

【 熱測定討論会 50 周年・日本熱測定学会設立 40 周年記念特集 — 学術講演記事 】

熱量測定のこれからのむけて

齋藤 一弥

筑波大学 数理物質系

(受取日：2014 年 9 月 19 日，受理日：2014 年 10 月 28 日)

Toward Fruitful Future of Calorimetry – On Occasion of the 50th Anniversary of JCCTA –

Kazuya Saito

Department of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

(Received Sep. 19, 2014; Accepted Oct. 28, 2014)

On the occasion of the 50th anniversary of the Japanese Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (JCCTA), the annual meeting of the Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis, personal perspective toward the fruitful future of thermodynamic study of materials is presented, while targeting young people working in the field. After a brief review on the principal nature and recent progress of basic thermodynamics, the present status of experimental thermodynamics is discussed. The latter half of the manuscript is devoted to the introduction of author's own works, detecting motional correlation in crystals through entropy and seeking the basic structure of layered liquid crystals based on the knowledge of molecular dynamics, which he believe to contain, as examples, some components valuable for fruitful future of thermal study of materials.

Keywords: calorimetry, entropy, Boltzmann's principle, experimental thermodynamics.



齋藤 一弥
Kazuya Saito
E-mail: kazuya@chem.tsukuba.ac.jp

1. はじめに

熱測定討論会 50 回、すなわち 50 年目という記念すべき節目にあたり、研究をしながら日頃考えていることをまとめて講演する機会を得た。本稿は、その内容を取りまとめたものであり、主として筆者よりも若い読者を念頭に、熱測定、中でも熱力学量の測定の現代的な意味を考える材料を提供するとともに、研究に役に立つ(かもしれない)実例を紹介することを目的としている。以下では、はじめに熱力学が古くさい学問ではないことを説明した上で、実験熱力学のおかれている状況を確認する。その上で、筆者が専門とする熱容量カロリメトリーと物性科学の関わりの中での、研究の進め方について私見を述べる。

2. 熱力学の現在：理解の深まり

熱測定が基礎をおく熱力学は、周知の通り 19 世紀に完成した理論体系である。第一法則と第二法則を最も重要な内容とし、それぞれを表現する熱力学関数の存在を含意している。熱力学は、平衡状態を対象とする限り一切の例外が知られていないという強い普遍性を持つ一方で、最も難解かつ抽象的な理論体系とも言われる。また、その抽象性は具体的な物質世界から一見、最も遠くにあるように見えるうえに、最先端科学のトレンドであるミクロな世界を考えるとなく成立したという事情により、古くさい学問と考えられることもある。さらに、統計力学によって熱力学が「再現される」という事実から、「統計力学によって熱力学が基礎づけられる」といった印象を持つことも多い。一方で、統計力学の基礎を探究している・してきた研究者達の印象は全く逆で、自然の理解を目的とする自然科学にとって、熱力学の抽象性と普遍性は、ある種、最高の完成度をもつのであり、「熱力学が統計力学を基礎づける」と考えられている。¹⁾ 実際、歴史的にも、熱力学と整合するように統計力学は構築されたのである。このため、とくにここ 20 年ほどは熱力学の基礎、とくに第二法則がどのような法則であるのかについて真剣な検討が続けられている。²⁾ また、熱力学を非平衡状態(たとえば定常状態)へと拡張しようという試みにおいても、まずは熱力学を拡張し、それと整合する形で統計力学を拡張しようという戦略が考えられている。^{3,4)} こうした熱力学への興味を背景に、以前とは違った論理の熱力学の教科書が 2000 年頃から相次いで出版されている。⁵⁻⁷⁾ できあがった理論体系のはずの熱力学は現代における人類の知的創造活動の最前線にある。

自然が原子や分子からなることを前提にしたときに、微視的な自然現象が巨視的な熱力学とどのような関係にあるかを問うことは、自然である。それが統計力学の基本的な課題である。このとき、第一法則は半ば当然の帰結として直ちに了解されるが、第二法則を表現する熱力学量であるエントロピーについては現在でもその完全な成功には至っていない。統計力学の完成者の一人であるボルツマンは、エントロピーとミクロな状態数 W を結びつけるボルツマンの原理

$$S = k_B \ln W \quad (1)$$

により、統計力学により熱力学を再現することに成功したが、当初から、微視的な力学の可逆性と熱力学の不可逆性が問題とされ、H 定理などの研究にすすむ必要があった。エネルギーの等しい微視的状态の全てを系が等しい確率で取るというエルゴード仮説は(1)式をもたすが、この仮説は一般には成り立たないことが証明されているし、そもそ

も一定程度以上の大きさの系を考えると、全ての状態を系が訪れるのに必要な時間は、実際に問題とされる測定時間よりはるかに長くなってしまふ。⁸⁾ このため、少なくとも(1)式が成立する根拠を「測定時間中に全ての状態を経過」する事に求めることは当を得ていない。最近では、単一の純粋量子状態が熱力学平衡状態を表現することも示されている。^{9,10)} ただし、このときエントロピーを与える演算子は存在しない。実際にエントロピーを測定する際にも、熱容量を積分して値を決めることを考えれば、これは現実と乖離しているわけでは無い。したがって、エルゴード仮説を経て発見されたボルツマンの原理((1)式)は、(その理由は未解明ながら)系の微視的な状態数を与える深遠な関係式と考えるべきである。

