

物性研究における熱容量測定とエントロピー

筑波大学大学院数理物質科学研究科 齋藤一弥

はじめに

物質・材料科学の現場では、従来の物性科学が扱ってこなかった、あるいは扱いにくい、複雑な系を取り扱う場面が急速に増加している。しかし、対象がいかに複雑になろうとも、現象論としての熱力学は厳格に成立する。現象の不可逆性を特徴づける物理量である（熱力学的）エントロピーは、系のミクロな状態の数を表し（ボルツマンの式）、実験的には熱容量測定によってのみ定量され得る。したがって、ミクロな立場から扱うには複雑すぎる現実の物質の物性研究において、エントロピーの定量は、巨視的物性量の測定が直ちにミクロな情報を与える、たぐいまれな手段となり得る。たとえば、複数の分子の運動が強い相関を持つとき、エントロピーは大きく影響を受ける。このような分子運動の相関は、物性科学における最終手段と言われることさえある核磁気共鳴（NMR）や中性子散乱をもってしても、定量的に検出するのは容易ではない。この意味で化学熱力学は物性科学において新たな役割を果たそうとしているともいえる。ここでは熱容量の測定法を簡単に説明すると共に、複雑な系においてエントロピーから得られる情報の実例を紹介する。

熱容量測定法

エントロピー変化は熱力学では準静的過程における熱の出入りを温度で割ったもので与えられる（ $\Delta S = \sum (\delta q/T)$ ）。熱容量測定を行った場合には、これを温度が変化する場合に一般化したもの（ $\Delta S = \int (C/T)dT = \int Cd(\log T)$ ）を用いる。ここで熱容量測定が必ずしも準静的過程として行われる訳では無いことを指摘しておこう。一般に熱容量の測定は熱力学第一法則に則っているので、必ずしも準静的過程を必要としない。熱容量を（温度で割って）積分することによってエントロピーが得られているのである。

熱容量の測定法は大きく分けて4種類ある（図1）。それぞれに特徴があり、使い分ける必要がある。以下はそれぞれの方法の原理と特徴である。

〔断熱法〕断熱条件で、平衡状態にある試料に一定量のエネルギーを印加し、エネルギー印加後の平衡状態を待って加えたエネルギーと温度上昇の比から熱容量を求める。測定に長時間を要し、試料量も多い（1g程度）が、最も信頼度が高い。熱力学第三法則の検証にも用いられた。温度分解能は絶対温度の0.5%程度である。最近、市販装置が手に入るようになった。一次相転移（融解など）による潜熱や化学反応による吸・発熱も測定できる。

〔示差走査熱量測定（DSC）〕試料と参照物質を対称的に配置し、温度変化を行う場合に流入・流出するエネルギー差を記録し、積分によって熱量を測定する。本質的に動的測定なので温度分解能は悪い。一次相転移の潜熱や化学反応による吸・発熱も測定でき、こうした目的に使われることが多い。多くの市販品がある。DSCには原理の異なる二種類があるので使用に当たって注意が必要である。原理や解析法の詳細などについては成書¹を参照されたい。

〔緩和法〕試料と熱浴を熱的に弱く結合しておき、定常状態から定常状態への温度応答（緩和）を解析して熱容量を求める。緩和法の原理どおりの温度応答を示す場合には少量の試料（数mg）で絶対値が決定できる。他方、期待通りの温度応答が実現しているかどうかを実験結果から判定するのが困難

