

修士論文

圧力制御法で調べる

奇数直鎖アルカンの結晶成長の研究

—Research on the Crystal Growth of Odd Normal Alkanes Induced by Pressure Control—

岩手大学大学院 教育学研究科 教科教育専攻

修士課程 教科教育専攻 理科教育コース

千葉 亘

2016 年 3 月

目次

概要	1
第 1 章 序論	2
1.1 なぜ奇数直鎖アルカンの結晶を研究するか	2
1.2 奇数直鎖アルカンとは	2
1.3 先の研究から浮上した疑問	6
1.4 研究の目的	6
第 2 章 実験装置と実験方法	8
2.1 試料について	8
2.2 ピストンシリンダ法 (CPM) について	8
2.3 ダイヤモンドアンビルセル (DAC) について	9
2.4, ルビー蛍光法 (RFT)	11
第 3 章 実験結果	12
3.1 <i>n</i> -pentadecane の, SII-Liquid 平衡圧力の温度依存性	12
3.2 <i>n</i> -pentadecane の, SII-SI 液相内固相間相転移	12
3.3 <i>n</i> -pentadecane の SII-SI, SI-SII 固相内固相間相転移	12
3.4 <i>n</i> -heptadecane の相図	17
3.5 <i>n</i> -heptadecane の, SI-SII 固相内固相間相転移	17
第 4 章 議論と考察	21
4.1 液相内に SII 相を生じる条件	21
4.2 SII-SI 液相内固相間相転移が非破壊的に起こる理由	21
4.3 <i>n</i> -pentadecane SII 相の, 液相に対する安定性	25
4.4 <i>n</i> -pentadecane の新たな G - p - T diagram の提起	30
4.5 <i>n</i> -tridecane と <i>n</i> -heptadecane の Δu	32
第 5 章 結論	33
謝辞	34
引用文献	35

概要

n-tridecane, *n*-pentadecane, *n*-heptadecane の SII 結晶は, 加圧・冷却によって, 液相中で成長することができ, SII-Liquid 平衡圧力は, SI-Liquid 平衡圧力よりも低い。そこで, SII 相の安定領域は, SII-SI 共存曲線よりも上と, SII-Liquid 共存曲線と, SI-Liquid 平衡圧力との間との, 2 領域に広がっていると考えた。その証拠に, *n*-pentadecane の SII 結晶で DAC を満たし, 加圧・冷却をしたところ, SI 相への固相内相転移が観察された。更に, SII-SI, SI-Liquid, SII-Liquid 相転移における, Δu を計算してみると, 熱力学的に妥当性のある結果となった。

第 1 章 序論

1.1 なぜ奇数直鎖アルカンの結晶を研究するか

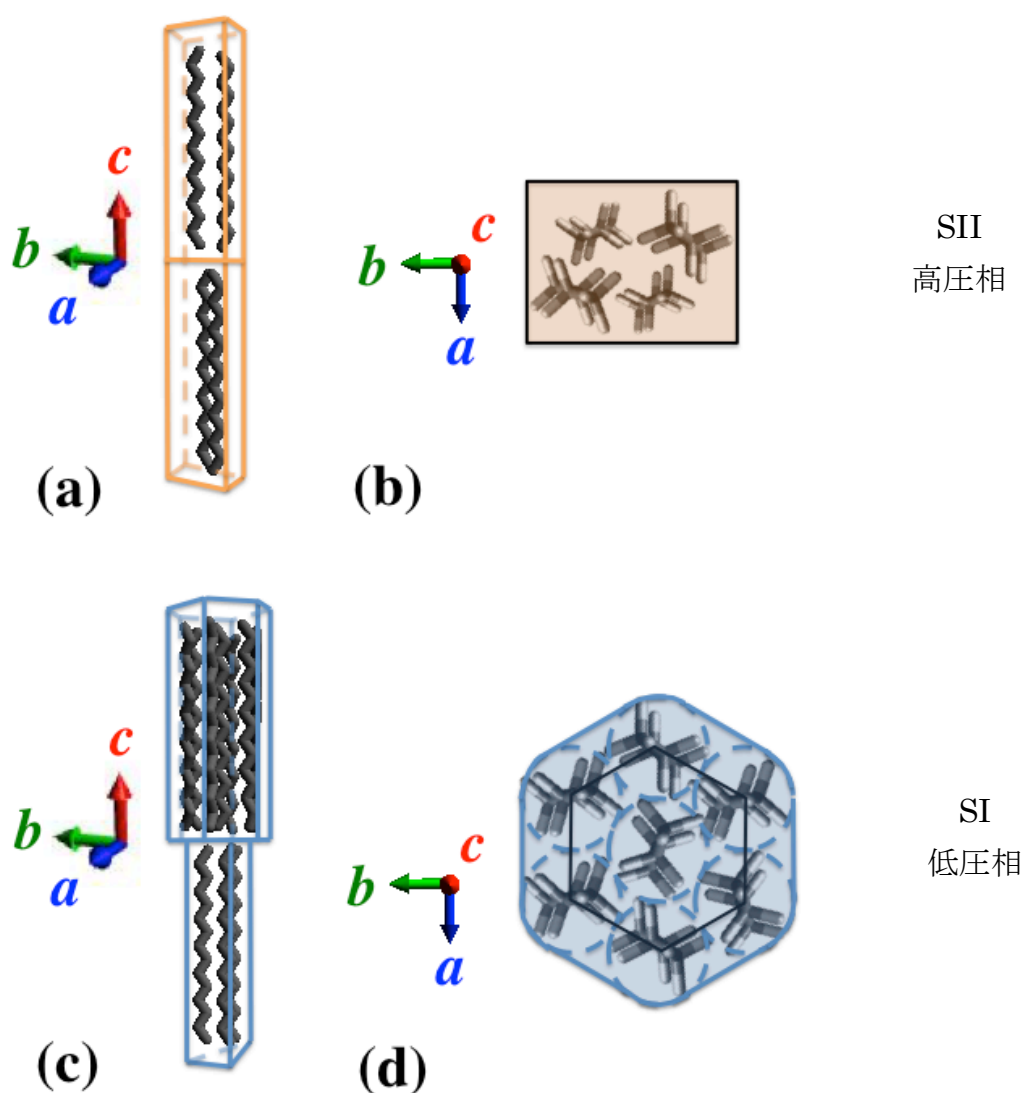
分子性結晶は、分子間結合が弱く、融点が比較的低いため、温度制御による結晶成長の試料として扱いにくい。しかし、温度ではなく、圧力制御によって育成する方法なら、結晶育成条件の制御が容易で、その育成条件を均一にできる。その結果、育成条件と結晶の形態との相関が明らかになる。これまで我々は、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた、圧力制御による方法で, cyclohexane, carbon tetrachloride と、炭素数 8 から 13 までの直鎖アルカンの結晶に関する研究を行ってきた。^{1, 2, 3, 4} cyclohexane と carbon tetrachloride は、多形を示すが、異方性が小さい。一方、偶数直鎖アルカンは、異方性が大きい、固相は一つである。

現在、我々が興味の対象としているのは、奇数直鎖アルカンである。これらは、多形を示し、かつ、異方性が大きい。すなわち、奇数直鎖アルカンは, cyclohexane, carbon tetrachloride と、偶数直鎖アルカンの結晶が示す性質を兼ねる物質であり、これらを研究することにより、これまで発見されなかった、分子性結晶の新たな形態を観察できることが期待されるのである。

1.2 奇数直鎖アルカンとは

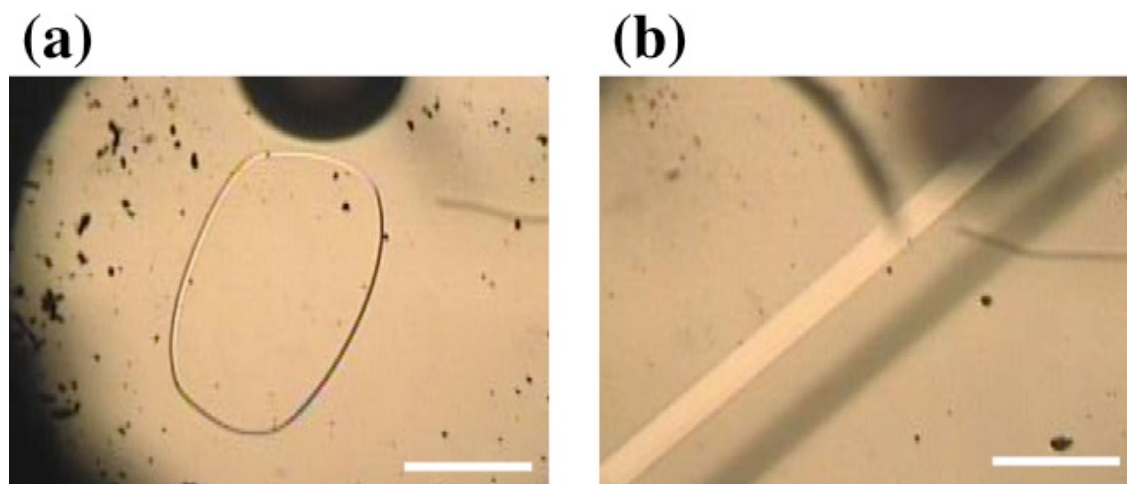
奇数直鎖アルカンは、六方晶系結晶 (SI 相, 低圧相) と、斜方晶系結晶 (SII 相, 高圧相) との 2 種類の固相を持つ (Figure 1)。⁵⁻⁷ 両相のモルフォロジは大きく異なるため、光学的な観察によって容易に区別することができる (Figure 2)。我々は、これまで、*n*-nonane, *n*-undecane, *n*-tridecane, *n*-pentadecane, *n*-heptadecane の結晶の研究を行ってきた。これらは、常温・常圧で液体の物質であり、試料として取り扱いやすい。対して、*n*-propane は、常温・常圧で気体、*n*-pentane, *n*-heptane は、常温・常圧で液体だが、沸点が低く、揮発性が大きい。また、*n*-nonadecane 以上は常温で固体であるため、これらの結晶を観察することは、容易ではなく、試料としては向いていない。本研究で、我々が扱ったのは、中でも、*n*-tridecane, *n*-pentadecane, *n*-heptadecane の 3 つである。Figure 3 から、20 °C から 45 °C において、*n*-undecane の SII-SI 共存曲線は、SI-Liquid 共存曲線に、ほとんど漸近しているのに対し、これら 3 つの SII-SI 共存曲線は、SI-Liquid 共存曲線から、適度に離れていることがわかる。そのため、*n*-undecane, *n*-pentadecane, *n*-heptadecane では、奇数直鎖アルカンの結晶が持つあらゆる形態を、常温に近い温度域で調べることができる。

