

グラファイトに吸着したクリプトン単分子膜の構造と振動状態 —— “たこ焼きの鉄板” の穴の深さを探る ——

グラファイトの劈開面は非常に平坦な表面を与え、吸着実験に用いる吸着媒としては最も理想に近いものと考えられています。しかし、分子レベルの大きさでみると、グラファイトの六角形に対応してポテンシャルには凸凹がみられるはずです。

具体的に、グラファイト表面に吸着したクリプトンの単分子膜についてみてみましょう。吸着量がさほど多くない場合、分子はそのポテンシャルの凹部に落ち着き、いわゆる“ $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 整合相”を形成します。ただしクリプトンは大きいので、この構造ではグラファイトの六角形の三つに一つを周期的に占める形になっています。そしてその吸着分子間の距離はバルクのときより約6%引き伸ばされています。さらに吸着量を増すと、二層目にクリプトンがのるまえに一層目がもっと密に詰まった不整合相が現れます。このとき吸着分子間の距離はバルクの値に近くなり、そのため分子は表面のポテンシャルの周期性を無視し、ずれた位置に落ち着きます。

吸着分子膜のこのような構造の違いが熱的性質にどう反映されるか、そのとき分子がどのような振動状態にあるのか、非常に興味深いものがあります。そこで、これを低温での熱容量測定によって探ろうというのがこの研究なのです。

測定によって得たモル熱容量から二次元のデバイ特性温度（自由度を $2N$ とした）を求め、プロットしたのが図1です。比吸着量 $0.209 \text{ mmol g}^{-1}$ のクリプトン吸着膜（整合相に対応する）の結果を白丸で、 $0.287 \text{ mmol g}^{-1}$ （不整合相に対応する）の結果を黒丸で示してあります。両者の間には絶対値に大きな違いがみられます。連続体近似が成り立つものとして図のような外挿によって0 Kでの二次元デバイ温度 Θ_{2D} を求めると、それぞれ56 K, 79 Kとなります。また、このプロットでは6 Kより高温側で変曲して減少傾向を強めています。これは表面に対して垂直な方向の振動が励起され始めるためと考え

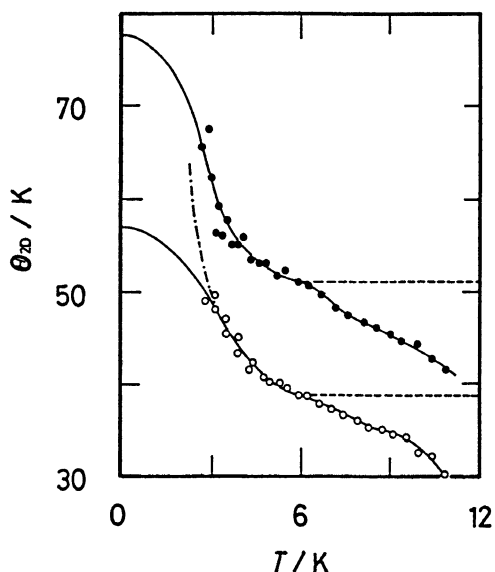


Fig. 1 Two dimensional Debye characteristic temperatures derived from the observed heat capacities for the commensurate (open circles) and incommensurate (solid circles) monolayers of Kr adsorbed on graphite.

られます。そこで、この振動がアインシュタインモードであるとして、また、二次元デバイ温度自体は高温では一定になるものと仮定して、過剰の熱容量からこの縦振動の特性温度を求めました。その結果、整合相、不整合相いずれの場合にも48 Kという値が得られました。どうやら、縦方向の振動は下地のポテンシャルの凸凹とは無関係なようです。このように縦振動の寄与をのぞけば、デバイ温度の挙動は二次元の理想的な結晶の振舞いとして、一見もっともらしい形をしています。

ところで、グラファイト表面のポテンシャルの底になる分子は、面に平行な変位をすると、これに比例した力を表面から受けることになります。このため非常に小さな波数のときにでも

