

蒸着分子性ガラスの特異的物性と局所安定構造

(学習院大理) 仲山英之, 大森規央, 竹野雄太, 中尾輝, 深沢恭平, 石井菊次郎

Anomalous behavior of vapor-deposited molecular glasses and locally-stable molecular packing

(Gakushuin Univ.) Hideyuki Nakayama, Kio Omori, Yuta Takeno, Akira Nakao, Kyouhei, Fukasawa, and Kikujiro Ishii.

蒸着分子性ガラスに関する研究の現状

最近5年ぐらいの間に, 蒸着分子性ガラスが, 従来から良く研究されている液体急冷ガラスに見られない性質を示すことが明らかになり, それらの研究に対する関心が高まってきた[1]. 発端は, 液体急冷法では得られない低エンタルピーの安定なガラスがインドメタシン (IMC) とトリスナフチルベンゼン (TNB) で蒸着法によって得られたことにある[2]. この安定なガラスは, 液体急冷ガラスよりガラス転移温度 (T_g) が高く, 高密度で, 硬く, かつ熱容量が小さい[3]. また, このガラスを T_g より若干低温でアニールすると通常の過冷却液体に比べ拡散定数の大きな過冷却液体が生じる[4].

蒸着分子性ガラスはこれ以外にも興味ある性質を示す. そのことをモル体積 V_m に着目して, 図1に模式的に示した. この図は, 私たちが主にアルキルベンゼンに対して得た結果にもとづいている[1,5]. V_m は蒸着温度 T_d に顕著に依存し, 液体急冷ガラスでは得られない低密度あるいは高密度のガラスが得られる. また, 化合物によっては, 蒸着後の昇温によって通常の過冷却液体とは異なる不安定 (非平衡あるいは平衡・準安定) な過冷却液体を生じることがある. これらの不安定な液体はより安定な平衡過冷却液体へ緩和する.

安定なガラスの構造的特徴は, まだ明らかになっていない. MD シミュレーションでは, 基板に垂直方向の周期構造が出現したが[6], IMC と TNB を用いた X 線回折の研究は[7], 蒸着ガラスには基板に垂直方向の周期構造が存在す

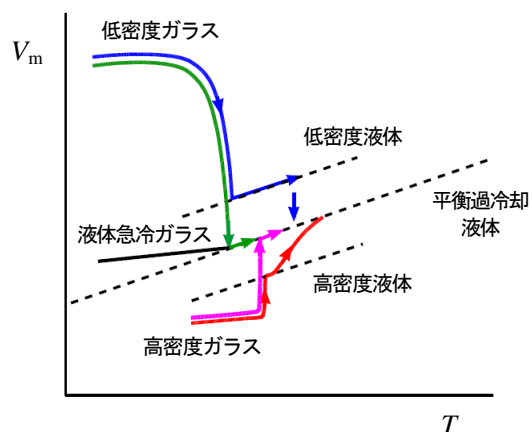


図1. 異なる蒸着温度で作成した分子性ガラスの昇温に伴うモル体積 V_m の変化.

るものの, これが安定なガラスに特有な構造ではないと結論している. エチルベンゼンとイソプロピルベンゼンを用いた私たちの X 線回折測定では[8], 密度の異なるどの試料に対しても顕著な異方性は観測されなかった. 一方, 高密度のガラス状態において2量体のような局所安定構造の存在を示唆する結果が得られた. また, 蒸着直後のガラスに存在する構造の不均一は, その後の昇温によってガラス転移前に減少することがわかった.

構造緩和の際の構造変化について興味ある現象が見られた. EB を用いた DTA 測定によって体積減少を伴う緩和過程で異常な発熱が観測された[9]. これは, 緩和過程において分子間距離が増加する部分が存在することを示唆する.

