

蒸着法で作成した分子性ガラスの構造と緩和挙動

— 蒸着温度依存性の一般性 —

(学習院大理) ○仲山英之・森山遼・横山祐樹・平林慎・石井菊次郎

【はじめに】ガラスの作成法として一般的な液体急冷法を用いる場合、得られるガラスの構造は冷却速度に依存すると考えられている。しかし現実には、冷却速度を変えることで構造が顕著に異なるガラスを作成することは難しい。これに対し、Edigerら[1]や我々の研究[2]で、蒸着法で作成した分子性ガラスの凝集状態や緩和過程が、蒸着温度に顕著に依存する例が示された。これまで、我々は試料としてエチルベンゼン(EB)を用いていたが、今回、プロピルベンゼン(PB)とトルエン(TL)についての結果を得たので、EBの結果とあわせて、分子性ガラスの構造と昇温に伴う緩和過程の蒸着温度依存性を考察する。なお、昇温によりガラス転移し過冷却液体になった後の緩和過程については、次の講演(2A14)で液体-液体転移の問題を中心に発表する。

試料の作成と測定・解析の方法は、関連講演(4P011)に記したものと同一である。

【結果と考察】図1に、光干渉のデータより見積もった、蒸着直後のモル体積の蒸着温度 T_d 依存性を3つの化合物について示した。横軸は78 Kで蒸着した各試料のガラス転移温度 $T_g(78\text{ K})$ で規格化した蒸着温度、縦軸は各試料のモル体積を $T_g(78\text{ K})$ における過冷却液体のモル体積で規格化した値である。 $T_g(78\text{ K})$ は、TL, EB, PLについてそれぞれ、116.5, 116.2, 125.5 Kであった。また、図中の破線は各化合物の過冷却液体のモル体積の延長線である[3]。

いずれの化合物においても、 T_g の近くを除くと、 T_d が低いほどモル体積が大きい。逆に T_d が増加すると、モル体積は減少し、基本的には過冷却液体の値に近づく。ただし、詳細

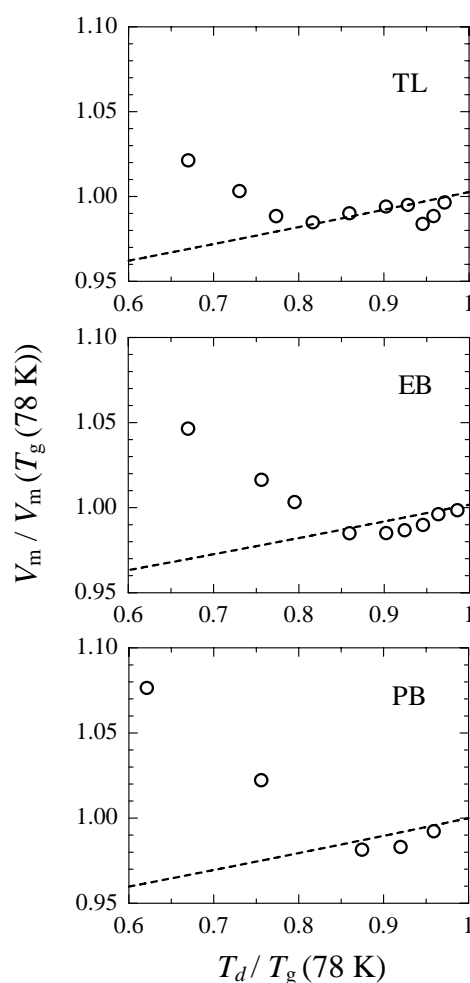


図1 蒸着直後のモル体積の蒸着温度 T_d 依存性。横軸・縦軸、および破線については本文参照。

に調べてみると、EBとPBの場合は、同じ温度の過冷却液体のモル体積よりもわずかに小さなモル体積を持つガラスが $T_d = 0.9T_g(78\text{ K})$ 近傍で生じる。また、TLにおいては、 $T_d = 0.95T_g(78\text{ K})$ 以上で過冷却液体よりも小さなモル体積を示す徴候が若干不連続に観測されたが、これについての再現性はまだ定かでない。

