

## 論文審査の結果の要旨

### 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—

### 論文審査の要旨

#### 1. 論文の概要

本論文は、蒸着法により作成したガラス状態の分子性物質の安定性とそれらが温度上昇により示す状態変化に関する論文であり、申請者は実験および理論計算によって行った研究の結果を示して、それらの物質の構造的特性を理解するためのいとぐちを見いだしたとしている。

ガラスとは、静的構造は液体に似て乱れた構造をとる一方、流動性など動的性質は固体のような性質を示し、しかも非平衡状態にある物質である。ガラスの温度を上昇させると、その物質特有の温度領域で急激に剛性が低下し、過冷却液体となる。この現象、あるいは温度降下による逆の現象を、ガラス転移という。窓ガラスや食器などに使われ主にケイ酸塩からなる「いわゆるガラス」がまさにガラス状態をとる物質の代表例であって、古くから人間生活に利用されて来た。今日では、窓ガラスや食器などだけでなく、さまざまなガラス状態の物質が利用されている。特に、利用機会の多い有機高分子材料の多くはガラス状態にあり、さらに最近では、比較的低分子量の有機化合物のガラス状態が電子素子の一部として用いられる例も出てきている。

無機化合物・有機化合物を問わず、ガラス状態の物質の多くは、従来は液体を急冷することにより得られてきた。ところが最近の有機電子素子の製造過程などでは、異なる化合物からなる層状構造を構築する目的で、有機化合物分子を固体基板上に蒸着することがしばしば行われる。蒸着法によって作成された分子性ガラスは、同じ化合物の液体急冷ガラスとは異なる特異な熱的安定性や高い密度などを示す場合があり、そのようないくつかの例が8年ほど前に発見された。それらの蒸着分子性ガラスは、機能性材料を得るための興味だけでなく、分子集合体の安定性や動的性質を理解する上で重要な研究対象として注目されている。本論文は、蒸着法でガラスが形成されるアルキルベンゼン系の化合物に着目し、それらのガラス状態の構造的特徴を明らかにすることを目的として、偏光解析法による実験と量子化学計算を行った結果をまとめている。

本論文は全8章からなり、第1章では、ガラス状態に関する基本的概念といくつかの蒸着分子性ガラスについて見いだされている特異性を要約するとともに、光干渉による研究と理論計算の分野に限定してこれまでの研究の問題点を指摘し、本研究の動機が述べられている。また、第2章から第5章では偏光解析法による実験に関連した内容、さらに第6,7章では量子化学計算に関連した内容が示され、最後に第8章で、実験と計算による研究の結果を俯瞰した結論が述べられている。

まず第2章で、申請者は偏光解析法の原理と解析理論について基本的内容を解説し、第3章では、この研究で用いた装置の製作の経緯と性能検討のための予備的測定に関する内容をまとめている。申請者が研究対象とした簡単な構造のアルキルベンゼン類がガラス転移を示す温度は100 K程度の温度であって、申請者は試料の作成から昇温による状態変化の観察を高真空装置の中で行わなければならなかった。そこで申請者は、既存の高真空装置に光学部品を装着して、単一の波長(633 nm)で偏光解析を行う装置を自作した。

第4章において、申請者は、光干渉の方法によってアルキルベンゼンガラスを研究した先行研究で用いられていた金(Au)の基板にさまざまな温度でエチルベンゼンを蒸着して試料を作成し、それらの温度を連続的に上昇させた際の偏光特性の変化を測定した結果をまとめている。まず、ガラス試料の温度上昇による密度および屈折率の変化が蒸着温度に強く依存することは光干渉による先行研究とほぼ一致したが、個々の試料の特性の温度変化の様子が系統的でないこと、また、ガラス転移の後に生じた過冷却液体状態での振る舞いが明確に観測できなかったことに申請者は問題を感じた。さらに、試料蒸着の際に観測された膜厚増加に不可解な波打があり、これらのことから申請者は、用いたAu基板に光波長よりかなり小さいが偏光解析の上では無視できぬ凹凸などがあって、作成された蒸着試料の構造が解析に用いた簡単な光学モデルでは近似できない可能性を考えた。

第5章において申請者は、Au基板を用いた実験の問題点を検討するために、表面を研磨したケイ素(Si)の単結晶を基板として用い、第4章で述べた実験とほぼ同様な条件で注意深く実験を行った結果を述べている。この一連の実験で偏光データのノイズが著しく改善されたので、申請者はさらに、真空容器の窓材料が与えたわずかな偏光の乱れをデータ解析において補正することを試みた。その結果、さまざまな蒸着温度で作成したガラス試料が、昇温によってガラス転移を起こして過冷却液体となった状態では、蒸着温度によらずほぼ同一の屈折率を示すことが分かった。さらに、この事実を踏まえて各試料の膜厚の温度依存性を改めて整理すると、多くの試料の蒸着直後の密度の値が過冷却液体の密度の温度依存性を低温領域に外挿した線の上に近似的にのることが分かった。これらの結果は、光干渉の方法で行われた先行研究の結果と若干異なるが、蒸着法で作成した分子性ガラスが液体急冷法では到達し得ない高密度状

