

気体／グラファイトの物理吸着系の熱測定

稲葉 章, 千原秀昭

(平成元年9月25日受理)

Calorimetry of Small Molecules Physisorbed on the Surface of Graphite

Akira Inaba, Hideaki Chihara

A review is given with 21 references on heat capacity measurements of nitrogen, carbon monoxide, and monodeuterated methane physically adsorbed on graphite. Phase transitions including melting of the surface sub-monomolecular films are demonstrated and discussed. Many of authors' unpublished results are described.

1. はじめに

気体による固体表面への物理吸着の研究の歴史は非常に古い(1773年, C.W. Scheeleによる), 長い低迷期を経て活発な研究が組織的に行なわれるようになったのは, 1938年に Brunauer, Emmett, Teller¹⁾によって実験に非常に良く合う多分子層吸着等温式(いわゆる BET 式)が発見されて以来である²⁾。この吸着等温式はその後統計力学による裏付けをえて, 現在でも粉末固体の表面積の決定にひろく用いられている。しかしながら, 固体の表面そのものの研究が, 直接的な実験研究の手段に乏しかったために, また, 均一な固体表面が得にくかったために, なかなか発展せず, 吸着の研究も, BET理論の応用が一段落するとともに, ふたたび低迷期にはいった。

熱力学的な研究としては, まず吸着等温式の測定からはじまり, そのデータをもとにして, 吸着熱(湿潤熱, 膨潤熱)の直後, 間接的な測定へ進み, 固体と吸着気体の相互作用を推察するところで, ほとんど止っていた。均一な表面を得ようとして, いろいろな試みが報告された。初期には, 固体のかわりに水銀を吸着媒に使ったり, ハロゲン化アルカリ結晶の辟開面や単結晶の銅³⁾の表面を利用した研究が報告されている。Fig. 1には典型的な粉末固体(鉄触媒)にアルゴンと窒素が吸着するときの

多分子層吸着等温線をしめす⁴⁾。これは BET の分類による II 型の吸着等温線で, 不均一な固体表面に毛管凝縮を起こさずに吸着する場合に対応する, もっともよく見られる型のものである。この種の系で微分吸着熱を求めると(正確には等量吸着熱, isosteric heat of

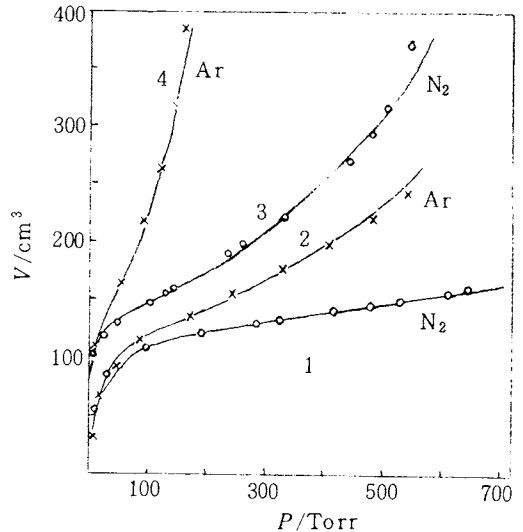


Fig. 1 Adsorption isotherms of nitrogen and argon on iron. Curves show the fitting of BET equation. V is the amount of gas adsorbed (at S.T.P.). The monolayer capacities were calculated as (1) 124.7 (2) 123.5 (3) 130 (4) 128.4 cm^3 .

大阪大学理学部：豊中市待兼山町1-1 〒560

Department of Chemistry and Microcalorimetry
Research Center, Faculty of Science, Osaka
University, Toyonaka, Osaka 560, Japan

adsorption), はじめ大きな吸着熱を与え, 吸着が進行するにつれて次第に吸着熱が減少していく⁵⁾。これは, 気体分子がまず“活性の高い”吸着点に吸着し, だいに活性の低いところまで, 吸着質分子で占められるようになるためと解釈されている。これに対して, KCl や CsI の単結晶を吸着媒としたときは, Fig. 2 のように微分吸着熱はほとんど水平になり単分子層が完成するあたりで極大を示している⁶⁾。この極大は, 吸着質分子間の引力相互作用の効果であると説明されている。単分子層が完成し, 第2層がではじめると吸着媒との引力相互作用が格段に弱くなるため, 吸着熱はさらに減少し, バルクの気体の凝縮熱に近付いていく。Fig. 2 のデータは吸着等温線の温度変化から Clausius-Clapeyron の式で求めたものである。表面が不均一だと, 第1層が完成しないうちに第2層が付き始めるので, 吸着現象についても, 吸着質分子の状態についても, 得られる情報はたいへん限られていることがわかる。表面の吸着量はもともと非常にすくないので, 均一な表面では, 測定精度にくらべて十分な吸着量が得られないことが, 大きな障害で, これが研究の進展をはばむ主な原因であった。

