

グラファイト表面に吸着したN₂の熱容量とエントロピー ——二次元系の熱測定——

われわれが住んでいるこの三次元の世界でみかけるさまざまな物質の凝縮相（バルク）については、その熱力学的性質が随分詳しく調べられてきました。「では、二次元系はどのような熱的性質を示すだろうか」というのがわれわれの興味の発端です。バルクの結晶でも層状構造からなっているものにはある程度の二次元性があり、ひとつの研究対象になり得ます。しかしここでは、ある固体表面に吸着させることによって人工的に作製した分子膜を対象としています。

グラファイトは均一な表面を与える媒質としてよく知られていますが、これにN₂分子を吸着させた系を最初にとり上げました。しばしば吸着様式の分類で物理吸着か化学吸着かが問われますが、グラファイトとN₂の間にはファンデルワールス力以外の力による特別な化学結合は認められないことが吸着熱の測定などからわかっているのです、この系は典型的な物理吸着系といえます。

断熱型熱量計を用いて3～80Kの範囲で熱容量測定を行いました。測定に先だち心配だったのは、グラファイトと熱量計セルとの熱接触の具合でした。つまり固体間接触がうまくゆくかどうかです。しかし、案ずるより産むが易しで、われわれの熱量計では加熱終了後熱平衡到達に要する時間は数秒程度でした。吸着相の熱容量は、全体の熱容量と、全く吸着させない場合の熱容量の差として、つまり熱容量に加成性が成立するものとして求めました。比表面積が24m²/gのグラファイトを約6.2g使用しましたが、その表面に一層（N₂の場合約1.5mmolが単分子膜容量に相当）あるいはそれ以下しか吸着していない分子膜の占める熱容量の割合は全体に対して1%あるいはそれ以下ときわめて小さいので、このことが測定するうえでの最大の問題点でした。

測定結果の一部を図1と図2に示します。バルクのN₂の融点は約63Kで、約36Kには分子の配向の秩序化に伴う相転移が存在します。二次

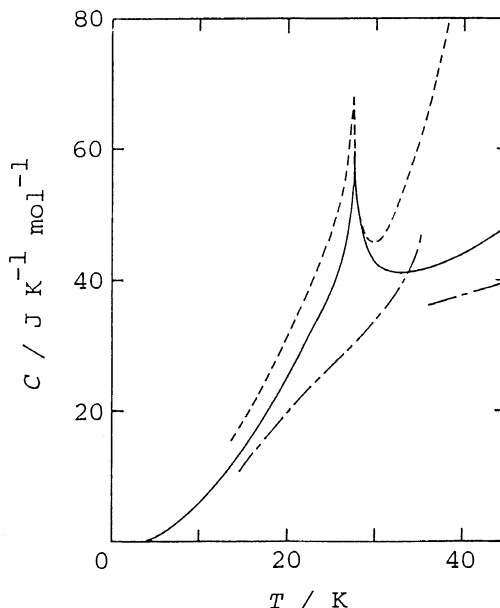


Fig. 1 Heat capacity of nitrogen. —, adsorbed on graphite (5/6 layers); - - -, adsorbed on graphite (1/6 layers); — · —, bulk.

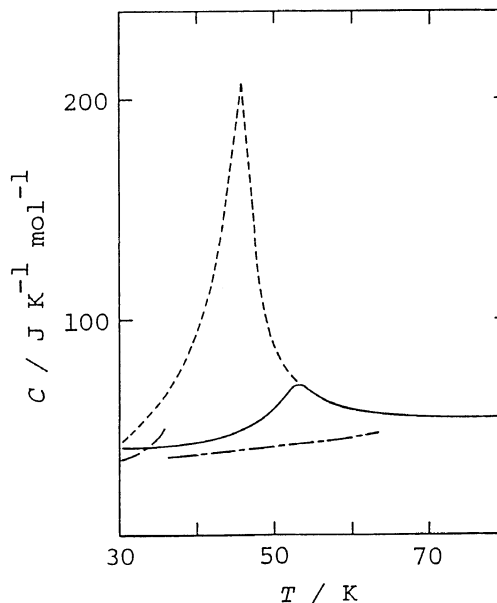


Fig. 2 Heat capacity of nitrogen. —, adsorbed on graphite (5/6 layers); - - -, adsorbed on graphite (1/6 layers); — · —, bulk.

