

# 初心者のためのカロリメトリー

## Ⅳ. 低温熱容量カロリメトリー(1)

菅 宏\*

### 1. はじめに

天才的なひらめきによって熱定理を提唱したNernst<sup>1)</sup>は、それを実験的に検証するための良き協同研究者に恵まれていた。EuckenとLindemann兄弟である。もともとNernstのねらいは化学反応の平衡定数を熱データのみから予測することであり、その目的は零ケルビン近くでギブズエネルギーとエンタルピーが等しくなるという仮設に立って達成された。これを証明するのに必要な実験は、できる限り低温から広範囲にわたって純物質の熱容量を測定することであり、この実験が今日の低温熱容量カロリメトリーの発祥となった。やや遅れて同じドイツのClusius、アメリカのGibson、Giauqueらが同じ目的のため低温カロリメトリーをスタートさせている。このように、低温カロリメトリーの出発点は物質のエントロピーを温度の関数として測定することであり、同時にそれが最も確度の高い方法として今日に受け継がれているのである。

### 2. 断熱カロリメータによる熱容量決定

低温熱容量測定にはいろいろの方法<sup>2)</sup>が開発されているが、最も確度の高いデータを与えるのが断続加熱式断熱カロリメータと言われるものである。規定された量の電気エネルギーが全て試料の温度上昇に用いられるよう、できる限り外界と熱的に絶縁された試料系が実現される。図1は我々の研究室で開発したカロリメータの1つ<sup>3)</sup>で、標準的機能以外に試料の急冷用にも設計されたものである。必要に応じて真空ジャケット内に直接、液体窒素や水素を導入して50~100 K min<sup>-1</sup>の速度で試料を急冷することが可能である。断熱状態を良くするため、測定中の真空ジャケット内は高真空(~10<sup>-4</sup> Pa)に保たれ、試料容器と内側断熱シールドの温度差が直列の6対示差熱電対で検出され、常に零になるよう制御される。

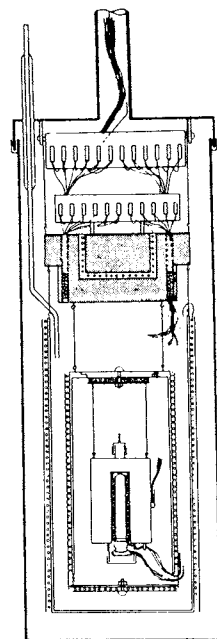


Fig. 1 A low-temperature calorimeter designed especially for rapid cooling.

更に外側補助断熱シールドを設け、内側断熱シールドの断熱制御が容易になるよう温度制御が施される。

熱容量測定の原理を図2に示す。まず、断熱条件下で試料温度が時間に拘わらず一定となる熱平衡状態の実現が確認される。実際には断熱条件の不完全さから、僅かではあるが試料は温度変化を示す。これを温度ドリフトと呼んでいる。断熱制御用熱電対の迷起電力、その他の原因によるもので、その大きさや符号はカロリメータの構造、断熱制御機構、冷媒との温度差などで異なるが、温度変化に伴って緩やかに変る。現在の制御技術では1 mK h<sup>-1</sup>以下に抑えることもさほど困難ではない。もし、これ以上の温度ドリフトが観測されると、これは試料系に由来するもので、非平衡→平衡の緩和に伴って起こる。このエンタルピー緩和に伴う温度ドリフトは特有の系統的な温度変化を示し、この大きさを定量的に観測することによって、その緩和時間を決定することが可能になる。

\* 大阪大学理学部化学科および化学熱学実験施設：豊中市待兼山町1-1 〒560

Department of Chemistry and Chemical Thermodynamics Laboratory, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560

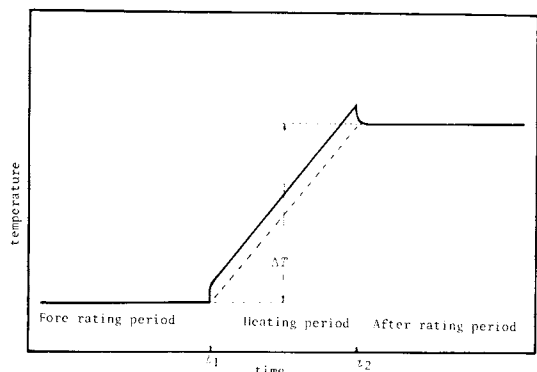


Fig. 2 Schematic diagram showing a heat capacity determination.

前期熱平衡の実現が確認されると、ジュール熱の供給が時刻  $t_1$  で開始される。加熱期間中の温度はヒータと温度計の相対的位置によって異なるが、温度計のまわりにヒータを巻く方式では、カロリメータの平均温度より高い温度が観測されよう。従って加熱が終了した時刻  $t_2$  以降は、局所的に蓄えられた熱が試料全体に均一にゆきわたるため温度降下が観測される。試料の温度が均一化して新しい熱平衡が実現されるに要する時間は熱緩和時間と呼ばれ、試料容器の構造、粉末試料の見掛けの熱伝導率、熱媒体の存在などによって異なるが、1~5分要するのが普通である。この緩和時間からは特に興味ある情報は得られない。

後期温度ドリフトの観測から新しい熱平衡の達成が確認されると、それぞれのドリフトを加熱期間の midpoint に補外して温度上昇  $\Delta T$  の値が求められる。後期熱平衡期間は同時に次の測定の前期熱平衡期間となって測定のサイクルが繰返される。 $\Delta T$  の値は通常目的では 2~3 K、転移点近傍では 0.1 K 程度、高分解能熱容量測定では  $10^{-2}$  ~  $10^{-3}$  K 程度にとられる。熱容量データを一点とするには通常 30~40 分必要となり、かなりの長時間、集中力が求められるので、測定の自動化の要求度が高い実験の一つであろう。この要求は性能の良い交流ブリッジと安価なマイクロコンピュータの開発によって実現容易となった。

我々の所で数年前から用いている全自動熱容量測定装置<sup>4)</sup>のプログラムを図 3 に示した。白金抵抗温度計の抵抗値は  $A \Delta A$  社製 7 桁自動抵抗ブリッジによって測定され、その時の時刻と共にコンピュータに送られる。これは常に可能ではなく、自動ブリッジの読みが 2 度続いて同じ値になった時のみバランスシグナルが出て、データの転送が可能となる。すなわち、加熱中、および加熱停止ののち新しい熱平衡に達するに要する期間は balan