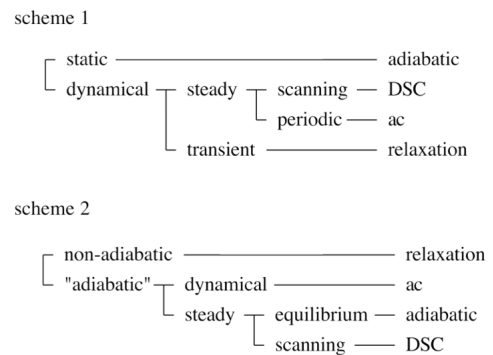


図1. 熱容量測定法の分類

であるという欠点もある。温度分解能は断熱法と同程度である。一次相転移の潜熱や化学反応による吸・発熱は測定できない。市販品が広く使われるようになった。

〔交流 (ac) 法〕試料と熱浴を熱的に弱く結合しておき、周期的加熱による動的定常状態における温度振幅を解析して熱容量を求める。ロックイン増幅により温度振幅を測定するので、温度分解能は極めて高く (室温で 10 mK 程度)、高次相転移による臨界現象の研究では他の方法の追随を許さない。絶対値測定に困難を伴う場合が多い。ガラス転移など遅い緩和現象では周波数に依存した熱容量を測定することができる (熱容量分光法)。一次相転移の潜熱や化学反応による吸・発熱は測定できない。市販品がある (絶対値の決定は困難)。

微視的状態数とエントロピー

熱力学において不可逆性を特徴づける量として導入されたエントロピーは、ボルツマンによって微視的状態数 (W) と関係していることが明らかにされた (ボルツマンの式: $S = k_B \ln W$)。この性質を明瞭に示す例として秩序-無秩序転移をあげることができる。二つの状態しかとらないイジングスピン系では系の次元や相互作用の符号・大きさを問わず、完全に無秩序な状態 (高温) では 1 粒子あたり $k_B \ln 2$ というエントロピーを持つ。図 2 は単純格子上の、様々な異方性を持つイジングモデルの熱容量である。これほど多様な熱容量曲線のどれもが積分すると同じエントロピーを与えるのは驚くべきことであろう。

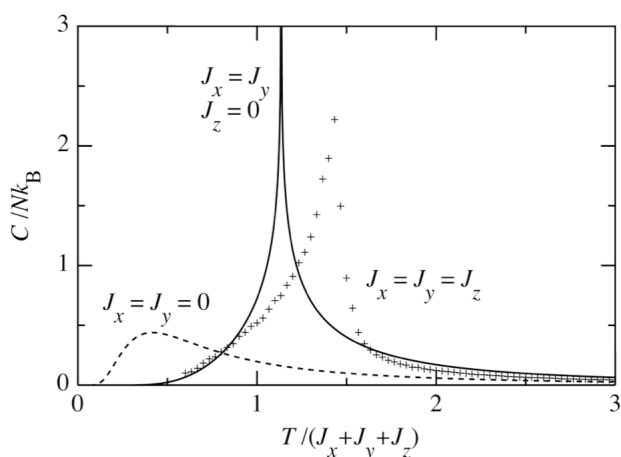


図 2. 単純格子上の異方性イジングモデルの熱容量の温度依存性

具体的かつ複雑な例として MMX 混合原子価錯体をあげることができる。MMX 錯体は低次元化合物としてその物性に興味を持たれ、これまでに多くの研究が行われてきた²。MMX 錯体の一種である $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ の室温における構造を図 3 に示す³。これは錯体の一次元鎖 1 本を単位格子の長さ分だけ取り出したものである。一次元鎖方向に 3 ユニットの錯体を含む (3 倍周期)。中央に示された 1 ユニットだけが構造の乱れを示している。乱れは 2 種類あり、一つは Pt 原子に配位した CS_2 部分が一次元鎖に対してどちら側に倒れるかであり、同様の乱れは $\text{Pt}_2(\text{MeCS}_2)_4\text{I}$ ($\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}$ と書くことが多い) でも見出されている。もう一つの構造乱れは外側の n -ブチル基がそれぞれ二つの配座を持つことである。