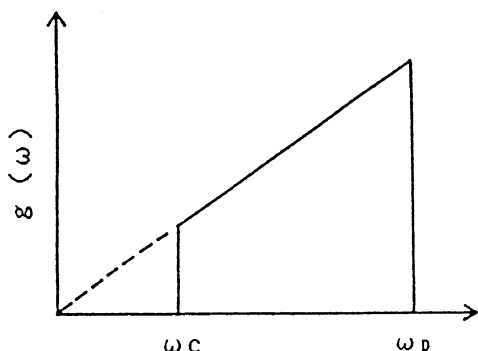


Fig. 2 The phonon density of states assumed for the commensurate monolayer of Kr adsorbed on graphite.

振動数は有限となります。つまり、整合相の場合にはブリュアンゾーンの Γ 点にギャップを生じます。このため、ある ω_c （カットオフ振動数）より低い振動数の振動は存在しなくなり、振動数分布は図2に示したような台形型と近似することができます（ ω_D はデバイ振動数）。これは二次元デバイモデルで低振動数域がカットされたものに相当しています。もしこのような振動数分布が実際に存在しているのならば、 ω_c の大きさによっては測定した温度の極低温域ですでに熱容量に影響が出ているかも知れません。そこで、このような振動数分布のモデルを用いて実際の熱容量を再現してみました。

見やすくするために、実測の熱容量を温度の自乗で割ったものを図3に示しました（白丸、黒丸の意味は図1と同じ）。ここで実線は ω_c 、 ω_D をパラメータとして図2の振動数分布を用いてフィットさせた結果です。これらの特性振動数を温度で表した T_c 、 T_D （ $T = \hbar \omega / k_B$ ）は、白丸（整合相）の場合はそれぞれ10.2 K, 36 K, 黒丸（不整合相）の場合は7.2 K, 49.5 Kとなりました。また、これらの T_c から下地によるポテンシャルの凸凹の深さを求めてやることができます。ポテンシャルの凸凹がサインカーブで表せるとすると、凸凹の大きさは白丸の場

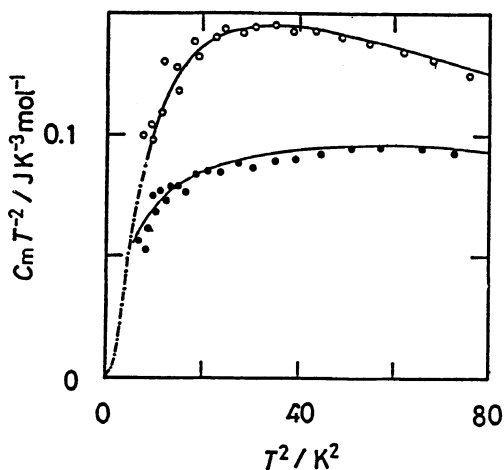


Fig. 3 A plot of C/T^2 against T^2 for the commensurate (open circles) and incommensurate (solid circles) monolayer of Kr adsorbed on graphite.

合は6.9 K, 黒丸の場合は3.4 Kとなりました。しかしよく考えてみると、不整合相（黒丸）では下地のポテンシャルに凸凹があってもこれを平均的に受けることになるので、見かけ上、凸凹の大きさは0 Kとなるはずですが、有限の値を持った理由として、デバイ型モデルが適切でないこと、つまり振動数分布にもっと高次の項を盛り込まないと現実的でない、ということなどが考えられます。そのあたりを詳しく議論するためには、もっと低温での熱容量が必要です。また、図2のモデルが正しいとすると、整合相（白丸）ではそのデバイ温度は低温で図1の一点鎖線で示したような急激な立ち上がりをみせるはずで、一方、不整合相（黒丸）では外挿した実線に近い挙動をすると思われます。これは今後の課題です。

参考文献

白神達也, 稲葉 章, 千原秀昭, 第25回熱測定討論会(大阪), 1217 (1989).