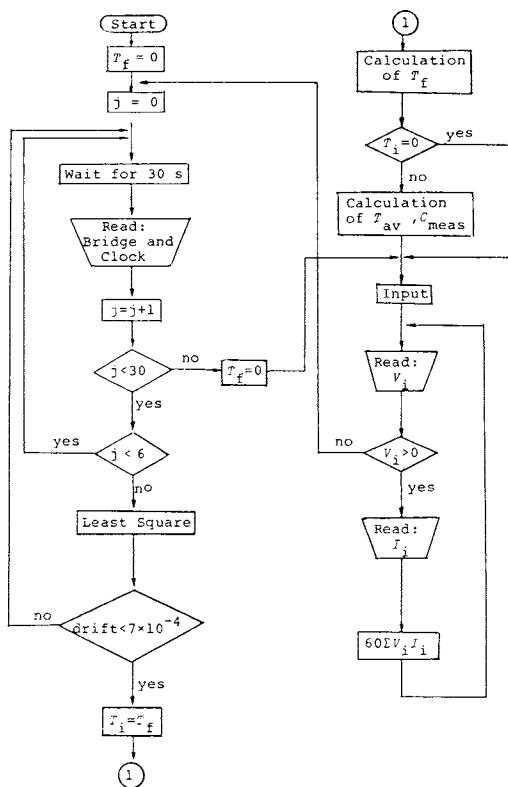


Fig. 3 Flow chart for the procedure of automatic operation of heat capacity measurement.

シグナルが出ることはなく、温度が均一化した状態になって初めてデータの転送が可能となる。一度この転送が始まると、30秒毎にデータ呼び込みのためのシグナルが送られ、最小限 6 点のデータが集積されるまで転送が続く。次の手続きは、この 6 点のデータから最小二乗法によって温度ドリフトの大きさを決定することであり、その大きさが予め決められた値  $7 \times 10^{-7} \text{ K s}^{-1}$  以下になると、熱平衡に達したと判断してその温度が計算される。大きな場合は更にデータの転送が続けられ、常に最新の 6 点のデータが問題にされる。

熱平衡の測定が終ると直ちにジュール熱の供給が開始され、ヒータを流れる電流、ヒータ両端間の電位差がデジタルボルトメータで測定され、30秒毎に転送されて積分される。表 1 で  $A$  は白金抵抗温度計の抵抗値、 $B$  は測定が行われた時刻 (リアルタイムの秒表示)、 $E$  は熱平衡時の温度、 $C$  は熱容量、などで、オンライン方式で熱容量が決定される。従って測定中に熱容量の異常な振舞いや相転移の存在を確認することが出来て便利である。

試料容器の熱容量は別の実験で測定し、桁数が十分にとれる大きさのグラフ用紙にプロットしてその平滑曲線

Table 1 Reproduction of a part of experimental data of heat capacity measurement

5.709694 4.079	A B	6.149571 7.211	A B
5.709691 4.112	A B	6.149571 7.244	A B
5.709649 4.174	A B	6.149571 7.277	A B
5.709674 4.207	A B	6.149571 7.309	A B
5.709679 4.241	A B	6.149571 7.343	A B
5.709679 4.284	A B	6.149571 7.376	A B
85.554173 22.5004	E C	89.522641 23.3444	E C
84.533582 11.127	D G	88.539411 20.300	D G
45.918231 1200	H Y	45.886583 1200	H Y
5.931621 5.1700	A B	6.363621 8.812	A B
5.931621 5.733	A B	6.363628 8.845	A B
5.931621 5.766	A B	6.353627 8.878	A B
5.931621 5.799	A B	6.363624 8.911	A B
5.931621 5.832	A B	6.363624 8.944	A B
5.931621 5.865	A B	6.363624 8.977	A B
87.556242 22.9353	E C	91.454699 23.7501	E C
86.555207 13.748	D G	90.483670 22.951	D G
45.904483 1200	H Y	45.861427 1200	H Y

を求める。計算機などで容器の熱容量データを適当な解析関数で表現しておくことと便利である。全熱容量の値から試料容器分の値を差し引き、これに熱媒体としてのヘリウムや真空シール材料の熱容量の補正を行ったあと、試料のモル熱容量が算出される。平均熱容量から真の熱容量を求める手続き<sup>9)</sup>については既に述べられている。

どんなに高価な測定装置を用いても、誤差を生じさせることは避けられない。熱は伝導、対流、放射と実に多彩な形で移動しうるので、測定した量の一部が逃げていたり、思わぬものが迷い込んでくることも考えられる。考え得る誤差の原因を全て取除いたあとに、なお系統誤差を生じるのが熱測定のむずかしい点であろう。実験誤差を推定する上に有用な標準物質が幾つか推奨されていて、この場合には安息香酸、サファイア等があり、図4<sup>6)</sup>のようなプロットが、各温度域での熱容量データの精度と確度を推定する上に便利であろう。

熱力学諸関数を零ケルビンから算出するには、実験温度域での熱容量データを Debye の式、または Einstein の式の助けを借りて零ケルビンまで補外する必要がある。

$$C_p \approx C_v = \sum a_i R D(\theta_D/T) + \sum b_j R E(\theta_E/T)$$

D および E はそれぞれ Debye および Einstein 関数で、

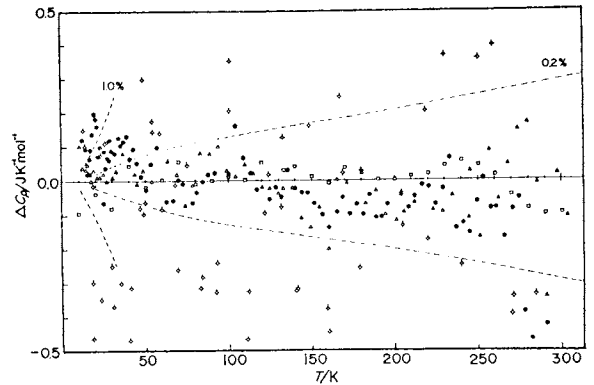


Fig. 4 Deviation plot of the measured values for the heat capacity of benzoic acid.

● the present data; □ Furukawa et al.;  
△ Cole et al.; ⊙ Gorbunov et al.

$\theta$  はそれぞれの特性温度、 $a_i$ ,  $b_j$  は対応する運動自由度の数、 $R$  は気体定数である。単原子固体では  $a_1 = 3$  とおいた第1項で近似される。NaCl のような固体では  $a_1 = 6$  とおいた単一特性温度だけか、2つの特性温度を用いた式で表わしう。多原子分子になると、分子全体の回転振動は近似的に第2項で表わしう。ベンゼン結晶の例をとると、古い取扱いでは自由度6の単一 $\theta_D$ を用い、3自由度の音響モードと3自由度の回転モードが同じ特性温度の Debye 関数を用いて扱われていた。回転モードに帰属されるランスペクトルが不連続的に現われることが実験的に見出され、この部分の寄与は $\theta_E$ を用いて解析し直されている。あるいは、幾つかの特性温度 $\theta_D$ ,  $\theta_E$ を選び、最小二乗法で自由度の数を決定することもある。しかし、実際のデバイ温度の値はかなりの温度変化を示し、決して一定の値にはならない。このような補外に用いた値はあくまで補外用のパラメータであり、測定される弾性データと関連づけられないことに注意する必要がある。測定が10Kまでの場合、この補外に基づくエントロピーの不確定さは $S_{298.15}$ の値の不確定さの半分近くを占めると言われており、できる限り低温までの実験が望ましいことは言うまでもない。