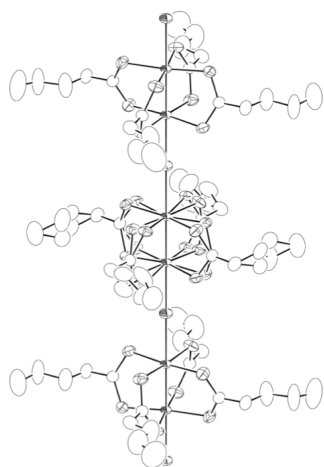


図 3. 室温における $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$

この錯体は温度を下げると 2 倍周期で構造的に乱れない低温相に相転移する。この構造は熱力学第 3 法則の予想に一致しているといえる。一方、室温から温度を上げると、1 倍周期の高温相に相転移する。高温相ではブチル基の構造乱れは無くなり、 CS_2 部分の配向乱れのみが観測される。配位子にプロピル基をもつ $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ でも同様の「構造」相転移が起きる⁴。

$\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ と $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ について熱容量を測定した結果を図 4 に示す^{5,6}。熱異常の形も温度も異なるが、低温相-室温相-高温相という相転移が明瞭に捉えられている。こうして決定された相転移による過剰エントロピー (転移エントロピー) をまとめたのが表 1 である。表中、太字で示した数字はその相転移で構造変化だけが起きている場合、斜体はその相転移で磁性などにも変化が見られる場合である。 CS_2 部分とアルキル基がそれぞれ独立に構造解析で報告されている乱れを持つと考

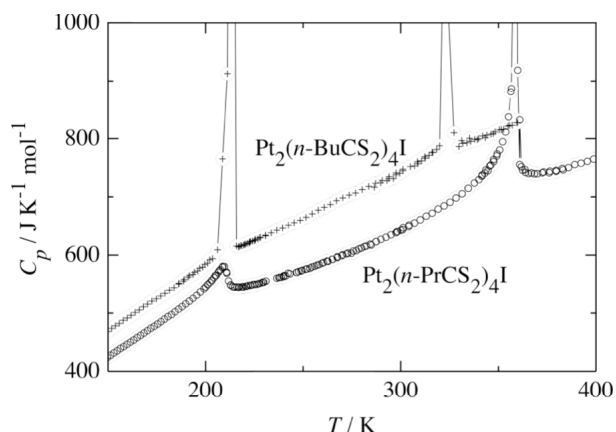


図 4. $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ と $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ の熱容量

表 1. 相転移エントロピーの構造化学的予想値と $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ と $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ の実験値

	LT Phase	RT phase	HT phase
Alkyl	0	$R(\ln 2^4)/3$	0
-CS ₂	0	$R(\ln 2^4)/3$	$R \ln 2^4$
Total	0	$R(\ln 2^4 \cdot 2^4)/3$	$R \ln 2^4$
$\Delta_{\text{trs}}S / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$		15.36	7.68
$\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$		14.6	<i>10.1</i>
$\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$		<i>20.1</i>	7.46

えた場合に期待されるエントロピー変化 ($\Delta_{\text{trs}}S$) も示してある。構造だけに変化が見られる場合のエントロピー変化は期待される大きさとほぼ同じかわずかに小さく、他の物性変化を伴う相転移のエントロピー変化は期待される大きさより大きい。このことは、構造解析の妥当性を支持すると共に、適切な構造モデルを用いれば、構造変化による大きなエントロピー変化と同時に現れる磁性などの物性異常によるわずかなエントロピー変化を実験的に分離できることを示している。

分子運動の相関とエントロピー⁷

複数の粒子が強い相関を持って運動を行うとき、それらが独立に運動している場合に比べて小さなエントロピーを持つことになる。たとえば、二つの配向 (+と-) を持つ 2 個の粒子が独立に運動するとき、状態の数は $2 \times 2 = 4$ (++, +-, +-, --) であるが、2 個の粒子の運動が強く相関するとき、状態の数は半分の 2 になる [相互作用の符号により (++, --) あるいは (+-, -+)]。これが秩序-無秩序転移で起きる場合、高温無秩序相の構造解析では各粒子が二つの配向に乱れているという結果が得られるのが普通である。運動の相関は構造化学的な考察から推論されることになる。エントロピーを定量できれば相関がある場合と無い場合ははっきりと区別される。有名な氷の残余エントロピーの問題⁸は「氷の規則」を「水素結合内のプロトンの運動の相関」と読み直せば同じ文脈に位置づけることができる。

