

グラファイト表面に吸着した CH_4 単分子膜における振動状態とトンネル回転 ——環境の違いを察知する個と群れ——

固体表面には、むき出しの構成原子によってポテンシャルに周期性があるために、その上に物理吸着した分子膜はこれによって変調を受けて、その構造や物性は特異的なものとなっています。昨年はグラファイト表面に吸着したクリプトン単分子膜を具体的に取り上げ、その振動状態をうまく記述することができました。当り前のようですが、このことはグラファイトの劈開面のような非常に平坦であると思われていた表面でさえも、小さな分子なら感じわかるほどの大きさのポテンシャルの凸凹があることを確認したことになります。

今回は、分子の形の要素が加わった CH_4 を取り上げます。この単分子膜もクリプトンの場合と同様、吸着量が余り多くない場合には下地のポテンシャルの極小点に分子がならび、いわゆる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 整合相を形成し、吸着分子間の距離はバルクの場合に比べて約3%引き伸ばされています。さらに吸着量を増やすと、二層目に CH_4 がのるまえに一層目をもっと密に詰まって、分子の配列が下地のポテンシャルの周期とは合わない不整合相が現れます。このような状況は、クリプトンの場合と似ており、グラファイト表面上での吸着分子の振動状態には大変興味もたれます。もうひとつ CH_4 分子に固有の問題はその回転状態にあります。中性子の非弾性散乱の実験により、吸着系でも、回転的振動の基底準位にトンネル分裂が観測されています。ただし、分子がおかれている位置の対称性の違いによって、その様式はバルクの場合とは異なることがわかっています。

前者の現象は、分子膜の集団としての性質（具体的には格子の熱容量）に何らかの形で反映されるはずであり、後者の現象からは、個々の分子の回転状態に影響を与えた周囲の環境に関する情報が引き出せると考えて、0.7~7 Kの範囲で³Heクライオスタットに組み込んだ

等温壁型カロリメータを用いて熱容量測定を行うことによって、この系での振動状態の詳細とトンネル回転の様子を調べました。

ここでは不整合相と整合相、二種類の測定結果を示します。不整合相（比吸着量 $0.221 \text{ mmol g}^{-1}$ ）について得られた熱容量を二次元のデバイ温度（自由度 $2N$ ）に変換し、これを T^2 に対してプロットしたのが図1です。測定温度域では表面に垂直な方向の振動や回転的振動などの励起による熱容量寄与はほとんど無視できます。しかし、3 K以下では回転基底準位のトンネル分裂によると思われる熱異常が見えはじめるので、それ以上の直線部分を用いて外挿によって θ_{2D} ($T=0$) を求め、110 Kを得ました。不整合相については、このようにデバイ近似が成立して“二次元固体”という下地の存在を意識しない描像でうまく説明がつきます。そこで、このデバイ温度を用いて格子の熱容量を算出し、実測値との差から低温での異常熱容量 (ΔC) を求めました。この異常はショットキー型熱容量の高温側であると考えられ、実際 $\Delta C T^2$ 対 T^{-1} のプロット (図2) でもよい直線性

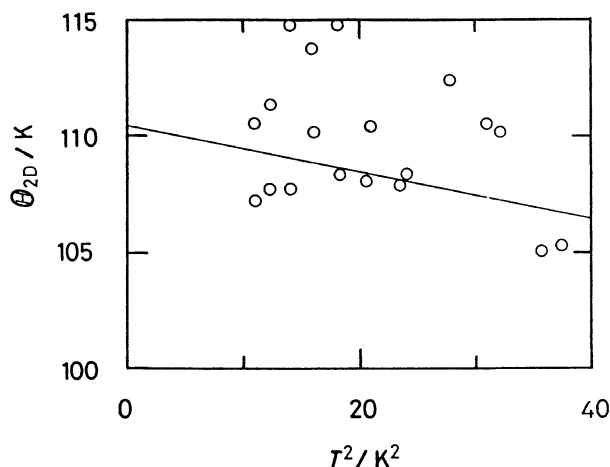


Fig. 1 Debye temperature of the incommensurate monolayer CH_4 ($2N$ degree of freedom).

