

吸着単分子膜の熱容量測定

稲 葉 章・千 原 秀 昭*

大阪大学理学部 〒560 豊中市待兼山町 1-1

(1990年5月8日 受理)

Heat Capacity Measurement of Adsorbed Monolayers

Akira INABA and Hideaki CHIHARA*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
1-1, Machikaneyama-cho, Toyonaka-shi, Osaka 560

(Received May 8, 1990)

簡単な分子がグラファイト表面に物理吸着してつくる単分子膜の、熱力学的性質を調べる目的で熱容量測定を行った。用いた実験手法の詳細に加え、得られた結果をいくつか示す。クリプトンについては、吸着膜の格子振動についての知見が得られた。窒素については、熱力学の第3法則の検証を行った。一酸化炭素では、固体でみられなかった新しい相転移が見いだされた。メタンについては、吸着分子の量子力学的トンネル回転に伴うエネルギー準位が決定できた。

1. はじめに

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。ここでは主として熱容量測定について、われわれが用いている実験的な手法を述べ、得られた結果の一部を紹介することによって、吸着した分子の挙動についてどのような情報が熱容量から得られるのかを示したい。

固体表面への吸着現象は、大きく2つに分類されている。1つは表面の原子と吸着分子との間に化学結合が生じる化学吸着で、これに対しファンデルワールス力などの弱い、いわば物理的な力だけで吸着している様式を物理吸着とよんでいる。実際には両者を明確に区別することが難しい場合もあるが、一般には吸着熱が前者は40~800 kJ/mol、後者は8~20 kJ/mol程度となっている。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。本誌で扱われる吸着は、ほとんどが化学吸着であるが、ここで取り上げているのは物理吸着系であることをはじめに断

っておかなければならない。熱容量測定についても、われわれが採用しているのは後で示すような古典的な方法であって、近年注目されているAC法を用いた高感度測定ではない。その理由は、熱容量やこれから得られるエントロピーなどの熱力学量の絶対値について議論したいと思うからである。

2. 吸着媒グラファイト

使用した吸着媒は、ユニオンカーバイド社製のグラファイトで、比表面積が $24 \text{ m}^2/\text{g}^{1)}$ の多結晶グラファイト(GTAまたはMAT)である。外形からの見かけの密度は、いずれも約 0.8 g/cm^3 と、かさ高い。ちなみにBET法を用いて決めた窒素の単分子膜形成の被覆容量は $0.25 \text{ mmol/g}^{1)}$ であった。このグラファイトを数グラム、セル内壁に密着するように詰め、 400°C で 10^{-4} Pa まで十分脱気して使用した。試料ガスの量は、容量法によって求めたが $\pm 0.2\%$ よりよい精度で決めることができた。

3. 熱容量測定

3.1 断熱型熱容量測定

われわれが3K以上の温度領域で用いている断熱型の熱容量測定装置を図1に示す²⁾。これは、もともと固体

* 現在 化学情報協会 〒113 文京区弥生 2-4-16

の熱容量を室温以下で正確に決定するためのもので、とくに吸着膜用というものではない。系に対する断熱条件を常に確保したうえで、パルス状のエネルギーを電氣的に次々と加えることによって測定する、いわゆる“断熱パルス法”であるが、その際、各加熱終了後の系の熱平衡状態を確実に捉えて温度測定を行う。つまり、厳密な断熱条件の実現と正確な温度測定が生命である。いかにも古典的ではあるが、原理的に明確で、実際、現在でも最も正確な熱容量値を与えてくれる測定法である。

クライオスタット全体は液体窒素デュワーに浸かっていて、内部には液体ヘリウムの容器が設置してあり、液体ヘリウム上の蒸気を強制排気することによって最低温度を得ている。熱量計セルは試料によって都合のよいサイズ、形のものをその都度製作しているが、標準的なセルは厚さ 0.2 mm の銅製で、白金抵抗温度計とゲルマニウム抵抗温度計とヒーターを装着してあり、吸着質の気体を出し入れするためのニードル弁が設けてある。白金温度計は、14 K 以上で IPTS-68 目盛³⁾に準拠し、ゲルマニウム温度計は 15 K 以下で EPT-76 目盛⁴⁾に準拠して校正したものを用いている。最近ではこの温度領域を

