

ところが前述のようにエネルギーが運動量に依存しない場合はエネルギーの不利が全くなり、熱エネルギーによる攪乱さえなければ静電エネルギーの有利だけを求めて完全な遮蔽が実現するという、異常な事態が生じる。しかし一方では、遮蔽すべき電荷が少しでも振動すれば、重すぎる電子はそれについていけずに、遮蔽が全く不可能になるということも考えられる。つまりここでは有効質量が無限大の極限、温度がゼロの極限、振動数がゼロの極限、をそれぞれ考えるわけであるが、極限をとる操作の順番を変えることによって極端に異なった結果が得られることが予想されるわけである。

以上のような極限における計算を行った後、次に各パラメータが有限の場合における計算機実験も試みた。 $\text{CuO}_2$ 平面格子を重ねて酸素原子を縦につなげ、その間にわずかな電子の移動があると考え、ひとつの方向成分にのみ分散があるという奇妙なモデルが出来あがる。こうすると、振動数が有限でも遮蔽は可能になり、遮蔽の振動数依存性や、異方性などについて調べることができる。

まとめると、次の各場合において、クーロン・ポテンシャルの遮蔽の様子を調べたわけである。その結果報告と考察を述べる。

- (1) 有効質量が無限大、振動数がゼロ、温度がゼロの極限。
- (2) 有効質量が無限大、振動数がゼロの極限で、温度が有限。
- (3) 有効質量、振動数が有限で、温度がゼロ。

#### 4. 二重セル型吸着平衡圧力測定装置によるグラファイト上に 物理吸着した厚い層の2次元-3次元相転移の研究

佐 藤 博

原子的に均一かつ平坦な固体表面上に物理吸着した層は2次元の相としてとらえることができる。希ガスの吸着層の示す相転移などに対する研究は各所で行われ、特定の吸着質-吸着媒系については相図なども明らかにされ、理論との対応が行われるにいたっている。この分野の研究は吸着平衡圧力を測定する方法によって古くから行われ、近年では比熱の測定、電子線・中性子線回折などの観察手段を用いて wetting, roughening, melting などの現象に関連した研究がなされている。吸着平衡圧力は吸着層の化学ポテンシャルを指数関数的に表しているの、吸着層の熱力学的な特性の変化を詳しく観察することができる。この観察手段を用いて得られた吸着等温線から、2次元の層にも3次元の層に対応した相、つまり気相、液相、固相があることなどがわかっている。しかし、いままで行わ

れてきた吸着平衡圧力の測定では、以下のような欠点があった。すなわち、(1) バルクの飽和蒸気圧がはっきりときまらない、(2) 表面の状態、清浄度が把握されていない、(3) 測定された温度範囲が狭い、などである。とくに飽和蒸気圧がはっきりときまらないことは2次元の相から3次元の相への転移を調べる上で致命的なものとなる。本研究では二重セル型の吸着平衡圧力測定装置を開発し<sup>1)</sup>、バルクの飽和蒸気圧  $p_0$  と吸着平衡圧力  $p_{eq}$  の差を直接測定することによって2次元の吸着層から3次元の凝縮層への転移周辺の様子を解明することを目的とした。

吸着セルの断面図を図1に示す。二重セルは温度の不均一を可能な限り小さくするために無酸素銅の塊をくりぬいて作った。一方のセルには吸着媒を充填して気体を吸着させ、他方にはその気体をバルクの液体あるいは固体の状態で形成させ、飽和蒸気圧を得る。液体窒素などの寒剤ではなく機械式の冷凍機でセルを冷却することによって、等温線の測定温度は 55 K から 130 K の範囲で自由に設定できる。また、水などの不純物を除去するためにセルは 100 °C で加熱脱ガスを行うことができる。圧力計が置かれているところは室温であるため、セルとの温度差によって生じる熱遷移に対する補正を行わなくてはならない。この実験では測定する圧力は主に中間流領域であるため Takaishi and Sensui<sup>2)</sup> の式を使って補正するが、導管の内径、その内壁の表面状態、管に沿っての温度分布などが

