

蒸着法により高密度ガラスを形成する化合物の 過冷却液体状態における特性

(学習院大理) ○仲山英之, 大森規央, 石井菊次郎

Properties of supercooled liquid states of compounds which form high-density glasses by vapor-deposition

(Gakushuin Univ.) ○Hideyuki Nakayama, Kio Omori, and Kikujiro Ishii.

蒸着法を用いることで、液体急冷法では得られない高密度あるいは安定な分子性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の構造をある程度コントロールできることがわかってきた[1]。しかし、どのような化合物が、どのような条件で高密度あるいは安定なガラスを形成するかは、十分わかっているわけではない。私たちは最近、蒸着法で高密度のガラスを形成する温度領域を化合物間で比較した結果、それぞれの化合物が過冷却液体で示す特性との間に相関を示唆する結果を得た[2]。ここでは、そのことと、関連する量子化学計算について述べる。

図1に、低温金属基板に約 10 μm 蒸着して作成したガラス試料の蒸着直後のモル体積 V_m の蒸着温度 T_d 依存性をいくつかの化合物について示した。 V_m はレーザー光の干渉を用いて求めた[1]。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 で規格化したモル体積である。実線は各化合物の V_m の T_d 依存性の全体または一部を直線で近似したものである。また、破線はそれぞれの化合物の過冷却液体の V_m の延長線である。低温ではどの化合物についても、 T_d が低いほど同じ温度の過冷却液体と比較して大きな V_m の値を持つ。この差を過剰体積と呼ぶと、過剰体積は蒸着温度が高くなると小さくなり、実線が破線と交わるころでは、過剰体積がなくなり、蒸着ガラスの V_m は過冷却液体に期待される V_m と一致する。この温度を T_i と定義すると、 T_i は過剰体積を持たない試料ができる T_d の最低温度である。アルキルベンゼン類は扱

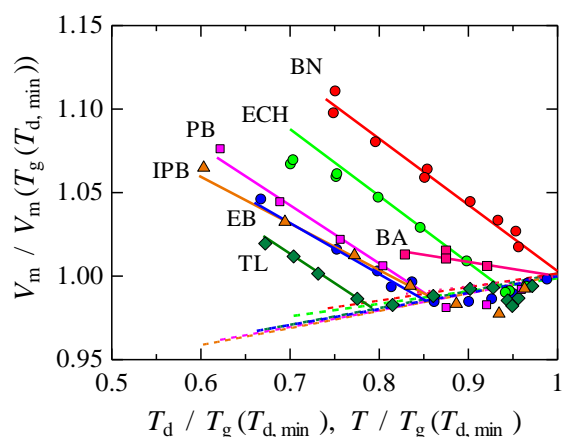


図1. 蒸着直後のモル体積 V_m の蒸着温度 T_d 依存性。破線は各化合物の過冷却液体の V_m の温度依存性。横軸・縦軸については、本文参照。

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

った化合物の中では低い T_i の値を持ち、 T_d が T_i より高い場合、過冷却液体より V_m が若干小さくなる傾向を持つ。一方、ブチロニトリル (BN) とブチルアルコール (BA) の T_i はほぼ T_g に一致し、液体急冷ガラスより高密度のガラスを作らないことを示唆している。また、エチルシクロヘキサン (ECH) は、上述した化合物の中間の性質を示す。このように、化合物によって高密度ガラスを形成する性質は異なり、高密度ガラスを形成しない化合物もある。

T_i が小さな値をとるトルエン (TL) やエチルベンゼン (EB) は、過冷却液体の特性を示す量の1つで、次式で定義される steepness index また

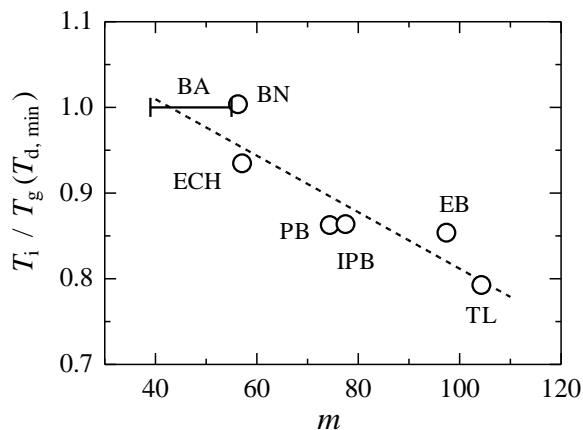


図2. m と T_i の相関. BA については推察した m の範囲を示した (本文参照).

