

ベースライン再考 — 完全な分離が困難な熱異常による転移エントロピーの見積りの一例 —

秩序-無秩序型相転移の転移エントロピーは、相転移を担う自由度が取りうる状態の数によって決まります。よく知られているイジングスピンにおいては、取りうる状態の数は2であり、転移エントロピーは $R \ln 2$ (R : 気体定数) になります。結晶中の原子・分子がわずかに変位することにより生じる構造相転移にも秩序-無秩序型があります。対極に位置する転移機構としては変位型というものもあります。変位型の転移エントロピーは秩序-無秩序型に比べてとても小さいとされており、熱容量測定から得られる転移エントロピーの大きさから相転移機構を判断することがしばしば行なわれます。

しかしながら、必ずしも転移エントロピーだけでこの判断が行なえるとは限りません。というのは、他の手法による測定から秩序-無秩序型であることが支持されている構造相転移であっても、熱容量測定で決められた転移エントロピーが $R \ln 2$ よりかなり小さな値しか取らないことがあるからです。例えば、*p*-terphenyl (Fig. 1) は分子長軸まわりに分子がねじれる自由度を持ち、この分子内自由度に関する構造相転移を示します。室温では分子は平面に見えます

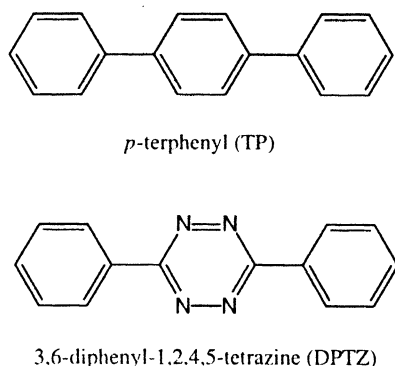


Fig. 1 Structures of molecules.

が、相転移温度 (193.5 K) 以下では隣り合うベンゼン環が交互にねじれます。室温における詳細な構造解析から、平面に見える分子は2つのねじれ方をした分子の統計平均であることが指摘されており、室温相は無秩序相とされています。さらに、他の実験

からも秩序-無秩序型であることが支持されています。しかしながら、これまで報告されている転移エントロピーは $0.5 \sim 1.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、程度の差はあれ、 $R \ln 2 \approx 5.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ よりとても小さい値です。

この秩序-無秩序型の性質と転移エントロピーの大きさとの矛盾の原因は“過剰熱容量”を見積もるために必要なベースラインの問題です。秩序-無秩序型相転移を示す代表的な系であるスピン系では、スピンの配向に関する熱異常を格子振動が寄与する熱容量から分離することは容易です。しかしながら、*p*-terphenylのように、分子の配向に関わる相転移では、熱容量を分子内振動や格子振動によるものと分子の配向によるものとに分けることが困難です。さらに、*p*-terphenyl の相転移は2次元的な分子間相互作用に主に支配されていて、相転移領域の高温側と低温側に長い“すそ”を引くため、適切なベースラインを引くことは一層難しいという事情もあります。したがって、熱容量測定からだけでは、測定から得た転移エントロピーがその相転移に対する本質的な値なのか、氷山の一角しか評価していないのか、を明確に判断するのは難しい問題です。事実、*p*-terphenyl についてこれまでに報告された論文で、この問題を指摘して正しくは $R \ln 2$ になるとしているものもあります。

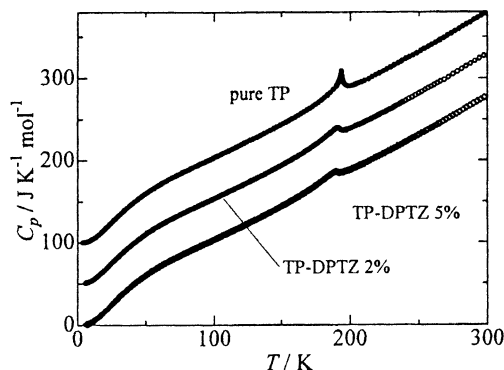


Fig. 2 Measured molar heat capacities of the TP-DPTZ 2% and 5% mixed crystals, and pure *p*-terphenyl.