### 3. エントロピー計としての低温カロリメータ

#### 3.1 熱力学第三法則の検証

定圧モル熱容量が温度の関数として得られると、エンタルピー変化、およびエントロピー変化が標準的方法で求められる。

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T$$

これを行うにはグラフの縦軸に  $C_p$  を、横軸に  $T$ 、または  $\log T$  をとり、始めの操作は  $C_p$  データを平滑化することである。次に  $T_1 \sim T_2$  間の面積をプランメータで求めるか、Simpsonの法則によって数値的に求めることができる。計算機を用いて  $C_p$  が温度の多項式で表わされれば、計算は更に容易となろう。

示量性熱力学関数の絶対値については測定手段がない。変化量のみが実験的に求められる。唯一の例外としてエントロピーがあり、第三法則が成立つとすれば  $S_0 = 0$ 、従って物質の絶対エントロピーが実験的に決定しうることになる。この第三法則の実験的検証は、種々の方法を用いて行われた。

(1) 第1は結晶の互変多形現象を利用し、しかも高温相が過冷却し易い物質を選んで、2つの熱力学経路で高温相のエントロピーを求め、両者を比較する方法である。斜方イオウ(cr II)と単斜イオウ(cr I)の間の転移点は368.5 Kであるが、高温相の単斜イオウは過冷却し易く、準安定のまま零ケルビンに冷却することができる。そこで、2つの結晶相の熱容量測定を行い、 $S_0(\text{cr II}) \rightarrow S_{368.5}(\text{cr II}) \rightarrow S_{368.5}(\text{cr I}) \rightarrow S_0(\text{cr I})$  のループ計算を行うと実験誤差範囲内で、

$$S_0(\text{cr II}) = S_0(\text{cr I})$$

が導かれる。すなわち、零ケルビンにおける斜方イオウのエントロピーを零とすれば、単斜イオウのエントロピーも零となり、第三法則が証明されたことになる。

この種の研究はその後、数多く行われており、例えば Kelley はシクロヘキサノール結晶の高温相についての同じような測定から、第三法則の検証を行ったと報告しているが、これは後述のように我々が追試した結果、正しくないことがわかり、“ガラス性結晶”の発見へとつながるのである。

図5は、最近行われたフェロセン結晶の熱容量曲線<sup>7)</sup>である。Edwardsら<sup>8)</sup>が熱容量測定によって163.9 Kに相転移を見出して以来、多彩な研究手段によって転移機構の研究が進められてきた。この結晶は転移点以下のある温度まで冷却すると、顕著な発熱を伴って激しく崩壊するという現象が見出され、その追試を行う過程で我々はフェロセンの新しい低温安定相を発見した。この低温相は242 Kで一次の相転移を示し、従来知られていた単斜晶系の室温相に戻るのである。室温相は極めて過冷却し易く、Edwardsらが見出した相転移は準安定過冷却相で起こる現象である。

過冷却相で秩序化現象を示す場合にも第三法則が成立するか否かを験べた結果が図6である。零ケルビンでの両結晶相のエントロピー差は241 kJ mol<sup>-1</sup>にも達するが、エントロピー差は0.17 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>であって、こ

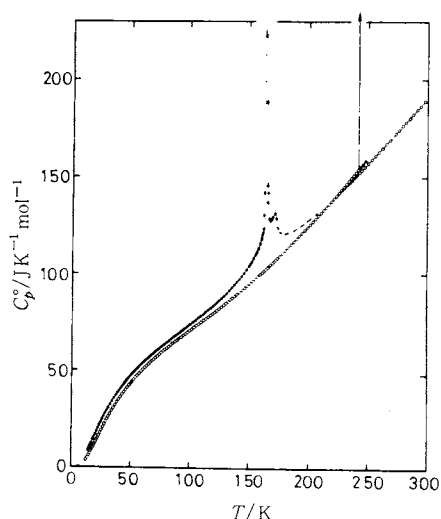


Fig. 5 Heat capacity of ferrocene crystal.

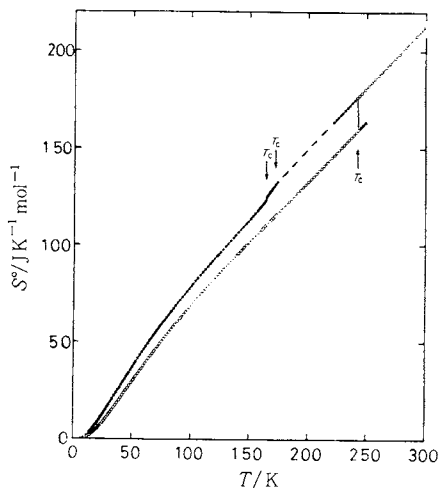


Fig. 6 Entropy diagram of ferrocene crystal.

でも実験誤差範囲内で第三法則の検証が行われたことになる。イオウの場合、転移点直上で高温相がもつ過剰のエントロピー(転移エントロピーに相当する分)は、両結晶相の格子振動の差によって零ケルビンに至る迄に取除かれる。他方、フェロセンの室温相はかなり乱れた構造をもっており、過剰エントロピーは秩序化に伴うエントロピー(約  $R \ln 2$ )によってその一部が取除かれる。

(2) 第2の検証法は平衡定数の実測値を利用する方法である。歴史的にはNernstにより、白色錫と灰色錫について行われた。この錫の2つの同素体は互変性多形であるが、両者の転移速度は極端に遅く、尋常な手段では両者の平衡温度は決定できない。そこで2つの同素体を両極にした化学電池の起電力を温度の関数として決定し、

起電力が零になる熱力学的転移点として19℃が得られた。他方、両同素体の25℃でのエンタルピー差をHClへの溶解熱差として求め、エントロピー差を熱容量データより計算し、第三法則を仮定して両者のギブズエネルギー差が零になる温度を算出すると22℃が得られる。その当時の実験技術として、この2つの温度の一致は驚くほど良く、第三法則の印象的な検証として受入れられた。

化学反応の平衡定数から第三法則を検証した例として、Kramerらの行った異性化平衡が挙げられる。すなわち、ヘプタンの異性化反応に対する平衡定数の実測値と、各異性体の標準生成エンタルピー、エントロピーの実験値から第三法則を仮定して算出された平衡定数の値は、いずれも実験誤差範囲内で良い一致を示している。