最近, 比較的均一な表面で, 大きな表面積を持つグラファイトが吸着媒として利用できるようになり, また種々の測定技術の進歩によって, 単分子吸着層の光学スペクトルや, X線回折, 中性子回折もどうやら測定できるようになった。さらに, 吸着質の気体を選べば, かなり精密な熱測定(熱容量測定)も可能になった。本稿では, このグラファイト表面に比較的小さな分子(クリプトン, 窒素, 一酸化炭素, メタン, ハロゲン化メチルなど)を物理吸着させた系の熱測定および回折などによる研究を紹介する。

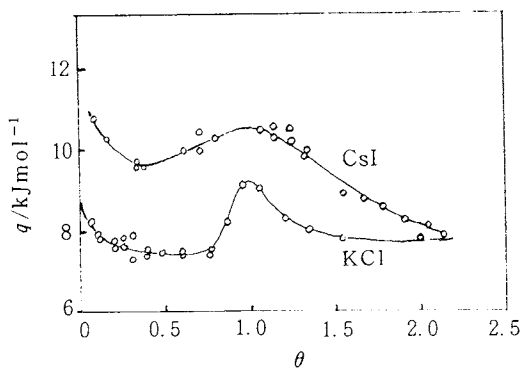


Fig. 2 Differential heats of adsorption of argon on potassium chloride and cesium chloride.

2. 吸着系の熱力学的測定

吸着系の熱力学は, とくに単分子層については, 測定量の解釈があまり単純でない。もともと, バルクの系の熱力学では, 吸着層の存在は無視されるのがふつうで, ギブスの相律でも, ふつうは吸着相(相を定義できるかどうかの問題もあるが)の存在を無視して論じている。この問題は文献にゆずり⁷⁾, ここでは単純に固体は不活性で, 単に吸着質分子をその表面に束縛し, 力の場を提供するものと考え, 吸着分子層はその力の場におかれた一つの相とみることにする。

熱力学的な測定としては, 吸着等温線の決定, 微分および積分吸着熱の測定, 熱容量の測定がある。AC カロリメトリーも使われている。吸着等温線の決定は容量法と重量法があり, 容量法のほうがふつうに使われている。吸着熱は凝縮熱よりも大きいのが普通だから, 数十 kJ/mol の大きさがあるので, 測定自体は困難ではなく, むかしから多くのデータが報告されている。しかし, 吸着平衡は一般におそいので, 微分吸着熱の場合には, 吸着等温線の測定と同様, 気体を少量ずつセルに追加するとき, 平衡を確認しないと誤差がどんどん累積してしまうという困難がある。一方, 熱容量は温度によって大きく変化し, その大きさも, 吸着熱にくらべると 1/10000 以下なのでけたちがいの精度と確度が要求される。AC カロリメトリーは, 熱容量の測定法として, 感度の点で断熱法よりも優れているが, 絶対測定でないこと, 動的な方法であることからくる制約がある。われわれは定量的な情報を得たいため, あえて断熱法による熱容量の測定に挑戦した。

物理吸着系の熱容量を断熱カロリメトリーで測定する試みは 1958 年に Morrison, Aston によって行なわれている⁸⁾。しかし, 当時は測定精度がまだ不十分で, 吸着分子の運動の自由度について推察する程度の情報しか得られなかった。以下の節で紹介するメタン(CH₄)についての結果は, 稲葉が McMaster 大学で Morrison と共同で行なった研究の結果であるが, そこで使った熱量計も原理的にわれわれの研究室の熱量計とほとんど同じであるので, われわれの装置⁹⁾について簡単に説明する。

3. 熱容量測定

われわれが製作した装置(Fig. 3)はもともと室温以下の温度領域でバルクの固体の熱容量を測定するために開発したもので, クライオスタットには液体ヘリウムの容器が設置してあり, クライオスタット全体は, 液体窒素ジュワーにつかかっていて, 二つの独立な真空部分がある。いちばん内部の液体ヘリウム温度の壁で囲まれた真

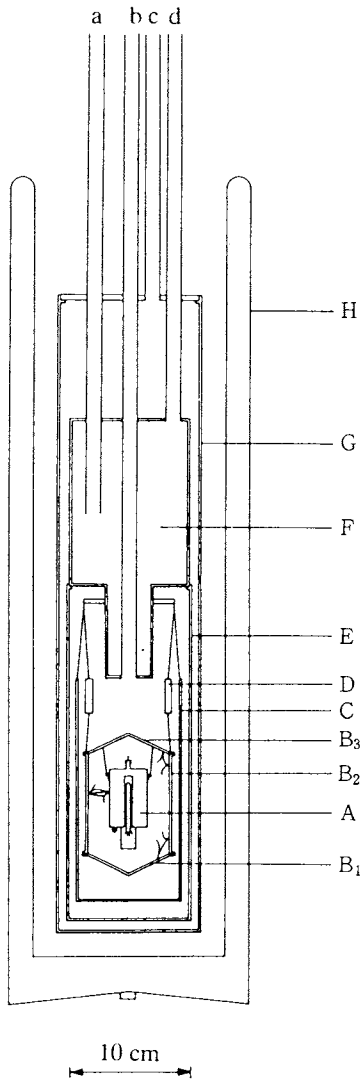


Fig. 3 Calorimeter/cryostat assembly showing sections of refrigerant can, adiabatic jacket, and thermal station (copper ring).

