特集 —— 均一・不均一系液体の高圧相挙動 ——

長鎖アルカンの高圧相転移挙動

Phase Behavior of *n*-Alkanes under High Pressure山下 基^{1,2,*}Motoi YAMASHITA^{1,2,*}加藤 稔^{1,**}Minoru KATO^{1,**}

The effect of pressure on the phase transition behavior of tridecane, pentadecane and heptadecane has been investigated up to 489, 220 and 387 MPa, respectively, using Fourier transform infrared spectroscopy at 25°C. Short range positional order in the rotator phase is discussed on the basis of factor group splitting of the $P_1 + P_3$ band of the methylene rocking mode. A large proportion of alkane molecules is found to possess herringbone-type short-range positional order in the high pressure rotator phase while a smaller proportion of alkane molecules is considered to possess herringbone-type short-range positional order in the high temperature rotator phase.

[*n*-alkane, rotator phase, short range positional order, packing structure, phase transition, FTIR, factor group splitting, vibrational coupling]

1. はじめに

n-アルカン類 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_3$: 以下 C_n と略す) をはじめとする鎖状分子の多くは、秩序相と液相の間に大きな構造乱れをもった結晶相を有しており、それらは回転相、中間相、高温相などと呼ばれている。アルカンの秩序相、回転相および液相の相図を Fig. 1 に示す。

回転相は薄い板状の結晶(ラメラ結晶)が積み重なった積層ラメラ構造を有する。回転相中では、分子鎖の平均の重心位置は 3 次元的な周期の長距離秩序を有するが、分子鎖の長軸回りの回転と長軸方向の並進に関して自由度を有している。このため回転相は、平均構造としては結晶状態を維持するものの、分子配向の長距離秩序が失われ、分子鎖の長軸に沿った並進的な乱れが生じるというユニークな特徴を持っている。

回転相は温度変化および圧力変化の両方で生じる

Fig. 1. Phase diagram of rotator phase schematically illustrated as a function of temperature T and pressure p .

ことが知られている[1]。アルカン類は通常、低温秩序相 (low temperature ordered phase: LTO と略す) 状態から、温度上昇に伴って高温回転相 (high

¹ 〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1 立命館大学 生命科学部応用化学科

Department of Applied Chemistry, College of Life Sciences, Ritsumeikan University, 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577

² 〒275-0023 千葉県習志野市芝園 2-1-1 千葉工業大学 教育センター

Department of Physics, Chiba Institute of Technology, 2-1-1 Shibazono, Chiba 275-0023

* Electronic address: motoi.yamashita@p.chibakoudai.jp

** Electronic address: kato-m@ph.ritsumei.ac.jp

temperature rotator phase: HTR と略す) を経て液相状態へ融解する。また、高圧状態においては、高圧秩序相 (high pressure ordered phase: HPO と略す) 状態にあり、減圧してゆくと高圧回転相 (high pressure rotator phase: HPR と略す) を経て液相状態へと融解する。本稿では圧力可変実験によって得られる回転相を HPR 相、温度可変実験によって得られる回転相を HTR 相として便宜的に区別するが、両者は本質的に同じ結晶相である。同様に HPO 相と LTO 相も同じ結晶相である。

これまでに、 n -アルカンに関しては 5 種類の回転相が報告されており、結晶格子のゆがみ、積層面に対する分子鎖の傾き、分子鎖の方位によって R(I) 相から R(V) 相まで識別されている[2-9]。出現する回転相の種類は、炭素数と温度に依存しており、Sirota らは、回転相の出現挙動を炭素数と温度の関数として網羅的にマッピングした相図を報告した[10]。それによると、炭素数が 9 から 39 の奇数アルカンと 20 から 38 の偶数アルカンに少なくとも 1 種類の回転相が存在する。また、炭素数 22 から 30 までは 2 種類ないし 3 種類の回転相が存在するのに対し、炭素数 21 以下のアルカンは R(I) 相のみを、炭素数 31 以上のアルカンは R(III) のみを回転相として有することが知られている。

アルカン回転相と同様の乱れのある結晶相は、 n -アルコール、脂肪酸、リン脂質など、アルカンを骨格として組成に含む長鎖状分子やポリエチレンなどの高分子系においても報告されている[11,12]。また、アルカン回転相と類似した、弱い秩序を有する相挙動は、アルカン鎖を組成として含む液晶系や、細胞膜の構成要素である脂質二重層などでも報告されていることから、アルカン鎖の相挙動は常に大きな関心を引き付けてきた[13,14]。こういった系の凝集体の構造はアルカン鎖のパッキングで支配されるため、相挙動がアルカン鎖部分の状態と密接に関わっている。アルカン回転相の相挙動の解明は、アルカン鎖を構成要素として含む、より複雑な化合物の相挙動と秩序を理解するための土台として重要性が高い。

回転相での分子鎖の振る舞いは、分子鎖のパッキング構造によって支配される。このため回転相中の分子鎖のパッキング構造と分子運動のダイナミクスに関する研究が精力的に行われてきた[2,3,6,15-19]。しかし、回転相中の局所パッキング構造や短距離秩序ドメイン構造が相挙動に与える影響に関しては、

