

グラファイト表面に吸着した CH_3F 単分子膜の構造と相転移 ——中性子回折と熱容量測定——

グラファイト表面に物理吸着した簡単な分子が、どのような構造をして二次元相を形成し、その熱力学的性質にどのような特徴がみられるかを研究しています。ここでとりあげる CH_3F 分子は比較的大きな双極子モーメント (1.87 デバイ) をもちます。これまでの研究では希ガスや N_2 などの無極性分子や、双極子があっても CO など非常に小さい分子だけを扱ってきましたので、何か新しい展開が期待できそうです。

構造の面からの興味は、①この単分子膜がグラファイトの構造に対して整合した構造をもつかどうか、②分子が表面上で立っているか、それとも横たわっているか、③双極子の秩序状態がどのように実現されているか、④吸着量や温度によって異なった構造が現れないかどうかでした。一方、熱物性面での興味は、①構造を反映するような特徴が熱的性質にみられないか、②メチル基の回転状態にみられる量子力学的なトンネル効果が熱容量にみられないか、③二次元の融解の他に固相で相転移がないかどうか、あればそのメカニズムはどんなものか等でした。

水素の位置も含めた構造が知りたいので、重水素化した CD_3F の単分子膜を使って中性子回折の実験を行いました。まず、低温の二次元

固相で回折パターンをとったところ、明らかにいわゆる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 整合相であることが分かりました。つぎに、温度変化していくと融解 (124 K) の直前 100 K 付近で、回折パターンが変わって別の二次元固相に転移することが分かりました。ただ、この温度でも依然として同じ整合様式を保っています。この相転移以外に吸着量によって構造が変わることはないようです。ちなみに、バルク固体には相転移がありません。構造解析した結果を図 1 (低温相)、図 2 (高温相) に示します。いずれの相でも分子はほぼ横たわっているようです。面白いのはいずれも秩序構造であって、低温相ではジグザグに、高温相では直線的に、しかし隣とは逆向きにというようにうまく電荷を打ち消すように配列していることです。このように CH_3F では、二次元の固相間転移は秩序-秩序型のようなようです。

つぎに、0.5 K から 150 K の温度範囲で CH_3F 単分子膜について熱容量測定を行いました。結果を図 3 に示します。124 K の大きな融解ピークのほかに、100 K 付近に構造変化に伴う熱異常がみられます。秩序-秩序型を反映して小さな異常しか現れませんでした。二次元液体相でみられる 140 K での熱異常は実は予想していな

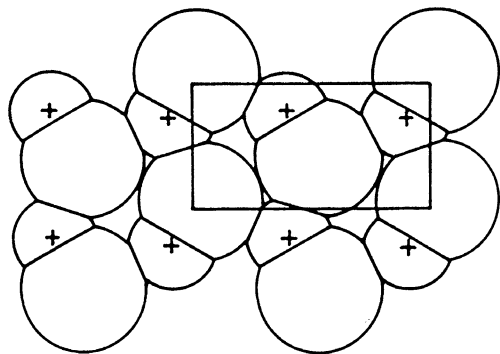


Fig. 1 Structure of the low temperature phase of CD_3F on graphite deduced from the neutron diffraction measurements. The fluorine atoms are marked with crosses.

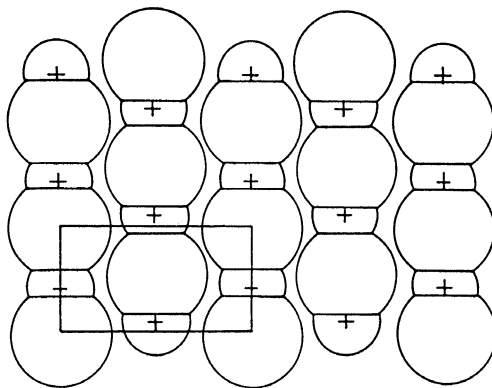


Fig. 2 Structure of the high temperature phase of CD_3F on graphite deduced from the neutron diffraction measurements. The fluorine atoms are marked with crosses.