空にセルがある。セルは厚さ 0.2 mm の銅製で、白金抵抗温度計、ゲルマニウム抵抗温度計とヒーターを装着してある。また吸着質の気体を出し入れするためのニードルバルブを設けてある。白金温度計は 14K 以上で IPTS -68 目盛¹⁰⁾ に準拠し、ゲルマニウム温度計は 15K 以下で EPT-76 目盛¹¹⁾ に準拠して校正したものを用いた。このセルを厚さ 1 mm の銅製の断熱ジャケットで囲み、断熱ジャケットは上、中、下三つに分けて、ヒーターを非誘導的に巻いた。断熱条件監視用にこの 3 カ所とセルとの間にそれぞれクロメル P-コンスタンタン熱電対をつけ

た。断熱ジャケットに温度勾配が生じるのを防ぐために、ジャケットと寒剤容器との間に銅の重いリングを吊るし、これにリード線を巻き、さらにヒーターで温度制御して、寒剤容器とジャケットとの間の熱交換を小さくし、任意の大きさの熱伝導を設定できるようにした。

温度計の抵抗測定は、自動交流ブリッジ (Tinsley 社製) を用い、ヒーターのエネルギー測定はデジタルボルトメーターによった。断熱条件の監視・制御は直流増幅器と PID (Proportional/Integral/Differential) 制御器を使った。その結果、セルと断熱ジャケットとの温度差は、測定の全期間を通じて、 $\pm 0.0005 \text{ K}$ 以内に保たれた。

カロリメーターの操作は、セルを断熱ジャケットの中に吊り下げ、全体を 10^{-4} Pa の真空にしたのち、寒剤を入れ、少量のヘリウムガスを熱交換のために真空中に導入して、クライオスタットを所定の温度まで冷却する。ただし 10K 以下ではヘリウムガスが装置の内壁に吸着してしまうので、その温度範囲ではヘリウムガスを抜いてリード線の熱伝導だけで冷却した。測定の出発温度では十分長時間かけて平衡状態の到達をまち、試料の温度が一定になってから測定を始めた。断熱条件を保ちながらセルのヒーターに電流を流す。電流は 1 点の加熱が、0.5-5 分で 0.5-2 K の温度上昇になるように定めた。加熱終了後セルの温度が数分間 $\pm 0.0002 \text{ K}$ 以内にとどまる程度に一定値に落ち着くのを待って温度を測る。いわゆる断熱パルス法である。

吸着媒であるグラファイトは Union Carbide 社製のグラフォイル (Grafoil GTA) でマットの形になっている²⁾。これをセル内壁に密着するように詰め、約 10^{-4} Pa 、 400°C で十分脱気した。これに吸着質気体を所定量導入した後ニードルバルブを閉める。比較的高沸点の気体の場合には、吸着量を変えるときは以上の操作をその都度繰返した。低沸点で高純度の気体の場合には、室温で脱気するだけで十分であった。

Table 1 に測定の一例をしめしてある。これはグラファイトに窒素を吸着質として吸着させた場合で、窒素がグラファイト表面の約 5/6 を占めている吸着量に対応している。この表からわかるように、かなり好条件のときでも、窒素の熱容量は全熱容量の 1% にも達しない。

このクライオスタットは従来から結晶の熱容量測定に使っているもので、測定系、制御系もまったく同じである。これまでも、整合・不整合転移 (ロックイン転移) のような非常に小さな熱異常の測定をてがけているので、極限にまで感度、精確度の改善につとめてきた結果、どうやら吸着系にも歯がたつようになったということだと思ふ。セルの内部の熱拡散の速さと、いろいろなセンサーのレスポンスの速さが決定的なファクターである。とくに、

Table 1 An example of heat capacity run of nitrogen/Grafoil GTA

Mass of calorimeter vessel (copper)	40.5 g
Mass of Grafoil mat	6.21 g
Nitrogen gas	1.274 mmol
Initial temperature	69.1215 K
Final temperature	71.5068 K
Temperature rise	2.3853 K
Energy input	17.4723 J
Total heat capacity	7.3250 J K ⁻¹
Heat capacity of vessel + Grafoil	7.2571 J K ⁻¹
Heat capacity of adsorbed nitrogen	0.0679 J K ⁻¹ = 53.3 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Specific surface area of Grafoil mat (BET method) ¹²⁾	24 m ² /g
Monolayer BET capacity for nitrogen	0.25 mmol/g

