

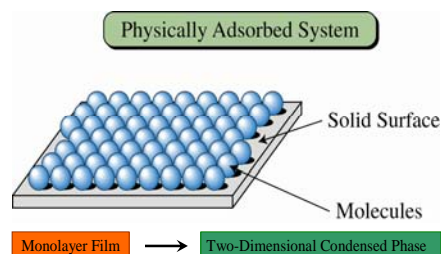
ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-3. 熱物性
小項目	3-3-5. 界面特異な凝縮相の構造と熱物性

概要（200字以内）

凝縮相表面や異なる相の界面では物質内部とは異質な構造や性質が現れ、それ自身が新奇物質群として非常に興味深い。表面や界面はまた、吸着分子に提供される反応場としても極めて重要である。気固、気液、固液、液液など種々の界面に出現する2次元分子集合体の構造と性質、とりわけ熱力学的性質が実験的に明らかになりつつある。近い将来、これら界面に特異な凝縮相の物理化学が構築され、応用面でも画期的な展開が期待される。

**Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces**



現状と最前線

アイスクレーターの原理は、今では氷の表面融解で説明されている。また、液体のアルカンでは表面凝固の現象が報告されている。そもそも物質の融点や沸点と言っているのは物質内部の熱力学的性質であり、表面や界面の熱物性はバルクと大きく異なる。結晶構造として知る構造もまた、バルクのものである。このように、表面や界面ではバルクと状況が全く違うと認識されているものの、実験が困難なために具体的な研究は数少ない。われわれを取り巻く物質系には必ず表面や別の相との界面があり、化学反応も表面（あるいは界面）から始まる。つまり、反応場としても界面は極めて重要なのである。古くから行われてきた触媒研究でもこのような認識はあったが、その本質に迫ることはできず、吸着様式を化学吸着と物理吸着に分類するのがせいぜいであった。今や、界面凝縮相の構造とエネルギー的な側面を研究することは、バルク研究より重要であると言っても過言ではない。

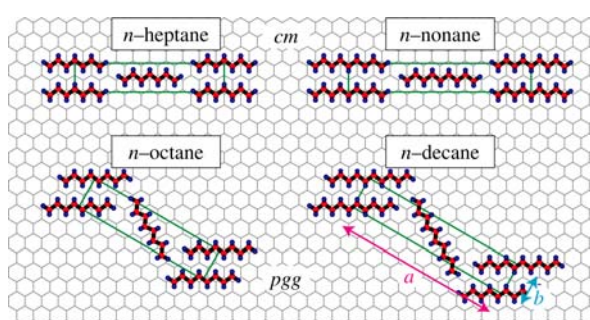
最近になって、滑らかな表面を与えるグラファイトに物理吸着した比較的単純な分子の単分子膜の構造が次第に明らかになりはじめ、2次元固体の物理化学が注目されている。また、熱力学的性質についても精密熱測定によりデータが集積されつつある。構造研究には従来のLEEDやX線回折、中性子散乱に加え、STMやAFMのプローブ顕微鏡が適用されており、分子運動を含めた広い意味での構造研究も行われている。一方、精密熱測定には絶対測定が可能な断熱型

熱量計が採用されている。

たとえば、グラファイト表面に形成されたアルカン単分子膜固体では、その2次元構造に炭素数の偶奇効果が明確に現れる。また、球形に近い単純な分子がつくる単分子膜固体では、その2次元融解温度がバルク固体の融点の（絶対温度で） $2/3$ であることも分かってきた。2次元固体で見いだされた固相間転移についても、熱力学的研究によって分子の乱れの様式まで理解することが可能になってきている。また、異種分子が2次元固体で如何に混ざるかについても重要な知見が集まっている。こうして、バルク固体の物理化学に対応する2次元固体の物理化学が構築されつつある。

類似の研究は、固液界面で見いだされた2次元固体を対象としても行われている。それは概して、構造こそ気固界面で形成される2次元固体と類似しているものの、融点はバルク固体より高く、熱力学的性質は大きく異なるというものである。これら凝縮相の本質を理解するには構造とエネルギーの両局面からの研究が不可欠である。2次元凝縮相の物理化学は、純粋学問的にも極めて興味深い分野である。分子の対称性と場の対称性との関連、次元性、低温での量子力学的挙動（トンネル回転など）、バルクと異なる水素結合様式など、バルク研究にも繋がる重要な知見の宝庫にもなっているのである。

2-D structure of alkane monolayers on graphite



#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ・ 5年後には、グラファイトやマイカなど比較的滑らかな表面を対象として、気固ならびに固液界面に吸着した多種多様な分子の単分子膜固体の構造が決定されるだろう。液体表面や、液液界面の構造も概略は決定できるだろう。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ・ 10年後には、これら単分子膜固体の熱力学的な性質（融点や転移点、それに伴うエンタルピーやエントロピー）が系統的に測定され研究されるであろう。
  - ・ それ以降は系の多様化と測定精度の向上が望まれ、それに対応する研究が必要とされる。

#### キーワード

界面、吸着、単分子膜、2次元凝縮相、2次元固体

(執筆者： 稲葉 章 )