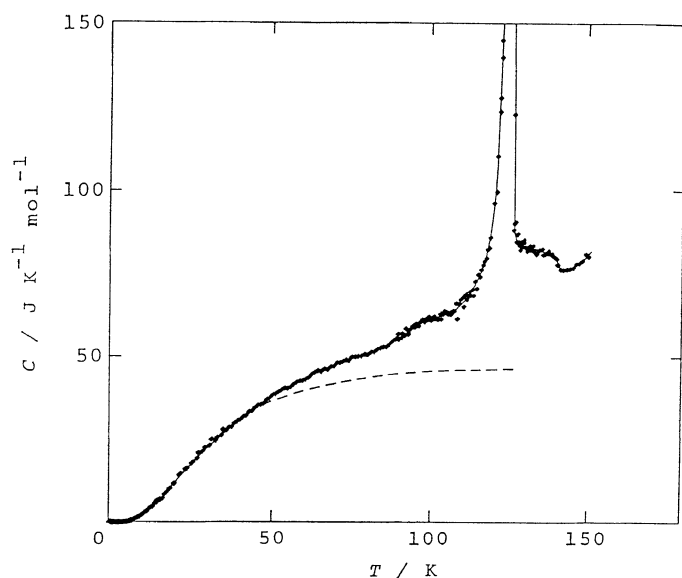


Fig. 3 Molar heat capacity of the monolayer CH_3F on graphite. The dashed curve represents an estimate of the "normal" heat capacity.

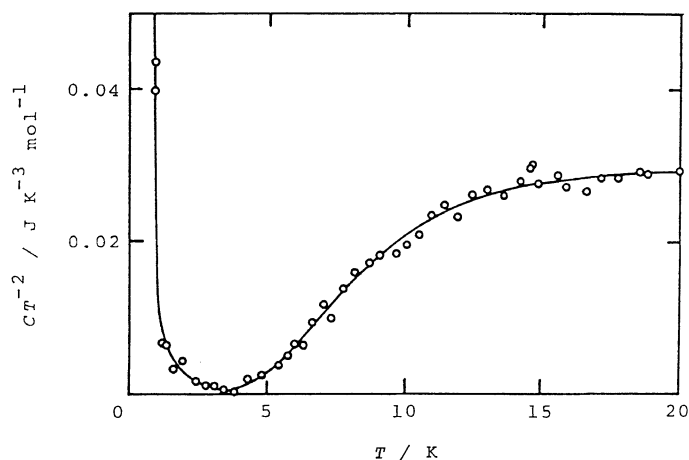


Fig. 4 Plot of C/T^2 against T for CH_3F on graphite.

かったもので、これは液体における何らかの秩序の存在を示唆しており非常に興味深いことですが、今のところその起源など詳しいことは分かりません。

低温での熱容量の挙動をみるために図4のようなプロットをしてみました。ここで二つの発

見をしました。理想的な二次元固相ではデバイ近似によって低温で温度の自乗に比例する熱容量が現れるはずで、このグラフでは水平な直線となります。グラファイト上での CH_3F は、この挙動からのずれが二点でみられたわけです。つまり、最低温度域での大きな熱容量寄与と、4 K付近を中心とする熱容量の急激な落込みです。前者はメチル基のトンネル回転によるものと考えられます。後者は整合相に特徴的な挙動で、その格子振動に原因があると考えられます。それは、分子が下地のポテンシャルにはまり込んだために、振動数分布に本来あるはずの低振動数のモードが無くなって、そこにギャップができるというものです。そのギャップの大きさは観測した熱容量から求めることができますが、それが温度換算で30 Kという大きな値になりました。これまでわれわれが会った中では最も大きな値です。

熱測定から吸着膜の構造が決定できるわけではありませんが、整合相と不整合相でみられる熱的性質の大きな違いは、構造研究にとっても重要な情報となることは間違いありません。しかも、整合相といっても表面のどの位置に吸着しているかについては回折法は無力です。むしろ、熱測定と分子力学的な計算がこの問題に対しては有効となる

ことでしょう。

参考文献

A. Inaba, H. Chihara, S. M. Clarke and R. K. Thomas, *Mol. Phys.*, 印刷中.