

酸化マグネシウムの (100) 結晶面に吸着した単分子膜 —テトラメチルシランの場合—

これまで主にグラファイト表面を基板に用いて、気固界面あるいは固液界面で形成される単分子膜固体について、その相挙動や構造、ダイナミクスに注目して研究を行ってきました。吸着膜が複雑で興味深い性質を示すことは、これまでの本レポートでも逐次報告してきましたが、それは吸着分子間の相互作用と吸着分子と表面の相互作用の微妙なバランスの帰結であると考えられます。そこには当然、表面を別のものに変えたら吸着膜の挙動はどうなるのかを調べてみたいという欲求が生まれてきます。そのような研究としては、窒化ホウ素を用いた研究を本レポートでも報告しましたが (No. 16 研究紹介 3 など)、今回は酸化マグネシウム (MgO) の (100) 結晶面を用いて吸着単分子膜の挙動を調べてみました。MgO は岩塩型構造で、その (100) 結晶面はグラファイトや窒化ホウ素のハニカム構造とは全く異なります。吸着質にはテトラメチルシラン (TMS) を用いました。そのグラファイト表面での単分子膜の挙動については、本レポート No.22 研究紹介 12 で紹介しました。

(100) 表面のみを有する均一な MgO 試料を作成する方法については、J. P. Coulomb らによって報告された方法に従いました (J. P. Coulomb and O. E. Vilches, *J. Phys.* (Paris), **45**, 1381 (1984))。われわれが作成した MgO 試料の比表面積は $11 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ でした。これをペレットに成形して熱容量測定に用いました。しかし熱平衡への到達が高温域ほど遅いことが観測され、35 K 以下でしか満足のいく測定値が得られませんでした。そこで低温熱容量の解析を行い、単分子膜の振動状態についてグラファイト表面と MgO 表面とで比較してみることにしました。Fig. 1 はデバイ温度によるプロットです。ここで、単分子膜の熱容量に対しては 2 次元のデバイモデルを用いて、 $2N$ の自由度を仮定しました。2 つの単分子膜のデバイ温度の変化の仕方の違いは、何らかの振動モードに違いがあ

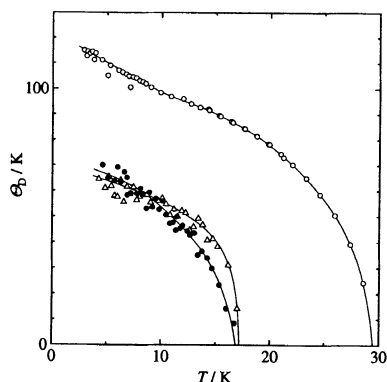


Fig. 1. Debye temperatures obtained from the experimental heat capacities for the TMS monolayer on the (100) surface of MgO at the coverage $\theta=0.66$ (filled circles), for the one on graphite at $\theta=0.61$ (triangles) and for the bulk γ -phase (open circles). Here, the 2-D Debye model is applied for the monolayers and the 3-D Debye model for the bulk solid to obtain the characteristic temperatures.

ることを示しています。そこで 30 K 以下の熱容量のデータを用いて次のような解析を行いました。まず 7 K 以下のデバイ温度からデバイモデルの特性温度 $\Theta_D^{\text{lattice}}$ を求め、これを用いて格子振動からの熱容量への寄与を引き取りました。更に分子内振動は表面の影響を受けないものとして、その熱容量への寄与も引き取り、残った部分に対して、分子全体の表面に垂直な方向の振動を表すアインシュタイン関数 (自由度 $1N$) と分子全体の回転的振動を表すアインシュタイン関数 (自由度 $3N$) の 2 つの関数を用いてフィットしました (Fig. 2)。得られた特性温度を Table 1 にまとめてあります。この結果からは、表面に垂直な方向の振動は MgO 表面の単分子膜の方がかなり柔らかいことがわかります。

ところで、熱容量測定からは単分子膜の固相間転移の存在は確かめられませんでした。中性子散乱からは、グラファイト表面の場合と同様の分子配向の乱れを伴う相転移が 100 K 付

Table 1. Characteristic temperatures for TMS/MgO and TMS/graphite. Those for the bulk solid are also listed for comparison. The $\Theta_D^{\text{lattice}}$ stands for the characteristic Debye temperature for lattice vibrations. The $\Theta_E^{\text{lattice}}$ and Θ_E^{lib} stand for Einstein temperatures for vibrations perpendicular to the surface and librations, respectively.