センサーのレスポンスは、電子機器の性能以前の問題で、要するに温度計、ヒーター、リード線、熱電対とセルおよび試料そのものとの熱接触の良さが極めて重要である。とくに熱交換用のガス（ヘリウムなど）を封入していないため、セル内部の熱拡散は低温では固体接触にたよることになるが、予想以上に良好であった。しかし、この測定には泣きどころがある。それは、温度が高くなるにつれて吸着質の脱着が起ることで、そのため、吸着量を一定に保ったデータが得られなくなるだけでなく、脱着熱の補正が測定を無意味にしてしまうほど相対的に大きくなることである。凝縮気体の熱容量の測定でも同じ困難があるが、この場合には、かなり大量の試料が使えるのと、蒸発熱を正確に測定でき、しかも蒸発による試料質量の変化が全試料量の小さな部分でこれも測定できる。吸着系ではこれらのどれもが測定困難な量である。したがって、われわれの実験は脱着の補正を無視できる温度領域に限らざるをえなかった。

4. 窒素/グラファイトの系

まずFig.4を見ていただきたい。これはグラファイトの(0001)面に窒素を単分子層の1/3と5/6の量*だけ吸着させた場合の窒素の熱容量曲線である¹³⁾。比較のためにバルクの固体窒素の熱容量も示してある。バルクの窒素では、35.6 Kに相転移があり、三重点は63.15 Kである。これらに対応して、吸着相では27.5 Kにλ型の熱容量異常がみられる。49 K(5/6層)の大きな異常は二次元での融解によるものである。27.5 Kの異常熱容量曲線は表面の被覆率によらず、被覆率1/6-5/6の範囲で重ね合わせることができる。そのエントロピー変化も一定で、5.49 JK⁻¹ mol⁻¹であった。M.H.W. Chanら¹⁴⁾はACカロリメトリーによって、同じ系について18-70 K

で熱容量を測定し、転移点を28.1 Kと報告しているが、エントロピーの絶対値は求められていない。バルクの窒素では転移エントロピーは6.4 JK⁻¹ mol⁻¹で、近い値になっている。転移の熱容量曲線が被覆率に依存しないことから、表面の窒素分子がクラスターを作っていることが考えられる。

X線と中性子の回折からわかった吸着層のN₂の配列は、Fig.5に示した。この配列は、窒素結晶の低温相(α相)の構造を(001)面におしつけた構造(Herringbone structure)で、分子の電気四極子の間の力が相互作用の主役を演じているときの配列である。隣接分子の中心間の距離は0.426 nm(バルクの窒素では0.399 nm)だから相互作用が弱くなっているために、転移点が低くなったとして理解できる。裸の表面に窒素分子が1個ずつ吸着していく過程を考えてみると、1個ずつばらばらに付くよりは集団をつくるほうがエネルギーが低いから、全体の被覆率が小さいときでも、相転移をおこすことができる程度の集団(クラスター)になっていると考えれ

*単分子層がちょうど満員になる吸着量として2種類考えられる。一つは、窒素分子の配列が、グラファイトの表面構造と一致した周期を保った構造(これを整合構造, Commensurate structureという)で満員になる量。もう一つは、整合構造をこわしてさらに詰んだいわば超満員の吸着量である。このとき吸着層は不整合な構造(Incommensurate structure)であるという。整合構造の満員はBET単分子層の82%に相当する。ここではBET単分子層を単分子層の被覆率1とする。窒素の場合、5/6層は整合構造の単分子層満員の吸着量にほぼ対応している。

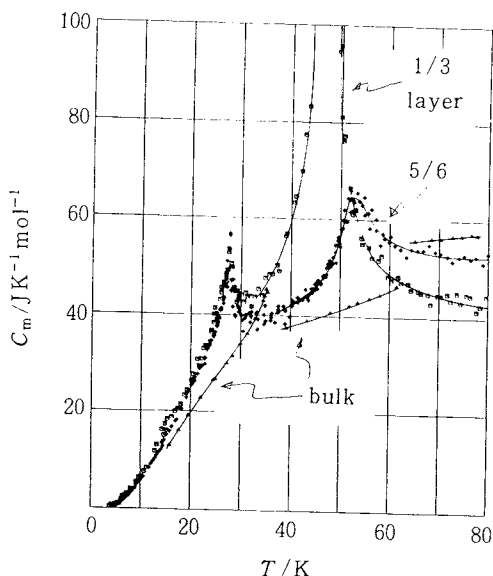


Fig. 4 Molar heat capacities of nitrogen submonolayers on graphite for coverages 1/3 and 5/6. Heat capacities of bulk solid are also shown for the sake of comparison.