1つの温度計でカバーできるということで、ロジウム・鉄合金抵抗温度計を装着した熱量計セルも使用している⁵⁾。このようなセルを、銅製の断熱ジャケット内に吊す。その断熱ジャケットは上、中、下3つに分けて、それぞれにはヒーターを非誘導的に巻いてある。断熱条件監視用には、この3カ所とセルの間にそれぞれクロメル P-コンスタンタン熱電対を取りつけてある。場合によっては、極低温域で感度の高い金・鉄-クロメル熱電対を使用することもあるが、金・鉄合金線を伝っての熱伝導が大きいために、かえって測定誤差を大きくする場合があるので注意を要する。また、断熱ジャケット自身に温度勾配が生じるのを防ぐために、ジャケットと寒剤容器との間に銅製の重いリングを吊してこれにリード線を巻き、さらにヒーターで温度制御して、寒剤容器とジャケットとの間の熱交換を小さくし、任意の大きさの熱伝導を設定できるようにしてある。

温度計の抵抗測定には、自動交流ブリッジ（ティンズレー社製）を用い、ヒーターのエネルギー測定はデジタルボルツメーターによった。断熱条件の監視・制御は直流増幅器と PID 制御器を使った。その結果、セルと断熱ジャケットとの温度差は、測定の全期間を通じて、通常 ± 0.5 mK 以内に保たれる。

熱量計の操作手順は、まず、セルを断熱ジャケットの中に吊り下げ、全体を 10^{-4} Pa の真空中にした後、寒剤を入れる。この際、少量のヘリウムガスを熱交換のために真空中に導入して、クライオスタットを所定の温度まで冷却する。ただし 10 K 以下ではヘリウムガスが装置の内壁に吸着してしまうので、その温度範囲では、ヘリウムガスを排気してリード線の熱伝導だけで冷却する。これは重要なポイントで、もしヘリウム交換ガスを十分取り除く前に液体ヘリウムを溜めに入れてしまうと、10 K 以下のデータはほとんど使いものにならなくなる。それは、ヘリウムの吸着熱が馬鹿にならないからである。逆に、系を 20 K 以上にしてしまうと、たいいていの場合リード線の熱伝導だけでは冷えない。通常の測定では1点の加熱が、0.5～5分で0.5～2Kの温度上昇になるように定める。加熱終了後のセルの温度は理想的には1点測定すればよいだけであるが、実際にはほんのわずかな熱もれが生じるので、数分間温度追跡を行い、加熱時の中点に外挿することによって最終の温度値を求める。その補正量はせいぜい ± 1 mK 程度である。

結果として得られた熱容量データは、当初われわれ自身が予想していた以上によく、これまで行ってきた固体の熱容量測定の場合と比較して、その原因を検討した結果、いろいろなセンサーのレスポンスの速さに加えて、セルの内部の熱拡散の速さが決定的なファクターである

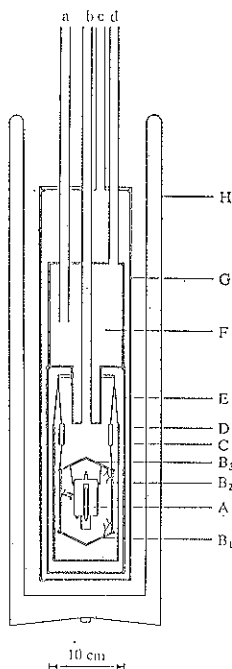


図 1 断熱型熱容量測定装置。a：液体ヘリウム注入口；b：断熱真空引き口（内側）；c：断熱真空引き口（外側）；d：ヘリウムガス排気口。A：熱量計セル；B：断熱ジャケット（上、中、下）；C：放射シールド；D：リング；E：真空ジャケット（内側）；F：液体ヘリウム溜め；G：真空ジャケット（外側）；H：液体窒素デュワー

という結論に達した。通常は加熱終了後、数秒程度で熱平衡に達するので、外部からのさまざまなノイズを受ける前にデータが得られるということもある。温度計、ヒーター、リード線、熱電対とセル、および試料そのものとの熱接触の良さがきわめて重要ということである。とくに熱交換用のガス（ヘリウムなど）を封入していないため、セル内部の熱拡散は低温では固体接触に頼ることになるが、予想以上に良好であったわけである。

