

## 蒸着分子性ガラスの X 線回折：エチルベンゼンおよびプロピルベンゼン

(学習院大・理) 深沢 恭平, 高橋 知之, 仲山 英之, 石井 菊次郎

In situ wide angle X-ray measurements of vapor-deposited molecular glasses :  
Ethylbenzene and propylbenzene

(Department of Chemistry, Gakushuin University)

Kyouhei Fukasawa, Tomoyuki Takahasi, Hideyuki Nakayama, and Kikujiro Ishii

## 【序論】

蒸着して作成した分子性ガラスは、液体急冷ガラスとは異なる性質を示す。例えば、密度やエンタルピーが蒸着温度  $T_d$  に著しく依存し、液体急冷ガラスより低エンタルピー高密度のものができることがある[1-3]。アルキルベンゼンでは  $T_d$  がおよそ  $0.9 T_g$  の場合、同じ温度で期待される過冷却液体よりさらに高密度のものができると考えられる。これらの特異的性質を理解するためにすでにいろいろな手法を用いた研究がなされているが[1-3]、その中で X 線による研究[5-7]はまだ少ない。そこでエチルベンゼン(EB)とイソプロピルベンゼン(IPB)を試料に用いて、蒸着ガラスの X 線回折測定を行った。

## 【実験】

ガラス状態の試料は、以前に報告した真空装置[4]を用いて低温の Si 基板の(100)面上に蒸着し作成した。X 線測定には Cu の  $K_\alpha$  線を用いた。また、入射角を  $2^\circ$  に固定し  $2\theta$  を変化させた測定( $2\theta$  スキャン)と、 $\theta$  と  $2\theta$  を変化させた測定( $\theta/2\theta$  スキャン)を行った。ここでは主に  $2\theta$  スキャンの結果を示す。

## 【結果と考察】

70 K で蒸着した EB 試料の温度を段階的にあげた時の回折パターンの変化を、Fig.1 に示した。蒸着直後の試料はアモルファス物質に特有な幅広い回折パターンを示した。昇温すると、109 K において幅広いピークの低角側の成分が若干減少した。また 131 K で結晶化によると考えられるシャープなピークが出現した。147 K における回折パターンの変化は異なる結晶構造への変化を示している。

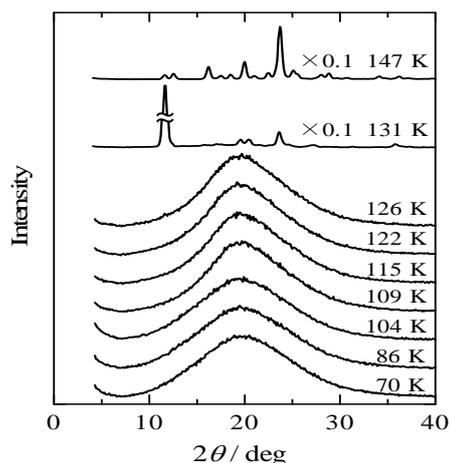


Fig.1 70 K で蒸着 EB の昇温における回折パターンの変化

Fig.2 に幅広い回折パターンに対して見積もった 1 次モーメント  $M_1$  と 2 次モーメント  $M_2$  の温度依存性を蒸着温度の異なる試料について示した。図中の矢印は別の試料を連続昇温(0.28 K/min)した時に得られたガラス転移の位置である。蒸着直後の  $M_1$  の値は、 $T_d$  が高いほど小さい。これは  $T_d$  が高い試料の構造ほど、より長周期のフーリエ成分を含んでいることを示している。一方、EB ガラスの密度は、 $T_d$  が 105 K 以下の場合、 $T_d$  が高いほど高い[3]。私たちは高密度のガラスは、ダイマー構造を多く含むと考えている。そしてダイマーの存在が長周期成分に寄与していると考えている。

昇温に対しては、どの試料の  $M_1$  もはじめ減少した後、ガラス転移前に増加し、ガラス転移後再び減少した。70 K と 90 K 蒸着試料は昇温させると、はじめ熱膨張した後、構造緩和により体積が減少し、その後再び過冷却液体で熱膨張を示す[3]。 $M_1$  の変化はこの体積変化に対応している。しかし、105 K で蒸着した高密度

のガラスでは、構造緩和の際、体積が増加する[3]ので  $M_1$  の増加と一見対応しない。私たちはこの  $M_1$  の増加は高密度のガラスがダイマー構造を多く含み、過冷却液体になる前にダイマー構造が減少したことによると考えている。また  $M_2$  もガラス転移前に減少した。これは構造緩和に伴い分子配置に関する不均一が減少したことを示唆している。

