

気固界面と固液界面で形成される 2 次元固体

—その実体は同じ！？—

われわれが目にする結晶は、分子間に働く種々の相互作用の最終結果として実現された三次元世界の芸術品といってよいでしょう。このような凝縮相を二次元世界で実現することはできないものだろうか。そのような夢を抱きながらずっと追求してきた“二次元固体”については、これまでのレポートで（本号でも）逐次紹介しています。とくに前号〔阪大化学熱学レポート No. 20, p. 56 (1999)〕では、直鎖アルカン／グラファイト系の 2 次元固体の融解挙動を例に挙げて、気固界面で形成される 2 次元固体と固液界面で形成される 2 次元固体がどれほど違うかを強調しました。今回は、これとは逆に実は、気固界面で形成される 2 次元固体と固液界面で形成される 2 次元固体の実体は、基本的には同じであることを述べたいと思います。

まず、グラファイト表面に吸着したペンタン、ヘプタン、ドデカンの単分子膜の熱容量を Fig. 1 に示します。気固界面で形成された 2 次元固体の融解が観測されています（融点はそれぞれ 100 K, 152 K, 217 K）。また、ドデカンではバルク固体にはない固相転移が現れているのが特徴的です。炭素数が偶数のアルカンのバルク固体ではエイコサン以降でしか相転移が存在しないので、このような表面効果や偶奇効

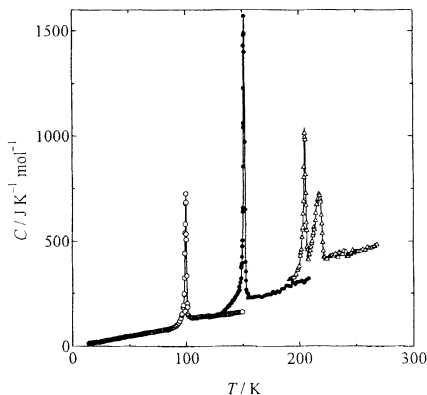


Fig. 1. Molar heat capacity as a function of temperature for 0.8 monolayers of *n*-pentane (○), *n*-heptane (●) and *n*-dodecane (△), each adsorbed on graphite.

果は非常に興味深いものです。いずれにしてもこれら 2 次元固体の融点は、バルク固体（それぞれ 143.5 K, 182.6 K, 263.6 K）よりも大きく低温側にシフトしています。

つぎに、固液界面で形成された 2 次元固体の融解現象を、中性子実験と熱容量測定で観測した結果を示します。前号で示したように、ペンタンではバルク固体に極めて近い温度で 2 次元固体が融解します。Fig. 2 にヘプタンの結果を示します。バルク固体の融点の高温側で 2 次元固体が融解（206 K）しています。よく見ると気固界面の 2 次元固体の融解も見られ、実際のグラファイトに気固界面と固液界面ができていることが分かります。Fig. 3 はドデカンの場合です。バルク固体の融点の高温側で、2 次元固体が相転移を経て 285 K で融解していることが分かります。

さて、気固界面で形成された 2 次元固体の融点がバルク固体の融点よりずっと低く、固液界面で形成された 2 次元固体の融点がバルク固体の融点より一般に高いのはなぜでしょうか。ひとつ考えられるのは両者で密度が違うことで、実際にも一般に固液界面での 2 次元固体の密度の方が高いことが分かっています。しかし、密

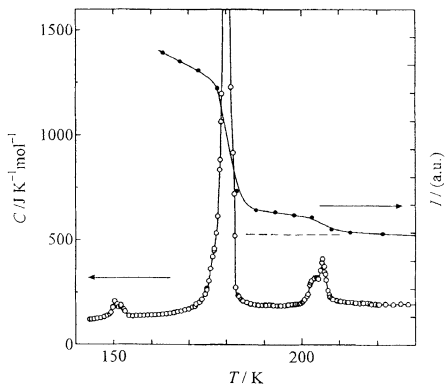


Fig. 2. Molar heat capacity as a function of temperature for 7 monolayers of *n*-heptane adsorbed on graphite. The result of incoherent elastic neutron scattering is also plotted, where the horizontal dashed line indicates the background level.

