

(学習院大理) ○武井応樹, 仲山英之, 石井菊次郎

低温基板上に真空蒸着した分子性アモルファス物質の昇温に伴う緩和には、アモルファス固体からの直接結晶化とガラス転移を起し過冷却液体を経て結晶化する過程がある。前者はベンゼンやクロロベンゼン(CB), 後者はトルエン(TL)やエチルベンゼン(EB)などの物質に見られる現象である。そこで、CB/TL, CB/EBの各2成分系のように異なる結晶化過程を示す物質を混在させた場合、その組成が緩和に及ぼす影響や、緩和過程における系の状態に注目し研究を行なっている。これまでに、直接結晶化温度(T_0), 過冷却液体からの結晶化温度(T_c), ガラス転移温度(T_g)といった特異温度の組成依存性をラマン散乱, 光干渉を用いて決定し、平衡状態間の相図に類似した図が得られている (図 3-A,B の実線) [1] [2]. またこれらの2成分系でX線回折を測定し、その結果から、出現した結晶はそれぞれの2成分系の幅広い組成領域においてCBの結晶格子を持ったCBとTLの混晶, またはCBとEBの混晶を形成していることが確認されている (図 1-A,B). よって結晶化過程において、まずCBのみで構成される結晶核が形成され、その後成長過程においてTLやEBが取り込まれることで混晶が析出していることがわかった。今回は、これらの2成分系において、結晶化に至るまでの‘緩和’に注目し、昇温過程における試料の状態変化を光干渉測定を用いて観察した。

ここで言う光干渉測定とは、蒸着したアモルファス膜にレーザーを照射し、膜の表面で反射する光と膜を透過し基板表面で反射する光の干渉を測定する方法である。この測定は試料膜の厚さと屈折率に依存し、膜の状態変化に敏感なため、元来主に熱測定でしか確認できていなかったガラス転移現象などを、明瞭に観測できる新しい手法である。図 2-A に CB/EB 2成分系のガラス転移を起す組成領域での光干渉の変化, B には直接結晶化する組成領域の対応する変化を示す。図 2-A の a を例に上げると、蒸着を止めた 78 K から昇温していくと、アモルファス膜は熱膨張を起

こす。そしてある温度(点 α)に到達すると熱膨張をしていた膜が熱収縮を始める。その熱収縮をする間を構造緩和と呼ぶ。そして、さらに高い温度(点 β)で試料膜はガラス転移を起し過冷却液体状態に変化する。図 2-A においては、組成と共に干渉縞が系統的にずれていることが確認できる。図 2-B において試料 i, j では、構造緩和による熱収縮が始まるとほぼ同時に結晶化による光散乱が強まり、試料の失透

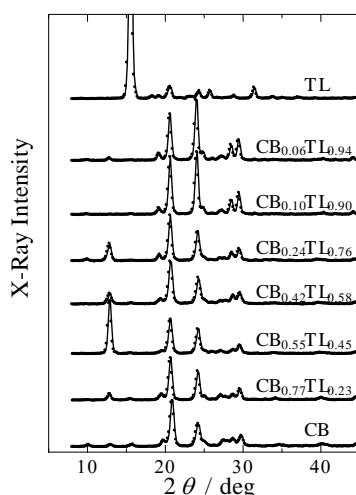


図 1-A CB/TL 2成分系のさまざまな組成における 130 K での回折パターン (純 TL は 133 K)

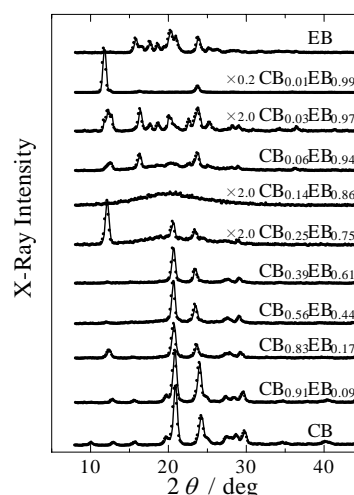


図 1-B CB/EB 2成分系のさまざまな組成における 150 K での回折パターン (純 CB は 130 K)