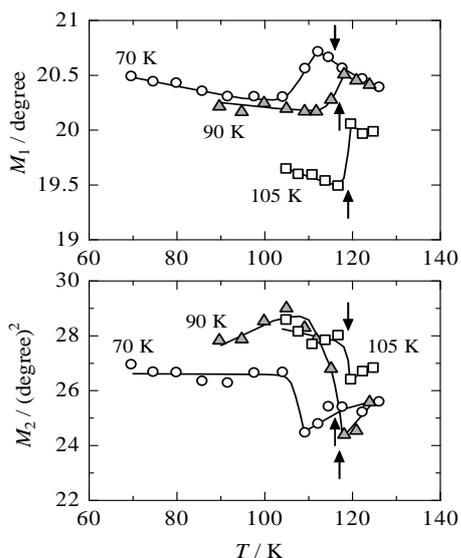


Fig.2 各温度で蒸着した EB の昇温における  $M_1$ 、 $M_2$  の変化

Fig.3 に 80 K で蒸着した IPB 試料の温度を段階的に上げた時の回折パターンの変化を示した。蒸着直後のパターンは、2つのピークから構成されているように見える。インドメタシンやトリスナフチルベンゼンなど[5-7]の蒸着ガラスにおいて、類似の回折パターンが観測されている。また、インドメタシンを用いた測定では低角側のピークは基板に垂直方向の周期性の存在に起因することが示されている[5]。そこで IPB の 80 K 蒸着試料に対しても  $\theta/2\theta$  スキャンによる測定を試みたが、得られた回折パターンに  $2\theta$  スキャンのものとの顕著な違いは見られなかった。従ってこの試料の場合、基板に垂直な方向に特別な周期性はなく、膜の異方性は小さいと考えられる。同様な結果は EB でも得られた。

蒸着後の試料を昇温させると、115 K まで回折パターンに大きな変化はないが 115 K から

125 K にわたって回折パターンが若干変化し明確な低角側の成分が観測されなくなった。この温度領域は、構造緩和により体積が減少する温度領域とほぼ対応している。すなわち、体積減少と共に蒸着直後に存在した長周期成分は解消したと考えられる。また、低角側のピークは高い  $T_d$  で蒸着したガラスでは不明瞭であった。すなわちこの長周期成分(約 6.64 Å)は低密度のガラスに特有なものであり高密度ガラスにおける分子配置とは無関係であると言える。EB と IPB の回折パターンの違いについては現在検討中である。

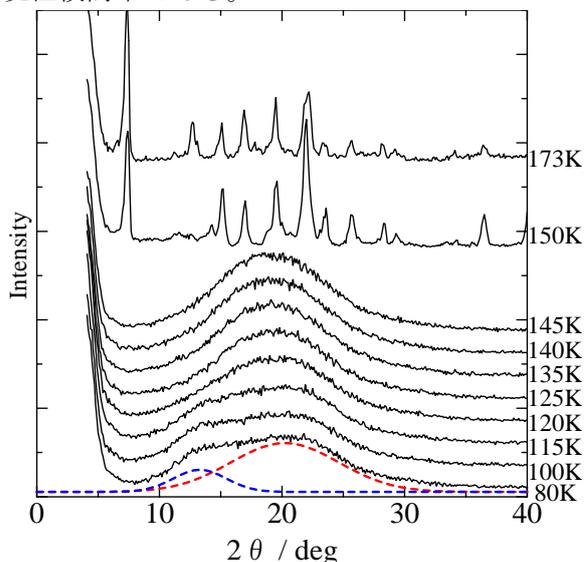


Fig.3 80 K で蒸着した IPB の昇温における回折パターンの変化

- [1] S. F. Swallen, K.L. Kearns, M. K. Mapes, Y. S. Kim, R. J. McMahon, M. D. Ediger, T. Wu, L. Yu, S. Satija, *Science*, **315** (2007) 353.
- [2] K. L. Kearns, T. Still, G. Eytas, and M. D. Ediger, *Adv. Mater.*, **22** (2010) 39.
- [3] K. Ishii, and H. Nakayama, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **40**(2012)129.
- [4] K. Ishii, H. Nakayama, T. Yoshida, H. Usui, and K. Koyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69** (1996) 2831.
- [5] K. J. Dawson, L. Zhu, L. Yu, and M. D. Ediger, *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011) 455.
- [6] K. Dawson, L. A. Kopff, L. Zhu, R. J. McMahon, L. Yu, R. Richert, and M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.*, **136** (2012) 094505.
- [7] L. Zhu and L. Yu, *Chem. Phys. Lett.* **499** (2010) 62.