

グラファイト表面に吸着したハロゲン化メチル単分子膜の熱物性 ——回転しやすくなったメチル基——

一連のハロゲン化メチル分子 CH_3X ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) は、ほぼ同じ大きさの双極子モーメントをもっています。しかしながら、ハロゲンの大きさと性質の違いによって、固体ではさまざまな構造が実現されます (図1)。これらの分子をグラファイト表面に吸着させてやると、そこでは分子間力にもっと微妙なバランスが生じて、物によって、吸着量によって、あるいは温度によってさまざまな構造をもった二次元固体が現れることが予想されます。残念ながら、これらの単分子膜についての構造研究はまだ始まったばかりなので、相図を作りながら手探りで、さまざまな吸着量で熱容量測定を行っているところです。果して、非常にバラエティに富んだ相図ができあがりつつあります。その結果は別の機会に紹介することとして、ここでは最低温相でみられるメチル基のトンネル回転に注目することにします。

メチル基の回転そのものは古くから問題にされてきました。それは、理論的に取り扱い易い対象だったからです。実験的にも、バルク結晶についてはNMR法によって回転ポテンシャル

の高さが求められ、最近では中性子の非弾性散乱の実験からトンネル回転による回転基底状態の分裂が直接観測されるようになりました。そのトンネル分裂の大きさは回転ポテンシャルに非常に敏感なために、場合によっては、メチル基が置かれた場の対称性やポテンシャルの細部までが、これから議論されています。バルクの固体ハロゲン化メチルの低温でみられるトンネル回転についても、最近になって中性子の非弾性散乱の実験が行われました。しかし、話が単分子膜となると実験的に大変難しくなるので、その例は極めて少ないのが現状です。

実は熱容量測定によって、グラファイトに吸着した単分子膜の CH_3I と CH_3F について、トンネル分裂によると思われる過剰熱容量が5 K以下で始めて観測されました (図2および3)。解析の結果、分裂幅は CH_3I で $60 \mu\text{eV}$, CH_3F では $65 \mu\text{eV}$ と求まりました (1 meV は11.6 K相当)。単分子膜 CH_3Cl の場合には、測定した3 K以上の温度域では過剰熱容量が観測されず、ずいぶん小さい分裂幅のようです。現在、中性子実験による構造研究とトンネル回転の研究が

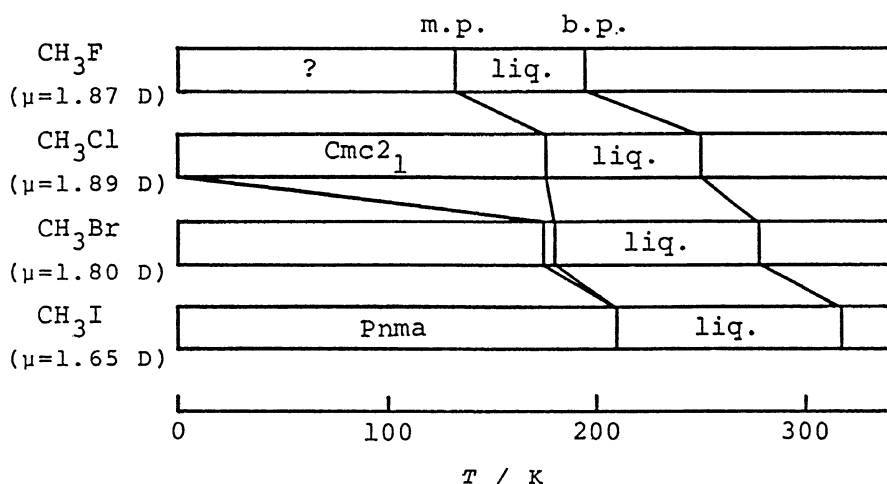


Fig. 1 Structure and phases of methyl halides. Dipole moment of the molecule is also indicated.

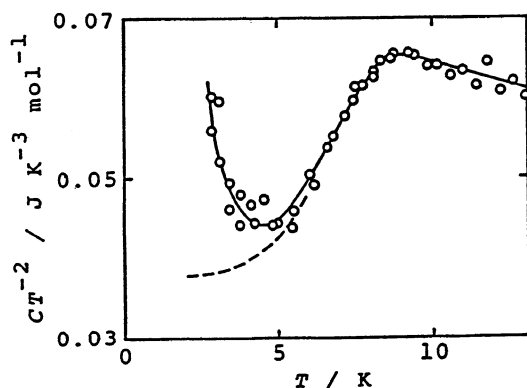


Fig. 2 A plot of C/T^2 vs. T for the monolayer CH_3I adsorbed on graphite. The broken line shows expected normal behavior due to lattice vibrations.

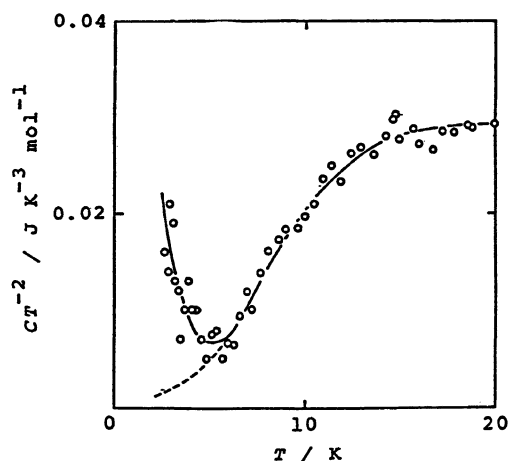


Fig. 3 A plot of C/T^2 vs. T for the monolayer CH_3F adsorbed on graphite. The broken line shows expected normal behavior due to lattice vibrations.

並行して進行中です。予備的な結果によれば、 CH_3Cl と CH_3I 単分子膜ではグラファイト表面

上で不整合相、 CH_3F の場合は整合相を形成しているようです。また、 CH_3I 単分子膜では $50 \mu\text{eV}$ 付近に中性子の非弾性散乱にピークらしきものが見えています。バルク結晶では、 $2.44 \mu\text{eV}$ に観測されていますから、結晶中でよりも回転ポテンシャルが低くて回りやすくなっていることが分かります。

これらの結果は、定性的にはつぎのように理解できます。つまり、整合相の CH_3F では分子間距離が引き伸ばされたために、メチル基の回転ポテンシャルは結晶中でよりも低くなっている。これに対して不整合相にある CH_3I では、分子間距離は結晶中とほぼ同じですが大きなヨウ素が支えなってメチル基に自由な空間を与えている。とくに2次元膜ではこれが効果的に作用すると考えられます。いずれの場合もメチル基は回りやすくなるわけです。しかし、やはり不整合相にある CH_3Cl では、塩素とメチル基がほぼ同じ大きさなので、依然としてメチル基は身動きしにくくなっているのではないのでしょうか。

単分子膜 CH_3F の熱容量 (図3) で、5 K 以下の過剰熱容量を差し引いた正常熱容量にも注目すべき挙動がみられます。一言でいえば、絶対零度に向かって減少する熱容量の減り方が余りにも急であることで、これは整合相であることと密接に関係しています。さらに極低温での熱容量測定と中性子実験とを行うことによって、より定量的な理解が可能になることでしょう。

参考文献

稲葉 章, 千原秀昭, 分子構造総合討論会 (札幌), 2C15 (1989); 第25回熱測定討論会 (大阪), 1216 (1989).

P. C. Ball, A. Inaba, J. A. Morrison, M. V. Smalley and R. K. Thomas, *J. Chem. Phys.* 印刷中