(3) 第三法則の検証法の3番目は Boltzmann の関係式

$$S = k \ln W$$

に基づいて、分子の微視的状态にまで立ち入り、慣性モーメント、分子内振動、その他の分光学的知識から計算された理想気体状態でのエントロピーを、熱測定から算出された同じ状態での値と直接比較しようとする方法<sup>9)</sup>である。前者を分光学的エントロピー (spectroscopic entropy)、後者を熱測定エントロピー (calorimetric entropy) と呼ぶ。統計熱力学によって、理想気体1モルの標準状態圧力<sup>\*1</sup>下でのエントロピー $S^\circ$ は次式により与えられる。

$$S^\circ = S_{\text{transl}}^\circ + S_{\text{rot}}^\circ + S_{\text{vib}}^\circ$$

$$S_{\text{transl}}^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 28.7166 \log(M/\text{g mol}^{-1}) + 47.8610 \log(T/\text{K}) - 9.6858$$

$$S_{\text{rot}}^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 9.7522 \log(I_x I_y I_z \times 10^{17} / \text{g}^3 \text{ cm}^6) + 28.7166 \log(T/\text{K}) - 19.1444 \log \sigma - 0.1436$$

$$S_{\text{vib}}^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 83143 \left[ \sum_i \frac{h\nu_i/kT}{\exp(h\nu_i/kT) - 1} - \ln\{1 - \exp(h\nu_i/kT)\} \right]$$

ここで、 $M$ はモル質量、 $I_x, I_y, I_z$ は主慣性モーメント、 $\sigma$ は分子の対称数、 $\nu$ は基準振動の振動数である。従って、これは全く異なる2つの測定手段によって算出されたエントロピーの直接比較であり、このことが、熱測定エントロピー、従ってその基になる熱容量データに対して極めて高い確度が要求されるようになった理由である。幾つかの物質について、2つのエントロピー値の比較を表2に示した。COとH<sub>2</sub>Oの例を除いて一致は極めて良く、第三法則の新しい検証法として用いられてきた。ベンゼンのような多原子分子について、2つのエントロピー値の内訳を表3に示した。この中で理想気体状態への補正は、Berthelotの状態式を用いて、

$$S^\circ - S = -\frac{27}{32} \frac{p}{p_c} R \left( \frac{T_c}{T} \right)^3$$

Table 2 Comparison of spectroscopic and calorimetric entropies for some substances<sup>9)</sup>

Substance	$T/\text{K}$	$S_{\text{spec}}/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$S_{\text{calor}}/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Ar	bp	129.2	129.1
O <sub>3</sub>	bp	170.2	170.3
N <sub>2</sub>	bp	152.4	152.8
Cl <sub>2</sub>	bp	215.7	215.7
HCl	bp	173.4	172.8
HD	298.15	143.7	144.1
CH <sub>4</sub>	bp	153.2	152.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	bp	198.1	198.2
CO	bp	160.3	155.6
H <sub>2</sub> O	298.15	188.7	185.3

Table 3 Comparison of calorimetric and spectroscopic entropies of gaseous benzene at 298.15 K<sup>9)</sup>

Calorimetric entropy			Spectroscopic entropy	
$T$ range	Contribution	$\Delta S/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Contribution	$\Delta S/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
0~363 K	Extrapolation	0.02	Translation	163.1
363~278.6 K	$\int C_p d \ln T$	129.3	Rotation	86.8
278.6 K	$\Delta_{\text{fus}} H/T_{\text{fus}}$	35.3	Vibration	19.7
278.6~298.15 K	$\int C_p d \ln T$	9.0		
298.15 K	$\Delta_{\text{vap}} H/T$	113.2		
298.15 K	Ideal gas correction	0.0		
298.15 K	Compression to 1 atm	-17.4		
		269.4 ± 1.3	( $R \ln 12$ )	20.7
				269.6

\*1 最近、IUPACで標準状態圧力が従来の1気圧(101325 Pa)から10<sup>5</sup> Paに変えられた[Pure Appl. Chem. 54, 1239 (1982)]. これに伴い、 $S^\circ$ の値は $R \ln(101325/10^5) \approx 0.11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ だけ変ることになる。

Table 4 Entropies of gaseous cyclohexanol at 280 K

Calorimetric entropy			Spectroscopic entropy	
T range	Contribution	ΔS	Contribution	ΔS
0~13.75 K	Debye extrapolation	130±0.08	Translation	164.97±0.00
13.75~265.51 K	$\int C_p(\text{II}) d \ln T$	141.55±0.43	Rotation	113.61±0.08
265.51 K	Transition 8827/265.51	32.25±0.04	Vibration	40.23±1.2
265.51~280 K	$\int C_p(\text{I}) d \ln T$	9.01±0.03	Entropy of mixing isomers	5.34±0.05
280 K	Sublimation $6.075 \times 10^4 / 280$	217.0±1.0	Internal rotation of OH group ( $V_0 = 7.0 \text{ kJ/mol}$ )	6.9 (±2.9)
280 K	Ideal gas correction	0.00±0.00		
280 K	Compression to 1 atm	-70.97±0.02		
		331.1±1.6		331.1±1.3

と算出される。すなわち、値の求め易い臨界圧  $p_c$ 、臨界温度  $T_c$  を用いて気体の非理想性の補正ができて便利である。この表を見ると  $S_{\text{calor}}$  のかなりの部分は液体の蒸発エントロピーからの寄与であり、他方、 $S_{\text{spec}}$  の大きな部分は並進運動に由来していることが明らかである。

我々が行ったシクロヘキサノールについての実験例<sup>10)</sup>を表4に示す。低温安定相 cr II は 265.51 K で高温相 cr I に転移する。これをそのまま昇華させ、標準状態に移すのである。他方、分光学的エントロピーにはかなり未知の分があった。分子内振動は赤外吸収より求め、分子内反転によって生じる2つの異性体(赤道結合的配座と軸結合的配座)の混合エントロピーは、既知のエネルギー差のデータより Boltzmann 分布で得られる両異性体のモル分率の値を用いた。問題はOH基の分子内回転からの寄与である。この寄与はPitzer, Gwinnの取扱いに従い、先ず自由回転に対する分配関数  $Q_f$  を算出する。

$$Q_f = 2.815 (10^{38} I_r T)^{1/2} / \sigma_f$$

この式で  $I_r$  は内部回転に対する換算慣性モーメント、 $\sigma_f$  は対応する対称数である。次に束縛ポテンシャル  $V$  と  $RT$  との比  $V/RT$ 、および上の分配関数の逆数  $Q_f^{-1}$  の両者を知れば、これより束縛回転に基づく補正項 ( $S_f^* - S^0$ ) を Pitzer-Gwinn の表より算出することができる。

$$S^0 = S_f^* - (S_f^* - S^0)$$

$$S_f^* / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 12.6970 + 19.144 \log \{ (I_r \times 10^{38} / \text{g cm}^2) (T/\text{K}) \sigma_f^{-1} \}$$

