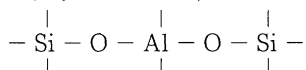


モルデナイトに吸収されて一次元に並んだ窒素分子 ——その振動と回転状態——

モルデナイトはゼオライトの一種で、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の組成をもつ結晶です。これを脱水してやると、そこには、



を骨格とした見事な一次元の細孔（チャンネル）ができます（図1）。その断面はほぼ楕円形（長径7 Å, 短径5.8 Å）をしています。分子サイズの大きさなので分子ふりとして、また反応触媒としても実用面では極めて重要な役割を果たしています。わたしたちの興味は、この細孔にやっと入るような分子を詰め込んだ場合に、中でその分子がどのような運動をするのだろうかということです。そこは一次元の世界なのです。

最初に取り上げたのは窒素です。この系については、室温付近で吸着等温線の測定を行った研究が高石らによって1970年代にすでに行われ、示唆に富むさまざまな考察が成された結果、①窒素分子は細孔中で一次元的に自由な並進運動をしている、②細孔断面方向には振動運動をしている（1分子当り自由度2）、③回転的振動から自由回転へと移行する転移がこの温度域でみられることが結論されました。しかし、もっ

と定量的な議論はできないかということで、本研究では直接、熱容量測定することによってエントロピーを求めることを考えました。系に残余エントロピーが無い限り、両方法で求めたモルエントロピーは熱力学的に等価なはずで

す。モルデナイトに、ほぼぎっしりと詰められた窒素の熱容量を3～80 Kの範囲で測定しました（図2）。バルク固体の窒素では約36 Kに相転移があり、約63 Kで融解するのですが、この場合にはこの温度域で熱異常は見られませんでした。つぎに、この熱容量の寄与を解析してみました。デバイモデルでは説明できそうにありません。窒素は細孔中にぎっしりと詰まっているので、細孔中での自由な並進運動は考えられません。そこで、このような低温では、①細孔の長さ方向の振動（自由度1）、②断面方向の振動（自由度2）、③回転的振動（自由度2）が起こっていると考え、アインシュタインの特性温度を求めてやりました。その結果得られた、①38 K、②100 K、③181 Kの値は測定温度域の実測の熱容量をよく再現しています（図2）。このことからモルデナイト中の窒素分子は低温では極めて異方的な振動運動をしていること、また回転運動は極端に束縛されていて回転的振動の状態

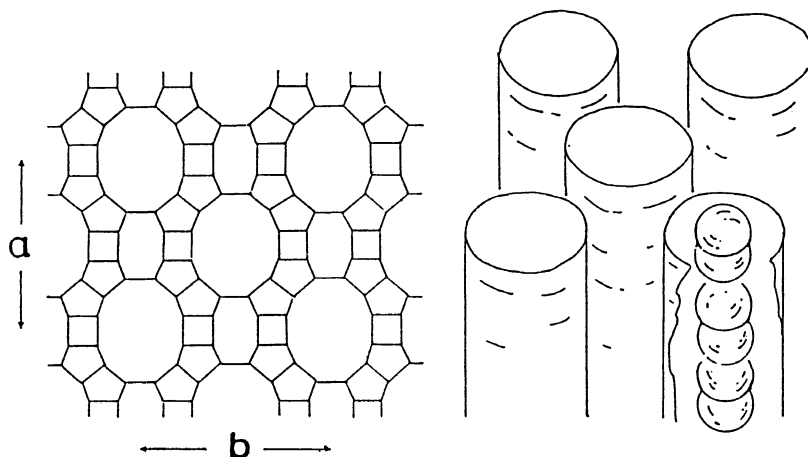


Fig. 1 The crystal structure of mordenite.

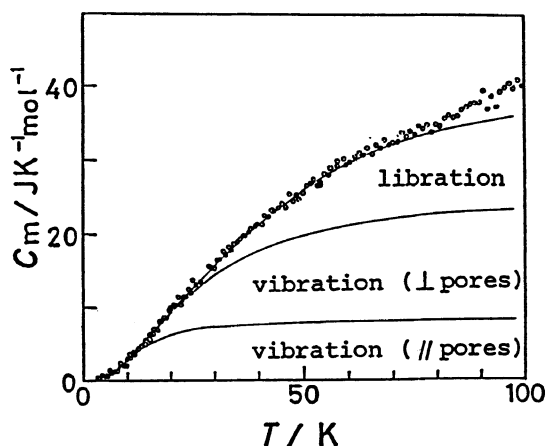


Fig. 2 The molar heat capacity of N_2 absorbed in mordenite and its breakdown.

にあることが分かります。

温度が高くなると吸収されていた窒素が細孔から出ていくので、われわれの方法では補正が必要になります。実際、今回の測定でも80 K以上で、熱容量は見かけ上大きな値を示し始めました。一方、吸着等温線が測定された最低温度は190 Kでした。こちらは、圧力測定が厳しくなるのです。それでは、80 Kから190 Kの間で何か大きな変化が起こるのでしょうか。そこで、双方から求めたモルエントロピーをひとつのグラフ上にプロットして、今回の結果を外挿してみました（図3）。ほぼスムーズにつながることが分かります。つまり、この間の温度域では窒素分子の熱運動に劇的な変化はみられないはずです。

つぎに、もし回転運動が低温での回転的振動から高温での自由回転に移行した場合にエントロピーにどれだけの“とび”が見られるかを計算してみました（図3の一点鎖線）。その結

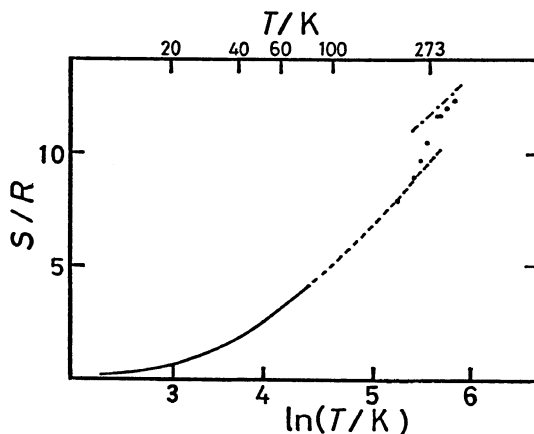


Fig. 3 Temperature dependence of the thermal entropy of N_2 absorbed in mordenite obtained from the heat capacity measurements at lower temperatures (—) and isotherm measurements at higher temperatures (●).

果、吸着等温線の測定によって室温付近で観測されたジャンプはほぼ説明されることが分かりました。やはりモルデナイト中では、このような高い温度ではじめて窒素分子が回れるようになるものと結論できます。

バルクの結晶では、三次元的に最も自由エネルギーを下げるような構造が実際に安定相として出現するのですが、このような細孔中に吸収されて一次元的に並ぶのを強制された場合に、どのような分子運動が起こり、物性に変化が見られるかは非常に興味深いところです。

参考文献

河岸健二，稲葉 章，千原秀昭，第25回熱測定討論会（大阪），1218（1989）。