負の熱膨張を示す ZrW_2O_8 の構造相転移はそのような例である⁹。断熱法によって得られた熱容量を図 5 に示す。440 K 付近のピークが相転移によるものであり、これより高温では WO_4 四面体の向きが二通りに無秩序化する。式量あたり 2 個の WO_4 四面体があるため単純な秩序・無秩序機構では $2R \ln 2$ という過剰エントロピーが期待されるが、実際には $R \ln 2$ しかない。これは 2 個の WO_4 四面体が協奏的に配向を変化させていることを示している。

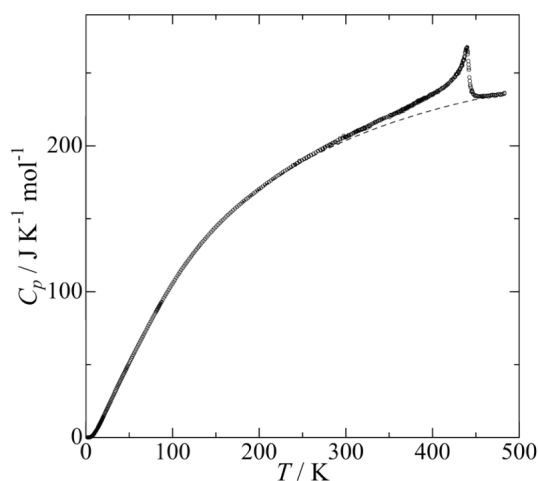


図 5. ZrW_2O_8 の熱容量

MMX 錯体の一種である $\text{Pt}_2(\text{MeCS}_2)_4\text{I}$ は室温以上で CS_2 部分の配向 (傾斜) が乱れた構造に相転移するが、 $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ や $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ とは異なり、そのエントロピー変化は $R \ln 2$ である¹⁰。錯体 1 ユニットには 4 個の配位子が配位しているので、4 個の配位子について二通りしか「配向」が無いことになる。他の錯体ユニットとの間に強い相互作用は期待できないので、一つのユニットを構成する 4 個の CS_2 部分が協奏的に「右ねじれ」と「左ねじれ」の二通りの状態をとっていると考えられる。

複雑な系のエントロピー解析：キュービック液晶

液晶は基本的に異方的な液体であり、温度変化で現れる温度変化型（サーモトロピック）液晶の場合、その起源は分子形状の異方性にある。ところが、現実の液晶性化合物の多くは棒状の剛直部分だけでなく、分子の末端に長いアルキル基を持っている（図6）。エントロピーは示量性の物理量だから、アルキル基に各相固有の乱れ方が存在するなら、相転移エントロピーはアルキル鎖長に対し図7のような依存性を持つことが予想できる¹¹。直線部分の傾きは相間のアルキル基のエントロピー差をメチレン基あたりで表したものの、アルキル基が小さい領域での極限值は、アルキル基以外の相転移エントロピーへの寄与である。このような解析の対象は液晶に限らないが、液晶を対象とした解析は特に重要である。剛体棒モデルと比較できる棒状の剛体コアによる転移エントロピーを実験的に分離できる可能性があるし、剛体棒モデルで考慮され得ないアルキル基の乱れ具合が定量できるからである。後者の目的にはNMRも用いられるが、相転移エントロピーの解析は熱力学に基づくため、その対象となる運動にきわめて遅いもの（相関時間が1 ms程度）まで含まれるという特長がある。

