

【緒言】長鎖 *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 ($n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ 、 T_m : 22、 T_k : 24) からなる純液体の自由表面を調べ、得られる赤外外部反射(IER) スペクトルを消衰係数 k (複素屈折率の虚部) の波数依存性(吸収スペクトル)に変換し、表面付近の分子構造を議論してきた^[2]。また、冷却にともなう不連続な変化を T_k (24) よりも高い温度(26、25) でも見だし、表層付近での分子配向変化についても議論してきた^[3]。

これらの原因や分子構造の詳細、さらに赤外光の影響などを検討するため、今回は、28.1、25.3、24.7、23.8 の各温度で、偏光と入射角を変えて IER スペクトルを測定・解析し、CH 伸縮振動領域の吸収スペクトルを X 、 Y 、 Z 軸の各方向について計算した。図 1 に示すように、入射面内で気液界面に平行な方向に X 軸をとり、入射面の垂直方向に Y 軸を、気液界面に垂直な方向に Z 軸を設定した。

また、液体表面付近の温度差が結果に与える影響を検討するため、 Y 軸方向に温度差のある条件下でも同様の測定と解析を行い、分子配向の面内異方性の有無についても調べた。

【方法】試料、測定、機器、解析に関しては前回までの報告^[2,3]と同様である。*n*- $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ 液体を深さ 5 mm のトラフに入れ、設定温度の ± 0.2 の範囲で一定に保たれた。 Y 軸方向に温度差を与える条件では、側面からの加熱・冷却により 0.2 /cm とし、中心の温度を示した。IER スペクトルを測定後、補正とシミュレーションを行い、吸収スペクトルにした。その際、ローレンツの振動子モデルに、空気層、表面層、バルク層からなる 3 層系を仮定した。表面層のみ X 、 Y 、 Z 軸方向を区別して、フレネルの式を用いた。表面層の厚さは 0.1 mm を仮定し、この値周辺では厚さ依存性は見出されず、測定領域の深さよりも大きな値と考えられる。ほぼ表面層のみで実験結果を再現できた。バルク層のパラメータは、空気層とバルク層のみを仮定した 2 層系モデルで得られる、平均化された結果を適用した。p 偏光で得られた IER スペクトルの入射角依存性から、 X および Z 軸方向の吸収スペクトルが得られた。s 偏光で得られた結果から Y 軸方向の情報が得られた。その他、冷却にともなうスペクトル変化や Y 軸方向の温度差依存性を調べる際は、入射角をほぼ垂直(表面法線から 8° か 10°) に固定した。得られた IER スペクトルは Kramers-Kronig 変換により吸収スペクトルとした。

【結果と考察】25.3 の *n*- $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ の IER スペクトルを図 2 に示す。点線(黒または青)が実験データで、実線(赤または緑)がそのシミュレーションの結果である。実験と計算がよく一致し、異なる入射角・偏光の反射スペクトルが X 、 Y 、 Z 各軸方向の 3 組の複素屈折率で表現された。得られた吸収スペクトルを図 3 に示す。2853、2923 cm^{-1} 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、2958 cm^{-1} 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。また、2872 cm^{-1} にメチル基の対称伸縮振動 ($\nu_s(\text{CH}_3)$) による弱い吸収ピークが観測され、 X 、 Y 、 Z 軸方向で微妙に異なる場合がある。

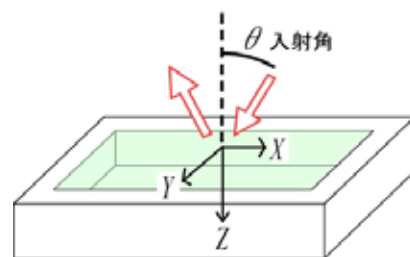


図 1 入射面と X 、 Y 、 Z 軸
(θ は入射角を表す。)

