The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	単分子吸収膜の熱的研究-その構造とエネルギー状態を探る-
Author(s)	稲葉, 章; 千原, 秀昭
Citation	大阪大学低温センターだより. 1990, 69, p. 8-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4137
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

単分子吸着膜の熱的研究

―その構造とエネルギー状態を探る―

理学部　稲葉　章・千原秀昭（豊中　4211）

固体表面に吸着して２次元相を形成している単分子層の熱力学的性質を研究することによって、その構造との関連や分子間に働く力の微妙なバランスを調べている。おそらく興味深い対象は無数にあると思われるが、今のところ吸着媒をグラファイトとし、簡単な分子の物理吸着系に限って低温での熱容量測定を行っている。歴史の古いこの吸着系をいま何故とり上げるのかという質問には、近年、適度の比表面積をもちながら均質度の高いグラファイトが得られるようになったからという答えが、また、なぜ熱容量測定かという疑問には、最近、微少試料による微少な熱量を精度よく測定するミクロカロリメトリの技術が向上したからという答えがとりあえず適当と思う。これまで、構造研究やシミュレーションなどが先行してきたこの分野を、逆にリードするような研究ができればと考えている。ここではその研究例を３つ紹介したい。

1.　Ｋｒ／グラファイト[1)]

Ｘ線回折による構造研究によって、クリプトンはグラファイト表面上で図１のようなCommensurate相を形成することがわかっている。これは表面ポテンシャルのCorrugationによる産物であって、この場合、最隣接のＫｒ間距離はバルク固体の場合よりも約６％引き伸ばされている。もう少し吸着させるとCorrugationを無視して、固体の場合とほぼ同じ距離をもつ単分子層Incommensurate相が出現する。われわれの目的のひとつは、（横の）吸着層内だけではなく表面に垂直な、回折では見えない（縦の）情報を得ることであった。比表面積が24 m²／ｇの多結晶グラファイト（グラフォイル）約7.67ｇを脱ガス処理したのち銅製のセルに詰め、これに1.60 mmolのKrガスを導入してCommensurate相をつくらせ、その熱容量測定を行った。ここで、導入前の熱容量との差をＫｒ単分子膜の熱容量とした。Commensurate相における（横の）格子振動で面白いのは、ブリルアンゾーンのΓ点にギャップが生じて長波長の波が立たなくなると予想されることで、そのギャップの大きさは実はCorrugationの振

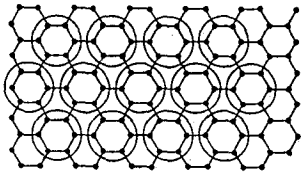

図１　グラファイト表面に吸着したクリプトンの構造（Commensurate相）。

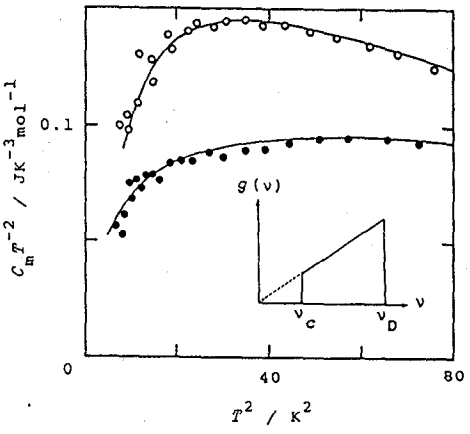

図２　Ｋｒ／グラファイトにおける格子振動モデルによる熱容量のフィッティング。
○、Commensurate相；
●、Incommensurate相。
挿入図は用いた振動数分布のモデル。

幅の関数であるから、これを熱容量から求めてやろうというわけである。そこで、振動数分布として低振動側(ν_C)、高振動側(ν_D)ともにカットオフをもつデバイ型のものを仮定して実測の熱容量にフィットさせた(図2)。得られたν_CからCorrugationの振幅を求めたところ6.9 K相当のエネルギーとなった。ポテンシャルパラメータを用いたある計算によればKr／グラファイト系では4.4 Kとされ、別の計算によれば、この相を安定化させるには11 K以上の振幅が必要と言われているが、実験的に求めたのははじめてである。吸着膜の格子振動を論議する上で重要な情報を与えるものと考えている。また、Incommensurate相の熱容量(吸着量は2.20 mmol)からは、見かけの振幅として3.4 Kが得られた。Corrugationの影響がある程度平均化されたものの零とはならないためらしい。なお、表面に垂直な方向の(縦の)振動は、いずれの相でも特性温度にして48 Kという値が得られ、表面のCorrugationとは無関係ということがわかった。

2. CO／グラファイト[2)]

CO分子がもつ双極子モーメントは非常に小さいので、バルク固体では双極子の整列が起こって秩序構造が現れる前に凍結してしまい、低温ではガラス状態となることが知られている。実際、残余エントロピーが観測される代表例として有名である。COも重心について見れば、グラファイト表面上でKrと同じCommensurate構造が実現され、やはり固体の場合よりも最隣接CO間の距離が約6％伸ばされている。われわれのもくろみは、このような環境が与えられればCO分子の双極子が整列するような相転移が起こるのではないかということであった。果たして5.4 Kで熱容量にピークが観測された（図3）。