Figure 1



n -pentadecane の SII 相と、SI 相の結晶構造。¹⁻³ (a) SII 相のユニットセルの透視図。(b) SII 相のユニットセルを、 c 軸方向から見た図。(c) SI 相のユニットセルの俯瞰図。(d) SI 相のユニットセルと、 c 軸方向から見た図。(a)と(c)では、 n -pentadecane の分子の C-C 結合を、黒の太線で記した。黒い線で描いた、(b)の長方形と(d)の六角形は、それぞれ、 c 面から見た SII 相と SI 相のユニットセルを表しており、その近くには、 n -pentadecane の分子のうち、2 つ目までの、C-C 結合と、C-H 結合を、それぞれ、黒と灰色の太線で描いた。(b)と(d)において、橙色と青色で塗りつぶしたのは、実際に現れる、SII 相と SI 相の c 面の外形である。ここで、SI 相の c 面が、正六角形が外側に丸みを帯びた形になることに注意されたい。これは、SI 相において、 n -pentadecane の分子が束縛回転をしており、(d)の青の破線で示したように、外形が円筒になるためである。^{20, 21} SI 相が SII 相に転移すると、束縛回転をする n -pentadecane の分子は、斜方晶系のユニットセルに、密に収められるために、回転を停止する。

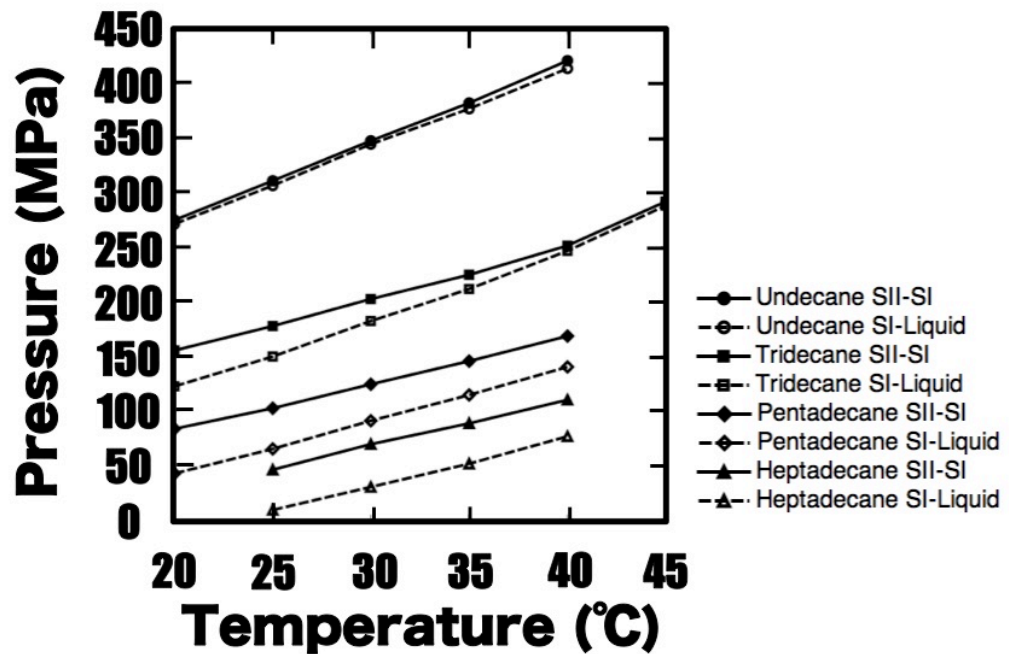
Figure 2



DACによって実際に観察される, *n*-pentadecane の結晶。(a) 液相と共存する SI 結晶。縁の丸い六角板の形態を示す。(b) 液相と共存する SII 結晶。細長い直方体の形態を示す。(a)と(b)のように, 両相の外形には大きな差があり, 光学的な観察により, 十分に区別することが可能である。点状の黒い影は, ガスケットよりのはがれ落ちた白金のくずであり, 写真の右下のスケールバーは, 0.1 mm を表している。

Figure 3

Phase Diagram of Odd Normal Alkanes



n-undecane, *n*-tridecane, *n*-pentadecane, *n*-heptadecane の、20 °Cから 45 °C における、SII-SI, SI-Liquid 平衡圧力の温度依存性。⁴ これらは全てルビー蛍光法 (RFT) によって測定した。SII-SI 共存曲線と SI-Liquid 共存曲線との間には、SI 相の安定領域が広がっているが、この幅は、20 °Cから 40 °Cにおいて、*n*-undecane から *n*-heptadecane に向かうにしたがって、広がっていく。

1.3 先の研究から浮上した疑問

我々は、先に、*n*-tridecane の SI 結晶が、SII 結晶の上にエピタキシャル成長するという現象を報告した。^{8,9} *n*-tridecane の SI-Liquid 共存曲線は、20℃から 40℃へと、温度が上昇するに従って、SII-SI 共存曲線に漸近するという特徴を持つため、高温において、SII 相の、液相に対する準安定領域が、SI 相の、液相に対する安定領域を下回って存在することが予想された。実際に、SII 相は液相と共存することができ、このときの SII-Liquid 平衡圧力を測ってみると、Figure 4 に示すように、20℃から 40℃において、SI-Liquid 平衡圧力を下回っていることがわかった。そのため、液相と共存した SII 相は、加圧することで SI 相の安定領域に侵入することができ、SI 結晶が SII 結晶の上に、エピタキシャルに成長した。これを研究する過程で、*n*-tridecane の SII 相が、液相下で、非破壊的に SI 相へ転移するという現象を発見した。このことは、まだ十分な研究がなされておらず、SII 相の、液相に対する安定性についても疑問を残している。それは、液相に対して準安定相であると考えられてきた SII 相が、加圧と冷却により、液相中で成長することができるためである。

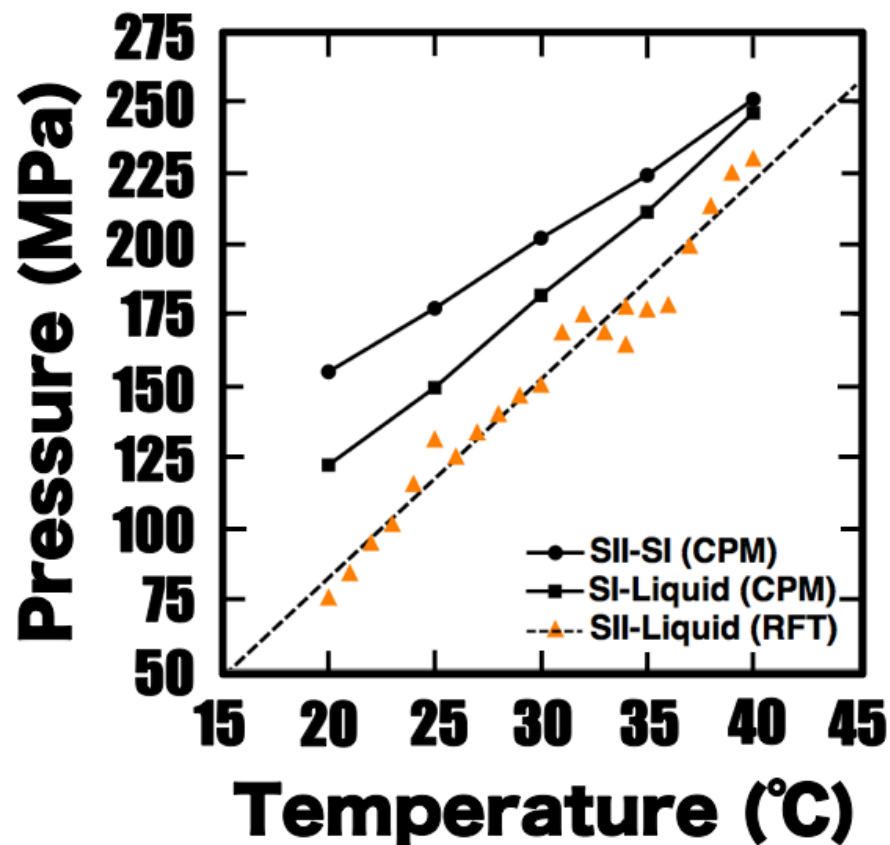
1.4 研究の目的

本研究は、SII 相の、液相に対する安定性を議論しながら、奇数直鎖アルカンの固相間相転移から、その相図を確定することを目的とした。それらの議論の中心として用いたのは、*n*-pentadecane である。*n*-tridecane は、先に述べたように、20℃から 40℃において、SII-SI と、SI-Liquid 共存曲線との間の SI 安定領域の幅が大きく変化し、また、高温では、SII 相がエピタキシャル成長を起こす恐れがあり、不適である。また、*n*-heptadecane は、固化圧力が非常に低く、扱いにくい上に、SII-SI, SI-Liquid 共存曲線の幅が大きく開いているために、液相に SII 相を生じにくい可能性がある。

従って、20℃から 40℃において、固化圧力が適度に高く、SII-SI, SI-Liquid 共存曲線が、ほとんど一定の幅で、適度に開いている *n*-pentadecane が、本研究において、最も適した試料であると考えた。*n*-tridecane と、*n*-heptadecane は、*n*-pentadecane による議論を裏付け、補強するために用いた。

Figure 4

Phase Diagram of *n*-Tridecane



n-tridecane の、20 °Cから 40 °Cにおける、SII-SI, SI-Liquid, SII-Liquid 平衡圧力の温度依存性。ピストンシリンダ法 (CPM) で測定した、SII-SI, SI-Liquid 平衡圧力は黒で示し、ルビー蛍光法 (RFT) で測定した、SII-Liquid 平衡圧力は、橙で示した。

第2章 実験装置と実験方法

2.1 試料について

試料(*n*-tridecane, *n*-pentadecane, *n*-heptadecane)は全て, Merck Schuchardt OHG によって精製されており, 純度は 99%以上である。1%未満という少量の混合物が, 奇数直鎖アルカンの観察に影響を与えないことは, これまでの観察によって明らかになっている。我々は, 必要以上のコンタミネーションを防ぐために, 元の試料を試料瓶に分けておき, ディスポーザブルシリンジで抜き取り, 即座に試料室に封入する, という方法を取っている。

2.2 ピストンシリンダ法 (CPM) について

奇数直鎖アルカンの, 相転移の圧力と温度の測定には, ピストンシリンダ法 (CPM) を用いた。¹⁰ polytetrafluoroethylene (PTFE) のカラーと, polyetheretherketone (PEEK) のガスケットが装着された, きのか型プラグ (直径 9 mm, 高さ 9.3 mm) を 2 つ, 17-4PH ステンレス鋼 (H_RC42) によって作られたシリンダ (外径 80 mm, 内径 9 mm, 高さ 82 mm) に詰め, その内部を試料で満たす。片方のプラグは, シリンダの底部, すなわち, 9.1 mm の高さのところに固定し, もう一方のプラグは, シリンダの内部に, ピストンロッド (長さ 38.2 mm) でもって挿し込む。