態になる場合のあることを明確に示している。

本論文の第6章と第7章において申請者は、上記の偏光解析法による実験とは独立に行った、アルキルベンゼン2量体の構造に関する量子化学計算について述べている。まず第6章においては、著者の用いた計算ソフト Gaussian と量子化学計算一般に関する短い解説の後に、2量体構造を系統的に探索するために採用した GRRM (Global Reaction Route Mapping)の原理を説明し、さらに著者がこれらのソフトを利用するために用いたワークステーションの構成を示している。

次に第7章においては、GRRM法を用いてベンゼン、トルエン、エチルベンゼンの各2量体構造を探索した際の計算条件をまとめた後に、見いだした各化合物の2量体構造の特徴が順に述べられている。それらを要約すると、まず MP2/6-31G という比較的簡単な計算レベルでは、ベンゼンについて3種類、トルエンについて23種類、エチルベンゼンについて36種類の2量体の平衡構造を見いだした。トルエンとエチルベンゼンについて見いだした上記の平衡構造の中には、より高い計算レベルでは近隣のより安定な平衡構造に緩和する例もある。エチルベンゼンについては詳細な計算が現在も進行中であるが、これらの化合物の2量体構造について過去の研究結果では認識されていなかった平衡構造が、それぞれ新たに見いだされている。このことに関して注目すべきことは、トルエン、エチルベンゼンともに、2量体の一方の分子のアルキル基の C-H 結合 (エチルベンゼンでは  $\alpha$  位) の1つが他方の分子のベンゼン環に向いて接近している配置が特に安定であることである。この種の分子配置はトルエンの結晶中にも見られ、蒸着法で高密度のガラス試料が生じる場合、そのような分子配置が有効に働いている可能性がある。

本論文の最終章である第8章では、申請者はまず偏光解析法による実験で得られた結果を要約し、光干渉を用いた先行研究の結果との類似性および相違について述べている。また、本論文の第4章で述べた Au 基板を用いた実験と第5章で述べた Si 基板を用いた実験の結果の相違については、最近の文献を引用しつつ、基板表面の微視的構造の違いが試料物質の特性に影響を与えていた可能性を指摘した。一方、第6,7章で述べた量子化学計算に関しては、GRRM法を併用した計算の結果、トルエンとエチルベンゼンそれぞれの2量体について多数の平衡構造を見いだしたことを述べ、比較的簡単な分子構造をもつにもかかわらずガラス状態を取りやすいというこれらの化合物の特性は、そのような2量体構造の多様性に由来するものではないかという見解を述べた。さらに、量子化学計算により得たこれらの結果が Si 基板を用いた偏光解析法で得た結果、すなわち液体急冷法では到達できない高密度のガラス状態が蒸着法によって形成されることと関係する可能性があることを指摘して、本論文は締めくくられている。

## 2. 審査の方法, 内容の評価, および結論

本論文は, 本年 3 月 17 日に提出された論文を 4 名の審査員がそれぞれ査読し, さらに 5 月 29 日に開催した公聴会とそれに続く審査会における質疑応答をもとに審査した.

本論文は, 実験と計算という異なる種類の研究について報告しているところに特徴があり, しかも, どちらの研究においても評価すべき試みが述べられている. まず, 偏光解析法に関しては, 近年, 大がかりな装置が市販されており, 多くの場合, 複雑な解析ソフトを併用して, 試料の光学特性を自動的に求めることが行われている. しかしながら, 本研究においては高真空中で試料の作成と状態変化の観察をする必要が生じたために, そのような装置の利用が困難であった. 申請者はそこで, 既存の真空装置に必要な光学部品を自ら装着して, 第 5 章で述べられているような詳細な測定が可能な状態まで装置の整備を行った. また量子化学計算においては, Gaussian という既存の計算ソフトに GRRM という比較的新しい計算ソフトを付け加え, なおかつ, トルエンやエチルベンゼンという, 原子数が多くて GRRM 計算には負担の大きい分子の 2 量体の計算にチャレンジした. このような新たな試みを行い, それぞれの研究において価値ある知見を得たことは評価に値する. そして, 液体急冷法では到達できない高密度のガラス状態が蒸着法で実現できるという実験結果の理解に量子化学計算の結果が役立つそうだとする著者の指摘は, 蒸着分子性ガラスの研究分野に新しい風を吹き込む可能性がある.

以上に述べたように, 本論文は博士の学位論文として十分な内容があり, 4 名の審査員は一致して, 申請者に博士の学位を授与することがふさわしいと結論した.

|            |        |    |
|------------|--------|----|
| 論文審査委員: 主査 | 石井 菊次郎 | 教授 |
|            | 荒川 一郎  | 教授 |
|            | 岩田 耕一  | 教授 |
|            | 河野 淳也  | 教授 |