元系でもそれぞれに相当する熱異常があることがわかりました。融解に伴うエントロピー変化には配置エントロピーがそのまま反映されるので、二次元融解ではこれが被覆率に大きく依存しています。これに対して分子の配向の秩序化に伴う相転移のエントロピー変化は被覆率によらずほぼ一定で $R \ln 2$ でした。つまり、秩序相は N_2 分子の配向の異なる二つの副格子からなるいわゆる herringbone 構造をもつことがわかっているので、われわれの熱容量測定の結果はこの転移が配向の乱れによるものであることを示しているわけです。

S_a (熱容量より)となるはずですが、そこで別の原因として低被覆率での吸着熱測定では真の平衡状態がとらえられていないのではないかと考えて、吸着熱測定の結果に対してこれを見積り補正しました。その結果得られたモルエントロピーは熱容量から求めたものとぴったり一致しました。解析の結果、得られたモルエントロピーの左上りの被覆率依存性は融解のエントロピー(つまり配置エントロピー)に起因するもので、吸着分子自身の熱運動によるエントロピー寄与には被覆率依存性がほとんどないことがわかりました。

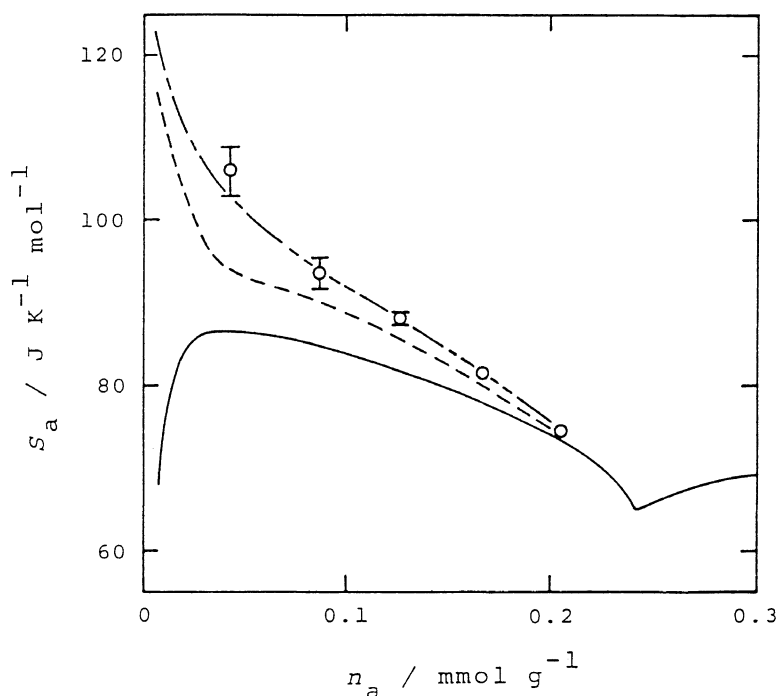


Fig. 3 Molar entropy of nitrogen adsorbed on graphite. $\circ$, from heat capacity measurement; —, from measurement of heat of adsorption; - - - - - and — · — · —, two possible estimations for the equilibrium state.

80Kにおける N_2 のモルエントロピー (S_a) を測定した熱容量から算出し、同じグラファイトを用いた吸着熱測定からすでに求められているものと比較してみました(図3)。両者は熱力学的に等しいはずですが、絶対値にも被覆率依存性にも一致がみられませんでした。このような場合のひとつの原因は零点エントロピーの存在ですが、もしそうならば S_a (吸着熱より) >

以上のような熱力学的な consistency を調べておくことは重要で、バルクの場合に第三法則の検証によって残余エントロピーが導出されたのはそのひとつといえます。

熱容量測定による吸着膜の研究は他にもメタンについて行っており、重要な新情報を与えています。

参考文献

稲葉章, 千原秀昭, 熱測定討論会(筑波), D 312(1986).

稲葉章, 千原秀昭, 分子構造総合討論会(金沢), 3C07(1987).

A.Inaba and H.Chihara, *Can. J. Chem.* 投稿中.

H.Chihara, A.Inaba and J. A. Morrison, *Calorimetry Conference (Boulder)*, #60 (1987).

稲葉章, 千原秀昭, 日本物理学会秋の分科会(仙台), 26 a-O-12(1987).

A.Inaba and J. A. Morrison, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 印刷中.