

## 解説

# 気固界面および固液界面で形成される二次元分子固体

稲葉 章

(受取日：2000年10月14日，受理日：2000年12月4日)

## Two-Dimensional Molecular Solids Formed at Gas-Solid and Solid-Liquid Interfaces

Akira Inaba

(Received October 14, 2000; Accepted December 4, 2000)

Calorimetry and neutron scattering techniques are combined to study the structures and phase transitions occurring in various 2-D molecular solids formed at gas-solid and solid-liquid interfaces. The solid monolayers of methyl fluoride and methyl chloride adsorbed on the surface of graphite exhibit a phase transition, the former is of an order-order type and the latter of an order-disorder type. The 2-D molecular solids of various molecules including alkanes and carboxylic acids formed at an interface of the bulk liquids and graphite melt well above the bulk melting temperatures, whereas the 2-D solids formed on the surface of graphite melt well below the bulk melting temperatures. It is considered that the 2-D solids formed at gas-solid interface melt to form the 2-D liquids, whereas the 2-D solids formed at solid-liquid interface melt to form the bulk liquids.

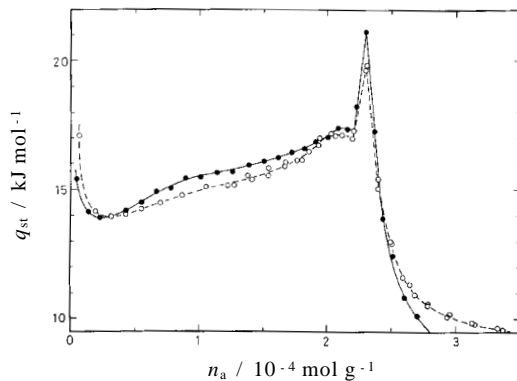
### 1. はじめに

見事な結晶を目の前にしたとき，その外形の美しさに心を奪われる。また，ミクロな構造に構成分子の規則正しい配列を見たとき，自然のなせる技には驚くばかりである。それは，分子間に働く種々の相互作用の最終結果として実現された三次元世界の芸術品である。こうして得られた結晶はそれぞれ固有の性質を示し，あるものは材料として実用に供される。さて，このような凝縮相を二次元世界で実現することはできないものであろうか。そのとき現れる構造や性質をつぶさに調べてみたい。そのような夢を抱きながら追求してきた“二次元固体”の研究の一端を本稿では紹介したい。

固体表面に分子を吸着させることによって，このような凝縮相を得ようという夢と試みは昔からあった。しかし，現実には均一な固体表面が得にくく，吸着等温線の測定から吸着

理論<sup>1,2)</sup>に基づいて粉体の表面積を決定するなど，固体表面の研究に留まっていたのが実際のところであった。一方，Langmuirは20世紀初頭に，水面に吸着した各種の長鎖脂肪酸の研究<sup>3)</sup>によって，単分子層の概念をすでに確立していた。このように二次元相の概念と研究は，吸着現象の研究と共に長い歴史を歩んできたのである。

われわれは，固体表面（厳密には気固界面）に形成された二次元固体<sup>4-8)</sup>の他に，最近になって，固液界面でも二次元固体が発生する現象<sup>9)</sup>を見だし，しかもそれが極めて一般的な現象であることを示した。これら二次元固体を研究するために，吸着等温線や吸着熱の測定，熱容量測定などの熱力学的な手法<sup>4-6)</sup>をはじめとして，中性子散乱やX線回折<sup>7-9)</sup>最近では分子動力学計算を道具としている。固体表面には主としてグラファイトを使用しており，吸着分子には希ガス分子などごく単純なものから複雑な内部構造をもつ分子まで多



**Fig.1** Isosteric heat of adsorption of CH<sub>4</sub> on graphite obtained at 84.5 K as a function of the amount adsorbed.<sup>11)</sup> Two graphite samples from different sources were investigated. For both samples,  $n_a = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  corresponds to a monolayer as determined by the inflection point in the first step of an adsorption isotherm at 77 K. The spike marks the region of coexistence of fluid and commensurate solid surface phases.

数について調べてきた。本研究の興味の対象は、あくまでも二次元凝縮相の側にある。

## 2. 固体表面と吸着分子の相互作用

吸着分子1個と固体表面との引力的な相互作用（これを縦の相互作用とよぶ）の大きさは、分子が無遠慮から固体表面の吸着サイトまで移動したときに解放される熱量に相当し、被覆率ゼロにおける等量吸着熱（もしくは微分吸着熱）として吸着熱測定<sup>10-12)</sup>によって求めることができる。ここで、ファンデルワールス相互作用をレナードジョーンズの6-12ポテンシャルで表現すれば、吸着分子1個と固体（連続体と見なす）の相互作用は3-9ポテンシャルで与えられる。<sup>13)</sup> このようなポテンシャルの中で有機分子が振動（縦振動）すれば、吸着分子の面密度は分子の種類によらず似た値をとるであろうから、類似の振動数で極めて非調和的な振動運動が起きると予想できる。

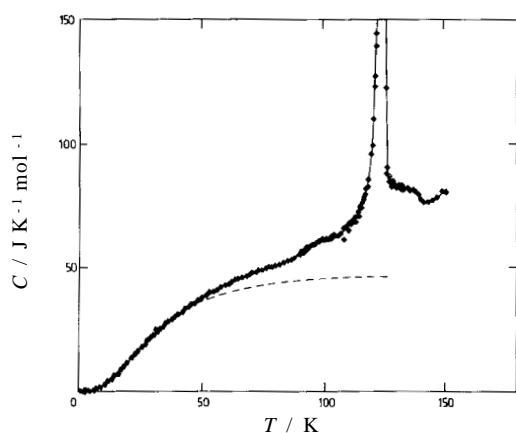
断熱型熱量計を用いた吸着熱測定の結果の一例<sup>11)</sup>をFig.1に示す。グラファイト表面にメタン分子が吸着する際に得られる微分吸着熱を、全吸着量に対してプロットしたものである。われわれが使用している市販のグラファイト（剥離グラファイト）は物理的、化学的に不純物を含んでいるため、完璧には均一でなく、エネルギーの高い活性サイトが存在している（Fig.1より、表面全体の数パーセント程度と考えられる）。実際の吸着はその箇所から優先的に起こるため、初期吸着では大きな吸着熱が観測されてしまう。しかし、被覆率

