

【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^[1]。本研究では、赤外外部反射法で*n*-ヘプタデカン(n -C₁₇H₃₆、 T_m : 22、 T_k : 24)からなる純液体の自由表面を調べ、これまでに、冷却にともなうスペクトル変化から T_k よりも高い温度で不連続な変化を見だし、表層付近での配向変化を議論してきた^[2]。今回は、28.1、24.7、23.8の各温度で、偏光と入射角を変えて測定された赤外外部反射スペクトルを解析し、CH伸縮振動領域での複素屈折率($n+ki$)の振動数依存性を求めた。その結果、24.7と23.8付近で表層の構造に異方性を見出し、それらの配向の違いも議論した。

【方法】試料、機器、測定に関しては前回の報告^[2]と同様である。測定中、各温度は ± 0.2 の範囲で一定に保たれた。得られた反射スペクトルに補正係数を乗じ、絶対反射率を示すスペクトルに換算した。28.1の*n*-C₁₇H₃₆液体は等方的で均一とし、ローレンツの振動子モデルに2層系モデル(空気層とバルク層)を適用してスペクトルのシミュレーションを行った。表面固化がおきる温度 T_k 周辺で測定された反射スペクトルは、28.1の場合と異なる。その差スペクトル(24.7-28.1、23.8-28.1)の偏光、入射角依存性が、液体表面の新しい層構造の存在で説明された。空気層、表面層、バルク層からなる3層系を仮定し、表面層の構造は1軸配向を仮定し面内(XY)と面外(Z)方向のみを区別した。バルク層のパラメーターとして前述の2層系モデルで得られた結果を適用した。

【結果と考察】 p 偏光を表面法線に対して10°、20°、30°、40°、80°の角度で入射して得られた反射スペクトルの差(24.7-28.1)を図1に示す。点線が実験データで、実線がそのシミュレーションの結果である。反射率の差の波数依存性が表面層の消衰係数 k (複素屈折率の虚部)と関わるパラメーターで表現できた。(吸収のない領域の反射率は、両温度でほぼ同じと考えられ、最適化の際、ベースラインを設けた。)表面層の厚さ d_1 は24.7と23.8の場合、それぞれ20 nmと10 nm付近のときに、実験と計算がよく一致した。

この表面層の面内と面外方向の複素屈折率の実部と虚部を波数に対してプロットした結果を図2に示す。この波数依存性は吸収スペクトルに対応し、2850、2920 cm⁻¹付近にメチレン基の対称伸縮振動($\nu_s(\text{CH}_2)$)、逆対称伸縮振動($\nu_{as}(\text{CH}_2)$)による強い吸収ピークが、2955 cm⁻¹付近にメチル基の逆対称伸縮振動($\nu_{as}(\text{CH}_3)$)による吸収ピークが見られる。メチレン基による強い2本のピークの相対強度が面内と面外方向で異なることがわかる。

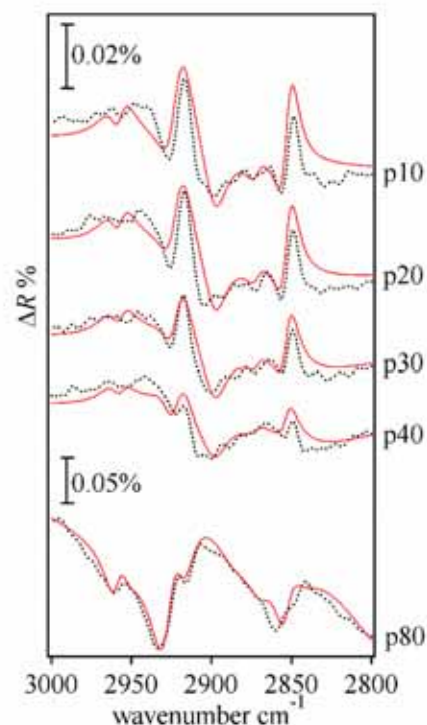


図1 反射スペクトルの差とシミュレーション結果 (右側は偏光と入射角)