System	$\Theta_D^{\text{lattice}}$ / K	Θ_E^{perp} / K	Θ_E^{lib} / K
TMS/MgO ($\theta=0.66$)	68	45	96
TMS/graphite ($\theta=0.61$)	61	71	96
Bulk TMS (γ -phase)	~100	--	105

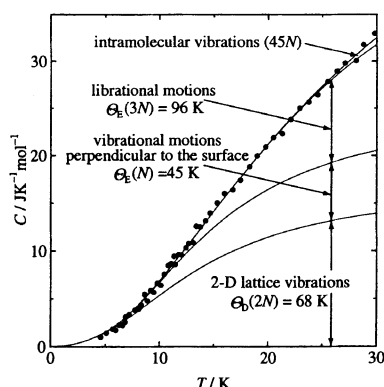


Fig. 2. Breakdown of the experimental heat capacity for TMS/MgO.

近に存在することを示唆する結果が得られました (Fig. 3). これは非干渉性中性子弾性散乱強度の温度変化をプロットしたのですが、その変化の仕方は2つの表面で極めてよく似ています。しかしながら、詳細な解析からは、高温相分子運動の相関時間はグラファイト表面の場合と比べて一桁長く、その活性化エネルギーもグラファイト表面の場合と比べて2倍大きいこと

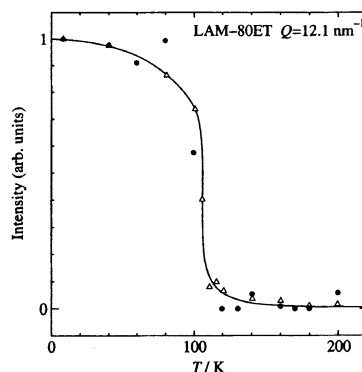


Fig. 3. Incoherent elastic neutron scattering intensity as a function of temperature obtained on LAM-80ET at $Q=12.1 \text{ nm}^{-1}$ for TMS/MgO (filled circles). The results obtained for TMS/graphite are also plotted (triangles).

がわかりました。つまり MgO 表面の単分子膜では、TMS 分子はグラファイト表面に比べて運動しにくいというわけです。

基板をグラファイトから MgO に変えることで、TMS 単分子膜では主にダイナミクスに違いが現れました。様々な吸着質について、グラファイトと MgO の2つの基板での吸着膜の挙動を比較すれば、何らかの新しい知見が得られるかもしれません。

(崎里直己)

発表

N. Sakisato, A. Inaba and T. Matsuo, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **70**, 353 (2002).

N. Sakisato, A. Inaba and T. Matsuo, *Appl. Phys. A*, **74**(Suppl.), S1373 (2002).

Tetramethylsilane Monolayer Adsorbed on MgO (100) Surface

Heat capacity measurements have been made for the tetramethylsilane monolayer adsorbed on the (100) surface of MgO at a coverage $\theta=0.66$. Vibrational properties are deduced from the low-temperature heat capacities. A prominent difference between the vibrational properties of the monolayer on MgO and those of the monolayer on graphite ($\theta=0.61$) is found for the vibrations perpendicular to the surface of the whole molecule. Incoherent neutron scattering experiments have also been performed for TMS/MgO. The results clearly demonstrate the existence of a 2-D solid-solid phase transition around 100 K involving the orientational disorder of the molecules. Detailed analyses of the results give us some evidence that the molecules on MgO are less mobile than on graphite in the orientationally disordered phase.

(by N. Sakisato)