3.2 等温壁型熱容量測定

断熱型熱容量測定が厳密な断熱条件を必要とするのに比べ、等温壁型熱容量測定では断熱制御を積極的には行わない。理由の1つは、適用する温度範囲（われわれの場合は7K以下）では、温度差を精密に検知するのが困難なことであり、むやみに示差熱電対を挿入すれば、これを伝わっての熱のもれが大きくなること。もう1つの理由は、この温度域での熱伝達の様式は主としてリード線を通しての伝導であり、解析や補正が比較的簡単で、実際、再現性も良いからである。そこで周囲の温度はあえて制御せずに、ただ測定の間はできる限り変化しないようにしておくわけである。その意味で、厳密にはこの方法は等温壁型ではなく、“アイソペリボル型”と呼んでいる。リード線としては、できる限り熱もれを防ぐためにマンガニンの細線を用いている。これに応じて、ヒーターには1k Ω 程度の抵抗値のものを使用している。測定については断熱型の場合とほぼ同じであるので、ここでは省略する。ただ、ふつうこの温度域では熱平衡到達はきわめて速いので、温度測定も4秒毎に行っている。これによって、吸着膜に熱緩和がある場合に観測が可能になった⁶⁾。

熱量計は、³He吸着型クライオスタットに組み込んである(図2)。この場合、クライオスタット全体は液体ヘリウムに浸かっていて、クライオスタット内にもう1つ液体ヘリウムの容器を設け、これを強制排気することによって、1.3K程度の温度をつくりだす。これによって³Heガスを液化させ、その上でこれを吸着ポンプによって強制的に排気し、より低温を得る方法であり、0.3K程度の低温が得られる。この温度域では冷却する際に、機械的な熱スイッチを使用している。測定例でも示すが、3Kから0.3Kの間は2.7Kしかないのではなく、物性の見地からは実に一桁もの差がある。この温度域はまだ未開拓で、得られる情報には魅力的なものが多く分かるであろう。

4. 研究の実際例

4.1 クリプトン——吸着膜の格子振動——

X線回折による構造研究によって、クリプトンはグラ

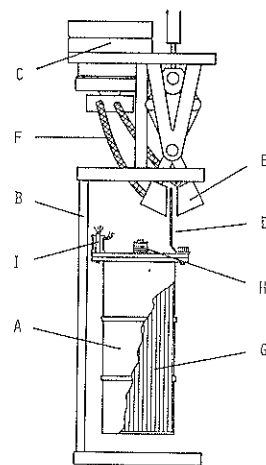


図2 アイソペリボル型熱量計。A：熱量計セル；B：フレーム；C：冷却端；D：銅線；E：熱スイッチ；F：銅網線；G：グラファイト；H：ニードル弁；I：ゲルマニウム温度計

ファイト表面上で図3のような整合（コメンズレート）相を形成することが分かっている。これは、表面ポテンシャルのコレージョン（周期的変化）による産物であって、この場合、最隣接のクリプトン間の距離(0.426nm)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コレージョンを無視して、固体の場合とほぼ同じ距離をもつ単分子層の不整合（インコメンズレート）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。約7.67gのグラフォイルを用い、これに1.60mmolのクリプトンガスを導入して整合相をつくらせ、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クリプトン単分子膜の熱容量とした。整合相における(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できることで、そのギャップの大きさは、実はコレージョンの振幅の関数であるから、これを熱容量測定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数側

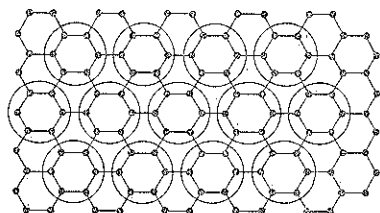


図3 グラファイト表面に吸着したクリプトンの構造(整合相)。

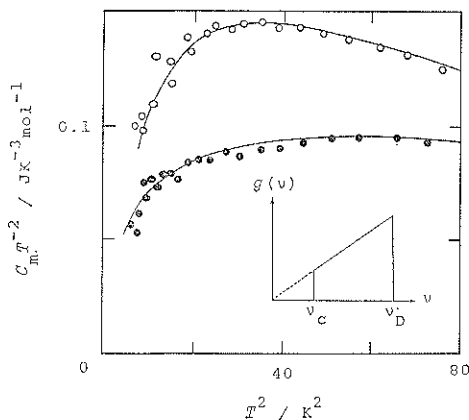


図4 グラファイト表面に吸着したクリプトンの熱容量。○：整合相；●：不整合相。挿入図は熱容量のフィッティングに用いた振動数分布のモデル。実線はフィッティングの結果。