分子内回転は多くの場合、分光学的に不活性であるから、実際には第三法則を仮定して  $S_{\text{calor}}$  と  $S_{\text{spec}}$  が一致するよう、束縛ポテンシャルを決定するのが常道である。かくて、エタンの分子内回転に対するポテンシャル障壁は Kistiakowski によって、始めてこの方法で決定されたことは歴史的に有名である。シクロヘキサノールの場

合も、この方式によって決定したポテンシャル障壁が、エチルアルコール、その他類似アルコールに対する値からみて合理的であるとの判断基準で、逆に低温安定相が第三法則に従うとの推論が導かれたのである。

$S_{\text{calor}}$  も  $S_{\text{spec}}$  も共に大きな値である。大きな値同志を比較して、その差が零になるか、有意義な値になるか、という方法であるから、宛も船長の体重を測るのに船の重さを測る話にもたとえられ、この宿命的課題のため低温カロリメトリーは特に高い精度が要求される実験分野となったのである。

### 3.2 ガラス状態とエントロピー

エジプト時代以来、人造ガラスの製造は古い歴史をもっているが、ガラス化過程の現象論的解明が行われたのは20世紀に入ってからであり、Curie夫人による放射能発見より新しいという事実は驚きをもって迎えられよう。ガラス状態に関する最初の熱力学的概念はLewisとGibsonによるもので、彼等は“過冷却液体”が第三法則に従わぬであろうことを予言している。この議論は実は誤ったものであり、液体を会合性化合物とする見地から、その混合エントロピーが最低温度まで保持されると考えたのである。推論は正しくなかったが、その予言が間違っていなかったことがGibson, Giauqueらによって確かめられた。グリセリンについての熱容量測定は80K迄であり、更に低温での異常熱容量の存在によってエントロピーが取除かれる可能性があったが、その後Simon, Langeが測定を10Kまで行うことにより、この可能性は排除された。かくして、ガラス状態には残余エントロピーが存在し、またガラス化に伴う大きな熱容量ジャンプは測定の時間スケールによって変化する、いわゆる緩和現象の性格があることが明らかにされた。この点はOblad, Newtonの徹底的な追試によって明瞭に浮き彫りにされた。

液体は動的に乱れた構造の代表であり、分子配列、分

子配向, その他の乱れが存在する。温度や圧力の示強性変数を変えると, ある緩和時間ののち新しい平衡構造に移る。緩和時間は温度の低下と共に指数関数的に増大し秒, 分, 時間のオーダーになると実験室的時間スケールの冷却速度に応答し切れなくなり, 動的乱れが静的乱れに移行する凍結過程がガラス転移である。統計学的にはエルゴード的→非エルゴード的变化として捉えられている。これに伴って液体特有のゆらぎは起こり得なくなり,

$$\frac{\Delta S^{\text{tr}}}{\Delta V^2} \propto C_p$$

$$\frac{\Delta S^{\text{tr}}}{\Delta V^2} \propto VT\kappa$$

の式から期待されるように, エントロピーゆらぎの消失に伴って熱容量が, 体積ゆらぎの消失に伴って圧縮率が, それぞれガラス転移点で急激に変化する。その温度は観測の時間スケールに支配される。Kauzmann<sup>11)</sup>は極性分子からなる液体の誘電緩和を研究し, 液体の構造緩和を支配する主な因子が分子の再配向であると指摘している。このようにガラス転移は, 熱力学的に見ると準安定平衡から非平衡状態への移行に対応し, 残余エントロピーの存在と緩和現象としてのガラス転移とは, ガラス状態の熱力学的特性評価の手段として受取られてきた。

図7はイソペンタンの熱容量曲線<sup>12)</sup>である。イソペンタン単独ではガラス状態になりにくいことから, 炭化水素やエーテルとの混合物として遊離ラジカルや励起分子の捕捉剤として用いられてきた。我々は液体水素による急冷法により, 純物質でそのガラス状態を実現することに成功している。約65 Kでのガラス転移点以下では両者の熱容量は殆ど等しく, 振動的側面において結晶とガラスのエントロピーは大差がないことを示している。

エントロピーの計算結果は図8に示されている。実験に用いられた冷却速度  $10 \text{ K min}^{-1}$  で実現されたガラス

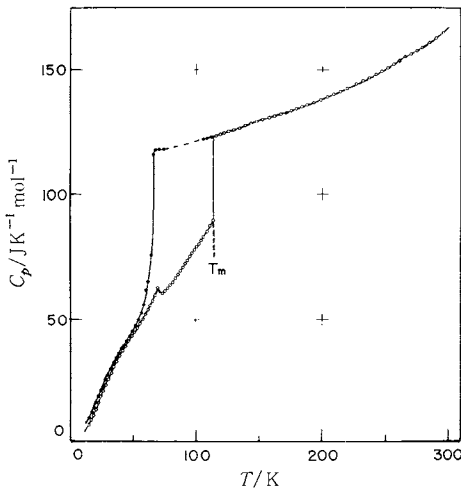


Fig. 7 Heat capacity of isopentane.

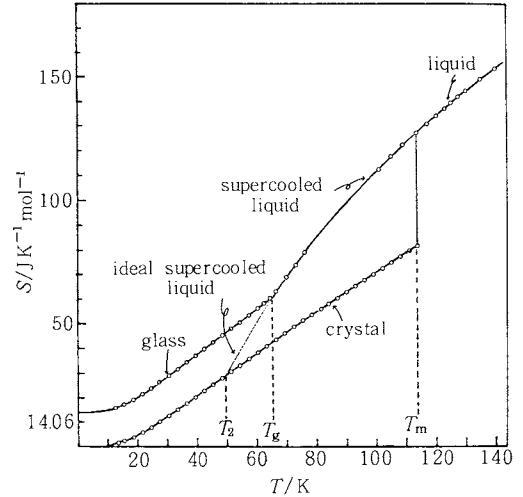


Fig. 8 Entropy diagram of isopentane.

状態のもつ残余エントロピーは  $14.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となる。ガラス状態の熱容量測定を行っていくと,  $T_g$  付近で試料のエントロピーが非平衡から平衡へと緩和する過程が自発的溫度上昇として観測される。この避けられない不可逆過程に伴うエントロピー生成は, Davies と Jones<sup>13)</sup>に従って仮想温度  $\bar{T}$  を用いた式によって計算される。

$$\Delta \dot{S}_{\text{irr}} = \Delta C_p \left\{ \left( \frac{T - \bar{T}}{T^2} \right) \left\{ d\bar{T}/dt \right\} \right\}$$

エントロピー生成量は  $0.019 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  程度であり, 残余エントロピーの 0.01% であって補正量は極めて小さい。

