

蒸着分子性ガラスの特性  
ー偏光解析法および量子化学計算による研究ー

学習院大学大学院 自然科学研究科 化学専攻  
大森 規央

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—

学習院大学大学院 自然科学研究科 化学専攻  
博士後期課程

Mar. 2015

大 森 規 央



## 要 旨

低温の金属基板への蒸着により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。しかし、この解析には多くの仮定を用いる必要があるという問題があった。また、これまで蒸着分子性ガラス内の局所安定構造を考える上での基本要素である二量体の安定構造を量子化学計算により調べる研究が行われていたが、それらも従来の方法では得られる結果が初期構造に依存するという問題があった。そのため、光学実験としては偏光解析法(エリプソメトリー)を導入し、量子化学計算としては GRRM (Global Reaction Route Mapping) という新しいプログラムを併用した計算を行い、実験と計算の 2 つの視点から蒸着分子性ガラスの研究を行った。

エリプソメトリーでは、補償子付き回転検光子型エリプソメトリーに必要な光学部品を既存の真空チェンバーに装着し、蒸着ガラスの膜厚  $d$ 、屈折率  $n$  の  $T_d$  依存性を調べた。試料には光干渉法で調べられていたエチルベンゼン (EB) を用い、基板は Au 基板および Si 基板を用いた。その結果、過去の実験とは蒸着速度や膜厚が異なるが、蒸着直後の  $d$  や  $n$ 、さらに構造緩和による挙動が  $T_d$  に依存する点は、過去の結果と同様に見られた。しかし、Si 基板を用いた場合、光干渉法による結果とは異なり、高い  $T_d$  の試料の蒸着直後の密度が過冷却液体の密度の外挿線の値に近くなるという新しい結果が得られた。また、過冷却液体状態は、Au 基板の高温蒸着試料では明確に観測されず、低温蒸着試料においてもガラス転移後 3 K 程度の温度範囲でしか観測されなかった。一方、Si 基板では 10 K 程度の広い温度範囲で過冷却液体状態を観測できたが、液体-液体緩和とされていた現象は再現されなかった。

量子化学計算においては、ベンゼン(BZ)、トルエン(TL)、EB の二量体構造の系統的な探索を行った。計算レベル MP2/6-31G を用いた結果では、BZ は 3 種、TL は 23 種、EB は 36 種の平衡構造(EQ)をもつことを見出した。それぞれの構造を MP2/6-311++G(d,p)で最適化すると、EQ は BZ で 3 種、TL で 11 種となった。EB については現在計算を継続中である。これらの計算の結果、アルキルベンゼン系化合物の二量体では、 $\pi/\pi$ 型の相互作用よりも  $CH/\pi$ 型の相互作用を2つ含む構造の方が安定であることがわかった。また、ガラス状態を形成しない BZ と比べて TL と EB が多様な二量体を作ること、これらの化合物がガラス状態を形成しやすい性質という事実と強く関係するとともに、液体急冷法では到達できない高密度な状態が蒸着法によって形成されることを理解する糸口となると考えられる。





# 目 次

第 1 章 序論	… 1
1-1 ガラス状態とは	
1-2 試料作成法	
1-3 ガラス関連の研究例	
1-4 蒸着ガラスの特性	
1-5 これまでの手法の問題点	
1-6 研究動機	
1-7 本論文の構成	
第 2 章 偏光解析法における測定原理と解析理論	… 13
2-1 偏光解析法の概要	
2-2 回転する光学素子を用いた偏光解析法	
2-3 薄膜試料の偏光解析	
第 3 章 in-situ 偏光解析測定装置の製作	… 21
3-1 測定装置の構成	
3-2 真空装置および温度調整機構	
3-3 光軸調整および大気圧下での測定のための基板台	
3-4 測定と解析のためのソフトウェア	
3-5 理論計算のためのソフトウェア	
3-6 室温大気圧下の予備的測定	
3-7 無歪み窓の影響	
第 4 章 蒸着エチルベンゼンガラスの研究(1) Au 基板による試み	… 35
4-1 蒸着ガラスの測定手順、解析手順	
4-2 試料の作成条件	
4-3 測定および解析結果の代表例	
4-4 膜厚および屈折率の変化の蒸着温度依存性	

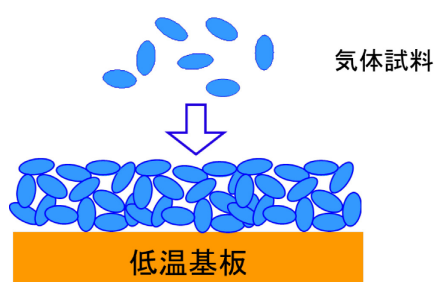
第 5 章 蒸着エチルベンゼンガラスの研究(2)	
Si 基板を用いた測定および現状のまとめ	… 41
5-1 測定および解析手順	
5-2 代表的な測定例	
5-3 窓による影響の補正	
5-4 膜厚および屈折率の変化の蒸着温度依存性	
5-5 偏光解析法による研究の現時点におけるまとめ	
第 6 章 GRRM 法を併用した量子化学計算	… 53
6-1 量子化学計算の利用	
6-2 GRRM 法とは	
6-3 使用計算機	
第 7 章 GRRM 法による二量体分子構造の探索と高レベル計算による検討	… 59
7-1 計算、探索条件	
7-2 ベンゼンの二量体構造の探索	
7-3 トルエンの二量体構造の探索	
7-4 エチルベンゼンの二量体構造の探索	
7-5 GRRM 法を用いた探索のまとめ	
7-6 高レベル計算による安定構造の検討	
第 8 章 総括	… 73
謝辞	… 77

## 第1章 序論

### 1-1 ガラス状態とは

結晶のような規則正しい周期構造を持たない固体をアモルファス固体という。一方、本研究対象であるガラスとは、アモルファス状態の固体であって、温度上昇させるとガラス転移という状態変化を示して過冷却液体に変化する物質を示す [1]。ガラスは原子間の結合形式によって分類でき、共有結合性ガラス、金属性ガラス、イオン性ガラス、ファンデルワールスガラス、水素結合ガラスなどに分類される [2]。共有結合性ガラスは、石英ガラス  $\text{SiO}_2$  に代表され、配向性の強い結合を持ち安定である。窓ガラスなどに使われるソーダ石灰ガラスや実験器具などに使われるホウケイ酸ガラスなどもこの種類に分類される。金属性ガラスは Ni-Nb 系や Zr-Cu 系、イオン性ガラスは  $\text{K}(\text{NO}_3)\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  系に代表される。一方、ファンデルワールスガラスは *o*-terphenyl や ethylcyclohexane、水素結合ガラスは  $\text{KHSO}_4$ 、ethanol 等に代表され、分子によって形成される各種の分子性ガラスはこれらの中に含まれる。様々な有機高分子化合物がつくるガラス状態も広い意味でのファンデルワールスガラスに分類できる。共有結合性ガラスと比べると、本研究で取り扱うアルキルベンゼンなどの分子性ガラスは一般的にガラス転移点  $T_g$  が非常に低く、不安定であるため結晶化しやすい。しかし、分子サイズが小さいため理論やシミュレーションなどで扱うモデル物質として研究に適している。

### 1-2 作成法



ガラスの作成法にはいくつかある。本研究で扱う分子性ガラスでは、液体試料を急冷する液体急冷法、Fig. 1-1 のように低温の基板上に気体分子を降り積もらせる真空蒸着法などが主流である。液体の温度を下げると分子運動が遅くなっていくため、液体急冷法では平衡状態である結晶に到達するより早く冷却することで試料を凍結させ非平衡状態であるガラス状態を作成する。同様に蒸着法では、基板に到達した気体分子の運動エネルギーが

低温の基板によって急速に奪われることで、分子同士が安定な配置になる前に非平衡状態で凍結することでガラス状態になる。また、蒸着法は気体試料の生成方法でも分類され、不活性ガスの高エネルギーの原子やイオンで原料の固体に衝撃を加えて試料気体を生成するスパッタリング法、気相反応により試料気体を生成する化学蒸着法、原料の液体、固体を揮発させて気体試料を生成する真空蒸着法といった方法がある。1-4 節で具体的に述べるが、真空蒸着法で作成したガラスは膜の構造や性質が作成時の基板の温度や蒸着速度に依存するなど興味深い性質を持っている。

### 1-3 ガラス関連の研究例

ガラスの研究は、実験、計算によるシミュレーション、理論面から多く行われているが、大部分が液体急冷ガラスとその過冷却液体であり、蒸着分子性ガラスに関するものは少ない。測定による主な研究法としては、熱測定、X 線散乱測定、中性子散乱測定、光散乱スペクトルの測定がある。ガラス転移点では熱容量が大きく変化するため、熱測定はガラスに対して有効な測定法である。1-4 節でも触れるが 1960 年代の Seki らによる蒸着分子性ガラスの研究の初期から熱容量や  $T_g$  やエンタルピーの測定に使われている[1,3]。近年も熱測定による蒸着ガラスの研究は多く手法也多岐に渡り、Ramos らのエチルベンゼンの断熱熱容量測定 [4]、Rodriguez らのトルエン、エチルベンゼンの準断熱ナノ熱容量測定 [5]、Ediger らのトルエン[6]、エチルベンゼン[6]、エチルシクロヘキサン[7]、その他にインドメタシン(IMC)[8,9]やトリナフチルベンゼン(TNB)[8,9]といった大きめの分子の試料の断熱熱容量測定、Ishii らのエチルベンゼン[10,11]、ブチロニトリル[11]の示差熱測定などがある。

X 線散乱測定による研究例としては、J. Bruneaux-Poulle らによるトルエンの液体、液体急冷ガラス、蒸着ガラスの構造の比較[12]や Ishii らによる In-situ X 線回折装置を使ったベンゼン[13]、ハロゲン化ベンゼン[14]の結晶過程、アルキルベンゼンガラスの昇温に伴う緩和過程[15]の測定などがある。中性子散乱測定の研究例としては、Ediger らの弾性散乱測定による交互の h-TNB/d-TNB の層で作成された蒸着ガラス中の分子の拡散運動の研究[16-18]や Yamamuro らの弾性散乱または非弾性散乱測定による CS<sub>2</sub>[19]や H<sub>2</sub>O[20,21]などの蒸着ガラスの構造的特徴とボゾンピークというアモルファス状態特有の低エネルギー励起に関する研究などが挙げられる。

光散乱測定としては、ラマン散乱やブルリアン散乱などがある。ラマン散乱スペクトル

からは、低波数領域では分子全体の並進振動、回転振動、また分子内振動領域から分子の構造や分子の周囲の状態に関する情報が得られる。Ishii らは、蒸着アモルファスのベンゼン[22]やアントラセン[23]の昇温に伴う状態変化を低波数領域のラマンバンドの特徴から調べた。特にアントラセンでは蒸着温度に依存した二量体の形成、ジクロロエタン[24]やブチロニトリル[25]では蒸着温度に依存した *trans* 配座と *gauche* 配座の割合の変化といった蒸着アモルファス、ガラス内の局所的な分子の安定構造に関する知見も得られている。また、Ediger らはラマン散乱より低波数の振動の情報を得ることができるブルリアン散乱測定で IMC と TNB ガラスの液体急冷ガラスと蒸着ガラスの挙動を比較した[26]。この他にも近年はエリプソメトリーによる研究も Ediger らの IMC[27,28]や $\alpha,\alpha,\beta$ -TNB[29]の測定や Yokoyama[30,31]や Adachi ら[30,32,33]の有機 LED (Organic light-emitting diode : OLED)に関連した化合物の測定などで行われている。OLED は近年実用面において注目されている分子性ガラスであり、Yokoyama や Adachi らは分光エリプソメトリーまたは角度可変エリプソメトリーを使って、膜の複屈折性から分子配向を調べ、分子配向が蒸着基板温度に依存し、そのことが OLED の特性向上につながることを示した。

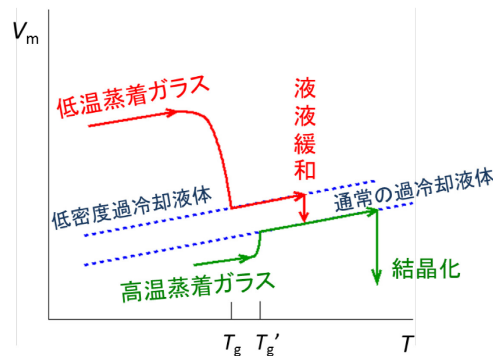
理論面では、過冷却液体や液体急冷ガラスに関してのシミュレーションの研究は多いが[34]、蒸着分子性ガラスに関するものは少ない。Singh と Pablo ら[35]は、分子力学(MD)シミュレーションによって trehalose において液体急冷ガラスより高密度・低エンタルピーの蒸着ガラスが得られることを示し、その構造の特徴を調べた。また、Pablo ら [36,37]は、レナードジョーンズ粒子から成る 2 成分混合物の蒸着ガラスのシミュレーションを行って、局所構造の特徴やガラス転移の進行に関する情報を得た。

ガラス転移を記述する理論の一つである Adam-Gibbs 理論[38]では、液体の温度を下げていきガラス転移する時、降温に従い協同的再配置領域 (Cooperatively Rearranging Region : CRR) という分子クラスターを形成し、この CRR を単位として液体の運動が起こり、ガラス転移が起こると考えられている[39]。このためガラス状態形成物質でどのような分子クラスターが形成されているかを調べることは、ガラス状態の物質の構造を知る手がかりとなる。また、アルキルベンゼンのような中性分子の集合体は、静電力のような遠距離的な相互作用の寄与は小さく、分散力のような近距離的な相互作用が主と考えられる。これにより二量体の構造に寄与している相互作用からそれより大きい分子集合体の安定な構造についてもある程度推察できる。そのため、Ishii ら[40,41]はガラス中の局所安定構造についての手がかりを得るために量子化学計算プログラム Gaussian09[42]でアルキ

ルベンゼン類やエチルシクロヘキサンやブトロニトリルの二量体の安定構造を調べた。

#### 1-4 蒸着ガラスの特性

蒸着分子性ガラスの研究は、1960 年代の Seki らのメチルアルコールや水などのガラス状態の熱容量の研究に始まる[1,3]。その後、Suga ら[43]はブチロニトリル( $C_3H_7CN$ )、ペンテン( $C_5H_{10}$ )の蒸着ガラスのエンタルピー緩和を測定して液体急冷試料と比較し、ガラス転移より十分に低温な基板に蒸着すると、液体急冷ガラスより高エンタルピーのガラスができることを示した。その後、Ishii らは蒸着ガラスのモル体積を薄膜の光干渉を利用した方法で測定し、アルキルベンゼン系の化合物においても  $T_g$  より十分に低温な基板で作成した低温蒸着ガラス試料において、同温の過冷却液体より体積が大きい、即ち低密度、高エンタルピーなガラスが得られることがわかった[44]。その後、Ediger らはトリスナフチルベンゼン(TNB)とインドメタシン(IMC)をガラス転移点に近い温度の蒸着ガラスを測定し、液体急冷ガラスよりも低エンタルピー、高密度なガラスが得られること示した[45,46]。



Ediger らの結果を受け、Ishii らはさらにアルキルベンゼン蒸着ガラスの  $T_d$  依存性を詳細に調べていったところ、 $T_d$  によって異なる密度のガラスが形成されることがわかった[47,48]。それを表したのが Fig. 1-2 の模式図で、横軸温度  $T$ 、縦軸モル体積  $V_m$  でアルキルベンゼン系蒸着ガラスの緩和過程を表している。 $T_g$  に近い高温で蒸着したガラスは、同温の過冷却液体より  $V_m$  の小さい、高密度なガラスを形成し、温度を上げるとガラス転移し通常の過冷却液体へと緩和する。また、蒸着温度を下げていくと蒸着直後に  $V_m$  の大きいガラスが形成されていく。そして、ガラス転移点  $T_g$  より非常に低温で蒸着したガラスは過冷却液体より  $V_m$  の大きい、密度の小さいガラスを形成し、試料の温度を上げていくとガラス転移する。この時通常の過冷却液体より低密度な過冷却液体を形成し、さらに液体－液体緩和[47,48]を経て通常の過冷却液体へと緩和すると考えられている。この液体－液体緩和

は、光干渉法において密度不均一から発生する光散乱[47-49]や熱測定におけるわずかな熱異常の観測[10,11]によって推察されている。

## 1-5 これまでの手法の問題点

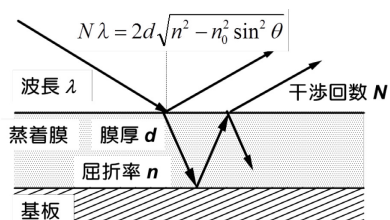
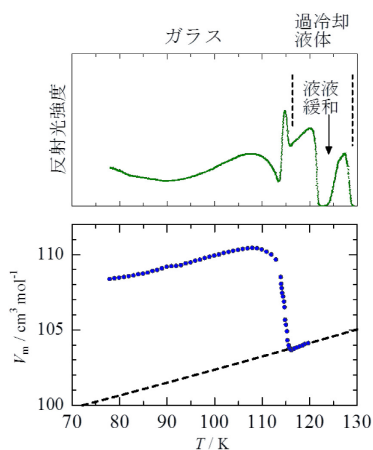


Fig.1-3 蒸着膜中の光干渉



仮定 1

膜厚 $d$ とモル体積 $V_m$ の  
一次元的膨張

仮定 2

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m \quad \text{Lorentz-Lorenzの式}$$

分子屈折 $R_m$ 一定と仮定

仮定 3

蒸着ガラスから生じた過冷却液体の構造が同一

1-4 節でも触れたがこれまで Ishii らの研究では、膜の密度について Fig.1-3 のような薄膜の光干渉を利用した測定[44,47-49]で求め、局所安定構造について考察するためにラマンスペクトルの測定[22-25]や試料の二量体分子の安定構造の量子化学計算を行ってきた[40,41]。Fig. 1-4 の左上の図は横軸温度  $T$ 、縦軸反射光強度でエチルシクロヘキサンの蒸着ガラスの昇温中の干渉パターンを示したものである。昇温に伴って膜厚  $d$  や屈折率  $n$  といった干渉条件の変化により反射光強度の変化が起こり、これを Ishii らの解析法[44]を用いると Fig. 1-5 左下の体積変化の図に直すことができた。しかし、この解析法にはいくつか問題点がある。まず、この解析には Fig.1-5 の右に示した 3 つの仮定を用いる。1 つ目として、膜厚  $d$  と体積  $V_m$  が基板に対して上方向のみの一次元的に膨張すると仮定する。2 つ目に Lorentz-Lorenz の式、分子屈折  $R_m$  と屈折率  $n$ 、モル体積  $V_m$  に関する式を仮定する。この仮定の際、温度や試料の状態に関わらず  $R_m$  を一定としている。また、3 つ目に蒸着ガラスから生じた過冷却液体の構造が同一と仮定している。しかし、蒸着温度によっては液



体－液体緩和の有無など異なる過冷却液体が形成されることを考えると、すべての蒸着温度で共通と仮定するのは問題であると考えられる。

前述したように蒸着ガラス内の分子の局所安定構造を考えるために、量子化学計算による二量体分子の安定構造を調べるのは有効な手法である。アルキルベンゼン系のトルエンは  $T_g = 116.5 \sim 121.4 \text{ K}$ [2]、エチルベンゼンは  $T_g = 116.2 \sim 120.2 \text{ K}$ [2]のガラス転移点を持つガラス状態が存在するのに対し、ベンゼンはこれまでガラス転移が観測されていないアモルファス固体である[13]。それぞれの分子の安定構造の形成の仕方が、こうしたガラスを形成するか否かに関係するかどうかといった点も興味深い。

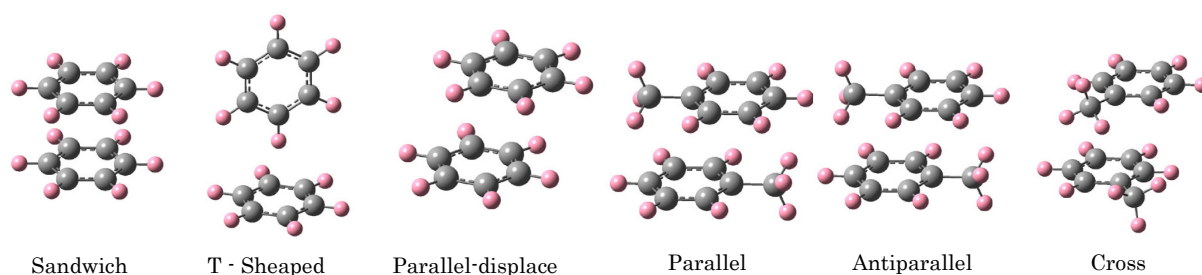


Fig.1-5 ベンゼン二量体の代表的な構造[56]

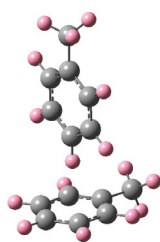


Fig.1-7 トルエン二量体の T 字型構造[60]

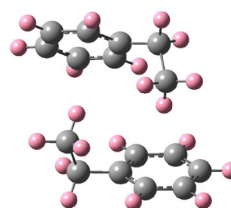


Fig.1-8 エチルベンゼン二量体の安定構造[41]

ベンゼン[50-58]やトルエン[41,59-63]については既に二量体分子の計算の研究報告があり安定構造がいくつか明らかになっている。Fig. 1-5 ~ 1-8 にそれら報告されている構造を元に描いた図を示した。ベンゼンの二量体については、代表的なものとしては Fig. 1-5 に示した T-Shaped 型やベンゼン同士がずれずに重なりあった Sandwich 型やずれて重なった Parallel displace 型が報告されている [56]。トルエン二量体の代表的な構造は、2つの分子構造、2つのフェニル基が垂直に配置された T 型構造、2つのメチル基が同じ方向を向き重なった parallel 構造などの計算結果が報告されている[60]。また、不安定な構造ではあるがベンゼンと同様に Fig. 1-7 のような T 字型構造も報告されている[60]。エチルベンゼンに関しては Fig. 1-8 のように互いのエチル基の先端がフェニル基に向かい合った構造が安定構造として報告されている[41]。

しかし、これらの計算の報告は、理論的な予想に基づいた初期構造を元に分子間距離を少しずつ調節して計算したり、構造最適化等を行ったりしたものである。そのため、これら以外に他の安定構造が存在する可能性やこれら以外に最安定の構造が存在する可能性もあるという問題点がある。

## 1-6 研究動機

これまで、Ishii らは蒸着ガラスについてマクロなスケールとミクロなスケールの2つの視点から研究を進めてきた。マクロな視点では、密度を薄膜の光干渉による体積の推定から調べてきた。しかし、この方法は 1-5 節前半で述べたように解析の際の仮定が多いという問題点がある。また、ミクロな視点では、局所的に安定な構造、振動状態について、1-3 節で述べたようにラマンスペクトルの測定、及び量子化学計算で考察してきた。しかし、こちらも 1-5 節後半で触れたように従来の計算手法では計算の初期構造に依存するため、結果が最安定な保証はない。

これらの手法の発展、改良として、偏光解析法（以下ではエリプソメトリーとも呼ぶ）及び Global Reaction Route Mapping (GRRM)法[64-66]を用いた本研究を行った。エリプソメトリーは、試料に直線偏光の光を入射し、反射光の偏光状態を位相差 $\Delta$ 、振幅比角 $\Psi$ というパラメータで測定し、試料の光学モデルを仮定して $\Delta$ 、 $\Psi$ から試料の屈折率や膜厚を解析で求める方法である。GRRM 法は 2004 年に前田・大野らによって開発されたプログラムソフトで、Gaussian などの量子化学計算ソフトと併用することで初期構造に依存せずに系統的に安定構造の探索を行うことができる。

エリプソメトリーを用いた蒸着分子性ガラスの測定は、先程も述べた Yokayama ら[30,31]や Adachi ら[30,32,33]の有機 LED に使われる系統の試料や Ediger ら[27-29]の IMC や TNB の試料に対する分光エリプソメトリーは既に行われている。しかし、アルキルベンゼン系ガラスのように  $T_g$  が室温と比べて非常に低温の試料に対して、行われた報告はない。そのため、本研究では光干渉法で調べた化合物の一つであるエチルベンゼンの蒸着ガラスについて、別の測定法であるエリプソメトリーで試料の膜厚や屈折率を測定し、その緩和過程を調べた。

詳細な原理は 8 章で述べるが、これまでの量子化学計算ソフト Gaussian などを使った単発の計算と異なり、GRRM では一つの安定構造から芋づる式に同化学組成のすべての安定構造を系統的に探索することができる。そのため、GRRM を使い安定構造を探索することで

これまで考えられてこなかった安定構造が得られる可能性、存在する安定構造の種類数についての情報を系統的に得られるといった利点がある。GRRM の探索により分子クラスターを探索した研究例はまだ少ない[67-72]。単原子の共有結合クラスターでは炭素クラスター-C<sub>20</sub>[67]、水分子系のクラスターでは水の 8 量体(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>[68]、水素イオン化クラスター H<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>[69]、水のラジカルカチオンクラスター(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> (n= 3-11)[70]、硫化水素と水分子クラスター H<sub>2</sub>S · (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> と SH<sup>-</sup> · H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> · (H<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub> (n = 5-7) [71]、他にイオン化アセトンの二量体[72]などがある。これまで探索された水分子やアセトンと比べて、原子数が多く大きい分子のベンゼンやアルキルベンゼンのような分子のクラスターの探索例はないため GRRM の探索性能評価という点からも、これら二量体分子の探索は意義がある。

## 1-7 本論文の構成

本論文は、前半の 2～5 章までは偏光解析法、後半の 6、7 章では量子化学計算による研究結果について述べる。偏光解析法に関しては、2 章で原理、3 章で設計、製作した装置について述べる。次に蒸着エチルベンゼンガラスの測定手順と結果について、4 章では試料を Au 基板で作成して試みた際の結果、5 章では試料を Si 基板で作成した際の結果、5 章終わりに偏光解析法に関する現時点におけるまとめを述べる。量子化学計算に関しては、まず 6 章で今回扱った計算法や GRRM について解説後、7 章でベンゼン、トルエン、エチルベンゼンの二量体の安定構造についての計算、探索条件およびその結果について述べる。また、得られた安定構造の一部をさらに高い計算レベル CCSD(T)法で計算した結果も含めて計算関連のまとめを 7 章の最後に述べる。そして、最後 8 章で本研究の総括について述べるという構成である。

- [1] M. Sugisaki, H. Suga, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41** (1968) 2591.
- [2] K. Ishii, H. Nakayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 12073.
- [3] M. Sugisaki, H. Suga, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41** (1968) 2586.
- [4] S. L. L. M. Ramos, M. Oguni, K. Ishii and H. Nakayama, *J. Phys. Chem. B* **115** (2011) 14327.
- [5] E. Leon-Gutierrez, A. Sepulveda, G. Garcia, M. T. Clavaguera-Mora and J. Rodriguez-Viejo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 14693.
- [6] M. Ahrenberg, Y. Z. Chua, K. R. Whitaker, H. Huth, M. D. Ediger, and C. Schick, *J. Chem.*

Phys. (2013) 24501.

