

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月 25日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550017

研究課題名（和文） 表面凝固メカニズムに及ぼすドメイン界線の効果解明

研究課題名（英文） Elucidation of the effect of domain boundary on the mechanism of surface freezing phenomena

研究代表者

瀧上 隆智 (TAKIUE TAKANORI)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：40271100

研究成果の概要（和文）：

表面凝固 (Surface Freezing ; SF) とはバルク液体の凝固点よりも数°C高い温度 (表面凝固温度 T_s) において、バルクは液体でありながら、表面に凝縮膜 (固体膜) を形成する現象である。SF 現象では、液体/空気表面における二次元固体膜の形成や分子の混和性を主に膜形成分子間の相互作用で議論できるという点で有用である。本研究では室温付近に融点を持つ、アルカンやアルコールの混合系を採用し、表面張力法およびX線反射率法による巨視・微視両観点から SF 現象や表面での分子の混和性について検討を行った。

表面組成や表面剰余熱力学量の算出、電子密度プロファイルの決定により、鎖長差が1つである同族列アルカンやアルコールは表面においてほぼ理想的に混和すること、フルオロカーボン鎖を有するハイブリッドアルカンやアルコールは SL 層においてドメインを形成すること、さらに、アルコール混合系での SF 二分子膜では上層と下層で分子の分配が異なるヘテロな構造をとることなどが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

Surface freezing (SF) is the phenomenon of the two-dimensional condensed film formation at liquid surface at temperature T_s , which is a few degrees above the bulk freezing temperature T_b . Deutsch *et al.* have claimed that liquid alkanes with 16~50 carbon atoms and alkanols with 10~28 ones exhibit SF phenomena. In this study, we aim at discussing the miscibility of molecules at the surface of the binary liquid mixture of hydrocarbon and fluorocarbon compounds from the viewpoint of the mutual interaction between the film forming molecules by surface tensiometry and X-ray reflection.

The estimation of surface composition and surface excess thermodynamic quantity and the determination of electron density profile along surface normal indicated followings; (1) the homologous alkane and alcohol molecules with chain length difference by only one mix almost ideally at the surface, (2) hybrid alkane and alkanol with fluorocarbon chain form condensed phase domain in the surface liquid layer, and (2) the molecular distribution in the SF bilayer is heterogeneous in the mixed alkanol – hybrid alkanol system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面凝固、ドメイン線張力、X線反射・回折

1. 研究開始当初の背景

気/液、液/液界面（ソフト界面）における分子配向膜は、エマルション、ベシクル、生体膜などの複雑な分子組織体（ソフトマター）の基本骨格をなしている。従って、新規ソフトマテリアルの創製や分子組織体の構造-機能相関の解明には、ソフト界面膜の性質や構造の解明が不可欠である。

近年、Earnshawらにより液体ヘプタデカン/空気表面において、バルクの凝固点よりも数℃高い温度において、バルクは液体でありながら表面は凝固する「表面凝固（surface freezing；SF）」現象が見出された。このSF現象では、液体/空気界面における二次元固体（凝縮膜）の形成を主に膜形成分子間の相互作用によって議論できるため、界面における凝縮膜形成やドメイン存在による不均一構造形成の駆動力や形成メカニズムの本質解明にとって非常に有用である。

2. 研究の目的

従来の気/液、液/液界面（ソフト界面）に形成される可溶性吸着膜（ギブズ膜）におけるドメイン構造では、ドメイン周囲における吸着分子と溶媒分子との混合の効果が無視できず、その安定性をドメイン境界線の寄与のみで理解することが困難であった。

上記の様に、SF現象では液体/空気界面における凝縮膜形成を膜形成分子間の相互作用で議論できるため、ギブズ膜に比べドメイン構造安定性の本質を明らかにできると期待される。本研究では、SF層形成過程において出現が期待されるドメイン構造に着目し、その形成原理・安定性を、界面張力、X線反射率測定に基づく巨視・微視両観点から解明することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では室温付近にバルク凝固点を示す直鎖状アルカン、アルコールの中から、①ヘプタデカン（C17）-オクタデカン（C18）、②1-フルオロオクチル-デカン（F8H10）-C18、③1-ウンデカノール（C11OH）-1-ドデカノール（C12OH）、④6-ペルフルオロヘキシルヘキサノール（F6H6OH）-C12OH、⑤C12OH-C18混合系を採用した。

これら混合系の界面張力を、大気圧下で温度Tと混合物の組成xの関数として液滴画像のリアルタイムフィッティングによる懸滴法を用いて高精度（誤差： $\pm 0.05 \text{ mN m}^{-1}$ ）に測定し、熱力学理論解析より、表面形成エン

トロピー、表面剰余エントロピー、表面組成の見積もりを行った。

さらに、SF層の構造はSPRING-8 BL37XUに設置されている表面X線反射率計を用い、温度および散乱ベクトルQzの関数として測定した。得られた反射率-Qzプロットは、Boxモデルを用いて解析を行い、表面垂直方向の電子密度プロファイルを決めることにより、膜厚や界面膜の電子密度の値を求めた。

4. 研究成果

上記①～⑤の混合系（単成分系を含む）に対して得られた成果を以下にまとめる。

（1）単成分系

- 1) F6H6OHを除く全ての物質は、表面張力-温度曲線上に表面液体（surface liquid；SL）-SF転移に伴う明確な折れ曲りが観測された。
- 2) SF層での表面形成エントロピーは大きな負となり、バルクに比べ表面では分子がより秩序性の高い構造をとることが分かった。
- 3) 電子密度プロファイルより、アルカンは単分子SF層を、アルコールはヒドロキシ基間に水を介した水素結合により安定化された二分子SF層を形成することが判明した。