この図の点線は無限小の冷却速度—すなわち各温度での平衡を保ちながら—冷却した際に辿るであろうと推定される曲線である。もし, この曲線を進むとすれば, 遂には温度  $T_2$  に達したあと, 結晶よりも小さなエントロピーをもつという, 極めて理解しがたい状態に進むことになる。Kauzmannのパラドックス<sup>11)</sup>と呼ばれている。これを逃れるためには何らかの“転移”が必要で, 例えばGibbsら<sup>14)</sup>は両者のエントロピーが等しくなる温度を熱力学的に定義する二次転移点  $T_2$  とし, 実験的に観測される“速度論的転移点  $T_g$ ”が熱力学的転移点の温度分散現象として取扱っている。このエントロピー零の無秩序系について, 且つてCohenら<sup>15)</sup>はBernalの述べたdense random packing(DRP)模型がそれに当るとしている。また, 過冷却液体から一次の相転移でその状態に変化することを自由体積モデルから予測している。最近, これに関係してSadoc<sup>16)</sup>は, 四次元非ユークリッド空間を隙間なく埋めつくした正四面体を, 三次元空間に写像することによって理想的DRP模型を作ることを提案し, 非晶質物質の1つの理想的拠点を定義している。

### 3.3 ガラス状態の熱力学的意義

過冷却液体の冷却過程で見られるのと全く類似の現象が、ある種の間相を形成する結晶について見出された。図9はシクロヘキサノールの熱容量である。この物質は融点299 K以下で面心立方格子(cr I)を形成する。この結晶相では分子配向が動的に乱れた状態にあり、分子自身の低対称性にも拘わらず時間平均された分子対称性は高められ、最高の対称性をもつ結晶格子を形成する。これを冷却すると265.5 Kで低温安定相 cr IIに移り、これが残余エントロピーをもたず、内部平衡状態にあることは先に述べた通りである。しかし、cr Iは冷却し易く、過冷却高温相が容易に実現されるが、これが150 K付近でガラス転移特有の現象を示すことが見出された。すなわち、エンタルピー緩和に伴う自発的発熱と吸熱が観測される。また、図10に示すエントロピーのループ計算から過冷却高温相 cr Iは(4.72±1.6) J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>の残余エントロピーをもつことが明らかにされた。ガラス転移と残余エントロピーの存在はガラスとしての典型的な性質である。他方、cr I相が鋭い融点を示し、ラウエ斑点を与える三次元周期構造をもつ、結晶としての定義を満足している。すなわち、分子配列は結晶として、分子配向は静的に乱れた非平衡凍結状態として捉えられ

るのであり、これが新しい分子の集合状態としての観点から“ガラス性結晶”の命名が与えられた。

これまでガラス転移は、等方液体の過冷却準安定相で起こる凍結現象として認識され、多くのガラス転移現象が観測されてきたわけであるが、その現象論的記述はそっくり、シクロヘキサノールの高温過冷却相に適用される。片方が分子配列、配向共に乱れた系、片方が分子配列に関して結晶であるという側面を除いて、両者の挙動に熱力学的差異は全くないのである。とすれば、ガラス転移は液体特有の現象では決してなく、何らかの乱れをもつ系が我々の時間スケールで動的から静的に移行する凍結現象として、より広範に捉えなければならないであろう。事実、この観点から研究が進められた結果、数多くのガラス性結晶<sup>17)</sup>が発見され、また別の中間相である液晶についてもそのガラス状態<sup>18)</sup>が実現されたのである。

この考えを推し進めると、1つの純物質で乱れの種類の異なる別の相を急冷する操作に対応して、複数個のガラス転移の存在の可能性が指摘されよう。実際、この推論はエタノールの実験<sup>19)</sup>によって確かめられると同時に、これ迄の多くの研究の誤りを正すことができた。図11はその結果を示す。DTAを用いた予備実験で、次の結論が導かれた。(1) 50 K min<sup>-1</sup>以上の速度で冷却すると、等方液体のガラス状態が実現する；(2) 昇温すると97 KでのT<sub>g</sub>を経たあと、新しい準安定結晶 cr IIに結晶化する；(3) cr IIは融解エントロピーから考えて、配向の乱れた中間相と考えられ、この相を冷却すると別のガラス転移を示す。T<sub>g</sub>そのものは殆ど同じ温度で起こり、何れの場合も分子配向が緩和を支配していることが示され、Kauzmannの指摘を裏付けている。しかし、熱容量ジャンプの大きさは乱れの程度の差を反映して、かなり大きな差がある。Gibsonら、Parks、および

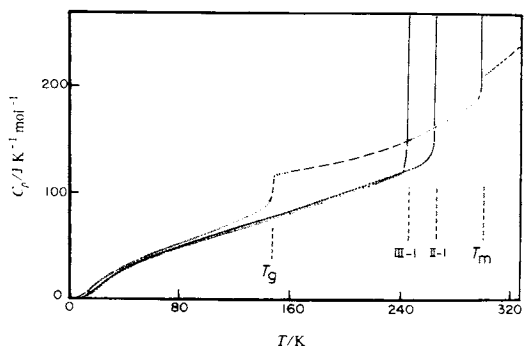


Fig. 9 Heat capacity of cyclohexanol.

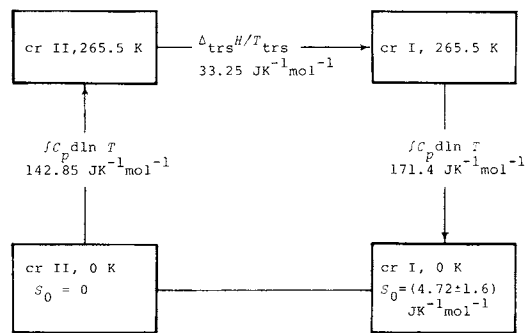


Fig. 10 Calculation of entropy changes for various processes of cyclohexanol crystal.

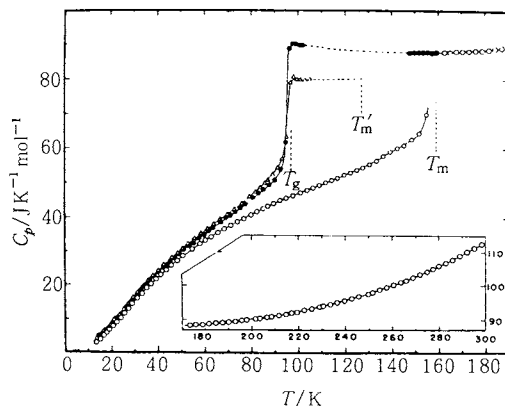


Fig. 11 Heat capacity of ethanol.