シリンダの中では, 油圧によって駆動するピストンロッドが, 一方向に, 10 分ごとに, 0.5 mm ずつプラグを押し込んでいき, 試料が圧縮されていく。それが済んだら, 10 分ごとに, 0.5 mm ずつプラグを引き抜いていき, 試料にかかった圧力を開放していく。これらの 10 分という時間は, 0.5 mm だけプラグを駆動させたときに, 試料が固化, あるいは融解する際に入出力する潜熱と, 圧縮によって発生する熱による影響を回避するために必須である。

ピストンロッドを引き抜く段階で, 1 μm の分解能を持つダイヤルゲージによって測定されたプラグの位置を, 5 μm 以内の差で, 圧縮に対応するプラグの位置に注意深く一致させる。ピストンにかかる圧力は, オイルプレスの先端と, ピストンロッドとの間に挟まれた, ストレインゲージロードセルによって測定される。この値は, 液相から SI 相, あるいは, SI 相から SII 相への転移が起こるとき, 一定に保たれるので, 試料の相転移圧力を, 簡単に決定することができる。

加圧と減圧においてプラグの位置を一致させる作業により, プラグの抵抗力は, ピストンロッドを押し込んだときと, 引き抜いたときとで, それぞれ等しくなる。この効果で, 加圧と減圧による, プラグの抵抗がキャンセルされるため, 試料の圧力を直ちに測定することができる。試料の体積は, ダイヤルゲージによって測

定されたプラグの位置から計算することができる。求められた試料の密度は、*n*-tridecane が 24 °Cにおいて 753.0 kg/m³, *n*-pentadecane が 22.5 °Cにおいて 766.8 kg/m³, *n*-heptadecane が 25 °Cにおいて 777 kg/m³である。我々は、これらの値から、試料の、モル体積の圧力依存性を得た。^{11, 12, 13}

2.3 ダイヤモンドアンビルセル (DAC) について

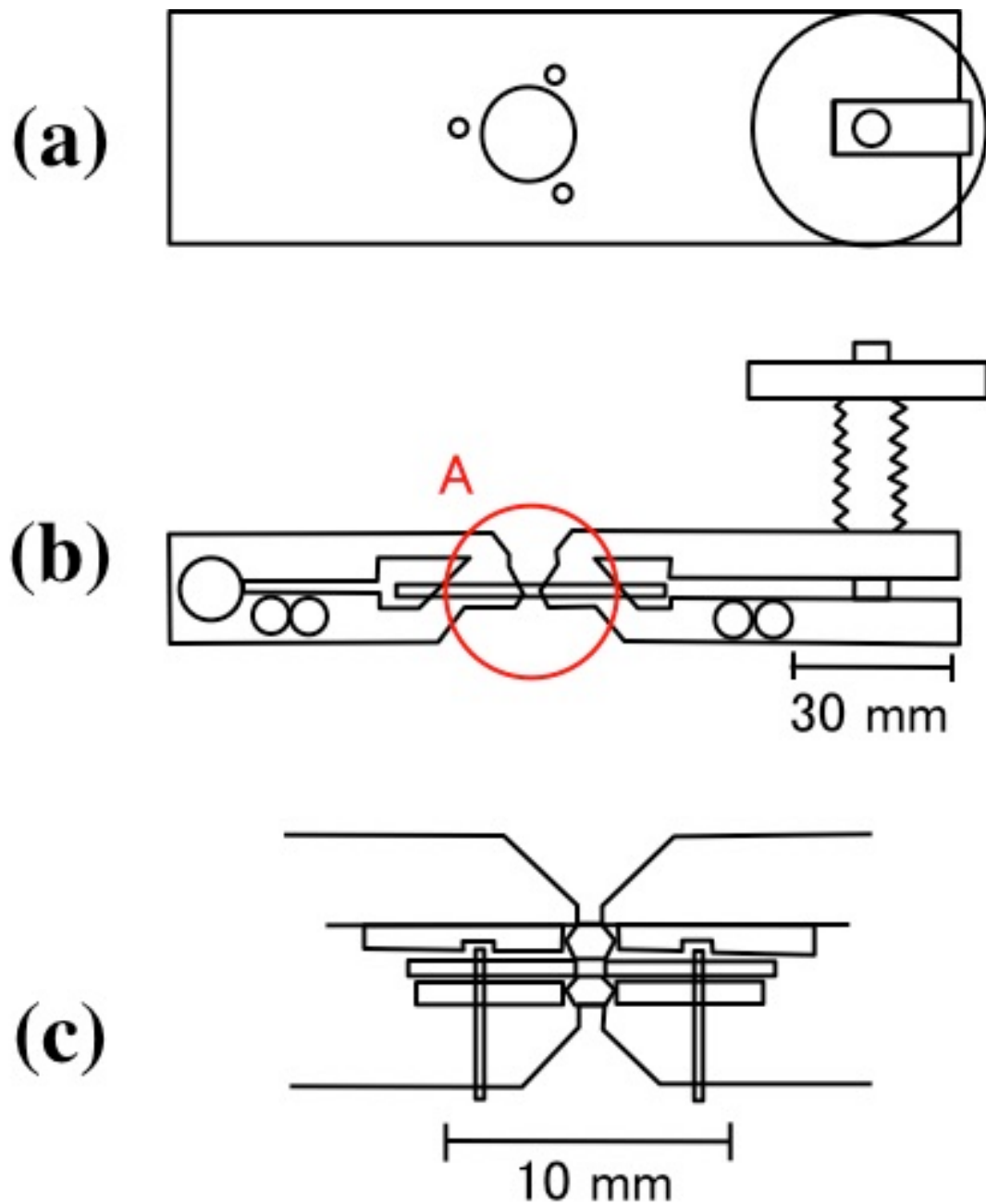
高圧発生と結晶観察に、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた (Figure 5)。¹⁴ DAC は蝶番構造を持っており、内側の上面と下面にそれぞれ取り付けた、ダイヤモンドのキュレット面によって、試料で満たされた Pt-5%Au ガasket (厚さ 0.5 mm) の穴 (直径 0.6 mm) を挟み込み、外側から加圧ねじを締めることによって、試料を圧縮するという仕組みである。

対向するダイヤモンドのキュレット面は、光学顕微鏡下で、キュレット面を軽く押し付けたときに生じる干渉縞が同心円状になるように、平行を調節した。下面のダイヤモンドのキュレット面と、ガasketとを、加圧ねじを回すことで密着させてから、ルビー蛍光法 (RFT) に用いるルビー球 (直径 0.134 mm) を、ガasketの穴に入れた。シリンジによって、ガasketの穴に試料をたらし、上面のダイヤモンドのキュレット面も試料で濡らしてから、DAC の蝶番を閉じた。DAC のねじ部分には、圧力緩衝用のスプリングワッシャを数枚だけ取り付けた。

DAC の温度は、恒温水槽の恒温水を循環させる銅製のウォータージャケットによって一定に保ち、その温度を、銅-コンスタンタン熱電対によって、デジタルマルチメータ (分解能 0.1 K) で、電子冷却型の 0 °C接点を経て測定した。ウォータージャケットは、必要以上の熱の放出を防ぐため、断熱材によって囲んだ。

DAC に生じる結晶は、万能型倒立顕微鏡によって、光学的に観察することができる。¹⁵ 万能型倒立顕微鏡には、CCD カメラを接続し、10 秒ごとの映像を、日付と温度と共に、HD レコーダに記録した。

Figure 5



DAC。¹⁴ (a) DAC 上面図。(b) DAC を水平方向から見たときの透視図。(c) (b)の A に示した試料室を、拡大した断面図。DAC は蝶番構造を持っており、内側の上面と下面にそれぞれ取り付けた、ダイヤモンドのキュレット面によって、試料で満たされた Pt-5%Au ガasket (厚さ 0.5 mm) の穴 (直径 0.6 mm) を挟み込み、外側から加圧ねじを締めることによって、試料を圧縮する仕組みである。

2.4, ルビー蛍光法 (RFT)

RFTによってDACの圧力を測定した。¹⁶ DACに封入したルビーボールに、水銀ランプの紫外線を照射し、そのときルビーが発する蛍光を、分光器(グレーティング 1800 本/mm, 分解能 0.02 nm)で分光した。蛍光スペクトルは、幅 250 mm の方眼紙に、0.15 nm/min で記録し、ガウス分布が描かれた OHP シートを重ねることで、ピーク波長を特定した。方眼紙には、機械的誤差を回避するために、ネオンスpektrルのピークを合わせて記録している。

1 atm 下のルビー蛍光波長 λ_0 nm は、環境温度 T K のとき、

$$\frac{1}{\lambda_0} = 14423 \times 10^7 + 4.49 \times 10^5 T - 4.81 \times 10^3 T^2 + 3.71 T^3$$

によって決定される。¹⁷ この値と、高圧下にある蛍光ピーク波長 λ nm とを用いて、DAC 内の圧力 p GPa は、

$$p = 1904 \times \frac{\{(\lambda/\lambda_0)^5 - 1\}}{5}$$

によって算出することができる。¹⁸

上の式から、分光器の分解能、すなわち 0.02 nm を誤差として、圧力を計算すると、 ± 0.06 GPa となる。しかし、Figure 4 より、圧力の測定誤差は ± 0.01 GPa 以下にとどまることがわかる。これは、分光器によって読み取った蛍光スペクトルを、方眼紙に拡大して記録するためである。すなわち、方眼紙 1 mm あたり、スペクトル 0.01 nm が表記される。圧力の測定誤差 0.01 GPa につき、スペクトルのピークは 0.00365 nm ずれるので、読み取り誤差は、少なくとも 0.004 nm 以下におさまっているのである。ただし、上の式は、0.1 GPa 以上の圧力を測定することを想定しており、0.01 GPa 程度の低い圧力は、測定できないことがある。

第 3 章 実験結果

3.1 *n*-pentadecane の, SII-Liquid 平衡圧力の温度依存性

Figure 6 は, 新たに測定した, *n*-pentadecane の, 20 °C から 40 °C における, 5 °C ごとの, SII-Liquid 平衡圧力の温度依存性である。*n*-pentadecane は, 液相に SII 結晶を生じることができ, SII-Liquid 平衡圧力は, SI-Liquid 平衡圧力よりも低圧であった。