ゼロにおける値は補外によって求めることができ、それが表面と吸着分子間の相互作用の大きさを表している。一方、単分子膜完成までに見られる吸着熱の増加は、吸着分子間の引力的な相互作用を反映している。

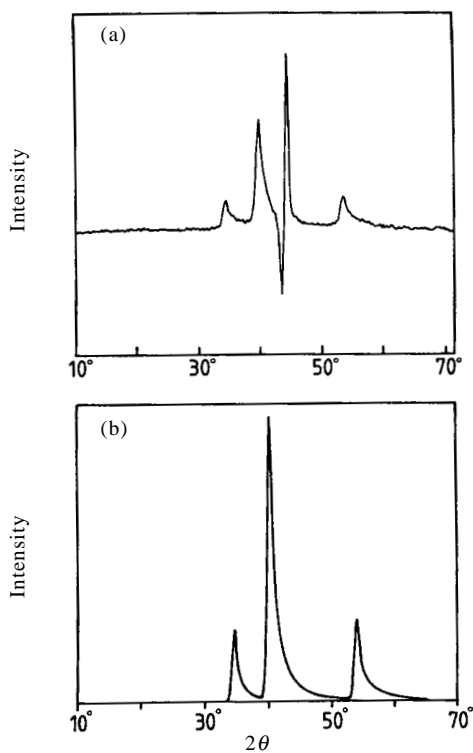
われわれが対象としているのは、吸着分子間も吸着分子と表面の間も、ファンデルワールス力に代表される弱い分子間相互作用が関与している系であり、いわゆる物理吸着系である。このような系では（希ガスなど単純な分子の場合には）吸着熱は蒸発熱や昇華熱のほぼ2倍であり、一般には8~20 kJ mol<sup>-1</sup>程度である。つまり、縦の相互作用は横の相互作用よりも絶対値で比較する限りずっと強い。しかしここで注意すべきことは、吸着分子が凝縮することによって単分子膜を形成し、二次元の“相”として振る舞うことができるかどうかは、縦の相互作用の絶対値にはよらないという点である。問題なのは、表面が提供するポテンシャルの凸凹（コリユゲーション）がどれだけ平滑かということである。クリプトンを吸着分子としてグラファイト表面のコリユゲーションを、その極低温熱容量から求めた結果<sup>14)</sup>によれば、ポテンシャルの振幅は極めて小さく60 J mol<sup>-1</sup>程度しかない。グラファイト表面のこれほど小さなコリユゲーションが問題になるのは、吸着分子自身が比較的小さい場合（クリプトンや窒素、メタンなど）や、吸着分子が小さな置換基（メチレン基など）をもち、都合のよい周期で並んでいる場合（アルカンなど）である。そのような場合には、グラファイト表面のポテンシャルの繰り返し周期と整合した特異な二次元相が実現する。よく知られているのは3×3整合構造である。一方、大きな分子ではふつうは非整合相が現われ、グラファイト表面のコリユゲーションは問題にならない。この場合には、吸着分子間の相互作用のみで二次元構造が決まっていると考えてよく、その意味では下地である固体表面の存在を忘れて“宙に浮いた単分子膜”と考えることもできる。また面白いことに、小さな分子でも単分子膜完成領域で密度が増せば、整合相から非整合相への転移が観測される場合がある。それほど表面のコリユゲーションは、二次元相に対して微妙な役割を演じているのである。

## 3. 気固界面で形成される二次元固体

グラファイト表面に形成された窒素<sup>15,16)</sup>一酸化炭素<sup>15,16)</sup>亜酸化窒素<sup>17)</sup>メタン<sup>18-22)</sup>の二次元固体の相挙動や構造、ダイナミクスについては本誌でも一部をすでに紹介した。<sup>4)</sup>ここでは別の代表例として、フッ化メチル<sup>23)</sup>および塩化メチル<sup>24)</sup>の二次元固体の相挙動を示そう。両分子ともバルク固体には相転移が存在しない。比較的大きな双極子モーメントを有するため（それぞれ、1.87 デバイおよび1.89 デバイ）二次元固体でも分子配向の乱れによる相転移などは予想しなかった。



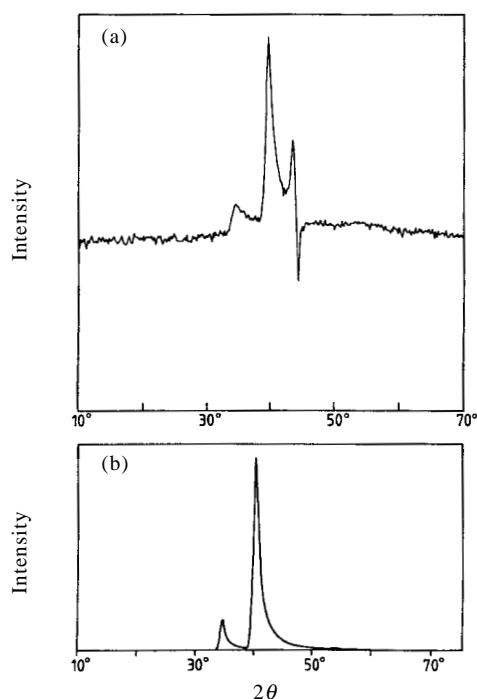
**Fig.2** Molar heat capacity of  $\text{CH}_3\text{F}$  on graphite at a coverage of 0.83 monolayers.<sup>23)</sup> The dashed curve represents an estimate of the "normal" heat capacity.