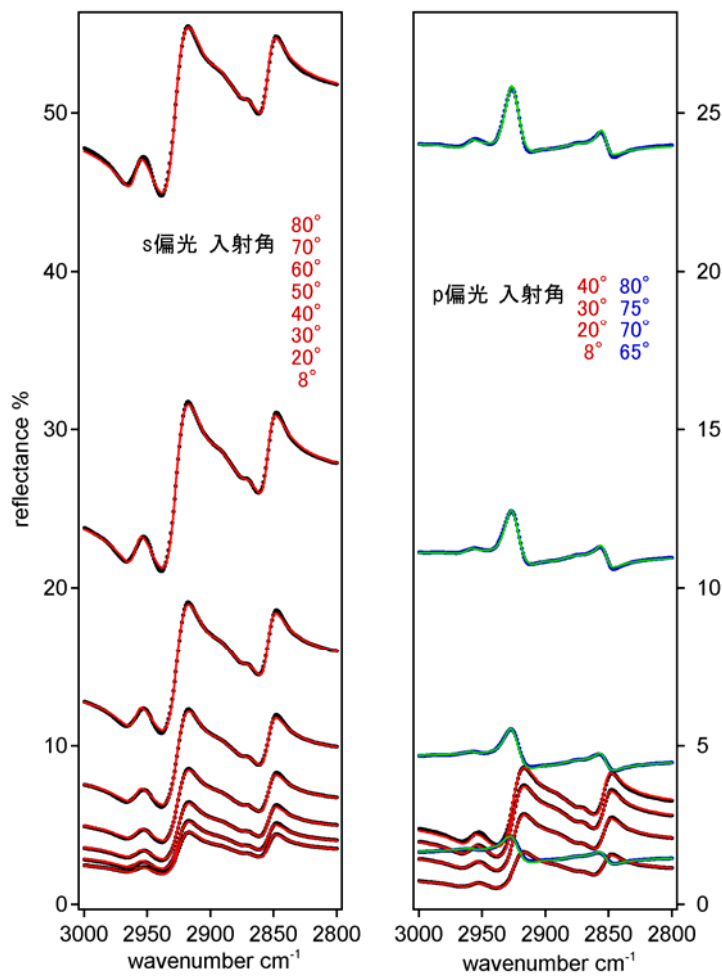


図2 $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ のIERスペクトル(25.3)

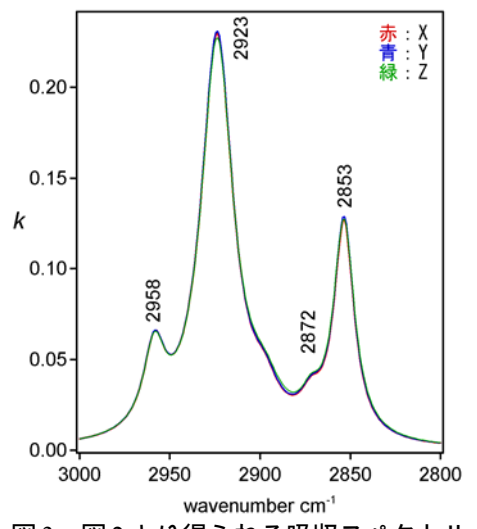


図3 図2より得られる吸収スペクトル

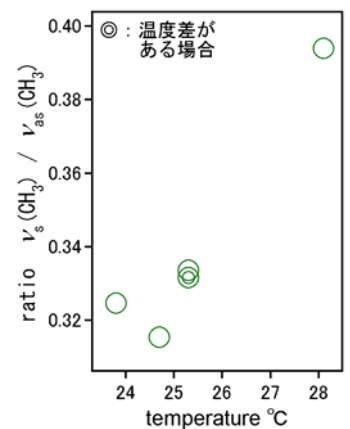


図4 Z軸方向のkの相対値 ($\nu_s(\text{CH}_3)/\nu_{as}(\text{CH}_3)$)の温度変化

メチル基によるkの相対値($\nu_s(\text{CH}_3)/\nu_{as}(\text{CH}_3)$)を、分離したピーク高さの比から求めた。温度を横軸にして、Z軸(面外)方向の吸収スペクトルから得られた値をプロットすると図4になる。28.1 で大きな値を示しており、メチル基の対称軸が、平均的な構造として、表面法線に沿って配向していることを示す。融点よりも高い温度領域で気液界面にあるメチル基が配向することは、和周波発生法(SFG)による研究^[4]からも報告されており、今回の結果もこれに対応すると考えられる。IERスペクトル変化に対する表層付近の寄与が大きいことがわかる。これは前々回報告した降温にともなう配向変化とも対応している^[3]。26 の自由表面付近で棒状の $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ 分子が現れ、そのとき同時にメチル基の対称軸が傾く配向変化が観測されている。26 以上でメチル基が配向していたことを示唆する。その後、25 付近で分子軸が立つ方向に配向が変化し、24 付近を越えて冷却がすすむと、表面固化で生成する規則構造が現れる。

kの相対値($\nu_s(\text{CH}_3)/\nu_{as}(\text{CH}_3)$)は 25.3 以下ではX軸とY軸の方向で大きな違いは見られない。Y軸方向に温度差がある場合も同様だった。Z軸方向への影響も、図4 の 示されるように、同じ 25.3 で温度差のない場合と比べ、差は小さい。一方、28.1 の場合は面内で温度差のない条件でも、X軸とY軸方向で違いが見出された。その結果の詳細も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] 山本雅人、鈴木正子、伊藤紘一 分子構造総合討論会予稿集 2005 東京, 3P132.
 [3] 山本雅人、鈴木正子、木村哲宏、伊藤紘一 分子構造総合討論会予稿集 2004 広島, 3B16.
 [4] G. A. Seifler, Q. Du, P. B. Miranda, Y. R. Shen, Chemical Physics Letters, 235, 347 (1995).