

単分子膜内で2成分が押し合いへし合い — 窒素/ベンゼンの場合 —

固体表面を舞台とした分子性の吸着単分子膜を扱っていると、ふつうの分子結晶では見られない挙動が現れたり、逆に消えてしまったり、われわれの探求心をかき立ててやまない新たな世界がどんどん広がっていきます。そんな興味を引かれる二次元ならではの現象が多々ある中で、今回、われわれは次のような2成分系を取りあげました。

まず、凝縮性の(比較的沸点の高い)分子からなる単分子膜をあらかじめ固体表面に吸着させておきます。これに別の(比較的沸点の低い)気体を吸着させたとき、すでに形成されていた二次元固体の単分子膜を押し退けて、代わりに自らが固体表面に単分子膜を形成するという面白い現象が報告されています。押し退けられたものはたいていの場合、バルク固体として表面に積み上げられてしまいます。これは英語で“displacement transition”という用語で呼ばれていますが、適当な日本語訳が見当たらないので、ここでは“排除現象”と呼ぶことにします。このような現象は、かなり一般的に観測されるものと信じられていますが、注意深い吸着等温線の測定のみによる結論なので、何か別の手法で別の側面から観測してみようというのが研究のきっかけです。

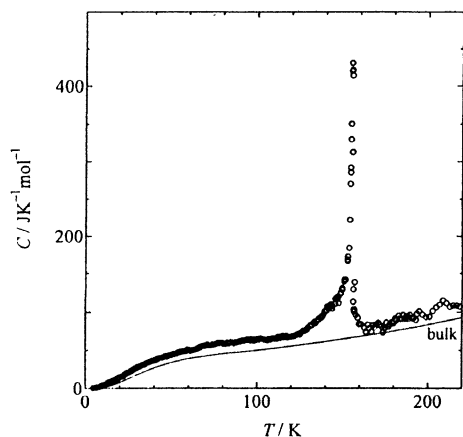


Fig. 1 Molar heat capacity obtained for the benzene monolayer ($\theta = 0.833$) adsorbed on graphite.

具体的に取り上げたのは、グラファイト表面を舞台とした窒素とベンゼンの2成分系です。まず、ベンゼン単分子膜(被覆率 $\theta = 0.833$)を作成し熱容量

測定を行いました。ここでの被覆率は $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ 構造を基礎にしています。その結果を Fig. 1 に示します。二次元融解によると思われるピークを 155.3 K に観測しましたが、二次元固相に転移はないようです。これは中性子散乱ではどう見えるでしょうか。Fig. 2 はベンゼン単分子膜からの弾性散乱です(バックグラウンドは差し引いていない)。120 K 付近から融解の

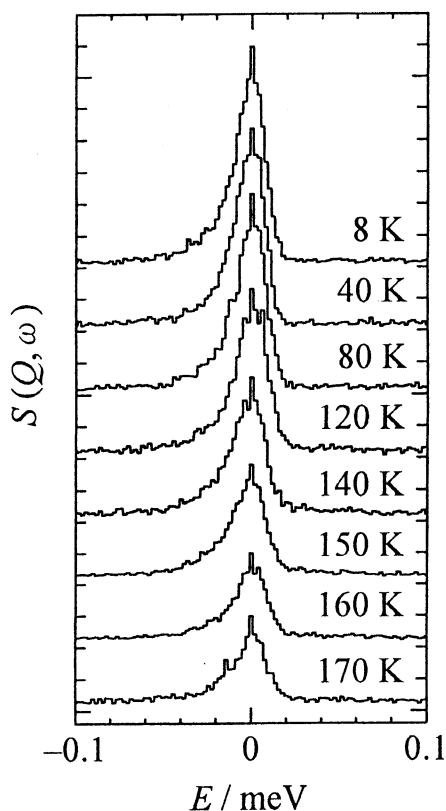


Fig. 2 Incoherent elastic neutron scattering spectra obtained on LAM-80ET for the benzene monolayer ($\theta = 0.833$) adsorbed on graphite.

前駆現象による散乱強度の低下が見られ、160 K ではバックグラウンドレベルになることから、これはベンゼン単分子膜の二次元融解に対応していることが分かります。

続いて、これに窒素を加えて再び熱容量を測定し

ました。実際には2通りの吸着量 ($\theta = 0.340$ および 0.496) で調べました。ここでの被覆率は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を基礎にしています。さて、すでにあったベンゼン単分子膜は窒素の吸着によって影響を受けないものと仮定して、とりあえず熱容量の解析を進めてみます。つまり、熱容量の増加分は全て窒素によるものとして、その寄与を計算してやります。こうして得られた窒素のモル熱容量を Fig. 3 に示します (ベンゼンは依然として $\theta = 0.833$)。50 K 以下では両

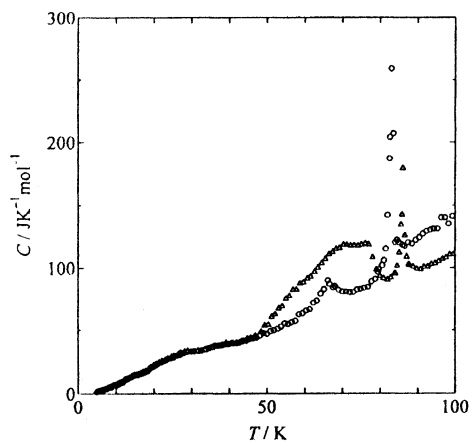


Fig. 3 Molar heat capacity obtained for the nitrogen adsorbed ($\theta = 0.340$ (○) and $\theta = 0.496$ (△)) onto a benzene-preplated graphite ($\theta = 0.833$), assuming that the benzene monolayer on graphite still exists.

者 (吸着量の異なる窒素のモル熱容量) が見事に一致しています。もし、窒素がベンゼンを押し退けて単分子膜を形成し、ベンゼンのバルク固体ができれば熱容量に違いが現れるはずですが、それが全く現れないことから、どうもベンゼンは依然として二次元固体として頑張っているものと思われます。窒素だけからなる単分子膜の、被覆率が1付近の相図はかなり込み入っています。しかし、50 K 以上に現れた窒素の吸着量による挙動の差は、基本的にはこれによって解釈できます。つまり、頑として動かないベンゼン単分子膜の隙間を埋めて窒素が単分子膜をつくらうとして、逆に圧縮されている様子が分かります。

以上のように、熱容量測定の結果を見る限り、排除現象が起こっていることを支持する積極的な証拠は得られませんでした。また、中性子の弾性散乱ではベンゼンの二次元固体とバルク固体を区別するのは困難です。うまくいけば、その違いは回折パターンで見えるかもしれませんが、それにしても、凝縮性分子にとって拡散がほとんど起こりそうにない極低

温で、排除現象は本当に起こるのでしょうか？もし起こるのなら、二次元相の間の界面 (境界線) で何か特異な現象が起こっているに違いありません。まだまだ謎に包まれたこの現象をしばらくは追求していくことになりそうです。

(竹井秀夫)

参考文献

竹井秀夫, 稲葉 章, 松尾隆祐, 第33回熱測定討論会 (岡山), 2A1040 (1997) .