

## 主論文の内容の要旨

学位申請者 氏名	大森規央	ローマ字 氏名	Omori Kio
-------------	------	------------	-----------

### 論文題名

蒸着分子性ガラスの特性 — 偏光解析法および量子化学計算による研究 —

### 内容の要旨

この研究は、蒸着法で作成したガラス状態の有機化合物薄膜の温度上昇による構造変化の特徴を確認することと、比較的簡単な構造をもついくつかの有機化合物がガラス状態を形成する理由を分子間相互作用の面から知ることを目的として行った。主論文の第1章では、序論として、概略以下のことがらを記述している。

ガラスとは、結晶のような周期構造を持たないアモルファス固体で、過冷却液体状態との間でガラス転移という変化を示す物質状態である。いくつかの芳香環を持つ化合物のガラス状態薄膜は、小型の電子機器の画面に使われる有機 LED の材料などとしても使われており、実用面でも注目されている。ただし分子性ガラスは、共有結合性ガラスと異なり、一般的にガラス転移を起こす温度  $T_g$  が低く、また結晶化しやすい。しかし、本研究で扱うアルキルベンゼン系化合物は、分子サイズが小さいにもかかわらず安定なガラス状態を形成するので、モデル物質として、実験やシミュレーションによる研究に適している。

これまでの研究により、低温の金属基板へ蒸着し作成したアルキルベンゼン系化合物のガラス状態は、蒸着直後の密度や昇温に伴う緩和過程が蒸着温度  $T_d$  に大きく依存することが光干渉を利用した解析により報告されている [1]。しかし、その解析にはいくつかの荒い仮定を用いる必要があった。また、分子性ガラスの安定構造を考える際の基本要素である二量体の安定構造が量子化学計算によりこれまでに研究されてきたが [2]、それらによって得られた結果も初期構造に依存する問題があった。これらの問題を踏まえ、本研究では、偏光解析法（エリプソメトリー）による測定と GRRM (Global Reaction Route Mapping) プログラム [3-5] を用いた量子化学計算を行い、蒸着分子性ガラスについて2つの視点から研究を行った。

#### 1. 偏光解析法による蒸着エチルベンゼンガラスの特性の研究

主論文の第2章において、偏光解析法（エリプソメトリー）の原理を、本研究に関係した基本的なことがらに限定して記述した。また第3章において、製作した測定装置の概要と具

体的な測定作業に関係したいくつかのことがらを記述し、さらに第4章、第5章においては、安定な分子性ガラスを形成する代表的な化合物であるエチルベンゼン (EB) を試料として行った測定の結果を記述して、この研究の現時点におけるまとめをした。

エリプソメトリーの測定は、試料に直線偏光を入射させ、その反射光の2つの偏光成分の位相差  $\Delta$ 、振幅比角  $\Psi$  を測定する。そして、試料の光学モデルを構築し、測定された  $\Delta$ 、 $\Psi$  を満たす試料の膜厚  $d$  や屈折率  $n$  を解析によって求める。本研究では、補償子付き回転検光子型のエリプソメトリーに必要な光学部品を既存の光学測定用真空チェンバーに装着し、試料の  $d$ 、 $n$  の昇温による変化の蒸着温度  $T_d$  に対する依存性を調べた。なお、過去の光干渉による研究では、試料のわずかな構造変化を光干渉状態の変化として検出するために 10  $\mu\text{m}$  程度の膜厚を用いていたが、エリプソメトリーにおいては、用いる光波長よりも試料膜の膜厚が大きすぎるとさまざまな問題が発生する。そこで本研究では、試料の膜厚の基準を 0.5  $\mu\text{m}$  程度とするとともに、蒸着速度も従来の実験条件の約 1/10 である 0.3 nm/s 程度とした。また、従来の光干渉実験で用いられていた Au 基板を使用した場合は、後述する過冷却液体状態が明確に観測されないという問題が生じた。そのため、Au 基板での測定の後に、平面性が高いと期待される Si の単結晶を基板とする測定も行った。

以上の研究の結果として、まず Au 基板・Si 基板のどちらを用いた場合においても、各試料の温度上昇に伴う熱膨張や構造緩和による膨張・収縮の挙動、さらに蒸着直後の  $d$  や  $n$  が  $T_d$  に依存する点については、光干渉法で得られた結果と類似の結果が見られた。しかし、Au 基板を用い  $T_g$  に近い  $T_d$  で蒸着した試料では、過冷却液体状態が明確に観測されず、また  $T_g$  に比べて十分低温の  $T_d$  においても、ガラス転移後 3 K 程度の温度範囲でしか確認できなかった。これは過冷却液体状態で生じた緩和現象により密度の不均一が発生し、解析で用いた光学モデルとの不一致が起こったためだと考えられる。

一方、Si 基板を用いた場合には、10 K 程度の温度領域で過冷却液体状態と考えられる状態を観測することができた。また、Si 基板では  $T_d$  に依らず過冷却液体状態の  $n$  がほぼ同じ値を示したことから、いずれの過冷却液体状態もほぼ同一の構造となっていたと考えられる。そこで、各試料が過冷却液体状態をとったと考えられる 122 K における  $d$  を基準として各試料の  $d$  の温度依存性を規格化し、各試料の  $d$  あるいは密度の  $T_d$  依存性を比較した。その結果、多くの試料において、蒸着直後の密度が過冷却液体の密度の温度依存性の外挿値にほぼ一致することがわかった。Au を基板とし光干渉を用いた過去の研究結果では過冷却液体の密度の温度依存性の外挿値よりも密度が大きい異常な試料が  $T_d = 0.9 T_g$  程度の温度領域でいくつか観測されていたが、Si を基板としたエリプソメトリーでは、若干のばらつきはあるものの、異常に密度が高いと判断できる試料は生じなかった。これらのことは、過去の研究で異常に高密度と考えられた試料状態が、Au 基板のなにがしかの特性の影響を受けたものであることを示唆している。このような未解決の問題はあるものの、Si 結晶を基板として用いた実験で得られた新たな知見、すなわち幅広い  $T_d$  において蒸着直後の密度が過冷却液体の密度の温度依存性の外挿値にほぼ一致することは、液体急冷法と呼ばれる従来のガラス形

