

凝縮系の構造研究における熱力学的アプローチと精密熱測定

(阪大院理) 稲葉 章

【 緒言 】 構造研究の代表は結晶構造解析であり，原子の位置を決めるのは基本的で重要な作業である．今日では，走査トンネル顕微鏡を使えば実空間でも原子レベルで構造を観察できる．一方，さまざまな分光法によって構造に関する知見が得られ，動的な構造を含めれば構造研究の手法は数え切れない．このような広い意味での構造研究に，熱力学的なアプローチがどう寄与できるかを示すのがここでの主旨である．そもそも，熱はエネルギーの成れの果てと言ってよいが，われわれの仕事はゴミ箱から宝石を見つけ出すようなものである．とにかく，そこにはたいいの情報が全部ある．それが分光法と違うところである．精度のよいデータさえあれば，狙いを定めて追究しているうちに宝に出くわす“かもしれない”というところが醍醐味である．

【 相転移やガラス転移 】 研究対象とする物質の相の同定にしばしば熱測定が使われる．また，転移温度や転移エンタルピー，転移エントロピーは，相転移の機構を解明するのに重要な熱力学情報である．一次転移か二次転移か，秩序－無秩序型か変位型か，準安定相か非平衡相（ガラス状態）かを踏まえずに凝縮系の構造研究はあり得ない．この点で熱力学は確実に貢献している．

【 格子振動 】 一昔前と違って中性子散乱実験が手軽に実施できるとはいえ，格子力学的な研究は非常に大がかりである．一方，低温熱容量を測定すれば格子振動スペクトルの大まかな情報は得られる．経験してみれば分かるが，熱容量というスカラー量の温度変化は，想像以上に豊富で重要な情報をもたらしてくれる．詳細な議論になるが，時間があれば例を示して触れたい．

【 熱力学第三法則と統計力学的エントロピー 】 物理化学の教科書には，残余エントロピーを示す物質として水や一酸化炭素の例が必ず記載してある．前者は水素結合プロトンの位置の凍結（ $T_g=107\text{ K}$ ）であり，後者は分子がもつ双極子の配向の凍結（ $T_g=18\text{ K}$ ）による．そこで，グラファイト表面に一酸化炭素を吸着させた単分子膜について，熱容量を測定した結果が図 1 である． 5.4 K に観測された転移は，双極子をもたず相対分子質量の等しい窒素の単分子膜では見られない．転移エントロピーが $R \ln 2$ であること，吸着熱測定とあわせて熱力学第三法則エントロピーを求めたところ統計力学エントロピーと一致したことを証拠として，双極子の配向が完全に秩序化したものであると結論した．双極子の具体的な秩序構造は未だに決められていないが，熱力学的証拠だけから，この種の秩序化転移であることは断言できる．CO と N_2 の室温での標準モルエントロピーには $6\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ の差があるが，これは回転対称数に起因するものなのである．

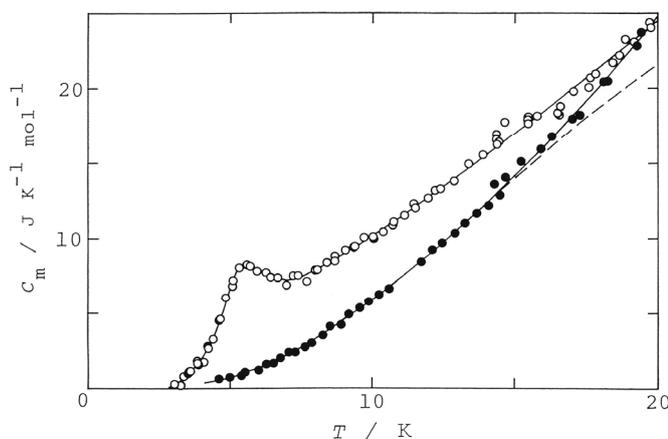


図 1. グラファイト表面に吸着した CO (○) および N_2 (●) の単分子膜の熱容量.

より純粋に回転対称数の問題を扱うには、分子の対称性を低下させる同位体置換を行うことである。たとえば、メチル基は一次元回転子と見なせるが、 $-\text{CH}_3$ および $-\text{CD}_3$ では対称数は 3、 $-\text{CH}_2\text{D}$ および $-\text{CHD}_2$ では対称数は 1 である。

同じ分子であれば気体の標準エントロピーは、後者が $R \ln 3$ だけ大きい。重水素化によっても融解エントロピーは大きな変化を伴わず、つまり $R \ln 3$ のエントロピーは低温の固体まで持ち越される。しかし、この過剰エントロピーはたいてい極低温で解放される。図 2 は、固体のジクロロトルエンで観測された過剰熱容量である。エントロピーは $R \ln 3$ に等しく、極低温でメチル基の配向が秩序化することは明らかである。ただし、相転移を伴わずに秩序化が進行するので、これにはメチル基が結晶中で感じるポテンシャルに関するエネルギー準位が反映されているはずである。図 3 は、固体ガンマピコリンの熱容量である。この場合はメチル基の重水素化に伴い相転移が誘起される。