3.2 *n*-pentadecane の, SII-SI 液相内固相間相転移

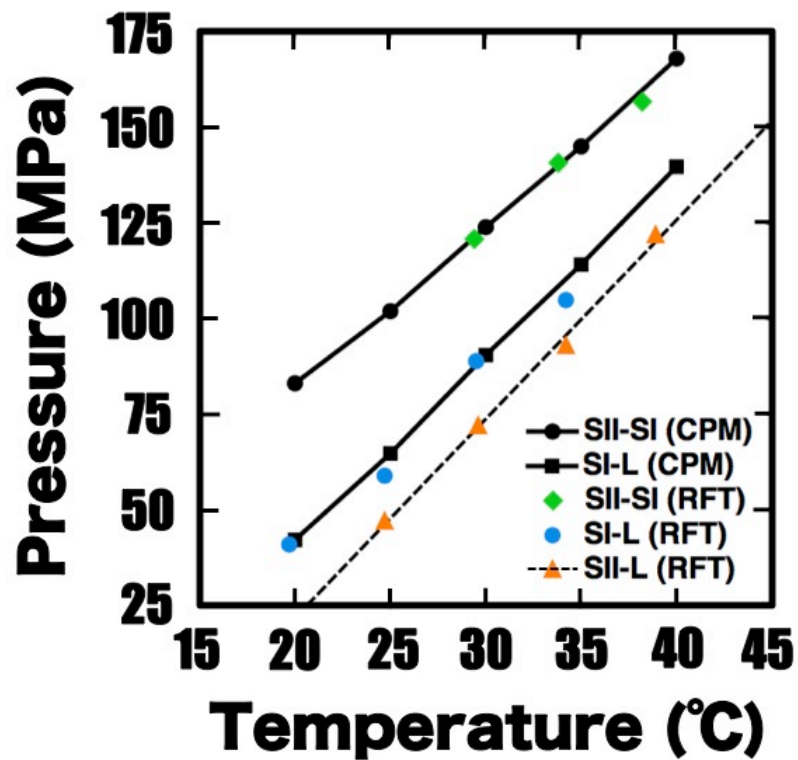
Figure 7 に, *n*-pentadecane の, 液相内における, SII 相から SI 相への, 非破壊的な固相間相転移と, その模式図を示した。27.9 °C に保った SII 結晶は, 25.4 °C に急冷することで, 非破壊的に SI 結晶へと転移した。転移後, 温度は 25.4 °C, 圧力は 61 MPa であり, SI-Liquid 共存曲線の上にあった。*n*-tridecane で観察されたように, 温度を一定に保った場合に, SII 結晶が SI 結晶へと転移することは稀であり, SII 結晶を急冷すると, SI 結晶へと転移しやすいことがわかった。温度を徐々に下げる場合は, SII 相は液相内で成長するだけである。

3-3 *n*-pentadecane の SII-SI, SI-SII 固相内固相間相転移

Figure 8 に, *n*-pentadecane の, 固相内における, SII 相から SI 相への, 非破壊的な固相間相転移と, その模式図を示した。液相内に生じた SII 結晶を, 慎重な加圧と冷却で成長させ, 試料室を満たし, 圧縮を続けたところ, SII 結晶の内部に, 新たな結晶群が生じた。これらの外形は薄い円盤であり, また, このときの温度は 26.2 °C, 圧力は 116 MPa で, SII-SI 共存曲線の上にあった。以上のことから, SII 結晶内に生じた新たな結晶は SI 相である。Figure 9 に示すように, このような状態で, 更に加圧を続けると, SI 結晶は SII 結晶の中で増えていくが, 最終的には, 再び SII 相へと転移した。転移後, 温度は 14.8 °C, 圧力は 190 MPa であり, 系は SII 相の安定領域にあった。

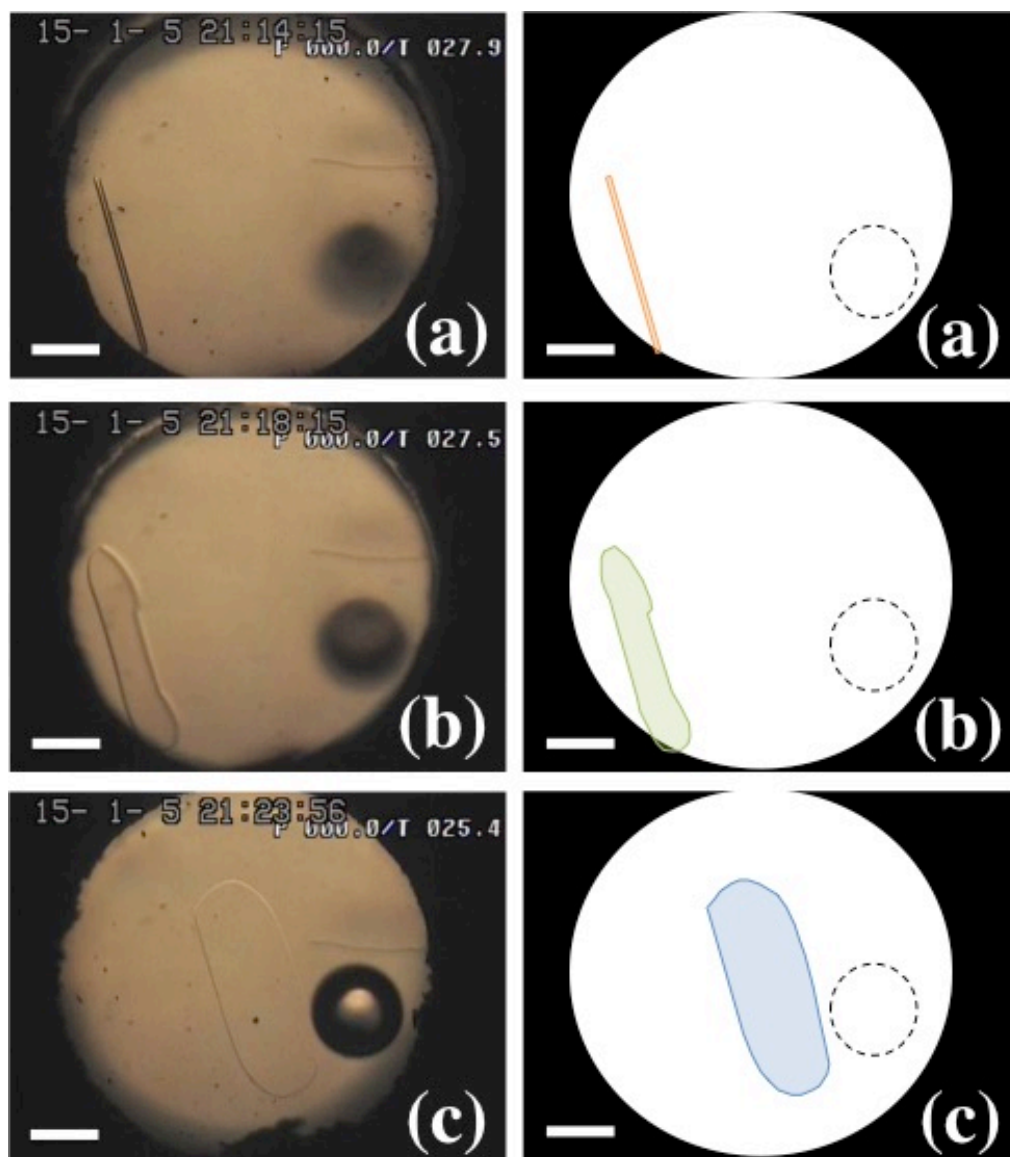
Figure 6

Phase Diagram of *n*-Pentadecane



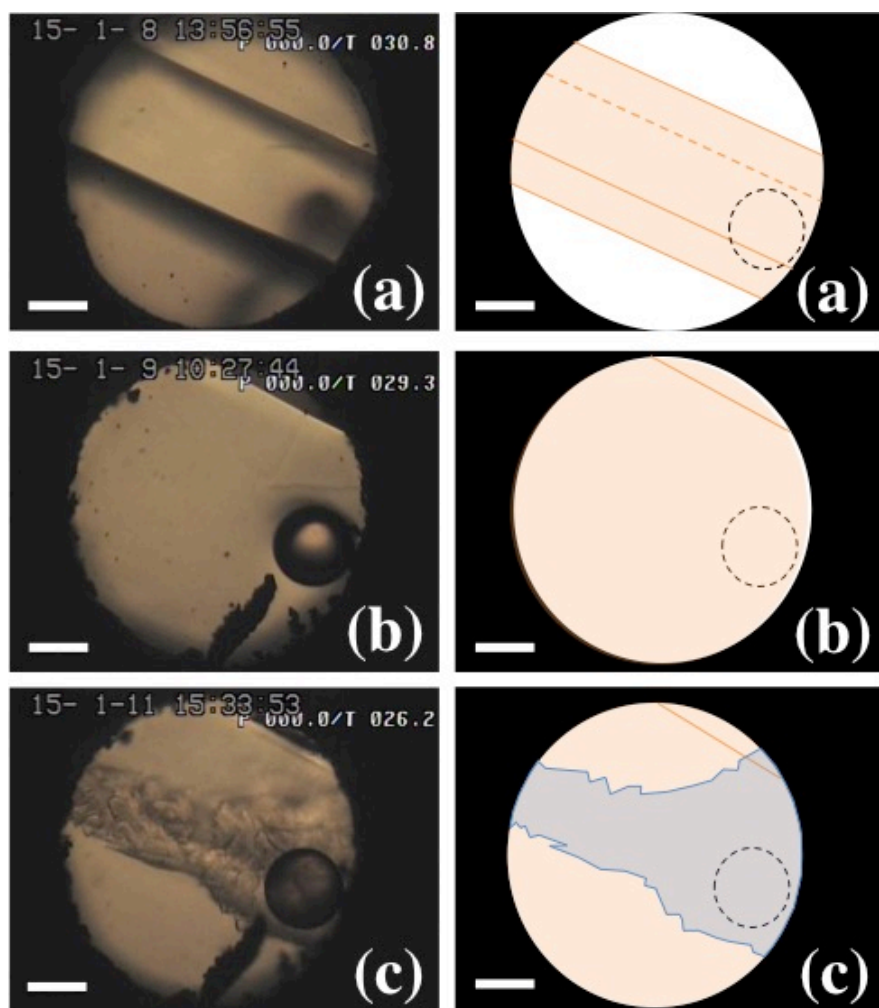
n-pentadecane の、20 °C から 40 °C における、SII-SI, SI-Liquid, SII-Liquid 平衡圧力の温度依存性。CPM で測定した、SII-SI, SI-Liquid 平衡圧力は黒で示し、RFT で測定した、SII-SI, SI-Liquid, SII-Liquid 平衡圧力は、それぞれ緑、青、橙で示した。

