

テトラメチルシラン単分子膜の配向無秩序相と二層膜からなる流体相

グラファイト表面に物理吸着したテトラメチルシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, TMS) がつくる単分子膜の相挙動については, 本レポート (No.18 研究紹介 12) で中間報告をしました. その後, 用いたグラファイト吸着媒の比表面積を再測定し, 熱容量測定も追加して決定版となる結果をまとめたので, 新しく得られた事実も含めてここで紹介します.

代表的な3つの被覆率, 0.337, 1.44, 1.81 における TMS 単分子膜のモル熱容量を Fig. 1 に示します. ここで被覆率1の基準としたのは, グラファイトの下地と整合した構造 ($\sqrt{7} \times \sqrt{7} R19^\circ$) です. すべての被覆率で3つの熱異常が観測されました. $\theta < 1$ では 107 K, $1 < \theta < 2$ では 138 K に見いだされた鋭い熱容量異常は二次元固相間の相転移によるものです. そのピークの鋭さから, 相転移は一次転移であると考えられます. 二次元固体の融解は, $\theta < 1$ で

は 146 K, $1 < \theta < 2$ では 155 K 付近に見いだされました. さらに融点以上の 200 K 付近で, 二次元の気液共存から均一な二次元流体への転移による熱異常が観測されました. この高温側2つの熱容量異常は, 被覆率によって形, 大きさが異なっていることがわかります.

すべての試料について熱異常が観測された温度をまとめて相図としたものが Fig. 2 です. ここでは, それぞれの熱容量異常のピーク幅も示してあります. 被覆率1のところで固相転移温度が不連続に変化しているものの, 被覆率2までは TMS が層を形成していることがわかります. 一方で, 次の研究紹介で示しますように, 被覆率2以上ではバルク固相が出現することを見いだしています. つまり TMS は被覆率2以下では単分子膜もしくは二分子膜としてグラファイト表面に吸着し, それを越える吸着量ではバルク固体を形成してしまいます.

Fig. 3 に実験から得られた各被覆率における固相間の転移エントロピーと気液共存から均一流体への転移エントロピーをまとめました.

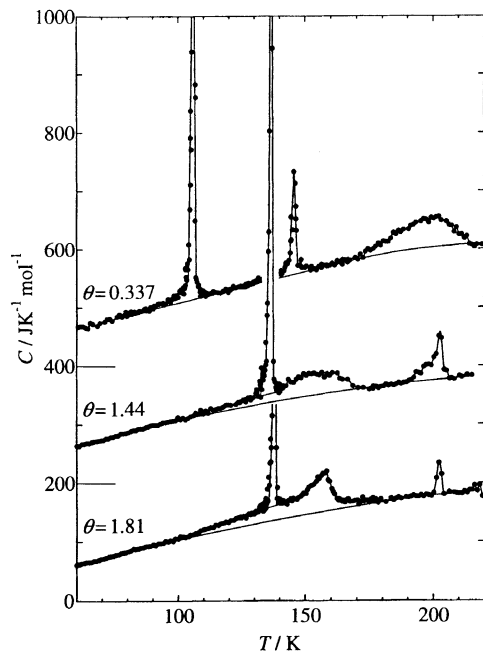


Fig. 1. Molar heat capacities of TMS on graphite determined at coverages $\theta = 0.337$, 1.44 and 1.81. The estimated baselines are also indicated.

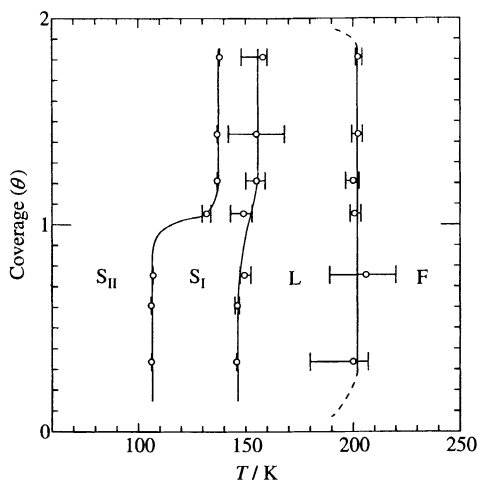


Fig. 2. Phase diagram of TMS on graphite. The temperatures of the peak in heat capacity are plotted. The full width at half maximum of each anomaly is also presented by horizontal bars.

