

グラファイト表面に吸着したフッ化スルフリル単分子膜 —— 歪んだ四面体分子の振舞い ——

ネオペンタンを代表格として、球形に近い分子では、しばしばいわゆる『柔粘性結晶相』と呼ばれる相が融点直下で現れます。この相では、分子の配向が乱れています。たいていの場合、もっと低温では分子の配向が秩序化した固相が現れるので、乱暴な言い方をすれば、融解が2段階で起こっていて、低温でまず分子の配向が解け、次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。Timmermansによれば、このような挙動を示すかどうかは融解エントロピーを調べればよく、目安としてこれが $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 以下であれば、融点直下の固相は柔粘性結晶相であるとされています。

フッ化スルフリル SO_2F_2 は、硫黄原子を中心とした四面体型の分子ですが、ネオペンタンのような正四面体の分子と比べるとかなり歪んでいます(図1)。また、分子は双極子モーメントを持ちますが、 0.228 D という小さな値であることがわかっています。バルク固体の融点は 137.4 K であり、固相には 65.7 K に転移が存在し、なおかつ残余エントロピーが観測されています。ただし、結晶構造は調べられていません

ので、転移のメカニズムや残余エントロピーの起源はよくわかっていません。ただ、融解エントロピーは上の目安よりもずっと大きいので、柔粘性結晶相を持たないと言えます。

以上はバルク固体での話です。では、単分子膜ではどうだろうかというのが本研究の興味です。こういった研究はほとんどなされていません。二次元の柔粘性結晶相があったとして、バルクでの目安がそのまま通用できるとは思えません。一連の研究が是非とも必要です。単分子膜については柔粘性結晶相の存在が示唆された唯一の例はネオペンタンです。それでは、形が歪んでいるためにバルクでは柔粘性結晶相が現れないような分子、そんな分子がつくる単分子膜の相挙動はどうでしょうか。

本研究では、グラファイト表面に吸着したフッ化スルフリル単分子膜を取り上げました。その熱容量測定を行うことによって、①二次元固相に相転移が存在するかどうかを調べる。②もしあれば、そのメカニズムに関する知見を得ること。③単分子膜における分子の運動状態に関する情報を導き出すことが目的です。

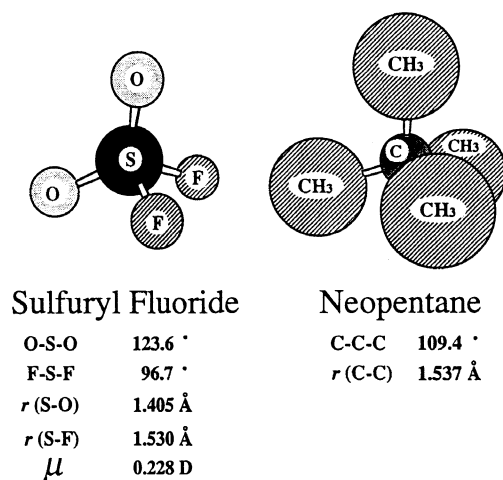


Fig.1 Molecular structure of sulfuryl fluoride and neopentane.

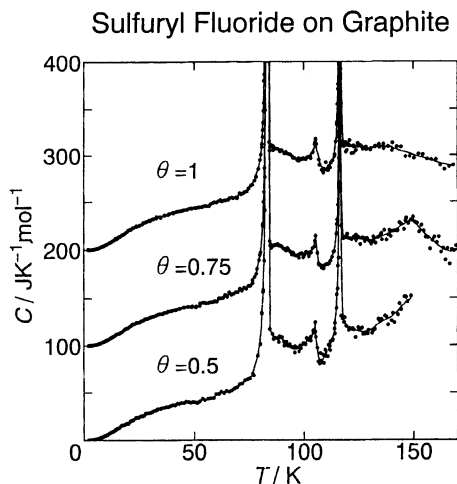


Fig.2 Heat capacities of the monolayer sulfuryl fluoride on graphite.

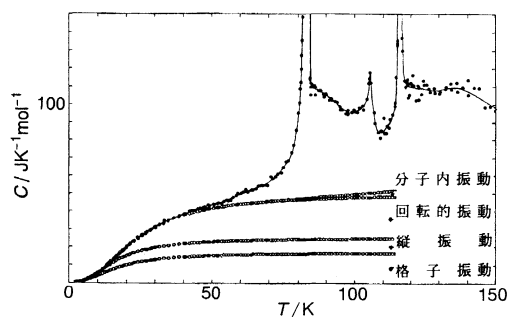


Fig.3 Breakdown of the heat capacities observed for sulfuranyl fluoride monolayer on graphite. The contributions come from lattice vibrations, vibrations perpendicular to the surface, rotational vibrations and phase transitions (from bottom to top).

測定は断熱型熱量計を用いて 2 ～160 K の範囲で行いました。吸着量依存性の概略を調べるために、被覆率 (θ) の異なる試料 3 種類について測定しました (図 2)。その結果、融解によるピーク (116.8 K) の他に、二次元固相で 2 つの転移 (83.9 K, 106.1 K) が観測されました。バルクでは固相転移は 1 つなので、相挙動に明らかな違いが見られた結果となりました。高温側の転移については、バルクの固相転移と、形、大きさがよく似ています。特徴的なのは、低温側の転移が大変大きいということで、しかも転移の高温側にスノを引いていることです。

被覆率を変えた場合では、融点及び 2 つの転移とも、位置、形、大きさ共、全く変化せず、被覆率によって熱的挙動に違いはみられません。このことから、フッ化スルフリル分子はグラファイト表面上で島状の二次元結晶を形成していることがわかります。液相にみられるブロードな熱異常は、二次元の気液共存相から臨界流体相への変化によるものと考えられます。

さて、転移による熱容量への寄与がどの程度か調べるために、分子の運動状態の熱容量への寄与をそれぞれ求めてみますと図 3 のようになりました。他に、熱膨張の効果等がありますが、いずれにしても、転移による寄与が随分と大き

Table 1 Transition and melting entropies for sulfuranyl fluoride and neopentane. Those obtained for the bulk and the monolayer are compared.

フッ化スルフリル

	転移エントロピー /JK ⁻¹ mol ⁻¹	融解エントロピー /JK ⁻¹ mol ⁻¹
バルク	1	33
単分子膜	28～32	1

ネオペンタン

	転移エントロピー /JK ⁻¹ mol ⁻¹	融解エントロピー /JK ⁻¹ mol ⁻¹
バルク	19	12
単分子膜	7	3

いことがわかります。そこで、転移と融解、それぞれのエントロピー変化を見積もってみました (表 1)。融解のエントロピー変化は約 5 JK⁻¹mol⁻¹と小さく、これに比べて低温側の転移のエントロピー変化は約 30 JK⁻¹mol⁻¹もあります。一方バルクでは、逆に、融解エントロピーの方が転移エントロピーよりもかなり大きくなっています。このように、バルクと単分子膜とでは、事情が全く異なっているようです。

単分子膜について、フッ化スルフリルとネオペンタンを比較してみますと、両者共に融解エントロピーが小さく、それよりも大きなエントロピー変化を伴う転移が固相に存在するという同じ様な傾向があるのがわかります。つまり、今回取り上げたフッ化スルフリル単分子膜についての測定結果は、その熱的な特徴から、二次元の柔粘性結晶相を持つと考えられます。今後の展開が楽しみな系といえるでしょう。

参考文献

狩俣 努, 稲葉 章, 分子構造総合討論会 (京都), 2E11 (1992).

稲葉 章, 第27回熱測定討論会 (京都), 3204B (1991).