

蒸着分子性ガラスの生成と緩和における化合物依存性 —局所安定構造との関係—

(学習院大理) ○仲山英之・森山遼・横山祐樹・石井菊次郎

【はじめに】私たちは、低温の金属基板に蒸着し作成した分子性ガラスの性質について調べている。これまでにアルキルベンゼン系化合物 (表 1, (1)~(4)) を試料として調べた結果、蒸着ガラスの密度や緩和過程が蒸着温度 T_a に顕著に依存すること、また、低温で作成したガラスから生じた過冷却液体が液体-液体間の緩和現象を示す場合があることがわかった [1,2].

このような蒸着ガラスの特徴は以下のように考えると理解できる。 T_a が低い場合、分子運動が急激に凍結するので分子配置に関して無秩序性の高いガラスが生じる。一方、 T_a が高い場合、分子は凍結する前に局所安定構造を探ることが可能となり、局所安定構造の濃度が高いガラスが生じる。過冷却状態で観測される液体-液体緩和は、低温で生成した無秩序性の高いガラスの構造がガラス転移後の過冷却液体でもしばらく保持されることと、局所安定構造の濃度が高い液体がより安定な過冷却液体である場合に起こると考えられる。

このような仮説の妥当性を検討する目的で、これまで用いてきた化合物と分子間相互作用の点に違いが期待され、過冷却液体

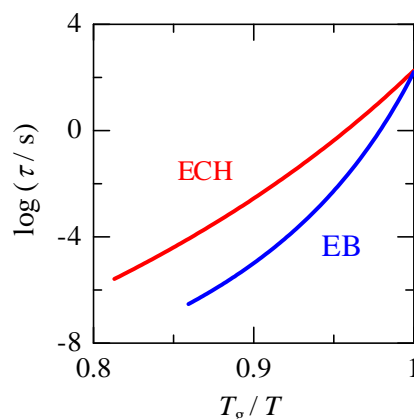


図 1. EB (Ref. 3) および ECH (Ref. 4) の T_g 近傍の過冷却液体における α 緩和時間の温度依存性. ただし、測定データを Vogel-Fulcher-Tammann 式で近似したもの.

の性質が異なる試料としてエチルシクロヘキサン(ECH)を選んだ. 図 1 は、 T_g 近傍の過冷却液体状態における α 緩和時間の温度依存性をエチルベンゼン(EB)と比較したものである. ECH は EB に比較して緩和時間の変化が緩やかである. この温度依存性の急峻度は fragility index m と呼ばれる量

$$m = \left[\frac{d(\log \tau)}{d(T_g/T)} \right]_{T=T_g}$$

で比較でき、ECH は TL や EB より m が

表 1. 扱った化合物といくつかの性質

化合物	T_g / K (78 K 蒸着試料)	液・液緩和 の有無	Fragility index m	2 量体の安定化エネ ルギー / kJmol^{-1}
(1) Toluene (TL)	116.3	無	105 [5]	-11.8
(2) Ethylbenzene (EB)	116.2	有	110 [3]	-9.6
(3) Propylbenzene (PB)	125.7	有		-12.8
(4) Isopropylbenzene (IPB)	129.4	有		-11.5
(5) Ethylcyclohexane (ECH)	104.3	無	56.5 [4]	-7.5

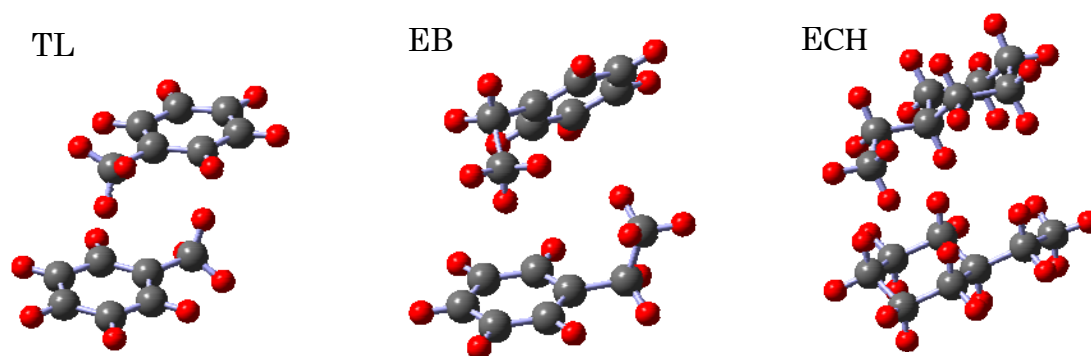


図2. 分子軌道計算による2量体の安定構造

小さい(表1). このことは, ECHはTLやEBに比べてガラスになりやすいことを示している. このような性質を持つECHを試料として, 密度と緩和過程を調べ, 他の化合物の結果と比較した. 試料の作成と測定に関する詳細は, 関連する発表4P038で示す. また, 量子化学計算による局所安定構造の探索を行った.

【結果と考察】 ECHの蒸着ガラスもアルキルベンゼン系と同様に, T_d が低いほど低密度であり, T_d が T_g に近づくほど高密度のガラスができた. しかし, アルキルベンゼン系で見られたような, 同じ温度の過冷却液体よりも高密度のガラスは生じなかった. また, 蒸着後昇温した場合, アルキルベンゼン系に比べてガラス状態で構造緩和を示す温度領域が広いことがわかった. さらに, ガラス転移した後の過冷却液体は明確な液体-液体緩和現象を示さなかった.

図2に, 分子軌道計算ソフト Gaussian 03を用いて行った2量体の安定構造の例を示す. また, 2量体形成による安定化エネルギーの計算値を表1に示す. 計算レベルはMP2/6-31G(d)であり, counterpoise法で基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)の補正を行った. ECHは他のものに比べ安定化エネルギーが小さい. アルキルベンゼン系の2量体構造の特徴は, アルキル基の水素の1つが, もう一つの分子のフェニル基と相互作用している点である. TL, EBおよびPBではこの相互作用が2対, IPBでは1

対存在する. このような, フェニル基と水素の相互作用がECHでは存在しないがアルキルベンゼン系では存在することが, 後者の化合物の α 緩和時間が高温から T_g に近づくにつれて急激に増加することと関係し, また, 液体-液体緩和が見られることも関係していると考えられる.

2量体の安定構造に関する計算は, 局所安定構造の情報として重要であるが, 詳細な考察をする際には注意が必要である. 通常, T_g 近傍の過冷却液体では大きなクラスター構造が生成していると考えられている. したがって, 2量体構造の情報だけでは不十分である. また, m を用いて液体-液体緩和を考察する際, 報告されている m は液体-液体緩和した後の通常の過冷却液体のものであり, 緩和前の不安定な液体のものではない点にも注意が必要である. これらのことを考慮すると, TLが m と2量体の安定化エネルギーに関してEBと同程度であるが液体-液体緩和を示さないことは, TLが無秩序性の高い過冷却液体状態を長時間維持できないことを示唆している.

[1] K. Ishii et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82** (2009) 1240.

[2] K. Ishii et al. *Chem. Lett.*, accepted.

[3] A. Angell, Private communication.

[4] A. Mandanici et al. *J. Chem. Phys.*, **128** (2008) 124505.

[5] A. Döb et al., *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 1740.