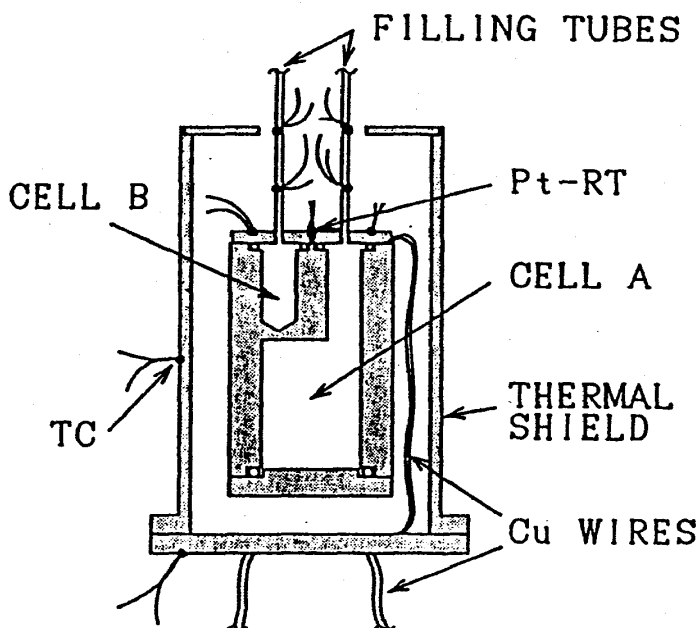


図 1 吸着セル付近の断面図

誤差の要因として残る。そこで  $p_{eq}$  と  $p_0$  側の両方に内径、長さなどが同一のパイプを使用し、かつ同じ温度分布になるようにして、熱遷移の補正にかかわる誤差を相殺した。

exfoliated graphite (Grafoil MAT) 上の  $Kr^{3)}$ ,  $C_2H_4$  について本研究で得られた結果を以下にまとめる。

(1)  $Kr$  では  $90\text{ K} < T < 125\text{ K}$  で約 50 原子層まで、

$C_2H_4$  では  $95\text{ K} < T < 120\text{ K}$  で約 28 原子層まで  $p_{eq}$  は  $p_0$  に達しない。

(2)  $p_{eq}$  と吸着量  $n$  の関係を表すものとして Frenkel-Halsey-Hill の式、

$RT \ln(p_{eq}/p_0) \propto n^{-x}$  がある。指数  $x$  は、理論では 3 であるが、今回の実験から得られた値は図 2 に示したように  $Kr$ ,  $C_2H_4$  ともにほぼ  $3/2$  になる。

(3) 図 3 に示したように、バルクの 3 重点温度付近で、吸着等量線に不連続あるいは折れ曲がりがある。

(4)  $Kr$  の場合、温度が高い方の吸着等量線は、吸着量が減るにつれ傾きが大きくなる。

いままで行われてきた実験では、 $p_{eq}$  が  $p_0$  に達したかどうかで吸着層が 3 次元的状态になったかどうかの判断がなされてきた。しかし今回の実験で  $p_0$  と  $p_{eq}$  の差を精密に測定したことによって、今までは  $p_0$  に達していたと思われていたところでも達していなかったことがわかった。吸着等量線は、横軸に温度の逆数を、縦軸に  $p_{eq}/p_0$  の対数をとったとき、その傾きはバルクの凝縮熱と等量吸着熱の差を表す。 $Kr$ ,  $C_2H_4$  いずれの場合にも吸着量が大きいところではこの傾きはほぼ 0 となっており、つまり吸着熱がバルクの凝縮熱と等しいことを表す。このことは吸着層がほぼ 3 次元的状态になったことを示している。今後の研究で吸着層が 3 次元的状态になったかどうかの判断は、 $p_{eq}$  が  $p_0$  に達したかどうかではなく、吸着熱がバルクの凝縮熱と等しくなったかどうかによって行われるべきである。

#### 参考文献

- 1) 佐藤 博, 荒川 一郎, 真空 32 (1989) 176.
- 2) T.Takaishi and Y.Sensui, Trans.Farad.Soc. 59 (1963) 2503.
- 3) I.Arakawa, H.Sato, S.Yamane, Vacuum 40 (1990) to be published.