Figure 7



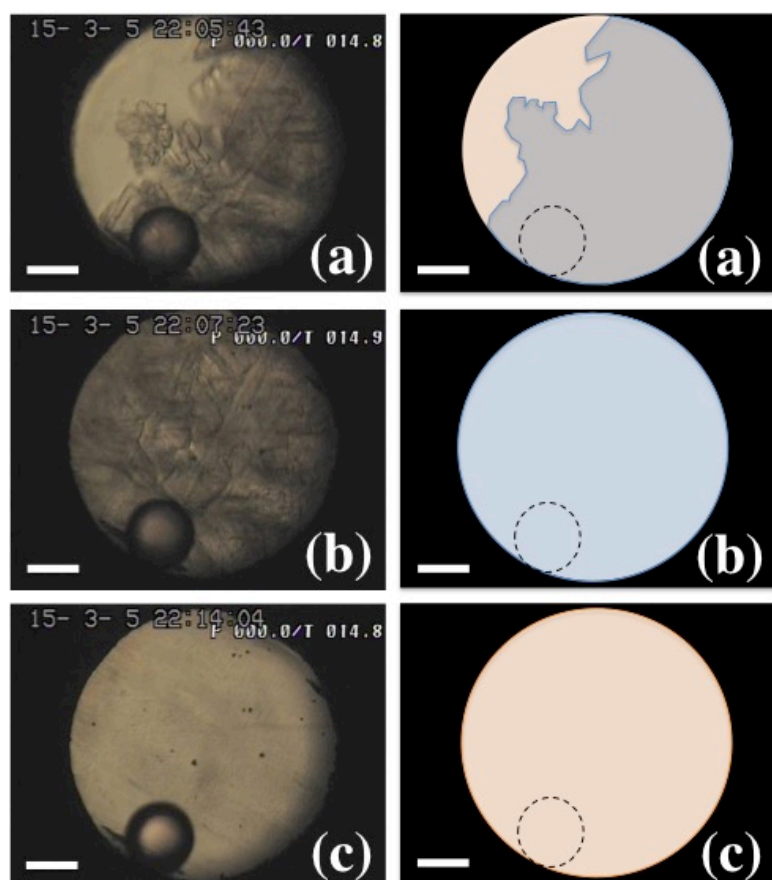
n-pentadecane の、液相中における、SII-SI 固相間相転移。左カラムに示したのは、実際に観察された結晶の写真である。大きな明るい円は、ガasketの穴であり、左上の数字は日時を、右上の数字は温度を表している。ガasketの穴の右側にある丸い影は、圧力を測定するために用いる、ルビーボール（直径 0.134 mm）である。また、点在する黒い粒のような影は、ガasketからはがれ落ちた、白金のくずである。右カラムに示したのは、観察された結晶の模式図であり、(a)では、SII 結晶を橙、(b)では、SI 結晶に転移しかけている SII 相を緑、(c)では、SI 結晶を青の実線で、それぞれふちどった。ルビーボールは黒の破線で表しており、スケールバーは全て 0.1 mm である。27.9 °C に保った SII 結晶(a)は、25.4 °C に急冷することで、非破壊的に SI 結晶へと転移した(b)。転移は、SII 結晶の *b* 軸方向に、伸び縮みを繰り返しながら進行した。転移後(c)、温度は 25.4 °C、圧力は 61 MPa であり、SI-Liquid 平衡圧力に一致した。

Figure 8



n-pentadecane の、固相中における、SII-SI 固相間相転移の様子。左カラムに示したのは、実際に観察された結晶の写真である。大きな明るい円は、ガasketの穴であり、左上の数字は日時を、右上の T のあとの数字は温度を表している。ガasketの穴の右側にある丸い影は、圧力を測定するために用いる、ルビーボール（直径 0.134 mm）である。また、ルビーボール左下に見られる、黒い細長い影は、ガasketからはがれ落ちた、白金のくずである。右カラムに示したのは、観察された結晶の模式図であり、(a)と(b)では、SII 結晶を橙、(c)では、SI 結晶を青の実線でふちどり、それぞれの結晶が占める領域を、対応する色で塗りつぶした。ルビーボールは黒の破線で表しており、スケールバーは全て 0.1 mm である。(a)では、液相内に SII 結晶が生じており、このときの温度は 30.8 °C、圧力は 75 MPa で、SII-Liquid 平衡圧力を示した。(b)では、慎重な加圧と冷却で成長させ、ガasketの穴を満たした。このときの温度は 29.3 °Cまで降下している。ここから更に圧縮を続けたところ、(c)のように、SII 結晶の内部に、SI 結晶が複数生じた。温度は 26.2 °C、圧力は 116 MPa であり、SII-SI 平衡圧力に一致した。

Figure 9



n-pentadecane の、固相中における、SI-SII の双方向の固相間相転移。左カラムに示したのは、実際に観察された結晶の写真である。中央の大きな円は、ガasketの穴であり、左上の数字は日時を、右上の T のあとの数字は温度を表している。ガasketの穴の左下にある丸い影は、圧力を測定するために用いる、ルビーボール（直径 0.134 mm）である。また、所々に見られる、黒い粒のような影は、ガasketからはがれ落ちた、白金のくずである。右カラムに示したのは、観察された結晶の模式図であり、(a)では、SI 結晶を青の実線でふちどり、SII 相が占める領域を橙で塗りつぶした。また(b)では、SI 相が占める領域を青で、(c)では、SII 相が占める領域を橙で、それぞれ塗りつぶした。ルビーボールは黒の点線で表しており、スケールバーは全て 0.1 mm である。(a)では、ガasketの穴を満たした SII 結晶を、加圧することで、その内部に SI 結晶を生じている。このときの温度は 14.8 °C であった。圧縮を続けると、(b)のように、SII 結晶の内部に SI 結晶が増えていき、更に加圧すると、SI 結晶は再び SII 相に転移し、(c)のように透き通った。結晶の荒れは、体積の大きな SI 結晶が SII 結晶に転移したときに生じた、格子欠陥によるものであると思われる。このときの圧力は 190 MPa で、SII-SI 平衡圧力よりもはるかに高く、SI 相は存在し得ない。

3.4 *n*-heptadecane の相図

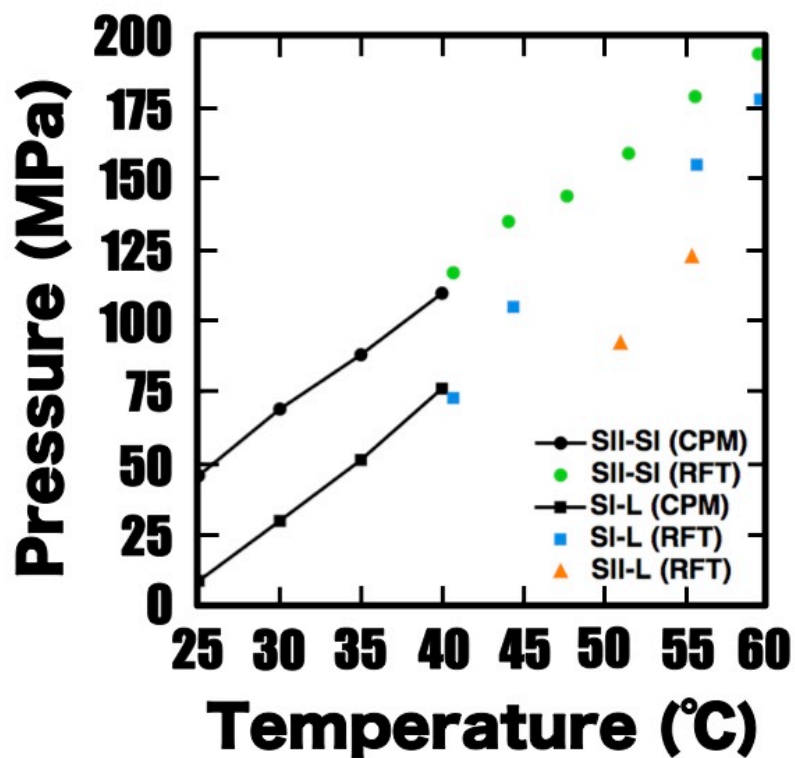
n-heptadecane は、25 °C から 45 °C の固化圧力が極端に低く、RFT で平衡圧力を測定するのは困難だった。そこで、45 °C から 60 °C で、新たに SII-SI, SI-Liquid, SII-Liquid 平衡圧力を測定し、CPM によって測定された、25 °C から 45 °C における SII-SI, SI-Liquid 平衡圧力と合わせて、新たな相図を作成し、Figure 10 に示した。*n*-heptadecane の SII-SI, SI-Liquid 共存曲線は、*n*-tridecane, *n*-pentadecane に比べて大きく離れており、液相内に SII 相を生じることが困難であった。それでも、50 °C 程度の高温では、液相内に SII 相をなんとか育成することができ、それらは、加圧と冷却によって成長した。

3.5 *n*-heptadecane の、SI-SII 固相内固相間相転移

n-heptadecane の、液相から SII 相を生じにくいという性質を利用して、SI 相から SII 相への固相間相転移を観察した。Figure 11 に、*n*-heptadecane の、SI 相から SII 相への固相内における相転移と、その模式図を示した。SI 結晶は *c* 軸方向の成長速度が、*a-b* 軸方向に比べて極めて遅いため、液相内に生じた SI 単結晶の *c* 面の上に、新たな SI 結晶を、層状に増やしていくという方法をとった(Figure 12)。試料室を SI 結晶で満たし、更に加圧をすると、SI 結晶の内部で、新たな結晶群が生じた。これらの外形は直方体であり、このときの温度は 40.5 °C、圧力は 117 MPa で、SII-SI 共存曲線の上にあった。この後、温度を 42.7 °C まで上げて、50 分ほど放置したところ、結晶は透き通り、表面に平行な筋のような模様が現れた。これは、新たに生じた結晶が、斜方晶系である SII 相で、その方位がそろった証拠である。

Figure 10

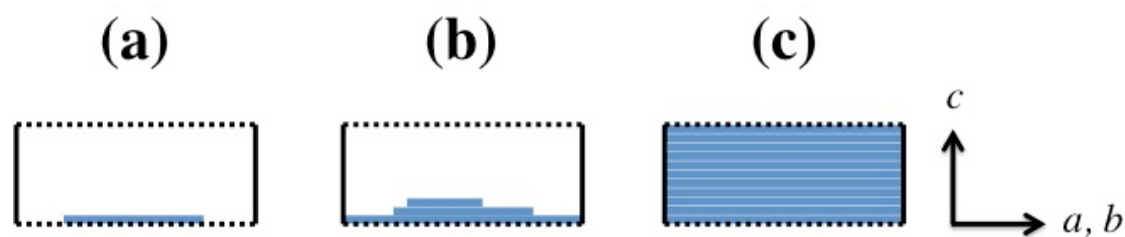
Phase Diagram of *n*-Heptadecane



n-pentadecane の、25 °Cから 60 °Cにおける、SII-SI, SI-Liquid, SII-Liquid 平衡圧力の温度依存性。CPM で測定した、SII-SI, SI-Liquid 平衡圧力は黒で示し、RFT で測定した、SII-SI, SI-Liquid, SII-Liquid 平衡圧力は、それぞれ緑、青、橙で示した。

した。このときの温度は 40.5 °C，圧力は 117 MPa であった。(c)から(d)までは，10 秒の時間が経過しているが，転移は，少なくとも 1 秒未満という瞬間に完了した。圧縮を続けると，SII 結晶は増え続け，最終的には(e)のように，SII 結晶が DAC を埋め尽くした。(a)から(e)までは，おおよそ 40.5 °C に保ち，加圧のみで実験を進めたが，(e)のあと，圧力は一定のまま，温度を 42.7 °C まで上げ，50 分ほど放置したところ，(f)のように，結晶が透き通り，その表面には，筋のような模様が平行に現れた。これは粒成長によって，斜方晶系である SII 相の方位がそろった証拠である。

