

直鎖アルカンの 2 次元固体の構造と熱的性質

グラファイト表面に吸着して単分子膜を形成した一連の直鎖アルカンについて、その 2 次元固体の構造がようやく決定でき、ペンタン (C5) からペンタデカン (C15) までの 2 次元結晶構造が出揃いました。また、液体とグラファイトとの界面で形成される 2 次元固体の構造も、それぞれのアルカンについて決定することができました。それは X 線回折と中性子回折を駆使した結果で、2 次元版の結晶構造解析に相当する作業でした。特に固液界面に形成された 2 次元固体の構造を探るのには、物質透過性に優れた中性子が重要な役割を果たしました。結果の一例として、比較的短いアルカンで見られる構造における見事な偶奇効果を Fig. 1 に示します。ここで見られた 2 次元空間群 (奇数アルカンの 2 次元固体は *cm*, 偶数アルカンの 2 次元固体は *pgg*) の違いが、分子がもつ対称性に起因することは明らかです。

バルクのアルカンについて、すでに知られている熱的性質に見られる偶奇効果を Fig. 2 と Fig. 3 に整理しておきます。偶奇効果が沸点に現れず、専ら融点に見られるという事実は、

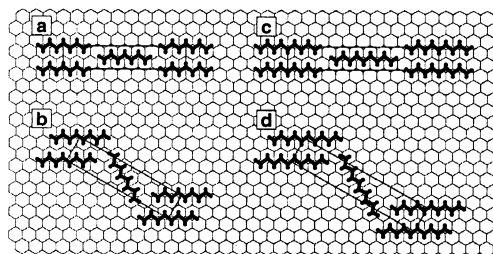


Fig. 1. Structure of the monolayers formed at liquid-graphite interface obtained for C7 (a), C8 (b), C9 (c), and C10 (d). The unit cell is indicated. Since our diffraction concerns the 2D structure of the adsorbed monolayer alone, the diagrams presented here only give a probable relative arrangement of the molecules to the graphite. The diffraction data demonstrate that the 2D structure for the C7, C8 and C9 monolayers is commensurate with the underlying graphite along both the *a* and *b* axes of the monolayers. The 2D structure of the C10 monolayer is slightly expanded along the *b*-axis so that the structure is only uniaxially commensurate.

固体の性質 (とりわけ構造) に偶奇効果が存在することを物語っています。また、融解エントロピー (融点直下に相転移が存在するものは転移エントロピーを含む) にも、明瞭な偶奇効果が存在していることがわかります。融解エントロピーに対する寄与として、大雑把にはメチレン基 1 個あたり $R \ln 3$ を割り当てられることは、液体での乱れには偶奇効果がもはや解消されて

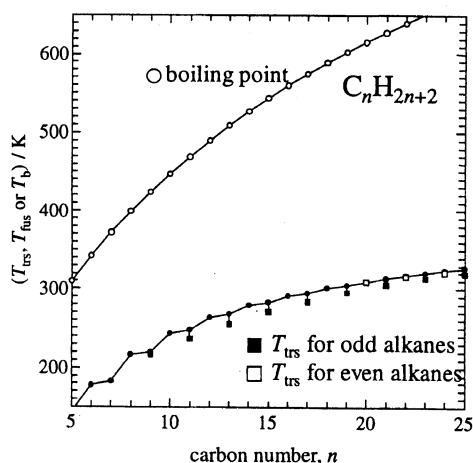


Fig. 2. Transition points of bulk alkanes against the carbon number of the molecule.

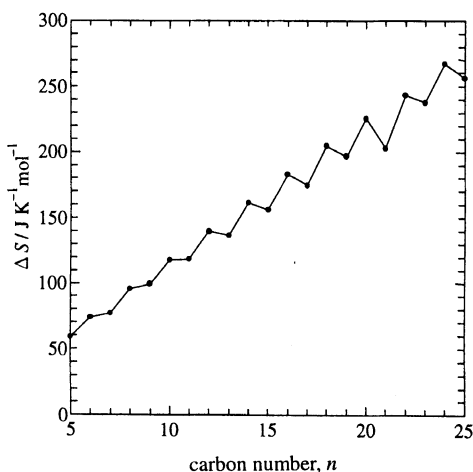


Fig. 3. Entropy of fusion including solid-solid phase transition for bulk alkanes against the carbon number of the molecule.

いることを窺わせます。

さて、われわれはグラファイト表面に吸着したアルカンの熱的性質を調べています。これまでにわかったところでは、2次元固体の融解エントロピーはバルク固体に比べて極めて小さく、しかもFig. 3から推測されるような融解に伴うメチレン基の乱れはほとんど存在しないようです。これは、われわれの2次元固体では、融解しても分子はグラファイト表面に吸着したままで、メチレン基は自由度を獲得できないことを示しています。また、2次元固体の融点は、球形分子の場合にはバルク固体の（絶対温度で）ほぼ3分の2であるのに対して、アルカンの場合にはさほど低下しないことがわかってきました。つまり、分子が長くなって異方性が強調される場合には、そのような単純な関係にはないようです。一方、固液界面で形成される2次元固体の融解エントロピーは、気固界面で形成される2次元固体ほど小さくはありませんが、バルク固体よりもかなり小さく、何とんでもバルク固体の融点よりも高い（絶対温度でほぼ10%増し）のが熱的な特徴です。

このようなアルカンの2次元固体で、2成分がどう混ざるかという問題については、その構造と熱的性質から調べた結果を前回報告しました。バルク固体で調べ尽くされた問題でも、2次元固体特有の挙動が次々と見出され、分子間

相互作用が拮抗する様子が手に取るようにわかります。われわれは最近、直鎖アルコールについても同様の研究を行っています。分子の末端にアルコール基を導入することで対称性が変化します。そこで、アルカンのような単純な偶奇効果は、少なくとも2次元固体の構造には期待できません。また、分子間相互作用として新たに水素結合が関与します。このとき形成される2次元固体の構造と熱的性質はどのようなものでしょうか。また、気固界面と固液界面で出現する2次元固体にどのような違いが現れるのでしょうか。結果がすでに始めています。

(稲葉章)

発 表

T. Arnold, R.K. Thomas, M.A. Castro, S.M. Clarke, L. Messe and A. Inaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 345 (2002).

T. Arnold, C.C. Dong, R.K. Thomas, M.A. Castro, A. Perdigon, S.M. Clarke and A. Inaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3430 (2002).

A. Inaba, S.M. Clarke, T. Arnold and R.K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **352**, 57 (2002).

L. Messe, S.M. Clarke, T. Arnold, C.C. Dong, R.K. Thomas and A. Inaba, *Langmuir*, **18**, 4010 (2002).

The structure and thermal properties of the 2D solids of alkane monolayers adsorbed on graphite and at the liquid-graphite interface

A combination of neutron and X-ray diffraction has been used to structurally characterize the crystalline monolayer structures of all the alkanes from pentane to pentadecane adsorbed on graphite. The structures of all the molecules with odd number of carbon atoms in their alkyl chains investigated at submonolayer coverages are isomorphous with centered rectangular unit cells containing two molecules per cell in a parallel arrangement. This is completely different structure from the "herringbone" arrangement of molecules found for the shorter "even" alkanes, such as octane and decane. The melting points of the monolayers at submonolayer coverages are slightly higher than two-third of the bulk melting points, reflecting the anisotropic nature of the molecules. The molar entropies of fusion are extremely small compared with the ones for the bulk solids. The alkyl chains are still ordered through the melting.

(by A. Inaba)