身の回りの自然がいつも非平衡状態であることに思い至れば、平衡状態から外れた非平衡状態において巨視的物質が従う普遍的性質が存在するか、あるとすればそれはどのような法則であるかは、物質のありようを理解する立場からは基本的な問題といえる。平衡状態からのはずれが大きくなる場合、線形応答理論が成立することが既に確立している。平衡状態からのはずれが大きき場合に成立する法則はほんの少ししか知られていなかったが、1990 年代後半からいくつかの法則が発見されるようになった。平衡状態間のヘルムホルツエネルギー差と(平均)非平衡仕事の間に成り立つ Jarzynski の等式¹¹⁾ などである。その後、こうした複数の法則が、微視的時間反転性をもつ系における、外力で駆動された不可逆過程により関係づけられる平衡状態間に対する単一の法則の帰結であることが示されている。¹²⁾

そもそも平衡状態はどういう状態か、それはありふれているのか、特別なのかといったことにも、以前にも増して興味が注がれている状況にある。¹³⁾ 熱力学はできあがってしまった古い理論体系というよりは、知的興味の対象として尽きることのない題材を提供し続ける研究の対象であり続けている。同時に、人類の到達した最も成功した自然理解の形でもある。この世界が物質からなる以上、自然の理解は机上の空論では済まされない。熱力学の深化を受けて、実験熱力学の別称ともいえる熱測定には、対応した進歩が求められているというべきである。とくに、小さな系を対象にすること、新しく理論的に発見(予言)されつつある法則の検証など、やるべきことは多い。

3. 熱力学の現在：化学熱力学

既に述べてきた通り熱力学は確立されてから既に 100 年以上の歴史をもち、平衡状態を取り扱う限り全く例外のない普遍法則である。実際の物質の振る舞いを考える上で、とくに化学平衡を考える上で、熱力学が重要であることは言を待たない。多くの熱力学関数は状態関数であり、一方で化合物同士が化学反応によって結びついていることから、種々の化合物に関わる熱力学関数は複雑なネットワークを形成している。このため、伝導度などの一般的な物性量とは異なり、熱力学関数は互いに独立では無い。このことは、温度と圧力を独立変数とした場合の完全な熱力学関数であるギブズエネルギー、あるいは反応熱・平衡定数などの重要な熱力学データの博物学的集積が、化合物と化学反応の理解を加速度的に深化させることを意味する。そして、このことは(古典的)熱力学が完成した瞬間から変わらぬ事実であった。しかしながら、理屈がそうであることと、現実とは一般に異なっている。実際、データブックを手にとって複数の化学反応が関与する多成分系の化学平衡を計算することは相当に骨の折れることである。ところが、この

間の情報技術の発展は状況を一変させたといえる。少なくとも、適切な入力（熱力学量の組）が与えられれば、平衡状態を数値的に計算することに何の問題も無くなったし、何よりも、入力に必要な情報を検索することもコンピュータの得意とするところである。つまり、情報技術の発展は「使えるはずの熱力学」を「使える熱力学」に変えたといえる。

ここで入力すべき熱力学量の選択等という重要な問題があることに気づく。20世紀の半ば以降、この問題については米国のNBSおよびその後継組織であるNISTが極めて重要な貢献をしてきたことはよく知られている。公表された熱力学データの整合性を専門家の手でチェックし、信頼できる値を公表するという作業に組織的に取り組んできた。日本熱測定学会も、山内繁氏、横川晴美氏を中心とした作業グループによりMALT¹⁴⁾というデータベースを構築してその一端を担ってきた。ところが、現在、NISTは「データベースを作製」という作業を放棄している。その理由の一つは、NISTの担当部署（Thermodynamics Research Center, TRC）の副責任者であるR. Chirico博士によれば「評価されたデータは（よくは）使われてこなかった」ことだそうである。

もう一つの大きな理由として、近年、学術誌に発表される熱力学データの量が加速度的に増加しているという事実がある。TRCの調査によると、熱力学関連の主要5誌（*J. Chem. Eng. Data*, *Fluid Phase Equilib.*, *J. Chem. Thermodyn.*, *Int. J. Thermophys.*, および *Thermochim. Acta*）に発表される実験データ点の量は毎年約7%の割合、つまり10年で約2倍という増加を示している。¹⁵⁾ このため、情報機器の利用を前提にしても、旧来のデータの評価方法では、次々と生産されるデータを評価しきれないのである。そこで、TRCは方針を変更し、網羅的なデータの収集の努力は継続しつつ、完成品のデータベースを作ることはやめ、信頼のできる熱力学値を必要に応じて算出する（on-demand evaluation of reliability of data）という方針を打ち出し、プロジェクトをスタートしている。「博物学」から「ビッグ・データ・サイエンス」への転換といえる。

実験データ生産量の急増はもっぱら市販の測定装置の「発展」と普及によっている。このことは、特定の物質の熱力学量に興味を持って専門家が実験を行っていた博物学的研究から、実験法の普及による普遍性の高い研究への展開という側面を持っている。その一方で、実験法を熟知した専門家による信頼できる実験の絶対的な減少をもたらしていることも事実である。実際、TRCによれば、上記主要5誌に投稿されてくる実験データに含まれる「誤り」の割合は、過去に比べてむしろ多くなっているという。¹⁵⁾ 実験法を主体とする専門家の集う場として、熱測定討論会の役割はますます高まっている。

4. 実験科学としての熱測定

自然科学の基本はしっかりした観察・測定にあることは言うまでも無い。物質の科学である化学や物性物理学において、ともすればそれが忘れ去られかねない状況がある。むしろ、完全に実験が無視されることはないが、前節で触れた通り、市販の実験装置の発展と普及は、実験方法を熟知した専門家人口の減少をもたらしている。

専門家が携わらない測定の信頼性を確保する方法としては、標準試料を選定して信頼できる熱力学値を付与し、それを用いて実験法を較正する方法がある。熱測定討論会に先立つこと19年前（1946年）にH. M. Huffman博士を中心に北米で開始されたThe Calorimetry Conference（CalCon）

