



研究ノート

# 新奇凝縮相：二次元固体の物理化学

稲葉 章\*

## Physical Chemistry of Two-Dimensional Solids as a Novel Condensed Phase

**Key Words** : two-dimensional solid, adsorbed monolayer, phase transition, heat capacity, neutron scattering

### 1. はじめに

日常見かけるふつうの(バルク)固体をわざわざ「三次元固体」と呼ぶことはない。「二次元固体」という限りは少し説明が必要であろう。原子レベルで平坦という点で理想的な固体表面があったとしよう。これに別の分子(簡単のために単原子分子とする)が吸着して、しかも一定の条件さえ整えば、図1に示すような二次元の最密パッキングが実現される。これが最も単純な(理想的な)二次元固体である。

固体表面に分子が吸着すれば吸着熱が放出される。吸着分子がエネルギー的に安定化すると言い換えてもよい。ここでは、分子は固体表面と化学反応せず、つまり化学結合をつくることはないものとする。考えている固体表面は全く滑らかであるから、少数の

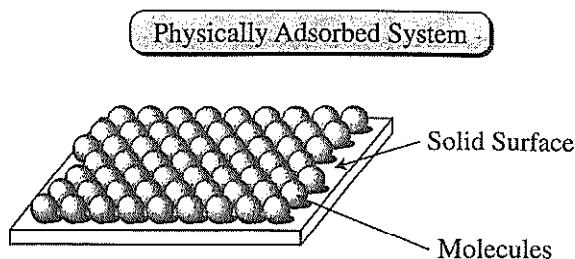


図1. 平坦な固体表面に単原子分子が物理吸着し、二次元固体を形成した様子を模式的に示したもの。

分子しか吸着していなければ、それは“二次元気体”の状況であり、分子は表面上を動き回っているに違いない。多数の分子が吸着し(密度が高く)温度が適当に低ければ、吸着分子間の引力相互作用によって凝縮が起こり“二次元液体”となるかもしれない。もっと温度が下がれば“二次元固体”となることは容易に想像できよう。本稿で対象とするのは、そのような二次元固体である。

### 2. 相と見なせる二次元の分子集合体

このように、理想的な固体表面は吸着分子に対して二次元の場を与え、吸着分子がつくる二次元相の“支え”の役目を果たすが、それ以外には何もしない。しかし、現実の固体表面では、滑らかな表面の代表格であるグラファイトでさえ原子レベルでは凸凹があるから、表面の個性は多かれ少なかれ二次元固体の構造や性質に反映される。にもかかわらず(表面の影響も含めて)われわれは構造をもつ吸着分子が示す個性豊かな相挙動と、とりわけ二次元固体の構造と性質に興味をもち研究している。そこには、分子間力の微妙なバランスがある。

相とは、対象とするどの部分を取ってきても物理的・化学的性質が同じと考えられる実体である。研究を手がけた当初のわれわれの興味は、二次元に広がった“相”が種々の分子について現実に存在するかどうかであった。果たして、二次元結晶と考えられる実体を種々の分子について見だし、多数の具体例について構造と性質に関する研究を行ってきたわけである。均一な相がもつコヒーレントな(空間的な位相が揃った)構造を利用すれば回折手法を有効に使うことができ、二次元結晶の構造が決定できる。また、熱力学的性質をはじめとする物性の研究が可能である。以下に研究例を幾つか示そう。



\* Akira INABA  
1949年3月生  
1976年大阪大学大学院・理学研究科・無機及び物理化学専攻博士課程修了  
現在、大阪大学・大学院理学研究科・分子熱力学研究センター、教授、理学博士、物性物理化学  
TEL 06-6850-5523  
FAX 06-6850-5526  
E-Mail inaba@chem.sci.osaka-u.ac.jp

### 3. 二次元固体の相転移と熱力学第三法則

バルク固体の一酸化炭素は残余エントロピーをもつ。すなわち、CO分子がもつ電気双極子の向きは固体中では絶対零度でも完全に秩序化することはない、ほとんど無秩序な配向のまま(低温では運動エネルギーが獲得できなくなって)凍結してしまう。そこで、二次元固体ではどうかを、グラファイト表面に吸着した一酸化炭素の単分子膜固体について熱容量測定を行うことによって調べた。その結果、5.4 Kに熱容量のピークをもつ相転移を見いだした(図2)。双極子をもたない窒素の場合に比べ、相転移というかたちでエントロピーを  $R \ln 2$  だけ余分に放出することによって、一酸化炭素の場合は絶対零度で分子配向が完全に秩序化するのである。現時点では残念ながら、実際の構造がどのようなものかは分からない。にもかかわらず熱力学第三法則は、何らかのかたちで分子配向が完全に秩序化していることを示している。構造に関して熱力学が言及できる一側面である。

