

n-アルカン混合系における結晶化の分子シミュレーション ：結晶化における相分離と分子混合

山口大院理工 山本 隆

< 緒言 >

n-アルカン (C_nH_{2n+2} ; C_n と略記) は最も単純な鎖状炭化水素であり、様々な生体脂質やポリエチレンなどの基本構成要素である。その構造や物性は 100 年近く研究されてきたが、多くの基礎研究は鎖長の揃った純粋な n-アルカンを対象としてきた。しかし現実の系は、例えば Wax や生体膜に見られるように、様々な長さの n-アルカンが混在した複合系であり、長さの異なった n-アルカン分子の混合が構造や物性に大きな影響を与えることは古くから知られている¹⁾。

二種類の鎖長の異なる n-アルカン $C_n, C_{n'}$ の二元混合系 (binary mixture) では、鎖長の差 $\Delta n = n - n'$ が小さいときは均一に混合した固溶体を形成するが、 Δn が大きくなると相分離を示すことが知られている (図 1)。しかし、均一な固溶体でもその構造を詳細に調べると、分子レベル (電子顕微鏡スケール) ではマイクロ相分離をしていることも示唆されており¹⁾、混合系の構造は予想よりもはるかに複雑なようである。また、 Δn が大きくなると結晶状態では交じり合うことが出来ないことが分かっているが、結晶化条件によって相分離の程度や構造はかなり変化し、熱処理による動的なマイクロ相分離過程も研究されている。長鎖分子の混合系ではどのような結晶化過程を経て固溶体あるいは相分離組織を形成するのか？ 分子鎖が結晶内を長距離拡散することは光学的に直接観測されている²⁾ が、どのような分子メカニズムで結晶内を運動するのか？ などなど依然大きな謎が残されている。

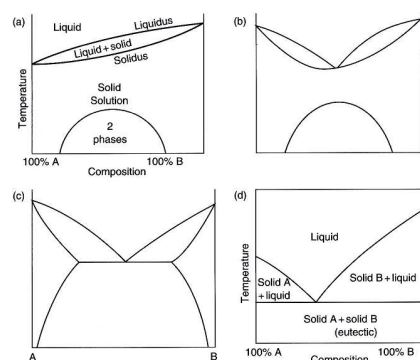


Fig.1 Typical phase diagrams in binary mixtures of n-alkanes due to differences in Δn .

n-アルカン結晶化の分子シミュレーションを用いた研究もかなり古くから行われてきたが、それらは以下の三種類の系に分類することが出来る。 (1) 周期境界条件 (PBC) を用いた無限に大きな系での均一核形成 … 観測されるのが均一核形成であり、非常に大きな過冷却のもとで結晶化する。混合系の結晶化を議論する時には、これは大きな問題を引き起こす。 (2) 固体界面 (結晶化の基板) からの不均一核形成 … PBC 下での結晶化に比べて、熱平衡に近い状態で結晶化の観測が可能であり、混合系の研究には好都合な面がある。 (3) 液体の自由表面を不均一核形成サイトとする単分子膜形成 (Surface-Freezing; SF) … n-アルカンは融点以上の温度で液相-気相界面で特異な結晶性の単分子膜が形成されること (SF) が知られており、計算機を用いた研究でも SF が再現された⁴⁾。ここでは主に、後者の二つのケース 2 と 3 での結晶化に注目する。

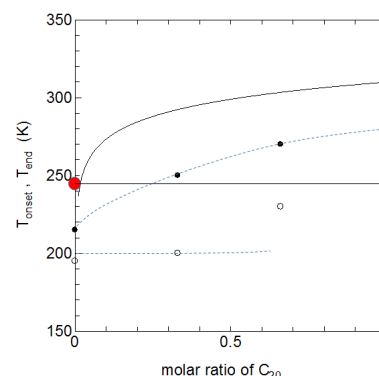


Fig. 2 Phase diagram of the C10/C20-mixtures. Red circles represent experimental data points, and the black and open circles are the start and end temperatures from the MD simulation. Solid line is a theoretical interpolation.

< モデルと計算方法 >

n-アルカンには通常の united-atom モデルを採用し、力場も一般的な Rigby-Roe のものを用いた。分子骨格のメチレン基 (CH_2) と末端メチル基 (CH_3) も共に CH_2 として扱った；分子末端 CH_3 基の影響は十分小さい。鎖長としては C_{20}, C_{10}, C_{25} などを考え、それらの混合系での結晶化を研究した。基板としては、以前の研究と同様に平坦な引力基板 (Lenard-Jones) を用い³⁾、自由表面での結晶化でも、以前の研究と同様な系を考えた⁴⁾。分子動力学計算には、OCTA の COGNAC を用いた⁵⁾。