いまだ十分に解明されていない。回転相の特徴として、温度変化に伴う格子定数や立体配座欠陥 (defect) の存在比、短距離秩序の著しい変化などが挙げられるが、こういった回転相の構造に関する知見の多くは温度可変実験で得られてきた[7,17,18]。温度変化は、系の平均運動エネルギーの変化とともに密度変化も伴うため、温度可変実験から純粋なパッキングの効果を議論することは大変複雑になる。これに対して、等温での圧力可変実験は、系の平均運動エネルギーの変化を伴わないため、パッキング効果の議論において大変都合がよい。

本稿では、圧力可変実験によって、分子間振動カップリングを制御するという観点から、アルカン回転相の局所構造と短距離秩序に光をあてる。以下でまず、アルカン回転相に関する歴史的に重要な温度可変実験とそれをもとにしたモデリング・理論的アプローチについて概観し、次に近年の圧力実験によって得られている知見を紹介する。その後、われわれが行ったトリデカン (C_{13})、ペンタデカン (C_{15}) およびヘプタデカン (C_{17}) の HPO-HPR (I)-液相転移についての高圧力下でのフーリエ変換赤外分光 (FTIR) 法観測結果を紹介し、HPR 相と HTR 相での分子パッキング構造を比較しつつ、回転相中での分子パッキング構造と短距離秩序について議論を行う (ちなみに、 C_{13} , C_{15} , C_{17} はいずれも 1 種類のみ回転相 (HPR (I) 相) を有する[10]ので、複数の回転相間の相転移による複雑さは回避される。以下では、 C_{13} , C_{15} , C_{17} については HPR 相・HTR 相のように (I) を省略して記述する)。

2. 温度可変実験から得られた知見

回転相の相挙動において、最も大きく関心をひきつけているテーマは、側面方向の分子鎖パッキング構造 (サイドパッキング構造) である。以下では、本稿の主題である HPR 相の短距離秩序を論じるための土台として、温度可変実験から得られた HTR 相の分子鎖の局所サイドパッキング構造に関する知見を概説する。

n -アルカンの分子鎖は、秩序相 (LTO 相・HPO 相) では、C-C 結合が *all-trans* 状態の平面ジグザグ構造 (平面異性体) をとる。秩序相中での分子鎖のパッキング構造は、平面異性体のジグザグ平面が隣り合った分子鎖どうして交互に違う方向を向いたヘリングボーン構造 (herringbone structure: Fig.

2a) と呼ばれる短距離秩序を有することが X 線構造解析により確かめられている[2]。

回転相においても、 n -アルカンの分子鎖はおおむね平面異性体配座を保持し、分子鎖軸方向に向きをそろえたアルカン分子鎖が積層ラメラ構造を形成する (Fig. 3a)。

前述のようにアルカンは温度・鎖長に依存して複数の回転相を有するが、本稿で主にとりあげる R(I) 相は Fig. 3b に示すような秩序相に近いヘリングボーン型の短距離秩序を有する。詳細は次節 3 で説明するが、メチレン横ゆれモード (rocking mode) は赤外吸収やラマン散乱スペクトルにおいて、分子鎖の局所パッキング構造・短距離秩序の相関距離 (いわゆるドメインサイズ) を反映して明瞭な分裂を呈する。この分裂現象は分子間の振動カップリングによって生じており、因子群分裂 (factor group splitting) と呼ばれる[20]。特にメチレン横ゆれモー

ドの $700\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ 領域にある $P_1 + P_3$ バンドは因子群分裂が観測されやすく、ヘリングボーン型の短距離秩序を検出するための手段としてこの現象を活用し、HTR 相中でのパッキング構造の温度変化を観測する実験が数多く行われた[7,18,21]。 $P_1 + P_3$ という記号は Snyder らによる分類記号である[22,23]。 P_1 と P_3 は rocking を主とする基準振動モードを区別するために用いられる。詳しくは 3 節で説明する。Casal ら[17]は $C_{17}\sim C_{25}$ の奇数アルカンの LTO 相・HPR 相・液相での $P_1 + P_3$ バンドの温度変化を観測し、①LTO 相では明瞭に因子群分裂が観測されること②HTR(I) 相では、因子群分裂が高波数側にショルダーピークとして観測されること③HTR(I) 相での分裂の幅は LTO 相での分裂の幅と比較して小さく、温度上昇とともに分裂幅・高波数側ショルダーピーク強度ともに、顕著に減少し、液相への転移温度付近で消滅すること④液相では分裂

Fig. 2. Schematic illustration of molecular side-packing of (a) herringbone and (b) parallel structures seen from the crystalline c-axis. Arrows show the directions of the zigzag planes of the alkane molecules.

Fig. 3. (a) Schematic illustration of molecular packing of stacked lamellar structure in the rotator phases seen from the direction perpendicular to crystalline c-axis. Rods represent planar conformers. (b) Schematic illustration of molecular side-packing structure of the rotator (I) phase seen from the crystalline c-axis. Arrows show the directions of the zigzag planes of the alkane molecules. Broken circles represent herringbone domains.

