

グラファイト表面のCO分子の双極子配向 —熱測定でみえた完全秩序化—

CO分子は、双極子モーメントをもつ最も簡単な分子の一つです。その低温結晶相 (α -CO) は残余エントロピーをもつ代表的な例としてよく知られています。残余エントロピーをもつ理由として昔から考えられてきたのは、CO分子がもつ双極子モーメントが小さいので、そのhead-tailが極低温においても秩序化していないということです。そこで十数年前に、われわれのところでCO結晶の熱容量測定を行ったのですが、果たして18 Kにガラス転移が見いだされました。つまり極低温においては、CO分子の再配向運動が凍結してしまうのですが、head-tailの秩序化が完全に行われるには気の遠くなるような長い時間を要することがわかったわけです。その後の核四極共鳴の実験や誘電測定の結果も、これを支持しています。

それでは、グラファイト表面に吸着したCOの単分子膜ではどうでしょうか。吸着量がそれほど多くないときには、低温で図1のような構造をとることがわかっています。つまり、CO分子の重心位置は、下地のグラファイトと整合して $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 整合相を形成します。また、分子の配向も秩序化していて、いわゆるherringbone構造をとっています。このような構造に

関する知見は、X線回折やLEEDの実験から得られたものですが、もっと低温でhead-tailの秩序化が実現できるのかどうかは調べられていませんでした。おそらく、結晶の場合と同じく完全秩序化の実現には悲観的だったからでしょう。

ところで、COの結晶と吸着膜と比較しますと、もちろん次元性に違いがありますが、COの分子間距離が結晶の場合は3.99 Åであるのに対し、整合相の吸着膜では4.26 Åであることなど、分子をとりまく環境がかなり違っていることがわかります。この違いがCO分子の運動状態に大きな影響を与えることは当然期待されます。つまり、吸着膜のCO分子のほうが結晶中よりも再配向運動を起こしやすいのではないかと考えたわけです。このような予想に基づいて、CO吸着膜の熱容量測定を低温で行いました。

図2は、被覆率0.92のCO吸着膜の低温熱容量の結果です。ここで被覆率とは、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 整合相でグラファイト表面を完全に覆ったときの吸着量を1とおいた場合の比率です。5.4 Kをピークとした熱異常が観測されました(白丸)。黒丸で示してあるのは同じ被覆率のN₂吸着膜

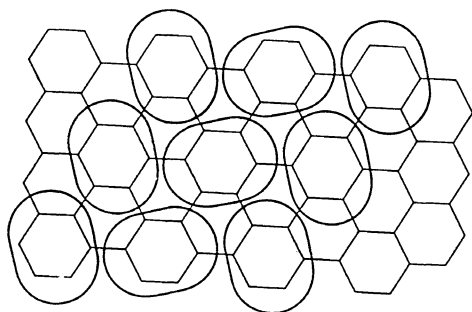


Fig. 1 A schematic drawing of herringbone $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ commensurate structure of CO monolayer on graphite.

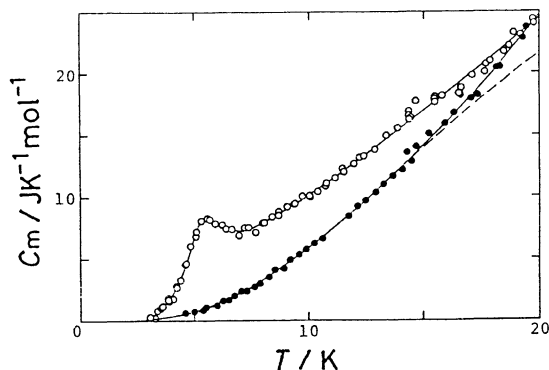


Fig. 2 Molar heat capacities of sub-monolayer films of CO (open circles) and N₂ (solid circles) adsorbed on graphite.

の熱容量の測定結果です。 N_2 とCOとは質量が等しく、この被覆率では吸着膜の構造は同じです。したがって、 N_2 吸着膜の熱容量をCO吸着膜の格子の熱容量と見たてることができます。ただし、 N_2 吸着膜には27 Kにラムダ型の相転移があって低温側にすそを引いていますので、その異常熱容量を差し引いた値を正常熱容量として用いる必要があります。こうして見積もった異常熱容量が図3です。

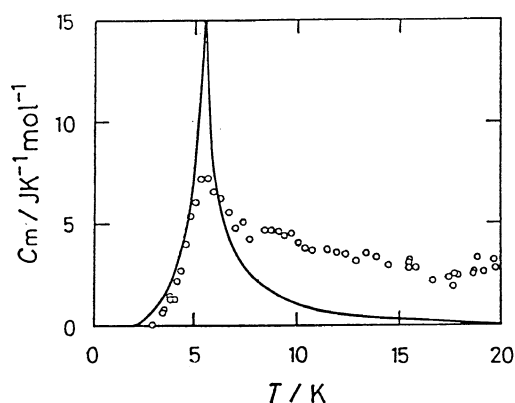


Fig. 3 Excess heat capacity of CO (open circles) adsorbed on graphite. (The solid line indicates the heat capacity from exact solution of anisotropic triangular Ising model.)

さて、吸着膜の場合も熱力学の第三法則の検証を行うことができます。今回の場合、熱容量測定から求めた80 Kでのエントロピーの値は75 $JK^{-1}mol^{-1}$ でした。これが、気体のエントロピーと吸着熱測定とから求められた80 Kでのエント

ロピーの値とびったり一致することから、残余エントロピーは実験精度の範囲内で零であると結論できたのです。したがって、絶対零度においてCO吸着膜は完全秩序状態つまり head-tail も含めての秩序を保った状態にあるといえます。図3の異常熱容量から求めた転移エントロピーの値がほぼ $R \ln 2$ であることと合わせて、CO分子の head-tail の完全秩序化が、吸着膜では相転移によって実現されることが明らかになったわけです。

参考のために、異方性を考慮した二次元三角格子のイジングモデルの厳密解から求めた熱容量曲線を図3に示してあります。これと比較してみると、厳密解のほうは転移の高温側で熱容量が T^{-2} に比例して速やかに減少しているのに対して、実測値のほうはかなり大きなすそを引いていることがわかります。このことは、長距離秩序がこわれたあともなお高温まで短距離秩序が残っていることを示しています。これについては、いくつか理由が考えられますが、吸着膜には格子欠陥が非常に多いので、長距離秩序が熱的なゆらぎに対して、くずれやすい状態にあるのではないかと想像されます。

以上、CO吸着膜に関して述べましたが、二次元性が色濃く現れるこのような単分子吸着膜の系は、今後も大いに注目されるべき対象だと思ひ、興味をもっています。

参考文献

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

白神達也, 稲葉 章, 千原秀昭, 分子構造総合
討論会(東京), 1C06(1988).