の当初の目的は熱力学データの信頼性を確保するための方策を探ることにあつた。つまり、実験法を交流し、標準的なデータを確立することである。熱測定討論会の原点もここにあつた。専門家が実験をする事を前提にした時代でさえこれが必要であつたのである。わが国の初期の熱測定討論会のプログラムでもこの目的は明瞭である。あらゆる物理量の信頼性のチェックは（原初的には）相互比較から始まるといえるが、その一方で測定法の標準化や標準物質による装置較正は、測定法・装置の完成と進歩の停止を含意する場合がある。市販の装置の普及が実験科学の主となった現代、この点に十分に注意する必要がある。その一方で、市販の実験装置がこれだけ普及した状況においては、信頼性の保障された基幹データを専門家が積極的に提供することが必要になっているともいえる。

個々の物質の熱力学量の測定は、熱力学量のネットワーク構築のために極めて重要であるとはいえ、それだけでは非常に地味で評価されにくい分野となっている。しかし、計算科学が発展したとはいえ、実験データ無しに熱力学量のネットワークを構築することなどできない。一次データを生産する実験家を適切に評価する仕組みを、分野を挙げて、構築していく必要がある。個々の研究者にできる事としては、自身の論文において熱力学計算を行う場合に、用いた熱力学量の引用元としてデータベースではなく原著論文を採用することがある。引用数が研究者評価・論文評価に非常に大きな重みを持つようになった現在、非常に重要であろう。

このような状況の下で熱測定、とくに熱力学量の測定、を専門とする研究者はどうすれば良いだろうか。これまで述べてきた通り、化学熱力学における一次データ（実験データ）の重要性が無くなることはあり得ない。これを前提に、熱測定の実験研究者が科学（と技術）の発展に効果的に貢献する方策として二つの方向性を提案したい。一つは、既存の熱力学データを解析して波及効果の大きい物質と熱力学量（以下、キー・データとする）を選び出し、組織的にそれらを測定するというプロジェクトを組織・推進することである。もともと波及効果の大きい熱力学量を選び出しているため、研究成果の波及効果は大きく、研究者に対する評価は高まりやすいはずである。キー・データの追加により熱力学ネットワークの構造（内部のつながり具合）が変化するので、プロジェクトの推進につれてキー・データは動的に更新されていくことになる。熱力学ネットワークの網羅性の増大が加速されるはずであるから、熱測定分野の研究者集団としての「人類の知」への貢献といえる。

もう一つの方向性として、個々の研究者による個別の科学的課題への貢献を増進させることを考える。個別データだけを対象にするので無く、データを「追加する」ことにより本質に迫る科学を展開することである。実験を熟知している研究者ならではの視点を生かすことが求められる。「言うは易く行うは難し」という面はあるが、ここに知恵を絞る以外に、個々の熱測定研究者が高い評価を得るための方策は思い浮かばない。

5. 物性科学と熱測定：状態を数える

前節までは一般論を述べてきたので、本節と次節では筆者の専門とする熱容量測定を中心に物性科学における熱測定のあり方、あるいは役割について考えたい。

Fig.1は単純格子上の、様々な異方性を持つイジングモデル（各スピンは2種類の状態しか取れない）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（ $S = Nk_B \ln 2$, N はスピンの数, k_B はボルツ

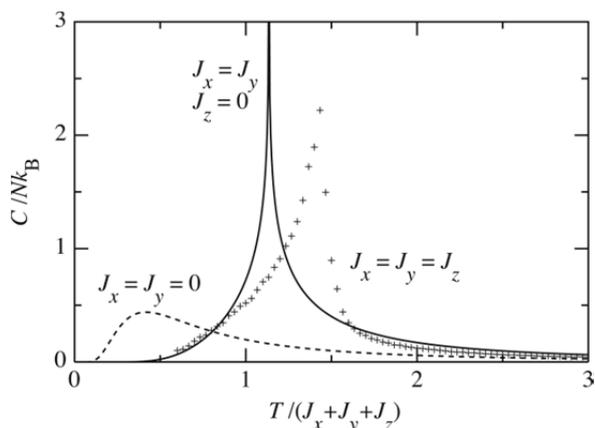


Fig.1 Heat capacities of Ising models on a simple cubic lattice with different anisotropy of interaction parameters ($J_w, w = x, y, z$).

マン定数)を与える。エントロピーとマイクロな状態数 W を結びつけるボルツマンの原理の直接的な帰結であるとはいえ、ある意味、驚くべきことでは無いだろうか。この例に示される通り、エントロピーは、系のマイクロな状態の数(の対数)という明瞭な意味を持ち、実験的には熱容量測定によつてのみ定量され得る。したがって、マイ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、巨視的物性の測定が直ちにマイクロな情報を与える、たぐいまれな手段となる。すなわち、熱測定(熱容量測定)には特別な重要性がある(はずである！)。

ベンゼン環がパラ位で連結した一連の化合物を p -ポリフェニルという。 p -ポリフェニル類は分子のねじれを主要な変化とする興味深い固相間転移を起こすことが知られている。¹⁶⁾ 最も簡単な p -ポリフェニルはビフェニルである。2 個のベンゼン環をつなぐ単結合の周りでベンゼン環が互いにねじれることができる。 π 電子の共役効果を考えると平面構造が安定となるはずであるが、オルト位の水素原子間に立体反発が働くため、実際には 40° ほどねじれた構造が(孤立分子では)安定であることが知られている。つまり、安定構造を考えたときビフェニルには 2 種類のねじれ方が存在する。これをそれぞれのベンゼン環のねじれを象徴的に表すことにして以下では(+,-)と(-,+)と表現する。