が観測されないことを報告した。同様の報告が、 C_{19} [21]および、 C_{21} と C_{23} の固溶体[7]においてなされている。これらの結果をもとにして、回転相中では局所的にヘリングボーン型のパッキング構造をもったドメインが存在するというモデルが提案された。

3. 理論的なアプローチから得られた知見とモデル化

ここで、回転相中での短距離秩序のモデル化と、それを支えた理論的なアプローチを紹介する。

最初に、局所パッキング構造を解釈するうえで重要な鍵となるメチレン横ゆれモードの因子群分裂の発生する機構を説明する。 P_1+P_3 バンドの分裂をはじめとして、因子群分裂による吸収ピークの分裂の大きさは、アルカン分子鎖どうしの分子間振動カップリングの強度を反映している。分子間振動カップリングによる因子群分裂が生じるには、2種類の等価でない振動子が交互に配列していることが必要となる。ヘリングボーン構造では、アルカンの平面

異性体のもつジグザグ平面が隣り合った分子鎖どうしで交互に違う方向を向いてパッキングされており、上記の「隣り合った分子鎖が等価でない」という条件を満たしている。Fig. 4にメチレン横ゆれモードによって生じる双極子モーメントの方向を図示する。ヘリングボーン構造の単位格子中での双極子モーメント方向の組み合わせは(a), (b)の2通り存在するが、その両方ともが隣り合う分子鎖で双極子モーメントの和が0でないため別々の振動モードとして赤外活性を有する。隣接する分子間の相互作用がない場合は P_1 と P_3 の振動モードは波数位置が近接している。このことにより P_1 と P_3 モードは識別が困難であることから、通常 P_1+P_3 バンドと表記される。しかしながら、結晶中ではFig. 5に模式的に示すようにメチレン基は結晶力場内で連動しながら振動しているため、分子間の振動カップリングによって P_1 と P_3 の波数差が増幅され、赤外吸収スペクトル上では分裂して観測される。これに対して、ジグザグ平面がすべて平行で隣り合う分子鎖が等価になるように配置されたパッキング構造（後述するパ

Fig. 4. Schematic illustration of methylene rocking mode in the (a, b) herringbone and (c, d) parallel side-packing structures. Small arrows show atomic displacements in methylene groups. Bold arrows represent directions of dipole moment.

Fig. 5. Schematic illustration of coupled oscillators in herringbone type crystal force field. Springs represent interactions between methylene groups of neighboring alkane molecules.

ラレル構造)を考えた場合、双極子モーメントの方向の組み合わせは Fig. 4c, d の2通りであるが、(d)では隣り合う分子鎖で双極子モーメントが相殺されて0になり、メチレン基が変位しても双極子モーメントの和は変化しないため赤外不活性となる。赤外スペクトル上で観測されるのは(c)のみとなり、分裂は生じない。LTO相は典型的なヘリングボーン構造を有しており[2-10]、このため P_1+P_3 バンドの分裂が明瞭に観測される。Snyderは様々なアルカン分子の振動数計算を行った[22,23]。この際、斜方晶の副格子上でヘリングボーン型パッキング構造を仮定することで、分子間振動カップリングに基づいてメチレン横ゆれモードの振動数を計算し、LTO相中での P_1+P_3 バンドの分裂間隔を再現することに成功している[22,23]。回転相では分子間の短距離秩序は乱れを有しており、完全なヘリングボーン型のパッキング構造からは逸脱していることが、X線回折やX線散漫散乱実験などから示されている[6,7,23,24]。このパッキング構造の乱れがあるために回転相中での分子間振動カップリングは秩序相と比較して弱くなる。その結果、回転相の P_1+P_3 バンドの分裂間隔が秩序相よりも小さくなる。

前述したように、HTR-液相間の転移において P_1+P_3 バンドの分裂間隔は減少し、消滅することが報告されてきた。また、この現象は、ドメイン構造の存在およびヘリングボーン型およびパラレル型の異なるパッキング構造が共存することによってもたらされる複合的な効果であると説明されてきた。

Cheam と Krimm は、ポリエチレンの結晶を調和振動子が一次元および二次元平面上に配列して調和的にカップリングしたモデル系を用いて、 P_1+P_3 バンドの分裂間隔がヘリングボーン型構造のドメインサイズに依存し、ドメインサイズが低下すると減少することを理論的に示した[25]。この計算結果から、Unger と Masic は、HTR相は「乱れた格子 (disordered lattice)」構造を有すると提案した[7]。提案されたモデルでは、HTR相はヘリングボーン型のパッキング構造をもった局所ドメインから構成されており (Fig. 2b)、温度上昇に伴ってドメインがより小さなドメインへと分裂して最終的にドメインサイズが分子鎖1本の幅程度まで減少してゆくとし、昇温に伴って P_1+P_3 バンドの分裂間隔が減少することを説明した。

Yamamoto らは、モンテカルロシミュレーションによって回転相中での分子鎖の回転運動を再現し、分子鎖のジグザグ平面の配向状態を調べた[26,27]。彼らは、平面ジグザグの剛体分子を用いた六方格子を仮定し、HTR相ではアルカン分子鎖がヘリングボーン構造に加えてパラレル構造 (parallel structure: Fig. 2b) と呼ばれるパッキング構造をエネルギー極小状態の一つとしてとりうることを示した。パラレル構造では、アルカン分子のジグザグ平面は文字通り互いに平行になるようにパッキングされるが、この構造では前述したように、 P_1+P_3 バンドの因子群分裂は生じない。この計算結果をもとに、Yamamoto らはヘリングボーン構造とパラレル構造が共存するというを示し、さらに温度上昇に伴ってヘリングボーン構造が励起されて徐々にパラレル構造に置き換わってゆくことで、分子間振動カップリングによる因子群分裂が徐々になくなると考えた。