[7] Y. Z. Chua, M. Ahrenberg, M. Tylinski, M. D. Ediger, C. Schick, *J. Chem. Phys.* **142** (2015) 54506.

[8] S. F. Swallen, K. L. Kearns, M. K. Mapes, Y. S. Kim, R. J. McMahon, M. D. Ediger, T. Wu, L. Yu and S. Satija, *Science* **315** (2007) 353.

[9] K. L. Kearns, S. F. Swallen, M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 154702.

[10] K. Ishii, Y. Yokoyama, R. Moriyama, H. Nakayama, *Chem. Lett.* **39** (2010) 958.

[11] A. Nakao, K. Omori, H. Nakayama, K. Ishii, *AIP Conf. Proc.* **1518** (2012) 292.

[12] J. Bruneaux-Pouille L. Bosio, M. Dupont, *J. Chim. Phys.* **76** (1979) 333.

[13] K. Ishii, H. Nakayama, T. Yoshida, H. Usui, K. Koyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69** (1996) 2831.

[14] H. Nakayama, S. Ohta, I. Onozuka, Y. Nakahara, K. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77** (2004) 1117.

[15] K. Fukasawa, T. Takahashi, T. Matsunami, H. Nakayama, K. Ishii, *AIP Conf. Proc.* **1518** (2012) 296.

[16] S. F. Swallen, M. K. Mapes, Y. S. Kim, R. J. McMahon, M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 184501.

[17] S. F. Swallen, K. L. Kearns, M. K. Mapes, Y. S. Kim, R. J. McMahon, M. D. Ediger, T. Wu, L. Yu, S. Satija, *Science* **315** (2007) 353.

[18] S. F. Swallen, K. L. Kearns, S. Satija, K. Traynor, R. J. McMahon, M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 214514.

[19] O. Yamamuro, T. Matsuo, N. O.-Yamamuro, K. Takeda, H. Munemura, S. Tanaka and M. Misawa, *Europhys. Lett.* **63** (2003) 368.

[20] O. Yamamuro, K. Takeda, I. Tsukushi, T. Matsuo, *Physica B: Cond. Mat.* **311** (2002) 84.

[21] O. Yamamuro, *AIP Conf. Proc.* **708** (2003) 627.

[22] K. Ishii, H. Nakayama, T. Yoshida, H. Usui, K. Koyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69** (1996) 2831.

[23] K. Ishii, H. Nakayama, Y. Yagasaki, K. Ando and M. Kawahara, *Chem. Phys. Lett.* **222** (1994) 117.

[24] K. Ishii, Y. Kobayashi, K. Sakai and H. Nakayama, *J. Phys chem. B* **110** (2006) 24827.

- [25] K. Ishii, H. Nakayama, K. Koyama, Y. Yokoyama and Y. Ohashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70** (1997) 2085.
- [26] P. Voudouris, N. Gomopoulos, A. L. Grand, N. Hadjichristidis, G. Floudas, M. D. Ediger, G. Fytas, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 074906.
- [27] S. S. Dalal, M. D. Ediger, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 1229.
- [28] S. S. Dalal, Z. Fakhraai, M. D. Ediger, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 15415.
- [29] S. S. Dalal, A. Sepúlveda, G. K. Pribil, Z. Fakhraai, M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.* **136** (2012) 204501.
- [30] D. Yokoyama, C. Adachi, *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 123512.
- [31] D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 19187.
- [32] T. Komino, H. Nomura, M. Yahiro, C. Adachi, *Chem. Phys. Lett.* **563** (2013) 70.
- [33] L. Zhao, T. Komino, M. Inoue, J.-H. Kim, J. C. Ribierre, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 063301.
- [34] W. Kob, *J. Phys.: Condensed Matter* **11** (1999) R85.
- [35] S. Singh, J. J. de Pablo, *J. Chem. Phys.* **134** (2011) 194903.
- [36] S. Singh, M. D. Ediger, J. J. de Pablo, *Nature Mat.*, **12** (2013) 139.
- [37] I. Lyubimov, M. D. Ediger, J. J. de Pablo, *J. Chem. Phys.* **139** (2013) 144505.
- [38] G. Adam, J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 139.
- [39] O. Yamamuro, S. Tsumi, *Nihon Reoroji Gakkaishi* **40** (2012) 137.
- [40] K. Ishii, H. Nakayama, *Nihon Reoroji Gakkaishi* **40** (2012) 129.
- [41] H. Nakayama, K. Omori, K. Ino-u-e, K. Ishii, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 10311.
- [42] Frisch, M. J. et al. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT 06492, U. S. A.
- [43] K. Takeda, O. Yamamuro, H. Suga, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 1602.
- [44] K. Ishii, H. Nakayama, T. Okamura, M. Yamamoto, T. Hosokawa, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 876.
- [45] S. F. Swallen, K. L. Kearns, M. K. Mapes, Y. S. Kim, R. J. McMahon, M. D. Ediger, T. Wu, L. Yu, S. Satija, *Science* **315** (2007) 353.
- [46] K. L. Kearns, S. F. Swallen, M. D. Ediger, T. Wu, L. Yu, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 1547021.
- [47] K. Ishii, H. Nakayama, S. Hirabayashi, R. Moriyama, *Chem. Phys. Lett.* **459** (2008) 109.
- [48] K. Ishii, H. Nakayama, R. Moriyama, Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 1240.

- [49] K. Ishii, H. Nakayama, R. Moriyama, *J. Phys. Chem. B* **116** (2012) 935.
- [50] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 104.
- [51] E. C. Lee, B. H. Hong, J. Y. Lee, J. C. Kim, D. Kim, Y. Kim, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 4530.
- [52] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 7691.
- [53] R. L. Jaffe, G. D. Smith, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 2780.
- [54] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 10887.
- [55] P. Hobza, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 18790.
- [56] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 10200.
- [57] E. C. Lee, D. Kim, P. Jurec'ka, P. Tarakeshwar, P. Hobza, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 3446.
- [58] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 8377.
- [59] F. L. Gervasio, R. Chelli, P. Procacci, V. Schettino, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 2945.
- [60] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 144323.
- [61] C. Chipot, R. Jaffe, B. Maigret, D. A. Pearlman, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11217.
- [62] D. M. Rogers, J. D. Hirst, E. P. F. Lee, T. G. Wright, *Chem. Phys. Lett.* **427** (2006) 410.
- [63] T. M. D. Palma, A. Bende, A. Borghese, *Chem. Phys. Lett.* **495** (2010) 17.
- [64] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384** (2004) 277.
- [65] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 5742.
- [66] K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 8933.
- [67] S. Maeda, K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 174306
- [68] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 4527.
- [69] Y. Luo, S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 10732.
- [70] K. Mizuse, J. L. Kuo, A. Fujii, *Chem. Sci.*, **2** (2011) 868.
- [71] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 2962
- [72] Y. Matsuda, K. Hoki, S. Maeda, K. Hanaue, K. Ohta, K. Morokuma, N. Mikamia, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012) 712.



## 第2章 偏光解析法における測定原理と解析理論

### 2-1 偏光解析法の概要

第1章で述べた通り、蒸着ガラス試料の性質を光学的に測定するために、本研究ではエリプソメトリーを用いる。エリプソメトリーの測定原理を Fig. 2-1 の模式図に示す。

平面状の試料に光を入射させ反射光を観測する際、入射光線と反射光線が含まれる平面を入射面とよぶ。電場ベクトルの入射面に平行な成分を  $p$  成分とよび、電場ベクトルの入射面に垂直な成分を  $s$  成分とよぶ。一般に、物質表面で光が反射される場合、反射の際に起こる光の強度の減衰や位相の変化は、 $p$  成分と  $s$  成分で異なる。入射面に  $45^\circ$  の角度の偏光面をもつ直線偏光を入射させると、振幅と位相のそろった  $p$  成分と  $s$  成分が同時に試料に入射することになり、 $p$  偏光と  $s$  偏光に対する反射特性の違いの結果、反射光は一般に楕円偏光となる。エリプソメトリーでは、この時の  $p$  成分と  $s$  成分の位相差  $\Delta$  と振幅の比を  $\tan \psi$  で表した振幅比角  $\psi$  を測定して試料の複素屈折率を求めることができる。また複素屈折率が既知の固体試料の表面に薄膜が形成されている場合は、一定のモデルを仮定することにより、薄膜の膜厚  $d$  と複素屈折率  $N$  を求めることができる。

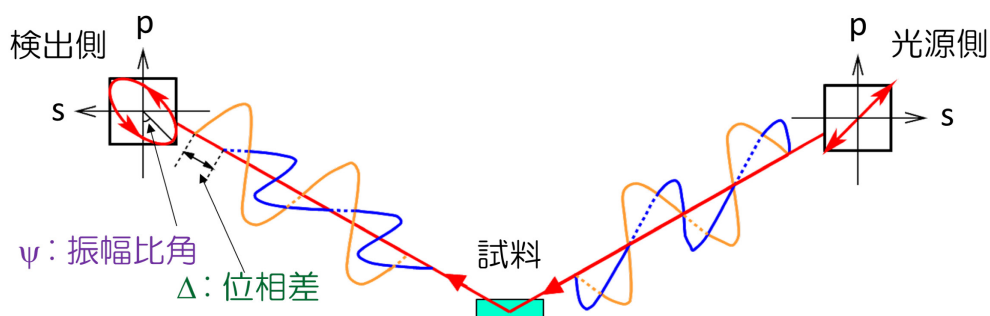


Fig. 2-1 エリプソメトリーの測定原理

Fig.2-2 に、エリプソメトリーにおける 2 つの測定値  $\Delta$ 、 $\psi$  から試料の複素屈折率  $N$  や膜厚  $d$  を求める解析の流れを示す。例えば、基板に一層の薄膜がある構造を仮定すると、 $\Delta$ 、 $\psi$  は膜厚  $d$  や複素屈折率  $N$ 、入射光の波長  $\lambda$ 、入射角  $\theta$  の関数と考えることができる。そこで、測定した  $\Delta$  や  $\psi$  の値に対して  $d$ 、 $N$  の値をフィッティングすることにより、試料の  $N$  と  $d$  を求めることができる。また、同一試料で  $\theta$  や  $\lambda$  を変えて測定・解析をすることで、仮定した光学モデルや解の信頼性を高めることができる[1-3]。



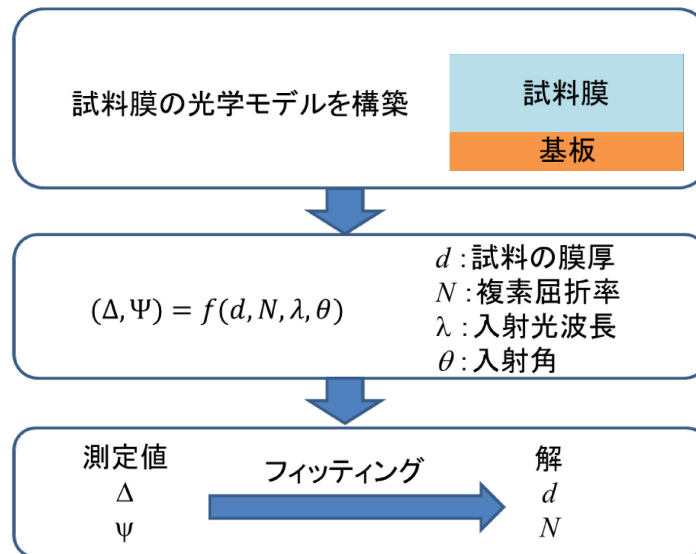


Fig.2-2 エリプソメトリーの解析の流れ

## 2-2 回転する光学素子を用いた偏光解析法

エリプソメトリーにおいて $\Delta$ 、 $\Psi$ を測定するには、いくつかの方法がある。光学素子の組み合わせや測定の方法により消光型、回転検光子型、補償子付き回転検光子型、回転補償子型などの種類がある[1-2]。それぞれの特色として、まず消光型は1887年にDrudeが開発した最も昔からある方法[1]で、手動で偏光子、検光子、補償子といった光学素子を回転させて消光した時の角度から $\Delta$ 、 $\Psi$ を測定する方法で、測定精度は高いが1回の測定に時間がかかる。回転検光子型は補償子（波長板）を使わないため波長に依存せず測定でき構成もシンプルだが、 $\Delta$ の正負の判別（右回りと左回りの偏光の判別）ができず、 $\Delta = 0^\circ$ 、 $180^\circ$ の近傍では測定誤差が大きくなる欠点がある。回転検光子型の欠点を改善したのが補償子付き回転検光子型や回転補償子型で、全領域の $\Delta$ の測定が可能である。ただし、補償子の波長依存性を予め把握しておく必要がある。また、近年は回転補償子型に波長範囲の広い光源を用いて、反射光を分光器に通して連続波長で多数の $\Delta$ 、 $\Psi$ を測定する分光エリプソメトリーが主流になっている[2-3, 5-7]。

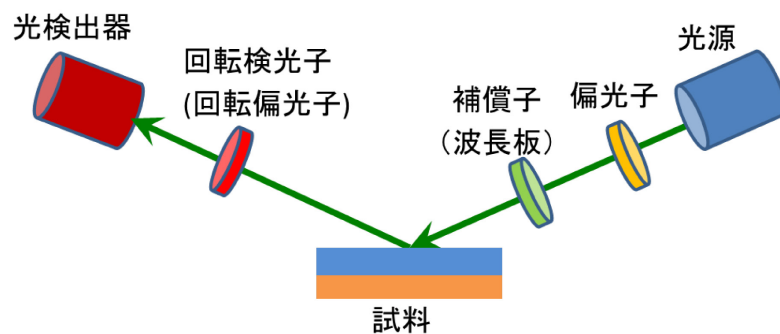


Fig.2-3 補償子付回転検光子型エリプソメータの光学的構成

本研究では、後に述べるように、単波長の補償子付回転検光子型の装置構成を選んだ。その理由は、まず、短時間で1回の測定が可能であるので試料の光学特性の温度依存性をほぼ連続的に測定可能であること、 $\Delta$  の全領域で測定が可能であること、装置構成が比較的シンプルであることなどである。ただし、真空チェンバーに光学素子を固定するので入射角依存性を測定することができないことを考慮して、将来的には波長の異なるレーザー光を導入できるように、入射側に光路変更用のプリズムを出し入れするための部品を挿入した。Fig. 2-3 に、製作した補償子付回転検光子型の光学的構成を示す。

エリプソメトリーにおいては、試料自体も含んでいくつかの光学素子を通過した光の偏光状態を考察することになる。光学素子を回転させる場合には、この問題がさらに複雑になる。このような問題を整理して取り扱う数学的手法の一つとして、ジョーンズ・ベクトルとジョーンズ行列の考え方がある。

まず、 $z$  方向に光が進行するとして、光の電場の  $x, y$  成分を次のように表す。

$$\mathbf{E}(z, t) = \begin{bmatrix} E_{x0} \exp\{i(\omega t - Kz + \delta_x)\} \\ E_{y0} \exp\{i(\omega t - Kz + \delta_y)\} \end{bmatrix} = \exp\{i(\omega t - Kz)\} \begin{bmatrix} E_{x0} \exp(i\delta_x) \\ E_{y0} \exp(i\delta_y) \end{bmatrix} \cdots (2-2-1)$$

ここで、 $\omega$  は光の角振動数、 $K$  は波数ベクトルの大きさ、 $\delta$  は位相を表す。さらに、 $x, y$  成分に共通する  $\exp\{i(\omega t - Kz)\}$  の項を省略し、電場の振幅を1として、また  $x$  成分の位相に対する  $y$  成分の位相を  $\delta_y - \delta_x$  で相対的に表すことにする。このような簡略化を行った結果、 $x$  方向、 $y$  方向の直線偏光および  $x$  方向から  $y$  方向に向かって  $45^\circ$  の角度に偏光方向をもつ直線偏光は、Fig. 2-4 の上段の3つの図に添えて示すようなベクトルで表される。また、右回り円偏光、左回り円偏光および一般の楕円偏光は、Fig. 2-4 の下段の3つの図に添えて示すようなベクトルで表される。光の偏光状態を示すこれらのような2次元のベクトルをジョーンズ・ベクトルという。

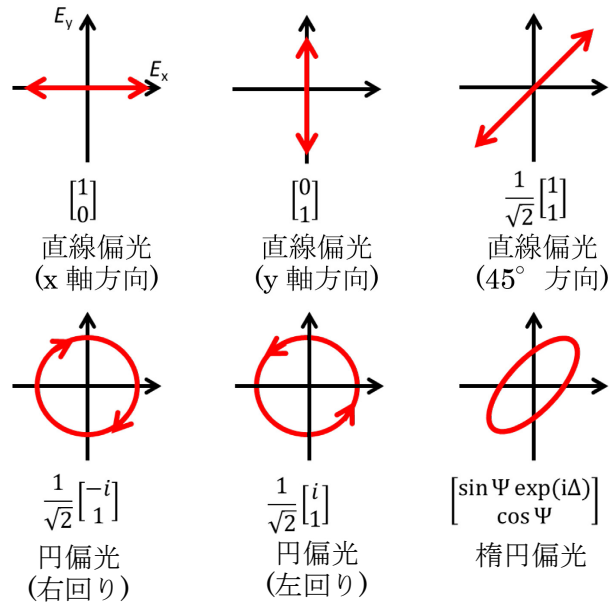


Fig.2-4 ジョーンズベクトルによる偏光状態の表し方の例。幾何光学の習慣として、電場ベクトル、回転方向は検出側から見た方向で示す。

上で述べたように、光の偏光状態は 2 次元のジョーンズ・ベクトルで表されるので、ある光学素子を光が通過する際の偏光状態の変化は、ジョーンズ・ベクトルに作用するジョーンズ行列を用いて表現できる。Table 2-1 に本研究で用いた光学素子の作用を表すジョーンズ行列をまとめて示す。ただし、この表に含まれる行列  $\mathbf{R}$  は 2 次元の回転に関する座標変換の行列であり、偏光子  $\mathbf{P}$  の偏光方向を特定の角度で傾けて用いる際に便宜的に用いる。

Table 2-1 ジョーンズ行列による光学素子の表し方の例

光学素子 記号	ジョーンズ行列
偏光子 $\mathbf{P}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$
補償子 $\mathbf{C}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(-i\delta) \end{bmatrix}$
座標回転 $\mathbf{R}(\alpha)$	$\begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix}$
試料 $\mathbf{S}$	$\begin{bmatrix} \sin \Psi \exp(i\Delta) & 0 \\ 0 & \cos \Psi \end{bmatrix}$

Fig. 2-3 で示した補償子付回転検光子型の光学系に入射する光  $L_{in}$  の偏光状態が変化して検光子（検出側の偏光子）から  $L_{out}$  として出力されるまでの過程は、次の式で表すことができる。ここで  $C$  は  $\Delta$  の符号を識別するために出し入れする補償子、 $S$  は試料を示す。

$$L_{out} = \{PR(\omega_0 t)\} SC \{R(\alpha)P\} L_{in} \quad \dots (2-2-2)$$

ここで  $\alpha$  は入射側の偏光子の回転角、 $\omega_0 t$  は出射側の偏光子を角速度  $\omega_0$  で回転させて用いることを示している。

式を簡単にするために、平面状の試料に入射面から  $45^\circ$  の角度傾いた直線偏光を入射させ、試料によってすでに偏光状態が変化した光を観測することを考えると、

$$\begin{aligned} L_{out} &= \{PR(\omega_0 t)\} \begin{bmatrix} \sin \Psi \exp[i(\Delta - \delta)] \\ \cos \Psi \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \omega_0 t & \sin \omega_0 t \\ -\sin \omega_0 t & \cos \omega_0 t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \Psi \exp[i(\Delta - \delta)] \\ \cos \Psi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_A \\ 0 \end{bmatrix} \quad \dots (2-2-3) \end{aligned}$$

というベクトルで表される光が検光子から出力されることになる。ただし、ここで  $\delta$  は補償子無しでは 0、補償子を挿入した場合はそれによる位相差で、本実験では  $1/4$  波長板を用いたので  $\pi/2$  である。

検光子から出力される光の電場  $E_A$  は、上記の式を計算して

$$E_A = \cos \omega_0 t \sin \psi \exp[i(\Delta - \delta)] + \sin \omega_0 t \cos \psi \quad \dots (2-2-4)$$

であることがわかる。また、観測される光強度  $I$  は

$$\begin{aligned} I &= |E_A|^2 \\ &= I_0 \{1 - \cos 2\psi \cos 2\omega_0 t + \sin 2\psi (\cos \Delta \cos \delta + \sin \Delta \sin \delta) \sin 2\omega_0 t\} \quad \dots (2-2-5) \end{aligned}$$

となる。したがって  $\cos \omega_0 t$  のフーリエ係数から  $\psi$ 、 $\sin \omega_0 t$  のフーリエ係数から  $\Delta$  を求めることができる。補償子を用いない場合は  $\delta = 0$  で  $\cos \delta = 1$ 、 $\sin \delta = 0$  であって  $\cos \Delta$  の値から  $\Delta$  の正負の符号を決定することができないが、 $\delta = \pi/2$  の補償子を入れた場合との比較によって  $\Delta$  の正負の符号を決定することができる。補償子を挿入した状態と合わせて2回の測定を行うことで  $\cos \Delta$ 、 $\sin \Delta$  を求め  $\tan \Delta$  から  $\Delta$  の正負を判別することが可能となる。

### 2-3 薄膜試料の偏光解析

Fig.2-5 に示すような、金属基板上に形成された誘電体薄膜試料に対するエリプソメトリーの解析理論は、薄膜の表面及び薄膜と基板の境界面で反射する光の反射方程式や透過に関するフレネル方程式を元になっている。

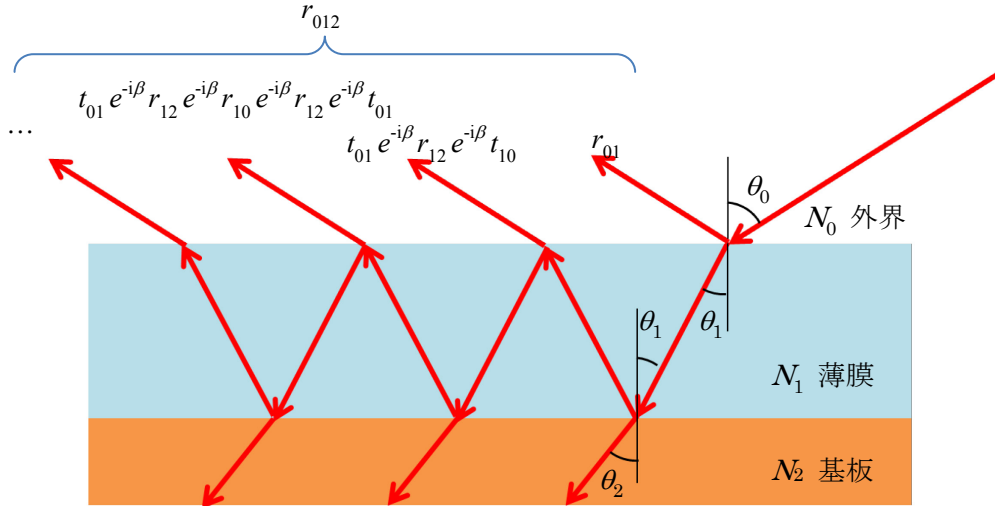


Fig.2-5 一層膜の光学モデルにおける振幅反射係数[1]

もし金属基板上の薄膜の膜厚が一定で等方的かつ均一な屈折率をもつとすると、薄膜からの反射光全体の電場は、薄膜表面と薄膜／基板界面で多重反射したすべての反射光の電場の重ね合わせになる。そこで振幅反射率を  $r$ 、誘電体を透過する際の振幅透過率を  $t$  で表して、また外界（真空）、誘電体、金属基板の3つの媒質を下付の番号0、1、2で表すことにする。例えば0から1に入射する時の界面の反射率を  $r_{01}$ 、透過率を  $t_{01}$  などと表すことにする。すると、Fig. 2-5 で示すように、多重反射の総和を示す振幅反射率  $r_{012}$  は次のような無限級数で表すことができる。ただし、ここでは膜内における電場の減衰は考慮していない。

$$r_{012} = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-i6\beta} + \dots \quad \dots (2-3-1)$$

ここで  $\beta$  は光が誘電体中を  $1/2$  往復する際に生じる位相変化で、薄膜の膜厚を  $d$ 、屈折率を  $N_1$ 、光波長を  $\lambda$  とすると次の関係がある。

$$\beta = \frac{2\pi d N_1}{\lambda} \left( \frac{1 - \sin^2 \theta_1}{\cos \theta_1} \right) = \frac{2\pi d N_1}{\lambda} \cos \theta_1 \quad \dots (2-3-2)$$

式(2-3-1)は無限級数であるので、これを整理すると次の式が得られる。

$$r_{012} = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}\exp(-i2\beta)}{1 - r_{01}r_{12}\exp(-i2\beta)} \quad \cdots (2-3-3)$$

フレネルの公式[1]より、 $r_{10} = -r_{01}$  および  $t_{01}t_{10} = 1 - r_{01}^2$  が成り立つため、これらを用いると(2-3-4)式となる。

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12}\exp(-i2\beta)}{1 + r_{01}r_{12}\exp(-i2\beta)} \quad \cdots (2-3-4)$$

式(2-2-1)をp偏光とs偏光の反射に適用して、それぞれの光電場の振幅反射率  $r_p$  と  $r_s$  を考えことにする。これらの偏光が同じ振幅、同じ位相で入射するならば、 $r_p$  と  $r_s$  は以下のように書くことができる。

$$r_p = \frac{E_{rp} \exp\{i(\omega t + \delta_p)\}}{E_i \exp\{i\omega t\}}, \quad r_s = \frac{E_{rs} \exp\{i(\omega t + \delta_s)\}}{E_i \exp\{i\omega t\}} \quad \cdots (2-3-5)$$

ここで  $E_i$  はp偏光、s偏光の入射時の電場の振幅、 $E_{rp}$ 、 $E_{rs}$ は反射されたそれぞれの光の電場の振幅、 $\delta_p$ 、 $\delta_s$ はそれぞれの光の反射による位相変化を表す。したがって、これらの反射率の比を考えると、

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{E_{rp} \exp\{i(\omega t + \delta_p)\}}{E_{rs} \exp\{i(\omega t + \delta_s)\}} = \frac{E_{rp}}{E_{rs}} \exp\{i(\delta_p - \delta_s)\} \quad \cdots (2-3-6)$$

となり、これは2-1節で述べた  $\Delta$  と  $\psi$  を用いて  $\tan\psi \exp(i\Delta)$  と書くことに等しい。そこで以下では、

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan\psi \exp(i\Delta) = \rho \quad \cdots (2-3-7)$$

と書くことにする。なお、 $\Delta$  と  $\psi$  は  $\rho$  によって以下のように表せる。

$$\Psi = \tan^{-1}(|\rho|)$$

$$\Delta = \arg(\rho) = \tan^{-1} \left[ \frac{\text{Im}(\rho)}{\text{Re}(\rho)} \right] \quad \cdots (2-3-8)$$

(2-3-8)式は  $\rho$  の実数部  $\text{Re}(\rho) < 0$ 、虚数部  $\text{Im}(\rho) \geq 0$  なら  $+180^\circ$ 、 $\text{Re}(\rho) < 0$ 、 $\text{Im}(\rho) < 0$  なら  $-180^\circ$  する。

(2-3-7)式の反射係数に(2-3-4)を代入すると、

$$\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} = \frac{\left[ \frac{r_{01,p} + r_{12,p} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{01,p} r_{12,p} \exp(-i2\beta)} \right]}{\left[ \frac{r_{01,s} + r_{12,s} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{01,s} r_{12,s} \exp(-i2\beta)} \right]} \quad \cdots (2-3-9)$$

よって、(2-3-9)式に(2-3-2)で得た $\beta$ 、 $N$ と $\theta$ を使いフレネル方程式から得た反射係数を代入することで $\rho$ を表すことができる。すなわち、

$$(\Delta, \Psi) = f(r_p(N, \theta), r_s(N, \theta), \beta(N, \theta, d, \lambda))$$

$$(\Delta, \Psi) = f(N, \theta, d, \lambda) \quad \cdots (2-3-10)$$

となり、Fig. 2-2 で示したように形で、 $\Delta$  と  $\Psi$  は表せる。 $\Delta$  は  $-180^\circ \sim 180^\circ$  の範囲、 $\Psi$  は  $0^\circ \sim 90^\circ$  の範囲で一周するため、(2-3-10)右辺から左辺は一限的に決まるが、左辺から右辺は一限的には決まらない。よって、解析では2-1節で述べたように $N$ や $d$ をある程度指定し、測定した $\Delta$ 、 $\Psi$ に合うように $N$ や $d$ をフィッティングすることで求める。

[1] 藤原裕之、第2版「分光エリプソメトリー」、丸善出版 (2011)

[2] J.A. Woollam, B. Johs, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, C. L. Bungay, *Optical Metrology*, **CR72** (1999) 3.