が観測されている。また、試料 k, l では熱収縮ははっきりと観測されているがガラス転移が明瞭ではなく、ゆっくり結晶化が起こり、その際失透が観測されている。いずれの試料もはじめの光干渉測定折れ曲がり(試料 a でいう点 α)は結晶化による失透ではなく、構造緩和が始まる点と考えることが妥当である。しかし、その点以降の現象は、ガラス転移を起こす組成領域の光干渉の変化とは、全く異なる振る舞いをするのがわかった。そこで、構造緩和が始まる温度を新しい特異温度 T_r と定義する。図 3-A, B に CB/EB, CB/TL の 2 成分アモルファス試料の昇温によってみられる構造変化の特異温度 T_c , T_c' , T_g の組成依存性を図 3-A, B に実線で示し、同じグラフ上に T_r を Δ 印でプロットする。図 3-A の示すように、CB/EB 2 成分系ではガラス転移を示す領域において T_r は T_g よりも 7~8 K 低い温度に現れる。また、直接結晶化領域では、 T_r と T_c の温度幅は非常に小さいこともわかった。これは、図 3-B の CB/TL 2 成分系にもほぼ同様な現象が見られた。しかし、CB/EB におけるモル分率 0.17, 0.18 においては、 T_r と T_c の温度差が 5~8 K ある。また、これらの試料の T_g が光干渉測定から見積もることが困難であったため、直接結晶化領域とはじめは考えたが、 T_r を考えるならば、ガラス転移を示す領域に含む可能性が十分あると考えることが出来る。このように、 T_r に着目することにより、真空蒸着法で作成した分子性アモルファス物質の緩和過程について不明瞭であった事柄を明らかに出来ると期待している。

[1] M. Murai et al., J. Ther. Anal. Calor. 69 (2002) 953.

[2] K. Ishii et al., Chem. Phys. Lett. 投稿中.

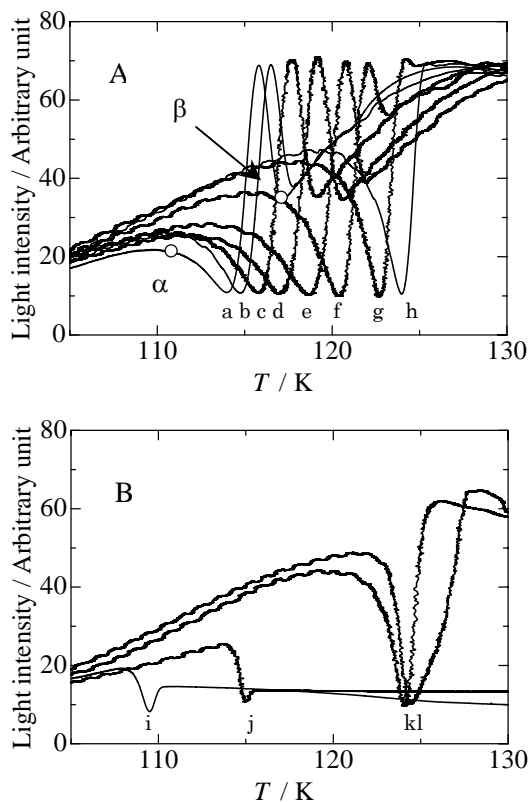


図 2 CB/EB 2 成分系における光干渉データ (-A ガラス転移領域 a: 純 EB, b: EB_{0.99}, c: EB_{0.97}, d: EB_{0.94}, e: EB_{0.86}, f: EB_{0.75}, g: EB_{0.61}, h: 0.44) (-B 直接結晶化領域 i: 純 CB, j: EB_{0.06}, k: EB_{0.17}, l: EB_{0.18})

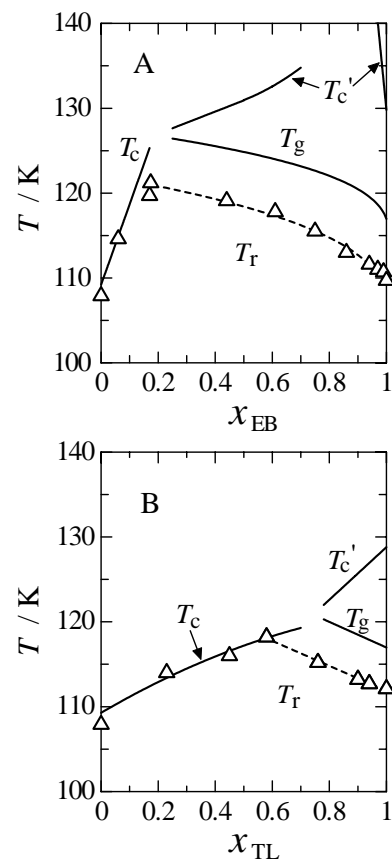


図 3 CB/EB(A), CB/TL(B) 2 成分系における T_r を含むさまざまな特異温度の組成依存性