結晶化に向かうということが考えられる。これは、この温度付近での蒸着試料に関するラマン散乱と光干渉測定の結果における特異な挙動に対応している。

X線回折による以上の結果は、アモルファス状態の回折パターンの半値幅の増大が広範囲のブラッグピークに対応する構造周期性の成長を意味している。また、これらが概略においてラマン散乱の結果と対応することは、異性体分子の挙動と試料中における秩序形成との関係を示しており、さらに熱膨張領域と構造緩和領域での異性化のメカニズムが違うことも示している。今後は、アモルファス状態のX線回折パターンから動径分布関数を求めることにより、trans型分子、gauche型分子それぞれについて、構造緩和過程における分子内および、分子間の環境変化を考察する。

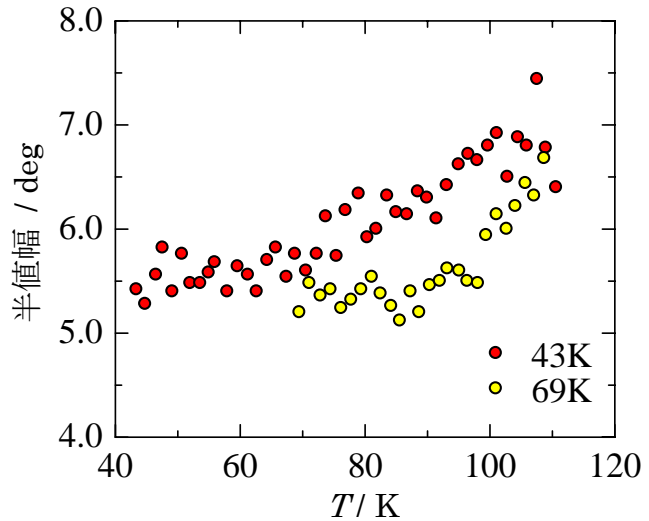


Fig.3 43 K と 69 K で蒸着した試料の昇温におけるアモルファスパターンの半値幅変化

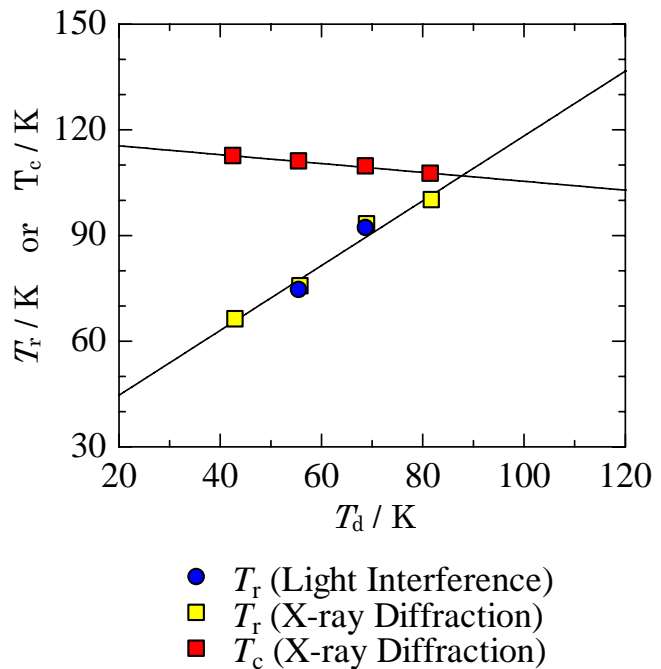


Fig.4 結晶化温度  $T_c$  と構造緩和温度  $T_r$  の蒸着温度  $T_d$  依存