

## 蒸着法で作成した分子性アモルファス物質の構造緩和：作成条件依存性

(学習院大理) ○仲山英之, 安田尚弘, 平林慎, 森山遼, 石井菊次郎

【はじめに】私たちはこれまで、単純な有機物を試料とし、振動分光・X線回折・光干渉などの手法を用い、蒸着法で作成した分子性アモルファス物質の構造緩和の特徴を明らかにしてきた [1]。特に光干渉を用いた測定からは、蒸着アモルファス物質の体積に関して有用な情報を得た [2]。図1に、得られた結果の概略を蒸着アモルファス状態Aの振る舞いとして示した。蒸着分子性アモルファス物質の特徴として、1) 蒸着直後のモル体積は、液体急冷試料のものより大きい、2) 昇温すると、はじめ熱膨張を示した後、構造緩和による体積減少を示しガラス転移を起こす場合と、3) その途中で結晶化する場合がある、などの結果を得た。1), 2) は、別のグループによる熱測定による結果 [3] とも対応しているので、蒸着分子性アモルファス物質の一般的性質であると考えていた。

一方、最近 Swallen ら [4] は、indomethacin のような複雑な分子構造をもつ分子からなる蒸着アモルファス試料を用い、熱測定やX線反射率測定を行った。それらの結果から推察される体積変化を、図1に蒸着アモルファス状態Bの振る舞いとして示した。蒸着直後のモル体積は液体急冷試料より小さく、昇温により過冷却液体になる時、体積増加を示す。これは私たちの結果と全く異なる結果である。私たちはこの違いが、アモルファス試料作成時の蒸着基板温度とガラス転移温度の差の違いに関係すると考え、私たちがこれまでに扱ってきたエチルベンゼンを試料として用い、モル体積の蒸着基板温度依存性を調べた。

【実験】エチルベンゼンは市販のものを乾燥・蒸留後、分別結晶して用いた。アモルファス試料は、真空度  $10^{-7}$  Pa の真空容器内で

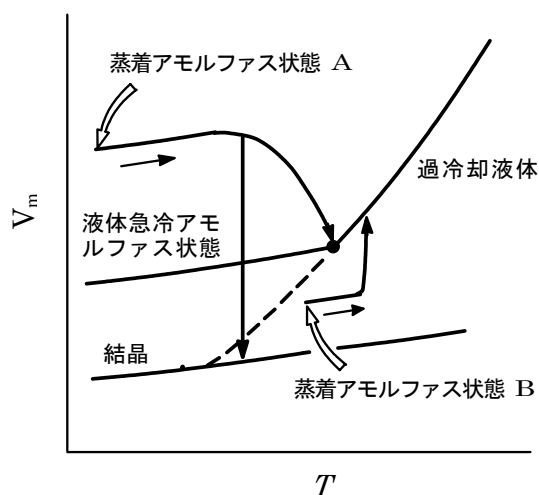


図1 異なる条件で蒸着した試料の、昇温に伴うモル体積の変化 (模式図)。

低温に保った基板の上に、室温の蒸気を蒸着して得た。膜厚は約  $10\ \mu\text{m}$  にした。基板には金蒸着した銅ブロックを用いた。光干渉の測定は、Ar イオンレーザーの  $514.5\ \text{nm}$  の光を  $40\ \text{mW}$  で試料に入射させ、反射光の強度をモニターすることで行った。この強度は、サンプル表面で反射した光と試料を通過して基板で反射した光の干渉の影響をうける。ここではこの光のことを透過光と呼ぶ。

【結果と考察】図2は、異なる基板温度で作成したアモルファス試料の温度を  $0.28\ \text{K}\ \text{min}^{-1}$  で上昇させつつ測定した、透過光強度の温度依存性である。蒸着基板温度が比較的低い試料についての結果は図2aに示した。以前報告した  $78\ \text{K}$  蒸着試料の解析 [2] を参考にすると、○印は、そこまで続いた熱膨張が終わり、構造緩和による体積減少が始まる点である。矢印は再び体積増加に転じる点で、ガラス転移点に相当する。その後の  $123\ \text{K}$  近傍での強度減少は失透によるものであり、膜に何らかの密度の不均一が生じたと考えられ

るが、詳細はわかっていない [5]。130 K 近傍での強度減少は結晶化によるものである。蒸着基板温度をさらに上げた試料の結果を図 2 b に示す。100 K 蒸着試料は先に示した結果と同じ特徴を示すが、105 K、108 K 蒸着試料は構造緩和を示さず、緩やかな熱膨張の後、急激な体積増加を示す。また、100 K 以下の蒸着試料で観測された 123 K 近傍の失透は、これらの試料では観測されなかった。