4. 圧力可変実験から得られた知見

本節では、圧力可変実験による分子鎖のサイドパッキング構造についての研究例を紹介する。Shigematsu らは、様々な温度で圧力を変化させて固液共存状態での HPR 相の単結晶のモルフォロジーの観測を行った[28]。 C_{11} と C_{13} の回転相単結晶は室温付近での平衡状態において、わずかに晶癖が残るものの、丸みを帯びた薄板状ラメラ晶のモルフォロジーを有し、温度上昇によって晶癖を失った円盤状のモルフォロジーになることを報告した。

C_{11} と C_{13} の丸みを帯びた平衡形は、ラメラ晶の側面の表面自由エネルギーが熱揺らぎと同程度の大きさまで低下し、固液界面が分子スケールで熱的に粗くなるともに表面自由エネルギーの異方性が低下するという、サーマルラフニング状態を生じていることを示唆している。

HPR 相・HTR 相などの回転相では HPO 相・LTO 相などの秩序相と比較して密度が低いいため、分子間引力が小さくなり、表面自由エネルギーが低下しやすい。さらに、回転相では分子鎖軸を回転軸として分子鎖が回転ジャンプ運動を行っており、サイドパッキング構造は動的に乱れている。その結果、固液界面でのパッキング構造が乱れやすく、表面自由エネルギーとその異方性の低下の両方が生じていると考えられる。Shigematsu らは奇数アルカンの回転相において、ラメラ結晶の盤面と側面の両方において、表面自由エネルギーが秩序相と比較して低下していることを指摘した[29]。Shigematsu らは、回転相を持たない偶数アルカン C_8 , C_{10} , C_{12} の単結晶についても室温付近で角のとれた板状のモルフォロジーを示すが、温度が上昇しても晶癖・異方性を失わず、結晶全体がサーマルラフニング状態になることはないことを報告している[30]。このことは、回転相中での分子鎖の回転ジャンプ運動が異方性と表面自由エネルギーの低下において重要な役割を果たしている傍証であろう。

以上、回転相の相挙動について、局所パッキング構造に焦点を当てて温度可変実験と圧力可変実験、理論的アプローチによるモデル化において報告されている知見を概観した。次節では、筆者らが行った赤外測定による HPR 相の局所パッキング構造とドメイン構造の評価について報告を行いたい。

5. HPR 相の FTIR 研究

5.1 実験手法

トリデカン(C_{13})、ペンタデカン(C_{15})およびヘプタデカン(C_{17}) (purity > 99.5%) は、東京化成工業株式会社から購入し、そのまま用いた。 C_{13} と C_{15} の結晶状態でのスペクトル測定では、これらの試料を最初に加圧し多結晶にしてから減圧を行い、結晶を次第に融解させることによって、結晶を 1 つだけ残した。この結晶を種結晶とし、徐々に加圧成長させることで単結晶を作成した。この際、ダイヤモンドアンビルセル内にあるガasketの穴が結晶で満た

されるまで成長させてからスペクトル測定を行った。 C_{13} と C_{15} の HPR 相および液相のスペクトル測定は、結晶状態から減圧する過程において行った。 C_{17} の HPR 相および HPO 相のスペクトル測定は、液相状態から昇圧する過程において行った。加圧装置には、レバー式ダイヤモンドアンビルセルを用いた。ダイヤモンドには type IIa を用いた。圧力検定には、ルビー蛍光法[31]を用いた。FTIR 測定には PERKIN-ELMER 社製 System 2000 FTIR Spectrometer を使用し、Triglycine sulfate (TGS) 検出器を用いて分解能 2 cm^{-1} 、積算回数は 100 回で $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ にて測定を行った。

5.2 HPO-HPR-液相転移

Fig. 6 に様々な圧力での C_{13} , C_{15} および C_{17} のメチレン横ゆれモード波数域の IR スペクトルを示す。本節の後半で詳述するように、ピーク波数の圧力依存性から HPO 相、HPR 相および液相の 3 つの相を同定することができる。LTO 相と HTR 相と同様、HPO 相と HPR 相では $P_1 + P_3$ バンドは因子群分裂により、2 つのピークに分裂している。

$P_1 + P_3$ バンド波数の圧力依存性を Fig. 7 に示す。 C_{13} , C_{15} , C_{17} のいずれにおいても、バンド波数が 2 つの圧力域において不連続に変化することが観測されるが、バンド波数の不連続な変化は HPO-HPR および HPR-液相転移に対応している。このことから、HPO 相、HPR 相、液相の 3 つの相が C_{13} , C_{15} , C_{17} に共通して存在していることがわかる。さらに、図より C_{13} , C_{15} , C_{17} の HPO-HPR 相転移圧力は、それぞれ、220–270 MPa, 95–109 MPa, 152–181 MPa, HPR-液相転移圧力は、それぞれ、112–171 MPa, 47–73 MPa, 34–40 MPa と決定された。 C_{15} の HPO-HPR 相転移圧力および HPR-液相転移圧力は、 C_{13} の転移圧力よりもそれぞれ低くなっており、文献[1]で報告されている鎖長が大きくなるほど転移圧力が低下するという傾向と一致した。これに対して C_{17} の HPO-HPR 相転移圧力は C_{15} と比較して高い圧力であったが、これは昇圧過程での測定による過加圧現象によるものである。

