

界面からどれほど離れば本当のバルク凝縮相が得られるか

固体とバルク液体との界面で単分子膜固体が形成されるという興味深い現象については、本レポートでも実際例を幾つか紹介してきました。このような界面特異な現象も界面から遠ざかるにつれ消失し、数層分も離れば本当のバルク挙動が得られるものと考えられています。しかし昨年の本レポート（研究紹介 20）では、テトラメチルシラン（TMS）を例に挙げ、界面近傍で形成された"バルク"固体に本当のバルク固体とは異なる挙動が見られ、それがかなり遠くまで及んでいることを報告しました。ここでは実験的に得られた事実を整理して、それに考察を加えたいと思います。

Fig. 1 は TMS を 20 層相当 ($\theta = 20.0$) 吸着させた試料の熱容量測定の結果です。バルク固体では準安定な α 相（柔軟性結晶相）、別の準安定な β 相、安定な γ 相の 3 種の固相が見出されています。それぞれの融点を手掛かりにすれば、この系にはいずれの固相も存在していることがわかります。なかでも、バルク固体で観測できなかった α 相の秩序化が 160 K で実現しているとすれば実験事実をよく理解できたのでした。この系でも、バルク固体の融解後に固

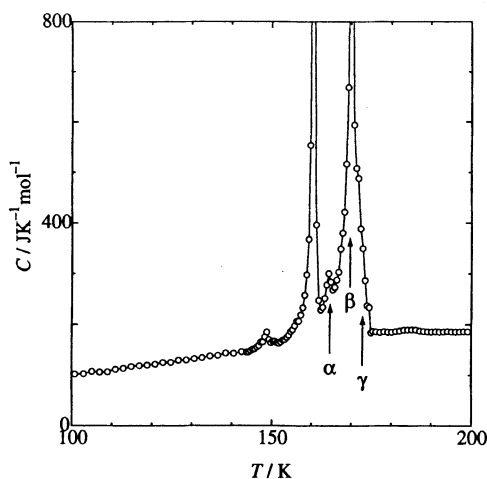


Fig. 1. Molar heat capacity as a function of temperature for 20 monolayers of TMS adsorbed on graphite.

液界面で単分子膜固体が存在していることがわかります。その単分子膜の融点は 186 K で、149 K に固相間転移を示します。別に行った中性子散乱実験からは、149 K（単分子膜）と 160 K（ α 相）の固相間転移はいずれも、分子配向の乱れを伴うものであることがわかっています。

Fig. 2 には、仕込んだバルク液体の量（被覆率で表してある）に対して、現れた各固相の量をプロットしています。ここでは、各相の融解エントロピーを基にして出現量を見積っています。 α 相、 β 相、 γ 相が出現する様子から、3 種のバルク固相は界面近傍でこの順に積み上がっていると考えるのが自然です。つまり界面近傍では、本当のバルク固体では準安定な α 相や β 相が、 γ 相よりも安定な相として形成され、このような状況が界面からかなり離れたところにまで及んでいるというわけです。

これをギブズエネルギーの関係として、模式的に表したのが Fig. 3 です。(a)は界面最近傍で α 相が最安定となる状況、(b)は界面から中程度離れたところで β 相が最安定となる状況、(c)は界面から最も離れたところで γ 相が最安定

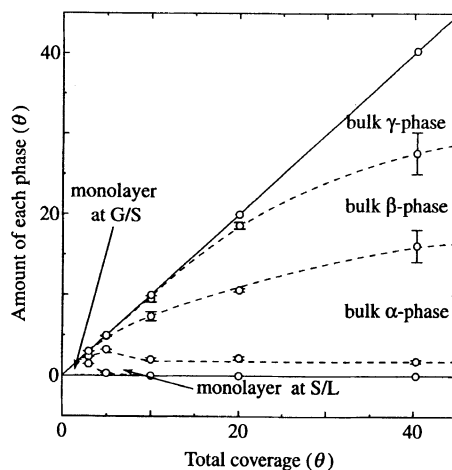


Fig. 2. Amount of each solid phase formed near the interface. G/S and S/L stand for the gas-solid and solid-liquid interfaces, respectively.