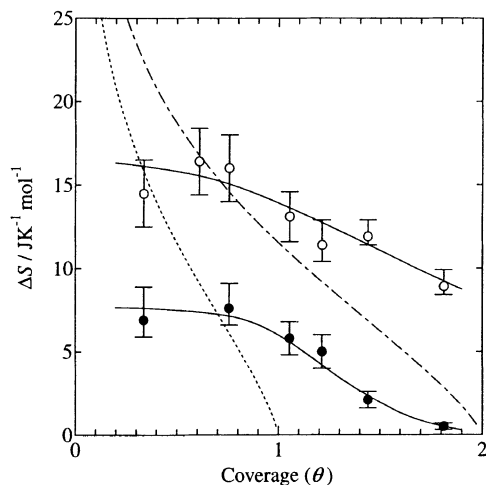


Fig. 3. Experimental and theoretical entropies; the entropy change associated with the 2-D solid transition from the measurement (open marks), the entropy change associated with the transition from the 2-D liquid to the 2-D fluid from the measurement (filled marks), the configurational entropy calculated for the monolayer capacity (broken curve), and the configurational entropy calculated for the bilayer capacity (dot-dashed curve). An estimated accuracy is given by vertical bars.

固相間転移のエントロピー変化は、被覆率によって値は異なりますが、いずれも $17.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\approx R \ln 8$) から $9.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\approx R \ln 3$) といった大きな値を示しています。これは、この相転移が分子配向の乱れを伴うものであること

を示唆しています。実際われわれが別に行った中性子散乱実験によれば、この相転移温度付近から分子全体の回転運動や並進拡散などの運動が激しく励起されています。

Fig. 2 の相図にはもうひとつ興味深い点があります。それは、液体と流体の相境界が、 $0 < \theta < 2$ の間で被覆率によらず 202 K で一定であることです。これは、二次元流体が二層膜分の空間に均一に広がった、ある種の二層膜流体を形成しているためと考えられます。液体から流体への転移エントロピーにもそのことが現れています。固体表面で島を形成していた TMS 分子の二次元液体が、転移を経て表面全体に広がり均一な一層の二次元流体を形成するものとすれば、配置エントロピーは Fig. 3 の破線で示したように被覆率 1 でゼロになるはずです。しかし実際には、被覆率 2 でゼロに向かっているようにみえます。つまり Fig. 3 の一点破線で示した曲線のように、二層からなる均一な流体相を形成するとした配置エントロピーに近いというわけです。このような二次元流体の二層膜的な振る舞いは過去に報告された例がなく、非常に珍しいものです。

(崎里直己, 稲葉章)

発表

A. Inaba, N. Sakisato, T. Matsuo, *Chem. Phys. Lett.*, **340**, 400 (2001).

Orientationally Disordered Solid Monolayers of Tetramethylsilane on Graphite and a Bilayer Nature of the 2-D Fluid

Calorimetric measurements have been made for the monolayers of tetramethylsilane (TMS) adsorbed on the surface of graphite at the coverage $\theta < 2$. The results demonstrate that the monolayer undergoes an order-disorder phase transition in the 2-D solid (at 107 K at the coverage $\theta < 1$ and at 138 K at $1 < \theta < 2$) which is accompanied by a large entropy change (ranging from $R \ln 8$ to $R \ln 3$) depending on the coverage. Possible formation of a fluid bilayer around 220 K, above the 2-D critical temperature, is also suggested.

(by N. Sakisato & A. Inaba)