

グラファイト表面に吸着した CH_3Cl 単分子膜の相図 ——回折実験で見えない相転移を熱測定で検出——

グラファイト表面に吸着した一連のハロゲン化メチルの単分子膜について、低温で熱容量測定を行ってきました。ここで紹介する CH_3Cl については、原子ビームを使った構造研究がすでにあって、その単分子膜の容量は 1 nm^2 あたり約7分子であるとされています。もしそうだとすれば、分子はグラファイトの表面上でほぼ垂直に立っていることになって、他のハロゲン化メチル単分子膜の構造とは全く違うので非常に興味深いわけです。そこで、X線および中性子を用いた詳しい構造研究と熱容量測定とを協同研究で行うことにしました。

まず、吸着量を変えたサンプルについて熱容量測定を行うことによって相図を作成しました。熱容量の結果を図1に示します。熱容量のピーク位置は相境界を表しますが、その数が被覆率によって異なることが分かります。最終的に得た相図を図2に示します。その結果を解析したところ、①これまで単分子膜と思われていたのは高密度の固相(約7分子/ nm^2)で、実はもうひとつ低密度固相(約5分子/ nm^2)が存在することが分かりました。②低密度相の融点は被覆率によらずほぼ一定で120 K、高密度相は被覆率に依存してこれから146 Kまで上昇します。③5~7分子/ nm^2 の間では二相が共存し

ていることも分かりました。以上の結果は、新たに行われた構造研究でも確かめられました。構造解析によってさらに、④高密度相では分子がグラファイト表面上でほぼ垂直に立っていること、一方、低密度相では分子が面上に寝ていることが分かりました。

さて、不思議なことが起こりました。熱容量測定からは明らかに、⑤高密度相の128 Kで大きな熱異常を伴う相転移が観測されています。また、⑥液体相でもはっきりした熱異常が観測されました。このいずれの異常も回折実験では何も見えなかったのです。液体相ではブロードな反射がひとつ見えるだけなので回折実験から何か情報を取り出そうとするのは無理かも知れません。しかし奇妙なのは128 Kでの固相転移です。これがなぜ回折で見えなかったかを解くことは、この相転移のメカニズムを明らかにすることにつながりそうです。

実は、このような二次元吸着膜について回折実験を行って分かるのは、表面に投影した分子の位置であって、縦方向の位置関係は分からないのです。つまり、この場合のように分子が立っている場合には、どちらを上にして立っているかは分からないのです。では、もし低温で秩序正しく分子が表面上に立って整列していて、あ

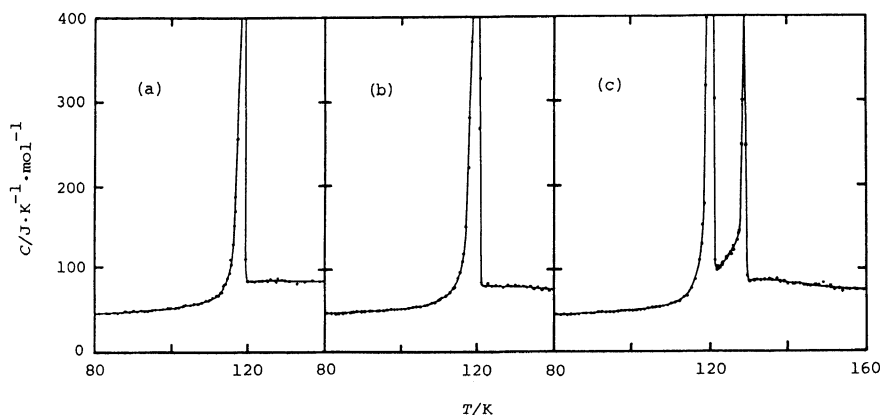


Fig. 1 Molar heat capacities of CH_3Cl on graphite. The coverages are (a) 0.156, (b) 0.196, (c) 0.222, (d) 0.263, and (e) 0.288 mmol/g.