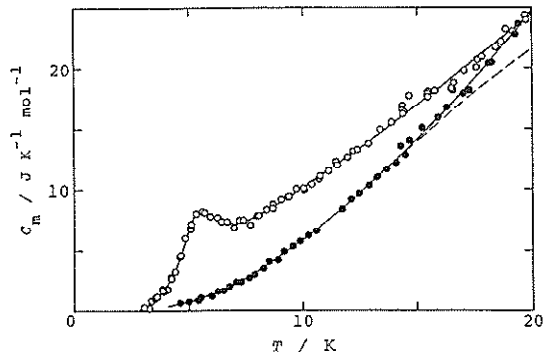


図2. グラファイト表面に吸着した一酸化炭素の二次元固体で、熱容量測定によって観測された相転移(O)。比較のために、相転移を示さない窒素の単分子膜固体の結果(●)がプロットしてある。

### 4. 二次元固体における励起と分光学的研究

メタンがグラファイト表面に吸着してつくる二次元固体の構造を図3に示す。実は、この構造は回折測定によって決めたものではなく、分子の量子力学的トンネル回転により分裂する回転基底状態における励起を中性子散乱実験により観測し(図4)、それを理論的に解析して得たものである。その手続きの詳細は省略するが、分光学的な知見から二次元固体

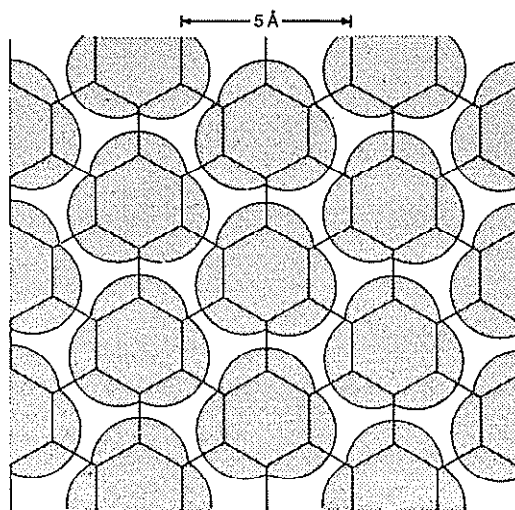


図3. グラファイト表面に吸着したメタンの二次元固体の構造。

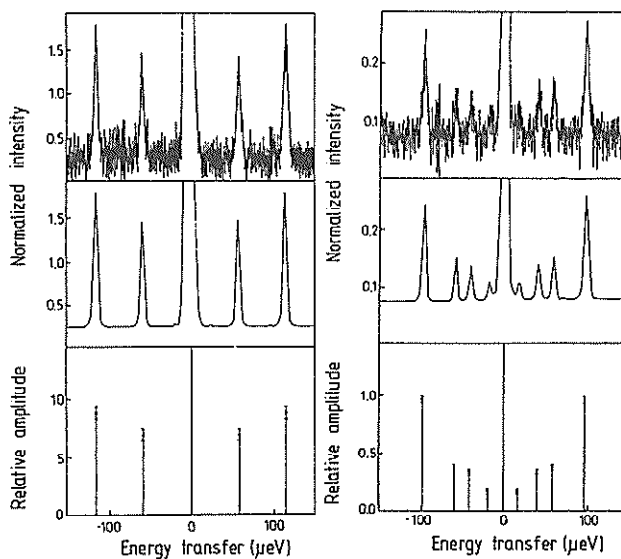


図4. グラファイト表面に吸着したメタンの二次元固体において、分子回転の基底状態で起こる分裂によるエネルギー励起を中性子散乱により観測した結果。表面に垂直な成分(左図)と表面に平行な成分(右図)。

の構造を決定したものである。このようなスペクトルが観測されるには、すべての分子が同じポテンシャル(対称性と強さ)を感じる必要がある。つまり、このような結果が得られること自体が二次元固体を形成している証拠でもある。同位体で部分置換したメタンの場合(分子の対称性が変わる)について

も研究を行っている。

### 5. 二次元固体で異分子はどう混ざるか

グラファイト表面に吸着した直鎖アルカンの単分子膜固体について、X線および中性子回折によって決めた構造の例を図5に示す。すなわち、炭素数の偶奇によって構造(二次元空間群)が明確に異なることを見いだした。これが発端となり、「類似の異分子が二次元固体中で混ざる条件」を調べたところ、1)両成分の二次元固体の二次元空間群が一致していること、2)表面で占める一分子あたりの面積が両成

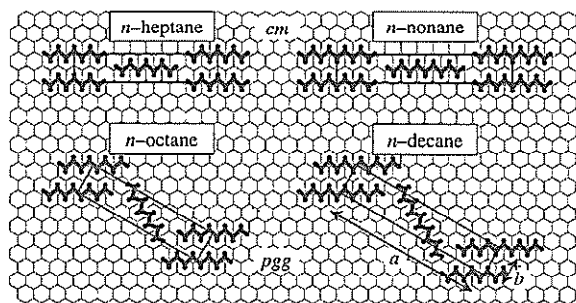


図5. グラファイト表面に吸着した直鎖アルカンの二次元固体の構造に見られる偶奇効果。(アルカンの炭素数の偶奇によって二次元空間群が異なる.)