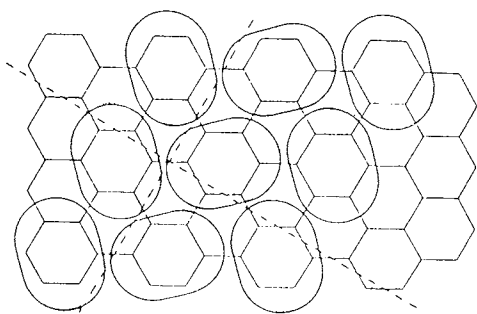


Fig. 5 Structure of commensurate phase of nitrogen and carbon monoxide on the basal plane of graphite, called herringbone structure. Dashed lines represent two glide lines.

ば、相転移の挙動が被覆率に依存しないことが理解できる。そのようなクラスターが表面のあちこちに成長するのである。

一方、二次元の融解に相当する49Kの熱異常は被覆率に大きく依存する。被覆率が小さいときは融点が低くて、大きく鋭い熱異常を示すが、被覆率が増加するにつれて融点は高く、熱異常は小さく、次第にぼやけてくる。Table 2に融解エントロピーの被覆率による変化を示した。吸着相における融解とはなにかを探る一つのがかりとして、整合構造のままではN₂分子が空いている席とびあるくとして、配置のエントロピーの増加を計算すると、Table 2の第4欄ようになる。n_sは整合構造でとりうる席の最大数、nは占められている席の数である。第3欄の実測値とだいたい平衡関係がみられるが、もし、融解によって、整合構造がこわれて、分子が表面のどこへでも行けるようになる考えると、配置エントロピーの増加はRln(θ⁻¹)である(θは被覆率)。この値をTable 2の第5欄に掲げた。それでも第3欄との間に平衡関係がみられるが、被覆率の大きいほうでは第5欄の数字のほうが実測値との対応がよい。つまり、融解すると分子が表面に束縛されたまま拡散するようになり、下地のグラファイトとの整合性は破れるとして解釈できる。

5. CO/グラファイトの系

Table 3に比較したように、CO結晶は物理的性質がN₂と非常によく似ている。相違点としては、N₂では零点エントロピーが0であるのに、COでは3.3 JK⁻¹ mol⁻¹の零点エントロピーが存在する¹⁴⁾。この零点エントロピーは結晶内で、CO分子の頭と尾の区別がなく、分子の向きが乱れたまま低温になって凍結したためとする解釈¹⁵⁾が一般に認められている。つまりCO結晶は0Kでは非平衡状態(ガラス性結晶)である。もし平衡状態の

Table 2 Melting point and entropy of fusion of adsorbed nitrogen

Coverage (θ)	T _m K	ΔS _m JK ⁻¹ mol ⁻¹	Rln(n _s /n) JK ⁻¹ mol ⁻¹	Rln(θ ⁻¹) JK ⁻¹ mol ⁻¹
1/6	45.5	25	13	15
1/3	48.2	18	7.5	9.1
1/2	48.9	15	4.1	5.7
5/6	53	4	0.1	1.5

Table 3 Comparison of solid properties of nitrogen and carbon monoxide

	N ₂	CO
Structure of β phase	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ /mmc
Structure of α phase	Pa3	~ Pa3
α → β transition point	35.61 K	61.55 K
α → β transition entropy	6.4 JK ⁻¹ mol ⁻¹	10.3 JK ⁻¹ mol ⁻¹
Triple point	63.14 K	68.09 K
Nearest neighbor distance	39.9 pm	39.9 pm

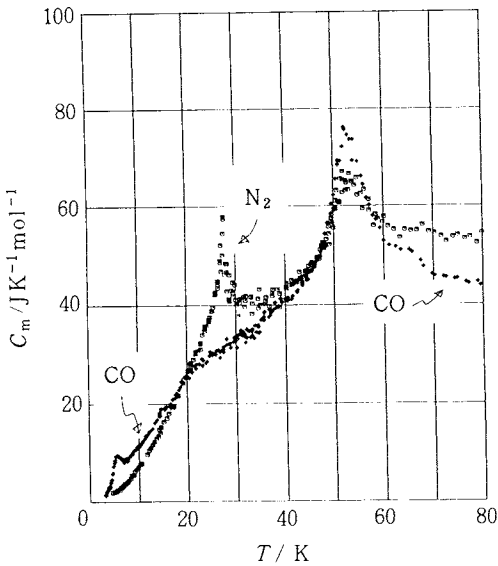


Fig. 6 Comparison of molar heat capacities of nitrogen and carbon monoxide at coverage 5/6 on graphite. The anomaly in carbon monoxide data at 5.4K is due to the long-wanted phase transition of head/tail ordering.

