

単分子吸着膜で実現される二次元分子結晶 SF₆ における相転移

固体の六フッ化硫黄は相転移 (95 K) を示し、融点 (224 K) 以下で分子の配向が乱れた柔粘性結晶相が実現します。その様子については本レポートの研究紹介 4 で述べられています。このような球形に近い分子を二次元に配列したとき、果してどのような相挙動が見られるのでしょうか。二次元の柔粘性結晶ともいべき相が実現するのでしょうか。それ以前に、そもそも二次元相ができるのでしょうか。その熱力学的挙動にはたいへん興味深いものがあります。

このような興味ではじめた類似の研究は、ネオペンタンについてすでに行っており、本レポート (No.12, 研究紹介 4) で述べられています。二次元の単分子膜といっても真空中に浮かんだ単独のものではできないので、ここではグラファイト表面に物理吸着して単分子膜を形成したものを研究しています。

まず、六フッ化硫黄の吸着等温線をドライアイス温度で測定してみました (図 1)。単分子膜は見事にできています。次に、熱容量を測定することによって、異常を示す温度を手がかりに相図を作成しました (図 2)。どうやら二次元固相には 3 種類あるようです。代表的

な熱容量測定の結果を図 3 に示します (被覆率 0.479)。

こうして、グラファイト表面に吸着して単分子膜を形成した六フッ化硫黄の二次元固体の融点は 149 K であることがわかりました。大きな熱異常を伴う固相転移が 119 K に見いだされました。75 K にも小さな熱異常が見られます。融解後に観測された熱異常 (160 K) は、二次元の気液共存域から均一な流体相への相変化に対応しているものと思われます。

われわれの熱測定は断熱条件下で行っているため、測定された熱容量の絶対値は信頼度の高いもので、したがって低温の熱容量を解析することによって分子の振動状態や回転状態の様子を探ることができます。そこで、低温側から励起されるモードを順に調べたところ、二次元の格子振動の特性温度として 66 K を得ました。これはまさに分子結晶です。分子が表面に垂直な方向に振動するモードや分子全体の回転運動が次に励起されます。ところが解析の結果、低温の熱容量を説明するには、分子の回転運動に強い異方性を考えなければならないということになりました。特性温度で表現すれば、表面に垂

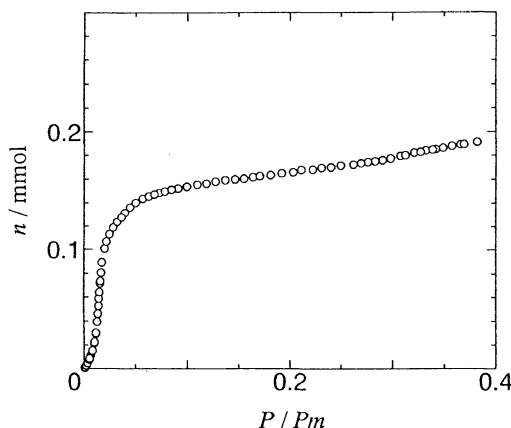


Fig.1 Adsorption isotherm of sulfur hexafluoride on the surface of graphite.

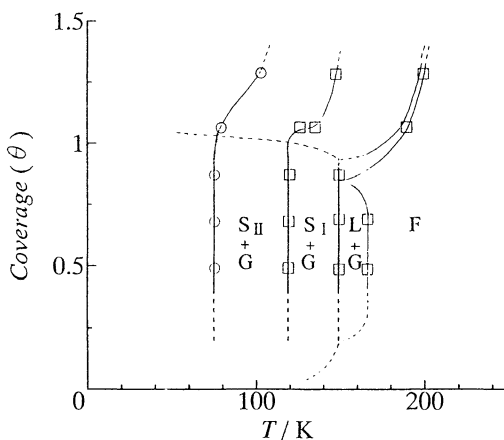


Fig.2 Phase diagram of sulfur hexafluoride monolayer adsorbed on graphite.

直な軸のまわりの回転的振動が40 K、これに対して、表面に平行な軸のまわりの回転的振動が100 Kというものです。二次元性ということを考えても、あまりにも特異な値と考えざるを得ません。この原因については、単分子膜の構造が明らかになっていない現段階ではよくわかりません。

さて、六フッ化硫黄の単分子膜について119 Kに見いだされた転移に伴うエントロピー変化は極めて大きなもので ($21 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)、融解のエントロピー ($10 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) の2倍もあります。このような状況は、融点直下の固相で分子の配向が乱れたときに見られる典型的なものであり、おそらくこの転移が分子配向の秩序-無秩序によるものであろうとすることができます。つまり、高温相は二次元の柔粘性結晶相というわけです。

ネオペンタンと六フッ化硫黄について、分子の配向の乱れを伴う相転移の転移温度に注目してみました。ネオペンタンではバルクに比べて単分子膜の転移温度は大きく低下しています ($140 \text{ K} \rightarrow 59 \text{ K}$)。これに対して、六フッ化硫黄では逆に上昇します ($95 \text{ K} \rightarrow 119 \text{ K}$)。単分子膜の構造は今のところわかっていませんが、球形分子であることから、仮に無秩序相が最密充填構造であるとすれば、このような転移温度の挙動はバルクの無秩序相の構造の違いで説明できることになります。すなわち、ネオペンタンではFCCであるのに対して、六フッ化硫黄では最密充填構造をとらずBCCであるからです。つまり、融点直下の無秩序相がFCCよりもBCCである方が自由エネルギーが低く、このことが

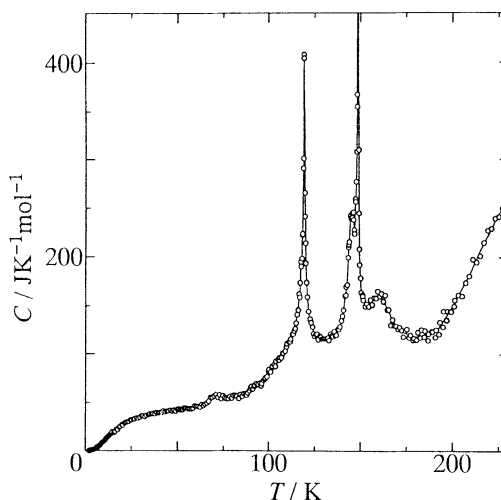


Fig.3 Heat capacity of sulfur hexafluoride monolayer adsorbed on graphite.

固相転移温度を引き下げているわけです。

単分子吸着膜を調べるねらいは、その二次元性から分子間相互作用が単純化されることにあるのですが、ごく単純な分子を除いてたいていの場合、単分子膜の構造はわかっていません。そこで、構造研究やダイナミックスの研究を併せて行う必要があります。しかし、もし二次元系の熱力学的性質が理解できれば、バルク固体で未解決の問題も明らかになるのではないかと考えています。 (稲葉 章)

参考文献

狩俣 努, 稲葉 章, 第29回熱測定討論会 (長岡), 2202B (1993).