

界面近傍で出現する様々な固相 —テトラメチルシラン/グラファイトの場合—

グラファイト表面にテトラメチルシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, TMS) が物理吸着した系について、被覆率 2 以下の吸着量での振る舞いを前ページで紹介しました。ここでは、もっと吸着させた場合にどのような振る舞いが見られるかを紹介したいと思います。その前に、TMS のバルク固体の相挙動について、ここでもう一度振り返っておきましょう (M. Harada, T. Atake, H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 523 (1977)). バルク固体には α , β , γ の 3 つの固相が見いだされています。それぞれの融点は 165.9 K,

171.0 K, 174.1 K です。これら 3 つの固相の中で、準安定な α 相は柔粘性結晶相ですが、もう 1 つの準安定相である β 相や、安定な γ 相は通常の結晶相であることがわかっています。この TMS をグラファイト表面に 3 層相当から 40 層相当まで吸着させた試料について熱容量測定を行いました。

Fig. 1 は TMS を 10 層相当 ($\theta = 9.99$) 吸着させた試料の熱容量測定の結果です。140~190 K にかけて現れた 6 つの熱異常は、いずれも θ

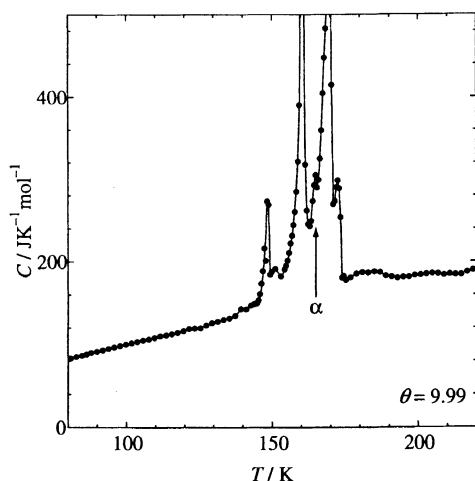


Fig. 1. Molar heat capacity as a function of temperature for 10 monolayers of TMS adsorbed on graphite. The arrow indicates the anomaly due to the melting of the bulk α phase.

< 2 で観測された熱容量ピークとは別のものです。その代わりバルク固体の各固相の融点に対応する温度に熱異常が現れています。つまりこの被覆率では、バルク固体の 3 つの固相が共存していることがわかります。実はこれらバルク固相の融解に伴う熱容量のピークは、測定シリーズごとにその高さが少しずつ異なりました。しかし、 α 相と β 相は、冷却速度などの測定条件に関わらず常に存在することがわかりました。これは、バルク固体では準安定な α 相や β 相が、界面近傍では安定化するためと考えられます。ここで α 相は柔粘性結晶相なのですが、これまでのバルク固体の測定では秩序相への転移は観測されていません。われわれは今回観測された 160 K の熱容量ピークがこの相転移によるものであり、 α 相の秩序相も界面で安定化したものと考えています。

Fig. 2 は 40 層相当 ($\theta = 40.3$) の TMS を吸着させた試料の熱容量測定の結果です。 γ 相の融解に伴う熱容量ピークが $\theta = 9.99$ の場合に比べて大きいことから、 γ 相の存在量が増えたことがわかります。一方、149 K および 183 K 付近に存在する熱異常の熱容量全体に対する割

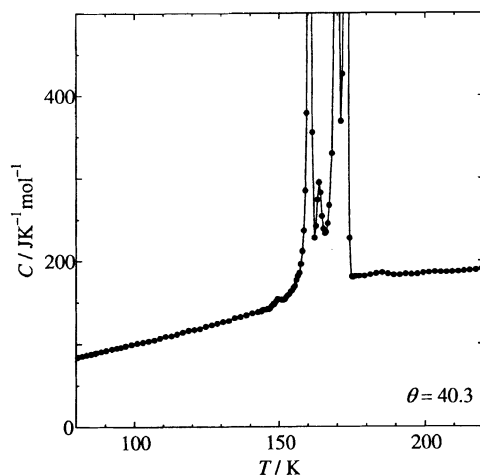


Fig. 2. Molar heat capacity as a function of temperature for 40 monolayers of TMS adsorbed on graphite.

合は大きく減少しています。このことは、これらがバルク固相に由来するものではないことを示唆しています。すでに本レポートで何度か報告されていますように（例えば No21. 研究紹介 18, 21, 22 など），アルカンやアルコール，カルボン酸などの分子では，それらの液体からグラファイト表面に吸着して，その固液界面で単分子膜固体が形成されます。183 K 付近の熱異常はこの TMS/グラファイト系で固液界面に形成された単分子膜固体の融解によるもので，149 K の熱異常はその相の固相間転移によるものと考えられます。

Fig. 3 は 3 層相当 ($\theta = 2.99$) の TMS を吸着させた場合のモル熱容量です。β 相や γ 相は存在せず，α 相は依然として存在していることがわかります。一方で，気固界面で形成された単分子膜の相転移 (138 K) や融解 (155 K 付近) は観測されているので，出現したバルク固相は表面の一部しか覆っていないこともわかります。エントロピー変化を手がかりに算出したところ，表面の約 47% を気固界面の単分子膜が覆っていることがわかりました。

このように $\theta > 2$ の TMS 吸着膜では，バルク固体を含む様々な相の出現や準安定相の安定化，バルク固体では観測されなかった α 相の相転移の出現など興味深い事実を見いだすことができました。これは界面という特異な場がつく

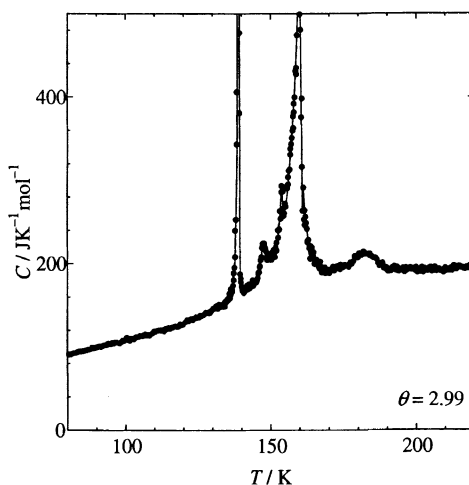


Fig. 3. Molar heat capacity as a function of temperature for 3 monolayers of TMS adsorbed on graphite.

り出した現象です。この複雑な振る舞いをより詳細に理解するには，今後，回折実験など別の実験が必要と思われます。

(崎里直己，稲葉章)

発表

崎里直己，稲葉章，松尾隆祐，第 37 回熱測定討論会（仙台），1P02 (2001).

Appearance of Various Solid Phases of Tetramethylsilane near the Graphite Surface

Calorimetric measurements have been made for tetramethylsilane (TMS) adsorbed on the surface of graphite at coverages ranging from 2.99 to 40.3. The results demonstrate following features: (i) the metastable α and β phases of the bulk solid are stabilized near the graphite surface, (ii) the disordered α phase undergoes a solid-solid phase transition at 160 K to form an ordered phase, and (iii) TMS forms a solid monolayer at the liquid-graphite interface.

(by N. Sakisato & A. Inaba)