

## グラファイト表面に吸着した〔CO, N<sub>2</sub>〕混合物の熱的挙動 —— ワニエ格子は実現したか ——

固体表面に吸着した単分子膜に関する研究では、バルクの分子性結晶において興味あるさまざまな現象を、単分子膜でも実現させて行くことができます。さらに進んで、バルクにおいてガラス性結晶になる物質でも、単分子膜では完全秩序化が実現したり、バルクにおいては存在しない柔粘性結晶相が単分子膜においては見いだされるなど、バルクでは実現不可能であった現象も見いだされ、単分子膜の構造と物性に関する研究は新たな展開を見せ始めています。

今回は新たな試みとして、2種類の分子をグラファイト上で混合させてその混合状態を調べることにしました。単分子膜中の分子はローカルな意味でバルクと環境が異なるだけでなく、格子の次元性や対称性などグローバルな様相も異なっています。それゆえ、単分子膜においてはバルクでは起こり得なかった新たな現象が見いだされるかも知れません。幸か不幸か、今のところ単分子膜の混合物に関する研究はほとんど手がつけてられていません。そこでわれわれは、まず手始めにCOとN<sub>2</sub>の混合系を取り扱いました。

この2つの分子は、単分子膜固相において全く同じ構造(三角格子)をとります。またバルクにおいては、COとN<sub>2</sub>は任意の割合で固溶することが知られています。このCOとN<sub>2</sub>が単分子膜においても互いに混ざり合うかどうかを、成分比を変えて熱容量測定を行うことにより、相転移の様相の変化を通じて推定することになりました。

得られた熱容量から、格子の熱容量への寄与を差し引いたものを図1、図2に示します。2:1, 1:1, 1:2 という比の値は、試料中のCOとN<sub>2</sub>のモル比を表します。純粋なCO単分子膜の熱容量には頭と尻尾の秩序に関する転移と配向に関する転移の2つの固相転移、そして融解の計3つの熱異常があります。一方、N<sub>2</sub>分子には頭と尻尾の区別はありませんから、その熱容量には配向に関する転移と融解の2つの熱異常しかありません。図1、図2において、CO濃度が変化するにつれて、これらの相転移の様子が連続的に変化していることから、グラファイト上の単分子膜においてもCOとN<sub>2</sub>は任

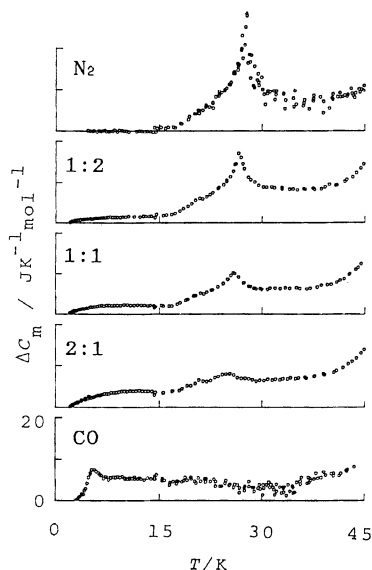


Fig.1 Excess heat capacities of the pure CO, pure N<sub>2</sub> and the mixtures on graphite.

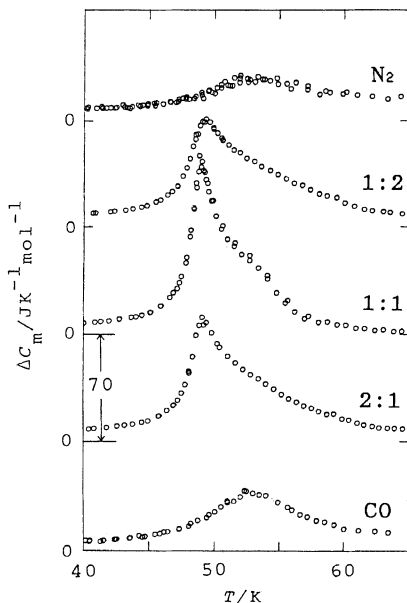


Fig.2 Excess heat capacities of the pure CO, pure N<sub>2</sub> and the mixtures on graphite.