<計算結果と考察>

1. 周期的境界条件下での均一核形成と成長

三次元的に無限に大きな系での C20/C10 二元系での均一核形成・成長過程調べた。一定速度での冷却過程における非結合エネルギーの温度変化より、結晶化の開始温度と終了温度を組成 (C20 のモル分率) の関数として図 2 に示す。実験的な結晶化温度 (赤丸) と比べて、MD 計算では結晶化は非常に大きな過冷却下で観測される (尚、実測値を結ぶ実線は融点の理論的な内挿値である)。この大きな過冷却は、均一核形成であることや冷却速度が非常に速い (5K/2ns) ことに起因すると思われる。実験的には 250K 程度で共晶反応を経て固体組織が形成されると思われるが、MD 計算では (特に C20 分率が小さい場合) 大きな過冷却のためにこの温度を下回る温度で結晶化しており、結晶組織の形成時に強制的な分子混合が起きている可能性が大きい。事実、計算された結晶構造でも、C20 と C10 が分子レベルで混合し、見かけ上は共結晶化しているように見える。

2. 固体基板からの結晶成長

上記とは対照的に、結晶基板の存在下で優先的に結晶化が起きる (エピタキシャル成長)。図 4 に示すように、結晶化の開始温度は、実測の結晶化温度 (アルカンの場合融点に極めて近い) と非常によく対応し、過冷却はほとんど観測されない。観測される結晶化過程も、特に C20 分率が大きい場合は、先ず C20 が高温で優先的に結晶化し、C10 は融液領域に排斥されていく。結晶化の後期過程で C20 分率が小さくなってくると、結晶化温度が共晶点に近くなり、C20 と C10 が結晶内で分子混合するようになる。混合結晶化状態は熱力学的には不安定で、結晶内拡散過程を経て析出・相分離が進行すると期待されるが、今のところ直接的な分子動力学計算ではこれらの非常に緩慢な過程を観測することは出来ない。

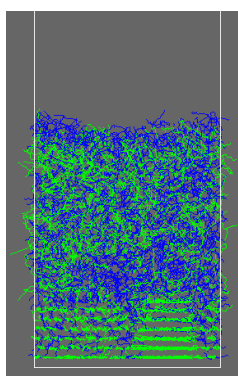


Fig.3 A molecular image of crystallization with fractionation in C10/C20 mixture.

は、図 3 に示すように基板から

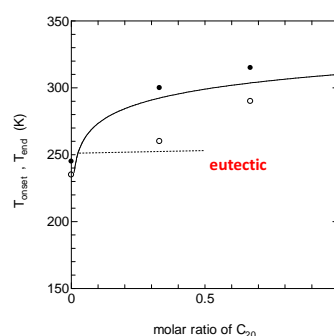


Fig.4 Phase diagram in the system crystallizing from the solid substrate; good correspondence with experimental ones is noticed.

3. 混合系での Surface-Freezing

図 5 に示すような、系の上下に自由表面を持つ薄膜系では、気-液界面で結晶性の単分子膜が観測される (SF)。混合系での SF の知見は多くないが、今回の MD 計算は C20 がほぼ単独で単分子膜を形成する様子が観測された (図 6)。固体基板からの結晶化に比べるとわずかな過冷却が観測されるが、かなり実測に近い結晶化過程が再現されていると考えられる。自由表面の存在は、ある種の”不均一核形成”の場を提供し、速い結晶化が観測される。

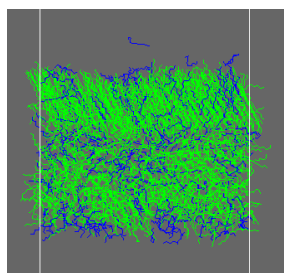


Fig.5 A molecular image of crystallization in a thin film of C10/C20 with free surfaces (upper and lower surfaces of the figure).

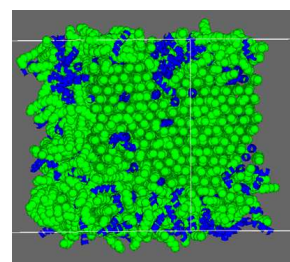


Fig.6 An image of fractionated crystallization within the surface monolayer on the free surface.

[参考文献]

- (1) D. L. Dorset, *Crystallography of the polymethylene chain*, Oxford University Press (2005).
- (2) T. Yamamoto, H. Aoki, S. Miyaji, and K. Nozaki; *Polymer*, **38**, 2643-2647 (1997)
- (3) T. Yamamoto, K. Nozaki, A. Yamaguchi, N. Urakami, *J. Chem. Phys.* **127**, 154704(1-10) (2007)
- (4) H. Z. Li and T. Yamamoto; *J. Chem. Phys.* **114**, 5774-5780 (2001)
- (5) Integrated simulation system for polymeric material design OCTA; http://octa.jp/index_jp.html.