Kelleyらの1920年代の先駆的研究により、エタノールは典型的なガラス形成物質と考えられ、多くの教科書にも指摘されているが、彼等のいずれもが実現したのはガラス性結晶の状態であることが、熱容量ジャンプの大きさから結論される。等方液体からのガラス状態の実現には極めて大きな冷却速度を要することを指摘したい。図12に示すエントロピー曲線から明らかなように、ガラス性液体に対する残余エントロピー  $12.85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  は、ガラス性結晶に対する値  $4.24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  より大きく、凍結する乱れの差を反映している。

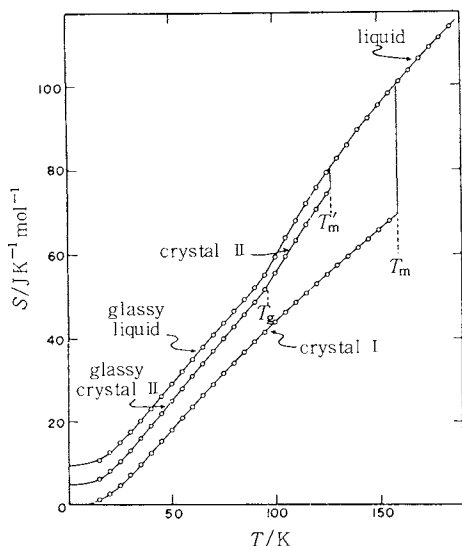


Fig. 12 Entropy diagram of ethanol.

凍結する運動の自由度は分子配向と配列だけであろうか？ シクロヘキサノールやエタノールの場合には分子配座の自由度があり、この運動も  $T_g$  で凍結すると考えられるが明白な証拠はない。1,2-ジフルオロ-1,1,2,2-テトラクロロエタン ( $\text{CFC}_2-\text{CFC}_2$ ) の研究<sup>30)</sup>では、明らかに1つの結晶相で複数のガラス転移現象の存在が示され、その1つが分子配座の凍結として解釈された。この結晶は体心立方格子を形成し、やはり高度に配向の乱れた中間相の1つである。低温秩序相への相転移は170 Kで起こるが、その速度は極めて遅く、100~150 Kの温度域に50日間保っても、その2~3%が移るに過ぎない。図13に示すように、過冷却高温相は90 Kに大きな熱容量ジャンプをもつガラス転移を示すが、それ以外にも60 Kと130 Kに小規模のガラス転移が見出された。高分子物質では、主要ガラス転移 ( $\alpha$ 緩和、または  $\alpha$ 分散) 以下の温度で、しばしば誘電的、または力学的緩和が見出され、 $\beta$ 緩和と呼んで区別されているが、60 Kの緩和現象は正にこれに対応する。 $\beta$ 緩和は高分子物質のみな

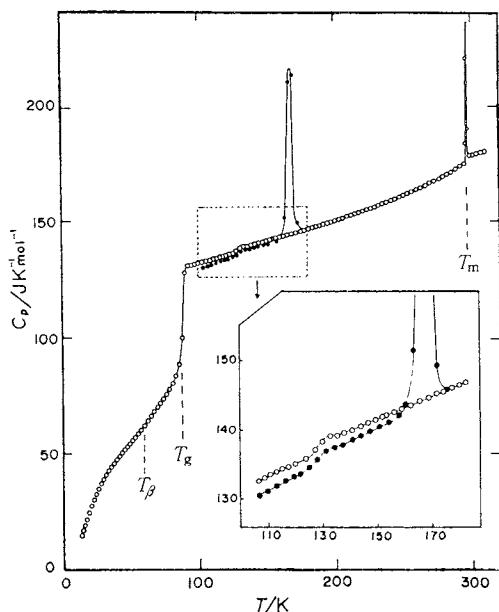


Fig. 13 Heat capacity of 1,2-difluoro-1,1,2,2-tetrachloroethane.

らず、低分子化合物でも広範に見出されるようになり、広く乱れた系特有の普遍的現象として受取られるようになってきている。

130 Kでの緩和を担う運動モードとしては、分子配座の自由度が残されている。実際、緩和速度の解析で導かれた緩和時間を分子内回転のモデルに従って計算すると、得られる束縛ポテンシャル  $39.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  は、固体NMRから導かれた  $(39 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$  と良く一致する。また、熱容量ジャンプから計算した回転異性体のエンタルピー差  $(790 \pm 60) \text{ J mol}^{-1}$  は赤外、ラマンからの値とよく一致する。分子内回転の頻度は130 Kで  $10^{-3} \text{ Hz}$  となり、熱容量測定的时间スケールと一致する。更にこのモデルは、秩序相への転移が何故遅いについても説明を与える。第三法則を満足する秩序相では分子は一義的な配座をとらねばならない。分子間パッキングを考えると、多くのエタン誘導体結晶で見られるように、トランス型配座が安定であろう。しかし、転移点170 Kの直下ですら、分子内回転の速度が遅く、これが秩序相への転移を律速するものと考えられる。

同じように同一相における多重のガラス転移現象は、ある種のスメクティック液晶を急冷した状態でも観測された。図14は *N-p-n*-ヘキシルオキシベンジリデン-*p'*-*n*-ブチルアニリン ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$ ) の熱容量曲線<sup>21)</sup>である。結晶は299.7 KでスメクティックG相へ、さらに325.7 Kでネマティック相へ、

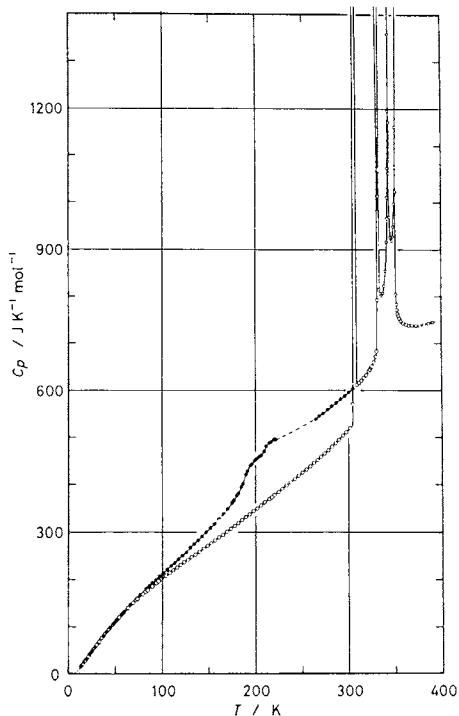


Fig. 14 Heat capacity of *N-p-n*-hexyloxybenzylidene *p'-n*-butylaniline.

