

蒸着法で作成したエチルシクロヘキサングラスの密度と緩和過程

—エチルベンゼン関連化合物との比較—

(学習院大理) ○大森規央, 仲山英之, 石井菊次郎

【序論】低温の金属基板上への蒸着により作成したエチルベンゼンなどベンゼン系化合物のガラス状態は、蒸着直後の密度や昇温に伴う構造緩和過程が蒸着温度 T_d によって違いを示すことが明らかになっている[1]。分子性ガラスが示すこのような現象の一般性を検討し、またガラス形成や構造緩和過程におけるフェニル基の役割を検討する目的で、本研究ではエチルシクロヘキサン (ECH) を用いて類似の実験を行った。

【実験】過去にベンゼン系蒸着ガラスで実験した時と同様の装置、方法を用いて、昇温に伴う蒸着ガラスの反射光強度変化を測定した[1]。ECHはAldrich (> 99%)から購入し、脱ガスをした後、試料として用いた。真空度 10^{-7} Pa 程度の真空チャンバー内で低温に保った金属基板 (AuメッキしたCuブロック)に試料ECHを蒸着し、ガラス状態の試料膜を作成した。蒸着の段階から、レーザー光(波長514.5 nm)を基板に入射させて反射光強度を記録し、その干渉パターンから膜厚を約 $10 \mu\text{m}$ に調整した。蒸着膜作成後、基板の温度を 0.28 K/min で昇温したところ、Fig. 1のような反射光強度の変化が記録された。

【結果と考察】後に示すようにECHは約 105 K のガラス転移温度 T_g を示す。そこで、蒸着温度 T_d を $68 \text{ K} \sim 100 \text{ K}$ の領域で 5 K 間隔程度で変えて実験を行った。その結果、 $78 \text{ K} \sim 93 \text{ K}$ 蒸着の試料は、どれも昇温の際 Fig. 1(B) の 78 K 蒸着と似た反射光強度の変化を示した。これらの結果を私達の方法[2]で解析した結果、以下のことがわかった。即ち、ガラス状態の試料は構造緩和開始温度 T_i (○印) まで熱膨張し、次に構造緩和による収縮が起き、ガラス転移点 T_g (□印) を境に過冷却液体になり、その後は熱膨張を続けた。しかし、 $T_d = 98 \text{ K}$ 以上の試料は Fig. 1(C) のように、膨張を伴う構造緩和を示し、一方 $T_d = 73 \text{ K}$ 以下の試料は Fig. 1(A) のように 113 K 付近の過冷却液体状態で失透に近い反射光強度の減少を示した。以上の挙動は、全体としてはベンゼン系化合物と似ていた。しかし、Fig. 1(A) のような変化における失透は、ベンゼン系化合物が示した失透ほどは著しくない。この結果は T_d の相異による局所安定構造の濃度の違いがベンゼン系化合物に比べて著しくなく、その結果として、過冷却液体状態における液体—液体の緩和現象[1,3]が明確に起こらな

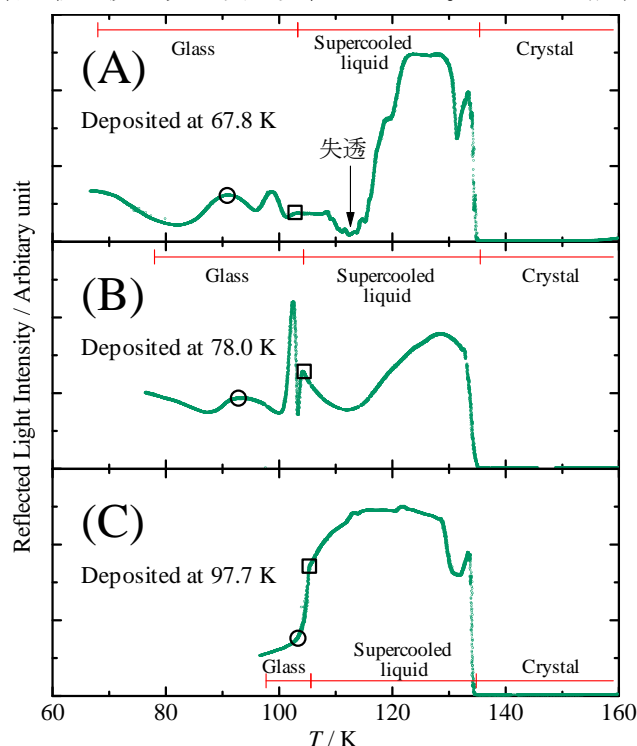


Fig. 1 異なる蒸着温度の試料の昇温に伴う反射光強度変化. ○は T_i , □は T_g .