**Fig.3** Experimental (a) and calculated (b) neutron diffraction patterns of the low-temperature phase of  $\text{CD}_3\text{F}$  on graphite, coverage 0.63 monolayers, wavelength 2.52 Å, and temperature 80 K.<sup>23)</sup>

### 3.1 フッ化メチル/グラファイト

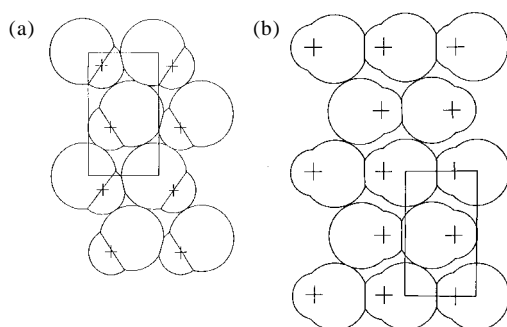
グラファイト表面に吸着したフッ化メチル ( $\text{CH}_3\text{F}$ ) 単分



**Fig.4** Experimental (a) and calculated (b) neutron diffraction patterns of the high-temperature phase of  $\text{CD}_3\text{F}$  on graphite, coverage 0.63 monolayers, wavelength 2.52 Å, and temperature 105 K.<sup>23)</sup>

子膜の熱容量測定の結果<sup>23)</sup>をFig.2に示す。124 Kに観測された巨大なピークは二次元固体の融解によるものである。融解エントロピーは $18 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に及び、一次転移を示す。問題は100 K付近のわずかな盛り上がりであった。断熱型熱量計を用いたわれわれの測定<sup>4,5)</sup>では、単分子膜からの熱容量寄与は極めて小さい。分子の種類や温度域にもよるが、大きな熱異常がない限り全体の熱容量の1%を超えることはまずない。<sup>4)</sup> 実際、この場合の単分子膜が占める熱容量は100 K付近では全体の0.8%しかなかった。試料セルや温度計、グラファイトなど単分子膜以外の寄与は予め測定しておき、これを差し引くことにしているが、ここで観測された熱容量のわずかな盛り上がりは当時の測定の検出限界に近いものであった。

熱測定における実験上のこのような問題を意識しながら、フッ化メチル単分子膜の中性子回折実験をフランスのグルノーブルにあるラウエ・ランジュバン研究所の回折装置(D1b)を用いて行った。<sup>23)</sup> ここで、プロトンからの非干渉性散乱によるバックグラウンドを低下させる目的で、試料には重水素置換体 ( $\text{CD}_3\text{F}$ ) を用いた。80 Kと105 Kで得られた回折パターンをそれぞれFig.3(a)およびFig.4(a)に示す。いずれも二次元固体からの特徴的な(高角側に裾を

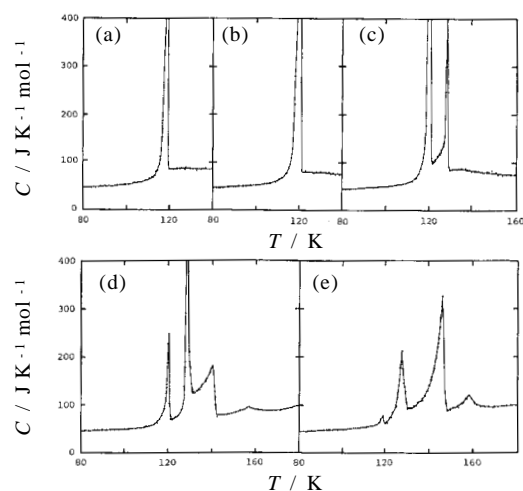


**Fig.5** Structures of the low-temperature phase (a) and the high-temperature phase (b) of  $CD_3F$  deduced from the neutron diffraction measurements. The fluorine atoms are marked with crosses.<sup>23)</sup>

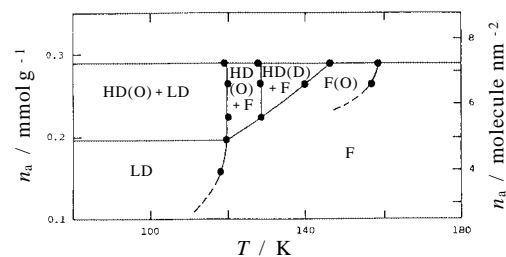
ひいたノコギリ歯状の)形をしたブラッグピーク<sup>25)</sup>が前者は3個、後者は2個観測された。いずれの回折パターンにも散乱角44度付近に異常が見られるのは、グラファイトからの強い回折が完全には差し引けなかったためである。表面における分子の二次元的なパッキングを考え、構造決定した結果がFig.5である。二次元の空間群で表せば、低温相は $pg$ 、高温相は $pmg$ である。どちらも秩序構造をしている。グラファイトの優先配向や均一度、温度などをパラメータとして、回折パターンの再現を行った結果をFig.3(b)およびFig.4(b)に示しておいた。いずれも $3 \times 3$ 整合構造である。以上の結果は、グラファイト表面に形成されたフッ化メチルの二次元固体では100 K付近に相転移が存在することを明確に示している。また、転移は秩序-秩序型である。これによって、転移エントロピーが極めて小さい理由が理解できた。

### 3.2 塩化メチル/グラファイト

グラファイト表面に吸着した塩化メチル( $CH_3Cl$ )単分子膜について行った熱容量測定の結果<sup>24)</sup>をFig.6にまとめる。吸着量の異なる試料について測定したものである。この結果をもとに吸着量-温度の相図を描いたのがFig.7である。結論からいえば、塩化メチル単分子膜には吸着量によって密度の異なる2種類の単分子膜が存在する。この事実は、独立に行われた回折測定<sup>26)</sup>でも確認された。まず比較的吸着量が少ない場合には、分子軸が表面に沿った(寝た)配向をとり二次元固体(低密度相)を形成する。ところが、ある吸着量(低密度相で埋め尽くされた単分子膜容量)を超えれば、分子軸が表面に立った配向をもつ分子で構成された二次元固体(高密度相)が形成され始める。低密度二次元固体の融点(120 K)は高密度二次元固体の融点(146 K)と大きく異なっており、両者の混合領域ではその存在比に比例して融点が直線的に変化している様子が分かる(Fig.7)。ここまでは、熱測定から得られた相挙動に関



**Fig.6** Molar heat capacities of  $CH_3Cl$  on graphite. The coverages are (a) 0.156, (b) 0.196, (c) 0.222, (d) 0.263, and (e) 0.288  $mmol\ g^{-1}$ .<sup>25)</sup>



**Fig.7** Phase diagram of monolayer  $CH_3Cl$  on graphite.<sup>25)</sup> Solid circles are locations of observed anomalies in heat capacity, and solid lines are phase boundaries. Dash lines are more speculative phase boundaries. LD, HD(O), HD(D), F and F(O) stand for low-density solid, ordered high-density solid, disordered high-density solid, fluid and somewhat-ordered fluid, respectively.

