

2次元系としての吸着単分子膜に魅せられて ーグラファイト表面に吸着したC(SCH₃)₄単分子膜ー

グラファイトは理想に近い平らな表面を持っており、たいいてい分子はその表面に一層だけ吸着することによって吸着単分子膜を形成することができます。この場合“2次元の分子性結晶”とでもいうべき凝集相が実現できるわけです。この2次元の物質相としての単分子膜には、未だ謎の多いバルク固体に対して、次元を1つ下げることによりその解決の手がかりを探そうという壮大な夢とロマンがあります。そしてわれわれは、このような単分子膜について、熱的性質、構造、ダイナミックスという3つの側面からの研究を行っています。

今回はC(SCH₃)₄を取り上げました。バルク固体の熱的挙動については、本レポートNo.14(研究紹介8)に紹介記事があります。その単分子膜について熱容量測定、X線回折および中性子散乱の実験を行いましたので結果を紹介します。まず分子の構造ですが、中心のC原子にS原子を介してメチル基は折れ曲がってついています。分子全体としては球に近い形をしていますので、分子の配向が乱れた柔粘性結晶相が2次元系においても現れることが期待されます。また、グラファイト表面上への分子の吸着の仕方や単分子膜内での分子の振動状態はどうなっているのか、など興味は尽きません。では、実験結果を見ていくことにしましょう。

図1は80Kおよび室温で得られたX線回折パターンです。80Kでは、2次元固体に特徴的な2θの広角側に裾を引くピークを示しており、確かに単分子膜が形成されているようです。また、メインピークはこの1本しかありませんので、基本的な構造はHexagonalつまり、蜂の巣と同じ2次元の最密充填構造であることが分かります。一方、室温ではピークがかなりブロードになっており2次元の流体状態にあることが分かります。

次に、熱容量の測定結果です。実験的にはまず、(熱量計セル+グラファイト)の熱容量を測定し、次に(熱量計セル+グラファイト+単

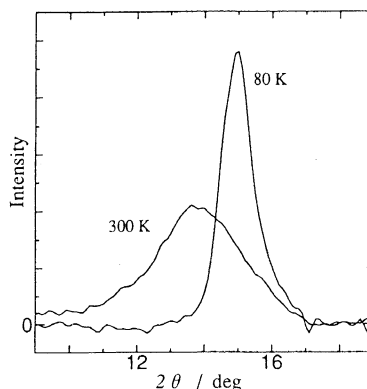


Fig.1 X-ray diffraction pattern obtained at 80 and 300 K for the C(SCH₃)₄ monolayer adsorbed on graphite

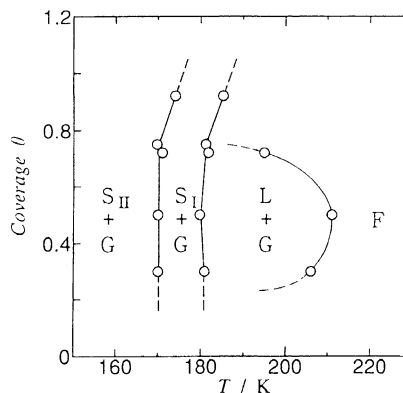


Fig.2 Phase diagram for the C(SCH₃)₄ monolayer adsorbed on graphite

分子膜)の熱容量を測定します。両者の差をとれば単分子膜の熱容量が引き出せるというわけです。実際には、単分子膜の熱容量はトータルの熱容量の1%程度しか寄与しませんので、かなり精密な測定が要求されますが、われわれはこれまでも満足のいく測定結果を得ています。

図2は熱容量のピークをもとに作成した相図です。図中にある境界線は低温側から2次元の固相間転移、融解および臨界に伴う相変化を示

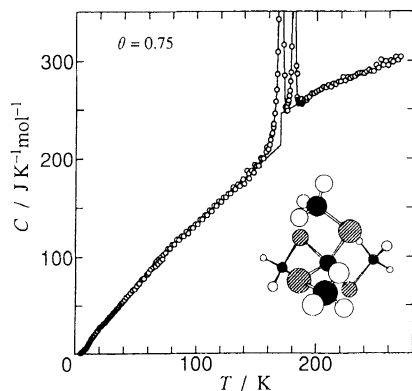


Fig.3 Heat capacity of the $C(SCH_3)_4$ monolayer adsorbed on graphite

しています。図3には、代表として、被覆率(θ)が0.75の単分子膜のモル熱容量を示しています。169.7Kに2次元の固相間転移が、181.2Kに2次元の融解が観測されています。われわれは断熱法を用いて熱容量を測定していますので、信頼度の高い絶対値を得ることができます。つまり、熱容量の値から単分子膜に関する様々な情報を引き出すことができるというわけです。そこで、まず、固相間の転移のメカニズムを調べるために、図中にあるように熱容量のベースラインを見積もり、転移および融解に伴うエントロピー変化を算出しました。結果、転移および融解エントロピーとして、7.2および5.7 J K⁻¹ mol⁻¹という値がそれぞれ得られました。このエントロピー変化の大きさから、固相間の転移は分子の配向の乱れによる order-disorder 型の転移であると考えられます。つまり、高温相では分子の配向が乱れた2次元の柔軟性結晶相が実現されているものと思われます。(べつに行った中性子の準弾性散乱の実験結果もこのことを支持しています。)

また、低温域の熱容量の解析を行えば単分子膜内での分子の振動状態に関する知見が得られます。そこで、分子内振動がまだ励起されていない温度域の熱容量を用いて分子の振動状態の解析を行いました。結果、2次元の格子振動については76K、グラファイト表面に垂直な分子の振動については94Kという特性温度がそれ

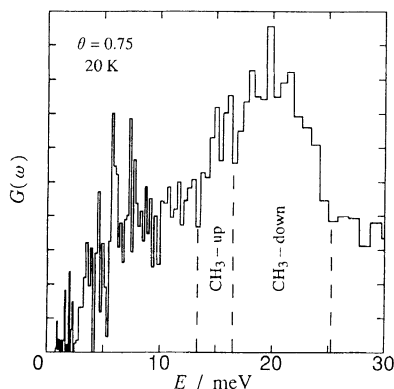


Fig.4 Density of states obtained at 20 K for the $C(SCH_3)_4$ monolayer adsorbed on graphite

ぞれ得られました。また、分子全体の回転振動については52Kという特性温度が得られました。この52Kという値はバルク固体での特性温度(87K)と比べると、かなり小さな値になっています。つまり、単分子膜内では分子全体の回転振動がバルク固体に比べて、かなり柔らかくなっているものと思われます。

図4は非弾性中性子散乱の実験から得られた $C(SCH_3)_4$ 単分子膜の状態密度です。メチル基の torsion によるスペクトル線はかなりブロードになっており、しかもおおよそ1:3に分裂していることがわかります。つまり、3個のメチル基は表面に向かい、残り1個のメチル基は表面から飛び出す向きで、他よりも振動数が低くなっていると解釈できます。このことから、 $C(SCH_3)_4$ 分子はグラファイト表面に3本足で吸着しているものと思われます。

以上のように、今回ご紹介した $C(SCH_3)_4$ 単分子膜は融点直下に2次元の柔軟性結晶相をもつことや、単分子膜内では分子全体の回転振動がかなり柔らかくなっていることなど、多くの興味深い結果が得られました。

(中村成信)

参考文献

中村成信, 稲葉 章, 松尾隆祐, 第31回熱測定討論会(名古屋), 1C05 (1995).