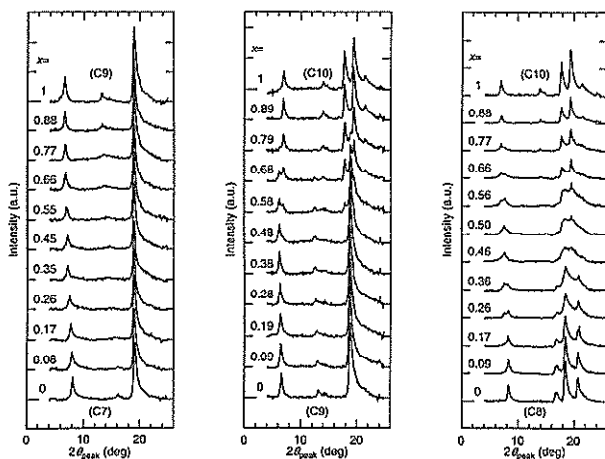


図6. グラファイト表面に吸着した直鎖アルカンについて、二次元固体で見られる二成分の混合様式をX線回折により調べた結果。空間群が等しい場合に全域で固溶する(左)。空間群が違えば分子の大きさが近くても全域では固溶しない(中)。場合によっては分子間化合物(この場合は一軸に乱れた構造)が形成されることがある(右)。

分で近いこと(定量的には分子の種類によって異なる)が明らかとなり、3)場合によっては分子間化合物が形成されること(図6参照)が分かった。二次元固体の物理化学の興味は尽きない。

### 6. 固液界面で発生する二次元固体

以上に示した例は、固体(ここではグラファイト)表面に吸着した単分子膜固体であるが、近年、固液界面でも同様の二次元固体が形成される例を中性子散乱によって多数見いだした。図7は中性子弾性散乱強度の温度変化を示したもので、固体であるグラファイトと液体ヘプタンとの界面で、バルク固体の融点( $T_m$ )以上でもヘプタンの二次元固体が形成されることを示している。中性子の散乱体は原子核(ここでは主として散乱断面積の大きなプロトン)であるが、その弾性散乱強度は(核が静止している)固体の量に比例することを利用したものである。固液界面ではある温度域で固体成分が生き残り、その量から単分子膜を形成していることが分かる。また、中性子回折によって決定した二次元固体の構造がグラファイト表面の繰り返し周期に整合していることから、固液界面で発生していることも分かった。固液界面という新たな場は、さらに広範な研究対象を提供している。

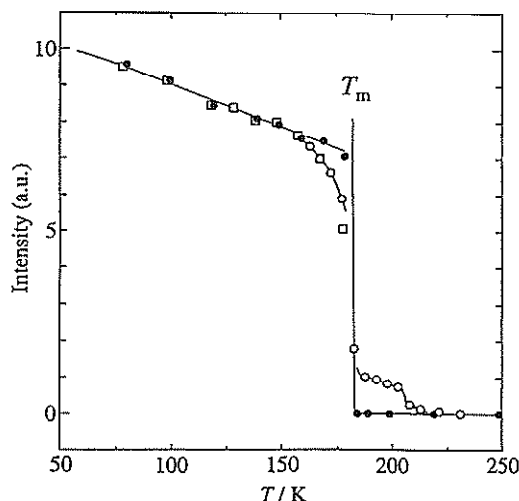


図7. グラファイト表面と液体ヘプタンの界面において、バルク固体の融点( $T_m$ )以上でもヘプタンの二次元固体が存在していることを示す中性子散乱実験の結果(○)。バルク固体では、融解すれば全て液体となる(●)。

## 7. おわりに

ごく最近、われわれは結晶化の初期過程で出現する“二次元氷”に遭遇した。種々のアルコールや糖の濃厚水溶液を急冷し、いったんガラス状態にした後、昇温させたときの水の結晶化の初期過程で、中性子回折パターンに著しい二次元性が見られるというものである。これについては別の機会に紹介したい。

本稿では実用との接点に触れなかったが、潤滑・摩擦などの例を挙げるまでもなく表面・界面は極めて重要である。われわれが物質に接するのは表面からで、化学反応も表面から始まる。にもかかわらず、われわれが知っている知見のほとんど全てはバルクのものであり表面・界面についてはあまりにも知ら

ない。基礎的な研究の蓄積が必要であろう。ここで紹介した研究の詳細については、参考文献に挙げた解説に原著論文が引用してあるのでそれを参考にさせていただきたい。

## 参考文献

- [1] 稲葉 章, 千原秀昭, “気体/グラファイトの物理吸着系の熱測定”, 熱測定17(2), 83(1990).
- [2] 稲葉 章, 千原秀昭, “吸着単分子膜の熱容量測定”, 表面科学11, 412(1990).
- [3] 稲葉 章, “固液界面で発生する2次元固体 — 中性子散乱による研究 —”, 表面37(12), 678 (1999).
- [4] 稲葉 章, “気固界面および固液界面で形成される二次元分子固体”, 熱測定28(1), 8(2001).