する知見と回折測定から得られた構造に関する知見が矛盾なく理解できた部分であった。

熱容量測定の結果には、もうひとつ重要な知見が埋もれていた。それは、高密度相で観測された128 Kでの熱異常である(Fig.6)。回折測定ではここに何の異常も観測されなかった。そこで、この熱異常に寄与した高密度相の分子1モルあたりの転移エントロピーを算出したところ $R \ln 2$ が得られ、この転移が秩序-無秩序型であることが分かった。その単純な解釈は、表面に直立した塩化メチル分子(双極子に置き換えて考えてよい)が反転することによる乱れであり、このとき二次元の回折測定は(表面への投影構造を

観測している) これを検出できないというものである。現時点ではこれ以上の実験的証拠がなく、われわれの解釈が正しいとは断定できない。しかし熱測定が、構造研究よりも構造に関する情報をもたらす局面があり得ることを示した重要な結果であろう。なお、高密度二次元液体で観測された熱異常については、詳細は不明である。しかし著者は、この秩序液体をある種の液晶とひそかに考えている。<sup>24)</sup>

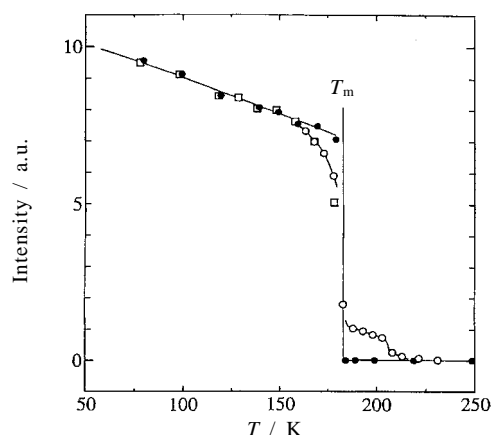
分子の配向が乱れることによるこのような相転移は、ネオペンタン単分子膜<sup>27)</sup>をはじめ種々の二次元固体で観測されている。<sup>28-35)</sup> 固体表面についてもグラファイト以外に、類似の構造を有する窒化ホウ素<sup>29)</sup>や岩塩型構造の酸化マグネシウム(100)面<sup>31,34)</sup>を用いた研究などを展開している。それらの紹介は別の機会に譲りたい。

#### 4. 固液界面で発生する二次元固体

最近になって、バルク固体とバルク液体の界面でも二次元固体が発生する現象を見いだした。<sup>36)</sup> 実は、グラファイト表面で形成されるメタンの多分子膜について、10数年前に中性子の非干渉性弾性散乱<sup>9)</sup>で調べたのが発端であった。<sup>7)</sup> 中性子が物質を透過しやすいことを利用しており、これによってバルクの凝縮相に挟まれ埋もれている単分子膜から情報を取り出すことができるわけである。ここでのプローブはプロトンであり、中性子に対する非干渉性散乱断面積が極めて大きいことを利用している。ちなみに、グラファイトは不純物が含まれていない限り見えない(炭素の非干渉性散乱断面積はゼロである<sup>8)</sup>)。本研究におけるこの手法の適用原理は単純で、弾性散乱強度は系に存在する固体成分に比例するため、その検出と定量に使えるというものである。バルク固体のメタンの融点は90 Kであるが、その温度を超えても固体成分が観測され、その“固体”は98 Kで消失した。<sup>36)</sup> この現象は長年の間そのままにされたが、最近、アルカンやアルコール、カルボン酸について中性子散乱と熱測定による系統的な研究を行った結果、固液界面で二次元固体が発生する現象として理解できるようになった。しかも、この現象は極めて一般的に見られる。<sup>36-46)</sup>

##### 4.1 二次元固体の融解(非干渉性弾性中性子散乱)

まず、各種アルカンについて調べた結果を示そう。吸着量を簡単に表現するため、仮想的な構造をもつ以下の単分子膜を単分子膜容量の基準とする。それはGroszekによるモデル<sup>47)</sup>で、アルカンの分子軸がグラファイト表面に沿い、しかもグラファイトの六員環1個あたりアルカン分子のメチレン基1個が占める構造を基本としている。この種の実験には弾性散乱を高分解能で検出する分光器が必要であるが、ラウエ・ランジュバン研究所のIN10分光器(分解能1.5 μeV)および高エネルギー加速器研究機構のLAM-80ET分光器(分解能15 μeV)を用いた。



**Fig.8** Incoherent elastic neutron scattering as a function of temperature for 10 monolayers of *n*-heptane adsorbed on graphite (○) and the bulk *n*-heptane (□) as well as for a mixture of 10 monolayers of protonated *n*-heptane and 3 monolayers of deuterated dodecanoic acid adsorbed on graphite (●).<sup>40)</sup>

ヘプタンとグラファイトの界面を、非干渉性中性子散乱によって調べた結果をFig.8に示す。<sup>40)</sup> 散乱強度の温度変化を示したものである。ヘプタンは上の基準で10層だけ導入されていて、グラファイト表面と接している。昇温すればバルク固体の融解(183 K)によって散乱強度が大きく減少するものの、1層分の固体成分を残しており、その固体が206 Kで融解していることが分かる。つまり、この間の温度域では固液界面でヘプタンの単分子膜固体が存在している。しかも、この“1層分の固体”の基本構造はGroszekモデルに対応している。このような融解挙動は、グラファイトが共存しないヘプタンの融解と比較すれば違いは歴然としている。厳密にいえば、このように出現する二次元固体が界面に存在しているのか、液体の自由表面にあるのか、現時点では不明である。前者であるらしいという傍証は、グラファイト表面の繰り返し周期と整合した構造がしばしば得られるという事実である(後述参照)。種々の有機分子で得られた二次元固体の融解温度をTable 1にまとめる。