5.3 HPR 相のサイドパッキング構造

本節では、HPO 相、HPR 相で観測された $P_1 + P_3$ バンドの因子群分裂[20]と 2 節で述べた LTO 相、HTR 相での因子群分裂の特徴[7,17]を比較することで、分子鎖のパッキング構造の相違点について考

Fig. 6. FTIR spectra of the methylene rocking-twisting mode of C_{13} , C_{15} , and C_{17} . The labels P_k are in accordance with the work of Snyder and Schatchneider [22,23], where P indicates that the band belongs to the CH_2 rocking-twisting mode, and k is labeled in the order of increasing frequency. For isolated planar conformers, only the rocking-twisting fundamentals with odd numbered k values are IR active; they have B_2 symmetry.

察を行う。HPR 相での P_1+P_3 バンドの分裂間隔は HPO 相での分裂間隔よりも小さいが、これは LTO 相と HTR 相のバンド分裂の関係と同じであり、回転相では秩序相と比較して P_1+P_3 バンドの分裂間隔が小さくなるという点で一致している。3 節で述べたように、 P_1+P_3 バンドの分裂間隔はアルカン分子鎖がとるヘリングボーン(herringbone)型パッキング構造の強さを反映していると考えられるため、LTO 相や HPO 相などの秩序相は、HTR 相や HPR 相などの回転相と比較してそれぞれ、より密な分子パッキング構造をとるという点で共通していると考えられる。しかしながら、因子群分裂現象を詳細に比較すると以下に示すような相違点があることが見いだされる。

(a) ピークの相対強度：HPR 相では、分裂したピークの面積強度は互いに同程度の大きさであった。一方、2 節で概説したように HTR 相では、高波数側ピークの強度は低波数側ピークの強度よりもはる

かに小さい[17]。

(b) 相転移付近での P_1+P_3 バンドの分裂間隔： P_1+P_3 バンドの分裂間隔は、HPO-HPR 相転移および HPR-液相転移の両方において不連続に変化した。これとは対照的に、HTR-液相転移ではバンドの分裂間隔は温度上昇に伴って減少し、やがて消滅する[7]。

(c) P_1+P_3 バンドの分裂間隔の分子鎖長依存性：HPR 相で観測された P_1+P_3 バンドの分裂間隔は、長いアルカン鎖ほど大きい。HTR 相では、 P_1+P_3 バンドの分裂間隔の温度依存性が大きいいため、分裂間隔のアルカン鎖長依存性を定量的に比較することはなされてこなかった。

以下では、上記の特徴的現象の原因を考察する。

(a)であるが、以下で詳述するように、因子群分裂に関与する分子鎖の存在比が減少すると、 P_1+P_3 バンドの高波数側成分のピーク強度は低波数側成分のピークに比べて小さくなる。Fig. 7 より、回転相

Fig. 7. Dependence of the peak frequencies of the $P_1 + P_3$ band of C_{13} , C_{15} and C_{17} on pressure.

および秩序相における $P_1 + P_3$ バンドの低波数側成分の波数は液相の $P_1 + P_3$ バンド波数と近接し、高波数側成分のピーク波数は、液相の $P_1 + P_3$ バンド波数と著しく異なっている。このことは、分裂した $P_1 + P_3$ バンドの低波数側成分は因子群分裂に関与していないアルカン分子と関与しているアルカン分子の両方による赤外吸収の寄与を含んでいるのに対して、高波数側成分の強度が、因子群分裂に関与しているアルカン分子による赤外吸収のみを反映していることを意味している。

一方、HPR 相では、分裂した $P_1 + P_3$ バンドの高波数側成分と低波数側成分の強度比は、圧力に依存することなく同程度である。このことは HPR 相中のほとんどのアルカン分子が、圧力に依存せずに因子群分裂に関与していることを示唆している。すなわち、HPR 相では圧力と関係なくほとんどの分子

鎖がヘリングボーン型の短距離秩序を有していると考えられる。また、高波数側成分と低波数側成分の強度比が圧力に依存しないことから、減圧によるヘリングボーン型から平行型への短距離秩序の変化も生じていないことがわかる。また、HTR 相の昇温過程で生じていると考えられるヘリングボーン型から平行型への熱励起が、HPR 相では起こりにくいことも示唆される。これはヘリングボーン型の短距離秩序が平行型よりも分子鎖のパッキングが密であり、高圧力下ではヘリングボーン型を維持する方が有利であるためである。これとは対照的に、HTR 相では高波数側成分の強度は低波数側成分よりもはるかに小さいこと、温度上昇に伴ってさらに強度が低下することが報告されていることは、前述したとおりである。これは HTR 相中で因子群分裂に関与しているアルカン分子の存在比が HPR 相と比較して小さいことを示唆している。HTR 相ではヘリングボーン型のパッキング構造をもったアルカン分子の存在比は HPR よりも少ないことに加え、温度上昇とともにヘリングボーン型から平行型へと熱励起によって置き換わってゆくため、ヘリングボーン型の存在比がさらに小さくなると考えられる。