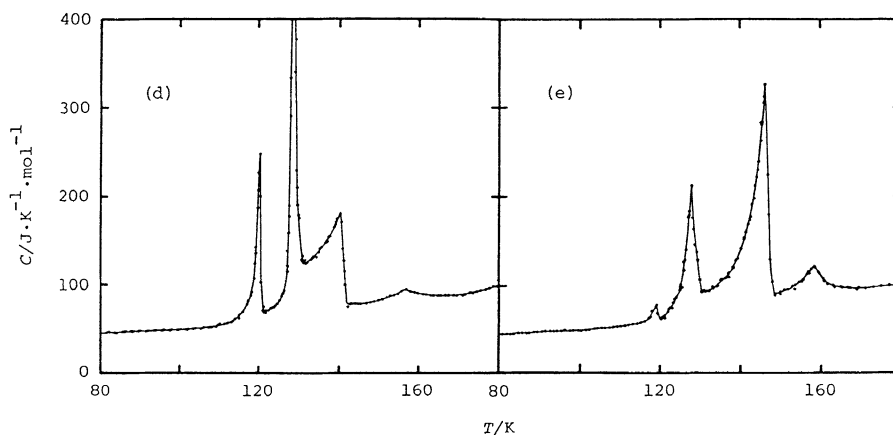
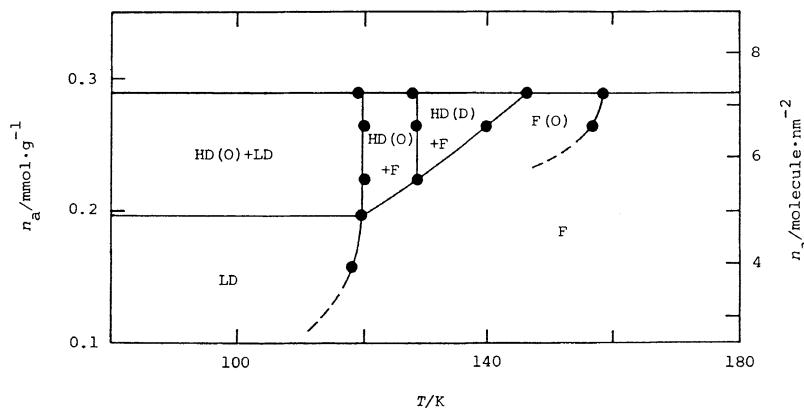


Fig. 2 Phase diagram of monolayer CH_3Cl on graphite. Solid circles are locations of observed heat capacity anomalies, and solid lines are phase boundaries. Dash lines are more speculative phase boundaries. LD, HD (O), HD (D), F and F (O) stand for low-density solid, ordered high-density solid, disordered high-density solid, fluid and somewhat ordered fluid, respectively.



る温度でその配列が乱れればどうなるでしょうか。しかも分子の頭と尻尾が反転するような乱れ方をした場合です。回折パターンには何も変化が無いはずですが。一方、熱測定はこのような乱れ方を見逃さず、大きな熱異常として検出するでしょう。それが秩序-無秩序型の相転移になるからです。実際、この場合ほぼ $R \ln 2$ のエントロピー変化を観測しています。おそらく以上のような考えが、全ての実験結果を説明する唯一の答えであろうという結論に達したわけです。

液体での熱異常の原因については、今のところ想像するしかありません。この場合も高密度相ですから、融解直前の固相では分子はグラファイト表面上に立っています。大きな熱異常をとまって融解したとき、分子は並進の自由度を

持ち拡散していきます。しかし、ここで分子はかなり窮屈な動きをしているに違いありません。ほとんど目いっぱい詰め込まれているので、分子反転はできても全体の回転というわけにはいかないと想像できます。このような事情は、実は三次元の世界では液晶でみられているのです。二次元の液晶とまではいかなくても、何らかの秩序をもった液体状態であることには間違いがありません。

この系はまだまだ分からないことが多く、中性子実験や分子動力学の計算が行われようとしています。

参考文献

A. Inaba and H. Chihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* 印刷中.