3 個のベンゼン環が繋がった p -ポリフェニルを p -テルフェニルという。この場合、可能なねじれ構造は(+, 0, -), (+, 0, +), (-, 0, +), (-, 0, -)の 4 種類がある(中心を固定した)。実際には、両端のベンゼン環が同じ平面となる方が π 共役の効果が大きいので(+, 0, +)と(-, 0, -)が安定構造である。さて、この p -テルフェニルの結晶構造を室温で解析すると、分子ねじれについての構造乱れが観察され、全ての分子が(+, 0, +)と(-, 0, -)となった解析結果が得られる。¹⁷⁾ この結晶は冷却すると 193 K 付近で構造相転移を起こす。低温側で構造解析を行うと、それぞれの分子は、結晶格子内の位置に応じて(+, 0, +)または(-, 0, -)の構造をとっている。¹⁸⁾ 相転移では **Fig.2** に示すような鋭い熱異常を示し、これから得られる過剰エントロピー(一次相転移の相転移エントロピーに相当)は(いくつかの補正が必要であるが)、先のイジングモデルの与える大きさと矛盾しない。^{19,20)}

さて、ここで構造解析の結果と過剰エントロピーからどんな結論を導くべきであろう。筆者は熱容量を報告した論文¹⁹⁾で、「単純な」秩序・無秩序転移であることを前提にした解析を行ってしまった。その内容に誤りがあるわけではないが、現在の時点から見ると一番大事な事実を主張していなかったことに気づく。それは、「それぞれの分子が秩

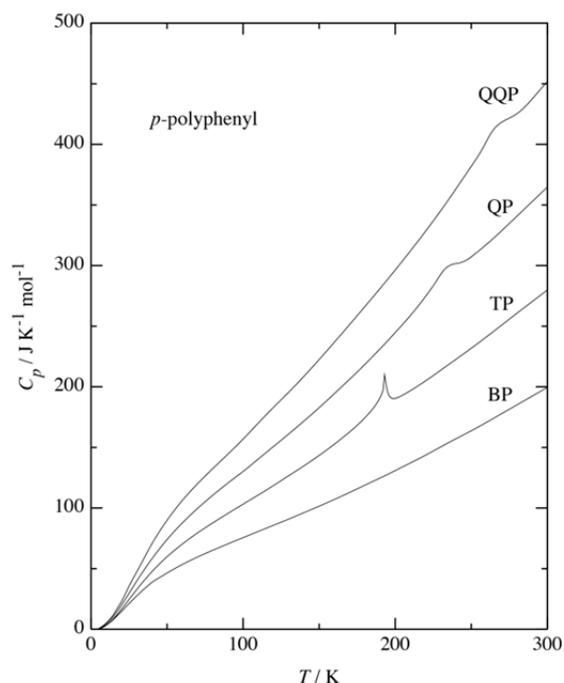


Fig.2 Heat capacities of p -polyphenyls. BP, biphenyl ($C_6H_5-C_6H_5$)²¹⁾; TP, p -terphenyl ($C_6H_5-C_6H_4-C_6H_5$)¹⁹⁾; QP, p -quaterphenyl ($C_6H_5-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_5$)²²⁾; QQP, p -quinquephenyl ($C_6H_5-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_5$)²³⁾.

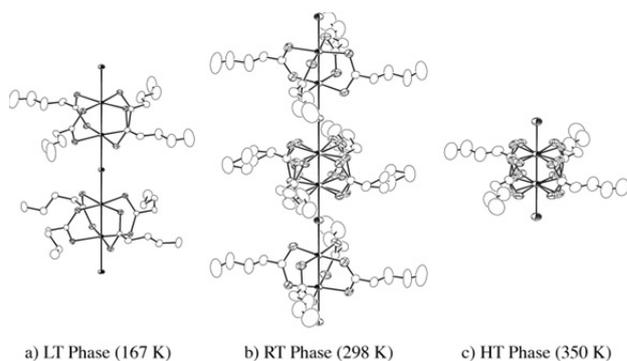


Fig.3 Structure of $Pt_2(BuCS_2)_4I$ ($Bu = C_4H_9$) in three phases^{25,26)}. Complexes contained in a unit periodicity along the quasi-one-dimensional MMX chain are shown for each phase.

序・無秩序を起こす単位になっている」ことである。そもそも回折法(X線でも中性子線でも同じ)による構造解析で普通で得られる結果は「平均構造」である。それぞれの分子が(+, 0, +)と(-, 0, -)という動的乱れを示しているのか、単位格子に含まれる 2 分子が組になって{(+, 0, +), (+, 0, +)}と{(-, 0, -), (-, 0, -)}という乱れを示しているのか、あるいは最も極端な場合として結晶内の全ての分子が一斉に同期して(+, 0, +)と(-, 0, -)という乱れを示しているのかは、単一の構造解析結果からは区別できない。しかし、この 3 例はエントロピーではとても容易に区別できる。それぞれ 1 分子あたりに期待される大きさは、 $k_B \ln 2$, $(k_B \ln 2)/2$, $(k_B \ln 2)/N \approx 0$ (N は結晶を構成する分子の数で極めて大きい)となつて、全く異なる大きさになるからである。秩序・無秩序転移について熱容量測定を用いて多くの研究が発表されてきたが、筆者の不勉強のためか、(分子間の相関を考えなくて良い場合に)この点についての明確な記述

を見た記憶が無い。ボルツマンの式の圧倒的な威力のために、筆者を含めて、実験結果を「解釈して」安心してしまったのではないかと思える。反省したい。ボルツマンの式はミクロの状態数を知るために使うべきものなのである。

