

2 次元固体における混合様式

異なる分子が固体中で完全に混ざるか、それとも相分離して分散や懸濁が起こり分子レベルで不均一になっているのか、あるいは新たな分子間化合物が形成されるかなど、その混合様式には非常に興味深いものがあります。しかし、ごくありふれた固体でも案外調べられていないのが現状です（バルク固体を扱った成書として：A.I. Kitaigorodsky, *Mixed Crystals*, Springer-Verlag, Berlin, 1984）。まして、固体表面に吸着して単分子膜固体ができた“2次元固体”でどうなるかは、これまで全く調べられていません。それを直鎖アルカンで研究してみました。

固体表面はグラファイトです。ノナンとオクタン、その混合物をそれぞれ 0.8 ML だけ吸着させた試料について、断熱型熱量計を用いて熱容量測定を行いました。ここで注目するのは 2 次元固体の融解エントロピーです。組成によって融解温度域が大きく変化し、しかも、ある組成では熱容量異常が非常にブロードになります（これ自体、固溶体を形成している重要な証拠です）。そこで、125 K を基点として 200 K までの累積モルエントロピーを各試料について求め、その組成依存性をプロットしたのが Fig. 1 です。この中には融解エントロピーはもちろん、振動などの正常なエントロピー寄与も含んでいます。ただし、単分子膜のみによる寄与です。

ここで、混合物は 2 次元液体でも 2 次元固体でも、両成分が完全に混ざると仮定しましょう。その場合、このエントロピー値は組成に対して直線的に変化するとよいでしょう。一方、2 次元液体では混合しても 2 次元固体では全く混ざらない場合には、融解エントロピーに混合エントロピーが余分に含まれることになり、過剰のエントロピーが観測されるはずですが、このような状況が全組成域で起これば、混合エントロピーは、 $-R [(1-x) \ln (1-x) + x \ln x]$ で表されますから、 $x = 1/2$ のとき最大値 $R \ln 2$ をもちます。もし、両成分が部分的に混合するなら、それ以下のエントロピー値が、2 次元固体で混合しない組成域でのみ観測されることに

なるでしょう。

以上のような予測の下で、構造の見地から 2 次元固体における混合様式を調べてみました。ノナンとオクタン、およびその混合物の 2 次元固体の X 線回折測定を 10 K で行った結果を Fig. 2 に示します。すでに分かっていることは、オクタン（偶数アルカン）の 2 次元空間群は *pgg* であり、ノナン（奇数アルカン）の *cm* とは異なります。そもそも、2 次元固体でこのような明瞭な偶奇効果が構造に見られるのは非常に興味深いことです。こうして純成分の 2 次元固体の構造が一致しないために、この系では、オクタンに富む混合物で両成分が混合していない様子が図から読み取れます。この結果は、Fig. 1 で示した熱測定の結果と見事に対応しています。

Fig. 3 に、ヘプタン／ノナン系について X 線回折測定を行った結果を示します。この場合は、両者の 2 次元固体は同じ空間群に属します。分子のサイズはかなり違うのですが、全組成域で固溶体を形成している様子が分かります。熱測定と構造解析を併せて用いることで、2 次元

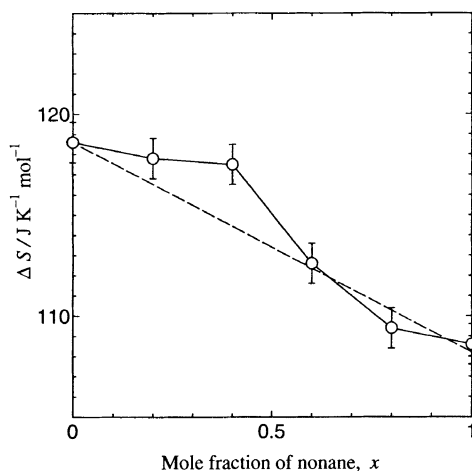


Fig. 1. Entropy increments between 125 K and 200 K obtained for the different monolayer compositions of *n*-octane/*n*-nonane mixtures. The dashed line indicates the entropy expected if mixtures are simple linear sums of the two pure components.

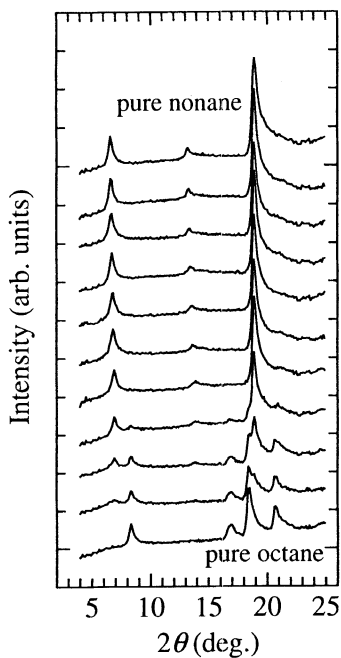


Fig. 2. X-ray diffraction patterns obtained at 10 K for the monolayers of *n*-octane, *n*-nonane, and their mixtures adsorbed on graphite.

固体における混合様式が解明できる見通しができました。

(稲葉 章)

発表

M. A. Castro, S. M. Clarke, A. Inaba, R. K. Thomas and T. Arnold, *Phys. Chem. Chem.*

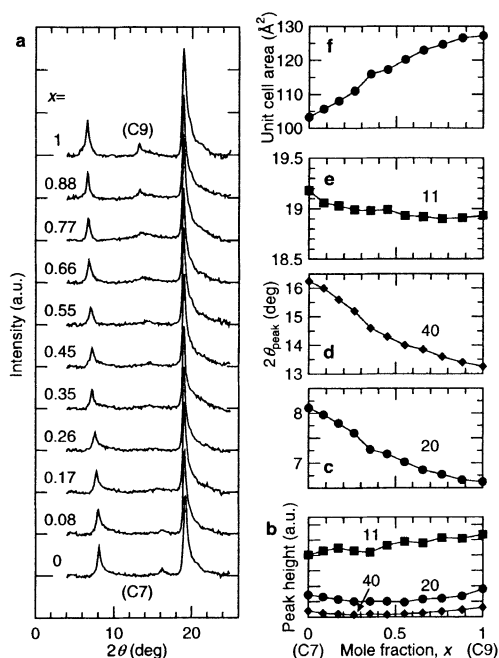


Fig. 3. Mixing behavior of the monolayers of *n*-heptane and *n*-nonane adsorbed on graphite. **a**, X-ray diffraction patterns obtained at 10 K from the monolayers of *n*-heptane/*n*-nonane mixtures with different mole fractions *x* of *n*-nonane. **b**, Concentration dependence of the peak height of the (2,0), (4,0) and (1,1) reflections; **c**, **d** and **e**, variation of the peak position of each reflection; **f**, variation of the unit cell area.

Phys. **3**, 3774 (2001).

A. Inaba, S. M. Clarke, T. Arnold and R. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* (印刷中)

Mixing Behavior in 2D Layers

Solid monolayers of binary mixtures of linear alkanes adsorbed on graphite are investigated by X-ray diffraction as well as adiabatic calorimetry. Monolayers of *n*-heptane and *n*-nonane, which belong to the same 2D space group, mix continuously over the whole range of composition. In contrast, *n*-octane and *n*-nonane belonging different space group have only limited miscibility. The mixing behavior depends primarily on crystallographic symmetry and requires quantitative similarity of the unit cells of the two pure monolayers.

(by A. Inaba)