(ν_c)、高振動数側 (ν_D) と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4)。得られた ν_c からコルゲーション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ーを用いたある計算によれば、クリプトン/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いわれているが、実験的に求められたのは初めてである⁷⁾。吸着膜の格子振動を議論する上で重要な情報を与えるものと考えている。また、不整合相の熱容量 (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。コルゲーション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、表面のコルゲーションとは無関係ということが分かった。

4.2 窒素——熱力学第3法則の検証——

X線と中性子の回折から分かっている吸着層の窒素の配列を図5に示す。この配列は、窒素結晶の低温相 (α 相) の構造を (001) 面に押し付けた構造で、グラファイトに対しては分子の重心位置が整合しているいわゆる“ヘリングボーン構造”である。これは、分子の電気四極子の間の力が相互作用の主役を演じているときの配列である。ここでは、われわれの熱容量データのほかに、同じグラファイトへの吸着系で微分 (等量) 吸着熱のデータがあるので、単分子吸着膜について熱力学第3法則の検証をした結果⁹⁾を紹介する。

いま任意に 80 K を基準の温度に選び、80 K でのある被覆率でエントロピー S_a^c は熱容量測定から

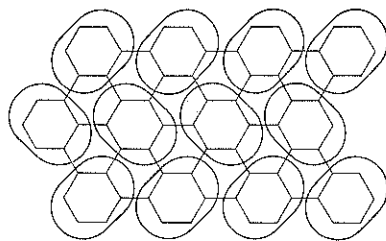


図5 グラファイト表面に吸着した窒素の整合相の構造 (ヘリングボーン構造)。

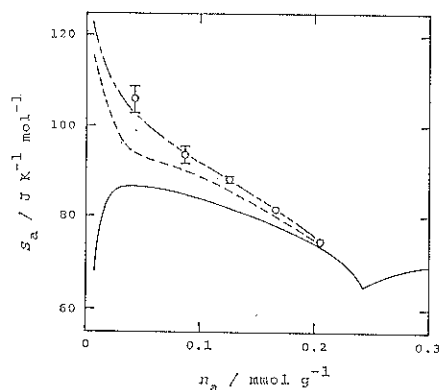


図6 グラファイト表面に吸着した窒素の 80 K でのモルエントロピーの被覆率依存性。○：熱容量測定より導いたもの。実線は吸着熱測定より導いたもの。破線、一点鎖線は、いずれも微分吸着熱の測定結果に対して補正を見積ったもの。(図7参照)。

$$S_a^c(80K) = \int_{3K}^{80K} (C/T) dT + S_a^c(3K) \quad (1)$$

で計算できる。ここで添字 C は熱容量測定によって得られた量であることを示している。3 K 以下のエントロピー $S_a^c(3K)$ は、3 K 以下で熱容量が T^2 に比例すると求めた。これを図6で丸印 (○) で示した。この S_a^c は零点エントロピーが 0 であるとしたときの、吸着相の第3法則エントロピーである。

一方、吸着熱の測定から、吸着相のエントロピーは

$$S_a^q(80K) = S_g(80K) - (Q/T) - (R/V) \times \left[\int_0^V \ln P dV - V \ln P \right] - (\alpha/V) \int_0^V P dV \quad (2)$$

で求められる。 S_g は 80 K の理想気体のエントロピー、 α はベルテロの状態方程式における理想気体からのずれを示す因子である。(2)式から求めた S_a^q を図6に実線で示した。残念ながら、 S_a^c と S_a^q の一致はよくない。そこで、もし両者を一致させるためには、微分吸着熱にどれくらいの誤差があるとすればよいかを調べてみた。

図7がその結果で、一点鎖線のようになっていれば、図6の S_a^q の実線が一点鎖線のように移動し、 S_a^c の測定

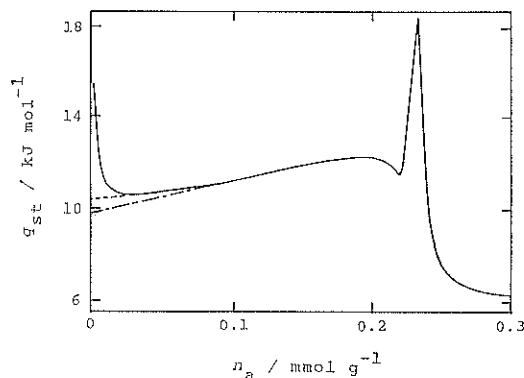


図7 グラファイト表面に吸着した窒素の80 Kでの微分吸着熱の被覆率依存性(実線、破線、一点鎖線の意味は図6と同じ。)