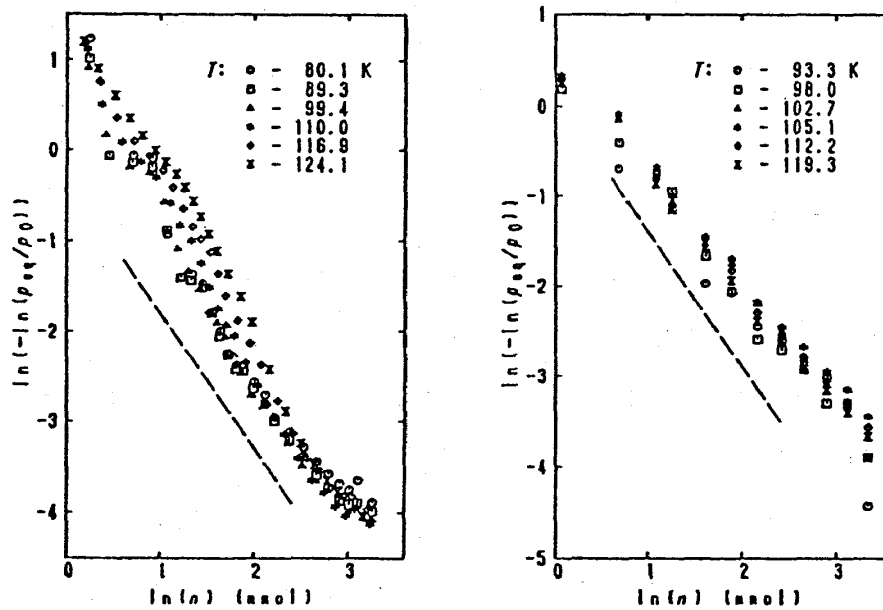


図 2 F-H-H 式の指数. 破線の傾きは  $3/2$  である.

(a) Kr/Grafoil

(b) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Grafoil

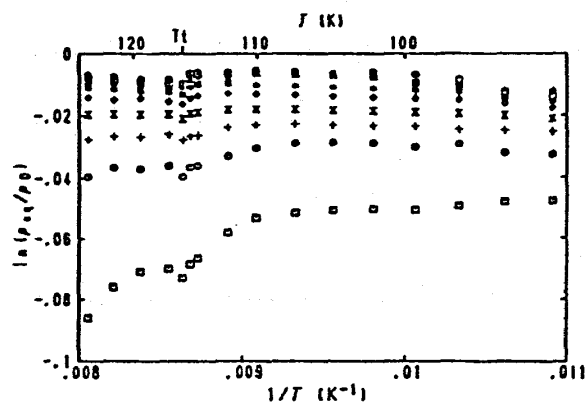
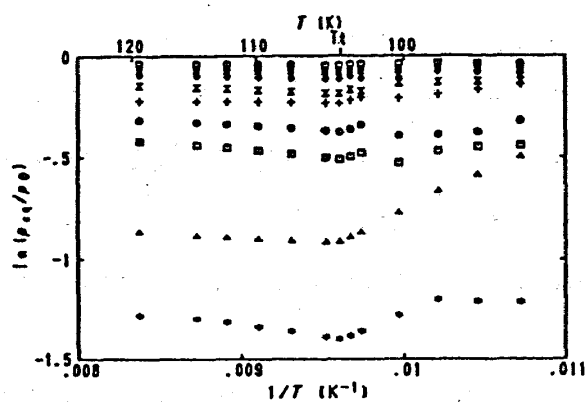


図 3 吸着等量線

(a) Kr/Grafoil

$10 < n < 50$  mmol

$T_t = 115.8$  K



(b) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Grafiol

$1 < n < 22$  mmol

$T_t = 104$  K