【エネルギー準位の決定】 図 4 は、グラファイト表面に吸着した CH_3D 単分子膜の熱容量である。メタンは三次元回転子であり、回転対称数は $-\text{CH}_4$ および $-\text{CD}_4$ では 12、 $-\text{CH}_3\text{D}$ および $-\text{CHD}_3$ では 3、 $-\text{CH}_2\text{D}_2$ では 2 である。ここでの興味は、 CH_3D がグラファイト表面に吸着したとき、 $\text{C}-\text{D}$ が表面に向かう配向 (D-down) と $\text{C}-\text{D}$ が表面を避ける配向 (D-up) でどちらが安定かである。このエネルギー差は中性子散乱では見えないのである。結論は、D-up がエネルギーが高いのであるが、それは 2 K をピークとする熱容量から分かった。ボルツマン分布を前提とした古典的な平衡熱力学であるが、熱力学的アプローチによって得られる構造情報は意外に多い。

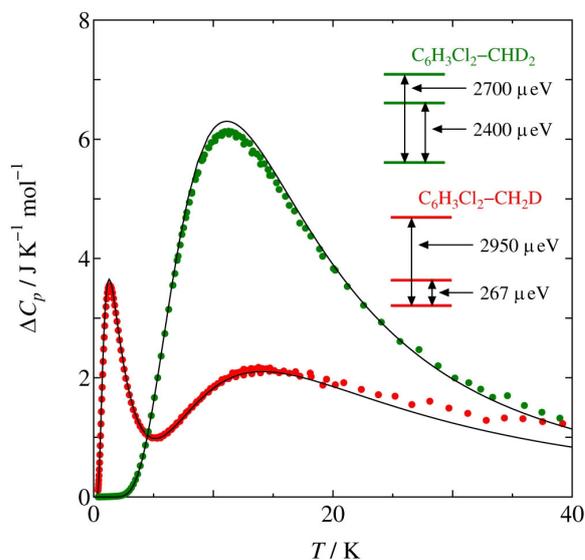


図 2. メチル基を部分重水素化した固体ジクロロベンゼンの過剰熱容量。

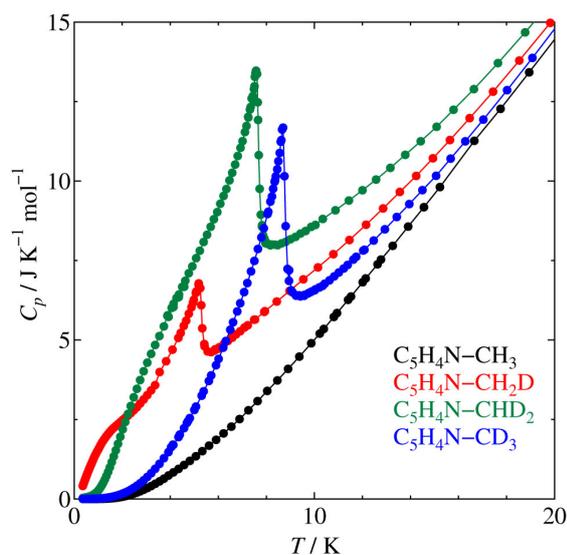


図 3. メチル基を部分重水素化した固体ガンマピコリンの熱容量。

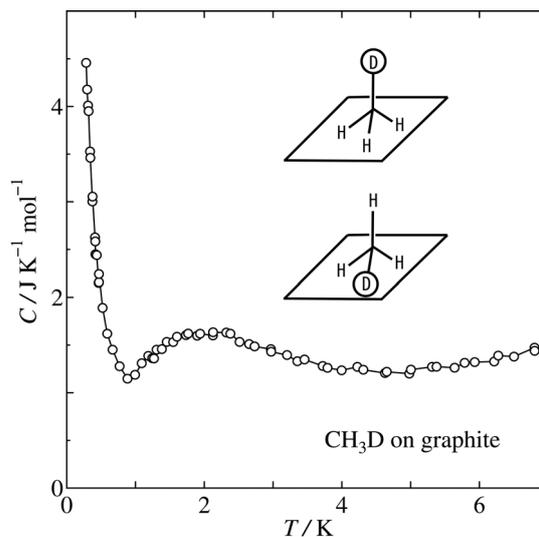


図 4. グラファイトに吸着した CH_3D 単分子膜の熱容量。