

Title	Phase Behavior and Dynamics of Tetramethylsilane Condensed Phase at Mono-and Multilayer Coverages Adsorbed on Solid Surfaces
Author(s)	崎里, 直己
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/269">https://hdl.handle.net/11094/269</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	崎 里 直 己
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 6 7 6 2 号
学位授与年月日	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Phase Behavior and Dynamics of Tetramethylsilane Condensed Phase at Mono- and Multilayer Coverages Adsorbed on Solid Surfaces (固体表面で形成されるテトラメチルシラン単層および多層膜の相挙動とダイナミクス)
論文審査委員	(主査) 教授 松尾 隆祐  (副査) 教授 徂徠 道夫 教授 笠井 俊夫 助教授 稲葉 章

#### 論 文 内 容 の 要 旨

グラファイトおよび酸化マグネシウム (100) 表面に形成された単層および多層膜被覆率におけるテトラメチルシラン凝縮相について、その相挙動およびダイナミクスについて研究を行うために熱容量測定、中性子散乱実験および分子動力学シミュレーションを行った。

グラファイト表面に吸着したテトラメチルシラン単分子膜について、熱容量測定によって、本研究で初めて二次元固体に order-disorder 型の相転移を見いだした。転移温度は被覆率  $\theta < 1$  では 107 K、 $1 < \theta < 2$  では 138 K であった。この相転移は、被覆率によって異なるが  $R \ln 8$  から  $R \ln 3$  の大きなエントロピー変化を伴うものであった。非干渉性中性子散乱実験からは、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す結果が得られた。中性子散乱スペクトルの詳細な解析を行ったところ、高温相ではテトラメチルシラン分子の吸着表面に垂直な軸の周りの回転運動がかなり励起されていて、さらに一部の分子は並進拡散もしているということが分かった。それぞれの分子運動の活性化エネルギーを準弾性散乱の幅の温度変化から求めたところ、どちらも柔粘性結晶相であるバルク固体の  $\alpha$  相の場合と比較して非常に小さく、単分子膜ではバルク固体に比べて分子運動がかなり励起されやすいことが分かった。分子動力学シミュレーションからも単分子膜では分子が運動しやすいことを示す結果が得られた。二次元液体から二次元流体への転移温度と転移エントロピーには特徴的な被覆率依存性が見いだされた。これを二層膜流体の形成と関係づけて解釈した。低温熱容量の解析からは単分子膜の振動状態に関する知見が得られた。二次元のデバイ温度はバルク固体  $\gamma$  相のデバイ温度の約 60% になっていることが分かった。このことは格子振動の次元性を反映していると考えられる。

酸化マグネシウム表面に吸着したテトラメチルシラン単分子膜については、中性子散乱によって、グラファイト表面で見いだされたのと同様の相転移が 100 K 付近に存在することを見いだした。しかしながら酸化マグネシウム表面では、分子運動の活性化エネルギーと関連時間から、グラファイト表面と比較して分子運動が励起されにくいことが分かった。

グラファイト表面に吸着したテトラメチルシランは、被覆率が 2 を超えるとバルク固相を形成し始めることが分かった。さらにバルク固相融解後もバルク液体とグラファイト表面との界面で単分子膜が固体として存在することを見出した。その単分子膜はバルク固体のどの固相の融点 ( $\alpha$  相 165.9 K、 $\beta$  相 171.0 K、 $\gamma$  相 174.1 K) よりも高い 185 K 付近で融解することが分かった。150 K にはこの単分子膜に order-disorder 型の相転移が見いだされた。しかし 150 K

以下でも単分子膜は完全に秩序化せずに配向の乱れが一部残っていると考えられ、60 K 付近に見いだされたガラス転移では、それらが凍結して配向ガラスを形成するものと考えられる。被覆率の増加にともない、単独のバルク固体では相が不安定な順、すなわち  $\alpha$  相、 $\beta$  相、 $\gamma$  相の順で優先的にバルク固相が形成されることが分かった。これはバルク固体では準安定相であった  $\alpha$  相や  $\beta$  相が、吸着表面近傍で安定化するためと考えられる。これらの出現したバルク固相は平衡状態で同時に存在することが分かった。また 160 K には、これまでに見いだされていない  $\alpha$  相の秩序化によると考えられる相転移が見いだされた。

### 論文審査の結果の要旨

崎里直己君は、グラファイト表面に吸着したテトラメチルシラン分子が形成する諸相の平衡および動的性質を熱測定、中性子散乱並びに分子動力学シミュレーションによって研究した。

単分子膜については、2次元における秩序結晶、配向無秩序結晶、液相、流体相にそれぞれ帰属できる熱挙動を見出し、バルク相との相違点と類似点を明らかにした。中性子散乱によって、3次元系では見られない活発な分子拡散を検出し、その解釈に分子動力学シミュレーションを有効に活用した。これは弾性および準弾性中性子散乱強度を吸着種について測定した初めての研究である。2層膜では、単層膜と異なる相が出現することを見出し、エントロピー測定値に基づく解釈を与えた。

多層膜領域では、バルク相において現れる準安定結晶相および安定結晶相 ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、および  $\gamma$  相) が安定相として現れることを見出し、吸着量を変えた測定の高い再現性から、10–40層の間に、相の相対安定性を単分子膜領域ともバルク領域とも異なる状態に変化させる領域があることを示した。この結果は幾つかの相が相互に近いギブズエネルギーをもって存在する系について詳細な研究をすることによって初めて得られたものであり、界面効果の新しい側面として注目に値する。この研究は博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認める。