

(昭和大学<sup>1</sup>・早大理工<sup>2</sup>) 山本雅人<sup>1</sup>, 鈴木正子<sup>1</sup>, 木村哲宏<sup>2</sup>, 伊藤紘一<sup>2</sup>

【緒言】炭素数が 14 以上からなる *n*-アルカンの液体表層に、融点 ( $T_m$ ) よりわずかに高い温度 ( $T_k$ ) まで規則構造が存在すること(表面固化)が知られている<sup>[1]</sup>。この現象に関わる分子構造変化を振動分光法で調べた例<sup>[2]</sup>はまだ少ない。本研究では、赤外外部反射法で *n*-ヘプタデカン ( $n$ -C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>,  $T_m$ : 22、 $T_k$ : 24) からなる純液体の自由表面を調べ、 $T_m$  よりも高い温度領域で表層付近に規則構造を見出した。その構造の冷却にともなう変化の詳細を報告する。

【実験】市販の *n*-ヘプタデカン(純度 99.5%以上)を深さ 5 mm のテフロン製トラフにいれ、温度計とともに試料台に取り付けた。これらを試料台の高さが可変の反射ユニットに固定し、赤外分光器 JASCO FT/IR-600 Plus の試料室内に設置した。測定には MCT 検知器を主に用いた。試料台を下げて(入射角 90°で)透過光を検知してリファレンスとした。s, p 偏光、入射角 8~80° で試料からの反射スペクトルを測定した。試料の温度は 22~28 の範囲を 0.4~0.7 /hour で変化させた。得られた反射率は補正係数を用いて絶対反射率に換算し、Kramers-Kronig 変換や、フレネルの式を 2, 3 層系モデルとともに用いて解析した。

【結果と考察】s 偏光を表面法線に対して 10°の角度で入射して得られた反射スペクトルを Kramers-Kronig 変換で吸収スペクトルとした。冷却過程にともなう変化がわかるように、26.4

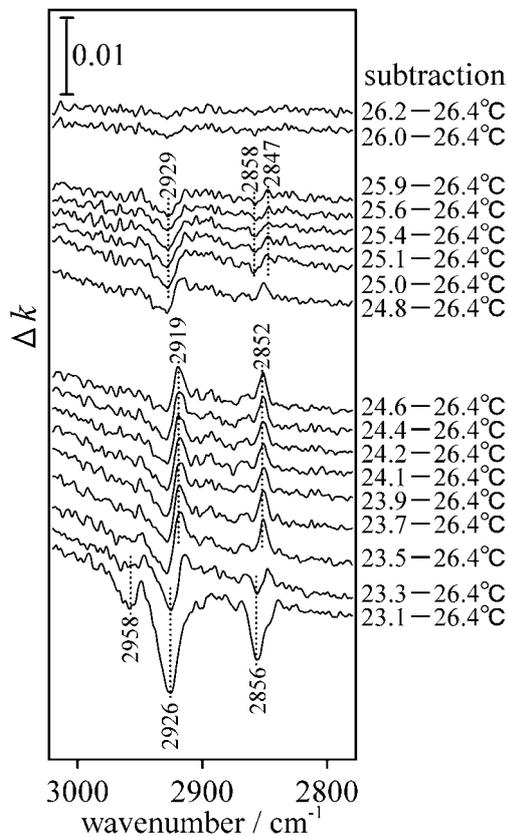


図 1 冷却にともなう差スペクトル変化 (s 偏光、10°入射)

高い 26.0-25.9 と 25.0-24.6 の両温度領域で、冷却にともなう不連続な変化が 2919~2929  $\text{cm}^{-1}$  と 2847~2858  $\text{cm}^{-1}$  の波数領域で観測された。2920、2850  $\text{cm}^{-1}$  付近にはメチレン基の逆対称伸縮振動 ( $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ )、対称伸縮振動 ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ ) による強い吸収がもともとあり、図 1 の不連続な変化は表層付近の構造変化によると考えられる。

26.0-25.9 の変化では、冷却にともない  $\nu_s(\text{CH}_2)$  が低波数シフトしている。表面付近の分子の立体配座がゴーシュからトランスへ変化していると考えられる。

25.0-24.6 の変化では、冷却にともない  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ 、 $\nu_s(\text{CH}_2)$  とともにピーク強度が増大している。ピークの振動数から、構造変化する分子はトランスを多く含み直鎖に近い状態と考えられる。垂直に近い角度で入射した s 偏光で吸収が(強く)おきることから、表面付近で分子軸が立つ方向で配向変化していると考えられる。

等方的な試料層と気層からなる 2 層系を仮定し、各吸収ピークにローレンツの振動子モデルを適用して、p 偏光、80°入射で得られた反射スペクトルを再現した。その結果、各 CH 伸縮振動モードの消衰係数  $k$  と振動数が求め

る。メチレン基の $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ による $k$ と振動数、メチル基の逆対称伸縮振動( $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ )の $k$ の温度変化を図2に示す。 $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ の $k$ は冷却にともない25付近から急に強度を増し、24で減少に転じる。