COについて熱容量を測れば、分子の向きの乱れがとれて整列する相転移が観測されるはずであることから、この相転移を発見しようとする試みが行なわれた^{14),16)}。結果は否定的であったが、1976年に注意深い再測定によって、ガラス転移の存在が発見された¹⁷⁾。ガラス転移は17Kにあって、その附近の温度でアニールすると整列がすすみ進行するが、相転移としては観測できなかった。Fig.6ではこの幻の相転移が吸着相で5.4 Kで起っていることがはっきり示されている¹⁸⁾。Fig.6では比較のためにN₂のデータもプロットしてある。どちらも被覆率は5/6である。N₂の熱容量を基準にしてCOの5.4 Kの

相転移のエントロピーを見積もると、6.08 JK⁻¹ mol⁻¹でRln2に近く、CO分子の頭と尾の乱れに関する規則一不規則転移に対応している。バルクの結晶では起らないこの相転移が吸着相では観測される理由としては、第一に吸着相の整合構造配列では、分子間距離が下地のグラファイトの構造できまり、0.426 nmで、バルクの場合の0.399 nmよりも遠いので、そのため四極子間の力が弱く、低温でも向き変えの運動が可能になっているのであろう。被覆率が小さくなるとこの熱異常は次第にブロードになるが、転移エントロピーは一定しているようである。この転移は長距離相互作用がきいていることを表すのかもしれない。

Fig.6には23K附近にもブロードな異常がある。これは、N₂との比較からバルク結晶のα→β転移によるものと考えられるが、窒素の場合ほど鋭くない理由は不明である。またバルク結晶と反対に、窒素のα→β転移よりも転移温度が低い。この理由もいまのところわからないが、X線回折の実験でも同じ結果が得られている。53K(被覆率5/6)にある融解のピークについては窒素の場合と同じ挙動がみられた。

N₂O結晶でもCOと全く同じ理由で、零点エントロピーが存在する。グラファイトにN₂Oを吸着させて、COの場合と同じ相転移が起こるかどうかを調べたが、これは否定的であった。たぶん、N₂O分子が大きすぎて、たとえ整合構造でも分子反転ができないのであろう。

6. 吸着相についての第3法則の検証

窒素を吸着質として、同じグラファイトへの吸着系で熱容量とともに微分(等量)吸着熱のデータがあるので、熱力学第3法則の検証を試みた。二次元膜についてこのような検討ははじめての試みであるので、窒素と一酸化炭素の熱容量について紹介したついでに、説明しておこう。

いま任意に80Kを基準の温度に選び、80Kでのある被覆率でのエントロピーS_a^Cは熱容量測定から

$$S_a^C(80\text{K}) = \int_{3\text{K}}^{80\text{K}} (C/T) dT + S_a^C(3\text{K}) \quad (1)$$

で計算できる。ここで添字Cは熱容量測定によって得られた量であることを示している。3 K以下のエントロピー $S_a^C(3\text{K})$ は、3 K以下で熱容量が T^2 に比例するとして求めた。これをFig.7で○でしめした。この S_a^C は零点エントロピーが0であるとしたときの、吸着相の第3法則エントロピーである。

一方、吸着熱の測定から、吸着相のエントロピーは

$$S_a^Q(80\text{K}) = S_g(80\text{K}) - (Q/T) - (R/V) \left[\int_0^V \ln p dV - V \ln p \right] - (\alpha/V) \int_0^V p dV \quad (2)$$

で求められる。 S_g は80 Kの理想気体のエントロピーである。 α は、ベルテロの状態方程式における理想気体からのずれを示す因子である。式(2)から求めた S_a^Q をFig.7の実線で示した。残念ながら、 S_a^C と S_a^Q の一致はよくない¹⁹⁾。そこで、もし両者を一致させるためには、微分吸着熱にどれくらいの誤差があるとすればよいかを調べてみた。Fig.8がその結果で、一点鎖線のようになれば、Fig.7の S_a^Q の実線が一点鎖線のように移動し S_a^C の測定点がよく再現できる。吸着量の小さい所では吸着等温線の測定は誤差が大きくなること、平衡状態を十分に待たずに測定された可能性があることを考慮すれば、これは納得できる範囲である。

7. メタン/グラファイトの系

バルクのメタン結晶についてはすべてのD置換体について、熱容量、中性子回折と非弾性散乱、理論計算の詳しい研究が行なわれた。グラファイトに吸着した系ではまだ総括できる段階ではないが、バルクの系とは違う興味深い現象がある。CH₄の整合構造についてはグラファイト表面に3脚を立てていると信じられている(C₆の環の中心を3個に1個の割合で占める)。CH₃Dに変えたら、分子の対称が変わり、回転エネルギー準位が大きくなる。それを利用して、D原子が表面に付いているのか、-CH₃が表面に3脚を立てているのかを決めようとして中性子非弾性散乱と熱容量の測定を行なった。その結果えられた回転エネルギー準位をFig.9に示した。つまり、D原子が3脚の一つになっているほうが、表面から離れる向きよりも0.38 meV (4.4 K) も安定であることがわかった。これは熱容量曲線では2 Kに極大をもつSchottky型の熱異常として表れている (Fig.10)²⁰⁾。