は fragility index と呼ばれる量 m が大きいことが知られている[3,4].

$$m = \left. \frac{d \log_{10}(\tau)}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}$$

ここで, τ は液体構造の緩和時間の平均値であり, 通常, 誘電緩和時間が用いられている[4,5,6]. そこで, 規格化した T_i を m に対してプロットしてみた (図2). m は T_g 近傍の誘電緩和時間の温度依存性から求められている値を用いた[4,5]. BA については, m の値が知られていないが, エタノール, メタノールおよびプロパノールについて報告されている値[6]を参考に, 期待される範囲を推察して実線で示した. 破線は, ガイドとして引いた. この結果は, T_i が小さい, 高密度のガラスを形成しやすい化合物ほど, 過冷却液体における m の値が高い傾向を示している.

ガラス状態や過冷却液体中の局所構造に関する知見を得るためには, 安定な分子配置とそれらのエネルギー分布を知ることが重要である. また, m の大きい過冷却液体は, 系のポテンシャルエネルギーランドスケープにおける極小位置の密度が高いとする考えがある[7]. そこで, TL の2量体について安定配置の探索とエネルギー分布を調べることを始めた. そのために, 近年, 大野と前田によって開発された化学反応経路自動探索プログラム GRRM [8]を用いた計算を試みた (詳細は本討論会 2P058). その際, 量子化学計算には

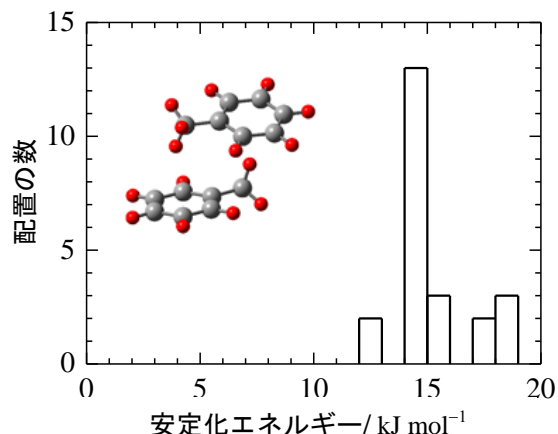


図3. GRRM 計算で得られたトルエン2量体のエネルギー分布と最安定配置.

Gaussian09 を用い, MP2/6-31G の計算レベルで行った. その結果, 23 種類の安定配置が得られた. それらのエネルギーに対する分布と最安定配置を図3に示した. この最安定配置は, 以前, 定性的な考察に基づいた初期構造から計算した結果[2]と一致した. 局所構造が2量体だけから生じていると仮定し, 図3の結果をもとに存在確率を概算すると, TL の T_g 近傍の過冷却液体中には主に5種類の局所構造が混在していると考えられる. これらの局所安定構造の発生が低温における TL の m を大きくしている可能性がある.

- [1] K. Ishii and H. Nakayama, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **40** (2012) 129, and the references cited therein.
- [2] H. Nakayama et al., *J. Phys. Chem. B*, accepted.
- [3] R. Böhmer and C. A. Angell, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 10091.
- [4] Z. Chen and R. J. Richert, *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 124515.
- [5] N. Ito et al., *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 024504.
- [6] C. Li-Min Wang et al, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 074505
- [7] C. A. Angell, *Phys. Chem. Solids*, **49** (1988) 863.
- [8] K. Ohno et al., *Chem. phys. Lett.*, **384** (2004) 277. S. Maeda et al., *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 5742. K. Ohno et al., *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 8933. S. Maeda et al., *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 4527.