[3] B. Johs, J. A. Woollam, C. M. Herzinger, J. N. Hilfiker, R. Synowicki, C. L. Bungay, *Optical Metrology*, **CR72** (1999) 29.

[4] P. Drude, *Ann. Phys.* **32** (1887) 584; *Ann. Phys.* **34** (1888) 489.

[5] S. S. Dalal, M. D. Ediger, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 1229.

[6] D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 19187.

[7] T. Komino, H. nomura, M. Yahiro, C. Adachi, *Chem. Phys. Lett.* **563** (2013) 70.

### 第 3 章 in-situ 偏光解析測定装置の製作

#### 3-1 測定装置の構成

本研究では、エリプソメトリー測定装置を以下の目的のもとで製作した。

1. 既存の真空チェンバー[1]を用い低温基板上蒸着試料に対し in-situ で測定を行う。  
(試料として  $T_g$  の低い(100 K 程度)の分子性ガラスを用いるため)
2. 将来的に複数の波長における測定を可能とする。  
(エリプソメトリーの解析の信頼性を高めるため)

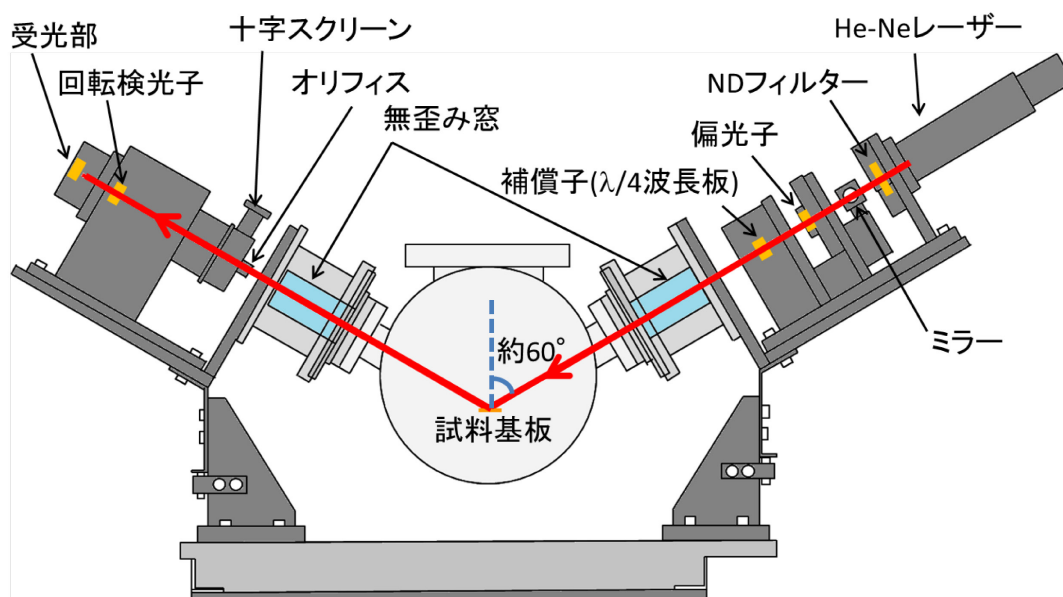


Fig. 3-1 真空チェンバー（中央）に取り付けたエリプソメトリー装置

そこで Fig. 3-1 のような補償子付回転検光子型のエリプソメータを構成する光学部品を真空チェンバーに取り付けた。主な構成としては、図の右側に光源、偏光子、補償子 ( $\lambda/4$  波長板) があり、中心に既存の真空チェンバー、左側に回転検光子、受光部の構成になっている。これらの部品は (株) 溝尻光学製作所に製作を依頼した。光源は波長 632.8 nm、強度 0.8 mW、ビーム径 1 mm の He-Ne レーザーを用いた。受光側には直径 1 mm のオリフィスを設けた。偏光子、回転検光子にはグラントムソン・プリズム (Karl Lambrecht Corporation 製 : MGT25A-8)、受光部には Si フォトダイオード (浜松ホトニクス製 : S1336-44BK) を使用している。回転検光子は約 6 回転/s で回転し、3 回転した時の平均の強度変化から、2 章の原理で説明したようにフーリエ解析で  $\Delta$ 、 $\Psi$  を測定する。また、 $\Delta$  の正負を判別するため、補償子は挿入した状態と挿入していない状態の 2 通りの測定で基本的に 1 つの  $\Delta$ 、 $\Psi$  のデータを測定する。波長板は 632 nm 用(日本電波工業社製)である。ま



た、図中のミラーを用いることにより、He-Ne レーザー以外の外部レーザーも入射可能である。測定器の重量によるチェンバーへの負荷を減らすため、足となる補強リブを測定器に取りつけ固定した。

Fig. 3-1 の窓部には Fig. 3-2 の形状の無歪み窓(Bomco 製 B5935)[2, 3]を設置した。フランジの締め付け具合により発生する窓の複屈折（透過光の偏光成分の位相差）を減らすためにこのような形状をしており、レーザーが通過する窓部も厚さ 1.6mm と薄くなっている。

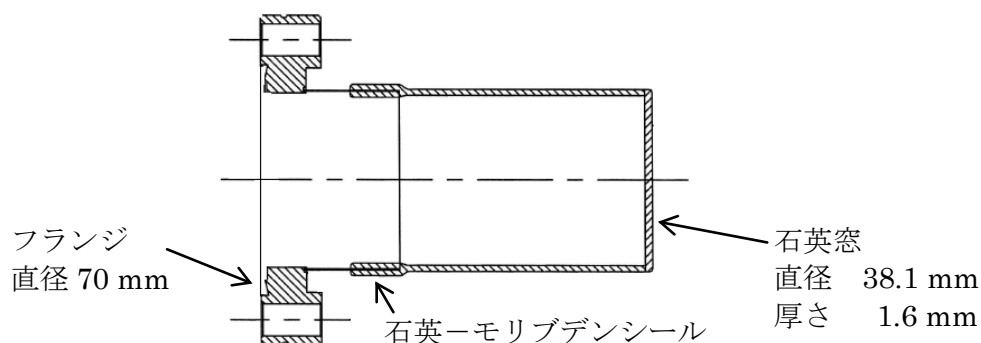


Fig. 3-2 チェンバーに取り付けた無歪み窓の形状

チェンバーフランジ、無歪み窓および光学測定部は、Fig. 3-3 の形状の部品を自作して互いに接続、固定した。①の部品はジュラルミン製で、測定部を②のステンレス製の部品に接続し、②の部品は、無歪み窓のフランジ部とともに真空チェンバーのフランジ③に固定した。

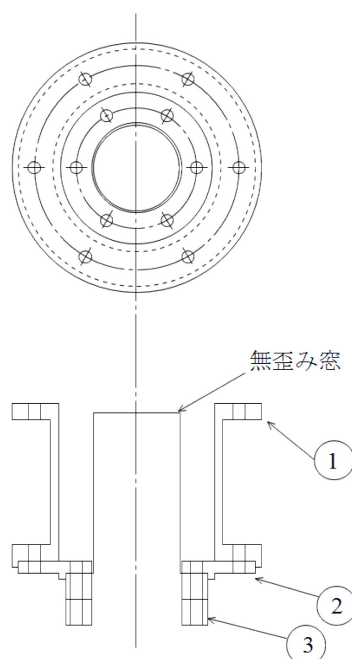


Fig. 3-3 チェンバーフランジ、無歪み窓、および光学測定部を接続する部品の形状

### 3-2 真空装置および温度調整機構

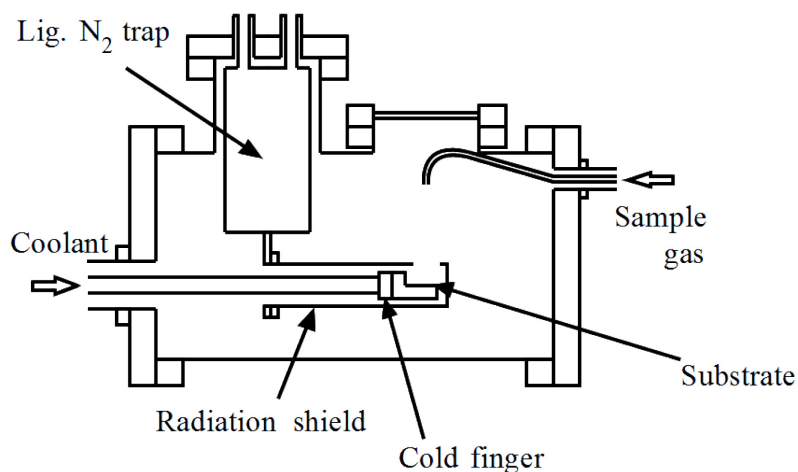


Fig. 3-4 チェンバー内部の冷却機構[1]

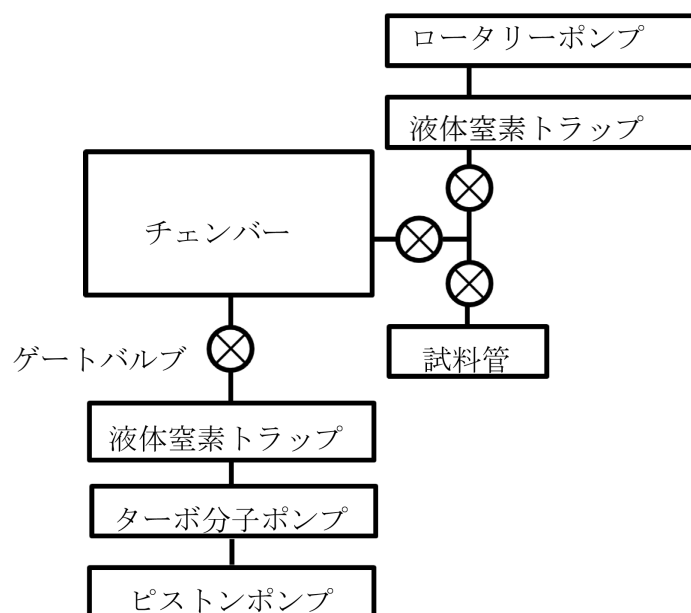


Fig. 3-5 真空排気系の模式図

Fig. 3-4 は Fig. 3-1 の真空チェンバーを左側面から見た時の断面図である。液体 He タンクから蒸発した He ガスを冷媒としてコールドフィンガーに送り込み、その先端に取り付けた基板台を冷却する。温度は PID 温度制御コントローラ(Scientific instruments 製: Model 9700)を用い、コールドフィンガーに組み込まれたヒーターによって制御した。蒸着基板としては、初期の実験では既存の金基板(Au 蒸着した Cu ブロック)[1]、後に Cu ブロックに固定した Si 結晶を用いた。Cu ブロックの温度はクロメル-金/鉄(0.07%) 熱電対で測定し、後に 3-3 節で述べる光強度測定系と接続したパソコンとは別のパソコンの測定プログラム (Labview 使用) で記録した。また、基板への熱輻射を防ぐために液体窒素で冷却したラジエーション・シールドで基板やコールドフィンガーの周囲を覆っている。排気

系は Fig.3-5 の模式図のようになっており、オイルフリーのピストンポンプ(Pfiffer 製 : XtraDry150-2)とターボ分子ポンプ (Pfiffer 製 : TMU 521) を使用している。また、Fig.3-5 右上のロータリーポンプは試料の脱ガスの際に使用した。

### 3-3 光軸調整および大気圧下での測定のための基板台

エリブソメトリー用光学部品の位置および光軸調整のために、Fig. 3-6 のような基板台を製作した。既存のコールドフィンガー、ラジエーション・シールドおよび試料側のフランジを外して図の右からこれを挿入した (Fig.3-4 の右と対応)。基板の水平は、あらかじめチェンバー上部の窓に置いた水銀容器の水銀面を基準とし、上方から入射するレーザーポインタの角度を調整した。この水銀面を基準に基板台上部に垂直に設置したレーザーポインタ(水銀面からの距離)を設置し、水銀容器を取り除いた後そのレーザーポインタを利用して基板の水平を調整した。入射角 $\phi = 60$ 度と 58 度では入射光が窓の中心部を通過しなかったため、光軸調整した結果として入射角は 59.0 度とすることにした。そこで Fig. 3-7 の角度 59.0 度の台形プリズム ((株) テクニカル : 特注品) を水平にした Si 基板の上に乗せ、そのプリズム斜面からの反射スポットを見て光軸合わせを行った。大気中での測定の標準試料として用いた Si 結晶は、溝尻光学が本研究で用いる光学部品や光源を用いて角度を変えて $\Delta$ 、 $\Psi$ を測定した大きさ 20 mm 四方のものを用了。

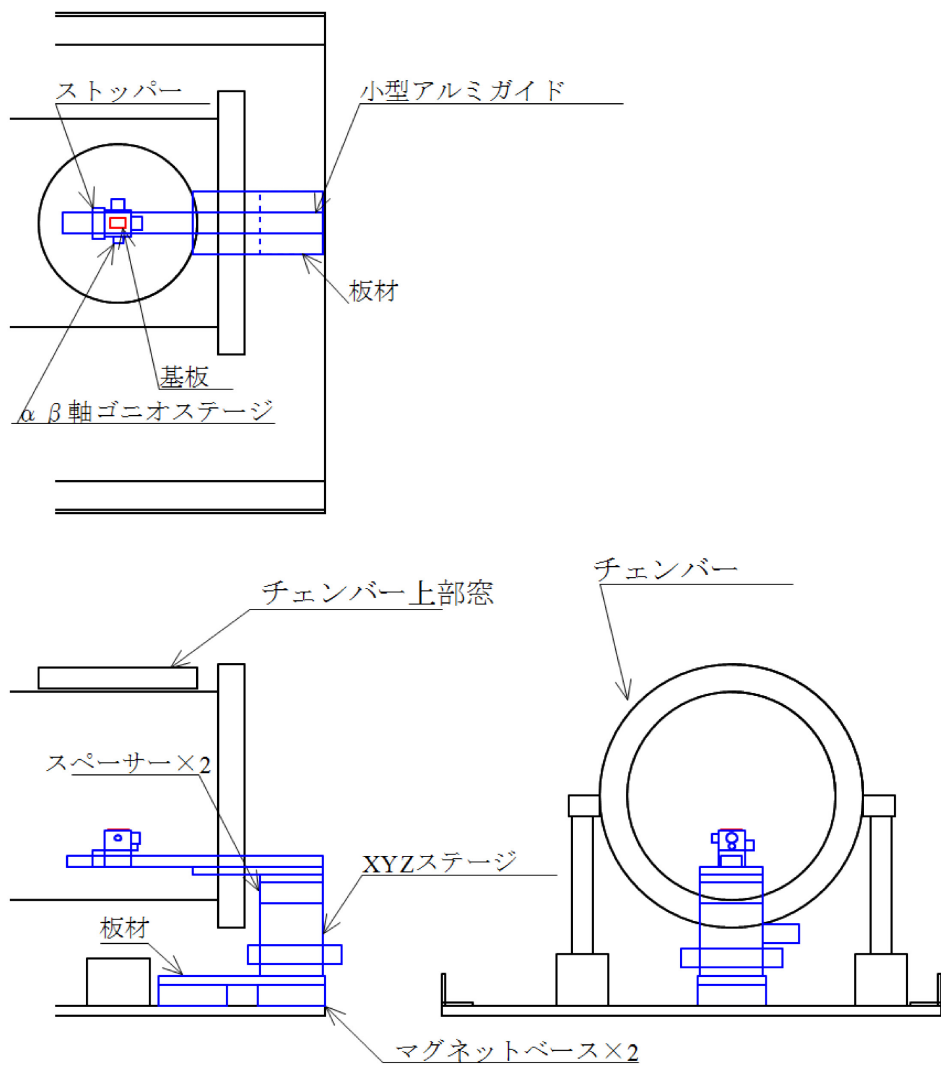


Fig. 3-6 大気圧下用の基板台

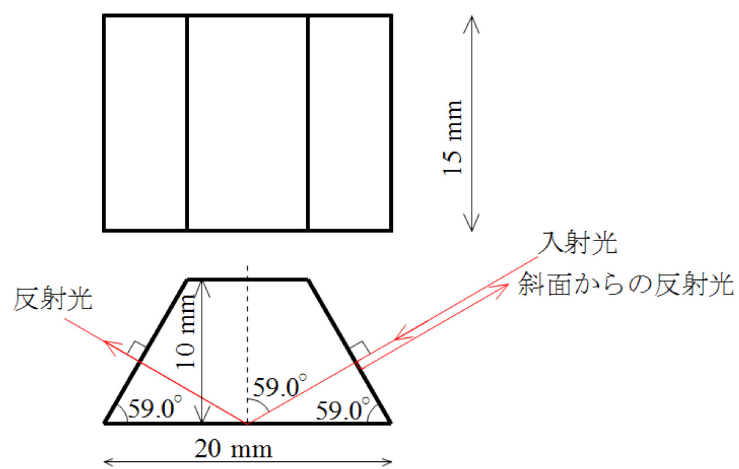


Fig. 3-7 台形プリズム

### 3-4 測定と解析のためのソフトウェア

測定データの取り込み、記録、解析には、光学部品と同様に溝尻光学製の計測モジュールおよびソフトウェアを用いた。光強度データは、計測モジュールから GPIB 端子 (National Instruments 製 : GPIB-USB-HS) を使って、ノートパソコン(Dell 製 : Vostro 3360)に取り込まれる。このソフトの画面は Fig. 3-8 のようになっている、光強度変化のフーリエ変換を行った後の $\Delta$ および $\Psi$ 、さらに一定のモデルに基づいて解析した屈折率  $n$  および膜厚  $d$  をリアルタイムで自動的に出力する。この方法で、 $\Delta$ 、 $\Psi$  の測定と同時に膜厚、屈折率も解析していき、実験中もリアルタイムで変化を観測することができる。また、Fig.3-9 に示したように、測定中も数値だけでなくグラフの形で $\Delta$ 、 $\Psi$  および膜厚、屈折率の変化を観測することが可能である。測定開始からの経過時間も記録されるため、別のパソコンのプログラム (Labview 使用) で記録した基板温度と解析の際にはデータを合わせた。 $\Delta_c$ 、 $\Psi_c$  は、計算した屈折率や膜厚から逆算した値である。測定値の $\Delta$ 、 $\Psi$  と逆算値 $\Delta_c$ 、 $\Psi_c$  が一致したならば、解析で使用した光学モデルや解析した  $n$ 、 $d$  の値は妥当なものが得られたと考えられる。

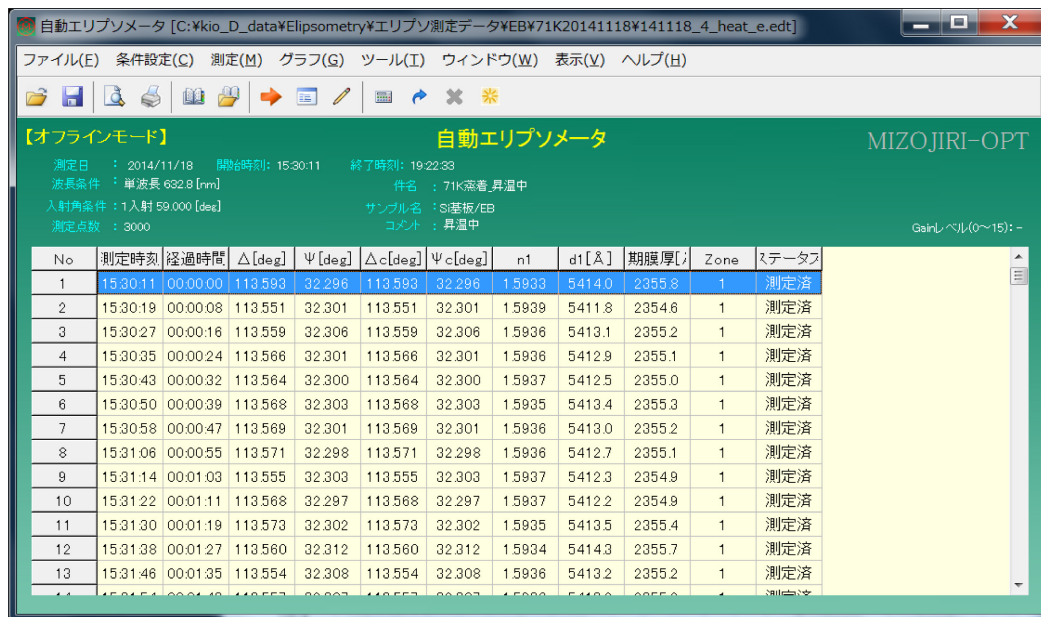


Fig. 3-8 測定および解析用ソフトの画面表示の例

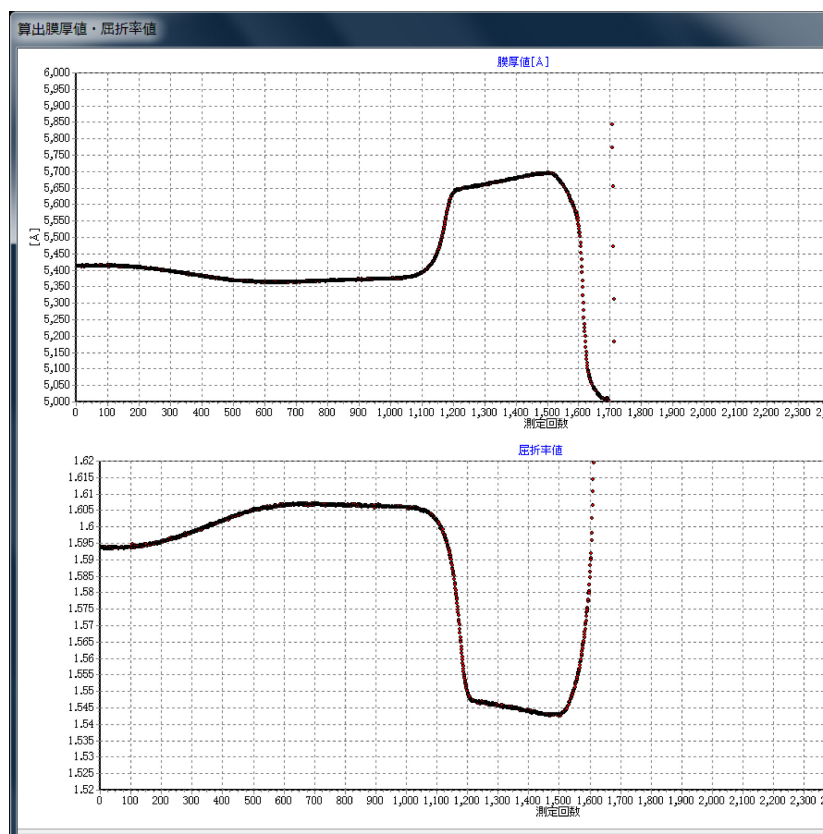


Fig. 3-9 測定および解析用ソフトのグラフ画面表示の例

### 3-5 理論計算のためのソフトウェア

3-4 で述べたソフトは測定で得られた $\Delta$ 、 $\Psi$ から膜厚や屈折率などを解析することはできるが、例えば補正などを施した任意の $\Delta$ 、 $\Psi$ の値を用いることは出来ない。4 章や 6 章で述べるが測定した $\Delta$ 、 $\Psi$ は窓の影響による一定のズレが存在すると考えられる。そのため、測定した $\Delta$ 、 $\Psi$ に一定の補正を行い、補正した $\Delta$ 、 $\Psi$ の値から膜厚や屈折率などを見積もる際に溝尻光学製の理論計算ソフト Elmfas32 を用いた。このソフトの画面は、Fig. 3-10 のようになっており、任意の $\Delta$ 、 $\Psi$ の値や光学モデル、光学定数を設定し、それに適した膜厚や屈折率を求めることができる機能を持っている。