成方法では到達できない高密度のガラス状態を蒸着法により形成できることを意味しており、機能性の分子性ガラスの作成における蒸着法の有用性を改めて示している。

## 2. 量子化学計算によるアルキルベンゼン二量体の安定構造の検討

主論文の第6章および第7章においては、アルキルベンゼン系の化合物が蒸着法で高密度のガラス状態を形成するという特異性の理由を探ることを目的とした量子化学計算について記述した。まず第6章では、量子化学計算の基礎的な概念、また、用いる基底関数や計算手法に依存する計算結果の精度や計算時間等について述べ、さらに本研究で用いた GRRM プログラム [3-5] の有用性に触れた。GRRM プログラムは大野と前田が開発したプログラムで、これを用いると、原子集合体の平衡構造を次々に探索し、それらを結ぶ反応経路を得ていくことで、初期構造に依存せずに平衡構造の系統的な探索を行うことができる。第7章においては、GRRM 法を併用し、小さな基底関数と簡単な計算手法を用いてベンゼン (BZ)、トルエン (TL)、エチルベンゼン (EB) の二量体構造を探索した際の条件設定と計算結果についてまず述べ、さらにそれらの構造を高い計算レベルで最適化した結果をまとめた。

量子化学計算は、専用のワークステーションの上で計算ソフト Gaussian 03 または 09 に GRRM を併用して行った。まず、計算レベル MP2/6-31G で、BZ、TL、EB の二量体構造の系統的な探索を行った結果、BZ で 3 種、TL で 23 種、EB で 59 種の二量体の平衡構造を見出した。また、それぞれの構造を計算レベル MP2/6-311++G(d,p) で最適化すると、BZ で 3 種、TL で 11 種の平衡構造が確認できた。EB の平衡構造の最適化については、現在計算継続中である。

BZ の 3 種の二量体構造のうち、ベンゼン環同士がほぼ直交して配置された T 字型、環同士がずれて重なった  $\pi$ - $\pi$  型の 2 種に関しては、過去に報告例がある。しかし、今回新たに得られた、環と環が+の形になるように直列に並んだ構造は、安定性は小さいが、これまでに報告例がないものであった。

TL の 23 種の二量体構造は、分子間相互作用によっていくつかに分類できた。特に安定な構造 3 種は、どれも互いのメチル基の H とフェニル基の平均面の距離が 2.6 Å 程度に近接した CH/ $\pi$  相互作用を 2 箇所含む構造であった。また、フェニル基同士がずれて重なった  $\pi$ - $\pi$  相互作用による構造は 2 種あり、これらの安定性は CH/ $\pi$  相互作用を 2 箇所含む構造よりも劣った。さらに、2つのフェニル基と T 字型に配置された構造は、どれも MP2/6-311++G(d,p) における構造最適化では既存の別の構造へと変わった。このことは、T 字型構造近傍のポテンシャルエネルギー曲面が平坦であることを示している。

EB の二量体構造も分子間相互作用によって分類すると、メチレン基の H とフェニル基が近接した CH/ $\pi$  相互作用が 2 箇所ある構造が最安定であった。この構造は TL の二量体の最安定な構造に極めて近い。また、フェニル基同士がずれて重なった  $\pi$ - $\pi$  相互作用による構造は、TL の場合と同様に、CH/ $\pi$  相互作用が 2 箇所ある構造よりも安定性が劣った。

以上のように、3 種の化合物についてこれまでに見出されて来なかった二量体のさまざまな平

平衡構造が GRRM の探索により得られたことは、GRRM による分子クラスター探索の有効性を示す。また TL や EB の二量体で、 $\pi$ - $\pi$  相互作用による構造よりも CH/ $\pi$  相互作用を 2 箇所含んだ構造の方が安定であることがわかった。これについては、電子相関や安定化エネルギーを過剰に見積もる傾向にある MP2 の計算だけでなく、計算精度において優れている CCSD(T)/aug-cc-pvdz の方法を用いた計算においても同様の結果が得られた。これらのことから、アルキルベンゼン類の蒸着ガラス内の局所安定構造においては、CH/ $\pi$  相互作用が重要な役割を果たしていると考えられる。さらに、ガラス状態を形成しない BZ と比べ、TL と EB の二量体が示す構造の多様性は、これらの化合物がガラスのように乱れた構造を形成しやすい性質を持つことの原因を示していると考えられる。

主論文の第 8 章では、以上の実験および計算による研究結果を総括し、過去の研究結果との対応について言及した。Au 基板と Si 基板を用いた実験結果の不一致については、蒸着分子性ガラスについての最近の研究論文を引用しつつ、蒸着により生成する試料の状態が基板物質の特性に依存する可能性について言及した。

#### 参考文献

- [1] K. Ishii, H. Nakayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 12073.
- [2] K. Omori, H. Nakayama, K. Ishii, *Chem. Lett.* **43** (2014) 1803.
- [3] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384** (2004) 277.
- [4] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 5742.
- [5] K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 8933.