Figure 12



n-heptadecane の SI 結晶を，層状に増やし，試料室を満たす成長の概略図。青の実線は SI 結晶，黒の実線はガasket のふち，黒の破線はダイヤモンドのキュレット面を，それぞれ表している。右の黒い矢印とアルファベットは，SI 相の結晶軸である。(a)では，液相に SI 相の単結晶を生じており，*a*-*b* 面がガasket のふちに接触するまで，圧力を加えて成長させる。更に加圧すると，(b)のように，SI 相が層状に増えていき，最終的には，(c)に示すように，DAC を満たす。

第4章 議論と考察

4.1 液相内に SII 相を生じる条件

Figure 4 , Figure 6 , Figure 11 より , *n*-tridecane, *n*-pentadecane, *n*-heptadecane の SII-Liquid 平衡圧力は, あらゆる温度で, SI-Liquid 平衡圧力を下回ることが明らかとなった。しかし, 2.2 章で述べたように, CPM は, 体積の大きな試料を, 徐々に加圧し, 固化する方法であり, このとき, *n*-tridecane, *n*-pentadecane, *n*-heptadecane の液相は全て, 初めに SI 相に転移している。我々は, この矛盾が, 下方の SII 相の安定領域の狭さによって生じるものであると考えている。

CPM, DAC 共に, 均一核生成によって, 固相を生じている。液相が均一核生成を起こし, 結晶を得るためには, 固相-液相平衡圧力よりも, 20%-30% くらい余分に圧力を加える必要がある。そのため, 液相を静かに圧縮して均一核生成をするとき, 液相の圧力は, SII 相の安定領域を超え, すでに SI 相の安定領域へ侵入している。従って, CPM によって, 液相に生じる固相は, 必ず SI 相となると考えられる。

逆に, 液相に SII 相を生じたいければ, 液相の圧力を, 均一核生成が起こるまでの瞬間に, 上方の SII 相の安定領域まで高めればよい。これは, 試料の体積が小さく, 加圧ねじの締め具合によって圧力を制御することができる, DAC でのみ可能なことであり, 実際に, 液相をすばやく圧縮することで, SII 相を生じることができた。*n*-heptadecane が, 液相に SII 相を生じにくいのは, SI 相の安定領域が広く, DAC によって一気に加圧しても, 上方の SII 相の安定領域に届きにくいためである。

4.2 SII-SI 液相内固相間相転移が非破壊的に起こる理由

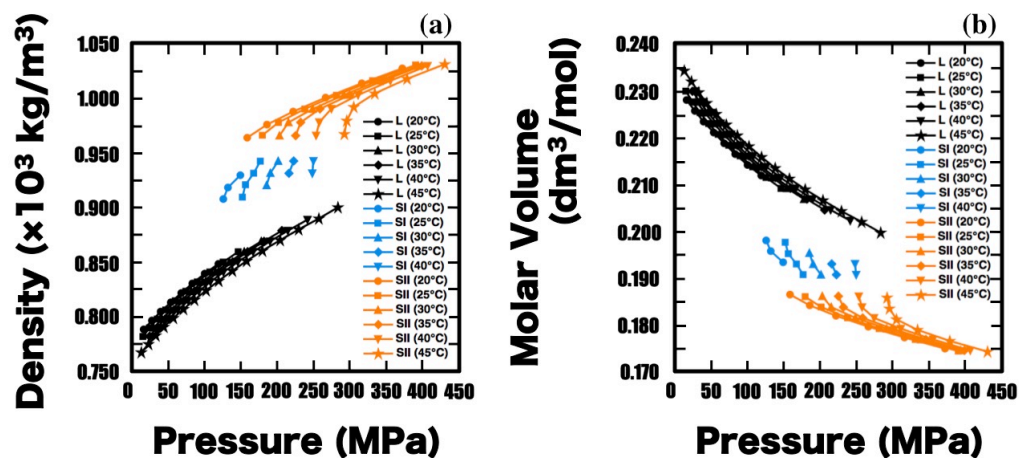
一般に, 密度が大きな固相から密度が小さな固相への転移は, 膨張を伴うため, 表面から内部に向かって, 破壊的に進行することが知られている。¹⁹ しかし, *n*-tridecane, *n*-pentadecane については, 密度の大きな SII 相から, 密度の小さな SI 相への, 非破壊的な液相内固相間相転移が観察された。

Figure 13 (a)には *n*-tridecane の, Figure 14 (a)には *n*-pentadecane の, Figure 15 (a)には, *n*-heptadecane の, 液相, SI 相, SII 相の, 密度の温度依存性を示した。これらは全て CPM によって, *n*-tridecane と *n*-pentadecane は 20 °C から 40 °C, *n*-heptadecane は 25 °C から 45 °C において, 5 °C ごとに測定されている。これによると, SII 相と SI 相との間には, 一般的な物質と同じ, 10% 程度の密度差があることがわかる。

それでも, SII 相が SI 相へとなめらかに転移したのは, SII 相と SI 相の結晶構造

Figure 13

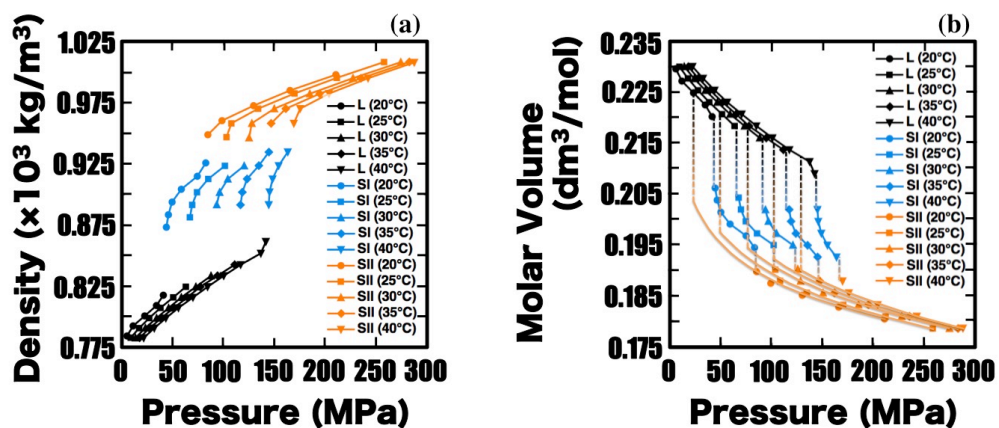
Pressure Dependences of Densities of *n*-Tridecane Pressure Dependences of Molar Volumes of *n*-Tridecane



(a) 20 °Cから 45 °Cまで、5 °Cごとに GPM で測定した、*n*-tridecane の、液相、SI 相、SII 相の密度の圧力依存性。(b) (a)から計算した、20 °Cから 40 °Cにおける、5 °Cごとの、*n*-tridecane の、液相、SI 相、SII 相のモル体積の圧力依存性。両方のグラフにおいて、液相を黒、SI 相を青、SII 相を橙で示している。

Figure 14

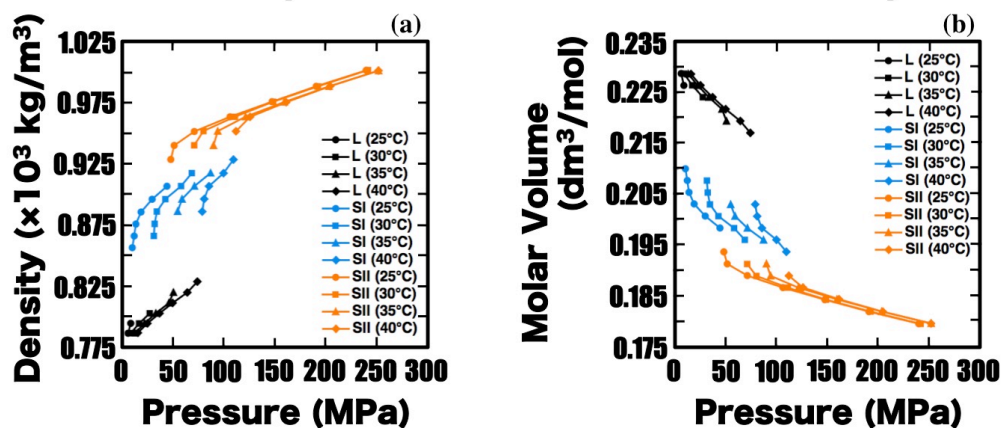
Pressure Dependences of Densities of *n*-Pentadecane **Pressure Dependences of Molar Volumes of *n*-Pentadecane**



(a) 20 °Cから 45 °Cまで、5 °Cごとに CPM で測定した、*n*-pentadecane の、液相、SI 相、SII 相の密度の圧力依存性。(b) (a)から計算した、20 °Cから 40 °Cにおける、5 °Cごとの、*n*-pentadecane の、液相、SI 相、SII 相のモル体積の圧力依存性。両方のグラフにおいて、液相を黒、SI 相を青、SII 相を橙で示している。

Figure 15

Pressure Dependences of Densities of *n*-Heptadecane **Pressure Dependences of Molar Volumes of *n*-Heptadecane**



(a) 20 °Cから 45 °Cまで、5 °Cごとに CPM で測定した、*n*-heptadecane の、液相、SI 相、SII 相の密度の圧力依存性。(b) (a)から計算した、20 °Cから 40 °Cにおける、5 °Cごとの、*n*-heptadecane の、液相、SI 相、SII 相のモル体積の圧力依存性。両方のグラフにおいて、液相を黒、SI 相を青、SII 相を橙で示している。

が極めて類似しているためであると考えられる。Figure 1 より、斜方晶系結晶である SII 相と、六方結晶である SI 相とは、全ての分子の直鎖が c 軸方向を向いて並んでいるという点で一致している。すなわち、両相の主な違いは、 a - b 軸方向に密にパッキングされているか、されていないかである。そのため、液相中に生じた SII 相は、急激に冷却されると、SI 相の安定領域に侵入するが、このとき SII 相は、SI 相に転移するためにわざわざ結晶構造を組み替える必要はなく、特に成長速度の小さな a 面を広げるために、 b 軸方向に向かって協調的に膨張すれば良いだけである。

4.3 *n*-pentadecane SII 相の、液相に対する安定性

我々は、これまで、奇数直鎖アルカンの SII 相は、液相に対して準安定相であると考えてきた。しかし、Figure 8 に示すように、液相内に生じた *n*-pentadecane の SII 相は、慎重な加圧と冷却によって成長し、あたかも安定相のような振る舞いをみせる。SII 相が液相に対して安定相であると仮定すると、SII 相の安定領域は、SII-SI 共存曲線の上だけではなく、SII-Liquid 共存曲線と、SI-liquid 共存曲線との間にも存在することになる。それを裏付ける結果として、Figure 8 (b)から Figure 98(c)への、すなわち、SII 相から SI 相への固相間相転移が、加圧と冷却によって生じている。もし SII 相の安定領域が、SII-SI 共存曲線の上にしか存在しないならば、このようなことは決して起こり得ない。