次に (b) の特徴について考察を行いたい。Chemam と Krimm のモデル計算によると、因子群分裂の大きさはヘリングボーン型ドメインのサイズに依存する[25]。それゆえ HPR-液相転移での $P_1 + P_3$ バンドの不連続な変化は、ヘリングボーン型ドメインの大きさが転移前後において不連続的に変化することを示唆する。ヘリングボーン型ドメインの境界部分では、分子鎖のパッキング密度がドメイン内部と比較して低くなる。ヘリングボーン型ドメインサイズの減少は、ドメイン境界部分の増加に伴う系の体積増加をもたらすため、高圧力下では不利になる。したがって、ヘリングボーン型ドメインは HPR-液相転移圧力の近傍まで、十分に大きなドメインサイズを保持するほうが有利となるため、圧力変化によるドメインサイズ変化は小さくなると考えられる。

(c) の HPR 相での $P_1 + P_3$ バンドの分裂の鎖長依存性は、長いアルカン鎖ほど分子間振動カップリングが強いことを意味しており、HPR 相のパッキング構造は長いアルカン分子鎖ほど、より強いヘリングボーン型の短距離秩序を有しているといえる。これは分子量が大きいアルカン分子ほどファンデルワールス相互作用が大きいことと矛盾しない。

5.4 HPR-液相転移と HTR-液相転移の統合的な記述

$P_1 + P_3$ バンドの分裂幅および相対強度比の圧力依存性に基づいて、HPR 相および HTR 相のパッキング構造について本研究で新たに得られた主な知見を以下にまとめる。Fig. 8 に示すように、HPR 相中では、ほとんどの部分がヘリングボーン型のドメインで構成されている。また、ヘリングボーン型のドメインは HPR-液相転移の近傍まで相当な大きさと存在比を維持し、転移圧力付近で急激に液相へと変化する。これとは対照的に、HTR 相中ではヘリングボーン型と平行型のドメインが共存し、温度上昇に伴いヘリングボーン型のドメインはサイズ・存在比ともに次第に減少し、HTR-液相転移で消失する。HTR-液相転移はヘリングボーン型ドメインの顕著なサイズ減少と存在比低下が組み合わさった効果によって特徴づけられる。

ある圧力および温度でのヘリングボーン型および平行型の構造間の Gibbs エネルギーの差 $\Delta G^{H \rightarrow P} \equiv G^P - G^H = \Delta U^{H \rightarrow P} + p\Delta V^{H \rightarrow P} - T\Delta S^{H \rightarrow P}$ を考える。ここで上付き文字の H および P はそれぞれ

Fig. 8. Schematic illustration of the HPO-HPR-liquid and LTO-HTR-liquid phase transitions seen from the crystalline c -axis. The feature of each phase is illustrated in the order of increasing pressure and decreasing temperature. Arrows present the directions of the zigzag planes of the alkane molecules. Alkane molecules with herringbone-type packing are shown in red and herringbone domains are yellow. The illustration provides a qualitative comparison between the HPR and HTR phases; the actual sizes and shapes of herringbone domains and the population of alkane chains involved in herringbone-type packing may differ from those depicted.

Fig. 9. Schematic illustrations of the dependence of the Gibbs free energies G of the herringbone (H) and parallel (P) structures on pressure and temperature drawn three-dimensionally. Red and blue planes represent the Gibbs free energies of the herringbone and parallel structures, respectively. The dependence of the G of the herringbone and parallel structures on pressure at three different temperatures, T_0 , T_1 , and T_2 is projected on planes labeled (A), (B) and (C) parallel to the G - p plane, respectively, where $T_0 < T_1 < T_2$. The dependence of the G of the herringbone and parallel structures on temperature under atmospheric pressure is also projected on a plane labeled (D) parallel to the G - T plane. Projected red solid lines and blue broken lines represent the G s of the herringbone and parallel structures, respectively. The gray regions represent the liquid or ordered phases. The dependence of G on p and T is illustrated qualitatively to explain the features of the experimental results.

れヘリングボーン型およびパラレル型構造を表す。 $\Delta U^{H \rightarrow P}$, $\Delta V^{H \rightarrow P}$ および $\Delta S^{H \rightarrow P}$ はヘリングボーン型からパラレル型へ変化した際の内部エネルギー変化, 体積変化, およびエントロピーの変化をそれぞれ表す。ヘリングボーン型構造はパラレル型構造と比較してより密なパッキング構造であるので, $\Delta U^{H \rightarrow P}$ と $\Delta V^{H \rightarrow P}$ は正の値をとる。 $\Delta S^{H \rightarrow P}$ は, ラメラ構造の平面方向 (ジグザグ平面方向) の配置構造の対称性を考慮すれば, 正の値であることが導かれる[32]。ジグザグ平面の方向の組み合わせはヘリングボーン型・パラレル型のいずれにおいても4種類のパターンが存在するが, ヘリングボーン型ではそのうち2つずつが等価であるため, 配置の種類は2となる。この結果ジグザグ平面の方向の配置のエントロピーは $k \ln 2$ と近似できる。一方, パラレル型では4つのパターンは独立であり, 配置のエントロピーは $k \ln 4$ となる。したがって, $\Delta S^{H \rightarrow P} = k \ln 4 - k \ln 2 = k \ln 2 > 0$ となる ($T\Delta S^{H \rightarrow P}$ は 25°C において, 1.73 kJ mol^{-1})。