ここで、ごく最近見いだしたさらに興味深い結果を示しておこう。ドデカン酸(C12)を含め炭素数が偶数の比較的短いカルボン酸の場合、二次元固体では分子軸は固液界面に沿っていることが分かった。このことは、中性子回折測定でも確かめられた。<sup>37)</sup> 一方、テトラデカン酸(C14)やヘキサデカン酸(C16)では、かなりの角度で分子は界面で立っていることが非干渉性弾性散乱から示唆された。<sup>45)</sup> すなわち、テトラデカン酸分子が表面に垂直に立てば1分子が占める面積は25 Å<sup>2</sup>であるが、分子軸が表面に沿えば

**Table 1** Melting temperatures of the adsorbed monolayers on graphite formed at solid-liquid interfaces. They were determined by incoherent elastic neutron scattering.

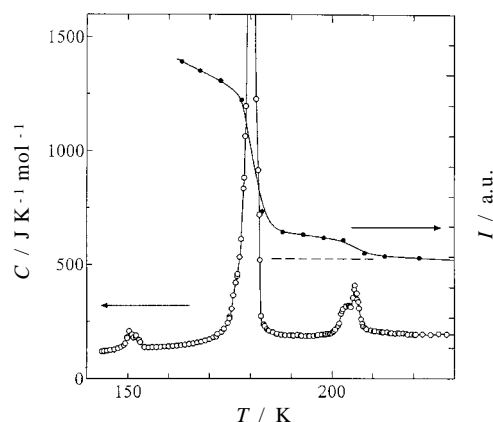
molecules	$T_m(2\text{-D solid}) / \text{K}$	$T_m(\text{bulk solid}) / \text{K}$
methane <sup>36)</sup>	98	90
<i>n</i> -hexane <sup>39)</sup>	198	178
<i>n</i> -heptane <sup>36)</sup>	206	183
<i>n</i> -octane <sup>39)</sup>	240	216
<i>n</i> -nonane <sup>39)</sup>	253	220
<i>n</i> -decane <sup>39)</sup>	265	243
<i>n</i> -dodecane <sup>36)</sup>	285	263
1-dodecanol <sup>36)</sup>	335	297
dodecanoic acid <sup>36)</sup>	342	317
tetradecanoic acid <sup>45)</sup>	355	328
hexadecanoic acid <sup>45)</sup>	360	336

100 °Cを占める。一方、非干渉性散乱実験による実測値は56 °Cであった。気液界面（自由液体表面）でアルカン分子が垂直に配向するのはよく知られた事実で、長鎖カルボン酸のこのような分子配向の傾向には非常に興味深いものがある。ヘキサデカン酸でも同様の結果を得ている。回折測定による構造決定が不可欠である。

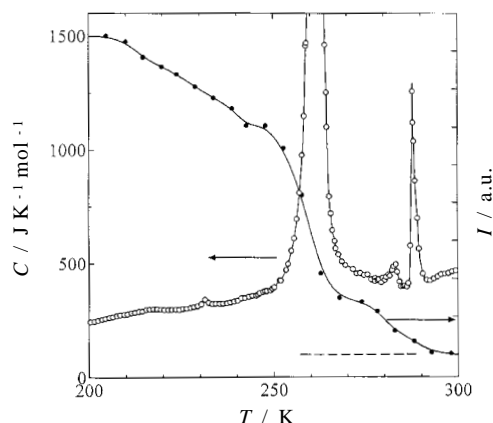
#### 4.2 二次元固体の相挙動（熱容量測定）

以上のように、固液界面の二次元固体に関するわれわれの研究では、中性子散乱法が先陣を切った。一方、熱測定はバルク成分がますます増加するため、実験条件としてはさらに厳しくなる。しかしながら、まだまだ有益な情報が熱測定によって得られることをここでは示しておこう。

ヘプタン/グラファイトの界面で形成される二次元固体の融解を観測するため、7層分のヘプタンを導入した試料について断熱型熱量計を用いて熱容量測定した。結果をFig.9に示す。<sup>41)</sup> Fig.8に示した中性子散乱の結果を重ねてプロットしておいた。確かに二次元固体の融解が熱異常としても観測されたが、熱容量のピークは構造をもっており、融点直下に二次元固相間の相転移が存在することが示唆された。このような知見は中性子実験では得られなかった。炭素数が奇数のバルク固体アルカンでは、ノナン以降で相転移が報告されており、融点までの狭い温度域で回転相が実現することが分かっている。<sup>48)</sup> 固液界面の二次元固体では、ヘプタンですでにその兆候が見られたのかもしれない。また、150 K付近に別の異常が観測されたが、実は、これは後で示すように気固界面で形成される二次元固体が一部存在していて、その融解によるものと考えられる。すなわち、この場合にはグラファイト表面に気固界面のヘプタン



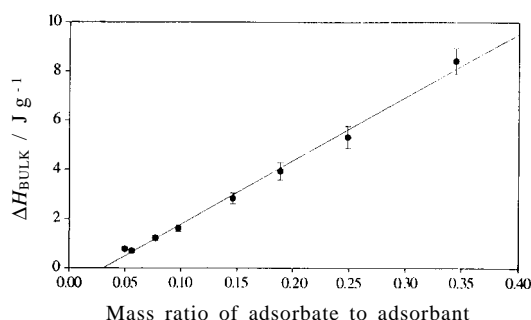
**Fig.9** Molar heat capacity as a function of temperature for 7 monolayers of *n*-heptane adsorbed on graphite.<sup>41)</sup> The result of incoherent elastic neutron scattering is also plotted, where the horizontal dashed line indicates the background level.



**Fig.10** Molar heat capacity as a function of temperature for 7 monolayers of *n*-dodecane adsorbed on graphite.<sup>41)</sup> The result of incoherent elastic neutron scattering is also plotted, where the horizontal dashed line indicates the background level.

