

窒素の吸着単分子膜 — 固体の表面をグラファイトから窒化ホウ素に変えてみたら —

グラファイト表面に吸着した系については、簡単な構造をもつ分子を選び、その単分子膜の熱的性質を調べてきました。物理吸着系では固体表面と吸着分子との相互作用は比較的弱く、2次元凝縮相が現れ、低温では2次元固体が形成されます。その性質は当然バルクのものとは異なりますが、分子間に働く相互作用の微妙なバランスが、あるいは新しい相を生み出し、あるいは相転移を消失させたのでした。それでは、固体表面を別のものに変えてみればどうなるだろうかというのが、本研究の出発点です。

六方晶の固体窒化ホウ素は、グラファイトと似た2次元的な構造をもっています。すなわち、蜂の巣型をした面内ではグラファイトに比べ原子間距離が2%長く、その面間隔は逆に0.5%短いのです。まず、この表面を取り上げることにしました。吸着分子としては窒素を選び、77.3Kと90.2Kで吸着等温線の測定を行いました。77.3Kでの結果から、使用した窒化ホウ素の単分子膜容量は0.132mmol/gであることが分かりました。また、等量吸着熱の吸着量依存性が求まりました(図1)。グラファイトの場合ほど均一な表面ではありませんが、何とか我慢して使えそうです。

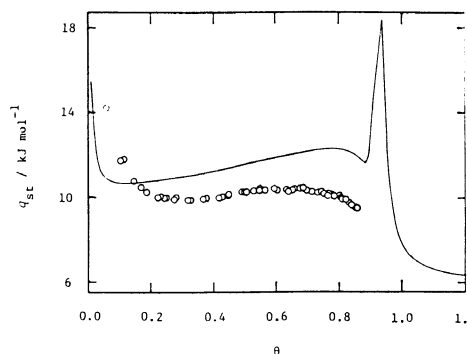


Fig. 1 Isosteric heat of adsorption of N_2 on boron nitride at 83.5K (open circles) and N_2 on graphite at 79.3 K (solid line).

そこで、次に3~80Kの温度域で熱容量測定を行いました。吸着量の違うサンプルとして、単分子膜容量の約1/2, 2/3, 3/4, 5/6, 11/12の5種類を調べました。その結果、いずれの吸着量のサンプルについても、固相転移(図2)と融解(図3)によるとと思われる熱容量のピークが観測されました。これをもとに吸着量-温度の相図を描いてみました(図4)。固相転移の温度は吸着量に依存せず一定(24K)であることが分ります。このことは、グラファイト表面に吸着した窒素単分子膜でも見られましたが、転移の温度値は約3K低くなっています。ただ、異常熱容量の形状はよく似ており、この転移は分子の配向の秩序-無秩序によるものであることを示唆しています。一方、融解温度の吸着量依存性はグラファイトの場合とは明らかに異っており、被覆率3/4を境にステップ状に変化している様子が分ります。今のところ窒化ホウ素上での窒素単分子膜の構造は調べられておらず何ともいえませんが、2種類の2次元固体が存在する可能性もあります。今後の構造研究が待たれるところです。

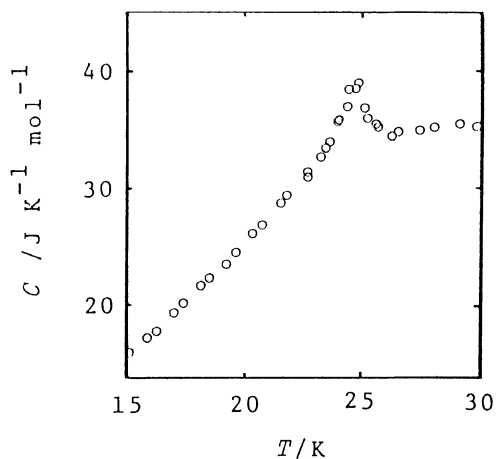


Fig. 2 Heat capacity of N_2 on boron nitride near the transition point at the coverage of 5/6.