最終的に 342K で等方液体に移る。そのスメクティック G 相を急冷して過冷却した状態では、明瞭に 2 段階の熱容量ジャンプが観測され、2 種類の緩和過程が引続いて起こっていることを示す。これが 2 相共存に基づくものでないことは、注意深い実験によって確認されている。この 2 種類の緩和を担うモードの 1 つの候補は、スメクティック液晶に特有な層状構造と関連して、そのうねり運動 (undulation mode) と考えられるのであるが、未だ明瞭な証拠はなく、今後の課題として残されよう。

さて、配向無秩序結晶が秩序相への転移を通り越した過冷却の過程でガラス転移を示し、そのエントロピーの一部を取残すことが明らかになると、新しい疑問が湧くであろう。多くの教科書には第三法則に従わぬ物質として、ガラス性液体の例と平行して氷や一酸化炭素の結晶の例が必ず挙げられている。液体の乱れの凍結としてガラス転移が現われるものとすれば、これら結晶の示す残余エントロピーはどのように考えれば良いのであろうか？ CO の場合には、C、O 両原子の差が小さく、CO と OC の 2 つの配向のエネルギー差が小さいことと関係して秩序状態への転移温度が低く、それが実現する前に速度論的理由から相応するエントロピー  $R \ln 2$  が凍結すると説明されている。六方晶氷の場合も同じ様な説明<sup>22)</sup>

が与えられている。水素原子はそれぞれの水素結合上で 2 通りの安定位置があるが、常に全体として中性の分子種を保ち乍ら可能な微視的状态をとるという、Bernal-Fowler の氷の条件に従ってエントロピーを計算すると  $R \ln(3/2)$  となり、実測の残余エントロピーの値を良く再現する。水素原子の位置の乱れ、見方を変えれば水分子の配向の乱れに対するこのモデルは、中性子回折の実験データを最も良く説明するものとして、半水素統計構造の名で広く受入れられている。しかし、このような乱れた構造が零ケルビンでの安定構造となり得ぬことは明らかで、秩序構造への相変化の可能性をめぐって 50 年に及ぶ論議が重ねられてきた。

もし、乱れた構造が凍結するのであれば、ガラス転移現象が何故、見出されぬのであろうか？ この素朴な疑問から出発して、氷結晶の熱容量測定を行った結果が図 15<sup>23)</sup> である。ガラス転移現象は 100K 付近に存在するのである。この図の縦軸は、あまりにも小さい熱容量異常を拡大して示すために  $C_p/T$  という量がとられている。ガラス転移特有の自発的温度ドリフト、熱容量ジャンプの存在は、秩序相へ移行する過程で構造変化 (プロトン系再配置) に要する緩和時間の増大のため凍結することを示し、これが残余エントロピーの基因になると考えれば自然である。同じ現象は重氷結晶<sup>24)</sup> に対して 115K 付近で観測され、ガラス転移点の重氷効果と考えられよう。また、CO 結晶については 17K<sup>25)</sup> で観測され、ガラス転移が原理的に残余エントロピーと“共役な”現象として受取られるべきことを示している。

中間相の過冷却状態で見出されたガラス転移と、氷や

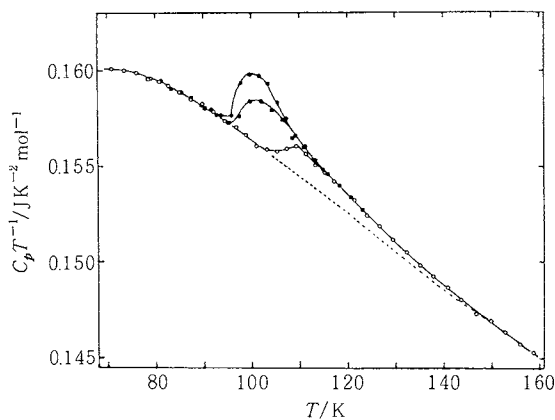


Fig. 15 Encraty ( $C_p/T$ ) curve of hexagonal ice crystal.

- Series 1 (Quenched at  $1 \text{ K min}^{-1}$ )
- Series 3 (Annealed at 89.4 K)
- Series 5 (Annealed at 94.4 K)

CO結晶で見出されたガラス転移とは、本質的に異なる点が1つ指摘されよう。前者は準安定平衡状態が先ず実現され、次いで非平衡へ移行する過程である。後者は安定結晶相で起こる凍結現象であるという点である。しかし乍ら、相の安定性がガラス転移の定義に必要なであろうか？ ガラス転移が本質的に動的乱れから静的乱れへの移行、あるいはエルゴード性の喪失という観点からすれば、それが起こる相が動的乱れを含んでさえいれば良く、安定性は付随的なものであろう。また、安定性という概念は極めて相対的なものであることを指摘したい。先に述べたフェロセンの低温安定相は、高温過冷却相200K近くの温度域で1週間放置することにより実現されたが、これよりギブズエネルギーの低い結晶相が存在しないという証拠は不可能である。要は速度論的基因のものであって、より安定相へ移すためのポテンシャル障壁への挑戦と言って良いであろう。

いずれにしても測定の精度、確度が上がるにつれ、また測定対象が広がるにつれて、興味深い挙動を示すガラス転移現象が見出されてその類型化が複雑になる反面、ガラス転移の本質に対する認識が深められよう。物質の基本的集合状態—気体、液体、結晶性固体、非晶性固体—の中身も、ますますバラエティーに富んでいくことが期待される。

#### 文 献

- 1) K. Mendelssohn, "The World of Walther Nernst, The Rise and Fall of German Science", MacMillan, 1973.
- 2) J. P. McCullough, D. W. Scott ed. "Experimental Thermodynamics, Vol. 1, Calorimetry of Non-Reacting Systems", Butterworths, London, 1968.
- 3) H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1000 (1965).
- 4) K. Kishimoto, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 2748 (1980).
- 5) Y. Takahashi and M. Kamimoto, *Netsu Sokutei* **10**, 115 (1983).
- 6) M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 3060 (1975).
- 7) K. Ogasahara, M. Sorai and H. Suga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **71**, 189 (1981).
- 8) J. W. Edwards and G. L. Kington, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1334 (1962).
- 9) J. Wilks, "The Third Law of Thermodynamics" Oxford Univ. Press (1961).
- 10) K. Adachi, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 1073 (1968).
- 11) W. Kauzmann, *Chem. Revs.* **43**, 219 (1948).
- 12) M. Sugisaki, K. Adachi, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 593 (1968).
- 13) R. O. Davies and G. O. Jones, *Proc. Roy. Soc. A* **217**, 26 (1953).
- 14) G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 1391 (1965).
- 15) M. H. Cohen and C. S. Crest, *Phys. Rev.* **B20**, 1077 (1979); 3404 (1979).
- 16) J. F. Sadoc, *J. Non-cryst. Solids* **44**, 1 (1981).
- 17) H. Suga and S. Seki, *J. Non-cryst. Solids* **16**, 171 (1974); *Faraday Discussion No. 69*, Roy Soc. Chem., 221 (1980).
- 18) M. Sorai and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 2887 (1971).
- 19) O. Haida, H. Suga and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 1133 (1977).
- 20) K. Kishimoto, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 1691 (1978).
- 21) H. Yoshioka, M. Sorai and H. Suga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **95**, 11 (1983).
- 22) D. Eisenberg and W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Water", Clarendon Press, Oxford (1969).
- 23) O. Haida, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 815 (1974).
- 24) O. Haida, H. Suga and S. Seki, *J. Glaciology* **22**, 155 (1979).
- 25) T. Atake, H. Suga and H. Chihara, *Chem. Lett.* 567 (1976).