SII 相の、液相に対する安定性を確かめるために、*n*-pentadecane の SII-SI, SI-Liquid, SII-Liquid 相転移における、1mol あたりの内部エネルギー変化 Δu を計算し、Table 1 にまとめた。二相共存でギブスの自由エネルギー変化 ΔG は 0 J になるはずであるから、 Δu は、相転移温度 T , 相転移による 1mol あたりのエントロピー変化 Δs , 相転移圧力 p , 相転移による 1mol あたりの体積変化 Δv を用いて、 $\Delta G = \Delta u - T\Delta s + p\Delta v$ により求められる。なお、Table 1 の、あらゆる Δ は、高秩序相のパラメータから低秩序相のパラメータを差し引くことを意味しており、 Δs や Δv が負の値を持つのはこのためである。

ここで、SII-Liquid 相転移による Δu の値が、SI-Liquid 相転移による Δu の値を大きく下回ることに注意されたい。つまり、液相は、SI-Liquid 平衡圧力において、SI 相に転移するよりも、SII-Liquid 平衡圧力において、SII 相に転移するほうが、内部エネルギーを大きく下げることができる。特に、高温において、液相が SI 相へ転移するときに降下する内部エネルギーは、低温において、液相が SI 相へ転移するときに降下する内部エネルギーよりも小さくなることがわかる。逆に、高温では、液相は SI 相に転移するよりも SII 相に転移する傾向が大きくなるはずであり、このことは、高温のほうが液相に SII 相を生じやすいという実験結果と一致する。

Table 1 20 °Cから 40 °Cまで, 5 °Cごとに計算した, *n*-pentadecane の, SII-SI, SI-L, SII-L 相転移における, 内部エネルギー変化 Δu 。 **Table 2** 20°Cから 45 °Cまで, 5 °Cごとに計算した, *n*-tridecane の, SII-SI, SI-L, SII-L 相転移における, 内部エネルギー変化 Δu 。 **Table 3** 25 °Cから 60 °Cまで, 5 °Cごとに計算した, *n*-heptadecane の, SII-SI, SI-L, SII-L 相転移における, 内部エネルギー変化 Δu 。 これらの値は, 次のような手順で算出した。(1) Figure 6, Figure 4, Figure 10 に示した, *n*-pentadecane, *n*-tridecane, *n*-heptadecane の p - T 相図から, SII-SI, SI-L, SII-L 共存曲線の傾き dp/dT を算出する。(2) CPM を用いて明らかにした, Figure13, Figure 14, Figure 15 の, *n*-pentadecane, *n*-tridecane, *n*-heptadecane の p - V 相図から, SII-SI, SI-L, SII-L 相転移の体積変化 Δv を算出する。(3) (1)で求めた dp/dT に, (2)で算出した Δv をかけることで, 20 °Cから 40°Cまで, 5°Cごとに, エントロピー変化 Δs を算出する。(4) SII-SI, SI-L, SII-L 相転移圧力 p を, Figure13 の p - V 相図から求める。(5) 二相共存で $\Delta G=0$ より, 20 °Cから 40°Cまで, 5 °Cごとに, *n*-pentadecane, *n*-tridecane, *n*-heptadecane の, SII-SI, SI-L, SII-L 相転移における, 内部エネルギー変化 Δu を, $\Delta G=\Delta u-T\Delta s+p\Delta v$ より求める。なお, ここでの Δ は (高秩序相のパラメータ) - (低秩序相のパラメータ) を意味しているため, Δv , Δs , Δu は, 全て負の値を持っている。

Table 1 *n*-pentadecane の相転移パラメータ

	SII-SI	4.27				
dp/dT (MPa/K)	SI-L	4.90				
	SII-L	5.21				
Temperature (T)		20.0 °C	25.0 °C	30.0 °C	35.0 °C	40.0 °C
Δv ($\times 10^{-6}$ m ³ /mol)	SII-SI	-4.72	-4.83	-4.73	-4.73	-4.70
	SI-L	-14.0	-14.1	-14.1	-11.7	-7.07
	SII-L	-22.7	-24.5	-24.4	-23.5	-22.9
Δs (J/K)	SII-SI	-20.2	-20.6	-20.2	-20.2	-20.1
	SI-L	-68.8	-69.0	-69.2	-57.5	-34.6
	SII-L	-118	-127	-127	-122	-119
p (MPa)	SII-SI	83.6	102	123	146	166
	SI-L	42.4	65.0	90.6	114	143
	SII-L	21.7	47.8	73.9	99.9	126
Δu (kJ/mol)	SII-SI	-5.52	-5.66	-5.54	-5.53	-5.51
	SI-L	-19.6	-19.7	-19.7	-16.4	-9.83
	SII-L	-34.1	-36.8	-36.7	-35.4	-34.5

Table 2 *n*-tridecane の相転移パラメータ

dp/dT (MPa/K)	SII-SI	6.57					
	SI-L	5.29					
	SII-L	7.01					
Temperature (T)		20.0 °C	25.0 °C	30.0 °C	35.0 °C	40.0 °C	45.0 °C
Δv ($\times 10^{-6}$ m ³ /mol)	SII-SI	-5.98	-4.07	-3.99	-3.98	-4.00	
	SI-L	-12.0	-10.0	-10.0	-10.0	-8.0	
	SII-L	-21.0	-18.6	-16.6	-14.8	-13.0	-12.0
Δs (J/K)	SII-SI	-39.3	-26.7	-26.2	-26.2	-26.2	
	SI-L	-63.7	-52.9	-53.0	-52.9	-42.3	
	SII-L	-147	-130	-116	-104	-91	-84
p (MPa)	SII-SI	154.0	178.2	202.3	224.0	251.6	
	SI-L	122.6	149.3	181.7	211.3	244.9	
	SII-L	82.3	117.3	152.4	187.4	222.4	257.5
Δu (kJ/mol)	SII-SI	-17.19	-14.27	-14.25	-14.20	-11.30	
	SI-L	-10.59	-7.25	-7.14	-7.17	-7.21	
	SII-L	-41.43	-36.72	-32.67	-29.18	-25.67	-23.72

Table 3 *n*-heptadecane の相転移パラメータ

dp/dT (MPa/K)	SII-SI	4.30							
	SI-L	4.94							
	SII-L	6.89							
Temperature (T)		25.0 °C	30.0 °C	35.0 °C	40.0 °C	45.0°C	50.0°C	55.0°C	60.0°C
Δv ($\times 10^{-6}$ m ³ /mol)	SII-SI	-5.32	-5.38	-5.31	-5.35	-5.35	-5.35	-5.36	-5.36
	SI-L	-18.6	-18.6	-18.6	-15.9	-16.0	-15.2	-14.4	-13.6
	SII-L				-32.3	-26.8	-21.8	-16.7	-11.7
Δs (J/K)	SII-SI	-22.9	-23.2	-22.8	-23.0	-23.0	-23.0	-23.0	-23.0
	SI-L	-91.7	-91.8	-91.9	-78.7	-78.7	-74.8	-70.9	-67.0
	SII-L				-222	-185	-150	-115	-80
p (MPa)	SII-SI	45.5	69.2	87.9	110.2	131.4	152.6	173.9	195.1
	SI-L	8.9	28.8	52.1	75.9	97.5	119.9	142.4	164.8
	SII-L				16.6	51.0	85.5	119.9	154.4
Δu (kJ/mol)	SII-SI	-27.18	-27.31	-27.34	-23.42	-23.49	-22.36	-21.22	-20.08
	SI-L	-6.57	-6.65	-6.57	-6.62	-6.61	-6.62	-6.63	-6.63
	SII-L				-69.05	-57.45	-46.63	-35.81	-24.98

4.4 *n*-pentadecane の新たな G - p - T diagram の提起

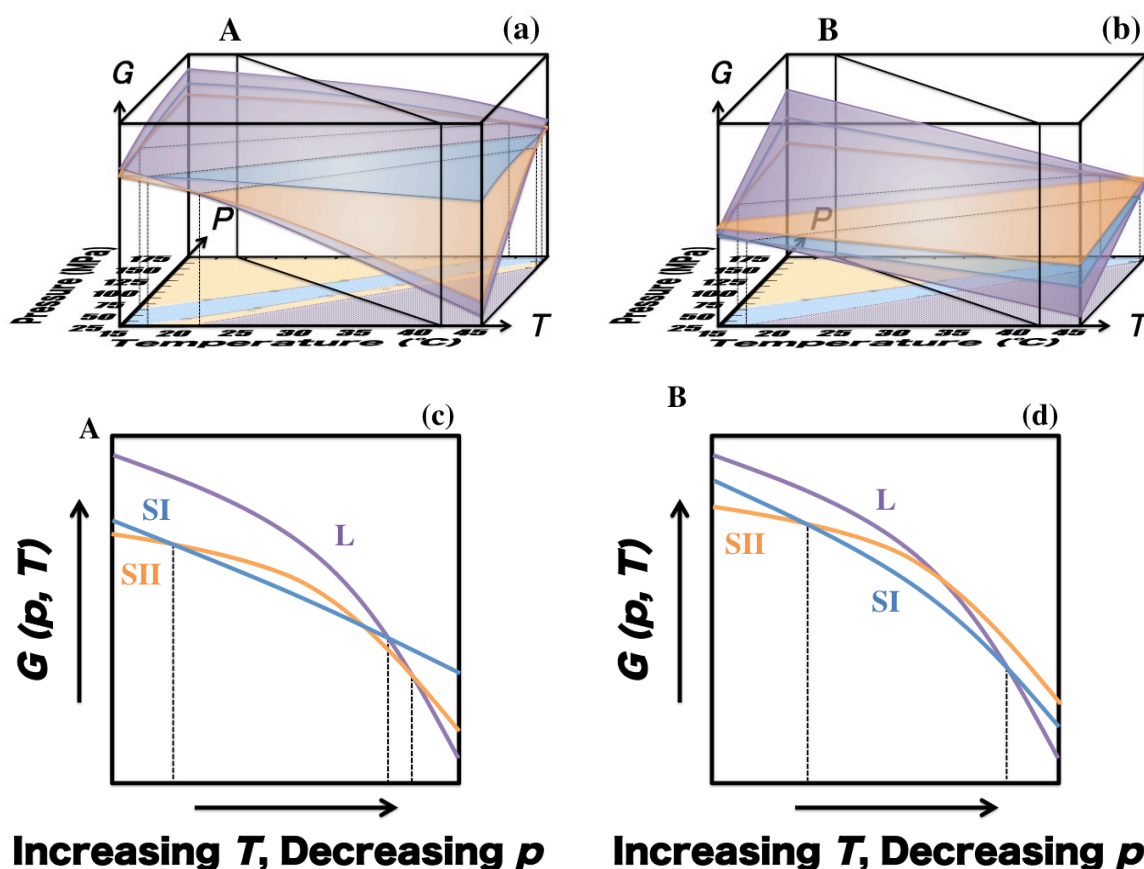
4.3 章の議論を踏まえ、我々は、新たに、*n*-pentadecane のギブスの自由エネルギーの圧力、温度依存性（以下 G - p - T diagram）として、Figure 16 (a)を提案する。底面は、Figure 6 に対応している。この G - p - T diagram では、SI 相のギブス面が、SII 相と液相のギブス面よりも緩やかな勾配を持つことで、SII 相のギブス面と二度交差する。従って、SII 相の G が、液相と SI 相の G を下回る領域は、SII-SI 共存曲線よりも上と、SI-Liquid 共存曲線と SII-Liquid 共存曲線の間との、2 領域に存在し、これが SII 相の安定領域となる。参考のため、一般的な G - p - T diagram を Figure 16(b)に示した。普通、ギブス面の勾配は、SII 相、SI 相、液相の順に大きくなるため、それぞれのギブス面は、互いに一度ずつしか交わらない。従って、SII 相の G が、液相と SI 相の G を下回る領域は、SII-SI 共存曲線よりも上に、一箇所しか存在しない。