Fig.3-10 理論計算ソフトの画面表示の例

### 3-6 室温大気圧下の予備的測定

3-3 節で記述した大気圧下での測定のための基板台を用いて、Si 結晶①および SiO<sub>2</sub> 薄膜を表面に成長させた Si 結晶②の測定を大気中で行って、装置の精度を調べた。測定は 1 つの試料につき 10 回  $\Delta$ 、 $\Psi$  を測定し、その平均値、標準偏差から、装置の測定精度を調べた。これらの試料は、本装置に使用した光学素子を使って（株）溝尻光学が予め入射角  $\phi$  を変えて測定と解析をした試料であって、①は表面に膜厚 20 Å 程度の SiO<sub>2</sub> が、②は膜厚 1000 Å 程度の SiO<sub>2</sub> が存在しているとされていた。以後それぞれ試料①、試料②と表記する。

また、無歪み窓の影響による  $\Delta$ 、 $\Psi$  のシフトを調べる際には、前者 2 枚の試料に加え、3 枚の Si(100)結晶((株)ピアーオプティックス：18.0×24.0×2.0 mm) も測定した。以後、それぞれ蒸着用基板 A、B、C と表記する。これら 3 種の蒸着用 Si 基板については表と裏の両面の測定をした。5 章の実際の蒸着実験では基板 A の表面を使用した。

上記の試料について、まず測定値  $\Delta$ 、 $\Psi$  や解析値  $n$ 、 $d$  の精度を調べた。Table 3-1 に真空チャンバーに窓を取り付けない状態で、10 回連続で測定した試料②の測定結果を示す。この解析の際には Fig. 3-11 の最も単純な光学モデルを使用した。SiO<sub>2</sub> 膜は波長 632.8 nm で光吸収がないと考えられるため、減衰係数  $k = 0$  とした。Table 4-1 の  $\Delta$ 、 $\Psi$  は測定値、 $\Delta_c$ 、 $\Psi_c$  は解析した  $n$ 、 $d$  から逆算した値、 $n$ 、 $d$  はそれぞれ解析した SiO<sub>2</sub> の屈折率と膜厚を表す。10 回の測定値すべての  $\Delta$ 、 $\Psi$  と  $\Delta_c$ 、 $\Psi_c$  の間で小数点以下 3 桁までにどちらも差が見られないため、使用した光学モデルは妥当と考えられる。周期膜厚は、 $\Delta$ 、 $\Psi$  の周期が 1 周する膜厚のことを表す。即ち、この場合数値のみ考えると膜厚（平均値）は  $d = 998.4 \text{ Å} + 2662.7 \text{ Å} \times (\text{周期数})$  の可能性がある。しかし、予め膜厚 1000 Å 程度の試料とわかっていたので、周期数は 0 で  $d = 998.4 \text{ Å}$  とした。

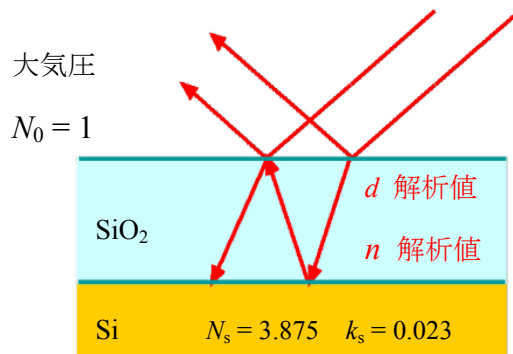


Fig. 3-11 試料②に使用した光学モデル



Table 3-1 で示した  $n$ 、 $d$  の標準偏差から、この試料に対する解析値  $n$  は 0.0001、 $d$  は 0.1 Å の精度があると言える。また、測定値  $\Delta$ 、 $\Psi$  の標準偏差を見ると、どちらも大きくても 0.01° の精度は持っていると考えられる。

Table 3-1 大気圧下における試料②の測定および解析結果 ( $\phi = 59.0^\circ$ )

No	$\Delta / \text{deg}$	$\Psi / \text{deg}$	$\Delta_c / \text{deg}$	$\Psi_c / \text{deg}$	$n$	$d / \text{\AA}$	周期膜厚 / Å
1	116.960	43.073	116.960	43.073	1.4651	998.4	2662.8
2	116.948	43.076	116.948	43.076	1.4653	998.4	2662.5
3	116.951	43.071	116.951	43.071	1.4652	998.3	2662.6
4	116.965	43.072	116.965	43.072	1.4651	998.5	2663.0
5	116.951	43.075	116.951	43.075	1.4652	998.4	2662.6
6	116.957	43.071	116.957	43.071	1.4651	998.4	2662.8
7	116.959	43.073	116.959	43.073	1.4651	998.4	2662.8
8	116.952	43.073	116.952	43.073	1.4652	998.4	2662.6
9	116.957	43.066	116.957	43.066	1.4651	998.3	2662.8
10	116.949	43.071	116.949	43.071	1.4652	998.3	2662.5
平均値	116.955	43.072	116.955	43.072	1.4652	998.4	2662.7
標準偏差	0.005	0.003	0.005	0.003	0.0001	0.1	0.2

Table 3-2  $\phi$  を変えて測定した大気圧下における試料②の測定および解析結果

((株)溝尻光学測定)

$\phi / \text{deg}$	$\Delta / \text{deg}$	$\Psi / \text{deg}$	$\Delta_c / \text{deg}$	$\Psi_c / \text{deg}$	$n$	$d / \text{\AA}$
57	122.558	43.675	122.558	43.675	1.4694	997
58	119.635	43.476	119.635	43.476	1.4692	997
59	116.592	43.275	116.592	43.275	1.4694	997
60	113.489	43.073	113.489	43.073	1.4695	997
61	110.325	42.876	110.325	42.876	1.4693	997
62	107.064	42.684	107.064	42.684	1.4694	997
63	103.741	42.501	103.741	42.501	1.4694	997
64	100.347	42.326	100.347	42.326	1.4694	997
65	96.878	42.166	96.878	42.166	1.4694	997
70	78.681	41.614	78.681	41.614	1.4696	997

Table 3-2 に、試料②について溝尻光学が  $\phi$  を変えて測定および解析をした結果を示す。光学モデルは Fig. 3-11 と同じである。Table 3-1 の  $\Delta$  の測定結果は、Table 3-2 の中では  $\phi = 59^\circ$  のものに比較的近いことがわかる。また、 $\Psi$  の値は Table 3-2 の  $\phi = 60^\circ$  のものに近い。これは Table 3-2 の  $\phi$  を変えると  $\Delta$  に比べて  $\Psi$  の変化量が小さいためではないかと考えられる。Table 3-1 と  $\phi = 59^\circ$  における Table 3-2 の解析値  $n$ 、 $d$  の結果を比較すると、 $n$  と  $d$  は 2 桁目まで一致し、3 桁目は少し差が見られた。

文献[4]に基づく波長 632.8 nm における Si 結晶の複素屈折率は  $3.884 - 0.021i$  と見積もられ、SiO<sub>2</sub> の屈折率は 1.457 と見積もられる[5]。Si 結晶の複素屈折率は、製造工程およ

び試料状態にも影響されることを考慮すると、Table 3-1 の結果から、本測定装置には屈折率について小数点以下 3 桁程度の信頼性があると考えられる。

Table 3-3 に Table 3-1 と同様に測定、解析した試料①の測定結果を示す。ただし、こちらは Fig. 3-11 と同じ光学モデルを使用して  $d$ 、 $n$  双方を変数とした解析を試みると  $n = 2.8$  程度に収束し、 $\text{SiO}_2$  の  $n$  の値としては明らかに不適切な結果となった。そのため、 $n = 1.468$  と設定して  $d$  のみを解析した。このため、 $\Delta$ 、 $\Psi$  と  $\Delta_c$ 、 $\Psi_c$  の間で Table 3-1 と比べて若干差が見られた。エリプソメトリーの解析では、膜厚が  $100 \text{ \AA}$  以下 (0 に近い) または周期膜厚に近い範囲では  $n$  を正確に決めるのが難しいのがこれらの原因である[2]。Table 3-4 は、Table 3-2 と同様に溝尻光学が  $\phi$  を変えて測定した試料①の結果である。Table 3-3 の  $\Psi$  の測定結果は、Table 3-4 の中では  $\phi = 59^\circ$  のものに比較的近いが、 $\Delta$  は  $1^\circ$  程度小さかった。また、試料②と比べ  $\Delta$ 、 $\Psi$  の標準偏差も大きい。これらの原因は、試料②と比べ酸化膜層が非常に薄いため、試料提供からの時間経過によって表面に変化が生じたことによるのではないかと考えられる。

$\phi$  を変えた時 Table 3-2 の試料②では  $\Psi$  より  $\Delta$  の変化が大きい、Table 3-4 の試料①では  $\Delta$  より  $\Psi$  の変化が大きい。また、Table 3-1 では  $\Delta$ 、Table 3-3 では  $\Psi$  が、それぞれ Table 3-2 と Table 3-4 の  $\phi = 59^\circ$  のものに近かった。これらのことから、装置の光軸調整の際プリズムを使い入射角を  $59.0^\circ$  に設置したことは妥当であったと考える。また、試料①の結果から膜厚  $1000 \text{ \AA}$  程度の試料における本装置の精度は、 $\Delta$ 、 $\Psi$  については  $0.01^\circ$  程度の精度、解析値  $n$  は  $0.0001$  程度、 $d$  は  $0.1 \text{ \AA}$  程度を持っていると考えられる。

Table 3-3 大気圧下における試料①の測定および解析結果 ( $\phi = 59.0^\circ$ )

No	$\Delta / \text{deg}$	$\Psi / \text{deg}$	$\Delta_c / \text{deg}$	$\Psi_c / \text{deg}$	$d / \text{\AA}$	周期膜厚 / $\text{\AA}$
1	176.105	24.220	176.149	24.338	36.2	2654.9
2	176.118	24.222	176.160	24.338	36.0	2654.9
3	176.093	24.229	176.133	24.338	36.3	2654.9
4	176.118	24.228	176.158	24.338	36.1	2654.9
5	176.090	24.233	176.129	24.338	36.4	2654.9
6	176.088	24.226	176.129	24.338	36.4	2654.9
7	176.106	24.225	176.148	24.338	36.2	2654.9
8	176.122	24.221	176.165	24.338	36.0	2654.9
9	176.129	24.237	176.166	24.338	36.0	2654.9
10	176.079	24.222	176.122	24.338	36.4	2654.9
平均	176.105	24.226	176.146	24.338	36.2	2654.9
標準偏差	0.02	0.01	0.02	0.00	0.2	2654.9

Table 3-4  $\phi$ を変えて測定した大気圧下における試料①の測定および解析結果

((株)溝尻光学測定)

$\phi$ / deg	$\Delta$ / deg	$\Psi$ / deg	$\Delta_c$ / deg	$\Psi_c$ / deg	$d$ / Å	周期膜厚 / Å
57	178.002	26.120	178.009	26.157	20	2648
58	177.877	25.225	177.884	25.261	20	2662
59	177.713	24.299	177.719	24.326	20	2677
60	177.582	23.301	177.592	23.348	20	2692
61	177.382	22.290	177.391	22.326	20	2707
62	177.148	21.228	177.156	21.256	20	2721
63	176.912	20.101	176.922	20.136	20	2736
64	176.666	18.951	176.669	18.962	20	2750
65	176.328	17.686	176.343	17.730	20	2764
70	173.118	10.572	173.157	10.572	21	2832

### 3-7 無歪み窓の影響

蒸着実験中は、光路に無歪みの窓が入射側と受光側にそれぞれあるため $\Delta$ 、 $\Psi$ もこれらの影響を受けて一定のズレが発生すると考えられる。そのため、窓の設置により $\Delta$ 、 $\Psi$ がどの程度変化するかを調べた。Table 3-5 に 3-6 で述べた 5 種の試料の窓の有る場合と無い場合の $\Delta$ 、 $\Psi$ の測定値とその差を示した。測定値はすべて 10 回分の平均値である。窓の有無による差の平均と標準偏差を求めると、 $\Delta$  は  $3.02 \pm 0.45^\circ$ 、 $\Psi$  は  $0.33 \pm 0.07^\circ$  であった。通常の真空窓より複屈折が小さい無歪み窓においても、窓 1 個につきフランジに固定した状態で  $0.7 \sim 1.8^\circ$  (波長 496 nm) 程度の位相差が存在する[6]。光路中に窓が 2 個あるため、倍程度の位相差が発生したと考えられる。また、フランジの締め付け具合などによっても窓による影響の度合いは変わる。これらの影響を調べたのが 4 章で述べる Au 基板を用いた蒸着実験の後であったため、5 章の Si 基板を用いた後の結果に対して補正を行った。すなわち、 $\Delta = 3.02^\circ$ 、 $\Psi = 0.33^\circ$  の補正を 5 章の蒸着実験の結果に対して行った。5 章の蒸着実験には蒸着基板 A の表側を用いた。この基板を試料として膜のない基板の光学モデルを用いて解析すると、窓なしの $\Delta$ 、 $\Psi$ から求めた基板Aの表側の複素屈折率は  $3.802 - 0.490i$  であったのに対し、窓が 2 つある時の $\Delta$ 、 $\Psi$ から求めた複素屈折率は  $4.044 - 0.218i$  となり異なった。このように、屈折率の値を考える際には窓による影響も考慮しなくてはならない。

Table 3-5 窓の有無による $\Delta$ 、 $\Psi$ の差

	試料①		試料②	
	$\Delta / ^\circ$	$\Psi / ^\circ$	$\Delta / ^\circ$	$\Psi / ^\circ$
窓なし	176.10	24.23	116.85	43.18
窓2	179.44	24.58	119.24	43.47
窓2つの差	3.34	0.36	2.39	0.29

	蒸着基板A(表)		蒸着基板B(表)		蒸着基板C(表)	
	$\Delta / ^\circ$	$\Psi / ^\circ$	$\Delta / ^\circ$	$\Psi / ^\circ$	$\Delta / ^\circ$	$\Psi / ^\circ$
窓なし	173.16	24.35	174.27	24.33	174.83	24.53
窓2	176.54	24.69	177.01	24.74	177.23	24.76
窓2つの差	3.38	0.33	2.74	0.41	2.40	0.24

	蒸着基板A(裏)		蒸着基板B(裏)		蒸着基板C(裏)	
	$\Delta / ^\circ$	$\Psi / ^\circ$	$\Delta / ^\circ$	$\Psi / ^\circ$	$\Delta / ^\circ$	$\Psi / ^\circ$
窓なし	174.78	24.54	174.60	24.37	174.60	24.42
窓2	178.12	24.84	178.27	24.84	177.47	24.68
窓2つの差	3.34	0.30	3.66	0.47	2.87	0.26

- [1] K. Ishii, H. Nakayama, T. Okamura, M. Yamamoto and T. Hosokawa, *J. Phys.Chem. B*, **107** (2003) 876.
- [2] 藤原裕之、第2版「分光エリプソメトリー」、丸善出版 (2011)
- [3] A. A. Studna, D. E. Aspnes, L.T. Florez, B. J. Wilkens, J. P. Harbison, R. E. Ryan, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **Vol. 7, No.6** (1989) 3291.
- [4] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (1985)
- [5] I. H. Malitson, *J. Opt Soc. Am.*, **55, Issue 10** (1965) 1205.
- [6] A. A. Studna, D. E. Aspnes, L.T. Florez, B. J. Wilkens, J. P. Harbison, R. E. Ryan, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **Vol. 7, No.6** (1989) 3291.

## 第4章 蒸着エチルベンゼンガラスの研究(1) Au 基板による試み

### 4-1 蒸着ガラスの測定手順、解析手順

Au 基板の表面にエチルベンゼン蒸着ガラスを作成し、昇温した時の膜厚、屈折率の変化を調べた。装置系について光学素子構成は 3-1 節、真空排気系や冷却系や温度測定等について 3-2 節、エリプソメトリーの測定および解析のソフトウェアには 3-3 節に示したものを使用した。 $\Delta$ 、 $\Psi$ の測定は 8 秒間隔で行った。解析は一層膜モデルで行い、基板の複素屈折率は蒸着直前の温度における値を 40 点平均したものを使用した。

4-2 節では蒸着温度  $T_d$  を 78 K ~ 105 K の範囲で変えて Au 基板におけるエチルベンゼン蒸着ガラスの膜厚、屈折率の蒸着温度依存性を調べた。4-2 節の理由により、試料は蒸着速度 3 Å/s、膜厚 5500 Å 程度で作成した。試料作成後、基板の温度を 0.28 K/min で上げた。蒸着の段階からそれぞれの試料の $\Delta$ 、 $\Psi$ を測定し、 $d$ や $n$ を解析した。

### 4-2 試料の作成条件

蒸着速度を変えた時、蒸着速度 3 Å/s、10 Å/s で膜厚 1000 Å 程度の試料は蒸着終了後に  $d$ 、 $n$  の値を解析することができた。しかし、Au 基板で蒸着速度 30 Å/s、80 Å/s で膜厚 1500 Å 程度の試料は、蒸着途中および終了後から  $d$ 、 $n$  の値が収束しない、即ち矛盾なく満足する  $d, n$  の解を得ることが出来ず解析できなかった。これは蒸着速度が速いと膜の不均一性が上がるために、均一な膜と仮定した光学モデルが適用できなくなったのではないかと考えられる。このため、以降の試料作成における蒸着速度は Ishii らが過去に光干渉を利用した実験で主に行っていた 30 Å/s ではなく、3 Å/s 程度とした。しかし、5 章で述べる Si 基板においては、蒸着速度 30 Å/s の試料も解析可能であった。これは、Si と Au(Cu ブロックに蒸着)基板表面のラフネスなどの特性の違いが原因と考えられ、後に再び議論する。また、一般的にエリプソメトリーは 1  $\mu\text{m}$  を越える膜に不向きであることと蒸着中の測定点の数をある程度増やすために膜厚は 5500 Å で作成した。

### 4-3 測定および解析結果の代表例

低温で蒸着した低密度ガラスの代表的な測定例として Fig. 4-1 にエチルベンゼン蒸着ガラス試料の  $T_d = 77.3$  K における (a) 蒸着中、(b) 昇温中の  $\Delta$  (緑)、 $\Psi$  (赤) の測定結果および逆算値の  $\Delta_c$  (黄緑)、 $\Psi_c$  (橙) の結果、Fig. 4-1 の (c) に昇温中、(d) に  $d$  (青)、 $n$  (赤) への解析結果を示した。蒸着中は  $n$ 、 $d$  の双方を解析値とすると、収束せず解が

得られなかった。そのため、蒸着終了後に  $n$ 、 $d$  の値を解析し得られた値、 $n = 1.631$  と設定し左下の結果を得た。膜厚は  $5610 \text{ \AA}$ 、蒸着速度は  $3.2 \text{ \AA/s}$  である。Au 基板の複素屈折率は蒸着直前の温度で測定および解析して  $0.310 - 3.055i$  とした。Fig.4-1 の(a) は基板のみの状態から開始し、その状態での  $\Delta$ 、 $\Psi$  が記録され、膜厚は  $0 \text{ \AA}$  である。蒸着直前に一度基板の上にカバーをかぶせるため一時的に光が遮られるため、その部分は測定点がない。260 秒辺りから蒸着を開始し、 $\Delta$ 、 $\Psi$  が連続的に変化し、膜厚が増加していく。520 秒辺りで  $\Delta$  は  $180^\circ$  になり、その後はしばらく負の領域の値をとる。800 秒付近で再び  $\Delta$  は、正の値を取り始める。980 秒付近の膜厚  $2280 \text{ \AA}$  で  $\Delta$ 、 $\Psi$  の周期が1周をする。この1周期の膜厚が、3-6 節で触れた周期膜厚である。その部分を1周期として、その後は周期的に  $\Delta$ 、 $\Psi$  が変化していき、2000 秒付近の約2周期半、膜厚  $5610 \text{ \AA}$  で蒸着を終了した。5-2 の Fig. 5-2 で述べるが、周期の境目である周期膜厚近傍では解析した際の  $d$ 、 $n$  の精度が下がるため、2周期半の位置で蒸着を終了した。

また、Fig.4-1 (c) のように蒸着中は  $d$  が周期的に波打った。これは Fig.4-1 (a) のように角度領域によっては、逆算値の  $\Delta_c$ 、 $\Psi_c$  が元の測定値の  $\Delta$ 、 $\Psi$  と完全に一致しないことが原因の一つと考えられる。蒸着中の  $\Delta_c$  と  $\Delta$  の差、 $\Psi_c$  と  $\Psi$  の差の二乗平均平方根とその標準偏差を求めると、 $\Delta$  は  $6.9 \pm 8.5^\circ$ 、 $\Psi$  は  $0.6 \pm 0.7^\circ$  であった。また、1つの測定点の開始から終了までの8秒間に膜厚が  $24 \text{ \AA}$  程度増加するため、測定値の精度が下がると考えられる。こうした  $\Delta$ 、 $\Psi$  の角度領域ごとの解析精度の変化が波打ちの原因であり、実際の蒸着速度はほぼ一定と考えられる。 $\Delta_c$ 、 $\Psi_c$  と  $\Delta$ 、 $\Psi$  との不一致は基板表面のラフネスが原因ではないかと考えられる。

昇温中は  $d$ 、 $n$  を変数とし Fig. 4-1 (d) の結果を得た。(b) の昇温中の  $\Delta_c$ 、 $\Psi_c$  と  $\Delta$ 、 $\Psi$  の差はすべて  $0.000^\circ$  以下であるため、(d) の解析結果はある程度信頼できると考えられる。最初、ガラス状態から  $93 \text{ K}$  付近まで熱膨張し、その後構造緩和と考えられる収縮が起こり、 $116 \text{ K}$  でガラス転移して過冷却液体になり、 $116 \text{ K} \sim 119 \text{ K}$  は過冷却液体の熱膨張と考えられる。その後  $119 \text{ K}$  以降は見かけ上  $d$  が急激に減少し、 $128 \text{ K}$  からの結晶化では  $d$ 、 $n$  共に大きく乱れた。前者は液体-液体緩和[1]による密度不均一、後者は結晶化に伴って解析の際に仮定した均一な薄膜という光学モデルとの不一致が起こるため、この領域の解析値は意味を持たないと考えられる。以上の変化に対応して、 $n$  についても  $d$  と大小関係と逆転した形の変化が同じ温度領域で見られた。

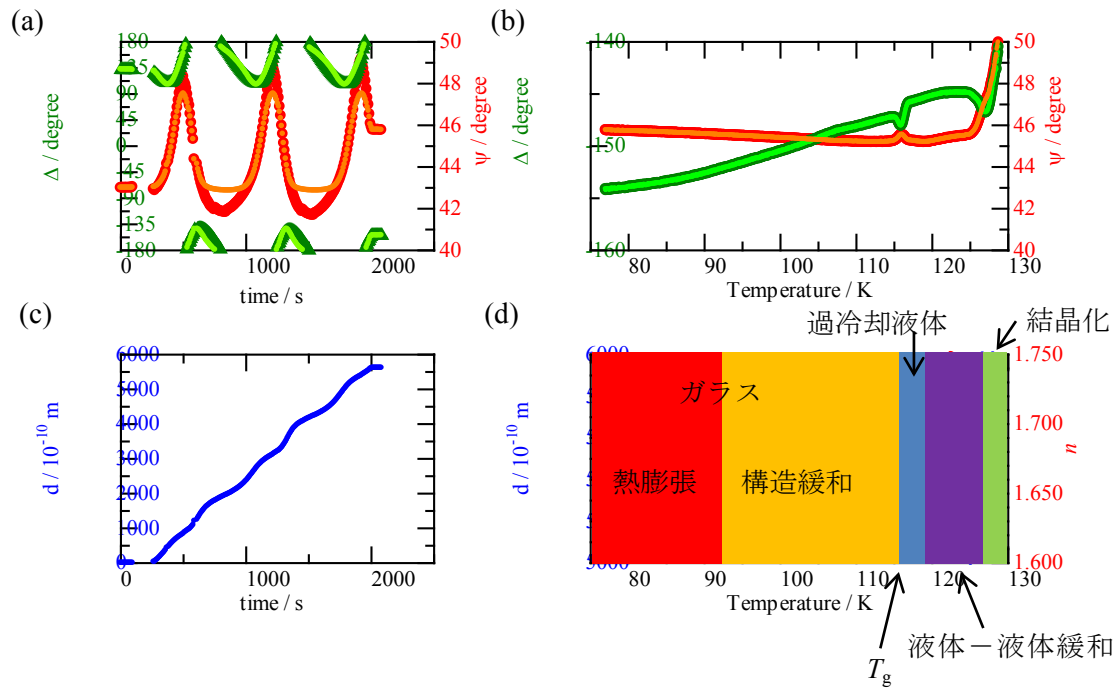


Fig. 4-1 エチルベンゼン蒸着ガラス試料の  $T_d = 77.3$  K における (a) 蒸着中 (b) 昇温中の  $\Delta$  (緑)、 $\Psi$  (赤) の測定結果および逆算値の  $\Delta_c$  (黄緑)、 $\Psi_c$  (橙) の結果。  
(c) 蒸着中 (d) 昇温中の  $d$  (青)、 $n$  (赤) への解析結果。