点がよく再現できる。吸着量の小さいところでは吸着等温線の測定は誤差が大きくなること、平衡状態を十分に待たずに測定された可能性があることを考慮すれば、これは納得できる範囲である。

4.3 一酸化炭素——新しい相転移の発見——

表1に比較したように、CO結晶は物理的性質がN₂と非常によく似ている。熱力学的な相違点としては、N₂では零点エントロピーが0であるのに、COでは3.3 J K⁻¹ mol⁻¹の零点エントロピーが存在する。この零点エントロピーは結晶内で、CO分子の頭と尾の区別がなく、分子の向きが乱れたまま低温になって凍結したためとする解釈が一般に認められている。つまりCO結晶は0 Kでは非平衡状態(ガラス性結晶)である。もし平衡状態のCOについて熱容量を測れば、分子の乱れがとれて整列する相転移が観測されるはずであることから、この相転移を発見しようとする試みが行われた。結果は否定的であったが、1976年に注意深い再測定によって、ガラス転移の存在が発見された。ガラス転移は17 Kにあって、その付近の温度でアニールすると整列が少し進行するが、相転移としては観測できなかった⁹⁾。図8では、この幻の相転移が吸着相で5.4 Kで起こっていることがはっきり示されている¹⁰⁾。図8では比較のためにN₂のデータもプロットしてある。どちらも被覆率は5/6である。N₂の熱容量を基準にしてCOの5.4 Kの相転移のエントロピーを見積ると、6.1 J K⁻¹ mol⁻¹で $R \ln 2$ に近く、CO分子の頭と尾の乱れに関する規則-不規則転移に対応している。このことはまた、窒素の場合に行った第3法則の検証によっても確かめられた。すなわち、誤差の範囲内で残余エントロピーが無いことを示すことができたわけである。バルクの結晶では起こらないこの相転移が吸着相では観測される理由としては、第1に吸着相の整合構造配列では分子間距離が下地のグラファイト

表1 固体の窒素と一酸化炭素の比較。

	N ₂	CO
β相の構造	P 6 ₃ /mmc	P 6 ₃ /mmc
α相の構造	Pa 3	~Pa 3
α→β 転移温度	35.61 K	61.55 K
α→β 転移エントロピー	6.4 J K ⁻¹ mol ⁻¹	10.3 J K ⁻¹ mol ⁻¹
三重点温度	63.14 K	68.09 K
最隣接分子間距離	0.399 nm	0.399 nm

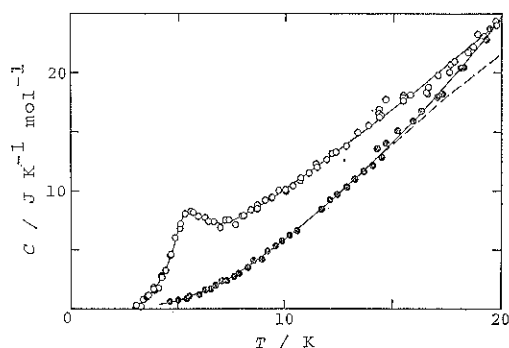


図8 グラファイト表面に吸着した一酸化炭素の整合相の熱容量(○)。比較のために同じ被覆率の窒素の結果(●)を示してある。

トの構造で決まり、0.426 nmで、バルクの場合の0.399 nmよりも遠いので、そのため四極子間の力が弱く、また重なる反発力も弱いので低温でも向き変えの運動が可能になっているのであろう。被覆率が小さくなるとこの熱異常は次第にブロードになるが、転移エントロピーは一定であるようである。この転移には長距離相互作用がきいていることを表すのかもしれない。

N₂O結晶でもCOと全く同じ理由で、零点エントロピーが存在する。グラファイトにN₂Oを吸着させて、COの場合と同じ相転移が起こるかどうか調べたが、これは否定的であった。たぶん、N₂O分子が大きすぎて、たとえ整合構造でも分子反転ができないのであろう。