液晶の特徴は、液体でありながら光学的異方性が存在することであるが、キュービック相と呼ばれている一群の「液晶」相がある¹²。これらは（普通の）液晶同様、結晶から等方性液体への融解過程における中間相として現れ、NMRなどの観測結果では液晶としか思えないほど分子運動が励起されている。分子の凝集状態の立場からは、棒状分子が、どのような分子間力と分子運動の兼ね合いで対称性の高い凝集状態を形成するのか、極めて興味深い系である。ところが単位格子に1000個もの分子を含み、分子運動が激しく、乱れの大きい等方性液晶相に対しては、低分子化合物の結晶物性の理解において絶大な威力を発揮する回折法による構造解析がきわめて難しい。たとえば、最初（1957年）に発見されたキュービック液晶ANBC(16)（図7）でも、空間群と格子定数が確定されたのは比較的最近である。その結果によれば、単位格子には約1600個の分子が含まれる計算になる。このように多数の分子を含んだ構造を、見てきたようにモデル化することや、まして実験的に決定することの困難は容易に理解されよう。ただし、現在ではこれらのキュービック相は微分幾何学でジャイロイドとして知られている三重周期極小曲面（図8右）に関係していることがわかっており¹²、曲面上に分子のどの部分が凝集しているかも明らかになりつつある¹³。