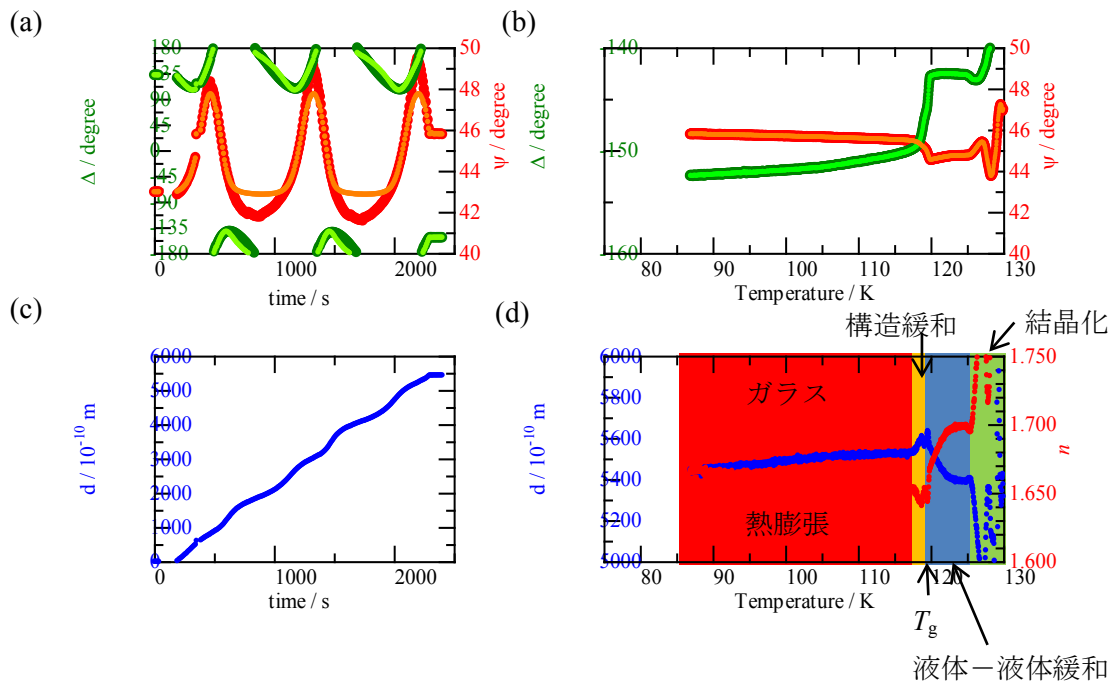


Fig. 4-2 エチルベンゼン蒸着ガラス試料の  $T_d = 87.2$  K における (a) 蒸着中 (b) 昇温中の  $\Delta$  (緑)、 $\Psi$  (赤) の測定結果および逆算値の  $\Delta_c$  (黄緑)、 $\Psi_c$  (橙) の結果。  
(c) 蒸着中 (d) 昇温中の  $d$  (青)、 $n$  (赤) への解析結果。



高密度ガラスと考えられる試料の代表的な測定例として、Fig. 4-2 に  $T_d = 87.2$  K における(a) 蒸着中、(b) 昇温中の  $\Delta$  (緑)、 $\Psi$  (赤) の測定結果および逆算値の $\Delta_c$  (黄緑)、 $\Psi_c$  (橙) の結果、(c) 蒸着中、(d) 昇温中の  $d$  (青)、 $n$  (赤) への解析結果を示した。蒸着中の波打や $\Delta_c$ 、 $\Psi_c$ と $\Delta$ 、 $\Psi$ との差は Fig. 4-1 の場合と同様に観測された。蒸着後に過冷却液体よりも高密度な試料が形成され、昇温とともに熱膨張し、 $T_g$  直前に構造緩和による急激な膨張が見られた。しかし、 $T_d = 87.2$  K 以上の蒸着温度の試料は  $T_g$  後に過冷却液体の熱膨張は観測されず、その後は液体-液体緩和[1]によるものと考えられる見かけ上の膜厚の減少が見られた。

#### 4-4 膜厚および屈折率の変化の蒸着温度依存性

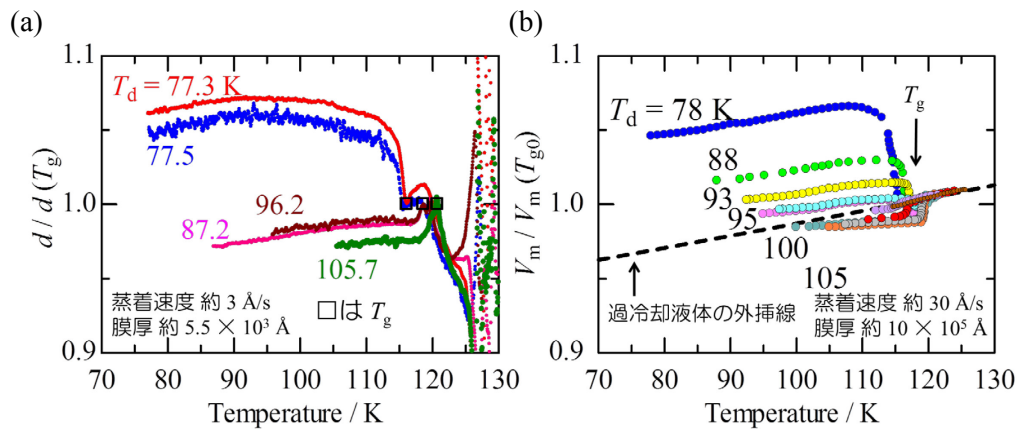


Fig. 4-3 (a)  $d$  の変化の  $T_d$  依存性 (b) 光干渉測定による  $V_m$  の結果 [2, 3]

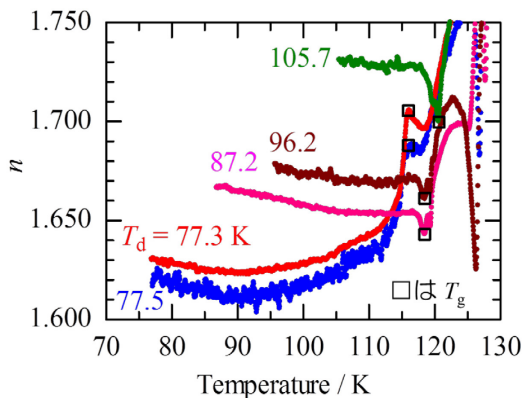


Fig. 4-4  $n$  の変化の  $T_d$  依存性

Fig.4-3 の(a)に蒸着速度  $3 \text{ \AA/s}$ 、膜厚  $5500 \text{ \AA}$  程度の EB 蒸着ガラス試料における  $d$  の  $T_d$  依存性を示した。比較のため、ガラス転移点  $T_g$  における  $d$  で規格化した。同じ温度領域でのばらつきを抑えるため、すべて測定点 8 点でスムージングをした。Fig. 4-4 は同試料の  $n$  である。Fig. 4-3 の(b) は比較のため示した光干渉測定で得られた  $V_m$  の結果 [2, 3] である。こちらは縦軸を  $78 \text{ K}$  蒸着の  $T_g$  における  $V_m$  で規格化してある。Fig. 4-3(a)の  $d$ 、Fig. 4-4 の  $n$  のどちらも各試料を昇温した際の熱膨張、構造緩和、ガラス転移という全体的な挙動や  $T_d$  が低いと蒸着直後に過冷却液体より低密度なガラス、 $T_d$  が高いと高密度なガラスを形成するという  $T_d$  依存性の 2 点に関しては、以前の光干渉測定の結果[1,2]とよく対応をした。

しかし、同じ蒸着速度の試料で比較すると  $T_d = 77.3 \text{ K}$ 、 $77.5 \text{ K}$  の試料の蒸着直後の  $d/d(T_g)$  は 1.05 程度に対して、Fig. 4-3 (b) にはないが以前の  $T_d = 78 \text{ K}$ 、蒸着速度  $3.1 \text{ \AA/s}$ 、膜厚  $10 \text{ }\mu\text{m}$  の試料の光干渉を利用した測定結果におけるガラス転移時と蒸着直後の体積比 1.02 程度[3]に比べて大きく、以前の光干渉を利用した解析法では蒸着直後からガラス転移までの  $V_m$  の変化量がやや小さく見積もられていた可能性があると考えられる。

Fig.4-3 の(a)より  $T_d = 87.2 \text{ K}$  以上の試料では、ガラス転移後の過冷却液体よりも高密度な試料が蒸着直後に形成され、 $T_g = 118 \text{ K}$  ( $T_d = 87.2$ 、 $96.2 \text{ K}$ )、 $T_g = 119 \text{ K}$  ( $T_d = 105.7 \text{ K}$ ) 直前に構造緩和による急激な膨張が見られた。Fig. 4-3 の(b)の蒸着速度  $30 \text{ \AA/s}$ 、 $T_d = 88 \text{ K}$  のものより蒸着速度が  $3 \text{ \AA/s}$  と遅いため、同程度の蒸着温度でも安定な高密度なガラスができたと考えられる。しかし、 $T_d = 87.2 \text{ K}$  以上の試料は、ガラス転移後に同一の過冷却液体が形成されていると考えられるにも関わらず  $n$  の値が一致せず、過冷却液体の熱膨張も明確には観測されなかった。また、以前に見積もられていた  $n(T_g) = 1.615$  [2]と比べて  $n$  の値は全体的に大きい。これらから、Au 基板の測定において過冷却液体領域では解析がうまくできていない可能性がある。蒸着 Au 基板の表面が完全に平坦でなく、ガラス転移後の試料と基板の界面状態の変化による光学モデルの不一致が原因の一つとして考えられる。

[1] K.Ishii, Y. Yokoyama, R. Moriyama, H. Nakayama, *Chem. Lett.* **39** (2010) 958.

[2] K. Ishii, H. Nakayama, R. Moriyama, and Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 1240.

[3] K. Ishii, H. Nakayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 12073.



## 第5章 蒸着エチルベンゼンガラスの研究(2)

### Si 基板を用いた測定および現状のまとめ

#### 5-1 測定および解析手順

4章で述べた Au 基板を用いた測定において、測定値の SN が良くないなどデータの精度に関して問題があった。その原因の一つとして基板表面の平滑性が関係しているのではないかと考え、平滑性が良いと考えられ、エリプソメトリーの測定でしばしば用いられる [1,2]Si 結晶を基板として用いて蒸着試料を作成し、測定及び解析を行った。

試料の作成や測定等は 4 章の Au 基板の場合と同様に行った。即ち、Si(100)結晶の表面にエチルベンゼン(EB)蒸着ガラスを作成し、昇温した時の膜厚  $d$ 、屈折率  $n$  の変化を調べた。装置系について光学素子構成は 3-1 節、真空排気系や冷却系や温度測定等について 3-2 節、エリプソメトリーの測定および解析のソフトウェアには 3-3 節に示したものを使用した。 $\Delta$ 、 $\Psi$ の測定は 8 秒間隔で行った。解析は一層膜モデルで行い、基板の複素屈折率には蒸着直前の温度における 40 個の測定値を平均した値を使用した。

蒸着温度  $T_a$  を 65 K ~ 105 K の範囲で変えて Si 基板における EB 蒸着ガラスの  $d$ 、 $n$  の  $T_a$  依存性を調べた。試料は蒸着速度 3 Å/s、膜厚 5500 Å 程度で作成した。試料作成後、基板の温度は 0.28 K/min で上げた。蒸着の段階からそれぞれの試料の  $\Delta$ 、 $\Psi$  を測定し、 $d$  や  $n$  を解析し、試料ごとの挙動を調べ 5-2 節に代表的な例を示した。

また、蒸着温度ごとの異なる試料の  $d$ 、 $n$  を比較する際に、チェンバーに設置した無歪窓による影響の補正を行った。3-7 節で決めた補正值として  $\Delta$  は  $3.02^\circ$ 、 $\Psi$  は  $0.33^\circ$  を測定値から引き、補正した  $\Delta$ 、 $\Psi$  の値を使って基板の複素屈折率や試料の  $d$ 、 $n$  を求めて解析を行った。5-3 節に補正前と後の結果の例を示した。5-4 節にて補正した結果を使い、 $d$ 、 $n$  の  $T_a$  依存性を比較した。

#### 5-2 代表的な測定例

代表的な測定例として Fig. 5-1 に Si 基板上に作成した EB 蒸着ガラス試料の  $T_a = 86.6$  K における蒸着中 (左)、昇温中 (右) の  $\Delta$  (緑)、 $\Psi$  (赤) の測定結果および逆算値の  $\Delta_c$  (黄緑)、 $\Psi_c$  (橙) の結果、Fig. 5-1 の下部に  $d$  (青)、 $n$  (赤) への解析結果を示した。なお、Fig. 5-1 の解析結果は窓に関する  $\Delta$ 、 $\Psi$  の補正を行う前の測定値及び解析値である。Si 基板の複素屈折率は蒸着直前の温度で測定および解析して  $3.861 - 0.068i$  とした。蒸着中の解析に関しては、蒸着終了直後に  $n$ 、 $d$  の双方の値を解析し得られた値  $n = 1.600$

と設定し、Fig. 5-1 左下の結果を得た。膜厚は  $5686 \text{ \AA}$ 、蒸着速度は  $3.0 \text{ \AA/s}$  である。Au 基板の時と同様に、Fig. 5-1 の左図は最初基板のみの状態から開始し、その状態での  $\Delta$ 、 $\Psi$  が記録され、膜厚は  $0 \text{ \AA}$  である。蒸着直前に一度基板の上にカバーをかぶせるため一時的に光が遮られるため、その部分は測定点がない。130 s 付近から蒸着を開始し、 $\Delta$ 、 $\Psi$  が連続的に変化し、膜厚が増加していく。500 s 付近で  $\Delta$  は  $180^\circ$  になり、その後はしばらく負の領域の値をとる。そして、920 s 付近で再び  $\Delta$  は正の値を取り、 $\Delta$ 、 $\Psi$  は蒸着前と同じ値をとる。この時の膜厚  $2341.5 \text{ \AA}$  が  $\Delta$ 、 $\Psi$  の周期が1周をする周期膜厚である。その部分を 1 周期として、その後も周期的に  $\Delta$ 、 $\Psi$  が変化していき、2000 s 付近の約 2 周期半の周期、膜厚  $5686 \text{ \AA}$  で蒸着を終了した。

Au 基板の場合と異なり、Fig. 5-2 のように蒸着中も周期膜厚に近い領域以外は  $n$ 、 $d$  の双方を解析値としても解析することはできた。しかし、Fig. 5-2 のように周期膜厚の前後の領域では  $n$  が増加や発散をする。これは周期膜厚に近い領域では、正確に  $n$  を決めて解析することが難しくなるためである[3]。また、蒸着中は測定の開始から終わりまでの 8 秒間で膜厚が  $24 \text{ \AA}$  程度増加するため、 $\Delta$ 、 $\Psi$  の測定精度が下がっていると考えられる。そのため、Fig. 5-1 の蒸着中の解析では、蒸着中は基板の温度は一定であるため試料の構造や屈折率は途中で変わらないと考え、蒸着終了直後に解析して得られた  $n = 1.600$  として解析した。また、Au 基板の場合と異なり、蒸着中の  $d$  は波打たずにほぼ直線的に変化した。Au 基板の時と比べて、逆算値の  $\Delta_c$ 、 $\Psi_c$  と元の測定値の  $\Delta$ 、 $\Psi$  の差が小さいためと考えられる。蒸着中の  $\Delta_c$  と  $\Delta$  の差、 $\Psi_c$  と  $\Psi$  の差の二乗平均平方根とその標準偏差を求めると、 $\Delta$  は  $1.4 \pm 2.1^\circ$ 、 $\Psi$  は  $0.3 \pm 0.3^\circ$  であった。

昇温中は  $d$ 、 $n$  を変数とし右下の結果を得た。Si 基板においても昇温中の  $\Delta_c$ 、 $\Psi_c$  と  $\Delta$ 、 $\Psi$  の差はすべて  $0.000^\circ$  以下となり、昇温中の解析結果も信頼できると考えられる。最初、ガラス状態から 116 K 付近まで熱膨張し、その後構造緩和と考えられる急激な熱膨張が起こり、119.6 K でガラス転移して過冷却液体になり、その後 124 K までは過冷却液体の熱膨張が起きたと考えられる。124 K からは結晶化が起こり  $d$ 、 $n$  共に大きく変化した。結晶化に伴って、解析の際に仮定した光学モデルとの不一致が起こるため、この領域の解析値は意味を持たないと考えられる。以上の変化に対応して、 $n$  についても  $d$  と大小関係と逆転した形の変化が同じ温度領域で見られた。

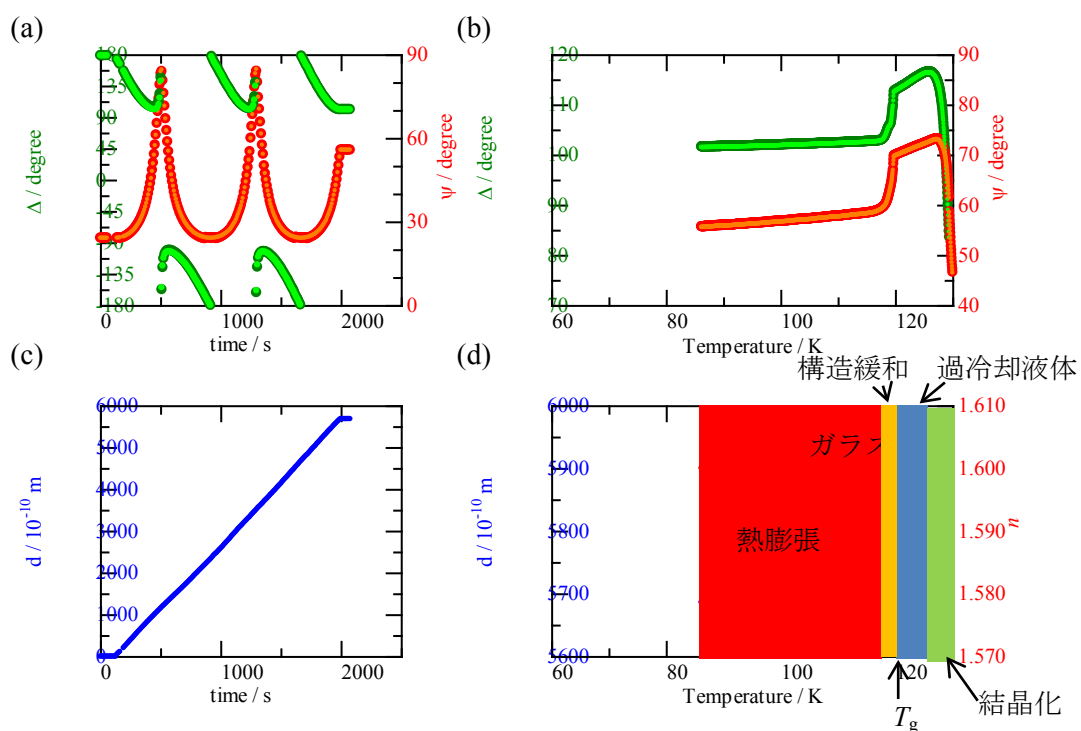


Fig. 5-1 EB 蒸着ガラス試料の  $T_d = 86.6$  K における(a) 蒸着中、(b) 昇温中の  $\Delta$  (緑)、 $\Psi$  (赤) の測定結果および逆算値の  $\Delta_c$  (黄緑)、 $\Psi_c$  (橙) の結果。  
(c)蒸着中、(d)昇温中の  $d$  (青)、 $n$  (赤) への解析結果。

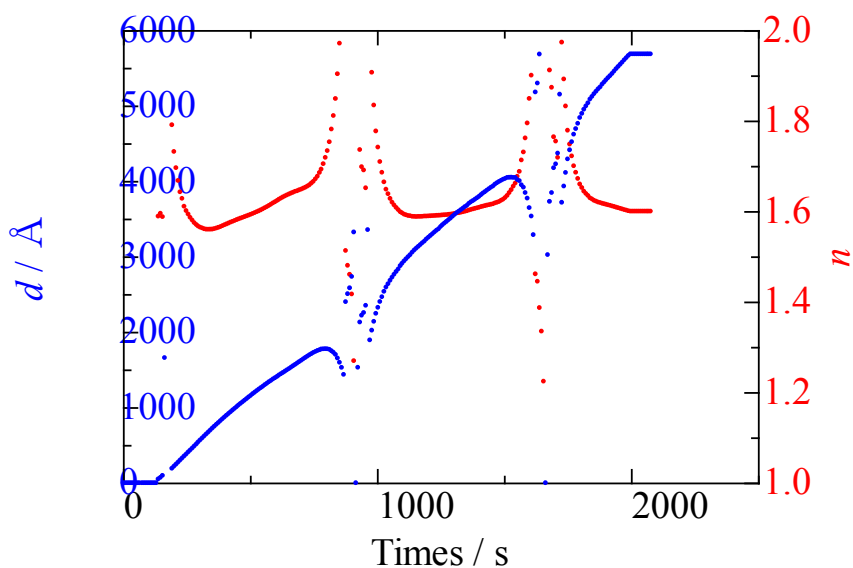


Fig. 5-2 EB 蒸着ガラスの  $T_d = 86.6$  K の試料の蒸着中において  $d$  (青)、 $n$  (赤) 双方を解析値とした場合の例。900 s、1600 s 付近の周期膜厚の前後では、正確に解析できなくなる。

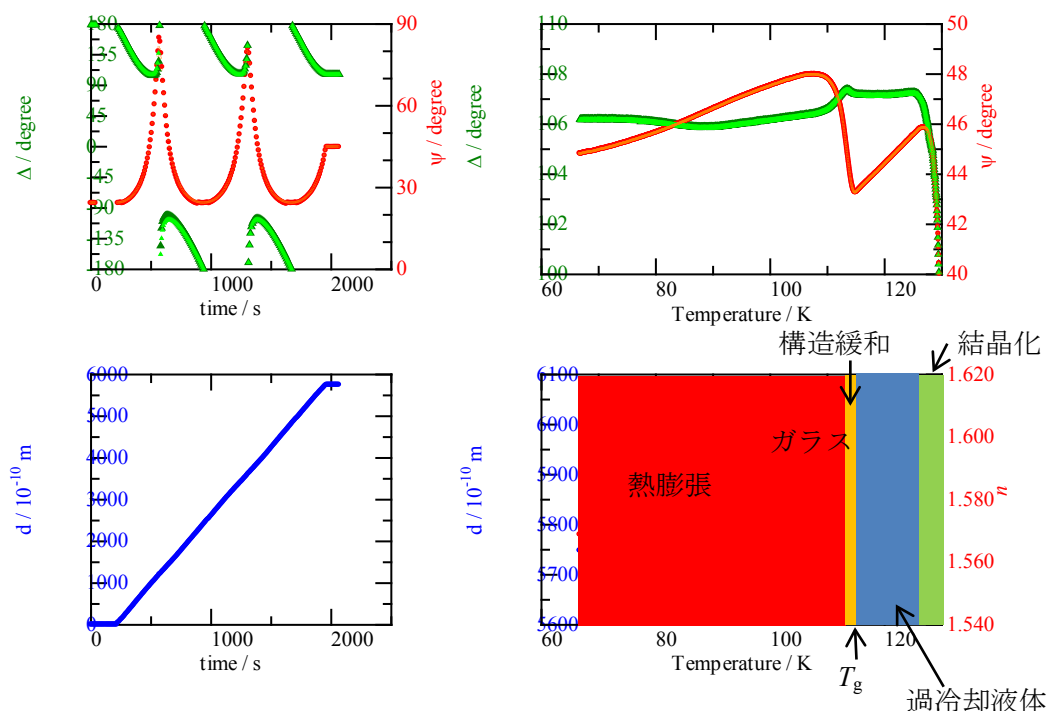


Fig. 5-3 EB 蒸着ガラス試料の  $T_d = 67.3$  K における蒸着中 (左)、昇温中 (右) の  $\Delta$  (緑)、 $\Psi$  (赤) の測定結果および逆算値の  $\Delta_c$  (黄緑)、 $\Psi_c$  (橙) の結果と  $d$  (青)、 $n$  (赤) への解析結果。

$T_g$  より非常に低温で作成した試料の代表的な測定例として、Fig. 5-3 に  $T_d = 67.6$  K における蒸着中 (左)、昇温中 (右) の  $\Delta$  (緑)、 $\Psi$  (赤) の測定結果および逆算値の  $\Delta_c$  (黄緑)、 $\Psi_c$  (橙) の結果、Fig. 5-3 の下部に  $d$  (青)、 $n$  (赤) への解析結果を示した。Fig. 5-1 と同様に蒸着中の  $d$  は直線的に増加し、 $\Delta$ 、 $\Psi$  と  $\Delta_c$ 、 $\Psi_c$  の値も近い。昇温中の  $d$  は最初大きく変化せず、88 K 付近から大きく熱膨張し始め、112 K 付近から構造緩和によるものと考えられる収縮が起き、114.5 K でガラス転移し過冷却液体になった。その後は過冷却液体の熱膨張が 125 K まで起こり、その後結晶化したと考えられる。

しかし、Si 基板では今回測定した蒸着温度 65 K 以上の範囲では、過冷却液体の液体-液体緩和[4]と考えられるような変化は観測されなかった。光干渉測定の際の蒸着速度 30 Å/s と比べて 3.0 Å/s と遅いため、低温においても膜厚、密度が小さい安定なガラスが形成されたというのが原因の一つとして考えられる。また、基板の平滑性により蒸着膜の分子配向が異なることがあるため[2]、Au 基板(Cu ブロック蒸着)と Si(100)基板の平滑性の違いにより同じ蒸着温度でも異なる構造のガラスが形成されたと考えられる。

### 5-3 窓による影響の補正

異なる試料の  $n$  を比較するために窓の影響による  $\Delta$ 、 $\Psi$  を補正した。まず、蒸着前の基板の測定値を 5-1 節で述べた値で補正して Table 5-1 の例のように基板の複素屈折率、即ち屈折率  $n_s$ 、減衰係数  $k_s$  を求めた。そして、蒸着後の  $\Delta$ 、 $\Psi$  も補正し、補正して求めた  $n_s$ 、 $k_s$  を使い、試料の膜厚  $d$ 、屈折率  $n$  を求めた。Fig.5-4 は先程 Fig. 5-1 で示した  $T_d = 87.6$  K の試料の昇温中の補正前（茶）と後（赤）の結果を比べたものである。Fig.5-4 含め他の試料も全体の膨張や収縮といった挙動は補正の前後で大きくは変わらなかった。しかし、例えば Fig.5-4 の試料の場合は補正の前後で  $d$  は  $20 \text{ \AA}$  程度、 $n$  は温度ごとに  $0.001 \sim 0.01$  程度変化した。また、蒸着温度の異なる試料の過冷却液体の  $n$  を同じ温度  $122 \text{ K}$  で比較すると、補正前の  $n$  は試料ごとに  $1.544 \sim 1.579$  程度異なったが、次項 5-3 の Table 5-4 に示すように補正後は  $1.569 \sim 1.574$  の範囲に収まった。このことからガラス転移後にはほぼ同一な構造、密度の過冷却液体が形成されていると考えられる。