ったことを示唆している。

反射光強度の変化から T_r 、 T_g を読み取り、68 K 蒸着試料の T_g ($= 103.6$ K) で規格化して T_d との関係調べると、Fig. 2 のようになった。 T_g が T_d で大きく変化しないのに対し、 T_r は T_d によって大きく変化する。これはベンゼン系と同様の傾向である。しかし、ECH の場合、 T_g はベンゼン系と同様に横軸の 0.9 付近で極大を示したのに対し、 T_r は横軸 0.93 程度の位置で極大を示している。また、ECH ではアルキルベンゼン系に比べて T_r 、 T_g の間隔が広い、つまり構造緩和の温度領域が広いことがわかった。

Fig. 1 のように得られた反射光強度変化をベンゼン系と同様に解析し[2]、温度に対するモル体積 V_m の変化を求めると、Fig. 3 のようになった。この解析の際、試料の温度に対する屈折率の変化のデータなどが必要だが、ECH に関してそのような文献データがなかったため、それらにエチルベンゼンの値を仮に使うことで体積に換算した。そのため、Fig. 3 の縦軸 V_m は相対関係にのみ注目する。 T_d が低いほど蒸着直後の V_m は大きく、 T_d が高いほど蒸着直後の V_m が小さくなり、一定の値に収束していく傾向が Fig. 3 から読み取れる。これらは、ベンゼン系の時と同様の傾向である。98 K 付近の蒸着では V_m が過冷却液体の外挿線（破線）を少し下回る。しかし、ベンゼン系ほど顕著に過冷却液体の外挿の V_m を下回る高密度のガラスは形成されないことがわかった。

分子軌道計算ソフト Gaussian 03 で ECH の二量体の安定化エネルギーについて計算したところ、アルキルベンゼン系に比べ安定化エネルギーが小さかった（詳細は関連講演 4C15 で発表）。ECH の場合、アルキルベンゼン系で見られるフェニル基と周辺の分子のアルキル基との間の特別な相互作用がないため、二量体の安定化エネルギーが小さく、また特定の分子間相対配置をとる傾向が弱いと考えられる。そのため、 T_g よりかなり低い温度で構造緩和が起こり、 T_g に近い高い T_d においてもベンゼン系のように過冷却液体より密度の高いガラスを形成しにくいのではないかと考えられる。

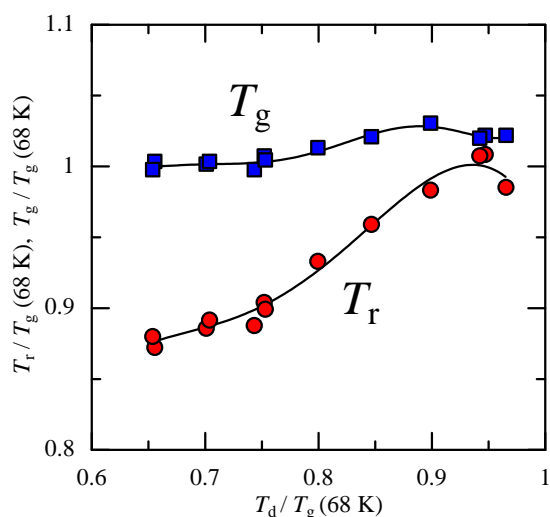


Fig. 2 ECH の T_g と T_r の T_d 依存性. 横軸、縦軸共に $T_d = 68$ K の試料の T_g で規格化.

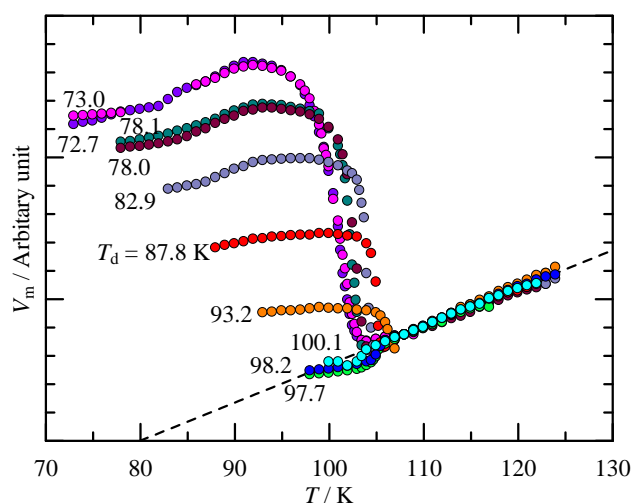


Fig. 3 ECH の V_m の T_d 依存性. 破線は過冷却液体の外挿線.

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

[2] K.Ishii et al., *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 876.

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