

2次元固体でも非平衡状態が！ —窒化ホウ素表面に吸着した六フッ化硫黄単分子膜—

六フッ化硫黄のように球に近い形をしている分子で構成される固体では、しばしば「柔粘性結晶相」と呼ばれる相が融点直下で実現します。この相では分子の重心は周期的に配列しているのですが、配向は乱れています。このような分子を固体表面に吸着させてつくった単分子膜では一体どのような相挙動が見られるのでしょうか。2次元固体でもいわゆる柔粘性結晶相が実現するのでしょうか。

グラファイト表面に物理吸着した六フッ化硫黄単分子膜についてはすでに熱容量測定が行われています [本レポート No.14, 研究紹介 2]。その結果によれば 119 K に 2 次元固相間の転移による大きな熱異常が観測され、また 149 K に融解による熱容量のピークが見られています。2 次元的に周期配列した単分子膜固体においてもいわゆる「柔粘性結晶相」が実現することが分かったのです。また、70 K 付近に小さな熱容量のステップが観測されたのですが、これについてはよくわかりませんでした。

今回は、固体表面を窒化ホウ素に変えてこの六フッ化硫黄単分子膜の熱的挙動を調べてみました。六方晶窒化ホウ素はグラファイトと同じ構造をもちますが格子定数がわずかに異なり、また、電気的には絶縁体の吸着媒です。固体表面を変えることで単分子膜の相挙動に違いが見られるのかどうか調べてみようというわけです。

熱容量測定は 3~240 K の温度域で被覆率 (θ) の異なる 4 種類の試料について行いました。そのうちの単分子膜についての熱容量の結果を図 1 に示します。134 K に相転移が見られ、また高温側で融解によると思われる熱容量のピークが観測されました。この点では 2 つの表面系でそれほど違いはないようです。さらに、どの被覆率についても低温側の 60 K 付近にグラファイト表面上で見られたものよりも大きな熱容量のステップが観測されました。図中の曲線は分子の運動状態の熱容量への寄与を示したのですが、ステップの低温側の熱容量をよく再現し

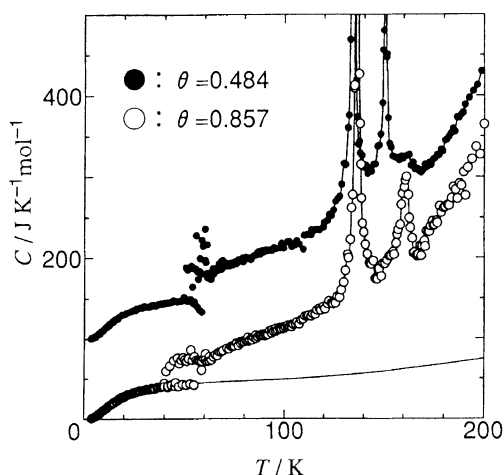


Fig.1 Heat capacities of sulfur hexafluoride monolayers adsorbed on boron nitride.

ていることが分かります。測定は同じ温度域で数回行っているのですが測定シリーズごとにそれぞれステップを示す温度に数 K の差が見られており、どうもふつうの相転移ではないようです。このステップの付近での自発的温度ドリフト速度を調べたところ、熱容量の立ち上がりの温度のところで発熱から吸熱へのドリフトの変化が見られました。

そこで今回観測された熱容量のステップは 2 次元固体における“ガラス転移”ではないかと考えました。例えば図 2 は $\theta = 1.632$ についての熱容量とその付近の温度ドリフトを示したものです。○印が試料を急冷した場合、●印が 0.05 Kmin⁻¹ で徐冷したもの、そして○印のシリーズで発熱の見られた 59.7 K で 200 分間アニールした後 0.4 Kmin⁻¹ で冷却した場合が△印で示してあります。このように試料の冷却条件に依存して結果に違いが見られることが分かります。この図を見ると、いずれも熱容量のステップのところで吸熱ドリフトが観測されています。しかし、ふつうのガラス転移ならアニー

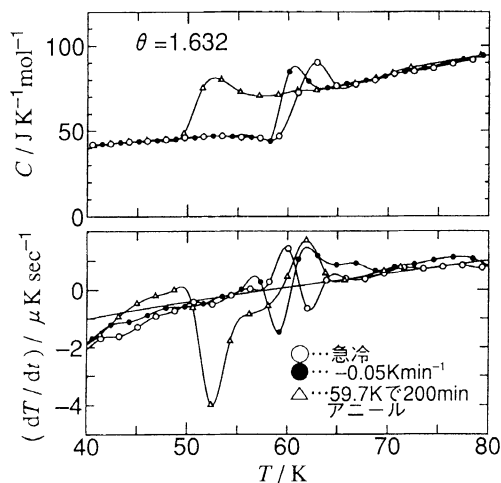


Fig.2 Heat capacity and spontaneous temperature drift rate of sulfur hexafluoride monolayer adsorbed on boron nitride at the coverage of 1.632 (○, quenched; ●, cooled at 0.05 K min⁻¹; △, annealed at 59.7 K for 200 min).

ルした点で吸熱ドリフトが見られるのですが今回はそれより低温側でこれが観測されています(△印)。また、●印や△印で示したシリーズのようにその後再び発熱ドリフトが見られる場合もあり、簡単には説明できそうにありません。またステップが約 25 J K⁻¹ mol⁻¹と非常に大きいのも特徴的です。

実はグラファイト表面上では、このあたりの温度で表面構造に対する不整合-整合転移が起こるというX線回折による報告がされています。例えば、この転移と分子配向の disorder の凍結がカップルするといったような複雑なメカニ

Table 1 Transition entropy and melting entropy for sulfur hexafluoride. Those obtained for the bulk and the monolayers are compared.

	転移エントロピー / J K ⁻¹ mol ⁻¹	融解エントロピー / J K ⁻¹ mol ⁻¹
バルク固体	23	23
単分子膜 / Gr	17	12
単分子膜 / BN	18	7

ズムを考える必要があるのではないかと思います。いずれにしても、バルク固体の六フッ化硫黄ではこのような熱異常はなく、吸着単分子膜にだけ見られる興味深い現象です。

次に高温側の転移と融解について、それぞれベースラインを見積もり、転移および融解のエントロピーを算出しました(表1)。単分子膜の転移エントロピーはバルク固体の値と同程度であるのに対し、融解エントロピーは単分子膜の方で小さくなっており、窒化ホウ素上でもグラファイト上と同様に、いわゆる2次元の柔軟性結晶相が実現していると考えられます。

今のところ、吸着熱の測定を行っていないため、どの程度の残余エントロピーが存在するのか明かではありません。どのような非平衡状態が実現しているのかについても、今後、構造に関する知見が得られればもう少し明確な議論が可能となるでしょう。

(石田知子)

参考文献

石田知子, 稲葉章, 松尾隆祐, 第31回熱測定討論会(名古屋), 1C04(1995).