

## デカンの2次元固体の融解

### —固液界面と気固界面での違い—

グラファイト表面に吸着したアルカン単分子膜について、これまで系統的な研究を行ってきました〔阪大化学熱学レポート No. 19, p. 68 (1998) および No. 20, p. 56 (1999)〕. 今回は、固液界面および気固界面で形成されるデカン単分子膜の相挙動について示します.

グラファイト表面に対してデカンを0.8層分だけ導入した系について熱容量測定した結果を Fig. 1 に示します. この場合のデカン単分子膜は気固界面で形成されたものと考えられます. その2次元固体の融点は199 Kで、バルク固体の融点 (243.53 K) よりもずっと低くなっていました. 固相間転移は観測されませんでした.

つぎに、10層相当の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. バルク固体が融解した高温側で2つのピークが観測されました. すなわちこれは固液界面で形成されたデカン単分子膜が固相転移 (263 K) を経て融解 (267 K) するものと考えられます. アルカンでしばしば見られる融点直下の固相間転移はバルク固体のデカンにはなく、固液界面で誘起されたものと思われます. その転移

と融解に伴うエントロピー変化の合計は、気固界面の単分子膜固体の融解エントロピーの約2倍でした. 同じ図に、7層分のデカンを導入した系について行った非干渉性弾性中性子散乱の結果をプロットしてみました. 弾性散乱強度は、固体成分の量に比例しているため、バルク固体が融解した高温側でも1層分の単分子膜が固体として生き残っていることが分かります. 熱容量測定で観測された固相転移温度では大きな変化を示していません.

2層相当のデカンを導入した系について熱容量測定した結果を Fig. 3 に示します. これからバルク固体と固液界面の2次元固体の他に、少量ながら気固界面にも2次元固体が存在していることが分かります. エントロピー変化から算出したところ、気固界面のデカン単分子膜がグラファイト表面の約11%を覆っていることが分かりました.

現在、*n*-デカン/*n*-ノナン混合系について同様の熱容量測定を行っています. バルク固体のノナンには固相間転移が存在します. このよう

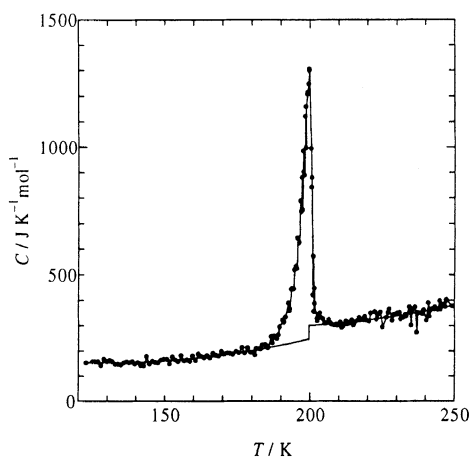


Fig. 1. Molar heat capacity as a function of temperature for 0.8 monolayers of *n*-decane adsorbed on graphite.

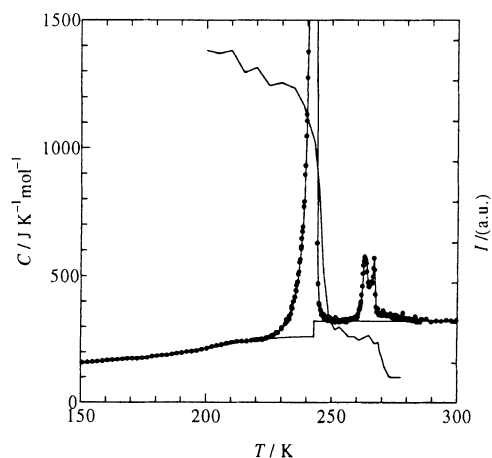


Fig. 2. Molar heat capacity as a function of temperature for 10 monolayers of *n*-decane adsorbed on graphite. The result of the incoherent elastic neutron scattering obtained for 7 monolayers of *n*-decane is also plotted.

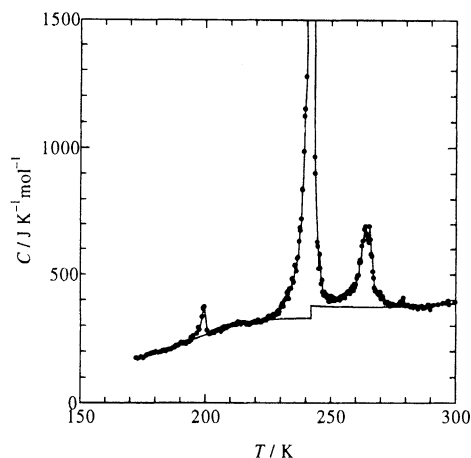


Fig. 3. Molar heat capacity as a function of temperature for 2 monolayers of *n*-decane adsorbed on graphite.

な系で単分子膜が形成された場合、その相挙動はどうなるか興味深いものです。ノナンのモル分率が 0.908 と 0.814 の 2 種類の試料について得られた結果を Fig. 4 に示します。混合バルク固体の固相転移の他に、2次元固体でも余分の固相転移が観測されています。詳しくは次回の

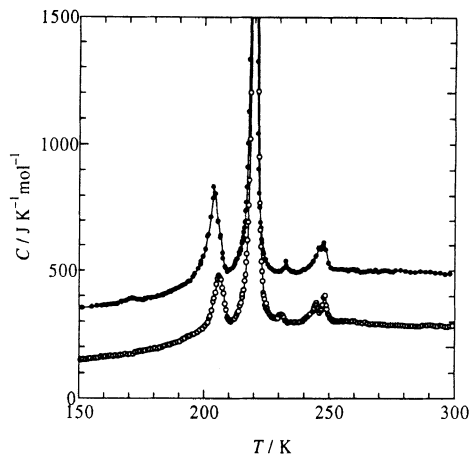


Fig. 4. Molar heat capacity as a function of temperature for a mixture of 1 monolayer of *n*-decane and 9 monolayers of *n*-nonane (●) and a mixture of 2 monolayers of *n*-decane and 8 monolayers of *n*-nonane (○), each adsorbed on graphite.

レポートで報告したいと思います。

(喜多 智彦, 稲葉 章)

#### 発表

喜多 智彦, 稲葉 章, 松尾 隆祐, 第 36 回熱測定討論会 (大阪), 1C1510 (2000).

## Phase Behavior of the Two-Dimensional Solid of Decane Formed at Solid-Liquid and Gas-Solid Interfaces

Heat capacity measurements have been made to investigate the formation of two solid monolayers of *n*-decane adsorbed on graphite, the one formed at gas-solid interface and the other at solid-liquid interface. The monolayer at gas-solid interface is found to melt at 199 K, well below the bulk melting point (243.53 K). The monolayer at solid-liquid interface melted at 267 K and showed another transition at 263 K. Some preliminary results obtained for a mixture of *n*-decane and *n*-nonane are also presented.

(by T. Kita & A. Inaba)