ボルツマンの原理の有効性を示す簡単な例を挙げよう。 $M_2(RCS_2)_4I$ ($M = Pt, Ni; R = C_nH_{2n+1}$) と表される有機金属錯体は、 $-(M-M-I)_\infty$ という 1 次元鎖構造をもち (Fig.3), この一次元鎖上の電子系が多彩な相 (電子状態) を取る事から精力的な研究が行われてきた。²⁴⁾ 温度変化によっても相転移を起こすが、いくつかの錯体では、一見、非常に不可解な結晶構造が報告されていた。^{25,26)} すなわち、たとえば $Pt_2(BuCS_2)_4I$ ($Bu = C_4H_9$) では、室温 (RT) 相では一次元鎖の方向に 3 単位を含む超構造を取っており、単位周期に含まれる 3 個の錯体のうち 1 個のみに構造乱れが見られる。その乱れは、 CS_2 基が一次元鎖に対して右と左に倒れる構造乱れとブチル基が 2 種類の配座を取る構造乱れである。この相を加熱して得られる高温 (HT) 相では、超構造は解消して 1 単位を含む構造となり、 CS_2 基の乱れはあるがブチル基の配座乱れは解消する。つまり、 CS_2 基のねじれに注目すると、高温側で秩序化 (!) が起きる。構造乱れの無い低温 (LT) 相もふくめて室温相、高温相について単純にボルツマンの原理を当てはめて構造乱れに起因するエントロピーを計算すると、 $S_{LT} = 0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $S_{RT} = (1/3)\ln(2^4 \cdot 2^4)$, $S_{HT} = \ln 2^4$ となる。これから構造乱れによって期待される転移エントロピーは $\Delta_{RT-LT}S = S_{RT} - S_{LT} \approx 15.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta_{HT-RT}S = S_{HT} - S_{RT} \approx 7.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となるが、これらは実験で得られた結果 ($20.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ および $7.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) と矛盾していない。²⁷⁾ 前者で実験値が大きいのは、ここでは電子状態の変化も起きているためであり、同様の状況は、電子状態の変化を高温側で起こす関連化合物である $Pt_2(PrCS_2)_4I$ ($Pr = C_3H_7$) などでも確認されている。^{28,29)} これらの結果は、一見奇妙であるにもかかわらず、Fig.3 の構造が基本的に正しいこと、しかもそれぞれが独立に乱れていることを示している。この場合、転移エントロピーの解釈に構造情報を用いたというよりは、エントロピーの値が構造の確からしさを補強したという方が適切なことが納得されよう。³⁰⁾

p -テルフェニルに話を戻すと、可能なねじれ構造が 4 種類あるのに、何故、過剰エントロピーは $k_B \ln 4$ ではなく $k_B \ln 2$ なのだろう。 π 共役の効果の先に挙げたが、分子が大きくなれば遠く離れたベンゼン環どうしの相互作用はどのようにして働くのか、さらに相互作用はどんな時間をかけて伝達されるのかといった疑問がわく。実験結果によれば、ベンゼン環が 5 個繋がった p -キンケフェニルのねじれ相転移に伴う過剰エントロピーはやはり $k_B \ln 2$ である (Fig.2)。²³⁾ $64 (= 2^6)$ のねじれ構造の中から 2 種だけが選ばれる理由、分子内とはいえ約 15 \AA も離れた位置でベンゼン環の向きが揃う理由について突っ込んだ研究は為されていないのが実情である。さらに、分子内のベンゼン環の向きの相関がなくなるほどに長い分子の集合体がねじれ転移を起こすとしたら、その時、過剰エントロピーはベンゼン環 1 個あたり $k_B \ln 2$ になりそうである。²³⁾ 本当にそれは起きるだろうか？なお、ビフェニルは類似のねじれ相転移を起こすが平面構造に対するエネルギー障壁が小さいため分子間の相関が極めて強く働き、秩序・無秩序型では無く変位型の相転移を起こす。²¹⁾

構造 (と運動) の相関が p -ポリフェニルの場合のように同一分子内に限られる場合は、量子化学計算などの方法によって相関の強さや範囲を予想できる可能性があるが、結晶中の隣接分子間に相関が働く場合にはエントロピーの定量がほぼ唯一の検出手段となる。これまでに筆者らは、有

機結晶、³¹⁾ 有機金属錯体、^{29,32-34)} セラミックス ³⁵⁾ という広範な物質で結晶中の分子運動の相関を見出してきた。以下では、低温では強い相関が働き、温度上昇によって相関が崩壊する例 ³¹⁾ を紹介しよう。

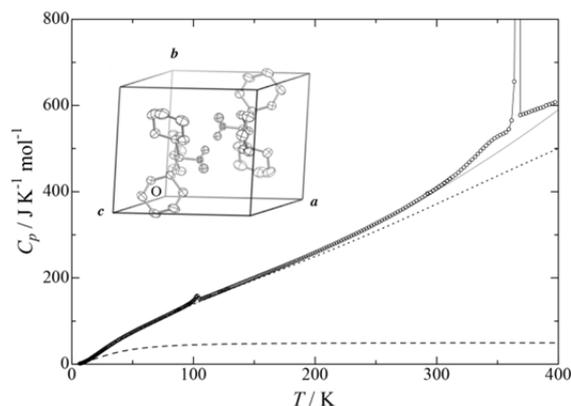


Fig.4 Experimental heat capacities (circle) of crystal and liquid tricyclohexyl methanol³¹⁾ with estimated heat capacities of crystal lattice (dashed curve), intramolecular vibrations (dotted curve) and anharmonicity (solid curve). Inset shows a unit cell (split-atom analysis) of the paraelectric phase at room temperature.