蒸着法によるガラスの作成は、基板を低温に保つことにより、基板に到達した分子のもつ運動エネルギーを急速に奪い、分子が安定な集合状態に向かって緩和することを阻止することに基づく。したがって、 T_d が低いほど、より無秩序な状態で凍結するため、隙間の多いガラスができると考えられる。 T_g より十分低い T_d で観測された結果はこれに対応している。一方、 T_d が高いと、各分子は凍結する前に安定配置を探すことができるようになり、結晶化が起きなければ準安定状態である過冷却液体の構造を持つ可能性がある。TL について、 T_d が $0.92T_g(78\text{ K})$ 以下で観測された傾向はこの考えに対応している。これに対して、EB と PL の場合は、わずかではあるが破線で示した過冷却液体の値よりも高密度のガラスが生じる。これは、破線で示した過冷却液体の構造とは異なる分子配置を持つガラスが生じていることを示唆している。私たちは、このガラスは、2量体構造を多く含むガラスであると考えている。このことに関連した詳細は次の講演(2A14)で述べる。なお Gaussian 03 を用いた計算に基づく、EB の2量体構造の候補の1つとして、図2に示した構造が考えられる。

図3に、蒸着ガラスの温度を一定速度(0.28 K/min)で上昇させたときに観測される T_r (構造緩和が始まる温度)と T_g の T_d 依存性を示した。ただし、横軸・縦軸とも前述の $T_g(78\text{ K})$ で規格化した値である。いずれの化合物においても、 T_r 、 T_g ともに $T_d = 0.9T_g(78\text{ K})$ 近傍で極大を持つ。すなわち、この温度で蒸着した試料がもっとも高温までガラス状態を保つ。このガラスは EB、PB においては、もっとも高密度のガラスに相当し、このことは高密度のガラスほど熱的ゆらぎに対して安定であることを示している。しかし、TL において T_r 、 T_g の極大を与えるガラスは、もっとも高密度のガラスに対応していない。このことは、 $T_d = 0.95T_g(78\text{ K})$ 近傍の狭い範囲での TL のガラス形成機構と共に、今後の検討課題である。また、 T_g は T_d を低くするに

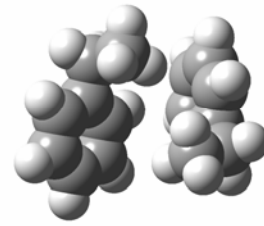


図2 EB の高密度ガラス中に含まれる2量体構造の候補の1つ。

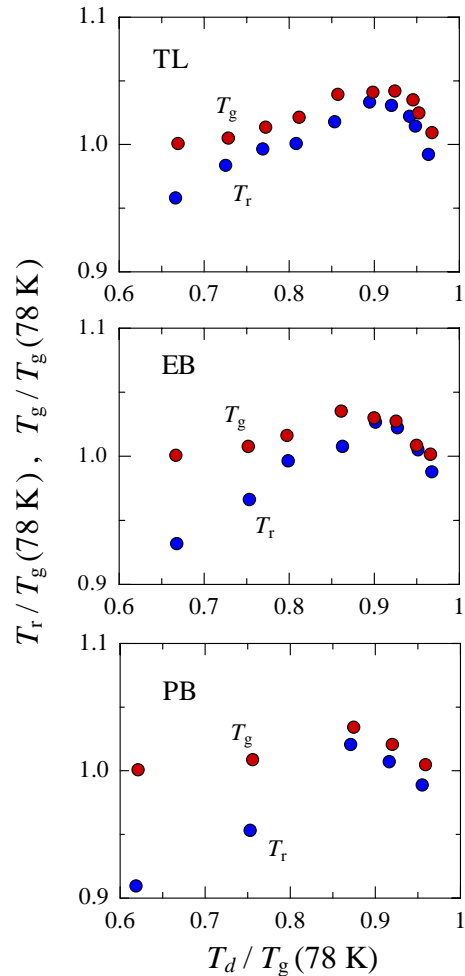


図3 構造緩和が始まる温度 T_r とガラス転移温度 T_g の蒸着温度 T_d 依存性。横軸・縦軸については本文参照。

つれて、一定値に収束する傾向が見られる。このことは3つの化合物について共通であって、蒸着分子性ガラスの一般的性質であると考えられる。

- [1] S. F. Swallen et al. *Science* **315** (2007) 353.
- [2] K. Ishii et al. *Chem. Phys. Lett.* **459** (2008) 109.
- [3] A. J. Barlow et al. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **292** (1966) 322.