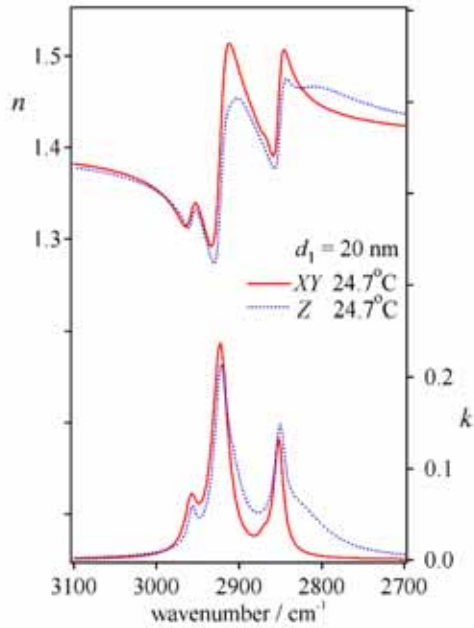


図2 表面層の複素屈折率

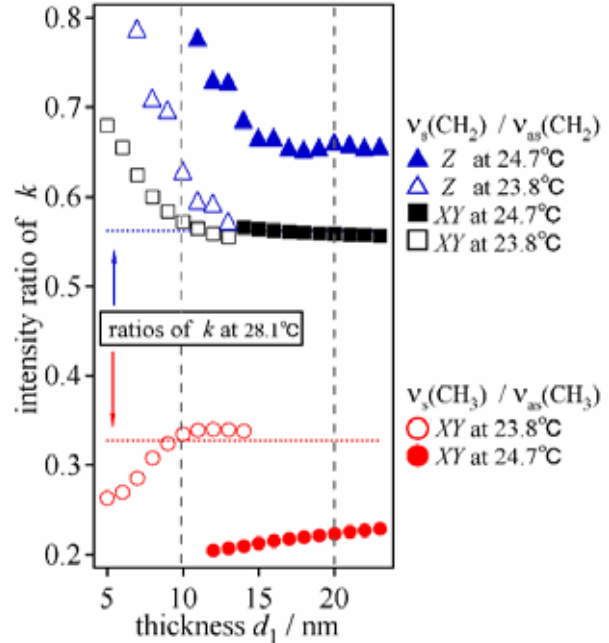


図3 表面層の各kの
相対値と厚さ d_1 の関係

k の相対値($v_s(\text{CH}_2) / v_{as}(\text{CH}_2)$ 、 $v_s(\text{CH}_3) / v_{as}(\text{CH}_3)$)を、分離したピーク高さの比から求めると図3のようになる。表面層の厚さ d_1 の正確な値は決定困難なので、 d_1 を図3の横軸にとり、20 nm付近(24.7)と10 nm付近(23.8)での k の相対値の変化も含めて検討した。等方的なバルクの強度比に近いと考えられる28.1 の場合を点線で示した。まずメチレン基の場合を考える。24.7 の表面層で $d_1 = 20$ nmにおける $v_s(\text{CH}_2) / v_{as}(\text{CH}_2)$ の値はXY面内方向よりもZ軸方向が大きい。メチレン基に異方性があることがわかり、炭素骨格平面が表面に対し立っている傾向を示している。23.8 の表面層で $d_1 = 10$ nmの場合にも似た傾向が見出されるが、異方性の度合いは24.7 の場合よりも小さい。次にメチル基の場合を $v_s(\text{CH}_3) / v_{as}(\text{CH}_3)$ のXY方向の値で考える。24.7 で $d_1 = 20$ nmの場合、無配向に近い値と比べて小さい値をとることがわかる。メチル基の対称軸が表面に対して立っている傾向を示す。一方、23.8 で $d_1 = 10$ nmの場合は、より傾いているか等方的な配向を示している。これらの傾向は d_1 の値が多少変動しても成り立ち、 T_g 周辺の温度で配向と厚さの異なる表面構造が存在することがわかる。

上記の結果は、前回報告した降温にともなう配向変化と対応している^[1]。つまり、 $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ 液体の自由表面付近において、炭素骨格からなる分子平面は26 付近から、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。その際、分子軸も立つ方向で配向変化する。24 付近を越えて冷却がすすむと、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。メチル基は高温側で配向しており、冷却にともなうメチレン基の構造変化と対応しながら、傾くか異方性を失う。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と報告されている^[1]。この構造に近づく変化が観測されていると思われるが、 $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ 分子の長さは最大で2 nm程度で、今回見出された表面層の厚さ10 - 20 nmと一致していない。詳細な考察を含めて当日報告する予定である。

【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] 山本、鈴木、木村、伊藤 分子構造総合討論会予稿集 2004 広島, 3B16