新たな G - p - T diagram において、SI 相のギブス面が非常に緩やかな勾配を持つのは、SI 相の高い圧縮率によるものであると考えられる。SI 相は、六方晶系であり、分子の直鎖は束縛回転をしており、分子の外形は円筒となるため、これらは、 a - b 軸方向に余裕を残している。^{20, 21} SI 相が液相の安定領域の近くで圧縮されると、分子の直鎖が a - b 軸方向に移動しながら密になり、その体積を大きく減少するが、移動が終了すると、あとは分子の直鎖がわずかに大きさを変えるだけである。Figure 15 に示すように、SI 相の圧縮率が、液相の安定領域付近では大きいのに対し、SII 相の安定領域付近では小さいのは、こういった理由からである。

Table 1 より、 $T\Delta s$ の絶対値は、 $p\Delta v$ の絶対値に比べて、全ての相の、全ての温度で、1 桁から 2 桁だけ大きいことがわかる。すなわち、各相の Δu は、ほとんど $T\Delta s$ によって決まっているといえる。よって、 G の完全な定義である $G=u-Ts+pv$ においても、各相の u は、ほとんど Ts によって決まっているということになる。それは、熱力学の常識として、 $-Ts$ 値と pv 値の増加、あるいは減少が、安定相間の相転移における、 u 値の減少、あるいは増加を相殺するからであるが、このとき、 $-Ts$ 値の増加、あるいは減少を、安定相間のあらゆる相転移における、 u の減少、あるいは上昇がほとんど相殺してしまう。その結果、 pv 値の変化は、 G の変化そのものであると考えることができる。

先に述べたように、SI 相は、液相の安定領域に近い領域で、液相より高い圧縮率を持っている。圧縮率が大きいということは、圧力が上昇するのに対し、体積が減少しやすいということである。つまり、 p が大きくなったとしても、その分だけ v が小さくなるので、 pv はあまり変化しない。SI 相の G を決めるパラメータが pv であるとすれば、圧力の増加に対して、 G はさほど大きくならないことが推測できる。よって、SI 相の G は、液相の安定領域の近くでは、冷却と加圧により、ゆ

Figure 16



(a) n -pentadecane の G - p - T diagram。(b) 一般的な物質の G - p - T diagram。SII 相, SI 相, 液相のギブス面は, それぞれ橙, 青, 黒で表しており, その値は常に負である。底面は, Figure 6 に示した, n -pentadecane の p - T 相図であり, (a) では, SII-SI の安定領域が, SII-SI 共存曲線よりも上と, SI-Liquid 共存曲線と, SII-Liquid 共存曲線の間との, 2 箇所が存在するとして, また, (b) では, SII-SI の安定領域が, SII-SI 共存曲線よりも上にのみ存在するとして, SII 相, SI 相, 液相の安定領域を, それぞれ橙, 青, 黒で塗りつぶした。(c) (a) の中で, ギブスの自由エネルギーの変化率が最も高い, 断面 A。(d) (b) の中で, ギブスの自由エネルギーの変化率が最も高い, 断面 B。(c) と (d) は, 縦軸はギブスの自由エネルギーであり, 上に行くほど上昇する。また, 横軸は, 圧力, 温度であり, 右に行くほど, 圧力は上昇し, 温度は減少する。一般的な G - p - T diagram において, 圧力の上昇と温度の減少に伴うギブス面の勾配は, SII 相, SI 相, 液相の順に大きくなるため, 各相のギブス面が一度だけで交わり, それぞれの安定領域が 1 箇所しか現れない。それに対し, n -pentadecane の G - p - T diagram では, ギブス面の勾配が, SI 相, SII 相, 液相の順に大きくなっており, 特に SI 相の勾配は, 小さいまま, ほとんど変化しない。そのため, SII 相のギブス面が SI 相のギブス面と 2 度も交わることになり, SII 相の安定領域が, SI 相の安定領域を挟むように, 2 箇所が存在する。

つくりと上昇する。こうして、SI 相の安定領域は、SII 相の安定領域を 2 つに隔てるのである。

4.5 *n*-tridecane と *n*-heptadecane の Δu

n-tridecane と *n*-heptadecane についても、*n*-pentadecane と同様に、SII-SI, SI-Liquid, SII-Liquid 相転移による内部エネルギー変化 Δu を算出し、それぞれ Table 2, Table 3 に示した。Table 1 から Table 3 を照らし合わせると、SII-Liquid 相転移による Δu が、全ての温度域について、SII-SI, SI-Liquid 相転移による Δu よりも高く、SII-SI, SI-Liquid, SII-Liquid 相転移による Δu が温度の上昇と共に減少傾向をとる、という 2 点については一致しているが、それ以外の、特に直鎖の長さに関連した法則性は認められない。

ただし、*n*-heptadecane の Δu が正確に算出できているかは、極めて怪しい。*n*-heptadecane は 20 °C から 40 °C における固化圧力が低く、RFT によって平衡圧力を正確に測定することができない。そこで、40 °C から 60 °C における SII-SI, SI-Liquid, SII-Liquid 平衡圧力を新たに測定したのだが、この温度域では CPM による密度のデータが用意できなかったため、SII-SI, SI-Liquid, SII-Liquid 相転移の Δu は全て、モル体積を近似的に算出したのちに計算している。ところが、Figure 15 を見てわかるように、液相の密度のデータが圧倒的に足りないため、そもそものモル体積の近似は全て、精度を欠く線形的なものである。

以上の理由から、Table 3 を除外して考えるとすれば、*n*-tridecane の Δu と *n*-pentadecane の Δu との間には、次のような考察が生まれる。すなわち、炭素の直鎖が短い方が、無秩序相である SI 相と液相との区別が小さくなり、それらのギブスの自由エネルギー差は小さくなる。そのため、*n*-tridecane の SII-SI 相転移による Δu は、SI-Liquid 相転移による Δu を上回るのに対し、*n*-pentadecane の SII-SI 相転移による Δu は、SI-Liquid 相転移による Δu を下回る。また、SI 相と液相との区別は、温度が上がるにつれても小さくなる。それは、温度が上昇することで、SI 相の束縛回転が顕著になり、無秩序さが増すからであると考えられる。このことは、*n*-tridecane であれば、20 °C と 25 °C との間の、SI-Liquid 相転移による Δu の落差、*n*-pentadecane であれば、30 °C と 40 °C との間の、SI-Liquid 相転移による Δu の落差としてそれぞれ現れている。

第 5 章 結論

n-pentadecane の, SII 相の安定領域は, SI 相の安定領域の下に存在する。それは, *n*-pentadecane の G - p - T diagram において, SI 相のギブス面が, SI 相の高い圧縮性によってもたらされた, 緩やかな勾配のために, SII のギブス面と, 二箇所で交わるためである。

この証拠としては, SII 相が液相内で, 加圧と冷却によって成長できること, SII-Liquid 平衡圧力が, SI-Liquid 平衡圧力よりも低いこと, 加圧と冷却によって SII-SI 液相内, 固相内相転移を生じることが挙げられる。

以上のことは, *n*-tridecane と *n*-heptadecane についても言えることであり, それは, *n*-pentadecane で観察された現象と同様の現象が, いくつか観測されているためである。

謝辞

本研究の全ての過程にわたって、詳細な指導と助言を、惜しむことなく与えてくださった指導教官重松教授に心から感謝します。

また、物理化学の分野から助言をくださった武井教授、地学の分野から助言をくださった土谷教授に厚くお礼を申し上げます。

そして、実験を手伝ってくれた、本研究室の浅沼さん、橋本くん、清水くん。気持ちの面で支えてくれた、大学院の佐々木くん、藤原さん、笹川くん。本当にありがとうございました。

引用文献

- (1) Shigematsu, K.; Saito, Y.; Saito, K.; Takahashi, Y. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 4674–4679.
- (2) Shigematsu, K.; Sugawara, S.; Takahashi, Y. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3402–3406.
- (3) Shigematsu, K.; Terui, Y.; Matsuzaka, S.; Takahashi, Y. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27*, 904–907.
- (4) Shigematsu, K.; Saito, Y.; Saito, K.; Takahashi, Y. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 4681–4684.
- (5) Broadhurst, M.G. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1962**, *A66*, 241–249
- (6) Smith, A.E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 2229–2231.
- (7) Müller, A. *Proc. Roy. Soc. (London)* **1930**, *A127*, 417–430
- (8) 千葉 岩手大学卒業研究 **2014**
- (9) Shigematsu, K.; Sawamura, S.; Chiba, W.; Takahashi, Y. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5549–5553.
- (10) Bridgman, P. W. *proc. Am. Acad. Arts Sci.* **1931**, *66*, 255–279.
- (11) Hust, J. G.; Schraman, R. E. *J. Chem. Eng. Data* **1976**, *21*, 7–11.
- (12) Doolittle, A.K. *J. Chem. Eng. Data* **1964**, *9*, 275–279
- (13) Dovnar, D. V.; Lebedinskii, Yu. A.; Khasanshin, T. S.; Shehemelev, A. P. *High Temp.* **2001**, *39*, 835–839.
- (14) Takemura, K.; Shimomura, O.; Sawada, T. *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 3783–3788.
- (15) Shigematsu, K.; Sawada, T.; Takahashi, S.; Gomi, S. *Jpn. J. Appl. phys.* **1999**, *38*, 1124.
- (16) Barnett, J. D.; Block, S.; Piermarini, G. J. *Rev. Sci. Instrum.* **1973**, *44*, 1–9.
- (17) Ragan, D. D.; Gustavsen, R.; Schiferl, D. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 5539–5544.
- (18) Mao, H. K.; Bell, P. M.; Shaner, J. W.; Steinberg, D.J. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 3276–3283.
- (19) Shigematsu, K.; Takahashi, Y.; Sawada, T.; Takemura, K.; Taniguchi, Y.; Sawamura, S.; Tomobe, T.; Kawasaki, K.; Koyama, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 142–145.
- (20) Unger, G.; Mašić, N. *J. Chem. Phys.* **1985**, *89*, 1036–1042.
- (21) Unger, G. *J. Chem. Phys.* **1983**, *87*, 689–695.