

蒸着分子性ガラスの構造的特徴：高密度ガラスを形成する化合物の特性

(学習院大理) ○仲山英之, 深沢恭平, 本田匠, 石井菊次郎

Structural characteristics of vapor-deposited molecular glasses: Relation to the properties of the compounds forming dense glasses

(Gakushuin Univ.) ○Hideyuki Nakayama, Kyohei Fukasawa, Takumi Honda, and Kikujiro Ishii.

蒸着分子性ガラスの性質は, 蒸着温度や蒸着速度に依存し, 適当な蒸着条件を選べば化合物によっては通常の液体急冷法では得られない低エンタルピー・高密度のガラスが得られる [1]. これまでに, 熱的性質・密度・分子拡散さらに光学的性質などが調べられているが [1], 構造に関して得られている情報はきわめて少ない. ここでは, 以下のことに注目した結果について述べる. (1) 蒸着法で作成した高密度ガラス (HDG) と低密度ガラス (LDG) の構造は, 液体急冷ガラス (LQG) や過冷却液体 (SCL) とどのように違うのか. (2) HDG はガラス転移点以下で期待される SCL の構造が凍結したものなのか. (3) どのような特性を持った化合物が HDG を作るのか. これらのことについて主にトルエン (TL) とブチロニトリル (BN) の X 線回折測定の結果をもとに述べる.

蒸着ガラスは, 真空度 10^{-5} Pa のクライオスタット内に設置した低温の Si 単結晶の (100) 面上に試料蒸気を導入して作成した. 膜厚は約 $20 \mu\text{m}$ とした. X 線回折測定には, Cu K α 線を 40 kV, 20 mA または 30 mA で用いた.

図 1 に, 4 種の異なる状態における TL の回折パターンを散乱ベクトルの大きさ ($q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$) を横軸にとって示した. 青は蒸着温度 (T_d) 80 K で作成した直後の LDG, 緑は昇温によりガラス転移した後生じた SCL (119 K), 黒はそれを急冷して得られた LQG (80 K), さらに赤は 100 K で蒸着した直後の HDG である. いずれも q が 13 nm^{-1} 近傍にピークを持ち 18 nm^{-1} 近傍に肩を持つ幅広い回折と, 33 nm^{-1} にピークを持つ弱い回折からなる.

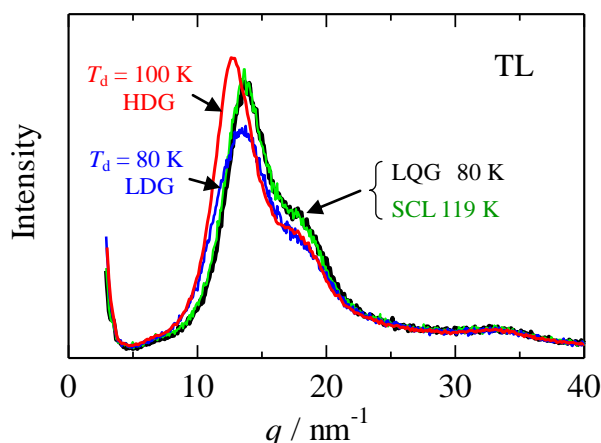


図 1. 種々の状態における TL の X 線回折パターン. LQG (黒) と SCL (緑) はほぼ重なっている.

前者は q が 20 nm^{-1} 程度以上の裾を除くと主に分子間の構造に起因する回折であり, 後者は分子内の構造に起因する回折である. なお, この図は後者の強度で規格化してある. LQG と SCL の回折パターンはほぼ一致し, LQG は SCL の構造が凍結したものであるという一般的な考えと対応している. LDG は, LQG や SCL と比較してピーク強度が弱く幅広であることから, それらに比べ局所構造の不均一の程度が大きいと考えられる. 一方, HDG は, 他の状態と比べピーク位置の q が小さく, 強度が若干強い. これらのことは, HDG の局所構造が, 他の状態と比べて長周期の電子密度のフーリエ成分を多く含むことを示している.

図 2 に蒸着温度が異なる 3 種の TL ガラスを昇温したときの 13 nm^{-1} 近傍のピーク位置の変化を示した. 各試料が示す急激なピーク位置の変化は, ガラス転移に先立つ構造緩和に伴う変化である.