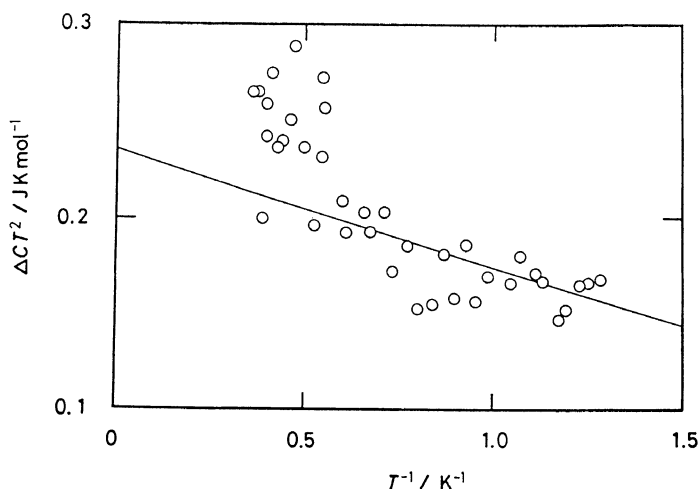


Fig. 2 A plot of ΔCT^2 vs. T^{-1} for the incommensurate monolayer CH_4 .

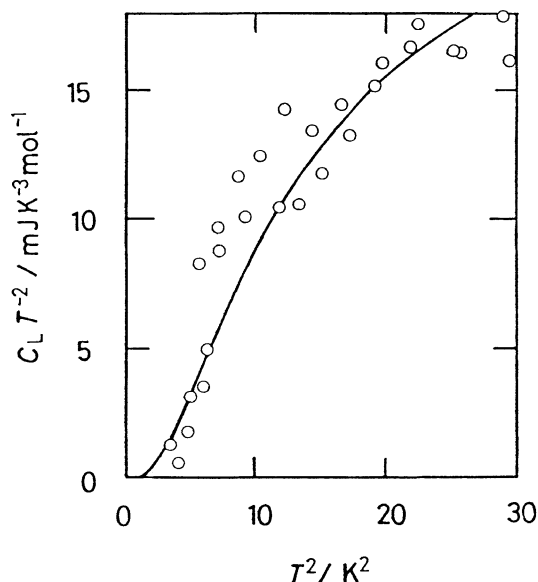


Fig. 3 A plot of $C_L T^{-2}$ vs. T^2 for the commensurate monolayer CH_4 .

が得られました。しかしながら、中性子散乱によって得られているエネルギー準位から予想される“平衡”ショットキー型熱容量と比べると、実測の熱異常は極めて小さい値を示します。同様の問題はバルク固体でも観測されており、こ

れは CH_4 分子の核スピン種 (A, T, E) の間に起こる変換が非常に遅いことに起因すると考えられます。そこで常磁性不純物として O_2 をドーピングしてスピン変換を促進させたところ、実際大きな熱異常が観測されました。このドーピングの効果に関する研究は今後の課題です。

整合相 (比吸着量 $0.183 \text{ mmol g}^{-1}$) でも同様の熱異常が観測されました。そこで両相ともショットキー型の熱容量は同じだけの寄与があるとします。つまり整合相でも不整合相でも回転の基底状態は変わらないと仮定して、実測値から逆に整合相の格子の

熱容量寄与 (C_L) を求めました。そこで $C_L T^{-2}$ を T^2 に対してプロットしたところ (図3), 不整合相の場合と比較して、低温で速やかに零に近づくことがわかりました。これはクリプトン、フッ化メチル等の吸着膜の整合相に特徴的な挙動です。そこでクリプトンの場合に適用した台形型の振動数分布モデルを用いて、実測の熱容量をフィットさせました。計算値を図中の実線で示してあります。下端, 上端の二つの特性振動数を温度で表した T_C , T_D ($T = h\nu/k_B$) は、それぞれ 13.8 K , 92 K となりました。 CH_4 は吸着サイトも吸着したときの配向も決っていないので、得られた T_C から下地のポテンシャルに関する情報を引き出すことは非常に困難ですが、逆にサイトや配向のモデルが提案されたとき、モデルから導かれる T_C との比較が可能になります。実験や計算に基づいたモデルの構築がこれからの課題です。

参考文献

白神達也, 稲葉 章, 第26回熱測定討論会(福岡), 1119B (1990).