単分子膜と、固液界面のヘプタン単分子膜が存在していることが明らかになった。

同様の測定をドデカンについて行った結果がFig.10である。<sup>41)</sup> この場合も固液界面の二次元固体は融解直前で固相間転移をしている。炭素数が偶数のバルク固体アルカンでは、エイコサン以降でしか相転移は存在しない。<sup>48)</sup> このような表面効果や偶奇効果は非常に興味深い。230 K付近のごく小さなピークは、ヘプタンの場合と同じで、気固界面



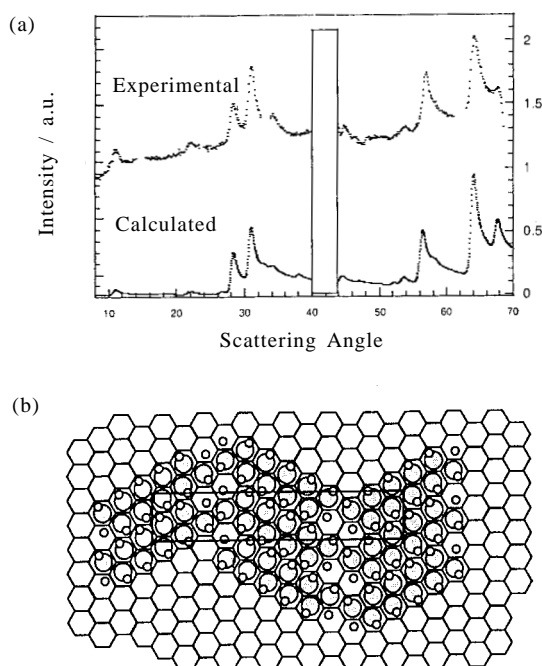
**Fig.11** Coverage dependence in the melting enthalpy of bulk nonanoic acid obtained from DSC measurements.<sup>45)</sup>

の二次元固体の融解によると考えられる。

以上は断熱型熱量計を用いた測定であるが、ノナン酸/グラファイト系についてDSC測定を行い<sup>45)</sup>得られたバルク固体成分の融解エンタルピーをプロットした結果がFig.11である。ここで、横軸は試料量に対応しており、最大量は約50層分に相当する。バルクのノナン酸について測定すれば当然、観測されるエンタルピー（モルあたりではない）は試料量に比例するから原点を通る直線が得られる。その直線の勾配からモルエンタルピーが算出できる。ところが、この系では勾配は同じでも直線は原点を通らず、 $x$  切片をもち、それがバルク固体は融けてもまだ融け残っている二次元固体によるというわけである。このような単純な議論では、界面から2層目以上にある分子はすべて界面から全く影響を受けないバルク状態を形成しているという仮定が成り立たなければならない。したがって、この種の熱データから固液界面に存在する二次元固体の量を求めるのは危険であるが、それを承知でとにかく界面に吸着した量を算出したところ、その密度がかなり高く、分子軸が界面に対して角度をもって立っていることが示唆された。<sup>45)</sup> このような議論がどこまで可能かは、非干渉性中性子散乱や中性子回折による構造決定などが必要であり、近い将来に回答が出せると期待している。

#### 4.3 二次元固体の構造（中性子回折）

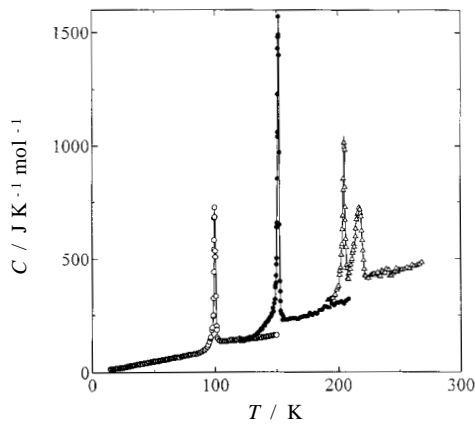
固液界面で二次元固体が存在するかどうかは、最終的には、回折測定によって二次元固体のブラッグピークが観測されるかどうかを示せばよい。ただし、この場合は、干渉性散乱を利用するから試料を重水素化しておく必要がある。また、炭素の干渉性散乱断面積は小さくないので、グラファイトからの強い回折ピークが現れる箇所では、単分子膜からの回折は汚されうまく取り出せない。われわれが使用しているグラファイトは優先配向をもつので、観測される(001)反射は格段に小さくなっているものの、単分子膜からの回折に比べ



**Fig.12** (a) Experimental diffraction pattern from a monolayer of *n*-decane adsorbed onto graphite.<sup>48)</sup> The scattering from the graphite substrate has been subtracted in preparing this figure. The calculated pattern illustrates the scattering pattern expected from the structure given in Fig.12(b). (b) Crystal structure of the *n*-decane monolayer deduced from the pattern in Fig.12(a). The hexagons indicate the underlying graphite substrate.

ば巨大である。これらの理由で回折測定は困難を極める。また、得られたデータを解析して構造決定に至るにも難しさがつきまとう。ここでは、アルカンの一例を示す。

Fig.12は、グラファイトとの気固界面で形成されたデカン単分子膜の回折パターンと得られた構造（二次元空間群は $pgg$ ）である。<sup>49)</sup> 測定にはラウエ・ランジュバン研究所の回折装置(D20)を用いた。下地のグラファイトに対して整合したヘリングボーン構造が見られ、その長方形格子の格子定数は $a = 25.5$  ,  $b = 5.12$  であった。この構造モデルからの計算値は実測の回折パターンをよく再現している。同じデカン/グラファイトで、固液界面の二次元固体の回折パターンは、 $a$  軸の長さは保持したまま  $b$  軸が縮んだ、密度の高い一軸性の整合構造を示唆しており、空間群には変化がない。<sup>49)</sup> アルカンでは一般に、気固界面の二次元固体と固液界面のものとは、構造が似ていて密度だけが異なる場合が多いようである。

