

液固界面で発生する単分子膜固体 —気固界面で形成されたものとの違い—

冷えきった氷の上をスケート靴を履いて気持ちよく滑ることができるのは、氷点温度以下でも氷の表面が融けているからで、この現象を“表面融解”と呼んでいます。全体重を接地面積の小さなスケートのエッジに載せるので、その圧力によって氷が融けるのだという説明が今だに教科書に載っていますが(その効果もある)氷の表面は、はじめから融けているというわけです。たいていの物質でこの表面融解が起こり、バルク固体よりも低い温度で表面が先ず融けることが分かってきました。しかし、なかには変わり種があって、ある種のアルカン分子ではこれとは逆の“表面凝固”が観測されています。このように、表面や界面では内部(バルク)とは違う様々な性質があって、濡れや潤滑など実際にも非常に重要な局面でしばしば顔を出してくることが分かってきました。

ここで紹介するのは液固界面で起こる現象です。グラファイト表面がある有機液体と接触しているとしましょう。冷やしていけばその融点に差し掛かったところで固体ができる。それだけなら界面による影響はなかったことになります。しかし実際には、バルク固体が融解した後も(融点以上の温度で)その界面に単分子膜固体が生き残っていることが様々な分子について見いだされてきました。その単分子膜固体の融点は、場合によってはバルク固体の融点よりも20 K以上も高いという驚くべき結果です。このような界面では周りを凝縮相で囲まれており、これを取り出して観測する手段がごく限られるため、これまでなかなか研究対象とされませんでした。

今回、このような液固界面を非干渉性の中性子弾性散乱で観測してみました。中性子は電子線やX線とは違って物質を透過し易いので、界面に到達してその情報を取り込み、持ち出してくれます。ここでは散乱断面積の大きなプロトンがプローブです。簡単に言えばプロトンを有する分子が固体格子中でじっとしておれば中性子は弾性散乱されて出てきます。一方、分子が

運動を始めるとドップラー効果に類似の広がりが生じて準弾性散乱として観測されます。そこで純粋に弾性散乱のみの強度を追跡すれば、固体成分の定量に使えるというわけです。

直鎖アルカンのヘプタンとグラファイトとの界面を観測した例をFig.1に示します。これには、ラウエランジュバン研究所のIN10分光器と高エネルギー加速器研究機構のLAM-80ET分光器を使用しました。溶液を対象として、一方の成分を重水素置換することによって別の成分を選択的に観測するという手法も使えます。これらは通常、高分解能で非弾性散乱を測定するのに用いられる装置なので“世の中でもっとも高価な融点測定装置だ”と悪口をたたかれています。他の手法ではこれほど単純明快な測定ができないので利用価値は大いにあります。また、単分子膜レベルで融解の前駆現象や振動運動の温度効果が見え、拡散係数が求められるなど、それ自体でも広がり期待できる手法です。Fig.1から、バルク固体ヘプタンの融点(182.6 K)以上でも確かに固体成分が残っていることが分かります。ヘプタンの仕込量から算出したところ、これはちょうど単分子膜に相当することが分かりました。その融点は205 Kで

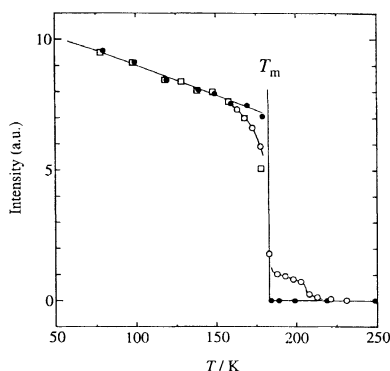


Fig.1 Incoherent elastic neutron scattering as a function of temperature for 10 monolayers of *n*-heptane adsorbed on graphite (○) and the bulk *n*-heptane (●) as well as for a mixture of 10 monolayers of protonated *n*-heptane and 3 monolayers of deuterated dodecanoic acid adsorbed on graphite (□).