以上の知見の基づいたヘリングボーン型およびパラレル型構造の温度・圧力軸 Gibbs エネルギー曲面 (模式図) を Fig. 9 に示した。本稿で取り上げた, $T = 25^\circ\text{C}$ における圧力可変実験は図中の断面 (A) に相当する。温度一定での圧力変化による $\Delta G^{H \rightarrow P}$ の変化は主に $p\Delta V^{H \rightarrow P}$ の項に依存して決定される。HPR 相のほとんどの部分はヘリングボーン型構造のドメインから構成されており, HPR-液相転移圧力付近においてさえ, ヘリングボーン型からパラレル型への転換が不利であることが 5.3 節の議論で示されている。これは HPR 相の存在する全圧力領域において, $\Delta G^{H \rightarrow P}$ が正であることを意味し, 測定を行った温度 ($T = 25^\circ\text{C}$) が十分低く, エントロピー項 $T\Delta S^{H \rightarrow P}$ の絶対値が $\Delta U^{H \rightarrow P} + p\Delta V^{H \rightarrow P}$ と比較して十分に小さかったため, $\Delta G^{H \rightarrow P}$ は負にならなかったと考えられる。また, より高い圧力では, $p\Delta V^{H \rightarrow P}$ はさらに増加するため, $\Delta G^{H \rightarrow P}$ はさらに増加し, ヘリングボーン型構造の存在比はより大きくなった。一方, 等圧過程では, 温度変化によって生じる $\Delta G^{H \rightarrow P}$ の変化は主に $-T\Delta S^{H \rightarrow P}$ の項に依存して決定される。等圧過程でのヘリングボーン型およびパラレル型構造の Gibbs エネルギーの温度依存性は, Fig. 9 の断面 (D) に相当する。温度が上昇すると, $-T\Delta S^{H \rightarrow P}$ はより大きな負の値をとるため $\Delta G^{H \rightarrow P}$ は減少する。これによりパラレル構造は温度上昇に伴ってより有利になるので, 温度上昇

によるパラレル型構造の増加を説明することができる。等温減圧過程を高温で行った場合は, Fig. 9 でヘリングボーン型構造の Gibbs エネルギーの圧力依存性を表す H ラインは, パラレル型構造の Gibbs エネルギーの圧力依存性を表す P ラインに対して, 図中の断面 (A) $\rightarrow$ (B) $\rightarrow$ (C) の順に相対的に上方にシフトしてゆく。十分な高温では $\Delta G^{H \rightarrow P}$ は HPR-液相転移圧力において, 大きな負の値になりうることに導き出される。この場合には, HTR 相の場合と同様に, 減圧に伴ってヘリングボーン型構造の存在比の顕著な減少が生じる。Fig. 8 の模式図に対比するように, HPR-液相転移と HTR-液相転移はドメイン構造の変化という点で見かけ上, 異なっている。しかしながら Fig. 9 の断面 (C) と (D) を比較すればわかるように, 十分な高温で圧力実験を行えば, HTR-液相転移挙動と同様のヘリングボーン構造の減少が HPR-液相転移においても生じうる。以上のように, 温度とともに圧力軸を加えた自由エネルギー曲面を用いることにより, 一見類似した相転移挙動は異なる熱力学的因子によって引き起こされることが明らかとなった。

6. おわりに

アルカン回転相の圧力可変 FTIR 実験により, 高圧力下での回転相の相挙動が旧来の温度可変実験から得られた相挙動とは異なった一面を見出すことができた。HTR 相中では, ヘリングボーン型とパラレル型のパッキング構造が共存し, HTR-液相転移は温度上昇で生じるヘリングボーン型のドメインサイズと存在比の減少が特徴である。これに対して HPR 相ではほとんどがヘリングボーン型のドメインで構成され, HPR-液相転移の近傍まで安定的にヘリングボーン型のドメイン構造と存在比を維持する。その結果, HPR-液相転移は大きく不連続的である。

従来の研究では, 回転相の相挙動は温度変化とともに格子定数やサイドパッキング構造が大きく変化する, 種々の要因による複雑な現象であるとされてきた。しかしながら, 温度上昇で進行するドメイン構造の消失は, 回転相の相挙動の本質とはいえない。HPR 相のサーマルラフニング現象からも指摘されているように, 回転相のサイドパッキング構造は動的に乱れている。動的に乱れながらもヘリングボーン型ドメイン構造としては安定しており, 通常に分

子性結晶の融解と同様、不連続でより単純な相転移現象であり、これが回転相の相挙動の本質といえる。HTR 相では温度変化によるヘリングボーン型からパラレル型構造への熱励起が徐々に進行した結果、本来の不連続なドメイン構造の消失が見えにくくなっていると考えるのが妥当である。