$\nu_{as}(\text{CH}_2)$ の振動数は26付近で急に低波数シフトし、その後は徐々に変化する。 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ の $k$ は26付近から急に強度を増し、24から減少する。 $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ の低波数シフトは、トランスの立体配座が多く生成し、表面付近の分子が直鎖状に近づくことを示す。これが26付近で急におきることは、前述のs偏光による結果と対応する。この過程は $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ の $k$ の増加をとめない、メチル基の配向も同時に変化することがわかる。表面に平行に近い角度で入射したp偏光で吸収が(強く)おきていることから、表面付近でメチル基の対称軸が寝る方向に変化すると考えられる。 $T_k$ よりも高温の通常の $n$ -アルカン液体では自由表面に接する末端のメチル基は、その対称軸が表面に垂直に配向している<sup>[2]</sup>。表層の分子が直鎖状になれば、末端のメチル基の配向に影響があると考えられる。

冷却にともない25付近では $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ の $k$ の増加と(図2) $\nu_s(\text{CH}_2)$ の $k$ の減少(別図)が同時におきる。炭素骨格からなる分子平面が、気液界面に対して配向しており、25付近から傾きはじめると考えられる。s偏光による測定結果とあわせると、この分子平面の配向変化は分子軸の配向変化と同時に起こることがわかる。

24付近を越えて冷却がすすむと、 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 、 $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ 、 $\nu_s(\text{CH}_2)$ ともに $k$ の減少が観測される。表層付近の $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ の分子軸がより垂直近くに立つ配向変化がおきるためと考えた。通常、表面固化がおきると表層の構造は維持される<sup>[1]</sup>が、今回の実験では変化が23付近まで徐々に続いた。

等方的な液体の表層に異方性のある層を仮定した3層系モデルで、s, p偏光、10~80°入射で得られた反射スペクトルの再現を試みた。その結果、表面固化が始まる直前で、炭素骨格を含む分子平面が、表面に対して立った配向をとる構造が確認された。これまでの報告では表面固化で生成する規則構造は、分子軸が表面に垂直で六方晶からなる単分子層<sup>[1]</sup>と考えられている。

これまでの表面圧測定やX線反射測定による $n$ -アルカン液体の表面固化に関する報告では、表面固化がおきる温度 $T_k$ よりさらに数 高い温度領域で不連続な変化は観測されていない<sup>[1]</sup>。今回の実験では赤外光を照射しながら測定を行っている。プローブ光として用いる中赤外領域の光が、表層付近のアルカン分子の相転移に与える影響を熱力学的に考察できれば、気液界面に特有な構造変化の詳細とこの手法の可能性がより明らかになると考えている。

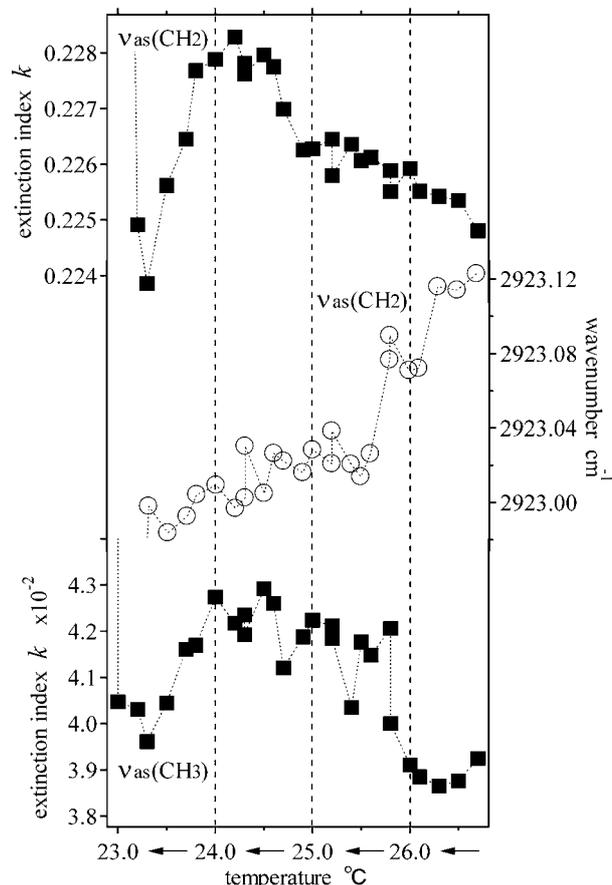


図2 冷却にともなう $k$ と振動数の変化 (p偏光、80°入射)

【文献】 [1] X. Z. Wu, B. M. Ocko, E. B. Sirota, S. K. Sinha, M. Deutsch, B. H. Cao, M. W. Kim, Science, 261, 1018 (1993).

[2] G. A. Sefler, Q. Du, P. B. Miranda, Y. R. Shen, Chemical Physics Letters, 235, 347 (1995)