The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Study on Polytypism in n-Alkanes
Author(s)	久保田, 英樹
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45080
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名　久保田　英　樹（くぼた　ひでき）

博士の専攻分野の名称　博　士（理　学）

学位記番号　第　18420　号

学位授与年月日　平成16年3月25日

学位授与の要件　学位規則第4条第1項該当

理学研究科高分子科学専攻

学位論文名　Study on Polytypism in *n*-Alkanes
（n-アルカンの層状多形現象に関する研究）

論文審査委員　（主査）
教　授　則末　尚志

（副査）
教　授　足立桂一郎　　教　授　佐藤　尚弘　　教　授　北山　辰樹
助教授　金子　文俊

論文内容の要旨

層状構造を持つ長鎖化合物結晶では、層内部の構造の違いによる通常の結晶多形に加えて、積層様式の違いによる高次の多形現象である層状多形（ポリタイプ）が存在する。代表的な直鎖パラフィンの一種 n-$C_{36}H_{74}$ の M_{011} 型変態には、一層型 Mon と二層型 OrthII の二種類のポリタイプ構造が存在することが知られていたが、従来その発生条件は不明であったためポリタイプ構造が物性に及ぼす影響についてはほとんど研究されてこなかった。本研究では両者の発生条件並びにその機構を明らかにするとともに、ポリタイプ構造が熱力学的安定性、並びに固相転移挙動に及ぼす影響について調べた。

ポリタイプ構造の違いに敏感な傾斜赤外透過測定法を用いて溶液中の結晶成長過程を *in-situ* 測定した結果、一層型 Mon として発生した結晶は、一枚の単結晶状態を保持したまま二層型 OrthII へポリタイプ転移することが明らかになった。溶液の過飽和度と各ポリタイプ厚を比較した結果、溶液過飽和度の減少が転移に大きく寄与することが示唆された。

過飽和度と成長ポリタイプの関係をより詳細に議論するために、過飽和度一定溶液中における成長過程を *in-situ* 測定した結果、成長ポリタイプには過飽和度依存性に加えて、基板ポリタイプ依存性も示すことが明らかになった。一層型 Mon を基板としたとき、高過飽和度では Mon、低過飽和度では OrthII が成長する一方、二層型 OrthII 基板上では過飽和度に関わらず OrthII のみの成長が進行することが明らかになった。結晶成長速度の過飽和度依存性を評価した結果、Mon は過飽和度の二乗に比例したらせん成長機構により結晶成長する一方、OrthII は主に二次元核形成機構により成長することが明らかになった。

次に、溶解度測定並びに中性子非弾性散乱測定を行い、両ポリタイプの熱力学的安定性を定量的に評価するとともにその違いの要因について検討した。溶解度の van't Hoff プロットから溶解のエンタルピーとエントロピーを見積もり、室温付近に於いて OrthII はエンタルピー的には Mon よりも不安定であるが系全体としてはエントロピー項の寄与によって約 1.2 kJ/mol 安定化することを明らかにした。中性子非弾性散乱測定から求めた各ポリタイプの振動状態密度を比較すると、分子間相互作用が敏感に反映される 15 meV 以下の領域に於いて OrthII の振動状態密度の低エネルギーシフトが観測された。振動エントロピーへの寄与は低エネルギー側ほど大きくなることから、OrthII は低エ

ネルギー領域で高い振動状態密度を持つことによって熱力学的に安定化すると結論づけられる。

ポリタイプ構造が固相転移挙動に及ぼす影響について調べるため、傾斜透過測定法を用いて転移前後の分子鎖の傾斜様式を決定した。Mon、OrthII ともに加熱によって同じ M_{101} 型変態に転移するがその転移過程は異なっている。Mon は分子鎖の傾斜方向が菱形結晶の短軸側から長軸側に 90 度変化する過程を経て生成相に転移する一方、OrthII はラメラ一層ごとに傾斜方向を 0 、180 度ずつ変化させて生成相に転移することが明らかになった。

論文審査の結果の要旨

近年、高次の結晶多形現象である層状多形（ポリタイプ）は、広く鎖状分子で見られる一般的な現象であると認識されるようになった。最も基本的な鎖状分子である *n*-アルカンにおいては、M011 変態が一層型 Mon と二層型 OrthII の二種類のポリタイプ構造を形成することが明らかになっている。しかし、OrthII タイプの発生条件が不明確であることが試料作成を困難にし、ポリタイプ構造間での物性の比較はほとんど行われていなかった。申請者の研究は、各ポリタイプの発生条件を確立し、ポリタイプ間における物性の違いを明らかにすることを目的として行われた。

ポリタイプの発生条件を解明するためには、微少単結晶のポリタイプ構造の簡便な識別を可能にする新しい手法の確立が必要であった。申請者は、赤外分光における傾斜透過法がポリタイプの識別に有効であることに着目し、この手法を数十 μ m 程度の微小な単結晶試料に適用するために、独自の斜入射光学系を備えた顕微赤外分光器を開発した。この装置を用いて *n*-アルカン単結晶の溶液結晶成長過程を追跡した結果、M011 変態のポリタイプは単結晶発生直後では Mon であるが過飽和度が低下すると結晶表面に OrthII が発生し、その後溶液を媒介したポリタイプ転移により結晶全体が OrthII へと変化していくことを明らかにした。この結晶成長機構は OrthII が熱力学的に Mon よりも安定であることを示唆している。ポリタイプ間の相対的な安定性の違いを溶解度測定ならびに中性子非弾性散乱により調べた結果、OrthII では低振動数域の振動状態密度が Mon よりも低エネルギー側にシフトするためにエントロピーが Mon よりも増大し、これが OrthII を熱力学的に安定にする主要因であることが分かった。

次に申請者は、各ポリタイプの結晶成長速度の過飽和度依存性を詳細に調べ、Mon は螺旋成長機構により成長するために高過飽和度では OrthII より大きな成長速度を示すこと、しかし OrthII の二次元核形成頻度は過飽和度にかかわらず Mon より大きいこと、そしてこれが過飽和度の低下による Mon としての紡晶成長の停止と OrthII としての結晶成長の開始の原因であることを明らかにした。

さらに、申請者は固相相転移に対するポリタイプ構造の影響についても調べ、転移の際の分子変位が著しく異なることを示した。

以上の成果は、*n*-アルカンにとどまらず高分子や鎖状分子系における構造形成機構や固体物性の理解に大いに貢献するものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。