メタンについては、吸着量のずっと多い領域で、グラファイト表面に対する“ぬれ”が界面研究者の関心を集めている。これは界面のギブスエネルギーが吸着量にどう依存するかという問題で、ある温度を境にして“ぬれ状態”から“ぬれない状態”への転移が起こることが観

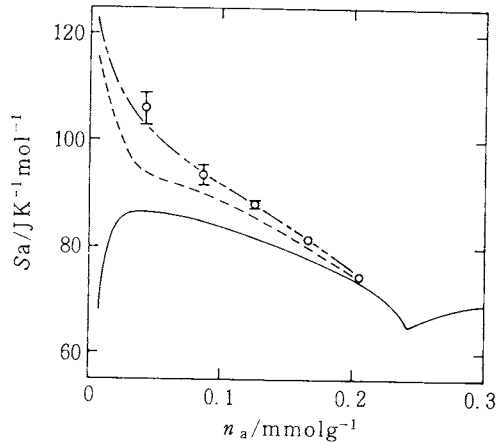


Fig. 7 Comparison of entropies of adsorbed nitrogen at 80 K derived by calorimetry and by isotherm measurements at different surface coverages. ○ indicates calorimetric results. Solid curve is the result of isotherm measurements. Dot-dash curve indicates that the results of the two independent measurements can be reconciled if isosteric heats of adsorption in Fig. 8 are corrected like the dot-dash curve.

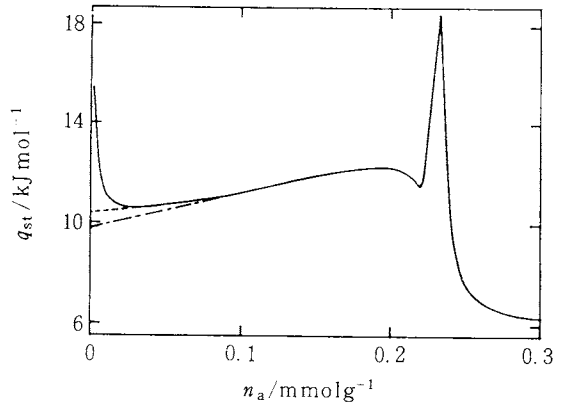


Fig. 8 Isosteric heats of adsorption of nitrogen on graphite, which were used to derive the entropy of adsorbed nitrogen at 80 K. Dot-dash curve shows a possible correction to obtain agreement with calorimetric entropy.

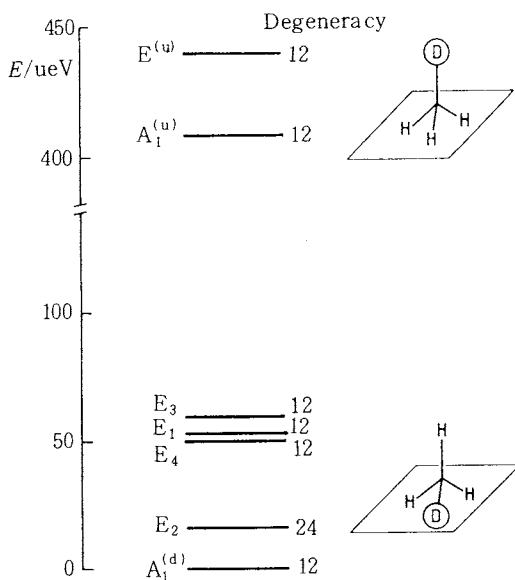


Fig. 9 Rotational energy level diagrams of CH_3D adsorbed on graphite for the two orientations of the molecule on the surface.

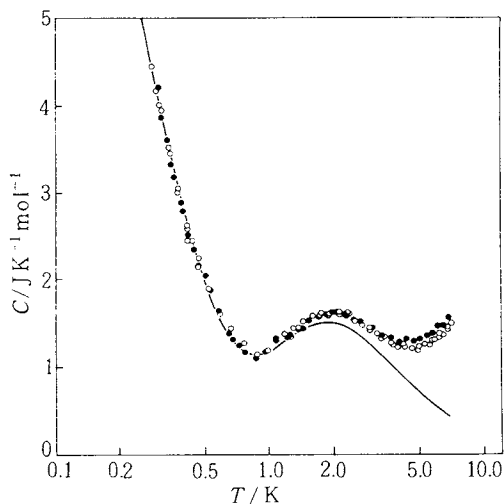


Fig. 10 Heat capacities of CH_3D adsorbed on graphite showing a Schottky anomaly at 2 K which explains the energy diagram of Fig. 9. There may be another Schottky anomaly at about 0.1 K.