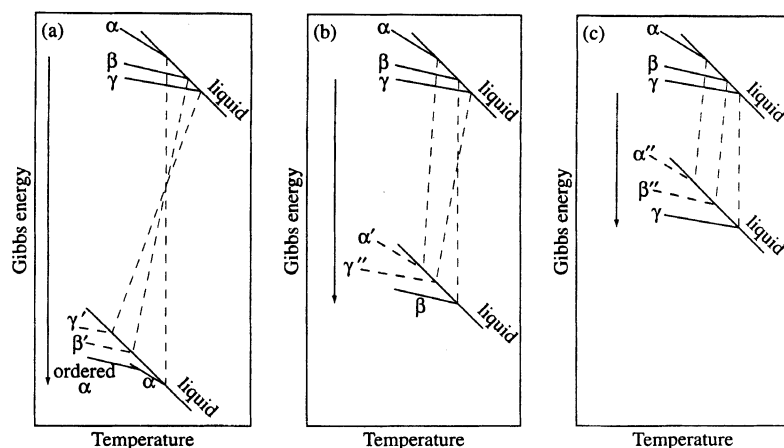


Fig. 3. Schematic illustration of the relation in Gibbs energy among the three phases. (a) α -phase becomes most stable near the graphite surface, (b) β -phase becomes most stable at some distance from the interface and (c) γ -phase becomes most stable far-off from the interface.

となる状況です。それでは、界面近傍でギブズエネルギーの相対関係をこのように変化させる具体的な要因は何かということが問題となります。残念ながら現時点では、ここから先は推測の域を出ません。しかし、それが固体の構造に現れている気がします。

Fig. 4で固相の転移温度と融点をまとめておきます。実はどの相の構造も明らかになっていないのですが、単分子膜の配向無秩序相はおそらく2次元の最密構造 (hexagonal) と思われます。バルク固体の柔粘性結晶相である α 相も、f.c.c. や h.c.p. などの最密構造が予想されます。そうだとすれば、固液界面の単分子膜と α 相の構造は類似しており、エネルギー的にも近いだろうと推測できます。これに対して秩序相の β 相や γ 相の構造は、界面近傍では最安定になれないというわけです。

固体の多形現象は、分子間相互作用の微妙な

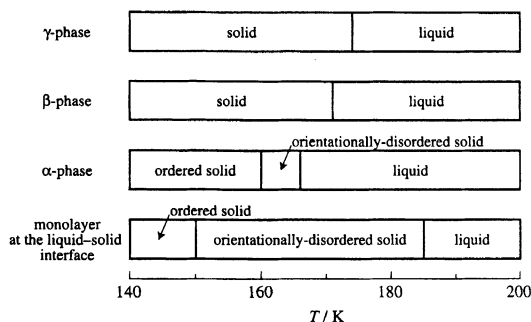


Fig. 4. Summary of the phase behavior of TMS.

バランスで起こると理解できます。多形を示さない分子では、界面から数層分も離れれば事実上、バルク挙動が得られます。本研究ではTMSの多形を利用することにより、界面の影響はもっと長距離に及んでいることを示すことができました。

(崎里直己, 稲葉章)

How Far-off Is It from the Interface to Find Intrinsic Bulk Behaviors?

Calorimetric studies of tetramethylsilane at multilayer coverages adsorbed on graphite demonstrate that the most stable phase to appear depends on how far it is from the interface. The metastable α -phase becomes most stable near the surface, whereas another metastable β -phase does most stable at some distance from the interface and the γ -phase finally becomes most stable far-off from the interface. Such stabilization may be accounted for by the similarity of the structure between the bulk phase and the monolayer.

(by N. Sakisato & A. Inaba)