蒸着法を用いることで, 従来得られなかった安定なガラスを得ることができ, かつ作成条件

を変えることでガラス状態をある程度コントロールできることは、実用上重要である。しかし、どのような化合物が安定なガラスを作り、どのような条件で安定なガラスができるのか、これらについては、まだ研究が始まったばかりである。当初、安定なガラスができる T_d は、 $0.85-0.9T_g$ と考えられていたが[2,5]、構造的特徴が異なる数種類の化合物について私たちが調べた結果、液体急冷法でガラスになる化合物でも、安定なガラスを作るとは限らないこと、安定なガラスを作る場合であっても適切な T_d の領域は化合物に依存することがわかった。

また、分子間相互作用との相関を調べたところ、分子間相互作用が弱い化合物は安定なガラスを作る性質が弱いと考えられるが、分子間相互作用の強い化合物が安定なガラスを作りやすいとは限らないこともわかった[10]。このことは、蒸着直後の V_m の T_d 依存性を示した図2からわかる。一緒に示した各化合物の通常の過冷却液体の V_m の温度依存性と比較すると、分子間相互作用が強いと考えられるブチロニトリル (BN) は特別な相互作用を持たないエチルシクロヘキサン(ECH)より過剰体積が大きく、どの温度領域でも過冷却液体より高密度にはならない。これは、BN が安定な2量体を形成し、2量体が単位になって弱い分子集合体として振る舞うことによると考えられる。

新たな取り組みと今後の課題

蒸着分子性ガラスやそれから生じた過冷却液体の特性は、局所安定構造に関係していると考えられる。現在、量子化学計算ソフト Gaussian09 を用いて、安定構造の探索を行っている。今のところは、2量体での計算であるが、アルキルベンゼンでは、片方の分子のアルキル基の水素と、もう片方の分子のフェニル基の π 電子との相互作用により、2量体が安定化しうることがわかった。しかし、これらの計算はさらに分子の数を増やして行う必要がある。

蒸着ガラスから生じた過冷却液体は、通常の平衡過冷却液体と異なる不安定な液体状態を

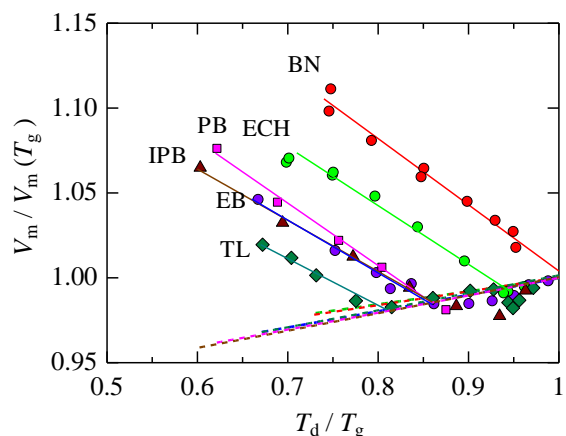


図2. 蒸着直後のモル体積 V_m の蒸着温度 T_d 依存性[本討論会 1P-034]. 横軸は各化合物について T_d が最も低い試料のガラス転移温度 T_g で規格化した温度. 縦軸は、 T_d が最も低い試料が T_g で示す V_m で規格化した値. 破線は各化合物の過冷却液体の V_m の温度依存性.

TL: toluene, EB: ethylbenzene,
PB: propylbenzene, IPB: isopropylbenzene,
ECH: ethylcyclohexane, BN: butyronitrile.

生じる場合があることを述べたが、この現象は蒸着分子性ガラスでは、しばしば起こりえる現象であるという感触を持っている。これは、蒸着時に生じた局所安定構造が、ガラス転移後も一部維持され、その局所安定構造が平衡過冷却液体と異なるか、あるいはその割合が異なる場合に起きるのではないかと推察している。この液体から液体への緩和現象は、すでに知られている液体-液体転移と共に液体研究の新しいテーマである。

- [1] K. Ishii and H. Nakayama, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **40** (2012) 129.
- [2] S. F. Swallen et al., *Science*, **315** (2007) 353.
- [3] S. S. Dalal et al., *J. Chem. Phys.*, **136** (2012) 204501, and the references cited therein.
- [4] S. F. Swallen et al., *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 2635.
- [5] K. Ishii, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82** (2009) 1240.
- [6] S. Singh and J. J. de Pablo, *J. Chem. Phys.*, **134** (2011) 194903.
- [7] K. Dawson et al., *J. Chem. Phys.*, **136** (2011) 094505.
- [8] 本討論会 1P-037.
- [9] 本討論会 1P-035.
- [10] 本討論会 1P-034.