本稿で取り上げた HPR 相の特徴的な相挙動は、圧力可変実験によってパッキングの効果がより顕著に観測されたことによって可能になったと言える。温度可変実験では、温度の上昇によってパッキング構造の乱れが増幅される。この乱れを増幅によってパッキング構造のもつ本質が隠されてしまう。これに対して、温度一定での圧力可変実験では、このような構造の乱れを増幅は生じない。系が本来有する構造の乱れがありのまま観測されることになり、純粋なパッキングの効果を解析することが可能となる。圧力可変実験は、構造に乱れを有する系の相挙動の解明において、分光測定をはじめとする種々の実験手段を用いて解明していく上で、パッキングの効果を検出するための有効な環境を提供する。パッキング効果は、ここで対象とした回転相だけでなく、他のすべての分子性凝縮相の構造形成において、共通する支配的因子である。圧力実験が様々な凝縮系の構造研究のための方法として今後一層活用されることを期待したい。

謝 辞

本論を執筆するに際し、高圧回転相のモルフォロジーと異方性について貴重なアドバイスを頂いた岩手大学の重松 公 教授に深く謝意を表します。

参考文献

[1] A. Wurfli, G. M. Schneider: Ber. Physik. Chem., **77**, 121 (1973).
 [2] J. Doucet, I. Denicolo, A. Craievich: J. Chem. Phys., **75**, 1523 (1981).
 [3] J. Doucet, I. Denicolo, A. Craievich, A. Collet: J. Chem. Phys., **75**, 5125 (1981).
 [4] I. Denicolo, J. Doucet, A.F. Craievich: J. Chem. Phys., **78**, 1465 (1983).
 [5] I. Doucet, A. Denicolo, A.F. Craievich, C. Germain: J. Chem. Phys., **80**, 1647 (1984).
 [6] G. Ungar: J. Phys. Chem., **87**, 689 (1983).
 [7] G. Ungar, N. Masic: J. Phys. Chem., **89**, 1036

(1985).
 [8] D.L. Dorset, H. Hu: Acta Cryst. A, **47**, 543 (1991).
 [9] D.L. Dorset, B. Moss, J.C. Wittmann, B. Lotz: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **81**, 1913 (1984).
 [10] E.B. Sirota, H.E. King Jr., D.M. Singer, H.H. Shao: J. Chem. Phys., **98**, 5809 (1993).
 [11] T. Yamamoto, K. Nozaki, T. Hara: J. Chem. Phys., **92**, 631 (1990).
 [12] A. Craievich, I. Denicolo, J. Doucet: Phys. Rev. B, **30**, 4782 (1984).
 [13] P.G. deGennes: *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford, 1974).
 [14] D. Chapman, D.F. H. Wallach: *Biological Membranes* (Academic, London, 1968, 1973), Vols. I and II.
 [15] W. Piesczek, G.R. Strobl, K. Malzahn: Acta Cryst. B, **30**, 1278 (1974).
 [16] G. Strobl, B. Ewen, E.W. Fischer, W. Piesczek: J. Chem. Phys., **61**, 5257 (1974).
 [17] H.L. Casal, H.H. Mantsch, D.G. Cameron, R.G. Snyder: J. Chem. Phys., **77**, 2825 (1982).
 [18] M. Maroncelli, H.L. Strauss, R.G. Snyder: J. Chem. Phys., **82**, 2811 (1985).
 [19] 山本隆: 高分子加工, **52**, 452 (2003).
 [20] H.W. Thompson, P. Torkington, Proc. R. Soc. London Ser. A, **184**, 3 (1945).
 [21] G. Zerbi, R. Magni, M. Gussoni, K.H. Moritz, A. Bigotto, S. Dirlikov: J. Chem. Phys., **75**, 3175 (1981).
 [22] R.G. Snyder, J.H. Schachtschneider: Spectrochim. Acta, **19**, 85 (1963).
 [23] R.G. Snyder: J. Chem. Phys., **71**, 3229 (1979).
 [24] T. Yamamoto, K. Nozaki, T. Hara: J. Chem. Phys., **92**, 631 (1990).
 [25] T.C. Cheam, S. Krimm: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **19**, 423 (1981).
 [26] T. Yamamoto: J. Chem. Phys., **82**, 3790 (1985).
 [27] T. Yamamoto: J. Chem. Phys., **89**, 2356 (1988).
 [28] K. Shigematsu, Y. Saito, K. Saito, Y. Takahashi: J. Cryst. Growth, **310**, 4681 (2008).
 [29] K. Shigematsu, S. Sawamura, W. Chiba, Y. Takahashi: Cryst. Growth Des., **14**, 5549 (2014).
 [30] K. Shigematsu, Y. Terui, S. Matsuzaka, Y. Takahashi: Mater. Sci. Eng., **C27**, 904 (2007).
 [31] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman: J. Appl. Phys., **46**, 2774 (1975).
 [32] M. Yamashita, A. Hirao, M. Kato: J. Chem. Phys., **134**, 144503-1 (2011).

[2016 年 6 月 30 日受付, 2016 年 8 月 11 日受理]

© 2016 日本高圧力学会