

グラファイトとの界面における長鎖カルボン酸分子の配向

自由液体表面（厳密には気液界面）では、長鎖アルカン分子は表面に垂直に分子軸の配向を揃えていることが分かっています。固液界面ではどうでしょうか。これまで調べた限りでは、アルカン分子はすべてグラファイト表面に対して分子軸を平行に並べて吸着しています。そこでカルボン酸について調べたところ、分子が長くなればグラファイトとの界面でかなりの角度で立っているらしいという興味深い結果が得られました。それを紹介しましょう。

まず、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します。それはアルカンに対する Groszek のモデルを基本としたもので、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 個あたりメチレン基 1 個が占める構造を基準とします。このモデル通りの吸着量が 2 次元固体で観測されれば、吸着分子が実際に界面で寝ているというわけです。

ここで、固液界面で形成される 2 次元固体に対してこれまで行った非干渉性中性子弾性散乱から得られた融解温度を Table 1 にまとめておきます。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、2 次元固体で分子軸は固液界面に沿っていることが分かっています。このことは、中性子回折でも確かめています。そこで、テトラデカン酸 (C14) と

ヘキサデカン酸 (C16) の結果を、それぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示します。前号 [阪大化学熱学レポート No. 20, p. 56 (1999)] でも述べたように、弾性散乱強度は固体成分に比例しているので、バルク固体が融解した高温側で形成される 2 次元固体が単分子膜だと仮定すれば、吸着分子 1 個が占める面積をこれらの結果から算出できます。テトラデカン酸の場合は、分子が表面に垂直に立てば 1 分子が占める面積は 25 \AA^2 、分子軸が表面に沿えば 100 \AA^2 を占めるはずで、得られた値は 56 \AA^2 でした。また、ヘキサデカン酸では 60 \AA^2 でした。すなわち、いずれの分子も界面でかなりの角度で立ってい

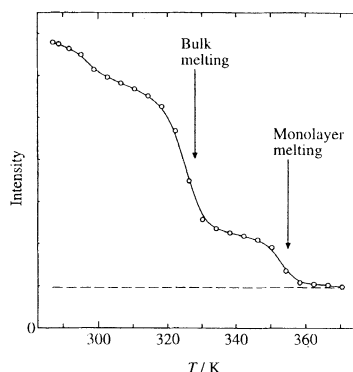


Fig. 1. Incoherent elastic neutron scattering intensity as a function of temperature for tetradecanoic acid / graphite obtained on IN10 at ILL. The background level is indicated.

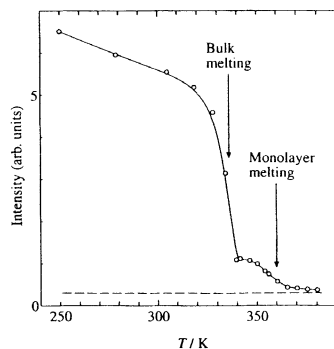


Fig. 2. Incoherent elastic neutron scattering intensity as a function of temperature for hexadecanoic acid / graphite obtained on LAM-80ET at KEK. The background level is indicated.

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

molecules	$T_m(2-D)/K$	$T_m(bulk)/K$
methane	98	90
n-hexane	198	178
n-heptane	206	183
n-octane	240	216
n-nonane	253	220
n-decane	265	243
n-dodecane	285	263
1-dodecanol	335	297
dodecanoic acid	342	317
tetradecanoic acid	355	328
hexadecanoic acid	360	336

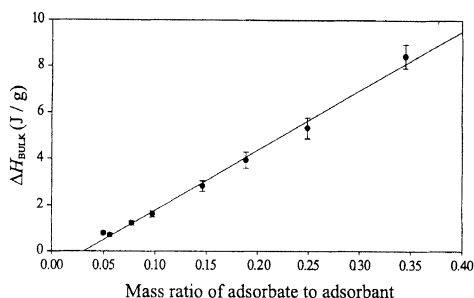


Fig.3. Coverage dependence in the melting enthalpy of bulk nonanoic acid obtained from DSC measurements.

ることが分かり、ドデカン酸 (C12) の場合とは違うことが分かりました。

熱測定立場から、これに対応する知見が得られないでしょうか。そこで、ノナン酸/グラファイト系とヘキサデカン酸/グラファイト系について DSC 測定を行い、バルク固体の融解エンタルピーをプロットした結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示します。ここで、横軸は試料量に対応しており、最大はいずれも約 50 層に相当しています。バルク試料について測定すれば当然、得られるエンタルピー (モルあたりではない) は試料量に比例するので原点を通る直線が得られます。その直線の勾配からモルエンタルピーが算出できます。ところが、吸着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残っている 2 次元固体によるというわけです。このような単純な議論では、界面から 2 層目以遠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りません。したがって、この種の熱データから固液界面に存在する 2 次元固体の量を求めるのは危険ですが、それを承知でとにか

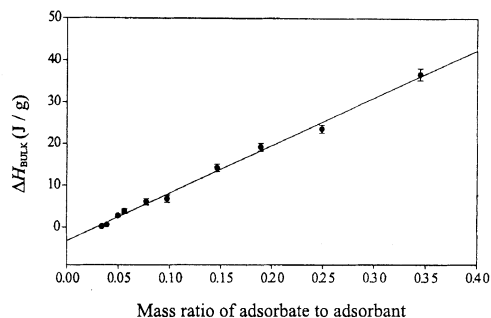


Fig.4. Coverage dependence in the melting enthalpy of bulk hexadecanoic acid obtained from DSC measurements.

く界面の吸着量を算出したところ、その密度がかなり高く、吸着分子 1 個あたり表面で占める面積として 15 \AA^2 および 40 \AA^2 という値が得られました。ヘキサデカン酸では中性子実験で得られた値の $2/3$ になっています。もちろん非干渉性中性子散乱や中性子回折による構造などが直接的な知見ですが、両者の違いは界面の影響が第 1 層では収まらず第 2 層以遠に及んでいることの証拠でもあります。

固体表面で形成される 2 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ます。気固界面の単分子膜で問題になる表面の凸凹 (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 2 次元固体に整合構造が見られます。加えて、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ます。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す。固液界面のこのような状況は潤滑や摩擦、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といえるでしょう。

(稲葉 章)

Molecular Orientation of Carboxylic Acids Adsorbed on Graphite from the Liquid

We present calorimetric and incoherent elastic neutron scattering data from simple monocarboxylic acids, nonanoic (C9) acid, tetradecanoic (C14) acid and hexadecanoic (C16) acid, adsorbed from their liquids to the graphite surface which indicate the formation of solid monolayers with molecules which are predominantly upright.

(by A. Inaba)