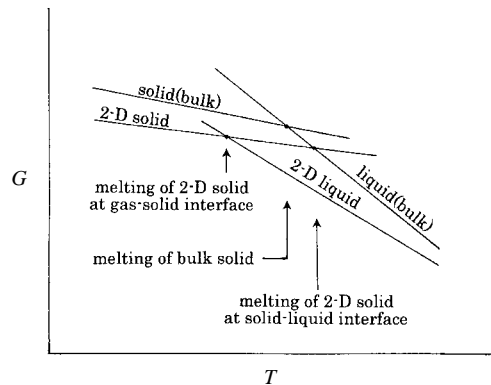


**Fig.13** Molar heat capacity as a function of temperature for 0.8 monolayers of *n*-pentane (○), *n*-heptane (●) and *n*-dodecane (◇) each adsorbed on graphite.<sup>41)</sup>

## 5. 2種の二次元固体の違い

ここで、気固界面で形成されたアルカン単分子膜について行った熱容量測定の結果の一例を示しておく (Fig.13)<sup>41)</sup> この場合のペンタン、ヘプタン、ドデカンの二次元固体の融点 (それぞれ、100 K, 152 K, 217 K) は、いずれもバルク固体の融点 (それぞれ、144 K, 183 K, 264 K) よりもずっと低い。また、ドデカンでは気固界面の二次元固体にも融点直下に転移が存在するのが特徴的である。

さて、気固界面で形成された二次元固体の融点がバルク固体の融点よりふつうは著しく低く、固液界面で形成された二次元固体の融点がバルク固体の融点より一般に高いのはなぜであろうか。ひとつ考えられるのは、上で示したように二次元固体の密度が違うことで、固液界面での二次元固体の密度の方が高いことである。しかし、密度の違いで説明するには両者の融点の違いはあまりにも大きい。Fig.14は、これを説明するギブズエネルギー曲線の模式図である。ここでは簡単のために、気固界面と固液界面の二次元固体のギブズエネルギーは等しいと考える。まず、気固界面の二次元固体が融解すれば二次元液体になるであろう (ここでは、二次元での昇華が起こる窒素や一酸化炭素などの例<sup>16)</sup>は考えない) つまり、二次元固体として固体表面を濡らしている限り、それが融解することによってバルク液体が生じるはずがない。また、二次元系では固体も液体もバルク系よりギブズエネルギーは低いと考えられるから、バルク固体よりも融点が高いという実験事実を考慮に入れれば Fig.14のような関係図が描ける。ところで固液界面で発生した二次元固体が融解すれば、それはもはや二次元液体ではなく



**Fig.14** Schematic diagram of Gibbs energy against temperature to understand different melting temperatures of 2-D solids: The 2-D solid at gas-solid interface melts below the bulk melting point to form a 2-D liquid. The 2-D solid at solid-liquid interface melts above the bulk melting point to form bulk liquid.

バルク液体になると考える。そうすれば、融点は必然的にバルク固体の融点より高くなって実験事実が説明できるというわけである。分子によっては水素結合などによって (カルボン酸の場合など) 密度や構造の違いが生じて相対的な関係がわずかに異なることがあっても、融点の大きな違いは本質的には二次元固体の側に原因があるのではなく、融けた後の液体の側にあると考えている。

## 6. おわりに

ここで対象とした二次元固体に関わっている分子間相互作用は極めて多様で、微妙なバランスでその構造ができあがっている。気固界面の単分子膜で問題になる表面のコリュゲーションは固液界面でも無視できず、条件によっては二次元固体に整合構造が見られる。加えて、気固界面では存在しなかったバルク液体との相互作用は事態をますます複雑にしている。しかし、その結果として新奇な凝縮相の出現が期待されるのも事実である。このような固液界面の状況は潤滑や摩擦、接着、濡れ、洗浄などの実用上の諸問題と直接関係しており、その意味でもこの種の研究は極めて重要である。

ここで紹介した研究に対するわれわれの立場は、界面で形成される熱力学的に平衡な凝縮相としての二次元固体を“相”として扱い、相挙動や構造、ダイナミクスを調べようというものである。一方で、走査型トンネル顕微鏡などを手法として、個々の分子に注目して構造を直接観察しようとする立場がある。また、これら実験的手法では立ち入りにくい分子運動には非常に興味深いものもある。そのよう