トリシクロヘキサメタノールはかさ高い置換基を持つアルコールで、その置換基のかさ高さのため水素結合による会合が 2 量体までしか進まない。結晶はこの 2 量体が、(室温では) 対称中心の上に整列した構造を取っている (Fig.4)。水素結合 (⋯) が酸素原子の間に生じているとすると、OH⋯OH および HO⋯HO が可能と考えられる。これら二つの状態の電気双極子の向きは反転しており、中間の配向を考えられないという意味において、電気双極子間相互作用で相互作用するイジング系である。この結晶は 113 K で反強誘電秩序相 (しかし小さな自発分極をもつ弱強誘電相) へと相転移する (Fig.4)。この相転移は、結晶構造に低次元性が認められないにもかかわらず、双極子間相互作用の異方性に由来した擬一次元的な性質を示し、誘電率の温度依存性も弱く相互作用する 1 次元鎖に対するモデルで良く再現できる。この相転移に伴う熱容量異常の積分値から求められる過剰エントロピーは、室温相で 2 分子間に水素結合が存在することを反映して 1 分子あたり $(k_B \ln 2)/2$ である (2 分子で 2 状態)。水素結合に参加している 2 個の OH 基のプロトンの運動に強い相関があり、協奏的に双極子の向きを変えている事を表している。高温に目を転じると 360 K の融点を挟んだ 300 K 以上の温度域に不自然な熱容量の膨らみが見られる。この室温以上の温度では水素結合に由来する赤外吸収スペクトルの強度が急激に弱くなることが知られている。^{36,37)} したがって、この膨らみは運動の相関の崩壊に対応している。実際、高温側の過剰熱容量に対応する過剰エントロピーは $(k_B \ln 2)/2$ と考えて無理のない大きさである。³⁰⁾

結晶中で分子が運動していることは古くから広く知られているが、その運動における相関あるいは協同性を確認、解析した例は多くない。結晶という凝集状態を理解しようとするとき、モデルを仮定すること無く相関を検出できる熱容量測定が果たす役割は大きい。より構造的な低い液晶などの中間相や液体では、解釈上の困難のため実際の利用は道半ばであるが、直接、状態数を数えるエントロピーの重要性はいくら強調しても強調しすぎではないと思われる。なお、液晶科学における利用の一端については拙稿³⁸⁾を参照されたい。

6. 物性科学と熱測定：エントロピーから構造へ

平衡状態を扱う統計力学に時間という因子は入ってこないで、運動の激しさと強い関係を持つエントロピーが分子凝集構造に関係するとは思われないかもしれない。しかし、結晶化の本質がエントロピー利得の獲得によることを示したアルダー転移³⁹⁾を思い起こせば、エントロピーの知見が分子凝集構造と大きな関係を持ち、後者を解明する上で導きの糸となる可能性もあることがわかる。以下では、液晶を取り上げてそうした例を紹介する。

現実の液晶性化合物の大部分は剛直な棒状コアと柔軟なアルキル鎖からなっている（たとえば Fig.5）。こうした特徴を持つ分子が作る液晶相のうちで最も高い秩序を持つ（最も「結晶」に近い）相として SmE 相が知られている。SmE 相は最近でこそ優れた伝導特性などから注目を集めるようになったが、研究例が少なかった液晶相であり、X線回折などの実験では 3 次元周期性が認められる液晶相である。このため、たとえば、液晶分野の代表的な参考書である *Handbook of Liquid Crystals*⁴⁰⁾ に記載されている SmE 相の構造モデルは分子（＝コア＋チェーン）を層状に周期的に配列するものである（Fig.6(a)）。SmE 相は分極を持たない液晶相であるから分子長軸の向きは乱雑でなければならない。このため、Fig.6(a)の構造モデルでは、コアとアルキル鎖が隣接していることになる。

昨年の拙稿³⁸⁾で紹介した通り、秩序化結晶相と等方性液体の間に SmE 相のみを示す化合物である *n*TCB では、SmE 相において既にアルキル鎖は（ほぼ）完全融解の状態にある^{41,42)}。その後、同様の相関係を示す *n*PA でも検討を行ったところ、SmE 相におけるアルキル鎖の状態として同じ結論を得ることができた。^{43,44)} このことは、秩序化結晶相に最も近いという SmE 相の位置づけを考えると、任意の液晶相において分子末端のアルキル鎖は完全融解状態にあることを示している。⁴⁴⁾ したがって、従来の構造モデルが正しいなら、配向秩序を持ったコアと融解したアルキル鎖が隣接しながら 3 次元周期性を形作っていることになる。3 次元周期性をどのようにして保つのか、平均して隣接分子の半分が剛直なコアになるこの構造でアルキル鎖は融解状態をどのようにして実現できるのかという大きな疑問が持ち上がる。

そこで 9TCB とコアから切り離されたアルキル鎖に相当するノナンからなる 2 成分系の相関係を調べたところ、⁴⁵⁾ 連続的な組成においてノナンで膨潤した SmE 相が形成された。しかも、X 線回折実験を行うと、膨潤 SmE 相では分子長軸方向の周期のみが長くなっていた。この実験結果を従来の構造モデルで解釈するのは非常に困難であるが、Fig. 6b のコアとアルキル鎖が相分離した構造を取っていると非常に理解しやすい。⁴⁵⁾ すなわち、剛直なコアが長軸周りの配向秩序を残しながら配列した層と、激しく乱れたアルキル鎖の層が交互に積層した構造である。このとき、加えられたノナンがアルキル鎖の層に連続的に溶け込むことは極めて自然である。しかも、この構造では、元々、アルキル鎖の半分ずつがアルキル層の両側に位置するコア層に含まれるコアに結合しているから、コア層同士のスリップに対する抵抗が発生し、周期配列を維持する機構も内在している。多少、余分なノナンが溶け込んでも層内周期性を維持することができる。