4.4 メタン——エネルギー準位の決定——

バルクのメタン結晶については、すべてのD置換体について、熱容量、中性子回折と非弾性散乱、理論計算の詳しい研究が行われた。グラファイトに吸着した系ではまだ総括できる段階ではないが、バルクの系とは違う興味深い現象がある。CH₄の整合構造(図9)についてはグラファイト表面に3脚を立てていると信じられている(グラファイトのC₆の環の中心を3個に1個の割合でメタン分子が占める)。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CH₄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

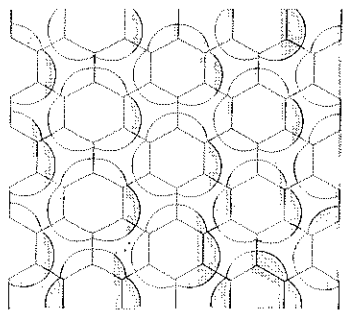


図 9 グラファイト表面に吸着したメタンの整合相の構造。

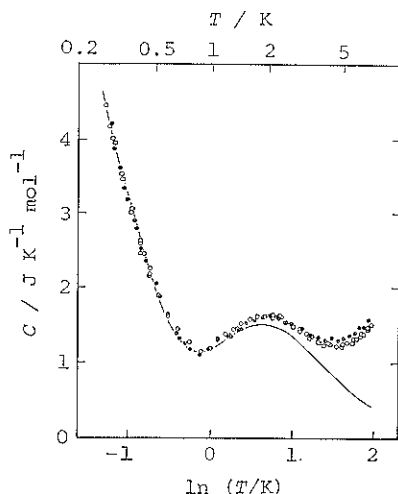


図 10 グラファイト表面に吸着した CH_3D の熱容量。○：整合相；●：不整合相。実線はエネルギー単位（図 11）より求めた熱容量。高温側での差は格子振動による寄与として説明できる。

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エネルギー準位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はよいが、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ふ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調べたわけである¹¹⁾。解析の詳細については省略するが、結果として図 10 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 11）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 0.38 meV と

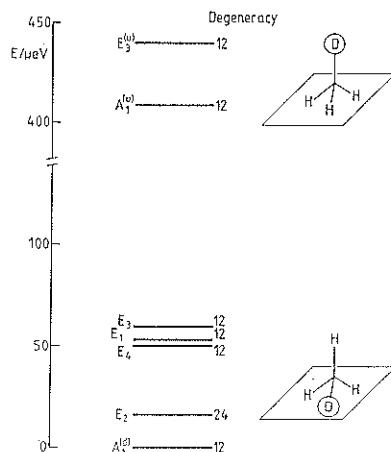


図 11 グラファイト表面に吸着した CH_3D の回転基底状態のエネルギー単位。

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の熱容量の実験値がその決め手となった。

5. おわりに

歴史の古いグラファイト吸着系を、今さらなぜ取り上げるのかとの声は十分承知している。ただ、吸着膜の熱力学的性質について熱容量の直接測定によって、この程度の議論ができるようになるまでには、良質の表面の出現と熱測定技術の発展を待つ必要があったことを、ここでは強調しておきたい。

文 献

- 1) A. Inaba, Y. Koga and J. A. Morrison: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **82**, 1635 (1986).
- 2) 稲葉 章, 千原秀昭: 熱測定 **17**, 83 (1990).
- 3) The International Practical Temperature Scale of 1968, Metrologia **5**, 35 (1969).
- 4) The 1976 Provisional 0.5 to 30 K Temperature Scale, Metrologia **15**, 65 (1979).
- 5) 稲葉 章: 熱測定 **17**, 92 (1990).
- 6) A. Inaba and J. A. Morrison: Bull. Chem. Soc. Jpn. **61**, 25 (1988).
- 7) T. Shirakami, A. Inaba and H. Chihara: Thermochimica Acta, **163**, 233 (1990).
- 8) A. Inaba and H. Chihara: Can. J. Chem. **66**, 703 (1988).
- 9) T. Atake, H. Suga and H. Chihara: Chem. Lett. **1976**, 567 (1976).
- 10) A. Inaba, T. Shirakami and H. Chihara: Chem. Phys. Lett. **146**, 63 (1988).
- 11) P. C. Ball, A. Inaba, J. A. Morrison, M. V. Smalley and R. K. Thomas: J. Chem. Phys. **92**, 1372 (1990).