この *p*-terphenyl の相転移に関して、転移エントロピーから相転移機構に関する知見を得るために次のような試みを行ないました。 *p*-terphenyl (TP) と同様の分子構造を持つ 3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTZ) (Fig. 1) を 2.05% (TP-DPTZ 2%) および 4.87% (TP-DPTZ 5%) 含む混晶の熱容量を測定しました (Fig. 2)。DPTZ は *p*-terphenyl と異なりオルト位の水素原子間立体反発が無いため、分子は平面配座が最も安定になります。つまり、取りうる 2 つの配向が無いことになり、この系はスピン系に非磁性原子が混入した混晶 (希釈系) と同様の系となります。実際、TP-DPTZ 混晶の熱異常の変化はスピン系で見られた変化と同様、濃度変化に伴い熱異常が小さくなり、よく似た濃度依存性を示します。

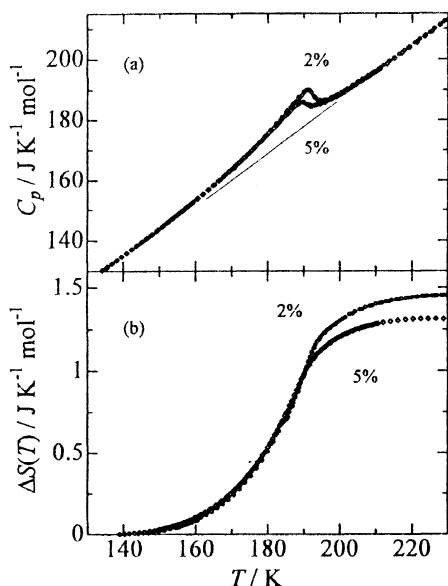


Fig. 3 (a) Measured molar heat capacities around the twist phase transition of the TP-DPTZ 2% and 5% mixed crystals. The solid line is a working baseline to estimate “excess heat capacities”. (b) Temperature evolution of the “excess entropies” of the TP-DPTZ 2% and 5% mixed crystals. The difference in “excess entropy” at high temperature shows that the inherent entropy of transition is $R \ln 2$ for pure *p*-terphenyl.

ごく少量の非磁性原子が混ざった希釈系では、その転移エントロピーの値は系中のスピンの個数で決まります。TP-DPTZ 混晶においても、2つのねじれ配座を持たない DPTZ 分子の数に比例して転移エントロピーが減少することになります。2%および5%

混晶の熱容量曲線は転移温度近傍を除くとほぼ一致している (Fig. 3a), これら 2 曲線に共通のベースラインを引き、熱異常を分離し、温度で割ったものを積分しました (Fig. 3b)。すると、これら 2 つの混晶系における “転移エントロピーの差” が得られます。この差の値は秩序-無秩序型の転移エントロピーである $R \ln 2$ の 2.3% となり、DPTZ の濃度差 (約 2.8%) とほぼ一致しました。つまり、*p*-terphenyl のねじれ相転移の真の転移エントロピーは $R \ln 2$ であることになり、その転移機構は秩序-無秩序型であることが転移エントロピーの大きさからも実証されたこととなります。

ここで紹介した方法は、適用できる系が限定されるため、必ずしも相転移機構解明の有効手法になるとは限りません。しかし、熱異常の分離の際に必ずといって良いほどついてまわる “ベースライン決定の任意性” に関係なく熱異常の持つ正しい情報を知ることができるので、非常に有益な手段であると考えられます。

(山村泰久)

参考文献

- 山村泰久, 齋藤一弥, 池本 勲, 徂徠道夫, 日本物理学会第 52 回年会 (名古屋), 29pYD-3 (1997).
Y. Yamamura, K. Saito, I. Ikemoto and M. Sorai, submitted to *J. Phys.: Condensed Matter*.