Table 5-1  $T_d = 87.6 \text{ K}$  試料の蒸着前（基板）と直後（昇温前）の  $\Delta$ 、 $\Psi$  及び光学定数。上段は補正前、下段は補正後の値。 $n_s$ 、 $k_s$  は Si 基板の屈折率と減衰係数。 $d$ 、 $n$  は試料の膜厚、屈折率。

蒸着前				蒸着直後			
補正前				補正後			
$\Delta / ^\circ$	$\Psi / ^\circ$	$n_s$	$k_s$	$\Delta / ^\circ$	$\Psi / ^\circ$	$n$	$d / \text{\AA}$
179.07	24.25	3.861	0.067	101.65	55.87	1.600	5686.2
補正後				補正後			
$\Delta / ^\circ$	$\Psi / ^\circ$	$n_s$	$k_s$	$\Delta / ^\circ$	$\Psi / ^\circ$	$n$	$d / \text{\AA}$
176.05	23.92	3.774	0.272	98.63	55.54	1.602	5659.1

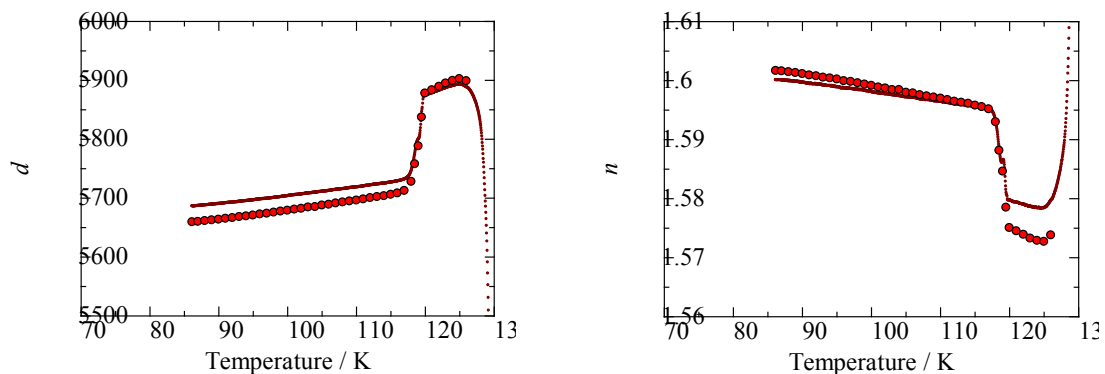


Fig. 5-4  $T_d = 86.6 \text{ K}$  の試料の昇温中の  $d$ 、 $n$  の変化の補正前（茶）後（赤）。補正の前後で値は変わるが熱膨張など全体の挙動は大きくは変わらない。



#### 5-4 膜厚および屈折率の変化の蒸着温度依存性

それぞれの試料を 5-2 節のように窓の影響を補正した結果、得られた膜厚  $d$ 、屈折率  $n$  の蒸着温度依存性を Fig. 5-5、5-6 に示した。膜厚に関しての縦軸は、同一の構造の過冷却液体状態になっていると考えられるそれぞれの試料の 122 K の膜厚  $d(122\text{ K})$  を基準に規格化した。図中の値は蒸着温度  $T_d$  を表す。黒点線と赤点線は具体的には後述するが、前者はそれぞれの試料の過冷却液体部を平均した線、後者は液体の EB の密度の温度依存性の式 [5] から見積もった外挿線である。Si 基板の蒸着試料は、測定値の SN が Au 基板の場合に比べて全体的に良くなった。これは、光軸面での調整だけでなく基板の表面特性により形成された試料の状態が若干異なることも原因と考えられる。

Fig. 5-5 の膜厚、即ち体積や密度に関して、低い  $T_d$  では過冷却液体の外挿線（黒点線）より体積の大きい、即ち低密度な蒸着ガラスが形成され、 $T_d$  が高くなるにつれて過冷却液体の外挿線に近いガラスが形成される傾向があった。 $T_d = 64.9\text{ K}$  は、Fig. 5-3 の  $T_d = 67.3\text{ K}$  の試料に類似した挙動になった。即ち蒸着直後にガラス状態の試料は 110 K 付近までゆるやかに熱膨張した後、構造緩和による収縮が起こりガラス転移して過冷却液体になり、その後過冷却液体状態で熱膨張して 125 K 付近で結晶化が起こる。 $T_d = 74.7\text{ K}$  以上では Fig. 5-1 に類似した挙動を示した。即ち前者と異なり、構造緩和による膨張が起こりガラス転移して過冷却液体になった。

$T_d = 86.6\text{ K}$  と  $95.8\text{ K}$  の試料の蒸着直後の体積は、同温の過冷却液体の外挿線の値より小さくなっており、高密度なガラスが形成されていることを示している。ただし、光干渉法により測定した Au 基板で作成した試料は  $T_d = 0.85 \sim 0.95 T_g$  で高密度なガラスを形成したのに対し、Fig. 5-5 では  $T_d = 0.75 \sim 0.85 T_g$  に相当する範囲で高密度なガラスが形成されている。これは蒸着速度の違いや 5-2 節で述べた基板の表面特性の違いが原因と考えられる。光干渉法では、蒸着速度が  $30\text{ Å/s}$  程度だったのに対して、今回の測定では  $3\text{ Å/s}$  と  $1/10$  程度の蒸着速度である。蒸着速度が遅いと低温でもより安定、高密度なガラスを形成する傾向があるため Fig. 5-5 の結果となったと考えられる。

また、EB の密度の温度依存性(160 ~ 320 K)は、(5-1)式のように報告されている[5]。

$$\rho(T) = 0.885[1 - 0.000995(T - 273.2\text{ K})] \quad \dots(5-1)$$

基板に蒸着した試料の一次元的な膨張を仮定すると、膜厚即ち体積の変化は密度の逆数(5-2)式とみなし、(5-1)(5-2)式から求めた(5-3)式が Fig. 5-3 の赤の点線である。

$$d(T)/d(122\text{ K}) = \frac{\rho(122\text{ K})}{\rho(T)} \quad \cdots(5-2)$$

$$d(T)/d(122\text{ K}) = \frac{1.150}{1.272 - 0.000995T} \quad \cdots(5-3)$$

また、先程述べた過冷却液体の外挿線（黒点線）は Table 5-2 のようにそれぞれの試料の過冷却液体部分を最小二乗法で求めた近似直線の傾きと切片を平均したものである。Fig.5-5 において黒の点線と文献を元にした赤の点線の傾きは近いため、仮定した一次元的な過冷却液体の熱膨張は妥当だと考えられる。また、Table 5-2 において、 $T_d$  が高くなるにつれ傾きがわずかに緩やかになる傾向がある。それぞれの試料が完全に同一の過冷却液体になっているのではなく、それぞれの蒸着ガラスの構造の違いがガラス転移後にも残存し膨張率に違いがでていないのかと考えられる。

Fig.5-6 の  $n$  の場合についても過冷却液体の外挿線（黒点線）は、Table5-2 と同様に Table5-3 のようにそれぞれの試料の過冷却液体状態の近似直線の傾き、切片を求め、その平均を元にした。 $n$  の蒸着温度依存性に関しても、全体的には膜厚と似たような挙動をとった。低い  $T_d$  では過冷却液体の外挿線より  $n$  が小さいガラスが蒸着直後に形成され、 $T_d$  が高くなるにつれて過冷却液体の外挿線より  $n$  が大きいガラスが形成される傾向があった。こうした蒸着温度依存性は、Au 基板において光干渉を利用した方法で調べた時の傾向と一致している。また、Table 5-3 に関しても Table 5-2 と同様に、 $T_d$  が高くなるにつれ傾きが緩やかになる傾向が見られた。

以前に見積もった  $n$  の値は波長 514.5 nm において 116.7 K では 1.615 であった[6]。また、293 K での屈折率は波長 514.5 nm において 1.503、波長 632.8 nm において 1.493 と見積もられる[7]。293 K のそれぞれの波長の屈折率の比を元に波長依存性を考慮すると、116.7 K の波長 632.8 nm における屈折率は 1.603 程度と見積もられる。Fig. 5-6 の黒点線の 116.7 K における  $n$  は 1.574 であるため、以前 Lorentz-Lorenz の式[8]や密度依存性[5]から見積もった  $n$  は全体的に大きく見積もられていた可能性があると考えられる。

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m \quad \cdots(5-4)$$

Fig. 5-6 の屈折率について、全体的な傾向としては Fig. 5-5 の膜厚の大小関係を逆転したものになっている。しかし、 $T_d = 64.9, 67.3\text{ K}$  の試料は Fig. 5-5 の膜厚では全温度領域

でほぼ近い変化量となっているのに対し、Fig. 5-6 の屈折率ではガラス転移前で値が異なる。また、 $T_d = 70.6 \text{ K}$  の試料は屈折率が著しく大きくなるなど、低温領域においては必ずしも膜厚変化量と屈折率は 1 対 1 に対応していない。これは過去に光干渉を利用した方法で蒸着ガラスの際に仮定した Lorentz-Lorenz の式[8]の  $d$ 、 $n$  の関係が低温では崩れていることを意味するのではないかと考える。蒸着ガラスとガラス転移後の過冷却液体で  $R_m$  が異なるのは、M. D. Ediger らの蒸着 IMC ガラスにおいて異方性を考慮した  $R_m$  でも確認されている[9]。

Table 5-4 にそれぞれの試料の蒸着温度  $T_d$  に対しての構造緩和開始温度  $T_r$ 、ガラス転移温度  $T_g$ 、過冷却液体状態の  $122 \text{ K}$  における  $n$  を示した。 $T_d$  が高くなるにつれ、 $T_r$ 、 $T_g$  ともに高くなる。これは以前の光干渉法で調べた EB の蒸着ガラスで見られた傾向と同様である。Table 5-4 で  $T_d = 74.9 \text{ K}$  の試料で高密度ガラスに近いものができたが、以前の光干渉法における  $T_d = 78 \text{ K}$  の試料は低密度ガラスが形成された。前者の  $T_g$  が  $116.2 \text{ K}$  で、後者も  $116.3 \text{ K}$ [8]とほぼ近い値を示した。このことから昇温速度が同じ場合の  $T_g$  は、蒸着ガラスの構造より  $T_d$  に強く依存するのではないかと考えられる。

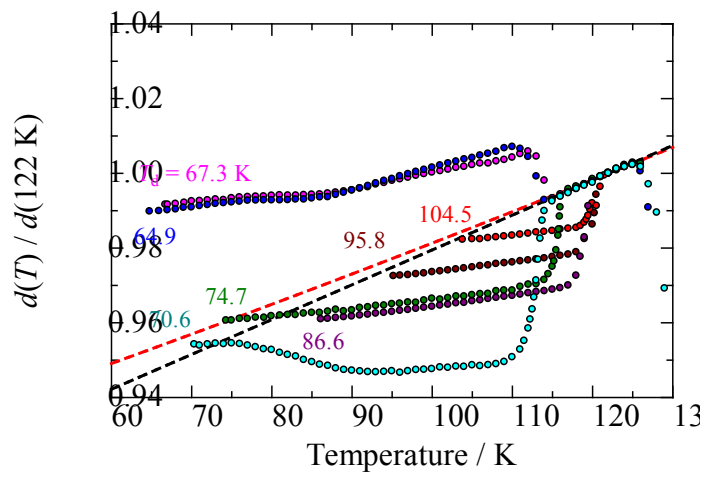


Fig. 5-5  $d$  の  $T_d$  依存性

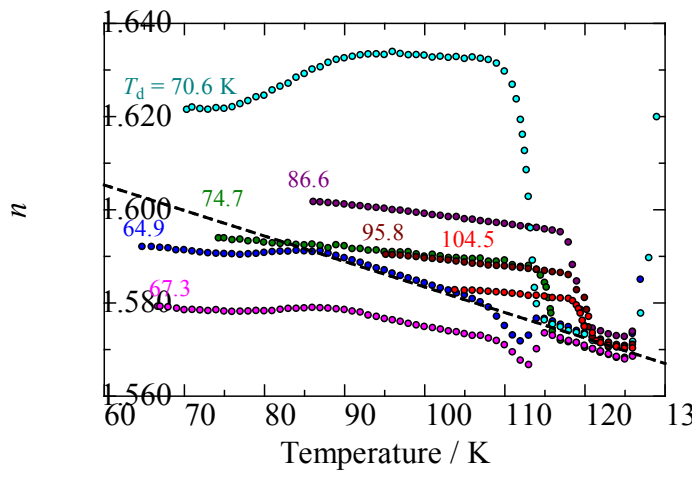


Fig. 5-6  $n$  の  $T_d$  依存性

Table 5-2 Fig.5-5 でそれぞれの試料の過冷却液体部に近似直線を引いた時の傾きと y 切片

$T_d / \text{K}$	傾き	y切片
64.9	0.001026	0.87
67.3	0.000955	0.88
70.6	0.001035	0.87
74.7	0.000935	0.89
86.6	0.000922	0.89
95.8	0.000865	0.89
104.5	0.000785	0.90
平均	0.000932	0.89

Table 5-3 Fig.5-6 でそれぞれの試料の過冷却液体部に近似直線を引いた時の傾きと y 切片

$T_d / \text{K}$	傾き	y切片
64.9	-0.000650	1.6514
67.3	-0.000566	1.6386
70.6	-0.000658	1.6517
74.7	-0.000546	1.6360
86.6	-0.000558	1.6420
95.8	-0.000471	1.6294
104.5	-0.000381	1.6178
平均	-0.000547	1.6381

Table 5-4 試料の蒸着条件とそれぞれの  $T_r$ 、 $T_g$ 、 $n$ 

$T_d / \text{K}$	蒸着速度 / $\text{\AA}/\text{s}$	$T_r / \text{K}$	$T_g / \text{K}$	補正後 $n(122 \text{ K})$
64.9	3.0	111.2	114.1	1.5721
67.3	3.3	111.3	114.9	1.5696
70.6	3.6	110.8	114.5	1.5713
74.7	3.0	113.6	116.2	1.5693
86.6	3.0	117.5	119.8	1.5739
95.8	2.8	118.2	120.9	1.5719
104.5	2.9	118.7	121.2	1.5714

## 5-5 偏光解析法による研究の現時点におけるまとめ

補償子付き回転検光子型の偏光解析による装置を製作して、既存の真空チェンバーに取り付け、蒸着ガラスの膜厚、屈折率の蒸着温度依存性を調べた。試料は以前光干渉法で調べたエチルベンゼン (EB) を用いて、基板は Au 基板および Si 基板を用いた。また、Si 基板の結果については真空チェンバーの窓による影響の補正も行った。

過去の Au 基板における光干渉の測定とは蒸着速度や膜厚が異なるが、本研究の Au 基板、Si 基板どちらの場合も各試料の熱膨張や構造緩和による収縮や膨張といった挙動は、光干渉法で得られた結果と同様に見られた。しかし、過冷却液体状態は、Au 基板の高温蒸着試料では明確に観測されず、低温蒸着試料においてもガラス転移後 3 K 程度の範囲しか観測されなかった。そして、ガラス転移直後や過冷却液体になった直後に見かけ上では膜厚の急激な減少が観測された。これは液体-液体緩和により生じた密度不均一が原因の一つとして考えられ、この領域での解析値は意味を持たないと考えられる。一方で、Si 基板では 114 ~ 125 K 程度の広い温度領域で過冷却液体状態と考えられる  $d$ 、 $n$  の安定な状態が観測され、液体-液体緩和と考えられるような現象は観測されなかった。

屈折率についても膜厚の増加現象を逆転させた形で類似した挙動になった。これは類似の条件で作成した試料であっても分子の集合状態に相違のあることを示しており、また過去の光干渉法の解析で利用した Lorentz-Lorenz の式で、分子屈折  $R_m$  を一定とした仮定が低温では崩れていることを示す。また、Fig. 5-5 と Fig. 5-6 の中で  $T_d = 70.6$  K の試料の挙動はやはり異常なものであって、真空蒸着法では、他の試料と著しく異なる試料が偶然に生じる可能性が依然として残っている。

以上のように、エチルベンゼンを試料として限定された範囲ではあるが、石井研究室で過去に展開されてきた光干渉法による蒸着分子性ガラスの研究の結果をエリプソメトリーによって再検討した。その結果、蒸着直後の屈折率  $n$  や密度  $\rho$  が蒸着温度  $T_d$  に対して顕著に依存することを確認できた。特に、 $T_d$  が低い場合は  $n$  が小さく、モル体積  $V_m$  が大きい試料が生成することが確認できた。しかし、Au を基板として作成し、光干渉法で解析して得た過去の研究では蒸着直後の  $V_m$  は  $T_d$  が高いと小さくなるという比較的良い相関を持っていた[10]が、本研究ではその相関は確認できなかった。

一方、 $T_d$  が  $T_g$  に近い場合は蒸着直後の  $n$  が大きく、温度上昇させて  $T_g$  に近づくと急激な膨張を示して過冷却液体状態に近づく。このことは比較的再現性よく確かめられた。ここで注目すべきことは、Fig. 5-5 のように過冷却液体状態での膜厚で規格化して膜厚の温

度依存性を比較すると、多くの試料において蒸着直後の相対的厚さは過冷却液体の熱膨張を示す値にほぼ一致することがわかる。この相対的厚さは、過冷却液体での試料の  $V_m$  を基準として、各試料の  $V_m$  を比較していることになるので、本研究の結果は、蒸着直後の  $V_m$  が同じ温度の過冷却液体の  $V_m$  よりも小さい、すなわち異常に高密度の試料は、 $T_d = 86.6$  K の試料を除いて生じなかったということを示している。

以上のことから、Au 基板を用いた場合に蒸着直後の  $V_m$  は  $T_d$  が高い小さいという相関を示したことが事実であったとしても、平面性の良い Si 結晶を基板に用いた場合は、個々の試料における偶然のばらつきはあるが、蒸着時の  $V_m$  は  $T_d$  が高いと大きくなり、過冷却液体の  $V_m$  の温度依存性を低温部に外挿した線により予測できると基本的に考えてよいだろう。興味深いことに、そのようにして作成された試料は同じ温度の過冷却液体とほぼ同じ  $V_m$  をもつが、液体状態でなく固体のガラス状態であって、過冷却液体状態よりもはるかに小さい熱膨張を示す。結果として、それらは  $T_g$  近傍まで温度上昇させて体積が大きくならずに高密度状態を保ち、 $T_g$  直下で急激な熱膨張を伴う構造緩和を示すということが改めて確認された。石井グループが、 $T_g$  に近い  $T_d$  では高密度のガラス状態が生じるとかつて考えたことは実はこういうことだったのだということがエリプソメトリーによって理解できたと言える。

- [1] S. S. Dalal, M. D. Ediger, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 1229.
- [2] D. Yokoyama, C. Adachi, *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 123512.
- [3] 藤原裕之、第 2 版「分光エリプソメトリー」、丸善出版 (2011)
- [4] K. Ishii, Y. Yokoyama, R. Moriyama, H. Nakayama, *Chem. Lett.*, **39** (2010) 958.
- [5] A. J. Barlow, J. Lamb, A. J. Matheson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **292** (1966) 322.
- [6] K. Ishii, H. Nakayama, T. Okamura, M. Yamamoto, T. Hosokawa, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 876.
- [7] M. D. Lechner, Landolt – Börnstein Optical Contents Subvolume B, 38, Digital Edition (1996)
- [8] K. Ishii, H. Nakayama, R. Moriyama, and Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82** (2009) 1240
- [9] S. S. Dalal, M. D. Ediger, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 1229.
- [10] H. Nakayama, K. Omori, K. Ino-u-e, K. Ishii, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 10311.

## 第 6 章 GRRM 法を併用した量子化学計算

### 6-1 量子化学計算の利用

序章で述べたように、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンなどの分子の集合状態に興味を持ち、本研究ではまず、二量体の安定構造を量子化学計算によって理論的に考える。分子系の電子状態は **Schrödinger** 方程式に従うが、現実的に方程式を近似的に解くことが求められる。最近の量子化学計算は、多くの場合 **Gaussian** や **GAMESS** などのプログラムソフトを用いて行われる。本研究では **Gaussian 03**[9]および **Gaussian 09**[10]を使用した。

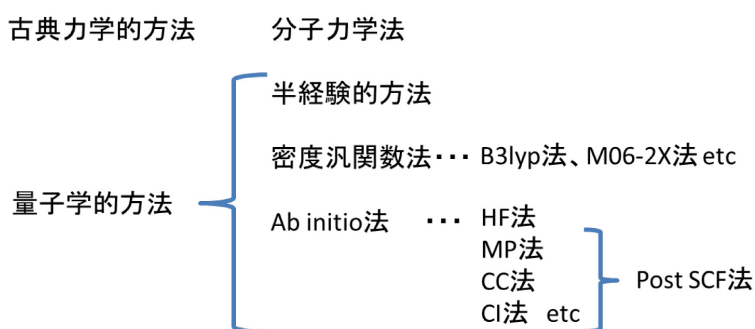


Fig. 6-1 計算化学、量子化学計算の分類

電子状態を考慮しない分子力学法などの古典力学的的方法に対し、量子化学計算は Fig. 6-1 のように分類できる。これらの中には実験値を一切用いない **Ab initio**（非経験的）分子軌道法、計算コスト削減のために実験値等を用いる半経験的分子軌道法、波動関数の代わりにエネルギーを電子密度の汎関数として表した密度汎関数法などがある[1][2]。

**Ab initio** 法にはいくつかの方法があるが、基本となる **Hartree-Fock (HF)** 法と **HF** 法に電子相関による寄与を様々な方法で考慮して加えて改良した **post SCF** 法とに分かれる[2]。そのため、**Post SCF** 法での計算結果と **HF** 法との計算結果の差が電子相関による相互作用エネルギーとして計算できる。また、分散力は電子の相関運動に起因するものなので、電子相関による相互作用エネルギーを分散力として評価することができる[2-5]。7 章では **HF** 法も用いて各分子構造の分散力の寄与を他の計算との差し引きで求めた。

**MP (Møller-Plesset)** 法は、電子相関を摂動として扱うことで分子のエネルギーを計算する。摂動の項は 2 次、3 次…と表せるが、2 次の項まで考慮した方法が **MP2** 法である。次数を上げていくと計算コストが増大していくが、**MP2** 法は計算コストも高すぎず、精度も高めであるため二分子以上の系では一般的によく使用される。ただし、後述する **CCSD**



法等より電子相関の寄与を大きく見積もる傾向にある[3-5]。今回扱うベンゼン、トルエン、エチルベンゼンの分子は、大きな極性を持たず、分散力が主要な分子間相互作用になると考えられる。そのため、本研究の 7 章の GRRM の探索では、分散力も考慮され計算コストも高すぎない MP2 法を用いた。

Coupled Cluster(CC)法は、波動関数を $\Psi = e^{\hat{T}}\Psi_0$ のように励起演算子（クラスター演算子） $\hat{T}$ の指数関数を用いて記述する方法である。二電子励起のみを考慮したものを CCD、一電子励起と二電子励起演算子を考慮したものを CCSD、三電子励起まで考慮したものを CCSDT と呼ぶ。今回 7 章で使用した CCSD(T)法は、三電子励起の寄与は摂動計算で見積もる方法で CCSDT 法より計算コストが軽減される方法である。CCSD(T)法は、MP2 法や他の方法と比べると計算コストは高いが計算結果の精度が非常に高いと一般的に言われ、高精度の計算を目的する場合にはよく使用される。

密度汎関数法(Density Functional Theory : DFT 法) はエネルギーを電子密度の汎関数として計算する。計算コストが低く単分子における計算精度は高いため、B3LYP 法など単分子における安定構造や振動数計算では一般的によく用いられている。しかし、基本的に分散力を考慮しないので、二分子以上の系の計算では構造最適化すると分子間距離が大きく離れすぎる等の問題が起きるため、本研究で扱う二量体などには不向きである。ただし、近年では M06-2X 法など分散力による補正を考慮した DFT 法も開発されている。

Table 6-1 使用した計算レベル

使用計算レベル
MP2/6-31G
MP2/6-311++G(d,p)
M06-2X/6-311++G(d,p)
MP2/aug-ccpvdz
CCSD(T)/aug-ccpvdz
HF/aug-ccpvdz

今回使用した計算レベルを Table 6-1 に示した。表の 6-31G、6-311G、cc-pvdz は基底関数系(basis-set)と呼び、計算においてそれぞれの原子ごとの軌道をどこまで考慮するかといったことを表す。また、基底関数の他に diffuse 関数を意味する+、aug- (augmented の略)や分極基底関数を意味する d,p を追加したものを拡張基底関数と呼び、さらに精度を上げられる。cc-pvdz は、拡張基底関数の一種で分極関数も含まれている基底関数である。

7 章において GRRM で得られた構造に対してさらに精度の高い計算をするために、分極基底関数を含んだ計算レベルを用いた。分子の軌道は単原子の軌道とは異なり、軌道の形が少し歪む。他の原子と結合をつくった結合方向に電子分布が偏るため、原子が分極する

ためである。そのため、H 原子には p 軌道を、H 以外の原子に d,p 軌道をさらに追加することで、分極効果を考慮する。

また、分極効果以外に軌道の広がりも考慮するため、diffuse 関数も用いた。van der waals 結合や水素結合など弱くて結合長の長い結合が存在する場合は、離れた領域にまで電子分布が広がる。そのため、通常よりも空間的に広く分布した軌道を考える必要がでてくる。

## 6-2 GRRM 法とは

一般的な量子化学計算では通常、Fig. 6-2 のように適当な 1 つの初期構造を設定し、そこから構造最適化を行うことで初期構造に近い 1 つの平衡構造を計算するという方法をとる。しかし、こうした安定構造の模索には、初期構造の設定の仕方によって最終的な安定構造が異なり、計算された構造が最安定である保証がないといった欠点がある。