図 3 は、図 2 のデータから求めたモル体積の温度依存性である。解析は、以前報告した方法 [2] を用い、123 K 近傍の失透の影響が出ていないところまでのデータについて行った。その際、各試料について得た最も高温のデータ点におけるモル体積が、同じ温度の過冷却液体のものに等しいと仮定した。図中の点線は過冷却液体のモル体積の温度依存性 [6] の延長線である。蒸着直後のモル体積に注目すると、蒸着基板温度が高いほど、モル体積が小さいことがわかる。この変化は蒸着基板温度が 100 K 以上の試料では見られなくなるが、これらの試料のモル体積は、同じ温度の過冷却液体に対して期待される値と同程度かそれより小さい。次に蒸着後の昇温による変化に注目する。どの試料もはじめ熱膨張を示すが、その後の変化は蒸着温度に依存する。78 ~ 100 K での蒸着試料では、蒸着温度が高い試料ほど構造緩和による体積減少は小さく、さらに若干のアンダーシュートを示す。また 105 K、108 K 蒸着試料では緩和による体積減少は観測されない。一方、各試料とも最終的に過冷却液体の体積に一致する前に体積増加を示す。

以上の結果は、図 1 に示した A、B、2 種類の蒸着試料の体積とその温度変化が蒸着温度に対して連続的な依存性を持つことを示唆し、さらに B の型の蒸着試料について Swallen らにより観測された熱力学特性をより明確に示すものであって、ガラス転移を示す蒸着アモルファス試料の一般的性質である可能性がある。また、適当な蒸着温度を設定することにより、過冷却液体より高密度のア

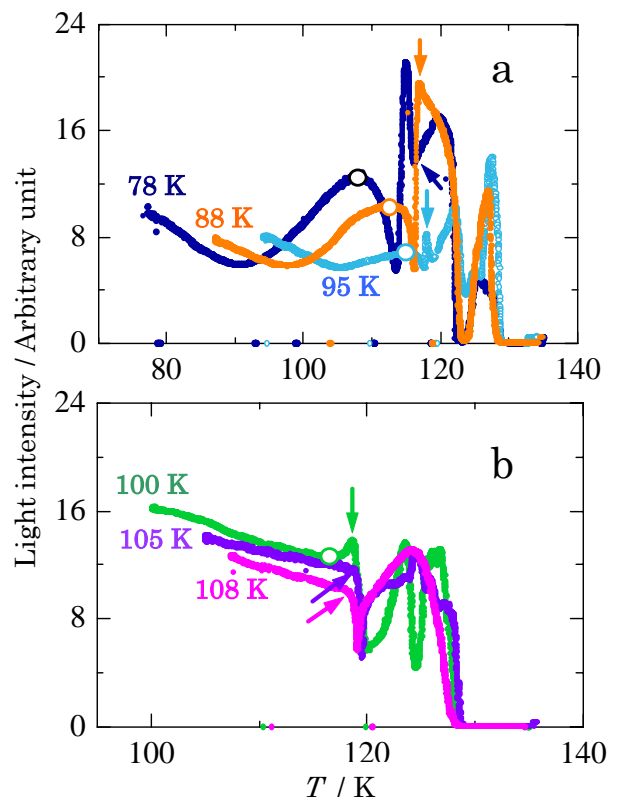


図 2 異なる蒸着基板温度で作成した試料の昇温に伴う透過光強度の変化。

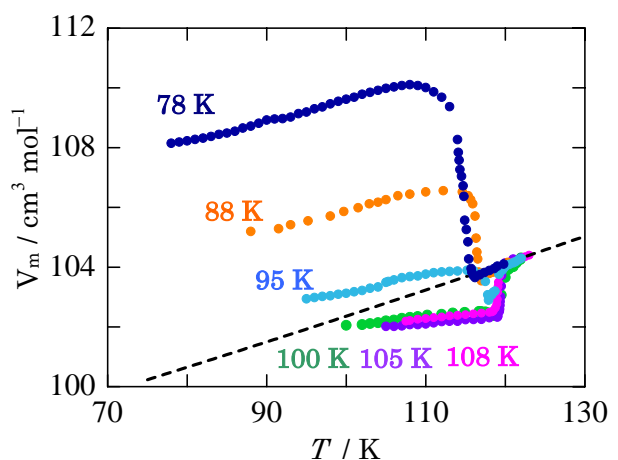


図 3 異なる蒸着基板温度で作成した試料の昇温に伴うモル体積の変化。

モルファス状態を作れることを示している。

- [1] K. Ishii et al. *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 24827.
- [2] K. Ishii et al. *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 876.
- [3] M. Oguni et al. *Thermochim. Acta* **158** (1990) 143.
- [4] S. F. Swallen et al. *Science* **315** (2007) 353.
- [5] K. Ishii et al. *Chem. Lett.* (2001) 52.
- [6] A. J. Barlow et al. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **292** (1966) 322.