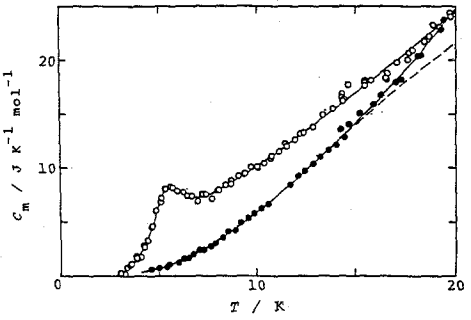

図3　CO／グラファイト(Commensurate相)の低温熱容量（○）。
比較のために同じ構造のN_2／グラファイトの結果（●）を示してある。

吸着熱のデータと併せて解析した結果、残余エントロピーが無いことを示すことができ、この転移が双極子の完全な秩序化によるものであることが結論できた。熱力学データだけから導けた、構造に関するクリアカットな結果ということができる。具体的な秩序構造を決定するために構造研究が現在進行中である。

3. CH_3D／グラファイト[3)]

メタン分子のサイズもほぼ同じで、やはりCommensurate相とIncommensurate相が実現される。しかしここでの興味は分子の回転状態にある。グラファイト表面上でCH_4が感じる回転ポテンシャルの高さを求めるために中性子散乱実験が行われた。回転ポテンシャルにきわめて敏感な量子力学的トンネル効果による基底状態の分裂幅を直接観測することによるものであるが、解析の段階で、ポテンシャルのフーリエ成分の寄与に仮定が必要であった。具体的には、3回対称のポテンシャルだけで記述される場合には良いが、6回など高次の成分が重要な役割を果たす場合があるからである。そこで、Hのひと

つをDに換えた系で調べた。当然、分子の対称性が変わることによって基底状態の分裂様式は一変するし、表面上ではDが表面に向かう場合（D－down）と離れた場合（D－up）とでエネルギーが違うなど問題はやや複雑になる。これをそれぞれ、中性子実験と熱容量測定によって攻めたわけである。解析の詳細については省略するが、結果として図4のようなエネルギー準位が決定できた。熱容量測定の結果（図5）の最も大きな貢献は、D－upとD－downの回転基底状態のエネルギー差が380 μeVと予想外に大きいことが分かった点で、2 Kをピークとするショットキー型熱容量がその決め手となった。原理的には、このエネルギー域の中性子実験を行うか、もっと低温での熱容量測定をすればそれぞれ単独に結論を導くことができたはずであるが、得意な守備範囲で行った実験結果を持ち寄った効率的な研究と言えよう。解析の結果、回転ポテンシャルの6回対称のフーリエ成分は約25%あることが分かった。

この研究は始めたばかりで将来どの様な広がりをみせるか、われわれ自身も予想がつかないでいる。全体の1%あるいはそれ以下の寄与しかない吸着膜の熱容量の絶対値を精度よく測定することによって、これまで行われてきた相図の作成など定性的な研究にとどまらず、これを定量的に解析する。そのことによって2次元相の構造に関する知見やエネルギー状態に関する情報を得るといった一歩踏み込んだ研究ができるのではないかと考えている。

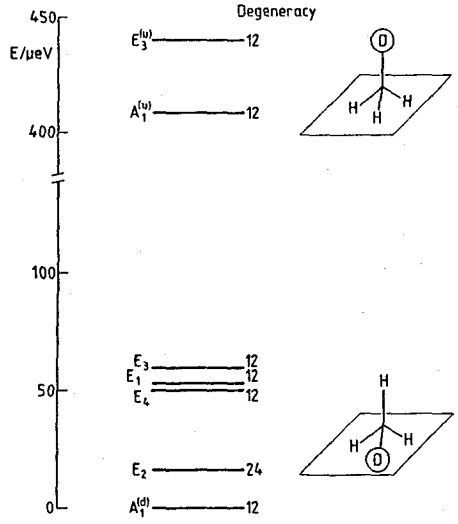

図4　CH_3D／グラファイトの回転基底状態のエネルギー準位。

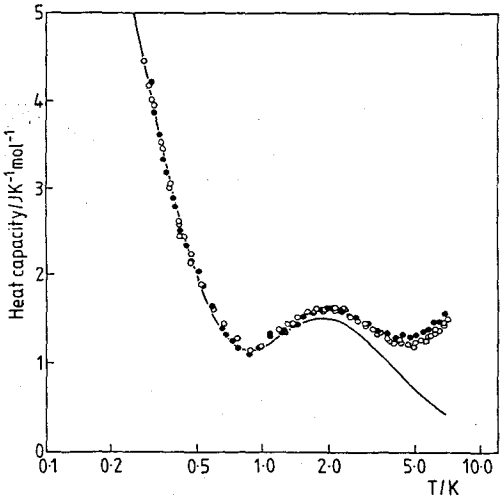

図5　CH_3D／グラファイトの低温熱容量。
●、Commensurate相；●、Incommensurate相。
実線は図4のエネルギー準位から求めた計算値。
高温度側での差は格子振動の励起によるもの。

参考文献

1）T. Shirakami, A. Inaba and H. Chihara, Themochimica Acta, to appear in May issue in 1990.

2）A. Inaba, T. Shirakami and H. Chihara, Chem. Phys. Lett. **146** (1988) 63.

3）P. C. Ball, A. Inaba, J. A. Morrison, M. V. Smalley and R. K. Thomas, J. Chem. Phys., to appear in January issue in 1990.