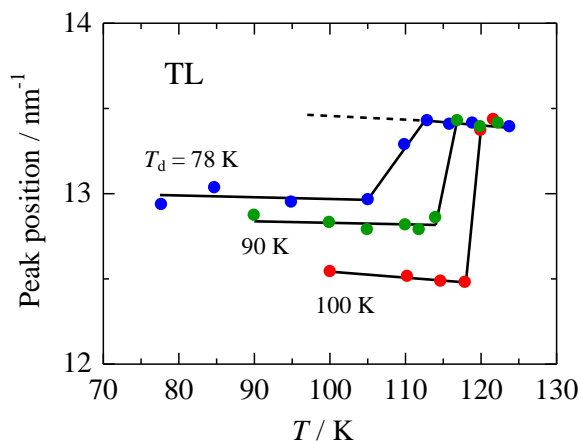


図2. T_d の異なる3種の蒸着 TL ガラスの昇温に伴う X 線回折ピーク位置の変化.

ガラス転移後の SCL のピーク位置は試料によらず一致した. 点線は, SCL のピーク位置の温度依存性の低温側への延長線である. 各蒸着ガラスのピーク位置はこの延長線と明らかに異なり, TL 蒸着ガラスの構造は, LDG, HDG に関わらず同じ温度の SCL に期待される構造とは異なると考えられる.

78 K および 90 K 蒸着ガラスは, いずれもガラス転移に先立ち体積収縮を示す LDG であるが, 前者の方がより低密度であり, 光干渉による解析では, 前者の体積収縮の変化量は少なくとも5倍以上大きい. しかし, 図2で見られるピーク位置の変化は前者の方が小さい. このことは, 体積収縮に寄与する構造変化は, 注目している幅広の回折を与えている構造に関係した変化ではないことを示している. この体積収縮は図1の X 線回折パターンに見られない $q < 3 \text{ nm}^{-1}$ の領域, すなわち実空間で少なくとも 2 nm より長い電子密度のフーリエ成分の変化に関係していると考えられる. また, このことと, 別に行った熱測定で体積収縮に伴う明確な発熱が観測されない [2] ことを考慮すると, LDG は, 分子が密に詰まった部分とそれらの間に存在する隙間からなり, 構造緩和に伴う体積収縮はこのような隙間の解消によると考えられる.

一方, HDG の構造緩和による体積増加は, 明確な発熱を伴うことから, 局所構造の変化によるものであると考えられる. 図2の結果は, その際,

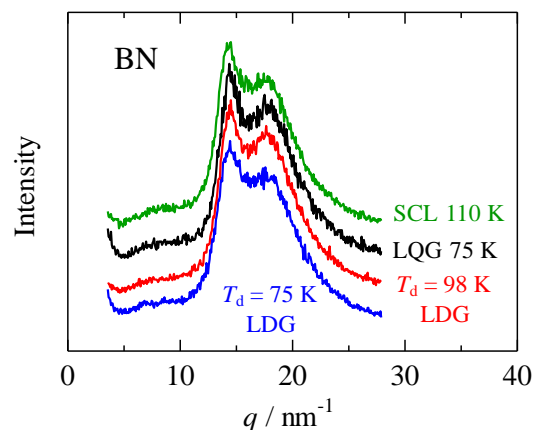


図3. 種々の状態における BN の X 線回折パターン. ベースラインを等間隔にずらして示した.

平均的なフーリエ成分が短くなることを示している. この原因はまだ明らかになっていないが, 後で述べる 2 量体構造の減少が関係しているのではないかと考えている.

図3に, 蒸着法を用いても HDG ができない化合物である BN について, 4 種の異なる状態の回折パターンを最大ピークの強度で規格化し, かつベースラインをずらして示した. 各状態のパターンはほぼ重なり, 存在状態の違いによる局所構造の違いが小さいことを示している. 一方, TL と同じように HDG を作る他のアルキルベンゼンは, 状態の違いにより回折パターンに差がみられた. これらの結果は, HDG を作る化合物は, 分子集合状態に関して多様性を持っていることを示唆している.

TL 2 量体について, GRRM 法 [3] を用いた量子化学計算で安定構造を探索したところ, MP2/6-311++G(d,p) レベルの計算で 11 個の安定構造が見つかった [4]. この結果は, TL の分子集合状態の多様性の存在を支持する. また, HDG を作りやすい化合物の過冷却液体は, 液体構造が温度変化しやすいという傾向がみられることをすでに報告した [1]. このことも, 分子集合状態の多様性と関係していると考えられる.

- [1] K. Ishii and H. Nakayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, **16**, 12073.
- [2] T. Hayakawa et al., 本討論会 1P050.
- [3] K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* 2006, **110**, 8933, and references therein.
- [4] K. Omori, H. Nakayama, K. Ishii, 投稿中.