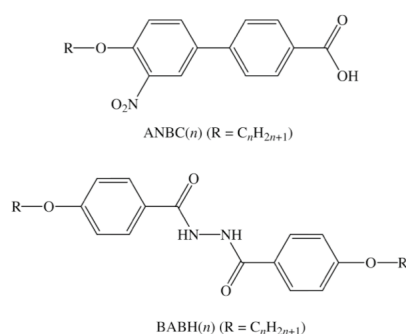


図6. 液晶性分子（ANBCとBABH）

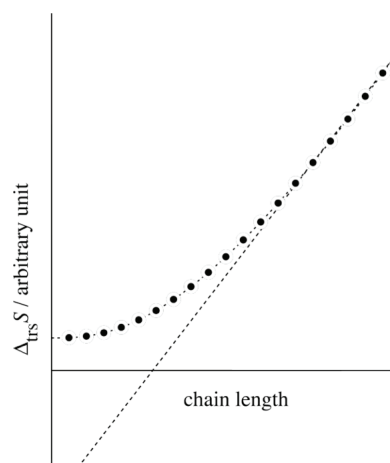


図7. 転移エントロピーのアルキル鎖長依存性（模式図）

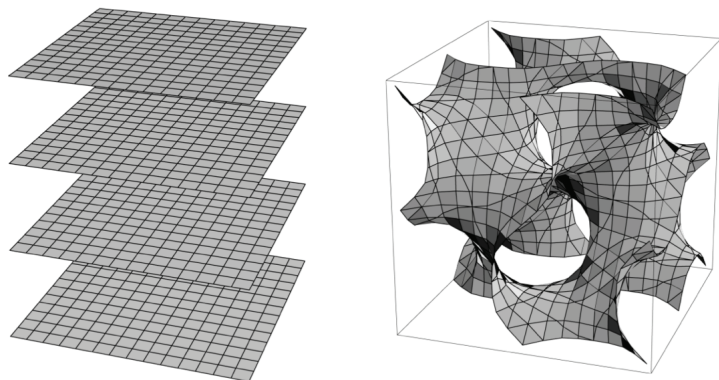


図8. 平坦面と三重周期極小曲面（ジャイロイド）

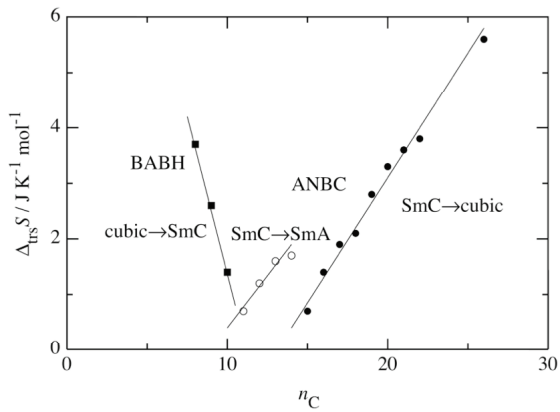


図9. 相転移エントロピーのアルキル鎖長依存性

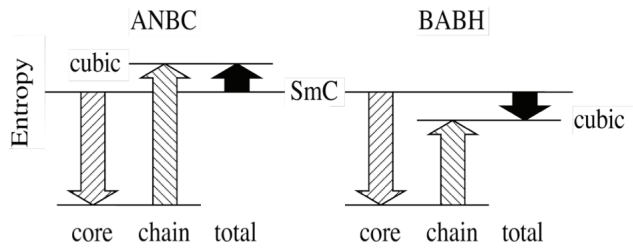


図10. アルキル基のエントロピーリザーバー効果と相系列の逆転

ANBCとBABHは古くから知られていたサーモトロピック（温度変化型）キュービック液晶物質である。その相系列は、たとえば

ANBC(16) 室温結晶相→高温結晶相→SmC相→キュービック相→SmA相→等方性液体

BABH(8) 室温結晶相→高温結晶相→キュービック相→SmC相→等方性液体

である。ここで注意したいのは、層状構造（図8左）を持つスメクチック相（SmC相）がANBCではキュービック相の低温側に、BABHでは高温側に位置することである。

ANBCとBABHにおけるSmC相-等方性相間の相転移エントロピーのアルキル鎖長依存性は図9のようになる。図7の直線部分に相当するアルキル鎖長依存性が確認できる。しかし、BABHではアルキル基が大きくなるにつれて相転移エントロピーが減少するのに、ANBCでは増加する。しかも、その傾きはBABHの方が二倍である。しかし、BABHは左右対称な構造を持つ（図6）ため、分子1個あたり二つのアルキル基を持つので、メチレン基あたりになると同じ（約 $0.5 \text{ J K}^{-1} (\text{mol of CH}_2)^{-1}$ ）である。相系列が逆転していることを考慮すると、ANBCでもBABHでもSmC相よりキュービック相においてアルキル鎖は余分に乱れていることになる。傾きが表すエントロピー変化量はSmC相に比べてキュービック相におけるメチレン基の微視的状態数がわずかに5%ほど増加したことを意味している。

BABHではアルキル鎖が長くなるにつれて転移エントロピーが小さくなっている。このことは、転移エントロピーにアルキル鎖とは逆符号の寄与が存在することを示している。分子はアルキル鎖と比較的剛直な分子コアから成っているから、逆符号の寄与は分子コアによると考えるのが自然である。したがって、分子コアはアルキル鎖とは反対にSmC相よりもキュービック相において高い秩序を持つことが結論できる。ANBCにおいては分子コアの負の寄与の直接的証拠は存在しないが、図10は、 $n_C = 14$ 付近で相転移エントロピーの符号が逆転することを示している。炭素数14で相転移エントロピーへの寄与が突然消失するとは考えられないので、やはり分子コアが負の寄与を持つと考えられる。

SmC相とキュービック相の基本的な凝集構造は図8の様に表すことができる。同様の高次構造は、単位胞の大きさの違いを度外視すればリオトロピック（濃度変化型）液晶やブロックコポリマーなどで広く知られており、たくさんの研究がある。いずれも複数の「成分」からなることが共通しているが、構造変化に対する各成分のエントロピーの寄与を実験結果に基づいて直接比較したのはこれが初めてである。

ANBCとBABHにおける相系列の逆転は、アルキル鎖長によってエントロピーをどれだけ保持できるかが引き起こしている（図11）。ここではアルキル基はエントロピーリザーバーとして働いているといえる¹⁴。ここで見られるような相転移に際する物質内のエントロピー移動は、実は前述のMMXの

RT 相-HT 相転移でも起きている (表 1). ここでもアルキル基がエントロピーリザーバーとして働いている. このようにアルキル基がエントロピーリザーバーとして一旦貯えたエントロピーを相転移において放出するという現象はかなり普遍的と思われる. 物質設計においてはもっぱらスパーサーとして考慮されるアルキル基であるが, BABH と ANBC の場合のように温度変化に対して現れる相系列を逆転させることがあるわけで, 機能性発現温度の制御の観点からも考慮に値すると思われる.