コアとアルキル鎖がマイクロ分離した構造（Fig.6(b)）の直接的な証拠を得るため、配向させた *n*TCB の X 線回折強度の鎖長依存性を利用して分子長軸方向（分子層の積層方向）の詳細な構造解析を試みたところ、コアとアルキル鎖がマイクロ分離した構造を意味する積層方向の電子密度分布の再

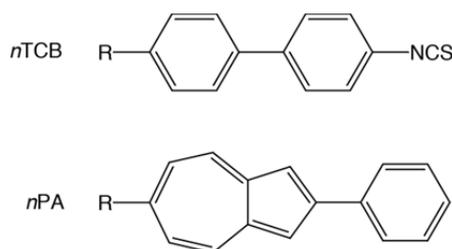


Fig.5 Molecular structures of *n*TCB and *n*PA (*n*: number of carbon atoms in R = C_nH_{2n+1}), both of which exhibit only SmE phase as a mesophase between crystal and isotropic liquid.

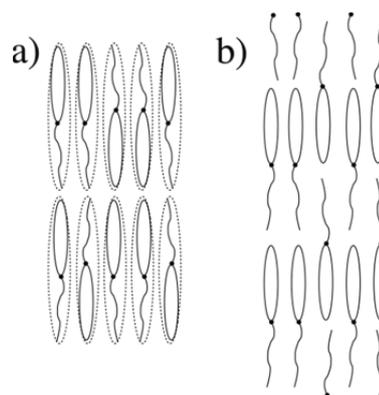


Fig.6 Traditional (a) and new (b) models of molecular aggregation in SmE phase.

構成に成功した。⁴⁶⁾ この結果は、（結晶に最も近いという SmE 相の位置づけを考慮すると、）末端にアルキル鎖を持つ分子の作る任意の層状液晶相の基本構造がマイクロ相分離構造であることを示す結果となっている。つまり、分子の形状異方性由来する排除体積効果によって、2 次元流体としてのエントロピー利得により層状液晶相が出現するという、「常識的な」理解に反し、ほとんどの実在層状液晶相における主たる形成要因が相分離であるということである。

従来の SmE 相のモデル³⁹⁾は一見したところ 3 次元の秩序を有する「結晶」であり、分子配向に乱れがあるという意味で異方性の柔粘性結晶と変わるところが無かった。一方、ここで明らかになった構造は、分子の重心が規則的に配列した「乱れた結晶」の分子配列とは全く異なり、コアとアルキル鎖が相分離した構造となっている。これは、SmE 相を液晶相に分類すべき分子論的な根拠であると考えられる。

以上のように、ボルツマンの原理（(1)式）を導きの糸とすることにより、常識的な構造モデルの不自然さに気づき、正しい構造モデルに到達することができた。前節の MMX 錯体でもそうであったように、微視的な状態数を反映するエントロピーは、分子運動についてのイメージを持つものに、他の実験では得られない豊かな情報をもたらす。

7. おわりに

熱測定を取り巻く環境からはじめて、研究成果の実例まで、熱測定に携わる読者の皆さんが、これからの研究を考える上でながしかのきっかけになりそうな話題を取り上げて紹介してきた。熱力学の理解の深まりは、より一層の優れた実験を求めている。その一方で、標準的な熱力学量の測定では、熱測定討論会の諸先輩方の目指した高精度・高精度測定の実現を通して、誰も想像しなかった現象を明

らかにする事と、これまでのデータの蓄積を生かして新しいデータの追加によって研究対象の本質に迫ることが重要である。さらに、これまでのデータの蓄積を前提に、そこから新しい知見を抽出する方法論の開拓についての議論も熱測定討論会に相応しい討論主題であろう。今後の発展のために読者諸氏と共に研究を楽しみつつ力を尽くしたいと考えている。

謝 辞

本稿の内容に関する責任は全面的に筆者にあるが、いろいろなことを考えながら研究を進めていくことができたのは大阪大学理学部・大学院理学研究科において、千原秀昭、阿竹 徹岡先生の下で広い視野でものを見ることを教えていただいたことと、そしてその後、東京工業大学、東京都立大学、大阪大学、筑波大学と職場を変えながら多様な物質を対象に物性研究に従事したことが大きな背景となっている。ご指導いただいた諸先生と共同研究者に心よりお礼を申し上げる。また、第2節については、畏友 田崎晴明氏の存在抜きにこうした耳学問をする事は無かったと断言できる。氏の周辺にいて見聞きしたことを下敷きに筆者の責任でまとめた文章であることを再度強調した上で、謝意を表したい。後半で紹介した内容は多くの共同研究者との研究成果に基づいている。引用した文献の共著のみなさんにお礼を申し上げる。

