

グラファイト表面に吸着したネオペンタン単分子膜 — 二次元の柔粘性結晶？ —

ネオペンタン $C(CH_3)_4$ はほぼ球形の分子で、固体では分子の配向が乱れた柔粘性結晶相が存在します。つまり、融点 (257K) 以下、転移点 (140K) までの温度範囲で f.c.c. 相が実現し、転移点以下で秩序相 (六方晶) 固体となるのです。このとき熱的性質にみられた顕著な知見は、融解のエントロピーに比べ転移エントロピーが大きい ($18.7 J K^{-1} mol^{-1}$) ことです。乱暴な言い方をすれば、柔粘性結晶では融解が2段階で起こり、低温でまず分子の配向が解け、つぎに本来の融解によって重心位置が解けて乱れるということになります。

ところで、ネオペンタンはグラファイト表面上で単分子膜を形成することが分かっています。その吸着の様式は物理吸着で、固体表面と吸着分子間の相互作用は比較的弱いこと、二次元固相では分子の重心は表面とは整合しないような配置をとることも分かっています。しかしながら詳細は調べられておらず、低温での相転移の有無も調べられていませんでした。本研究の目的は、この単分子膜が固相で転移を示すかどうか、

もし相転移が存在するのならば、その起源がバルクの場合と同じような分子の配向の秩序化によるものかどうかを熱的に調べることにあります。

断熱型熱量計によって 3 – 200 K の範囲で、また 1K までを等温壁型熱量計によって熱容量測定を行いました。吸着量依存性の概略を調べる目的で、単分子膜容量以下の吸着量の違う試料 3 種類について測定しました。結果を図 1 に示します。果して、59 K に大きなエントロピー変化 (ほぼ $R \ln 2$) を伴う二次元固相間の転移を見いだしました。一方、融点は 180 K でした。バルク固体に比べると、融点は 70%、転移点は 42% の温度値となっています。吸着膜においては融解のエントロピーは吸着量に大きく依存するために、バルクの場合に行ったような、エントロピー変化の相対的な比較を柔粘性結晶相の存在を示唆する指標とすることはできません。にもかかわらず、このエントロピー変化の大きさは分子の配向の秩序化を強く示唆しているように思われます。

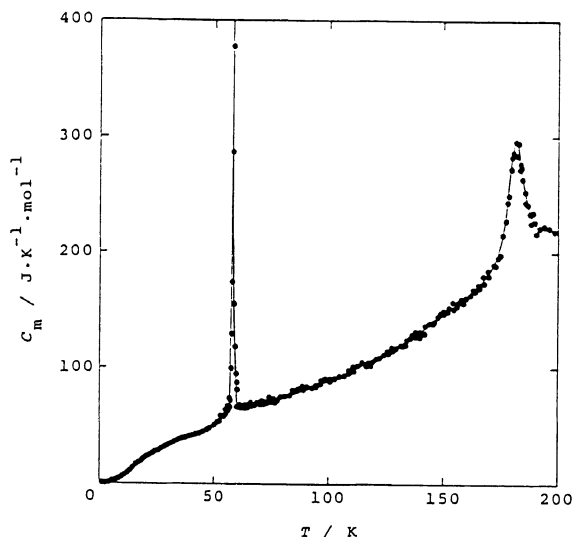


Fig.1 Heat capacity of the monolayer of neopentane adsorbed on graphite.

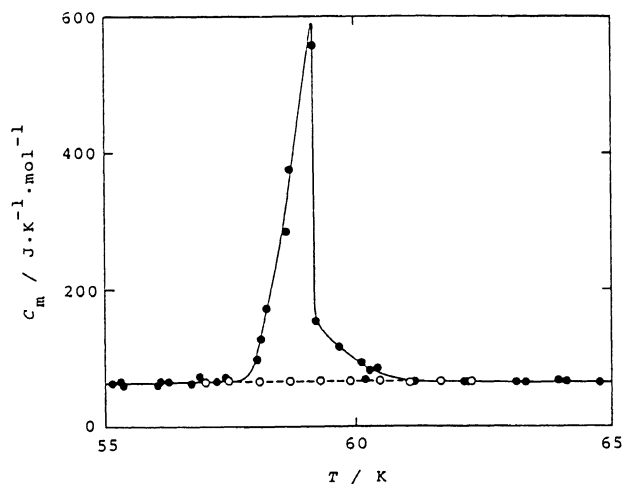


Fig. 2 Undercooling of the phase transition in the monolayer of neopentane adsorbed on graphite.

この相転移の温度値、エントロピー変化はいずれも吸着量依存性がほとんどありません。つまり、二次元固相は表面上でクラスターを形成しているようです。さらに興味深いことには、この転移が容易に過冷却することです(図2)。二次元吸着系で過冷却する転移は融解も含めこれまでに観測例がありません。明らかに1次の相転移です。

ネオペンタン単分子膜の高温側の固相が“二次元の柔粘性結晶相”といえるかどうかは、その構造とダイナミックスを明らかにするまで結論を待たねばなりません。ネオペンタンと中心原子の異なる一連の類似化合物についても、グ

ラファイト上でつくる単分子膜の挙動に関心をもたれます。格子振動の様子、分子全体の回転状態に加え、メチル基の回転状態にも興味深いものがあって、今後の研究が待たれます。表面吸着相の研究においては、これまで熱測定がしばしばその突破口を開く役割を担ってきましたが、ネオペンタン単分子膜もその一例となったようです。

参考文献

稲葉 章, 第27回熱測定討論会(京都), 3204B (1991).