（2）混合系

- 1) 鎖長差が1つである混合系①および③では、両成分ともに表面において混合し、その表面組成はバルク組成とほぼ等しくなった。また、その値は表面における理想混合の基準にもほぼ合致した。これ表面での異種分子の混合による分子間相互作用のロスがほぼないことに起因している。
- 2) 混合系②では、SL層においてF8H10とC18は混和するものの、SF層ではフルオロカーボン（FC）鎖- hidrocarbon（HC）鎖間の弱い分散力相互作用に起因して互いに僅かにしか混合しない。また、SL層での表面剰余エントロピーは負の値となり、表面でのF8H10のドメイン形成が示唆された。
- 3) 混合系④でも、SL層ではF6H6OHとC12OHは混和するものの、ドメイン形成を伴う不均一構造形成が示唆された。さらにSF層ではC12OH中にF6H6OHは約1割程度しか混ざらず、電子密度プロファイルからF6H6OHは空気と接する層に優先的に存在した不均一な二分子膜構造を形成することが判明した。
- 4) 混合系⑤のSL-SF転移温度-組成プロットは共融混合物型となり、二分子SF層を形成するC12OHと単分子SF層を形成するC18

は、混合系のSF層において互いのSF層構造を維持したドメイン構造を有している可能性が高い。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① T. Takiue, T. Tottori, K. Tatsuta, H. Matsubara, K. Nitta, H. Tanida, T. Uruga, and M. Aratono
Multilayer formation of the fluoroalkanol - ω -hydrogenated fluorocarbon mixture at the hexane/water interface studied by interfacial tensiometry and x-ray reflection
Journal of Physical Chemistry B, 査読有, 116 巻, 2012 年, 13739 - 13748
DOI: 10.1021/jp309589f

② T. Takiue, F. Nakamura, H. Matsubara, and M. Aratono
Miscibility and multilayer formation of fluoroalkane- α,ω -Diol mixtures at the air/water interface
Journal of Physical Chemistry B, 査読有, 115 巻, 2011 年, 471 - 477
DOI: 10.1021/jp1083696

③ M. Aratono, H. Matsubara, and T. Takiue
Thermodynamic and structure studies of Gibbs films at soft interfaces
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 査読有, 99巻, 2010年, 51 - 55
DOI: 10.1007/s10973-009-0549-7

④ H. Matsubara, A. Onohara, Y. Imai, K. Shimamoto, T. Takiue, and M. Aratono
Effect of temperature and counterion on adsorption of imidazolium ionic liquids at air-water interface
Colloids and Surfaces A, 査読有, 370 巻, 2010 年, 113 - 119
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.08.057

⑤ D. Murakami, T. Fukuda, H. Matsubara, M. Aratono, and T. Takiue
Molecular orientation and miscibility of fluorinated α,ω -alkanediol and alcohol at the hexane/water interface.
Colloids and Surfaces A, 査読有, 354 巻, 2010 年, 205 - 209
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.08.024

[学会発表] (計 11 件)

① 津浦都、瀧上隆智 (他 2 名)
アルコール二成分混合系の表面凝固
2012 日本化学会西日本大会, 佐賀大学/佐賀, 平成 24 年 11 月 10 日

② Takanori Takiue
Synergetic effect on multilayer formation of fluorocarbon compounds at the hexane/water interface studied by interfacial tensiometry and synchrotron X-ray reflection
European Colloid and Interface Science Conference 2012, Malmö/Sweden, 平成 24 年 9 月 5 日

③ Takanori Takiue
Spontaneous multilayer formation at soft interfaces studied by interfacial tensiometry and synchrotron X-ray reflection
International Association of Colloid and Interface Scientists 2012, 仙台国際センター/仙台, 平成 24 年 5 月 14 日

④ Miyako Tsuura, Takanori Takiue (他 3 名)
Surface freezing of alkane - alkane, alkane - fluoroalkane, and alkanol - alkanol mixtures
International Association of Colloid and Interface Scientists 2012, 仙台国際センター/仙台, 平成 24 年 5 月 13 日

⑤ 瀧上隆智
ソフト界面膜の構造と状態転移
2011 年日本化学会西日本大会, 徳島大学/徳島, 平成 23 年 11 月 13 日

⑥ 津浦 都、瀧上隆智 (他 3 名)
長鎖アルコール混合系の表面凝固
第 63 回コロイドおよび界面化学討論会, 京都大学/京都, 平成 23 年 9 月 9 日

⑦ 津浦 都、瀧上隆智 (他 3 名)
1-ウンデカノール-1-ドデカノール混合系の表面凝固
第 48 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場/北九州, 平成 23 年 7 月 9 日

⑧ 島崎真由子、瀧上隆智 (他 2 名)
アルカン-フルオロアルカン混合系の表面凝固
2010年日本化学会西日本大会, 熊本大学/熊本, 平成22年10月7日

⑨ M. Shimasaki, T. Takiue (他 2 名)
Surface Freezing of Alkane-Alkane and Alkane-Semifluorinated Alkane Mixtures
The 3rd International Kyushu Colloid Colloquium, 福岡リーセントホテル/福岡, 平成22年9月23日

⑩M. Shimasaki, T. Takiue (他2名)
Surface Freezing of Binary Liquid Mixtures
International Conference on Nanoscopic Colloid
and Surface Science, 幕張メッセ/千葉, 平成
22年9月20日

⑪M. Shimasaki, T. Takiue (他2名)
Surface Freezing of Hydrocarbon-Hydrocarbon
and Fluorocarbon-Hydrocarbon Mixtures
24th conference of the European Colloid and
Interface Society, プラハ/チェコ, 平成22年9
月7日

[その他]
ホームページ等
<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Bukka/phy4j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀧上 隆智 (TAKIUE TAKANORI)
九州大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号：40271100