測されている。いまのところカロリメトリーは行なわれていないのでここでは立入らない。

8. おわりに

吸着相がはたして相とよべるかについては議論の余地がある。極端な場合、グラファイトの表面の1原子層だけの熱容量というものは考えられないし、金属、半金属をCVDや分子線エピタクシーで積層にしたとき、1原子層ごとの熱容量を考えるのもたぶん意味がない。この研究で、吸着層の熱容量について合理的と思われる結果が得られたのは、吸着媒と吸着質の性質が非常に異なるからだと考えている。具体的には両者のバルクのデバイ温度が非常に異なるため、区別をつく相互作用の力がはたらくので、吸着相といえる状態になっているのであろう。

以上の研究はほとんどが未発表で進行中のものであるが、くわしく紹介するだけの紙面がない。このほか、進行中の研究としては、ハロゲン化メチルがある。 CH_3D では、D原子が表面に脚をつけていることがわかったが、 CH_3Cl などハロゲン原子だったらどうなるか、またメチル基のトンネル回転にも興味があって、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ について実験を行なっている。いまのところ、予想以上に精度の高いデータが得られ、かなり詳細な検討にたえることがわかったので、一度原点にもどって単原子分子を調べてみようと思ひ、クリプトン/グラファイトの系もとあげている²¹⁾。これらについても、バルクの系からは予想されなかった興味深い結果が得られているが、すでに紙数も尽きたのでべつ機会に紹介することとしたい。

文献

- 1) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- 2) S. Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapors", Princeton University Press, Princeton, 1945; 関, 千原, 化学と工業 **5**, 23 (1952).
- 3) T.N. Rhodin, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5691 (1950).
- 4) P.H. Emmett, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1553 (1937).
- 5) F.G. Keyes, M.J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 156 (1927).
- 6) W.J.C. Orr, *Proc. Roy. Soc.* **A173**, 349 (1939).
- 7) H. Chihara, J.A. Morrison, "Calorimetric Studies of Some Physical Phenomena at Low Temperatures" in "Experimental

- Thermodynamics”, Vol. 1, edited by J.P. McCullough, D. Scott, Butterworth, London 1968.
- 8) J.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **16**, 280 (1948).
 - 9) K. Saito, T. Atake, H. Chihara, *J. Chem. Thermodynamics* **19**, 633 (1987).
 - 10) The International Practical Temperature Scale of 1968, *Metrologia* **15**, 65 (1969).
 - 11) The 1976 Provisional 0.5 to 30 K Temperature Scale, *Metrologia* **15**, 65 (1979).
 - 12) A. Inaba, Y. Koga, J.A. Morrison, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 1635 (1986).
 - 13) A. Inaba, T. Shirakami, H. Chihara, Unpublished.
 - 14) E.K. Gill, J.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **45**, 1585 (1966); 篠田, 阿竹, 千原, 益子, 関, 工業化学雑誌 **69**, 1619 (1966).
 - 15) J.O. Clayton, W.F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2610 (1932).
 - 16) J.C. Burford, G.M. Graham, *Can. J. Phys.* **47**, 23 (1969).
 - 17) T. Atake, H. Suga, H. Chihara, *Chem. Lett.* **1976**, 567.
 - 18) A. Inaba, T. Shirakami, H. Chihara, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 63 (1988).
 - 19) J. Piper, J.A. Morrison, C. Peters, Y. Ozaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **79**, 2863 (1983).
 - 20) P.C. Ball, A. Inaba, J.A. Morrison, M.V. Smalley, R.K. Thomas, *J. Chem. Phys.* **92**, 1372 (1990).
 - 21) T. Shirakami, A. Inaba, H. Chihara, *Thermochemica Acta*, in press.

有機・複合系新素材の試験・評価等補助事業報告書
高分子の熱分析手順とデータ解析——JIS化の基礎資料

B 5 版 124 頁 1,000 円 (送料込)

国際標準化機構 (ISO) や米国材料試験協会 (ASTM) の試験法の規格には, TG や DTA, DSC を用いて, 分解温度, 質量増減, 残分, 融解・転移温度, 融解・転移熱, ガラス転移温度などを測定する方法が規定されている。わが国でもこれらの試験法を JIS 化する動きがあり, このための検討が (財) 高分子素材センターで進められている。JIS 原案作成に先立ち, 20 を越える公的機関や民間会社で多くの共通試料と標準物質を用いて, プラスチックの熱的特性試験法の共同試験が行われた。

この共同試験に先立って, これらの試験の実態が調査されたが [熱測定 **13**, 50 (1986) 参照], 熱容量測定もかなり実際に行われており, 成形加工などの点でも必要と

されることから, わが国独自のものとして熱容量測定の試験規格も検討され, 共同試験が行われた。

プラスチック, ICTA-NBS の標準物質, 純金属の共同試験結果は, 詳しく解析され, その結果にもとづいて, JIS 化のための試験法原案が作成された。この報告書は高分子の熱分析に関係している人はもちろん, その他の分野の熱分析研究者にとっても有用なものと思われる。

この報告書をご希望の方は下記へ代金 (送料込み) 1,000 円を添えてお申込み下さい。

申込先 〒113 東京都文京区湯島 2-16-13

斉藤ビル 日本熱測定学会