

吸着量によって違う二次元固体の出現 — テトラメチルシランの場合 —

正四面体型の最も単純な分子、メタンはたいいていの場合、球形分子として扱われます。M(CH₃)₄ (M = C, Si, Ge, Sn, Pb) はどうでしょうか。バルク固体の融点直下に柔粘性結晶相が現れるかどうかの一つの目安になります。それは、分子全体の配向が乱れて球形に見えるような相が安定相として存在するかどうかということです。ネオペンタン (M = C) は、広い温度範囲で柔粘性結晶相を実現する代表例としてよく知られています。一方、大きな分子 (M = Ge, Sn, Pb) では柔粘性結晶相は実現されません。その間に位置するテトラメチルシラン (M = Si, TMS) には α , β , γ の3種の固相があって、その融解のエントロピーの大きさから、準安定相である α 相は柔粘性結晶相とされています。すなわち、TMS は丸く見えるかどうかの境目にある分子と考えてよいでしょう。これら分子を固体表面に配列させて単分子膜とした場合、この目安はどうなるでしょうか。

グラファイト表面に吸着したネオペンタン単分子膜については、本レポート (No. 12 研究紹介 4) で熱容量測定の結果が報告されています。バルク固体と同様、二次元の柔粘性結晶相といえる分子配向の乱れた相が確認されています。今回は、TMS の単分子膜について、その相挙動を明らかにする目的で熱容量測定を行いました。

Fig. 1 は被覆率 0.280 の試料について熱容量測定を行った結果です。ここで、被覆率 1 の基準として用いたのはグラファイトの下地に整合した ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) 構造です。この構造が実現するかどうかは確かめられていませんが、分子がぎっしり詰まったときの密度はほぼこれに等しいものです。合計 3 つの熱異常が観測されました。バルク固体 (γ 相) の融点は 174 K です。単分子膜の融点はバルク固体に比べてたいいていの場合低くなるので、146 K の熱異常は二次元の融解によるもの、106 K のものは固相間転移、200 K 付近のラムダ型の熱異常は気液共存域から均一な流体相への転移によるものと考えられます。ここで、それぞれの熱異常に対応するエントロピー変化を見積もったところ Table 1 のような値を得ました。相転移でかなりのエントロピーを稼いでいることから、この固相間転移は order-disorder 型で、しかも、それは分子の配向の乱れによるものと考えられます。つまり単分子膜では、ネオペンタンの場合と同様、二次元の柔粘性結晶相が実現していると思われま

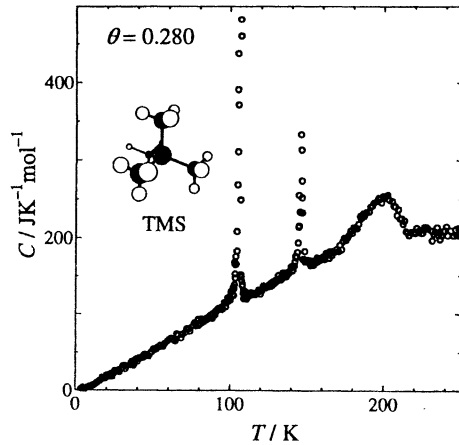


Fig. 1 Heat capacity of the low density phase of TMS monolayer adsorbed on graphite.

Table 1 Entropy changes associated with the thermal anomaly observed for the TMS monolayers adsorbed on graphite.

Coverage	Entropy ($\Delta S/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)		
	2-D Transition	2-D Melting	2-D Vap.-Liq. Transition
0.280	13	2.7	7.7
0.798	9.0	3.5	

れは、バルク固体の状況とは大きく違っています。

ところで、吸着量の異なる試料について同様の熱容量測定を行っていて、興味深い現象を見いだしました。Fig. 2 は被覆率 0.798 の試料の結果です。ここで、固相間転移は 138 K に、二次元融解は 158 K にシフトしていることが分かります。やはり転移エントロピーが比較的大きいことから、この相転移も order-disorder 型のようなようです。これまでに試みた 4 つの異なる被覆率の試料の測定結果をまとめると Fig. 3 のようになります。面白いのは、単分子膜を完成するまでの間に被覆率によって異なる 2 種類の二次元固体が出現することです。

このような例はグラファイト表面に吸着した塩化

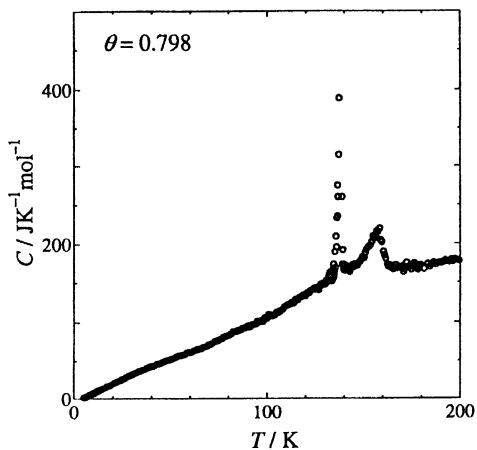


Fig. 2 Heat capacity of the high density phase of TMS monolayer adsorbed on graphite.

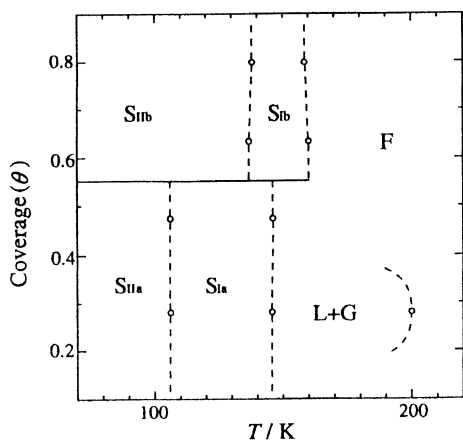


Fig. 3 Phase diagram of TMS monolayer adsorbed on graphite.

メチル (CH_3Cl) でも見られ (本レポート No. 11 研究紹介 3)、構造解析の結果から、分子軸が表面に平行に配列した (低密度) 相と、垂直に立った (高密度) 相の 2 種類の二次元固体が実現することが分かっています。TMS は球形に近い分子でありながら、球形では考えられない何らかの理由によって、密度の違う別の二次元固体が安定化するものと考えられます。今後の構造研究が期待されます。また、配向の乱れに伴う動的挙動にも興味深いものがあります。

このように、吸着単分子膜では分子間相互作用の微妙なバランスによって構造や性質が大きく異なってくるため、例えば、表面を別のものに変えたとき、

単分子膜の性質を大きく変えてしまうことになるかもしれません。

(崎里 直己)

参考文献

崎里 直己, 稲葉 章, 松尾 隆祐, 第 3 2 回熱測定討論会 (つくば) C308 (1996)