吸着系での吸着分子のモルエントロピーは、吸着熱（あるいは吸着等温線）測定と熱容量測定とからそれぞれ独立に導くことができ、両者が一致すれば熱力学の第3法則が検証されたということになります。これを示したのが図5です。窒素／窒化ホウ素系でも窒素／グラファイト系同様、残余エントロピーは無いようです。つまり、熱容量測定を行った最低温度（3 K）で窒素分子は位置も配向も完全に秩序化しているといえます。

窒化ホウ素はグラファイトと違って絶縁体であるため、吸着膜の誘電的な性質を実験的に調べることができるかも知れません。一方、グラファイト吸着系では回折実験が容易であること、中性子散乱実験に適していることなどの利点があります。二つの系での吸着膜の挙動を比較す

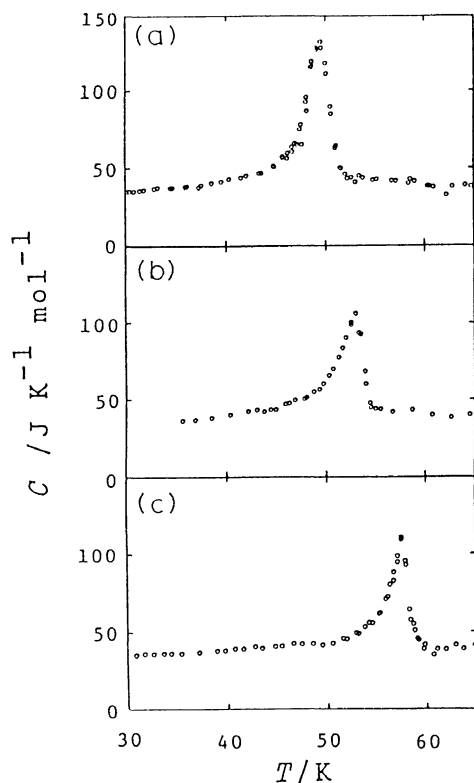


Fig. 3 Heat capacities of N_2 on boron nitride near the melting point at the coverages of 2/3 (a), 3/4 (b), and 5/6 (c).

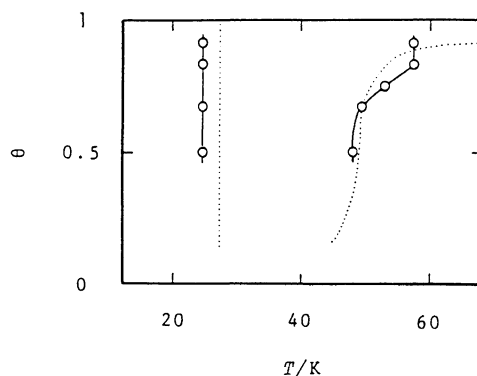


Fig. 4 Phase diagram of N_2 on boron nitride (open circles) and N_2 on graphite (dotted curves).

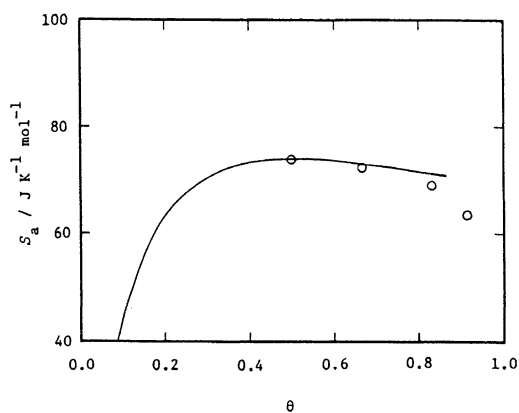


Fig. 5 Molar entropies of N_2 on boron nitride at 80K. Open circles are obtained from the heat capacity measurement; solid line is derived from the adsorption isotherms.

ることによって何らかの新しい情報が得られることも期待され、今後の展開が楽しみな系といえるでしょう。

参考文献

A.Inaba, T. Shirakami and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.*, **23** 461(1991).

梶原 慶, 稲葉 章, 第27回熱測定討論会（京都）, 3201B (1991).