

Title	Thermodynamic Study on Physisorbed Monolayers of Simple Molecules on Graphite Surface
Author(s)	白神, 達也
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3063575">https://doi.org/10.11501/3063575</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏 名	白 神 達 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 4 1 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 4 年 9 月 28 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 無機及び物理化学専攻
学 位 論 文 名	Thermodynamic Study on Physisorbed Monolayers of Simple Molecules on Graphite Surface (グラファイト表面に物理吸着した簡単な分子からなる単分子膜に 関する熱力学的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 菅 宏 (副査) 教 授 山 口 兆 教 授 徂 徠 道 夫 講 師 稲 葉 章

### 論 文 内 容 の 要 旨

グラファイト表面に吸着した簡単な分子集団からなる単分子膜について熱力学的な研究を行った。吸着分子種としては、Kr, N<sub>2</sub>, COとN<sub>2</sub>の混合物, メタンとその重水素化物を選んだ。これらの分子種はすべて、あまり吸着量が多くないときには、下地のグラファイトと整合した $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 整合相を形成し、吸着量を増やして行くと、二層目に乗る前に一層目が密に詰まって、不整合相を形成することが知られている。

Krの整合相と不整合相のちょうど間の吸着量のサンプルにおいて、49.2Kと80.5Kにおいて熱異常が見いだされた。このことはリエントラント流体相が両固相の間に存在することを意味するものと思われる。

また、その低温熱容量からKrの単分子膜の振動状態を推定することができて、そのフォノンの状態密度は、二つのカットオフをもつ二次元のデバイモデルを用いてうまく説明することができた。その低振動数側のカットオフは、整合相においては下地表面のポテンシャルの波うちの効果として、不整合相においては吸着膜の量子サイズ効果として解釈することができた。

N<sub>2</sub>吸着膜では三角格子不整合相において、24Kにおいて分子軸の配向の無秩序化による相転移が観測された。また、67.6Kにおいて整合-不整合相転移とみられる熱異常が観測された。

また、N<sub>2</sub>単分子膜の振動状態は、整合相、一軸性不整合相、三角格子不整合相の各々の相について、簡単な格子力学を適用してうまく記述することができた。

CO/N<sub>2</sub>の混合系では、相転移に伴う熱異常の解析から、グラファイト上において、COとN<sub>2</sub>は、いかなる組成比でもお互いに混ざり合うことがわかった。また、混合のエントロピーの解析から、この混合物は、ワニエ格子（反強磁性三角格子）を組んでいることが示唆された。

CD<sub>4</sub>の整合相においては、32Kにおいて、回転転移とみられる熱異常が見いだされたが、CH<sub>4</sub>では、それにあたる熱異常は観測されなかった。

グラファイト上のCH<sub>4</sub>では、互いに異なる核スピン種の変換には非常に時間がかかることがわかった。少量の酸素をドーピングしてやると、その変換は促進され、スピン系を含んだ平衡の熱容量を得ることができた。その結果は、す

で中性子散乱で得られているエネルギースキームを支持する。

### 論文審査の結果の要旨

白神君は清浄表面に近いグラファイト表面に、ArやKrなどの簡単な分子を吸着させた単分子膜の熱容量測定を行ない、吸着媒表面原子と整合する吸着膜、吸着量を増加させた時に現れる不整合膜などに対して、格子力学的計算を併用して擬二次元結晶相における分子運動を定量的に議論した。また、整合・不整合相転移、二次元流動相への相転移、吸着メタン分子のトンネル効果、および混合吸着酸素分子の核スピン転換に対する触媒的役割などに対しても、極めて有用な知見を導き、物理吸着系の熱力学的研究に対して新しい道を拓いた。これらの成果は、博士（理学）の学位論文として、十分価値あるものと認める。