意の割合で固溶することが結論されました。

つぎに、80 Kでの混合物のモルエントロピーを求めました(図3)。この温度では単分子膜は流体相にあります。ところが、これがどうもおかしな変化を示しています。固相でも流体相でも同じ混ざり具合をしているのなら、エントロピーの値は混合化に応じて純粋なCOとN<sub>2</sub>単分子膜のモルエントロピーの平均値となるはずです(図中の破線)。しかし現実には、その平均値に混合のエントロピーの計算値をプラスしたもの(図中の実線)の方が実験値とよくあっています。COやN<sub>2</sub>単分子膜においては第三法則が成り立つことがすでに確認されていますので、混合のエントロピー以外に過剰のエントロピーを与える理由は考えられません。可能性としては、COとN<sub>2</sub>がグラファイト上で固相において相分離していることも考えられるのですが、その場合、全領域において過剰エントロピーとして混合のエントロピーを与えるはずなので、1:1の比のサンプルが少し小さなエントロピーを与えることの説明が付きません。したがって、固相において混合物の単分子膜は何らかの秩序をもった構造をとっていると考えられます。そこで、これらのエントロピーの奇妙な振舞いを統一的に説明するために、三角格子反強磁性イジングモデルを用いて解析を行いました。

モル比が1:2や2:1のサンプルは、強い外部磁場がかかったときの三角格子反強磁性イジングモデルに対応します。これの厳密解はいまだに知られておりませんが、0 Kでの構造(基底状態)はわかっており、それは図4に示したような構造です。この場合の単分子膜は長距離秩序を持った構造をしています。また、外部磁場がないときの反強磁性三角格子イジングモデルは1:1の比のサンプルに対応しますが、その厳密解はワニエによって与えられています。そのときの0 Kでの構造は、フラストレーションがあるために残余エントロピーを与えるほど強く縮退していて、短距離秩序はあるのですが長距離秩序をもちません(ワニエ格子)。そのときの残余エントロピーの大きさは、 $0.3383R$  ( $2.81 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )と計算されていますが、図3に示した実験値から求められたエントロピーと実線との差が $3.2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり計算から得られた残余エントロピーの値と非常に近い値を示しています。このことは1:1の比のサンプルでは0 Kにおいてワニエ格子を組んでいることを示唆します。このように三角格子反強磁性

イジングモデルを用いて、エントロピーの奇妙な振舞いを統一的に説明することができました。また、このモデルなら一見転移が連続的に変化しているように見えることとも矛盾しません。

今回は3種類のモル比のサンプルだけしか測定していませんが、いろいろ混合比を変えてみると「悪魔の階段」の様に特定の整数比毎に秩序相が現れたりするかも知れません。構造研究ができれば、もっと直接的な情報が得られるでしょう。

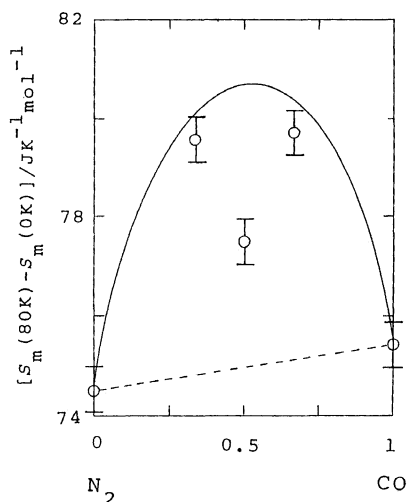


Fig.3 Molar entropies at 80 K for a binary system [CO, N<sub>2</sub>]: The results obtained from heat capacity measurements are indicated by circles. The dashed line shows the mean value of those obtained for pure components. The solid curve shows the sum of the mean value and the mixing entropy.

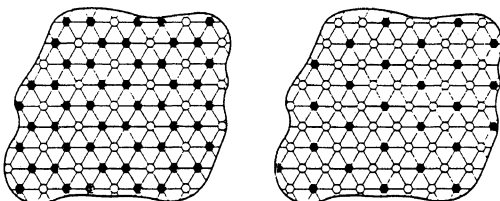


Fig.4 Supposed structures for the mixtures [1:2] and [2:1].