Fig. 6-2 一般的な量子化学計算(Gaussian など)

このため、本研究ではまず GRRM 法を用いて、系統的な構造の探索を行った。GRRM は、Fig.6-3 のように 1 つの安定構造から、初期構造には依存せず同化学組成の平衡構造、遷移構造を探索し、それらを結ぶ反応経路を得ることが可能なプログラムである。Fig. 6-3 のように同化学組成なら結合状態の異なるものも含まれる。ただし、GRRM 自体には量子化学計算を行う機能はないので、個々の構造に関する量子化学計算は Gaussian 等を併用する。GRRM 法は、2004 年頃から前田、大野らによって開発された [6][7][8]。

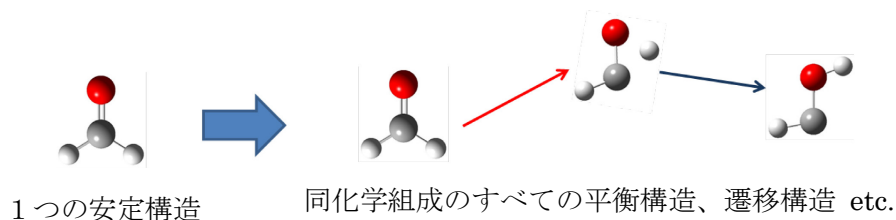


Fig.6-3 GRRM プログラム

Fig. 6-4 は模式的に一般的なポテンシャル面を表したもので、ある平衡状態 EQ から左へ行くと解離チャンネル DC と向かい、右へ向かうと遷移状態 TS を経由して別の平衡状態 EQ' へと移る様子を示している。EQ 地点で緑点線のような調和ポテンシャルを仮定すると、この調和ポテンシャルに比べ実際のポテンシャルは下方方向への歪み、すなわち非調和下法歪み(Anharmonic Downward Distortion : ADD) が発生していることがわかる。GRRM では、この ADD が、様々な平衡構造や反応経路を追跡の羅針盤となる。

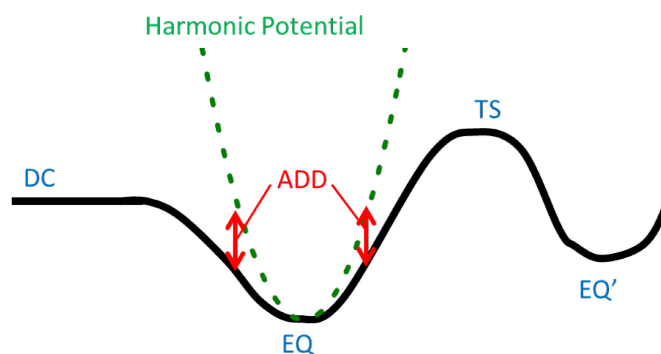


Fig. 6-4 GRRM の原理

ADD の大きさに基づき、1つの EQ から TS、別の EQ 経路を見つけ出し、Fig.6-5 のように芽づる式に構造を探索していく。そして、終点の解離チャンネル DC で探索は終了する。このような形で探索するため、反応経路でつながった範囲ならば初期構造に依存せずすべての平衡構造や遷移状態を得ることができる。

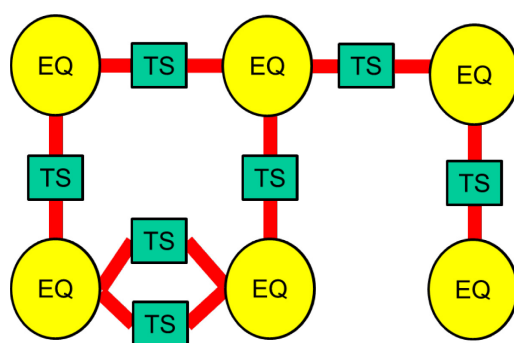


Fig.6-5 GRRM の構造探索

本研究では、分子の二量体の安定構造が平衡構造 **EQ** に相当する。それぞれの試料分子の二量体の安定構造を系統的に探索するため、**GRRM** を使用した。また、二量体の計算には分散力の相互作用を考慮し、多くの構造の計算をする必要がある。そのため、7 章において **GRRM** の探索は **MP2/6-31G** の計算レベルで行い、探索終了後に得られた個々の構造に対して **Gaussian** を使いレベル **MP2/6-311++G(d,p)** での構造最適化やエネルギー計算をした。また、一部の安定構造は **CCSD(T)** 法を用いてより高い精度の計算を行い、それぞれの構造の安定化エネルギーを比較した。

### 6-3 使用計算機

使用した計算機 3 機種のスぺックを Table 6-2 に示した。ワークステーションはすべて **HPC** 社製である。計算機の計算速度や性能は、③、②、①の順に高い。**GRRM** の探索は、②と③の計算機を用いた。その他の個々の量子化学計算は、①、②、③の計算機のいずれかを使用した。

Table 6-2 ワークステーションの型番及びスぺック

計算機	型番	CPU	コア数	メモリ
①	HPC5000-XH208TS-SIP	Xeon X5472	2CPU8Core	8 GB (2 GB × 4)
②	HPC5000-XW218TS-SIP	Xeon X5690	2CPU12Core	96 GB (8 GB × 12)
③	HPC5000-XI216TS-D8	Xeon E5-2687W	2CPU16Core	128 GB (8 GB × 16)

計算機	Gaussian バージョン	GRRM
①	Gaussian03	なし
②	Gaussian09	11.01
③	Gaussian09	11.01

- [1] 平尾公彦、武次徹也「すぐできる量子化学計算ビギナーズマニュアル」(2006) 講談社
- [2] 原田義也「量子化学」上下巻 (2007) 裳華房
- [3] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *nnm* **124** (2002) 104.
- [4] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 144323.
- [5] S. Tsuzuki, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 2584.
- [6] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **384** (2004) 277.
- [7] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 5742.
- [8] K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 8933.

- [9] M. J. Frisch et al., Gaussian03, Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT 06492, USA.
- [10] M. J. Frisch et al., Gaussian09, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT 06492, USA.

## 第7章 GRRM 法による二量体分子構造の探索と高レベル計算による検討

### 7-1 計算、探索条件

ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンの二量体構造を GRRM (version 11) [1-3] で探索した。各分子の探索条件などを Table 7-1 に示した。計算機は 6-3 節で述べた番号の②、③を使用し、エネルギー計算は Gaussian09 [4]、計算レベル MP2/6-31G で行った。GRRM の探索終了後、得られた構造はさらに高い計算レベルで構造最適化した。こちらは、計算機は① ~ ③のいずれかを用い、Gaussian03 [5] または 09[4] を使い、計算レベル MP2/6-311++G(d,p) で Counterpoise 法による BSSE 補正[6,7] も行った。

GRRM の探索において、効率化のため以下の条件を設定した。(i) ランダムに形成した 24 種の初期構造から探索開始、(ii) 結合距離はフェニル基の C-C は 1.5 Å (トルエンの場合は 1.6 Å \*)、アルキル基の C-C は 1.6 Å、フェニル基とアルキル基共に C-H は 1.2 Å 以内に制限した。これらの条件は、分子の構造が崩れた際、例えばベンゼン分子から H が解離するなどした際、その探索経路を途中で打ち切るためである。(iii) 解離判定\*\*をデフォルトの 1.3 倍(トルエンは 1.2 倍\*)に設定した。こちらは、二量体など分子間の距離が長い場合に解離と判定され、探索を途中で打ち切られるのを防ぐためである。(iv) large-ADD-following (lADDf) 法[8]を用いるため、LADD というパラメータを 5 に設定し、探索を高速化した。これにより、それぞれの EQ 構造において ADD が大きい 5 個の経路以外は探索を省略する。また、NLOWEST というパラメータを 24 に設定し、LADD = 5 を適用する EQ を安定な上位の EQ 24 個のみにした。(v) ベンゼン以外は TS 構造の最適化を省略し、EQ 構造のみの探索をした。

Table 7-1 各分子の探索条件

	ベンゼン	トルエン	エチルベンゼン
計算レベル	MP2/6-31G		
初期構造	ランダムな24種		
LADD	5		
NLOWEST	24		
結合距離	フェニル基CC / Å	1.5	1.6
	アルキル基CC / Å	1.6	1.6
	CH / Å	1.2	1.2
TS構造探索	有	無	無
解離判定	1.3	1.2	1.3
使用計算機	③	②	②
計算時間 / h	338	788	3483

脚注

\* これらの設定は計算経験が不十分であったためにそのような値にした

\*\* GRRM プログラムの中で、この条件は原子半径などを元にして元素ごとに複雑に設定されている

## 7-2 ベンゼンの二量体構造の探索

ベンゼン二量体の安定構造と TS 構造を探索した。計 8 種の EQ 中、ベンゼン二量体とみなせるのは 3 種のみで、他の 5 種の構造はベンゼンの分子形ではなかった。また、TS 構造は 7 種得られたが、ベンゼン二量体の 3 種の EQ 構造同士に関係している TS 構造は 3 種であった。得られたベンゼン二量体の 3 種の EQ の構造を Fig. 7-1 に示した。

T 字型の EQ0 は一方の分子の CH と他方の分子の  $\pi$  電子面が垂直に配向した形ではなく、少し斜めに傾く形になった。これは多く研究されている一方の分子の CH が他方の分子に垂直に配向した T 字型[9-11,27]とは異なるが、E. C. Lee らの Tbr 型の構造と類似している[28]。ただし、Fig.7-1 の T 字型はベンゼン環の平均面同士の角度に関しては  $89.1^\circ$  とほぼ垂直に近い。また、上方の分子の環の面は下の分子の環の C—C 結合の間にくるような形に配置されている。下方の分子の環の面と CH 基の H との距離(青点線)は  $2.60 \text{ \AA}$  だった。H 原子の van der Waals 半径が  $1.2 \text{ \AA}$ 、 $\pi$ 電子の厚さの半分の  $1.7 \text{ \AA}$  とすると[20]、ベンゼン環の CH と  $\pi$ 電子系による相互作用、即ちベンゼン環 CH/ $\pi$ の相互作用ができていると考えられる。この T 字型の配置はベンゼンの結晶においても、類似した構造が見られる[12]。

$\pi/\pi$ 型の EQ1 は、環の中心に他方の分子の環の C が重なるような形になった。この重なり方は、過去に報告されてきた  $\pi/\pi$ 型の形[9]と類似している。環の平均面と他方の分子の C との距離(緑点線)は  $3.581 \text{ \AA}$  で、これはグラファイトの結晶の面間隔  $3.354 \text{ \AA}$  [13]に近い。また、 $\pi/\pi$ 型の環の平均面同士はほぼ平行で、 $\pi/\pi$ の相互作用ができていると考えられる。また、 $\pi/\pi$ 型の構造は解離判定 1.2 倍の設定では得られなかったため、以降の探索（エチルベンゼン）の際には 1.3 倍に設定した。

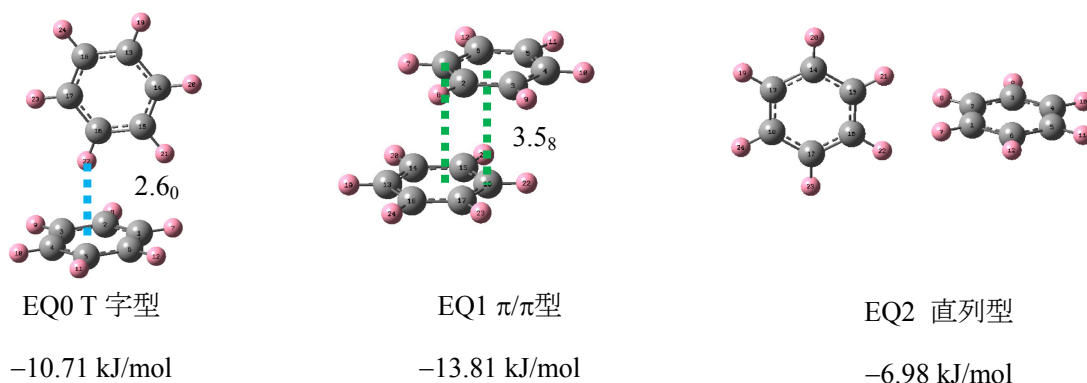


Fig. 7-1 ベンゼン二量体の EQ 構造 (MP2/6-311++G(d,p))及び安定化エネルギー。図中の数字は単位  $\text{\AA}$  での点線の距離 (H、C 原子とフェニル基の平均面との間)。



直列型の EQ2 は環の面と他方の分子の環の面が垂直になるような形になった。垂直型の環の平均面同士の角度は 89.8° でほぼ垂直になっていた。今回得られた中では安定化エネルギーの絶対値はもっとも小さく、隣接部分の分散力が主要な相互作用と考えられる。

Table 7-2 ベンゼン二量体の各 EQ の安定化エネルギー  $\Delta E$

EQ number	$\Delta E$ (MP2/6-31G) /kJ/mol	$\Delta E$ (MP2/6-311++G(d,p)) /kJ/mol
EQ0	-11.02	-10.71
EQ1	-8.63	-13.81
EQ2	-7.91	-6.98

Table 7-2 にそれぞれの構造の安定化エネルギーの値を示した。安定化エネルギーは  $\Delta E = E_{\text{dimer}} - 2E_{\text{monomer}}$  で求めた。MP2/6-31G では、T 字型の EQ0 が最安定だったが、BSSE 補正も行った MP2/6-311++G(d,p) では、 $\pi/\pi$  型の EQ1 が最安定となった。これは MP2 では基底関数が大きくなると  $\pi/\pi$  相互作用など分子間の相互作用を過剰に見積もる[14]ことがあるのも起因していると考えられる。

Fig. 7-2 に得られた TS 構造 3 種類を示した。Fig. 7-2 の TS0 の構造は、Fig. 7-1 に示した T 字型構造の上の分子が 60 度回転し T 字型になるまでの間になる TS 構造である。Fig. 7-1 の EQ 0 では下の分子の C-C 結合の間に交わるように上のベンゼン分子の面は配置されているが、Fig. 7-2 の TS0 では下の分子の C-H 結合の線上に上のベンゼン分子の面は配置されている。この時のポテンシャル曲面は Fig. 7-3 のようになり、赤丸で示した TS0 構造の 0.03 kJ/mol の山を越える形となる。以降の図含め、ポテンシャル曲面のエネルギーは MP2/6-31G のものであり、縦軸のエネルギーは EQ0 のエネルギーを 0 の基準にしている。

TS1 の構造は、T 字型の EQ0 の分子配置が入れ替わって再び T 字型になる間にとる構造である。この時のポテンシャル曲面は Fig. 7-4 に示したような形になっており、一度 TS0 の構造を取った後に、TS1 の 2.8 kJ/mol の山を越える。

TS2 は T 字型構造の EQ0 が、垂直型の EQ2 の配置になるまで取る構造である。Fig. 7-5 にそのポテンシャル曲面を示した。TS2 と TS1 のエネルギーが大きく変わらないことから、T 字型構造は EQ2 のような他の構造へと変化しやすいのではないかと考えられる。一方で、 $\pi/\pi$  型構造の EQ1 に関連した TS 構造は、探索では得られなかった。これは、 $\pi/\pi$  構造の安定性が高く、他の構造へ容易に変わらないことを示唆していると考えられる。



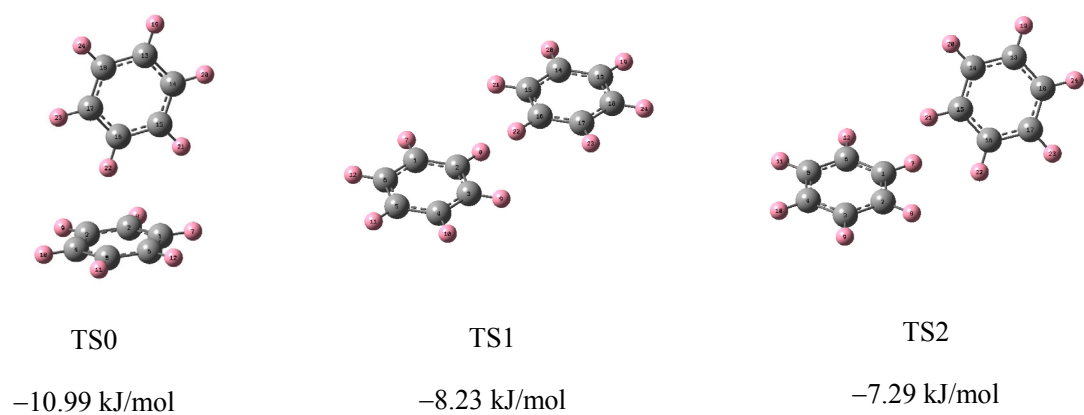


Fig. 7-2 ベンゼン二量体の TS 構造

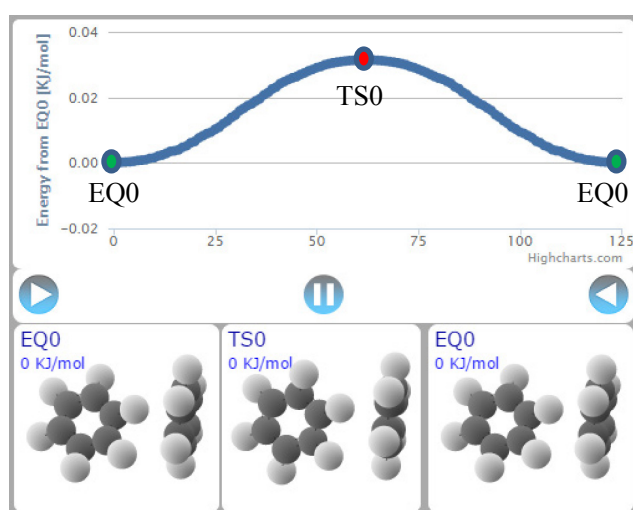


Fig. 7-3 ベンゼン二量体の T 字構造の EQ0 から T 字構造 EQ0 へ構造変化する際のポテンシャル曲面

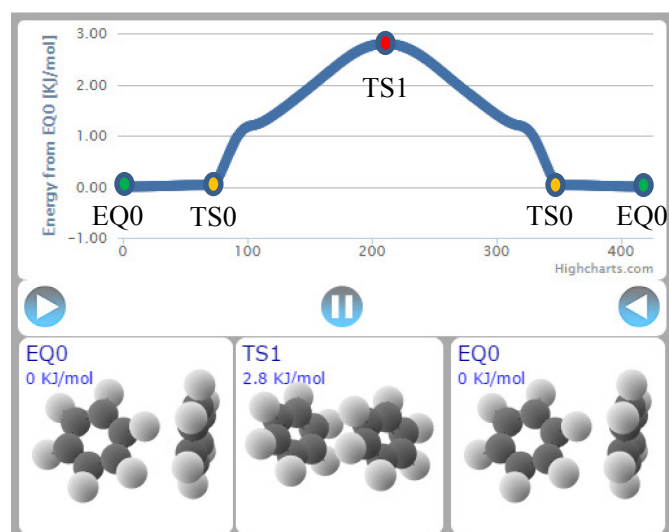


Fig. 7-4 ベンゼン二量体の T 字構造の EQ0 から分子配置が入れ替わって再び T 字構造 EQ0 へ構造変化する際のポテンシャル曲面

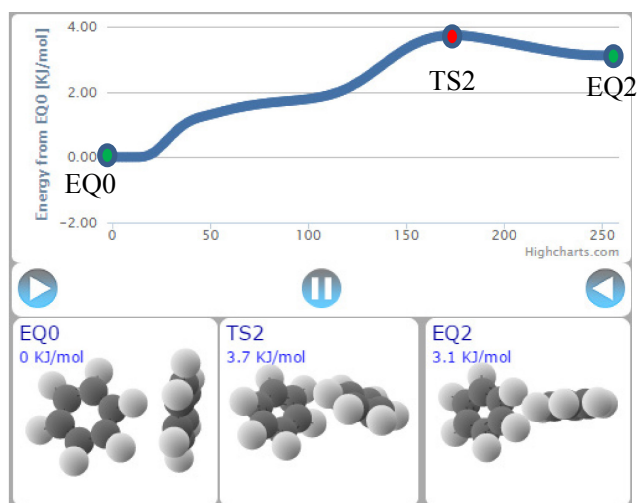


Fig. 7-5 ベンゼン二量体の T 字構造の EQ0 から垂直構造の EQ2 へ構造変化する際のポテンシャル曲面

### 7-3 トルエンの二量体構造の探索

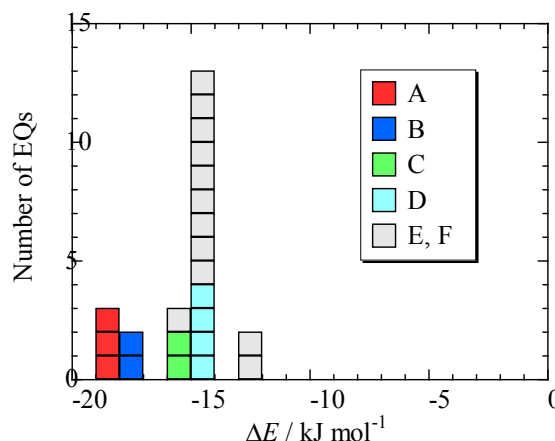


Fig. 7-6 トルエン二量体のエネルギー分布 (MP2/6-31G)

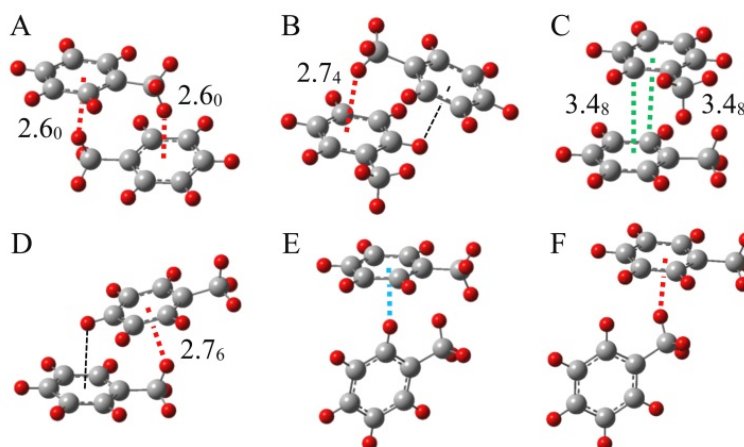


Fig. 7-7 トルエン二量体の代表的な EQ 構造。A～DはMP2/6-311++G(d,p)、E、FはMP2/6-31G。

図中の数字は単位Åでの点線の距離 (H、C原子とフェニル基の平均面との間)。

探索の結果 32 種の EQ 構造が得られ、その内トルエン二量体とみなせる EQ は 23 種であった。また、23 種の構造を MP2/6-311++G(d,p)で構造最適化すると最終的に安定な構造は 11 種になった。GRRM の探索で得られた 23 種の構造のエネルギー分布(MP2/6-31G)は Fig. 7-6 のようになった。図中のアルファベットは構造の種類を表し、代表的な構造は Fig. 7-7 に示した。例えば、Fig. 7-6 の -19 kJ/mol ~ -18 kJ/mol の範囲では Fig. 7-7 の A のような構造が 3 種得られたことを示す。Fig. 7-7 の A や B 中の赤点線はメチル基の CH と他方の分子のフェニル基で CH/π相互作用を表し、B や D の黒線はフェニル基に対しての CH の位置を示し、C の緑線はπ/πの相互作用を表し、E の水色線はフェニル基 CH と他方分子のフェニル基との相互作用を表す。

A の 2 つの CH/πが存在する構造はメチル基 CH/πの構造を 2 つ持っており、逆平行型と呼

ばれる構造[15-17]に近い。得られた 3 種の A の構造は、それぞれメチル基が回転して向きが異なっていた。A と類似した構造はトルエンの結晶の安定な $\alpha$ 相[18]においても存在し、準安定な $\beta$ 相[19]には存在しない。また、過去に計算されたこれらに近い構造は、CH/ $\pi$ の存在については指摘していなかった[15-17]。

次に安定な Fig. 7-7 の B の構造及びそれに類似した構造は、メチル基 CH/ $\pi$ の相互作用と黒点線のようなフェニル基に対してフェニル基の CH が図のような配置を取る構造になっていた。この黒点線のような配置は D の構造においても見られた。この配置は、E の青線に示したフェニル基 CH/ $\pi$ とは異なると考えられる。黒点線の距離が約 2.9 Å で、これは H 原子と C 原子のファンデルワールス半径[20]の合計に近い。E の構造の青線は計算レベル 6-31G であるが、約 2.5 Å となっており、こちらはフェニル基 CH/ $\pi$ の相互作用が存在していると考えられる。相互作用の種類や配置から B の構造と後述する D の構造は似ていると考えられる。

Fig. 7-7 の C の構造は、2 つのメチル基が約 60 度になるような形で $\pi$ 電子系が重なり合っている。また、フェニル基の平均面と平均面の間の角度は 1.9 ° でほぼ平行に近い。Fig. 7-7 に示した緑線の距離 3.48 Å は、ベンゼン二量体の $\pi/\pi$ の面との距離 3.58 Å とほぼ同程度になっていた。もう一つの C と類似した構造は、メチル基の角度が約 120 度になっていた。しかし、メチル基の角度が 180 度になっているような $\pi/\pi$ 構造[14]は得られなかった。これは、180 度の場合 A のような構造に相当するポテンシャル曲面の極小に入ってしまうためではないかと考えられる。

それぞれの構造のフェニル基の平均面同士による二面角 $\theta$ は、構造 A、B、D は 12 ~ 19° だった。一方、E、F は約 80° で、これはベンゼン二量体の T 字型[9-11,27]と類似している。しかし、E、F やそれに類似した構造は高い計算レベルで構造最適化を行うと他のグループの構造へと変わった。過去の報告においても、トルエン二量体の T 字型配置は不安定と言われている[15,16]。これは、EQ 周辺のエネルギーポテンシャル曲面の傾き、極小の範囲が狭いためではないかと考えられる。

Table 7-3 にそれぞれの構造の安定化エネルギー $\Delta E$ を示した。E、F の構造の欄が空白なのは、前述したように MP2/6-311++G(d,p)では構造最適化で別の構造へと変わったためである。MP2/6-31G の計算は BSSE 補正をしていないため全体的に絶対値が大きくなっていると考えられる。また、MP2/6-311++G(d,p)の計算は BSSE 補正をしたが、MP2 の計算はエネルギーを過剰に見積もる傾向があるため実際は表の値より絶対値は数 kJ/mol 小