した。

以上の実験で、とにかく単分子膜固体が存在することが分かりました。そこで、その構造を決定するために中性子回折測定を行った結果がFig.2です。ここでは試料に重水素置換したものをを用い、ラウエランジュバン研究所のD20という装置で測定しました。比較のために気固界面でできた単分子膜固体の回折パターンも示しています。両者の構造は明らかに違っていますが、ピーク形状を見ればどちらも二次元固体を形成しているのは明らかで、しかもグラファイトの下地の繰返し周期と一致した構造をしているようです。

このような中性子実験は大規模な施設を使わなければならないという欠点があり、別の手法で単分子膜の融解挙動などを調べることができれば非常に役立ちます。それを今回、熱測定によって可能にしました。熱量計の中に、吸着媒であるグラファイトと、これに吸着したときに7層分に相当するヘプタンを導入し吸着させたものについて熱容量測定を行った結果がFig.3です。気固界面で形成された単分子膜固体の結果も示しています。その融点(152 K)はバルク固体の融点よりも低いのですが、液固界面で形成された単分子膜固体の融点は驚くほど高いことが分かります。バルク融点以下にも観測された熱異常の原因は現時点では特定できませんが、これは中性子実験で観測できなかったものです。

ここでは代表例としてヘプタン/グラファイトの組み合わせについて記しましたが、各種アルカンだけでなくアルコールやカルボン酸でも同様の現象を見いだしており、決して特定の系だけに観測されるものではありません。中性子の散乱と回折に加え熱測定を適用することによってこの現象の詳細が明らかになりつつあり、得られる熱力学的な情報にも大きな期待を寄せているところです。

(稲葉 章)

参考文献

- M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba and R.K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **B101**(44), 8878 (1997).
M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba, C.C. Dong and R.K. Thomas, *J. Phys. Chem.*,

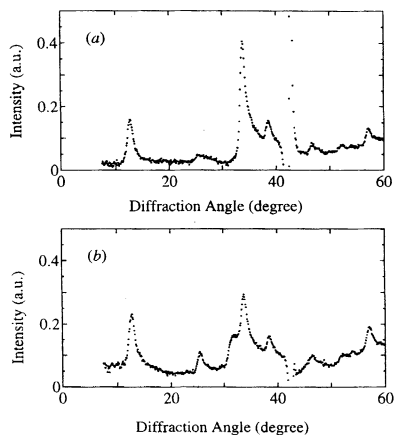


Fig.2 (a) Neutron diffraction pattern obtained at 190 K from the solid monolayer of deuterated *n*-heptane coexisting with the liquid. The contribution of the coexisting fluid as well as the graphite substrate has already been subtracted. (b) Neutron diffraction pattern obtained at 100 K from the solid monolayer of deuterated *n*-heptane adsorbed on graphite at 0.8 monolayers. The scattering from the graphite substrate has been subtracted.

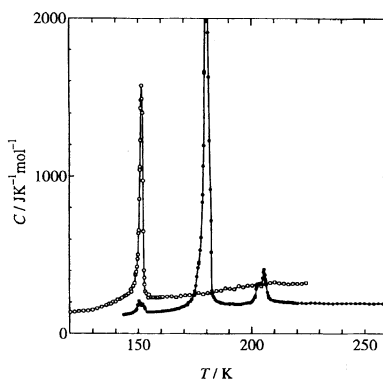


Fig.3 The heat capacity obtained for the 0.8 monolayers of *n*-heptane formed on the surface of graphite (○) and that obtained for the 7 monolayers of *n*-heptane (●).

B102(5), 777(1998).

- M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba and R.K. Thomas, *Physica*, **B241-243**, 1086(1998).
M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold and R.K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **B**, in press; *J. Phys. Chem. Solids*, in press.
S.M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold and R.K. Thomas, *J. Thermal Anal. Calorimetry*, submitted.