

固液界面で発生する直鎖アルカン 2 次元固体の相挙動 — 気固界面の 2 次元固体との違い —

気固界面で生成する分子性の単分子膜を対象としてこれまで行ってきた系統的な研究に加え、固液界面で発生する単分子膜についても様々な実験手法を用いて研究できるようになってきました〔阪大化学熱学レポート No.19, p.68 (1998)〕. 今回はペンタン (C5) とドデカン (C12) について、前回代表例として挙げたヘプタン (C7) との比較をしながら、2 種の界面で形成された 2 次元固体の相挙動がどう違うかを示しましょう.

グラファイト表面に 0.8 層だけ吸着した 3 種のアルカンの熱容量を Fig. 1 に示します. すなわち、これらは気固界面で生成した単分子膜です. ヘプタンの融点が 151.6 K であるのに対して、ペンタンは 99.8 K でした. 一方、ドデカンでは融解 (融点 217.3 K) の直下 (204.3 K) に相転移が観測されました. これら 2 次元固体の融点がそれぞれのバルク固体よりも低いことは共通しています. バルク固体アルカンでしばしば見られる融点直下の相転移はドデカンにはなく、2 次元系で誘起されたものと考えられます.

グラファイトに対して 7 層分のドデカンを導

入した系について熱容量測定した結果を Fig. 2 に示します. すなわち、バルク固体が融解した高温側ではこの系には固液界面が存在します. その温度域に 2 つのピークが見られ、それは固液界面に発生した 2 次元固体の相転移 (283.2 K) と融解 (287.8 K) とすることが出来ます. 同じ図に、5 層分のドデカンを導入した系について非干渉性の中性子散乱実験を行った結果をプロットしてみました. その弾性散乱強度は、固体成分の量に対応しています. これからも、バルク固体が融解しても単分子膜サイズの 2 次元固体が生き残っているのが分かります. ただし、中性子散乱で相転移を検出するのは難しいようです.

Fig. 3 はペンタンの場合の熱容量で、3 層の結果と 7 層の結果を示しています. ヘプタンやドデカンの場合と違って、固液界面で発生した 2 次元固体の融点がバルク固体の融点に極めて近いことが分かります. 分子の長さによって相挙動が著しく変化することが分かります. もっと調べれば、バルク固体の場合に観測されてい

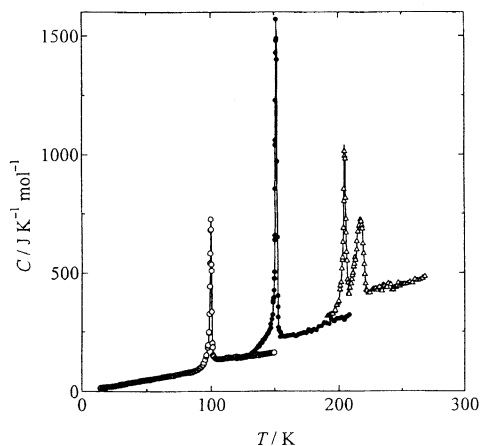


Fig. 1. Molar heat capacity as a function of temperature for 0.8 monolayers of *n*-pentane (○), *n*-heptane (●) and *n*-dodecane (△) adsorbed on graphite.

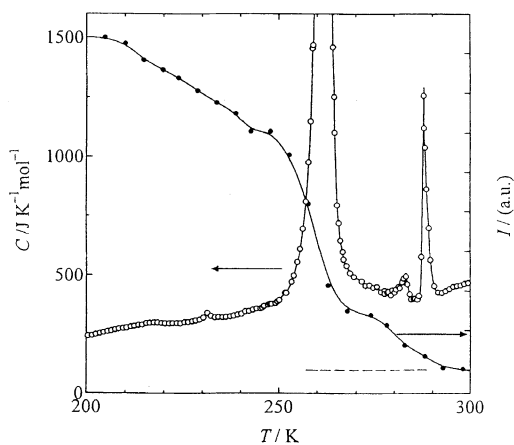


Fig. 2. Molar heat capacity as a function of temperature for 7 monolayers of *n*-dodecane adsorbed on graphite. The result of incoherent elastic neutron scattering is also plotted, where the horizontal dashed line indicates the background level.

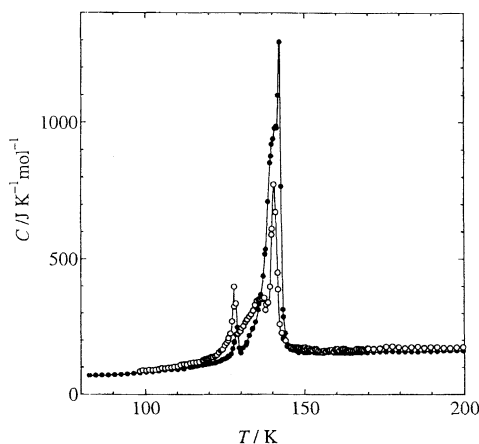


Fig. 3. Molar heat capacity as a function of temperature for 3 (○) and 7 (●) monolayers of *n*-pentane adsorbed on graphite.

る炭素数の偶奇効果が2次元固体でも存在するかもしれません。また、2成分以上の混合物系でどのような2次元固体が出現するのか、その相図にも興味深いものがあります。これらは全く観測されたことのない前人未踏の対象であり、今後の展開が期待されるところです。

(稲葉 章)

発表

M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba and R.K. Thomas, *Physica* **B241-243**, 1086 (1998).

M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold and R.K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **B102** (51) 10528 (1998); *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1495 (1999); *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (21) 5017 (1999), **1** (22) 5203 (1999).

S.M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold and R.K. Thomas, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **57** (3) 643 (1999).

Phase Behavior of the Two-Dimensional Solids of Alkanes Formed at Solid-Liquid Interfaces

Heat capacity measurements have been made to investigate the formation of two solid monolayers each of *n*-pentane, *n*-heptane and *n*-dodecane adsorbed on graphite, one at submonolayer coverages and the other coexisting with the liquid. At submonolayer coverages the monolayers are found to melt respectively at 99.8K, 151.6K and 217.3K, well below the bulk melting points. The monolayers coexisting with the liquid melted at 205.6K for heptane and at 287.8K for dodecane, whereas no clear evidence was obtained for pentane on the formation of such solid monolayer above the bulk melting point. The order persisting in the liquid near the interface depends upon the length of the molecules. The dodecane monolayers clearly showed another transitions below the melting points both at submonolayer and multilayer coverages.

(by A. Inaba)