

単分子膜で起こる相転移を構造とエントロピーで探る — ハロゲノメシチレンの場合 —

固体の表面に分子が一層だけ物理吸着した単分子膜を考えます。低温では多くの場合、分子が2次元に規則的な配列をした、いわば「2次元の固体」が実現されます。バルク固体の熱容量を測定すれば相転移が観測されますし、回折測定から固体の構造を決めることができます。同様に、我々は単分子膜でも相転移を観測し、2次元の構造を決める研究を行っています。今回はその一例として、ハロゲノメシチレン単分子膜の相転移について紹介します。

吸着媒としてグラファイトを用い、吸着分子としてハロゲノメシチレン (1, 3, 5-trimethyl-2, 4, 6-trihalogenobenzene (X = Cl, Br, I) および 1, 3, 5-trimethyl-2, 4-dihalogenobenzene (X = Br)) を調べました (Fig. 1)。バルク固体については、熱容量測定と

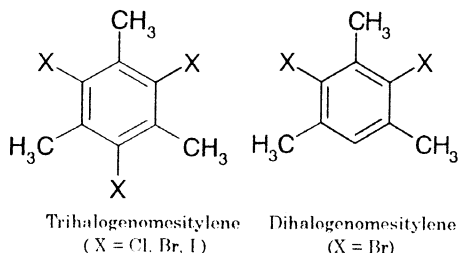


Fig. 1 Molecular structure of halogenomesitylenes.

非弾性中性子散乱の実験が行われています。その結果、トリハロゲノメシチレンでは環境の異なる3つのメチル基がいずれも、低いポテンシャルしか感じておらず、固体中でも非常に回転しやすい環境にあることがわかっています。ジプロモメシチレンでは、ひとつのメチル基はもっと回転しやすい環境にあり、ほとんどフリーに近いことがわかっています。バルク固体の極低温における熱容量にその寄与が現れます。このような分子が「2次元の固体」を形成したとき、果たして相転移は起こるのでしょうか。もし起これば、そのメカニズムはどのようなものなのでしょうか。熱容量測定で得られるエントロピー変化は、乱れに関して重要な情報を与えてくれます。一方、これらの分子は重いハロゲンでできているので、分子全体の配向が乱れるようなことがあれば、X線回折パターンに大きな変化が期待できます。このような観点から、熱容量測定とX線回折測定の手法を用い、構造とエントロピーの両側面から分子の挙動

について考えてみました。

熱容量測定の結果、一連のトリハロゲノメシチレンのうちTBM (トリプロモメシチレン) 単分子膜に2次元固相間の転移 (245 K) が観測されました (Fig. 2)。そのエントロピー変化は $\Delta S = 32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ と

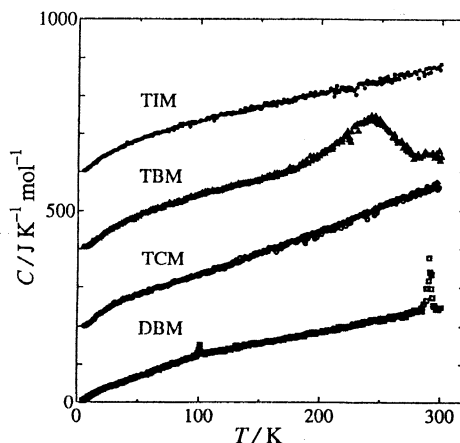


Fig. 2 Molar heat capacities of halogenomesitylene monolayers. The TBM and DBM monolayers exhibit a phase transition between the 2-D solid phases.

非常に大きなものです。しかし、TCM (トリクロロメシチレン) 単分子膜とTIM (トリヨードメシチレン) 単分子膜については、測定した温度領域では相転移は観測されませんでした。一方、DBM (ジプロモメシチレン) 単分子膜では 101.0 K と 290.6 K にそれぞれ2次元固相間の転移と2次元融解によると思われる熱異常が観測されました。その固相間転移のエントロピー変化は $\Delta S = 5.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、TBM 単分子膜の大きなエントロピー変化とは対照的です。TBM 単分子膜とDBM 単分子膜では、転移のメカニズムが違って、TBM 単分子膜の高温相はかなり乱れていることがわかります。

構造の方はどうでしょうか。X線回折測定から、トリハロゲノメシチレン単分子膜はいずれも、低温で hexagonal 構造をとり、分子全体の配向が秩序化していることがわかりました (Fig. 3)。特にTBM 単分子膜は、相転移に向けて回折ピークの強度が顕著な温度変化を示しました。回折ピークの相対強度は分

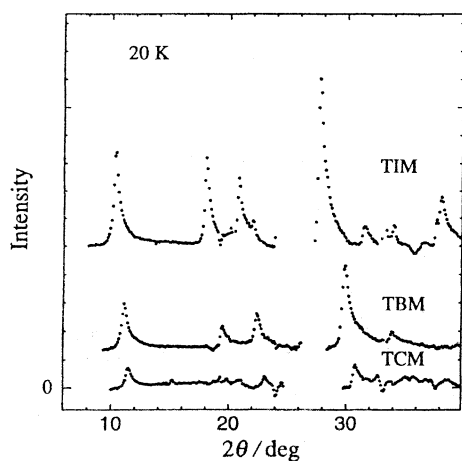


Fig. 3 X-ray diffraction patterns for halogenomesitylene monolayers obtained at 20 K. The structural analysis showed that they form a hexagonal lattice and the molecular orientation is completely ordered at 20 K.

子全体の配向に敏感で、転移に伴い分子全体の配向が乱れることを示唆しています。実際、そのようなモデルを考えることで、回折ピークの温度変化を再現することができました。一方、DBM 単分子膜については、分子全体の配向が乱れるモデルでは高温相の回折パターンを再現できませんでした。このことから、高温相でも分子全体の配向は、なお秩序化したままであると思われます。

ところが、ここで問題があります。それは熱測定で観測されたエントロピー変化の大きさです。TBM 単分子膜の大きなエントロピー変化は、分子全体の配向が乱れるだけでは説明できません。DBM 単分子膜でも、構造の点からは配向が乱れていないにもかかわらず、エントロピー変化は何らかの乱れがあることを示唆しています。つまり、X線回折測定では見えにくい何らかの乱れが起こっていると思われます。そこで、バルク固体では観測されているメチル基の配向の乱れを考えました。メチル基の配向が乱れても、回折パターンはほとんど変化しないからです。そうすれば熱測定と回折測定の両方の結果を説明することが可能です。すなわち、TBM 単分子膜では、相転移の前駆現象としてまず分子全体の配向が乱れはじめ、それをきっかけにして3つのメチル基の配向も乱れると考えるわけです。DBM 単分子膜では、固相間転移のあと分子全体の配向は秩序化したままで、メチル基の配向が二つのサイトの間で無秩序になっていると思われます。熱容量測定とX線

回折測定から得られたエントロピーと構造に関する情報を組み合わせることで、上記のような相転移のモデルを考えました。動的な挙動を調べるために中性子散乱の実験も行っており、その結果を合わせて用いることで、より詳細な議論ができるようになるでしょう。

(天白さち子)

参考文献

天白さち子, 稲葉章, 松尾隆祐 第33回熱測定討論会(岡山), 2A1020 (1997)