さいと考えられる。ただし、同一の計算レベルでのそれぞれの構造のエネルギーの比較には影響ないとする。それを踏まえて安定化エネルギーを比較すると、最も安定な構造は A 及びそれに類似した 2 つのメチル CH/ $\pi$ 相互作用を含んだ構造となった。以前の S. Tsuzuki らは分子間の距離を少しづつ変えて調べた報告[14]では、C の構造に類似したものが最も安定であった。A の構造は CH/ $\pi$ を含んだ構造であり、S. Tsuzuki らの計算した $\pi/\pi$ 相互作用による逆平行型とは異なる。そして、今回の計算結果では C より A の構造の方が数 kJ/mol 安定となった。

構造 A、B、D の構造の赤線は 2.6 ~ 2.8 Å で、多くの有機化合物の結晶で見られる CH/ $\pi$ 相互作用の平均距離  $2.75 \pm 0.10$  Å と同程度である[21]。これらの距離は H-と C-のファンデルワールス半径 1.2 と 1.7 Å の合計[20]より短い。分子内、分子間の CH/ $\pi$ 相互作用の存在は芳香環が含まれる有機化合物の多くで確認されている[21, 22]。この相互作用は弱い水素結合と呼ばれることもある[22]。しかし、これらは一般的な水素結合[23]XH $\cdots$ Y とは異なる。X、Y はそれぞれ酸素原子や窒素原子など電気陰性度の大きい原子を意味し、Y の非共有電子対が H 原子を安定化させる。CH/ $\pi$ 相互作用の主要な要因は分散力によるものと考えられる[22]。また、CH/ $\pi$ 相互作用は弱い相互作用と都筑、藤井らに指摘されている[24]。しかし、今回の探索結果はトルエンの二量体の構造決定において、CH/ $\pi$ 相互作用は重要であることを示している。A の構造と C の構造の安定化エネルギーの差は、トルエンの二量体においては $\pi/\pi$ 相互作用より CH/ $\pi$ 相互作用の方が優勢であることを示す。

Table 7-3 トルエン二量体の各 EQ の安定化エネルギー  $\Delta E$

EQ	$\Delta E$ (MP2/6-31G) /kJ/mol	$\Delta E$ (MP2/6-311++G(d,p)) /kJ/mol
A	-18.34	-21.33
B	-17.74	-20.61
C	-15.87	-19.90
D	-14.67	-17.86
E	-14.67	
F	-12.13	

## 7-4 エチルベンゼンの二量体構造の探索

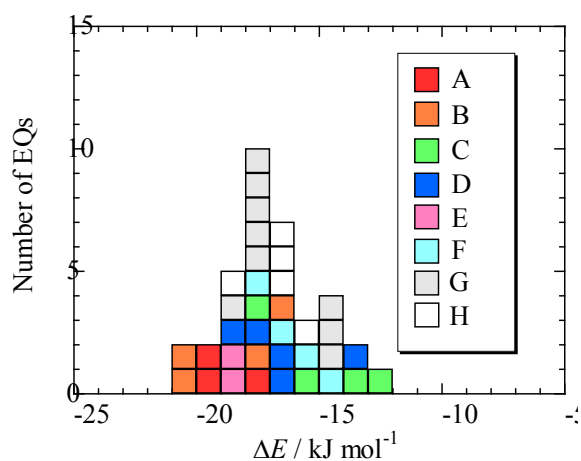


Fig. 7-8 エチルベンゼン二量体のエネルギー分布。エネルギーは MP2/6-31G の値。

探索で合計 59 種の構造が得られ、その内エチルベンゼンの二量体とみなせる構造は 36 種だった。36 種の構造のエネルギー分布を Fig. 7-8 に示した。図中のアルファベットは、Fig. 7-9 に示した構造に対応している。それぞれの代表的な構造は、Fig. 7-9 に示した。トルエン二量体の場合と同様に安定化エネルギー値  $\Delta E$  は、計算レベル MP2/6-31G で  $\Delta E = E_{\text{dimer}} - 2E_{\text{monomer}}$  から計算した。また、Fig. 7-9 の構造の  $\Delta E$  は、Table 7-4 に示した。

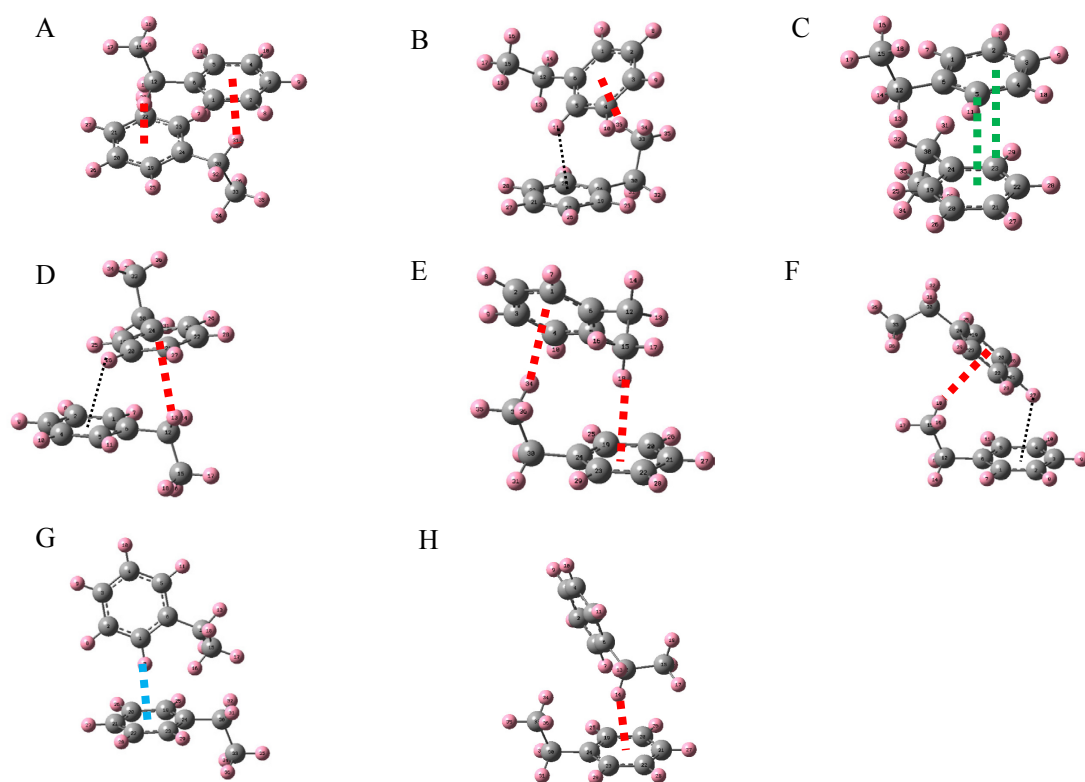


Fig. 7-9 エチルベンゼン二量体の EQ 構造

Table 7-4 エチルベンゼン二量体の各 EQ の安定化エネルギー  $\Delta E$ 

EQ number	$\Delta E$ (MP2/6-31G) /kJ/mol	$\Delta E$ (MP2/6-311++G(d,p)) /kJ/mol
A	-19.81	-22.46
B	-20.57	-21.73
C	-17.55	-21.55
D	-18.03	-20.43
E	-18.11	-19.71
F	-17.16	-18.98
G	-18.02	-17.75
H	-18.82	

A の構造は、フェニル基とエチル基の $\alpha$ 位の CH による相互作用  $\alpha\text{CH}/\pi$  (赤点線) が 2 つできている。この構造は、Fig. 7-8 に示したように MP2/6-31G では  $-20 \sim -19$  kJ/mol の範囲で 2 種得られたが、MP2/6-311++G(d,p) で計算したところ Table 7-4 に示したように最安定な構造となった。図中に示していないもう 1 種類の構造は、エチル基  $\alpha$  位の水素の向きが若干異なった。エチルベンゼンの A の構造は、トルエンの最安定構造 A とよく似ている。

B の構造は、フェニル基とエチル基の $\beta$ 位の CH による  $\beta\text{CH}/\pi$  の相互作用ができている。また、上の分子のフェニル基の CH が下の分子のフェニル基の上にくるような形 (黒点線) に配置されている。Fig. 7-8 に示したように MP2/6-31G では  $-21 \sim -20$  kJ/mol の範囲に 2 種類得られ最安定な構造となったが、Table 7-4 に示したように BSSE 補正もした高い計算レベルでは A の構造の方が安定性が高くなるという結果になった。また、相互作用の種類としては D や F の構造は、B に似ている。ただし、B の構造がエチル基の  $\beta$  位だったのに対し、D の構造はエチル基の $\alpha$ 位の CH とフェニル基が相互作用し、フェニル基の CH とフェニル基が黒点線のように配置された構造となっている。F の構造は、B の構造と同様にエチル基の $\beta$ 位の CH による  $\beta\text{CH}/\pi$  の相互作用が存在するが、エチル基同士が同じ方向に向いている。これは、トルエン二量体の D の構造に相当する。

C の構造は、フェニル基と他方の分子のフェニル基の C が重なるような形 (緑線) になっており、 $\pi/\pi$  の相互作用ができていると考えられる。Fig. 7-8 では  $-18 \sim -12$  kJ/mol の広い範囲で 4 種類の構造が得られ、それぞれエチル基同士の角度が異なる。トルエンの時と同様にエチル基同士の方向が正反対、即ち  $180^\circ$  になっている  $\pi/\pi$  型は得られなかった。これは  $180^\circ$  の場合トルエンと同様に、A や E の構造のポテンシャル曲面の極小へ向かうためではないかと考えられる。また、E や E に類似した構造は Table 7-4 に示したように、

高い計算レベルでは安定性が全体的に上がった。

A の構造が  $\alpha$  位の CH であるのに対し、E の構造はエチル基の  $\beta$  位の CH とフェニル基による  $\beta$  CH/ $\pi$  相互作用が 2 つ存在する構造となっている。以前 GRRM を用いずに安定構造を考えた際、E の構造は同じ計算レベル MP2/6-311++G(d,p) で最安定としていた[25][26]。しかし、E よりも安定な構造が複数存在することがわかった。

G の構造は、フェニル基の CH がフェニル基に近づきフェニル基 CH/ $\pi$  相互作用が働いていると考えられる。ベンゼンの EQ0 やトルエンの E の構造と同様に T 型の構造になっている。また、H はメチル基 CH/ $\pi$  の相互作用が一つある構造となっている。この G と H に類似した構造は、Fig. 7-9 に示した G を除き高い計算レベルで構造最適化を行うと T 字型以外の A ~ F などの構造へと変わった。これらの構造を最適化したものの一部は今回の探索では得られなかったエチル基  $\alpha$  CH/ $\pi$  と  $\beta$  CH/ $\pi$  両方の相互作用がある構造へと変わった。トルエン同様[15,16]にエチルベンゼンの T 字型構造は不安定であり、EQ 周辺のエネルギーポテンシャル曲面の傾き、極小の範囲が狭いのではないかと考えられる。

## 7-5 GRRM 法を用いた探索のまとめ

ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンについて、GRRM を用いて二量体構造の系統的な探索を行った。計算レベル MP2/6-31G で探索を行った結果、ベンゼンは 3 種、トルエンは 23 種、エチルベンゼンは 59 種の EQ が見出された。それぞれの構造を MP2/6-311++G(d,p) で構造最適化すると、ベンゼンは 3 種、トルエンは 11 種となった。エチルベンゼンについても現在解析を続けており、T 字型構造など安定性の低い構造も多くあるため、高レベルの計算では安定構造の種類は 59 種よりは減ると考えられる。得られた構造の中で、トルエンとエチルベンゼンは共に CH/ $\pi$  相互作用が 2 つ存在する構造が最安定な構造となり、このことから、アルキルベンゼン類では  $\pi/\pi$  相互作用よりも CH/ $\pi$  相互作用が構造決定に重要な役割を果たしていると考えられる。また、ガラスを形成しないベンゼンと比べ、トルエンとエチルベンゼンの二量体構造の多様性は、ガラスのように乱れた構造を形成しやすいこれらの化合物の性質と対応していると考えられる。



## 7-6 高レベル計算による安定構造の検討

GRRM で得られた安定性の高い構造と多くの研究者が注目している $\pi/\pi$ 型の構造の安定性を比較するため、得られた構造の一部をさらにレベルの高い計算手法である CCSD(T)法と基底関数 aug-ccpvdz を使い計算した。ベンゼンは Fig. 7-1 に示した T 字型構造と $\pi/\pi$ 型構造、トルエンは Fig. 7-7 に示した A の構造(CH/ $\pi$ 型)と C の構造( $\pi/\pi$ )、エチルベンゼンは Fig. 7-9 に示した A の構造(CH/ $\pi$ 型)と C の構造( $\pi/\pi$ )についてそれぞれ計算した。ワークステーションは 6 章に示した①～③を、計算プログラムには Gaussian03 または 09 を用いた。MP2/6-311++G(d,p) で構造最適化された構造を初期構造として、MP2/aug-ccpvdz で構造最適化した。次にその構造のままで、同じ基底関数を用いて CCSD(T)法と HF 法によってエネルギー計算をした。また、これらの構造最適化やエネルギー計算の際はすべて counterpoise 法による BSSE 補正を行った。

Table 7-5 に、各計算法によって得られたそれぞれの化合物の構造の安定化エネルギーを示した。エネルギーはすべて単位 kJ/mol で示した。また、比較のため、MP2/6-311++G(d,p)におけるエネルギーも示した。HF 法の値は正の値になっているが、これは電子相関が考慮されず反発力の寄与が中心であるためである。MP2/aug-ccpvdz では、ベンゼンは $\pi/\pi$ 型、トルエンは CH/ $\pi$ 型、エチルベンゼンは $\pi/\pi$ 型の方がわずかに 0.3 kJ/mol だけ安定となった。CCSD(T)/aug-ccpvdz では、どの化合物も $\pi/\pi$ 型でない T 字型や CH/ $\pi$ 型の方が安定な結果となった。

MP2/aug-ccpvdz では、6-311++G(d,p)の計算と比べてどの化合物の $\pi/\pi$ 型の構造の安定化エネルギーの絶対値が増えている。しかし、CCSD(T)法は MP2/6-311++G(d,p)や MP2/aug-ccpvdz と比べてエネルギーの絶対値が少なくなった。MP2 法は CCSD(T)法に比べて電子相関の寄与を過剰に見積もりやすいことが原因だと考えられる[14]。Table 7-6 に、MP2 法や CCSD(T)法の安定化エネルギーと HF の安定化エネルギーとの差[14]から求めた電子相関の寄与を示した。基底関数はいずれも aug-ccpvdz である。CCSD(T)法に比べて、MP2 法での電子相関はどの構造も過剰に見積もられているのがわかる。特にどの化合物も、 $\pi/\pi$ 型は 10 kJ/mol 程度過剰に見積もられている。このため、Table 7-5 の MP2/aug-ccpvdz の計算ではエチルベンゼンの $\pi/\pi$ 型が CH/ $\pi$ よりわずかに安定になったのだと考えられる。また、ベンゼンの T 字型やトルエン、エチルベンゼンの CH/ $\pi$ 型相互作用のある場合が、電子相関の寄与が大きい $\pi/\pi$ 型の配置に比べて安定となる理由は、T 字型や CH/ $\pi$ 型における静電的相互作用が有効に働いていることを示唆している。このことを検証するためには、計算内容のさらなる解析が必要である。

Table 7-5 各計算レベルにおけるそれぞれの構造の安定化エネルギー (単位 kJ/mol)

計算法	基底関数	ベンゼン		トルエン		エチルベンゼン	
		T字型	$\pi/\pi$ 型	A (CH/ $\pi$ )	C ( $\pi/\pi$ )	A (CH/ $\pi$ )	C ( $\pi/\pi$ )
MP2	6-311++G(d,p)	-10.7	-13.8	-21.3	-19.9	-22.5	-21.5
MP2	aug-ccpvdz	-14.0	-18.0	-27.9	-26.5	-28.3	-28.6
CCSD(T)		-10.3	-8.5	-19.1	-16.1	-19.0	-15.8
HF		6.9	23.0	16.4	23.5	19.7	30.7

Table 7-6 各計算レベルにおける電子相関の寄与 (単位 kJ/mol)

計算法	基底関数	ベンゼン		トルエン		エチルベンゼン	
		T字型	$\pi/\pi$ 型	A (CH/ $\pi$ )	C ( $\pi/\pi$ )	A (CH/ $\pi$ )	C ( $\pi/\pi$ )
MP2	aug-ccpvdz	-20.8	-41.0	-44.3	-50.0	-48.0	-59.3
CCSD(T)		-17.2	-31.5	-35.5	-39.6	-38.7	-46.5

- [1] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384** (2004) 277
- [2] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 5742.
- [3] K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 8933.
- [4] M. J. Frisch et al., Gaussian09, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT 06492, USA.
- [5] M. J. Frisch et al., Gaussian03, Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT 06492, USA.
- [6] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19** (1970) 553
- [7] S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 11024.
- [8] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 4527.
- [9] R. L. Jaffe, G. D. Smith, *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 2780.
- [10] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. AM. CHEM. SOC.* **9 124**, (2002) 104.
- [11] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 10656.
- [12] E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, *Mathematical and Physical Sciences*, **Vol. 247, No. 1248** (1958) 1.
- [13] Y. X. Zhao, I. L. Spain, *Phys. Rev. B*, **40** (1989) 993.
- [14] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 144323.
- [15] F. L. Gervasio, R. Chelli, P. Procacci, V. Schettino, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 2945.
- [16] D. M. Rogers, J. D. Hirst, E. P. F. Lee, T. G. Wright, *Chem. Phys. Lett.* **427** (2006) 410.

- [17] T. M. D. Palma, A. Bende, A. Borghese, *Chem. Phys. Lett.* **495** (2010) 17.
- [18] M. Anderson, L. Bosio, J. Bruneaux-Pouille, R. Fourme, *J. Chim. Phys.* 1977, 74, 68.
- [19] D. Andre, R. Fourme, *J. Mol. Struct.* **81** (1982) 253.
- [20] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- [21] O. Takahashi, Y. Kohno, M. Nishio, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6049.
- [22] M. Nishio, M. Hirota, *Tetrahedron* **45** (1989) 7201.
- [23] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Reinhold Publishing Corporation, New York (1960)
- [24] S. Tsuzuki, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 2584.
- [25] K. Ishii, H. Nakayama, *Nihon Reoroji Gakkaishi* **40** (2012) 129.
- [26] H. Nakayama, K. Omori, K. Ino-u-e, K. Ishii, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 10311.
- [27] C. Chipot, R. Jaffé, B. Maigret, D. A. Pearlman, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11217.
- [28] E. C. Lee, D. Kim, P. J. ka, P. Tarakeshwar, P. Hobza, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 3446.

## 第 8 章 総括

分子性蒸着ガラスについて、偏光解析法（エリプソメトリー）による測定および GRRM プログラムを用いた量子化学計算の 2 つの視点から研究を行った。エリプソメトリーは過去の光干渉を利用した測定における結果を検証するために行い、量子化学計算は蒸着ガラス内の安定構造を考える上での基本要素である二量体の安定構造を調べるために行った。

エリプソメトリーに関しては、補償子付き回転検光子型の装置を製作して既存の真空チャンバーに取り付け、蒸着ガラスの膜厚と屈折率の蒸着温度依存性を調べた。試料には光干渉法で以前に調べられていたエチルベンゼン（EB）を用い、基板としては Au 基板および Si 基板を用いた。一連の測定の結果、過去の Au 基板における光干渉の測定とは蒸着速度や膜厚が異なるが、本研究の Au 基板、Si 基板どちらの場合も各試料の熱膨張や構造緩和による収縮・膨張といった大局的な挙動は、光干渉法で得られた結果と同様に見られた。しかし、ガラス転移後の過冷却液体状態は、Au 基板の高温蒸着試料では明確に観測されず、低温蒸着試料においてもガラス転移後 3 K 程度の範囲でしか観測されなかった。ガラス転移後に観測された膜厚の見かけ上の急激な変化は、液体－液体緩和による試料密度の不均一が原因の一つとして考えられ、この領域での解析値は意味を持たないと判断した。一方、Si 基板では、114 ~ 125 K 程度の広い温度領域で過冷却液体状態を観測することができたが、液体－液体緩和と考えられるような現象は観測されなかった。

蒸着試料の挙動の蒸着温度  $T_d$  に対する依存性としては、まず蒸着直後の屈折率  $n$  や密度  $\rho$  が  $T_d$  に対して顕著に依存することを確認できた。特に、 $T_d$  が低い場合は  $n$  が小さく、モル体積  $V_m$  が大きいと考えられる試料が生成することがあることは確認できた。しかし、Au を基板として作成し光干渉法で解析して得た過去の研究において、蒸着直後の  $V_m$  は  $T_d$  が高いと小さくなる良い相関関係は本研究では確認できなかった。一方、 $T_d$  が  $T_g$  に近い場合は蒸着直後の  $V_m$  が小さく、温度上昇させて  $T_g$  に近づくと急激な膨張を示して過冷却液体状態に近づく。このことは比較的再現性よく確かめられた。

また、Si 基板を用いた場合、蒸着直後の  $V_m$  が同じ温度の過冷却液体の  $V_m$  よりも小さい、すなわち異常に高密度の試料は、 $T_d = 86.6$  K の試料を除いて生じなかった。多くの場合、蒸着直後の  $V_m$  は、 $T_d$  が高いと過冷却液体の  $V_m$  の温度依存性を低温部に外挿した線に近い値となった。しかし、同じ温度の過冷却液体とほぼ同じ  $V_m$  をもつが、過冷却液体状態よりもはるかに小さい熱膨張を示す。結果として、それらは  $T_g$  近傍まで温度上昇させて体積が大きくならずに高密度状態を保ち、 $T_g$  直下で急激な熱膨張を伴う構造緩和を示すというこ

とが改めて確認された。これまで石井グループが、 $T_g$ に近い  $T_d$ では高密度のガラス状態が生じると考えていたことは実はこういうことだったのだということが、エリプソメトリーによって理解できたと言える。なお、本研究で遭遇した Au 基板と Si 基板を用いた試料の挙動の相違の原因は現時点では明らかではないが、タングステン・フィラメントを基板として用いたトルエンの蒸着ガラスの高速熱測定の結果について示唆されているように[1]、基板表面のラフネスが生成した蒸着ガラスの熱力学的安定性に影響を与えるということを考えるべきかもしれない。

一方、量子化学計算による研究としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンについて、GRRM を用いて二量体構造の系統的な探索を行った。計算レベル MP2/6-31G で探索を行った結果、ベンゼンは 3 種、トルエンは 23 種、エチルベンゼンは 36 種見つかった。それぞれの構造を MP2/6-311++G(d,p)で構造最適化すると、ベンゼンは 3 種、トルエンは 11 種となった。エチルベンゼンについては現在解析を続けており、T 字型構造など安定性の低い構造も多くあるため、高レベルの計算では安定構造の種類は 36 種よりは減ると考えられる。また、エチルベンゼンでは過去に最安定とした構造よりも安定なものが多数見付き、GRRM 法による分子クラスターの系統的な安定構造の模索が一般的な量子化学計算と比べて効果的であると言える。

GRRM の探索や MP2 法での結果を元に最安定構造と  $\pi/\pi$ 型の構造について、さらに高精度の CCSD(T)/aug-ccpvdz の計算を行った所、ベンゼンは T 字型、トルエン、エチルベンゼンは CH/ $\pi$ 相互作用を持つ構造の方が  $\pi/\pi$  型よりも安定となった。MP2/6-311++G(d,p)や MP2/aug-ccpvdz の計算では  $\pi/\pi$  型の構造は安定化エネルギーを過剰に見積もりやすい。これは MP2 法では CCSD(T)法に比べて電子相関の寄与を過剰に見積もるため、 $\pi/\pi$ 型は特に安定化エネルギーの絶対値を大きく見積もる傾向にある。CCSD(T)法の計算結果から、ベンゼンやトルエン・エチルベンゼンなどのアルキルベンゼン系化合物の二量体では、 $\pi/\pi$ 型より CH/ $\pi$ 型の構造の方が安定性が高いと考えられる。また、今回の探索によって、ガラスを形成しないベンゼンと比べ、トルエンとエチルベンゼンについては多様な二量体構造が見出され、小さな分子でありながらもトルエンやエチルベンゼンがガラス状態を形成しやすい性質をもつことについて強い示唆を得ることが出来た。

Si 基板を用いたエリプソメトリーによって、蒸着直後の体積が過冷却液体の外挿線に近い、即ち液体急冷法による作成では到達できない高密度のガラスが形成することが確認できた。液体急冷法と異なり、蒸着ガラスの構造は、蒸着の際の気体試料に含まれる分子の

構造やその存在比が影響すると考えられる。室温の気体試料中には、量子化学計算で得られた安定化エネルギー約 20 kJ/mol 程度の構造の二量体や分子クラスターが数多く存在するため、蒸着ガラスにはそれらの分子構造の存在比が影響する。このことから本研究で得られたトルエンやエチルベンゼンの二量体の構造は、蒸着ガラスと急冷ガラスの違いを理解する糸口となると考える。

[1] D. Bhattacharya, V. Sadtchenko, *J. Chem. Phys.* **141** (2014) 094502.



## 謝 辞

指導教員の石井菊次郎教授に感謝を申し上げます。本研究の進行や論文作成や審査など様々な面で指導およびお世話になりました。

同研究室の仲山英之助教に感謝を申し上げます。日頃の研究活動やディスカッションなど多くの面で指導およびお世話になりました。

工作工場の下川祐司氏、栗原雅哉氏に感謝を申し上げます。エリプソメトリー関連の部品の製作の際にはお世話になりました。

高橋研の開康一助教に感謝を申し上げます。実験に使用する液体ヘリウムのタンクへの供給でお世話になりました。

本論文の審査をしていただいた荒川一郎教授、岩田耕一教授、河野淳也教授に感謝を申し上げます。

最後にここまで大学院における生活、経済面で支えてくださった父母、応援してくださった祖父母に感謝を申し上げます。

大森規央