

“二次元結晶”で起きる相転移を熱測定でみる —トリブロモメシチレンの場合—

“二次元結晶”という述語から何を想像するでしょうか？ ふつう結晶と言えば原子や分子が三次元的に規則的な配列をしたものを指します。分子が二次元的に配列し、しかも一分子層からなる結晶、それが二次元結晶です。しかし、このような理想的な二次元結晶は実際には取り出せませんから、われわれが対象とするのは基質に吸着させた単分子膜です。例えば、固体表面に分子を一層だけ吸着させたとします。表面と吸着分子の間にファンデルワールス力しか働いていない、つまり物理吸着の場合、たいていは吸着分子が二次元凝縮相を形成します。実際、低温では“二次元固体”といえる状態が実現します。これを昇温すれば融解して“二次元液体”にもなります。われわれはこのような“二次元結晶”で起こる相転移に興味をもち、その熱的挙動や構造変化を調べています。

今回吸着分子として取り上げたトリブロモメシチレン (TBM) は、バルク固体の中性子散乱の実験から、メチル基が回転するときに感じるポテンシャルがかなり低いことがわかっています。その様子は極低温での熱容量にも現れています。このような分子が二次元系でどんな挙動を示すのか？ “二次元結晶”の構造はどんなものか？ 果たして相転移を起こすのか？ そのとき何が起こるのか？ と、興味は尽きません。

まず熱容量測定の結果、245K に大きなエントロピー変化 ($\Delta S = 32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) を伴う相転移が観測されました (図1)。つぎにX線回折実験から (図2), この相転移は二次元固相間のものであると分かりました。また、20K で得られた回折パターンを解析したところ、TBM 単分子膜は図3のような構造をしており、分子の配向は完全に秩序化していることが分かりました。それでは、相転移で一体何が起きているのでしょうか？

そこで、X線回折パターンを詳しく調べたところ、相転移のずっと低温側でピーク強度が顕著な温度変化を示す反射が見つかりました。この原因は分子の配向の乱れがずいぶん低温側か

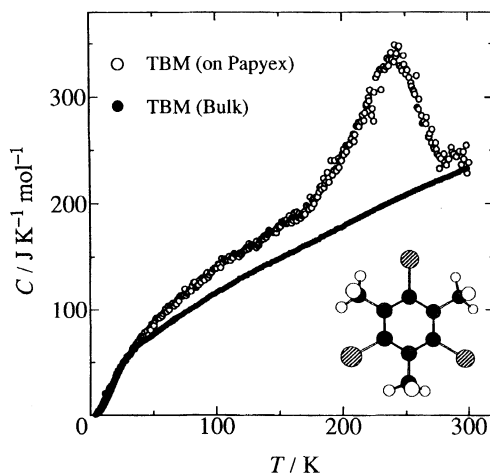


Fig.1 Molar heat capacity obtained for the TBM monolayer adsorbed on graphite (○) compared with that for the bulk solid (●).

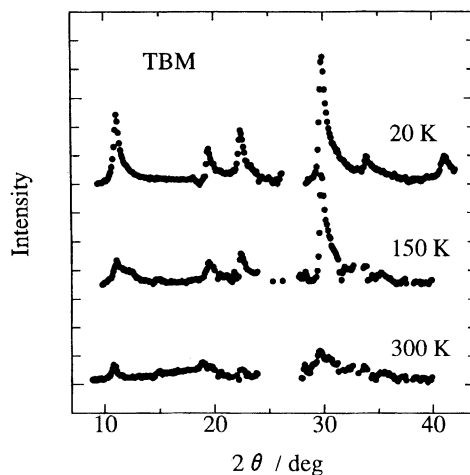


Fig.2 X-ray diffraction patterns obtained for the TBM monolayer adsorbed on graphite.

ら始まるからではないかと考え、ひとつの可能性として、臭素とメチル基の区別がつかなくなるような乱れを導入しました。ただし、完全に乱れてしまえば空間群は変わってしまいます。しかし実際には、配向の乱れた分子の存在確率が

TBM 20 K

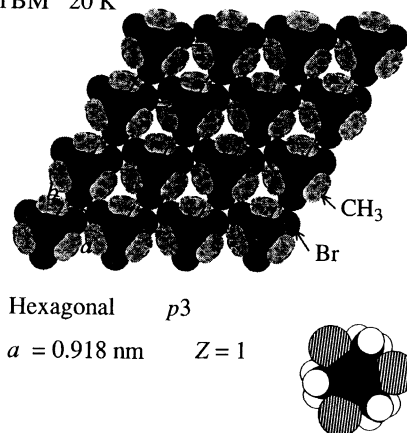


Fig.3 Structure of the low-temperature phase of the TBM monolayer adsorbed on graphite.

0.18 のとき、150K の回折パターンをほぼ再現できました。このような乱れに X 線回折は非常に敏感だったわけです。

一方、熱容量測定によって得られる貴重な情報の一つにエントロピーがあります。つまり、相転移でのエントロピー変化から、そのメカニズムに関する知見を得ることができます。熱測定と X 線回折の結果をつきあわせてみると (図 4)、上で考えた乱れは相転移全体はほんの一部に過ぎないことが分かります。観測された大きなエントロピー変化は相転移近傍で起こりますが、では一体このとき何が乱れるのでしょうか？

まず、分子の配向がもっと乱れることが考えられます (図 4(a))。解析の結果、実際、高温相の回折パターンにはその傾向が見られました。しかし、実測のエントロピーはもっと大きなものでした。そこで、メチル基の配向の乱れを導入しました。メチル基の配向が乱れても X 線回

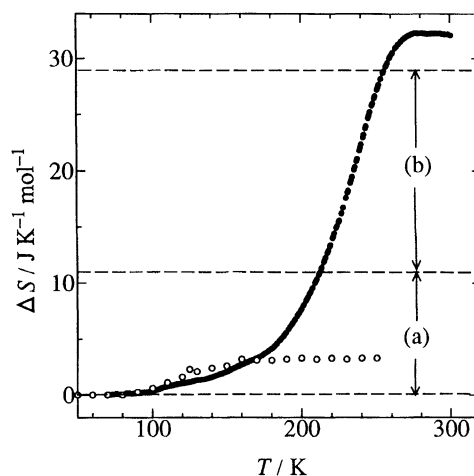


Fig.4 Entropy change obtained for the TBM monolayer absorbed on graphite (●) and its possible interpretation; (a) contribution from the disordering in orientation of the whole molecule, (b) contribution from the disordering in orientation of the methyl groups. X-ray diffraction is sensitive to the initial disordering occurred at low temperatures (○).

折パターンはほとんど変化しませんが、大きなエントロピーを稼ぎます (図 4(b))。

という訳で、半定量的ではありますが、熱測定と X 線回折測定で得られた結果をどちらも満足するような説明が一応できました。別のハロゲン置換体ではどうか、ダイナミックスはどうか、すでに興味は広がっています。

(天白さち子)

参考文献

天白さち子, 稲葉 章, 松尾隆祐, 分子構造総合討論会 (福岡), 4E03 (1996).