

グラファイト表面に吸着したアダマンタン単分子膜 － 2次元で柔粘性結晶相は実現されたか－

固体表面に吸着した分子の集団的な挙動は、近年、理論的にも実験的にも大きな注目を集めています。われわれは、その一角をなす“グラファイト表面に物理吸着した分子がつくる単分子膜”について研究を行っています。グラファイトは金属や合金などとは異なり、均一でしかも滑らかな（ポテンシャル波形の小さい）表面をもっています。この理想に近い“平らな”表面に分子を一層だけ物理吸着させると、単分子膜つまり“2次元の物質”が実現できます。この単分子膜においてはふつうの（3次元の）固体中とは異なり、分子同士は2次元的な相互作用しか及ぼし合いません（実際にはグラファイトとの相互作用もありますが）。このように次元を1つ下げることによって、3次元の固体（以後、バルク固体とよびます）とは異なった様々な興味深い現象が見られます。例えば、バルク固体においてはガラス性結晶になる物質でも単分子膜にすれば完全に秩序化したり、また、バルク固体では存在していた相が単分子膜にすればなくなったり、その逆の場合もあります。

われわれは2次元の柔粘性結晶相というものに興味を持ちました。柔粘性結晶相とは球形に近い分子が融点直下につくる配向が乱れた相のことです。これまでにネオペンタン単分子膜（本レポートNo.12 研究紹介4）や六フッ化硫黄単分子膜（同No.14 研究紹介2）について研究を行い、2次元の柔粘性結晶相の存在を確認したほか、その熱力学側面を解明してきました。今回は今まで取り上げてきた分子とは異なり室温で固体で、サイズの大きなアダマンタン分子を取り上げました。バルク固体のほうは融点が542 Kで、208.62 Kには固相間転移が観測されており、高温相は柔粘性結晶相であることが知られています。

これまでは室温で気体の分子や、液体でも蒸気圧の高い分子を取り上げていました。しかし、今回は室温で固体の分子を取り上げましたので、吸着させる方法に工夫が必要でした。われわれ

が用いている熱量計セルには精密温度計が装着されており室温以上に温度を上げることは許されません。そこで今回、新しい試みとして熱量計セルの外で吸着させる方法を採用しました。これは精密熱容量測定という点ではきわめて厳しい条件です。果たして単分子膜ができたかどうかを調べておく必要があります。

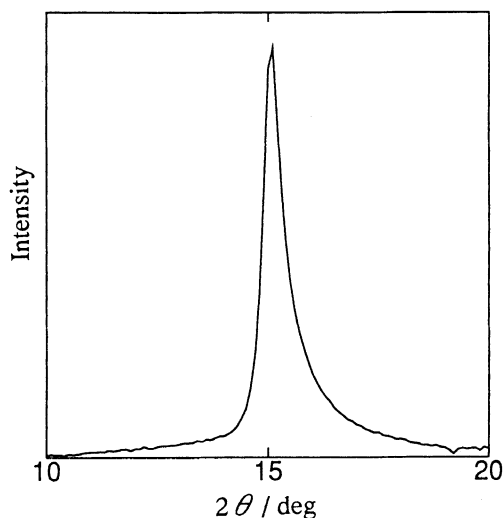


Fig.1 X-ray diffraction pattern obtained at room temperature for the adamantane monolayer adsorbed on graphite surface

まず、室温でX線回折実験を行いました（図1）。 $2\theta = 15.1$ 度に単分子膜に特徴的な“ノコギリの歯”に似た形のブランクピークが得られ、バルク固体に対応するピークは得られませんでした。このことから、確かにグラファイト表面上でアダマンタンは単分子膜を形成していることがわかります。また、このピークに対応する面間隔は $5.86 \text{ \AA}$ で、バルク固体との比較からアダマンタン分子はグラファイト表面上で2次元の最密充填構造をとっていることがわかり

ます。

では、アダマントラン単分子膜はバルク固体と同様に固相間移転をし、柔粘性結晶相をつくるのでしょうか。このことを調べるために熱容量の測定を行いました（図2）。192 Kに約13 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ のエントロピー変化を伴った固相間の転移を見いだしました。この転移エントロピーの大きさから考えて、低温相でオーダーし

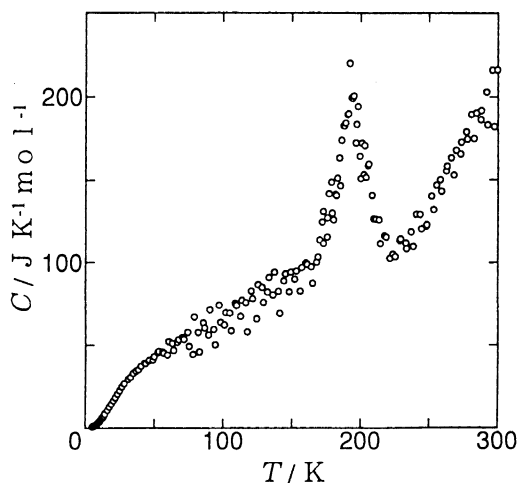


Fig.2 Heat capacity of the adamantane monolayer adsorbed on graphite surface

ていた分子の配向が転移を経ることによって乱れてしまったと思われます。つまり、高温相は分子の配向が乱れた柔粘性結晶相であるといえるでしょう。（別に行った非弾性中性子散乱の結果もこれを支持しています。）

次に、単分子膜の格子振動や分子の回転の状態はどうなっているのでしょうか。そこで低温域の熱容量を解析してみました。2次元格子振動の特性温度として $\Theta_D = 85 \text{ K}$ （7.3 meV）が得られました。一方、グラファイト表面に垂直

な振動および分子の回転的振動については $\Theta_E = 89 \text{ K}$ （7.6 meV）という特性温度が得られました。この解析結果を非弾性中性子散乱の結果と比較してみましょう。図3は20 Kで得た非弾性中性子散乱スペクトルを状態密度になおしたものです。熱容量の結果とよく対応していることがわかります。

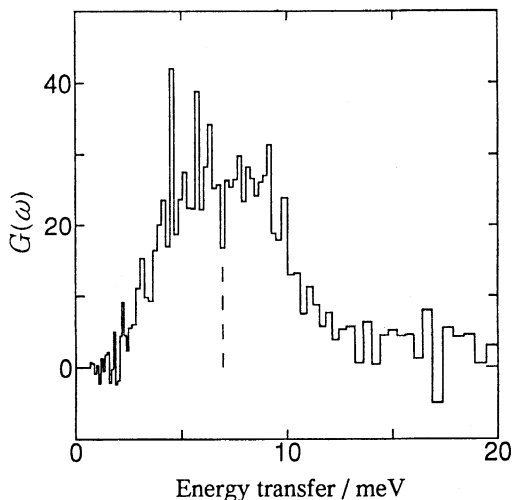


Fig.3 Density of states obtained at 20 K for the adamantane monolayer adsorbed on graphite surface

このように、構造と熱的性質、ダイナミクスを調べることにより、今回ご紹介したアダマントランの単分子膜は高温相で柔粘性結晶相になっていることがわかりました。

（中村成信）

参考文献

中村成信，稲葉 章，松尾隆祐，分子構造総合討論会（東京），1 P 71（1994）。