文 献

- 大野克嗣, 「非線形な世界」, 東京大学出版会 (2009).
- たとえば, E. H. Lieb and J. Yngvason, *Phys. Rep.* **310**, 1-96 (1999).
- たとえば, S. Sasa and H. Tasaki, *J. Stat. Phys.* **125**, 125-227 (2006).
- 田崎晴明, 熱測定 **36**, 157-164 (2009).
- 田崎晴明, 「熱力学 = 現代的な視点から」, 培風館 (2000).
- 佐々真一, 「熱力学入門」, 共立出版 (2000).
- 清水 明, 「熱力学の基礎」, 東京大学出版会 (2007).
- 田崎晴明, 「統計学 I, II」, 培風館 (2008).
- S. Sugiura and A. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 240401 (2012).
- S. Sugiura and A. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 010401 (2013).
- C. Jarzynski, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2690-2693 (1997)
- G. E. Crooks, *Phys. Rev. E* **61**, 2361-2366 (2000).
- たとえば, S. Goldstein, T. Hara and H. Tasaki, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 140401 (2013).
- 横川晴美, 山内 繁, 松本隆史, 熱測定 **34**, 14-21 (2007).
- R. D. Chirico, M. Frenkel, J. W. Magee, V. Dikya C. D. Muzny, A.F. Kazakov, K. Kroenlein, I. Abdulagatov, G. R. Hardin, W. E. Acree, Jr., J. F. Brenneke, P. L. Brown, P. T. Cummings, T. W. de Loos, D. G. Friend, A. R. H. Goodwin, L. D. Hansen, W. M. Haynes, N. Koga, A. Mandelis, K. N. Marsh, P. M. Mathias, C. McCabe, J. P. O'Connell, A. Pádua, V. Rives, C. Schick, J. P. M. Trusler, S. Vyazovkin, R. D. Weir, and J. Wu, *J. Chem. Eng. Data* **58**, 2699-2716 (2013).
- たとえば, 山村泰久, 齋藤一弥, 熱測定 **25**, 33-42 (1998).
- J. L. Baudour, H. Cailleau, and W.B. Yelon, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33**, 1773-1780 (1977).
- J. L. Baudour, Y. Delugeard, and H. Cailleau, *Acta Crystallogr., Sect. B* **32**, 150-154 (1976).
- K. Saito, T. Atake, and H. Chihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 2327-2336 (1988).
- Y. Yamamura, K. Saito, I. Ikemoto, and M. Sorai, *J. Phys.: Condensed Matt.* **10**, 3359-3366 (1998).
- K. Saito, T. Atake, and H. Chihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 679-688 (1988).
- K. Saito, T. Atake, and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 539-548 (1985).
- K. Saito, Y. Yamamura, and M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 2713-2718 (2000).
- たとえば最近の総説として H. Iguchi, S. Takaishi, and M. Yamashita, *Chem. Lett.* **43**, 69-79 (2014).
- M. Mitsumi, K. Kitamura, A.I. Morinaga, Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi, Y. Iso, H. Kitagawa, and T. Mitani, *Angew. Chem.* **41**, 2767-2771 (2002).
- M. Mitsumi, T. Yamashita, Y. Aiga, K. Toriumi, H. Kitagawa, T. Mitani, and M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **50**, 4368-4377 (2011).
- S. Ikeuchi, K. Saito, Y. Nakazawa, A. Sato, M. Mitsumi, K. Toriumi, and M. Sorai, *Phys. Rev. B* **66**, 115110 (2002).
- S. Ikeuchi, K. Saito, Y. Nakazawa, M. Mitsumi, K. Toriumi, and M. Sorai, *J. Phys. Chem. B* **108**, 387-392 (2004).
- S. Ikeuchi, Y. Yamamura, Y. Yoshida, M. Mitsumi, K. Toriumi, and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **83**, 261-266 (2010).
- S. Ikeuchi and K. Saito, *Curr. Inorg. Chem.* **4**, 74-84 (2014).
- Y. Yamamura, H. Saitoh, M. Sumita, and K. Saito, *J. Phys.: Condensed Matt.* **19**, 176219 (2007).
- Y. Miyazaki, Q. Wang, A. Sato, K. Saito, M. Yamamoto, H. Kitagawa, T. Mitani, and M. Sorai, *J. Phys. Chem. B* **106**, 197-202 (2002).
- Y. Yamamura, H. Shimoi, M. Sumita, S. Yasuzuka, K. Adachi, A. Fuyuhiko, S. Kawata, and K. Saito, *J. Phys. Chem. A* **112**, 4465-4469 (2008).
- S. Ikeuchi, Y. Miyazaki, S. Takeda, T. Akutagawa, S. Nishihara, T. Nakamura, and K. Saito, *J. Chem. Phys.* **123**, 044514 (2005).
- Y. Yamamura, T. Tsuji, K. Saito and M. Sorai, *J. Chem. Thermodyn.* **36**, 525-531 (2004).
- Z. Malarski and R. Szostak, *Lett. Nuovo Cimento* **40**, 261-262 (1984).
- Y. Yamamura, Y.-t. Suzuki, M. Sumita, and K. Saito, *J. Phys. Chem. B* **116**, 3938-3943 (2012)
- 齋藤一弥, 熱測定 **40**, 2-9 (2013).
- J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208-1209 (1957).
- D. Demus, J. W. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, and V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2A, WILEY-VCH (1998).
- K. Horiuchi, Y. Yamamura, R. Pelka, M. Sumita, S. Yasuzuka, M. Massalska-Arodz, and K. Saito, *J. Phys. Chem. B* **114**, 4070-4075 (2010).
- Y. Yamamura, T. Adachi, T. Miyazawa, K. Horiuchi, M. Sumita, M. Massalska-Arodz, S. Urban, and K. Saito, *J. Phys. Chem. B* **116**, 9255-9260 (2012).
- T. Adachi, Y. Yamamura, M. Sumita, M. Ueda, S. Ito, and K. Saito, *Liq. Cryst.* **39**, 1340-1344 (2012).
- T. Adachi, H. Saitoh, Y. Yamamura, M. Hishida, M. Ueda, S. Ito, and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 1022-1027 (2013).
- T. Miyazawa, Y. Yamamura, M. Hishida, S. Nagatomo, M. Massalska-Arodz, and K. Saito, *J. Phys. Chem. B* **117**, 8293-8299 (2013).
- K. Saito, T. Miyazawa, A. Fujiwara, M. Hishida, H. Saitoh, M. Massalska-Arodz, and Y. Yamamura, *J. Chem. Phys.* **139**, 114902 (2013).