

固体の層状構造, そのシート一枚を単分子膜にしてみたら — ヘキサメチルベンゼンの場合 —

固体表面に様々な分子を二次元的に規則正しく配列したいいわゆる二次元固体について, その相挙動や構造, ダイナミクスを調べています. その分子によって構成されたバルク固体がもし層状構造をとっているなら, それを切り出して固体表面にそっと載せて二次元固体をつくってみたいと思いませんか? このとき, 思惑通りの構造が得られるかもしれませんが, 全く違う構造が実現するかもしれません. いずれにしても, 実際に得られる二次元固体の相挙動やダイナミクスには大変興味もたれます.

バルク固体のヘキサメチルベンゼンについては, 本レポート (No. 6(1985) 研究紹介 6 および No. 12(1991) 研究紹介 11) で, 熱容量測定の結果などが報告されています. それは 115 K に大きな潜熱を伴う一次転移を示します. この相転移はヒステリシス効果やメモリー効果を示す特異なものであることがわかっています. また, この転移と重なって Schottky 型の熱容量の寄与があつて, これは特異なポテンシャルに置かれたメチル基が回転することによるものとされています. 室温以上には別の相転移があり, 融解するまでに合計 3 つの固相が存在しますが, いずれも基本的には分子面を揃えたシートが積み重なった層状構造をとることがわかっています.

さて, このような平面 (円形) 分子ヘキサメチルベンゼンをグラファイト表面に吸着させてみました. Fig. 1 は, そのヘキサメチルベンゼン単分子膜の X 線回折パターンを 10 K および 300 K で取ったときに得られたメインピークです. いずれも二次元固体特有の広角側に裾を引くブラッグピークが得られましたので, 確かに単分子膜が形成されていて, 室温でも二次元固体を形成していることがわかります. また, 回折パターンを解析した結果, 単分子膜は基本的にはヘキサゴナル構造をとっていると思われます. すなわち, 円形分子の二次元面内での最密充填構造が実現されています. このような単分子膜について熱容量測定を行ったところ (Fig. 2), バルク固体で見られた 115 K の相転移は消失し, 代わりに 180 K 付近から熱容量の立ち上がるステップ状の異常が観測されました. また, バルク固体で見られた Schottky 型の熱容量の寄与は依然として存在するようです. それは, その起源が分子内にあることを支持しています. 重水素置換体についてもほぼ同様の結果が得られました.

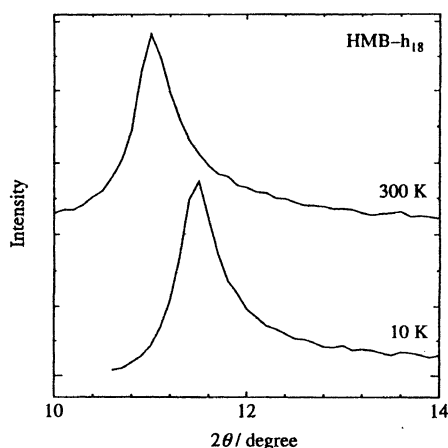


Fig. 1 X-ray diffraction patterns obtained for the HMB-h₁₈ (C₁₂H₁₈) monolayer adsorbed on graphite. Only the main peak is illustrated both at 10 K and at 300 K.

二次元固体で相転移が消失したことは, バルク固体では層間の相互作用が相の安定化のポイントになっていて, 分子のシートがずれるような構造変化がギブズエネルギーの低下を引き起こし, つまり, 相転移

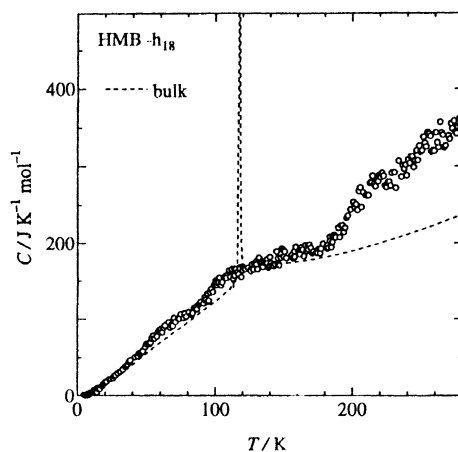


Fig. 2 Heat capacity of the HMB-h₁₈ monolayer adsorbed on graphite. A dashed line stands for the heat capacity of the bulk HMB-h₁₈.

を引き起こしていることを示唆しています。このような仕掛けをもたない二次元固体では相転移が起こらなかったのでしょう。それでは、バルク固体では存在しないステップ状の熱異常の原因は何でしょうか。回折パターンを見る限り構造には大きな変化が起っており、分子は格子点に存在しています。そこで、ダイナミクスが鍵になると考え、中性子散乱の実験を行いました。KEK に設置されている LAM-80ET 分光器を用いて得られた中性子散乱のスペクトルを Fig. 3 に示します (バックグラウンド込み)。200 K

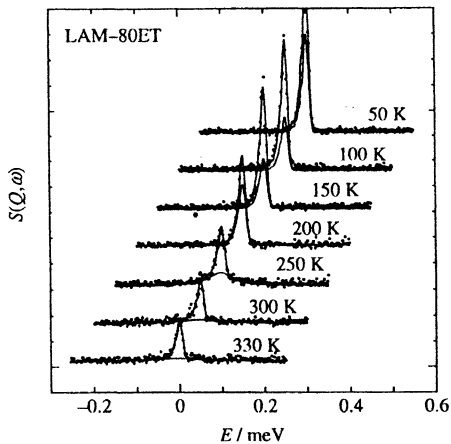


Fig. 3 Neutron scattering spectra obtained on LAM-80ET spectrometer at KEK for the HMB-h₁₈ monolayer adsorbed on graphite. The spectrum has been deconvoluted with an elastic component, a Lorentzian component, and a flat background.

で観測されるのはバックグラウンドからの弾性散乱成分のみであり、ヘキサメチルベンゼン分子自体はすでに拡散運動まで励起されていることが分かります。つまり、中性子散乱で見れば分子全体の回転や並進拡散はすでに激しく励起されているような二次元固体というわけです。このような状況は、柔粘性結晶相の特徴と酷似しています。ただ、熱容量異常がステップ状に現れたのは初めてで、非常に珍しい例があります。もちろん、バルク固体ではヘキサメチルベンゼンには柔粘性結晶相は存在しません。非常に興味深い例となりました。

(加藤 光彰)

参考文献

- 加藤 光彰、稲葉 章、松尾隆祐 第32回熱測定討論会(つくば)、C307 (1996)
 加藤 光彰、稲葉 章、松尾隆祐 分子構造討論会(名古屋)、1B12 (1997)