おわりに

かつてアインシュタインは「物質を理解するために実験が 1 種類しか許されないとしたら熱容量を測定せよ」と語ったと伝えられている. 宇宙は間違いなく熱力学に支配されており, この意味で熱測定には選択則が存在しないからである. その一方で, 選択則の不存在は, 実験結果の解釈にあらゆることの理解を要求するという側面が存在し, 「古典的」でありながら意外に有効利用が難しいというのも事実である. ここでは熱容量測定を用いた物性研究の内, もっぱらエントロピーの定量を通じた研究を紹介してきた. 熱容量測定の物性研究への応用としては, これ以外に, 相転移近傍の熱容量異常の解析による臨界現象の研究, 熱容量の温度依存性による格子振動・磁気構造の異方性の研究^{15,16}, 交流法を利用したガラス転移の研究¹⁷など様々である^{18,19}. また, エネルギーそのものの大きさを問題とすべきこともある. 熱測定の利用に関心を持って頂けることを期待している.

参考文献

- ¹ 小澤・吉田編, 最新熱分析, 講談社サイエンティフィク (2005).
- ² M. Yamashita, S. Takaishi, A. Kobayashi, H. Kitagawa, H. Matsuzaki, H. Okamoto, *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 2335 (2006).
- ³ M. Mitsumi, K. Kitamura, A. I. Morinaga, Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi, Y. Iso, H. Kitagawa & T. Mitani, *Angew. Chem.*, **41**, 2767 (2002).
- ⁴ M. Mitsumi, S. Umabayashi, Y. Ozawa, K. Toriumi, H. Kitagawa & T. Mitani, *Chem. Lett.*, 258 (2002).
- ⁵ S. Ikeuchi, K. Saito, Y. Nakazawa, A. Sato, M. Mitsumi, K. Toriumi & M. Sorai, *Phys. Rev. B*, **66**, 115110 (2002).
- ⁶ S. Ikeuchi, K. Saito, Y. Nakazawa, M. Mitsumi, K. Toriumi & M. Sorai, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 387 (2004).
- ⁷ K. Saito & Y. Yamamura, *Thermochim. Acta*, **431**, 21 (2005).
- ⁸ L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2680 (1935).
- ⁹ Y. Yamamura, T. Tsuji, K. Saito & M. Sorai, *J. Chem. Thermodyn.*, **36**, 525 (2004).
- ¹⁰ Y. Miyazaki, Q. Wang, A. Sato, K. Saito, M. Yamashita, H. Kitagawa, T. Mitani & M. Sorai, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 197 (2002).
- ¹¹ K. Saito, M. Ikeda & M. Sorai, *J. Therm. Anal. Calor.*, **70**, 345 (2002).
- ¹² 杳水祥一, 齋藤一弥, 固体物理, **41**, 379 (2006).
- ¹³ S. Kutsumizu, H. Mori, M. Fukatami & K. Saito, *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, s279 (2007).
- ¹⁴ M. Sorai & K. Saito, *Chem. Rec.*, **3**, 29 (2003).
- ¹⁵ L.J. de Jongh & A.R. Miedema. *Adv. Phys.*, **50**, 947 (2001).
- ¹⁶ 齋藤一弥. 熱測定, **28**, 200 (2001).
- ¹⁷ H. Akutsu, K. Saito & M. Sorai, *Phys. Rev. B*, **61**, 4346 (2000).
- ¹⁸ 齋藤一弥, 固体物理, **36**, 191 (2001).
- ¹⁹ S. Ikeuchi, Y. Miyazaki, S. Takeda, T. Akutagawa, S. Nishihara, T. Nakamura & K. Saito, *J. Chem. Phys.*, **123**, 044514 (2005).