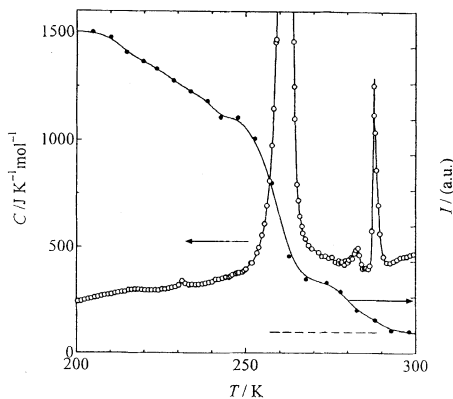


Fig. 3. Molar heat capacity as a function of temperature for 7 monolayers of *n*-dodecane adsorbed on graphite. The result of incoherent elastic neutron scattering is also plotted, where the horizontal dashed line indicates the background level.

度の違いで説明するには両者の融点はあまりにも違いすぎるので、Fig. 4 のようなギブズエネルギー曲線（模式図）を考えました。ここでは簡単のために、気固界面と固液界面の2次元固体のギブズエネルギーは等しいと考えます。

まず、気固界面の2次元固体が融解すれば2次元液体になるでしょう。つまり、2次元固体として固体表面を濡らしている限り、その融解によってバルク液体が生じるはずがありません。また、2次元系では固体も液体もバルク系よりギブズエネルギーは低いと考えられますから、バルク固体よりも融点が高いという実験事実を考慮に入れば図のような関係図が描けるでしょう。そこで、固液界面で発生した2次元固体が融解すれば、それはもはや2次元液体ではなくバルク液体（あるいはそれに近い実体）になると考えます。そうすれば、融点は必然的にバルク固体の融点より高くなり実験事実が理解できるというわけです。分子によっては密度や構造

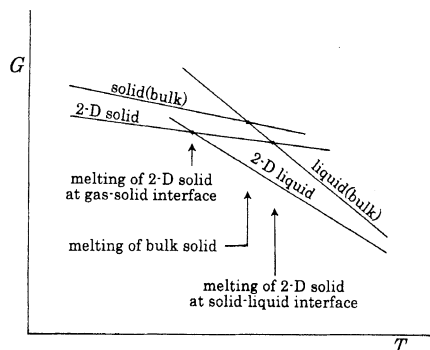


Fig. 4. Schematic diagram of Gibbs energy against temperature to understand different melting temperatures of 2-D solids: The 2-D solid at gas-solid interface melts below the bulk melting point to form a 2-D liquid. The 2-D solid at solid-liquid interface melts above the bulk melting point to form bulk liquid.

の違いによって相対的な関係がわずかに異なることがあっても、基本的には2次元固体の側に大きな差があるのではなく、融けた後の液体の側に違いがあると考えられます。

われわれの立場は、界面で形成される2次元固体を熱力学的に平衡な“凝縮相”として扱い、相挙動や構造、ダイナミクスを調べようとするものですが、一方で、走査型トンネル顕微鏡などを手法として構造を直接観察しようとする立場や、これら実験的な手法では立ち入りにくい分子運動を分子動力学計算で調べようという立場もあります。この系の研究には、そうした多面的なアプローチが要請されているのかもしれませんが、

(稲葉 章)

発表

稲葉章, 熱測定, 27, Nol. 5 (2000), 印刷中.

Melting of Two-Dimensional Solids at Gas-Solid and Solid-Liquid Interfaces

The 2-D molecular solids of various molecules including alkanes formed at an interface of the bulk liquids and graphite melt above the bulk melting temperatures, whereas the 2-D solids formed on the surface of graphite melt well below the bulk melting temperatures. It is considered that the 2-D solids at gas-solid interface melt to form the 2-D liquids, whereas the 2-D solids at solid-liquid interface melt to form the bulk liquids.

(by A. Inaba)