

蒸着高密度分子性ガラスの生成と緩和—エチルベンゼン関連化合物—

(学習院大理) ○森山遼, 横山祐樹, 平林慎, 仲山英之, 石井菊次郎

【はじめに】蒸着法で得たエチルベンゼン(EB)のガラス試料の密度が蒸着温度に依存し, ガラス転移温度直下で得たガラスは液体急冷法で得たガラスより高密度となることが最近わかった¹⁾。EBと同様にガラス状態を生成するトルエン(TL), プロピルベンゼン(PB), イソプロピルベンゼン(IPB)を用い, モル体積の蒸着温度依存性と温度上昇による各試料の構造変化を調べた。

【実験】EB, TL, PB, IPB は市販のものを乾燥・蒸留後, 分別結晶して用いた。ガラス試料は, 真空度 10^{-7} Pa の真空容器内で冷却した基板に約 $10 \mu\text{m}$ 蒸着して作成し, 昇温(0.28 K/min)による体積変化を光干渉測定によって見積もった。基板には金蒸着した銅ブロックを用いた。光干渉測定は, Ar イオンレーザーの 514.5 nm の光を 40 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。

【結果と考察】図1は以前報告した方法^{1, 2)}を用いて, 反射光の干渉からPBの温度に対するモル体積を求めたものである。図中の点線は過冷却液体のモル体積の温度依存性の延長である³⁾。78.1および95.0 Kで蒸着した試料は, 初め昇温により体積膨張を示したが, その後, ガラス転移温度直下で急激な体積減少を示した。後者の減少は構造緩和によるものと考えられる。109.9 Kで蒸着した試料において蒸着直後のモル体積が最小になった。これは, 低温で蒸着した試料は隙間が多い構

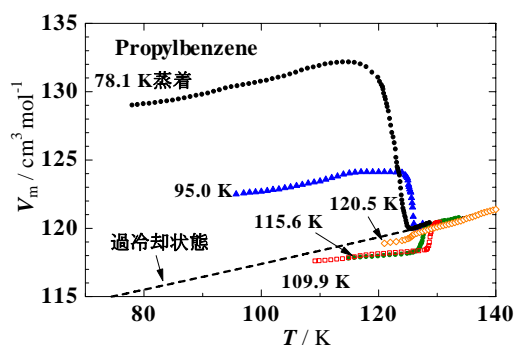


図1 異なる蒸着基板温度で作成したPB試料の昇温に伴うモル体積変化

造のまま基板上に固まるのに対し, 109.9 K以上で蒸着した試料では, 分子が凍結するまでの間に安定配置をさがす時間があるためであると考えられる。これらの試料では, 温度上昇によって体積減少を伴う構造緩和が見られず, わずかな熱膨張の後に急激な体積増加を示した。これらの傾向は以前報告したEBの結果とほぼ類似のもので, 適当な蒸着温度を設定することによって過冷却液体よりも高密度のガラス状態を作ることができることを示している。PBにおいて, 蒸着温度109.9 K以上の試料で過冷却液体よりも高密度になったのは, 2量体のような会合体が形成されたためと考えられる。

図2にTLのモル体積の温度依存性を示した。TLでは蒸着温度が94.7 Kまで蒸着温度が上がるにつれてモル体積が小さくなったが, それ以上の温度で107.8 Kまでは過冷却液体の線上にほぼ乗った。110.3 Kでは詳細はわかっていないがTL分子の集合状態に何らかの特殊な状況が

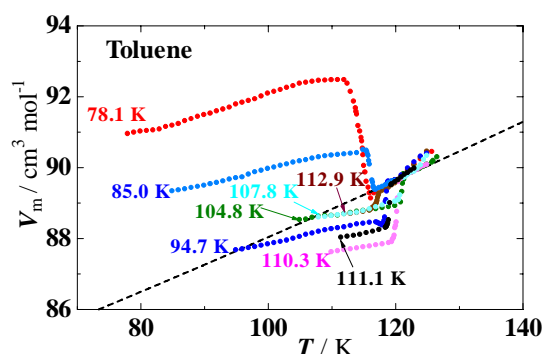


図2 異なる蒸着基板温度で作成した TL 試料の昇温に伴うモル体積変化

生じたため高密度を示したと思われる。また、これよりも高い蒸着温度で作成した TL 試料2つも過冷却液体の線よりもモル体積が小さかった。

図3に、基板温度78 Kで蒸着した、EB, PB, IPB, TL ガラス試料の温度を上昇させつつ測定した反射光強度変化を示した。以前報告した解析⁴⁾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。各試料で見られた最終的な強度減少は結晶化によるものである。EB, PB, IPB はそれぞれ123 K, 133 K, 138 Kで反射光強度の減少を示したが、TLは示さなかった。この強度減少は膜の不均一な屈折率による散乱と考えているが、これはある液体相から異なる液体相への転移を示すものだと考えられる。この問題は石井他が本討論会で述べる⁵⁾。以上の結果より、蒸着した試料の昇温に伴う反射光強度変化において、TL試料のみ他の試料と異なる傾向を示した。これは、側鎖のアルキル基の長さの違いにより、生成したガラス状態および過冷却液体状

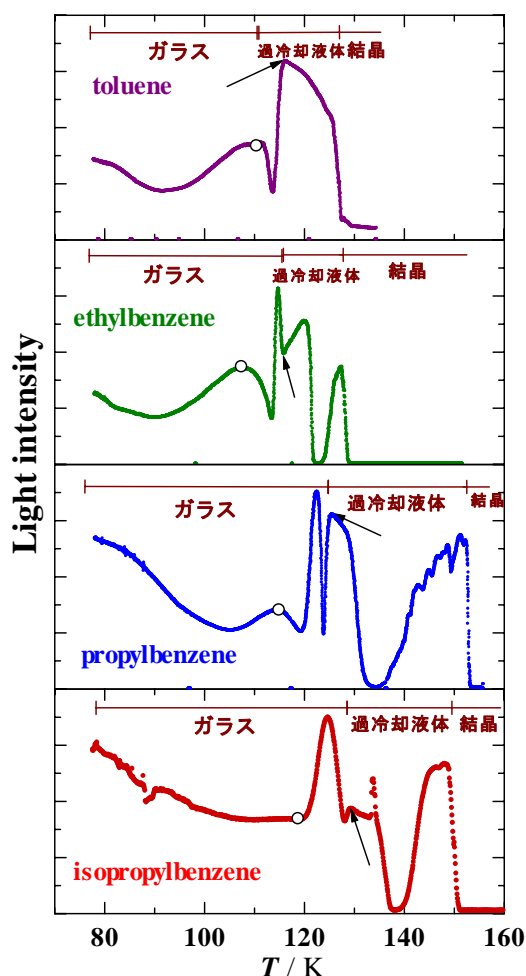


図3 各78 K蒸着試料の昇温に伴う反射光強度変化

態の構造の違いが生じるためであると考えている。

現在、ラマン測定および軌道計算ソフト Gaussian03 を用いて各試料の局所安定構造を検討中である。

- 1) K. Ishii et al., *Chem. Phys. Lett.* **459** (2008) 109.
- 2) K. Ishii et al., *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 876.
- 3) A. J. Barlow et al., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **292** (1966) 322.
- 4) K. Ishii et al., *Chem. Phys. Lett.* **398** (2004) 377.
- 5) 石井他, 本討論会講演 2A14 を参照のこと