な対象には分子動力学計算が有効であろう。今後は恐らく、  
そうした多面的なアプローチが要請されるであろう。

文 献

- 1) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 2221 (1916).
- 2) S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- 3) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1848 (1917).
- 4) 稲葉 章, 千原秀昭, 熱測定 **17**, 83 (1990).
- 5) 稲葉 章, 千原秀昭, 表面科学 **11**, 412 (1990).
- 6) 稲葉 章, 千原秀昭, 大阪大学低温センターだより No.69, 9 (1990).
- 7) 稲葉 章, 日本物理学会誌 **46**, 1030 (1991).
- 8) 稲葉 章, *RADIOISOTOPES* **46**, 304 (1997).
- 9) 稲葉 章, 表面 **37**, 678 (1999).
- 10) A. Inaba and J. A. Morrison, *Phys. Rev.* **B34**, 3238 (1986).
- 11) A. Inaba, Y. Koga, and J. A. Morrison, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **82**, 1635 (1986).
- 12) A. Inaba and H. Chihara, *Can. J. Chem.* **66**, 703 (1988).
- 13) T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley (1960).
- 14) T. Shirakami, A. Inaba, and H. Chihara, *Thermochimica Acta* **163**, 233 (1990).
- 15) A. Inaba, T. Shirakami, and H. Chihara, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 63 (1988).
- 16) A. Inaba, T. Shirakami, and H. Chihara, *J. Chem. Thermodynamics* **23**, 461 (1991).
- 17) A. Inaba, T. Shirakami, and H. Chihara, *Surf. Sci.* **242**, 202 (1991).
- 18) A. Inaba and J. A. Morrison, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 25 (1988).
- 19) P. C. Ball, A. Inaba, J. A. Morrison, M. V. Smalley, and R. K. Thomas, *J. Chem. Phys.* **92**, 1372 (1990).
- 20) A. Inaba, *Physica* **B202**, 325 (1994).
- 21) A. Inaba, S. Ikeda, J. Skarbek, R. K. Thomas, C. J. Carlile, and D. S. Sivia, *Physica* **B213/214**, 643 (1995).
- 22) A. Inaba, J. Skarbek, J. R. Lu, R. K. Thomas, C. J. Carlile, and D. S. Sivia, *J. Chem. Phys.* **103**, 1627 (1995).
- 23) A. Inaba, H. Chihara, S. M. Clarke, and R. K. Thomas, *Mol. Phys.* **72**, 109 (1991).
- 24) A. Inaba and H. Chihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 17 (1991).
- 25) B. E. Warren, *Phys. Rev.* **59**, 693 (1941).
- 26) K. Morishige, Y. Tajima, A. Kittaka, S. M. Clarke, and R. K. Thomas, *Mol. Phys.* **72**, 395 (1991).
- 27) A. Inaba, to be published.
- 28) S. Nakamura, A. Inaba, and T. Matsuo, *Proceedings of International Conference on Colloid and Surface Science (Tokyo, 2000)*, to be published.
- 29) S. Ishida, A. Inaba, and T. Matsuo, *Proceedings of International Conference on Colloid and Surface Science (Tokyo, 2000)*, to be published.
- 30) S. Tenpaku, A. Inaba, and T. Matsuo, *Proceedings of International Conference on Colloid and Surface Science (Tokyo, 2000)*, to be published.
- 31) N. Sakisato, A. Inaba, and T. Matsuo, *Proceedings of International Conference on Colloid and Surface Science (Tokyo, 2000)*, to be published.
- 32) M. Katoh, A. Inaba, and T. Matsuo, *Proceedings of International Conference on Colloid and Surface Science (Tokyo, 2000)*, to be published.
- 33) H. Takei, A. Inaba, and T. Matsuo, *Proceedings of International Conference on Colloid and Surface Science (Tokyo, 2000)*, to be published.
- 34) N. Sakisato, A. Inaba, and T. Matsuo, *Proceedings of the 1st International Symposium on Advanced Science Research (Ibaraki, 2000)*, to be published.
- 35) H. Takei, A. Inaba, and T. Matsuo, *Proceedings of the 1st International Symposium on Advanced Science Research (Ibaraki, 2000)*, to be published.
- 36) M. A. Castro, S. M. Clarke, A. Inaba, and R. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **B101**, 8878 (1997).
- 37) M. A. Castro, S. M. Clarke, A. Inaba, C. C. Dong, and R. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **B102**, 777 (1998).
- 38) M. A. Castro, S. M. Clarke, A. Inaba, and R. K. Thomas, *Physica* **B241-243**, 1086 (1998).
- 39) M. A. Castro, S. M. Clarke, A. Inaba, and R. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **B102**, 10528 (1998).
- 40) M. A. Castro, S. M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold, and R. K. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1495 (1999).
- 41) S. M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold, and R. K. Thomas, *J. Therm. Anal. Calorimetry* **57**, 643 (1999).
- 42) M. A. Castro, S. M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold, and R. K. Thomas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 5017 (1999).
- 43) M. A. Castro, S. M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold, and R. K. Thomas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 5203 (1999).
- 44) M. A. Castro, S. M. Clarke, A. Inaba, A. Perdigton, A. Prestidge, and R. K. Thomas, *Proceedings of International Conference on Colloid and Surface Science (Tokyo, 2000)*, to be published.
- 45) S. M. Clarke, A. Inaba, R. K. Thomas, and J. Fish, *Proceedings of the 1st International Symposium*

- on Advanced Science Research (Ibaraki, 2000), to be published.
- 46) S. M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold, R. K. Thomas, and M. A. Castro, Proceedings of the 1st International Symposium on Advanced Science Research (Ibaraki, 2000), to be published.
- 47) A. J. Groszek, *Proc. Roy. Soc. London* **A314**, 473 (1970).
- 48) D. M. Small, Handbook of Lipid Research Vol.4, The Physical Chemistry of Lipids From Alkanes to Phospholipids, Plenum Press (1986).
- 49) S. M. Clarke, A. Inaba, and R. K. Thomas, to be published.

### 要 旨

熱測定と中性子散乱を相補的に用いることによって、気固界面および固液界面で形成される種々の二次元固体の構造と相転移について研究した。グラファイト表面に吸着したフッ化メチルおよび塩化メチルの単分子膜固体はいずれも相転移を示す。前者は秩序 - 秩序型、後者は秩序 - 無秩序型である。アルカンやカルボン酸などの液体とグラファ

イトとの固液界面で形成された二次元固体は、バルク固体の融点よりも高い温度で融解する。一方、グラファイト表面に形成された二次元固体はバルク固体の融点よりもずっと低い温度で融解する。気固界面で形成された二次元固体は融解すれば二次元液体が形成されるが、固液界面で形成された二次元固体は融解してバルク液体が形成されると考えれば理解できる。

稲葉 章 Akira Inaba

大阪大学大学院理学研究科化学専攻および分子熱力学研究センター 助教授,  
Dept. of Chemistry and Research Center  
for Molecular Thermodynamics, Graduate  
School of Science, Osaka Univ., TEL.  
06-6850-5398, FAX. 06-6850-5397,  
e-mail: inaba@chem.sci.osaka-u.ac.jp  
研究テーマ：凝縮系の物理化学, 表面科学  
趣味：写真

### 【お知らせ】

Robert Mackenzie Memorial Lecture FundがICTACに設立されました。この基金により、ICTACの国際熱測定会議において、毎回Robert Mackenzie Memorial Lectureが行われます。このための寄付を募っているとのことです。寄付金は、下記のICTAC会計担当のGallagher教授にお送りください。Visa, Mastercardのクレジットカード番号, 所有者名と有効期限を知らせば、カードによる送金が可能です。なお、Robert Mackenzie博士の業績などについては、「熱測定」Vol.27, No.4, p.221 (2000)をご参照ください。

Prof. Patrick K. Gallagher,  
ICTAC Treasurer  
409 South Way Court,  
Salem, SC 29676-4625,  
U.S.A.  
TEL. +1-864-944-6464  
FAX. +1-864-944-6573  
e-mail: pgallag@CLEMSON.EDU