

エントロピーゼロの無秩序性：熱力学第3法則の弱い破綻

熱力学第3法則は「エントロピーの絶対値は自然によって決められている」という法則である。エネルギーの原点はどこにえらんでもよいが、エントロピーはそうではない。エネルギーのもっとも低い状態がただ一つだけであり、物質から熱エネルギーを奪って行くと最終的にその状態に近づく。基底状態の縮重度が1であるというのは大変納得しやすい。物質の体積や磁化、電気分極などの大きさも外場に応じて自然によって決められていてその原点を任意に選ぶことはできないが、エントロピーと違ってこれらの量には第2、第3法則にあたるものがない。このように熱力学にでてくる種々の量が基本的な点で異なる性質をもつのは興味深い。

エントロピーは無秩序性の程度を表し、その値はゼロケルビンでゼロに近づくのではあるが、実際どの程度まで小さくなるのであろうか。1 cm³の単結晶が一つ試料ビンのなかにある場合と、1 mm³の結晶 1,000 個が同じく試料ビンにある場合を比べると後者の方が乱雑で、無秩序度が高いように思える。確かにそうなのだが、そのことによるエントロピーは極端に小さい。一つの結晶粒の取りうる位置の数(その分だけエントロピーが大きい)が如何に多くても、対数関数の威力でエントロピーは非常に小さい値となる。例えば一個の結晶粒が 10^{23} (これは単に非常に大きい数の例)の異なる配向を取るとしても 1000 個の結晶粒のエントロピーは 4×10^{-18} J/K

であって、実際非常に小さい。だから散らばった砂粒のような日常的なスケールの無秩序は事実上エントロピーゼロの無秩序である。ところが物質 1 cm³の標準状態におけるエントロピーは、ものによるが、10 J/K くらいである。またこの値に付随する実験誤差は小さく見積もっても 0.01 J/K 程度である。だから実験的に決めうるエントロピーの正確度と巨視的無秩序性のエントロピーのあいだに 10^{16} の開きがある。分子・原子のレベルの無秩序性は極端に無秩序なのである。

第3法則は弱い法則であって、その成立の要件(系が熱平衡にあること)が満たされないことがよくある。ガラス形成物質はそのようなものとして理解される。しかし、もし隣接分子の相関が強くて 10 分子程度まとまって局所秩序性をもつとすれば、そのことによってエントロピーは大変小さくなり、分子レベルの無秩序であっても、現在の実験精度からは残余エントロピーがあると結論できないこともある。

レゾルシン酸水和物は図1に示すような水素結合系からできあがっている。この構造は空間群の対称性(とこの長さの水素結合では2極小型だという経験則)から水素原子の位置に関して無秩序である。すなわち図示した二つの構造は等価であって、この構造が決められた 300 K においては配置エントロピーをもっている。これまでの経験では、無秩序は低温において相転

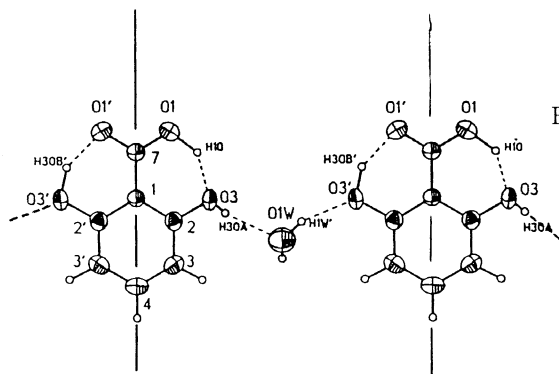


Fig.1 A part of the crystal structure of resorcylic acid monohydrate showing one of the two disordered states of the hydrogen bond system. (Gdaniec and Gilski, *Acta Crystallogr.* C50, 1622-1626(1994))

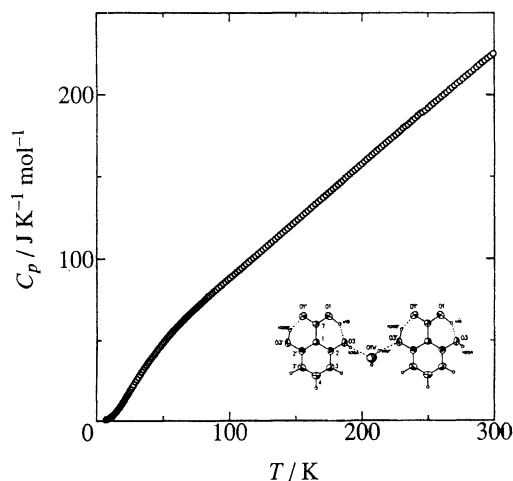


Fig.2 Heat capacity curve of resorcylic acid monohydrate.

移を経て秩序化するか、無秩序のままガラス化する。ところが図2のように、熱容量曲線は何の異常も示さず、またガラス化のしるしである緩和現象も見られない。この結果はガラス転移温度が熱測定を行った温度より上にあるとしても解釈できるが、以下に述べるようにここではもう一つ別の解釈もできる。

図2の水素結合を詳しく見ると、「氷の条件」を満たしていることが分かる(氷の条件については本号 44 ページ参照)。しかしこれには大きい代価が払われている。つまり一つの分子の中の水素原子の位置は右または左隣の分子の水素結合によって完全に決められる。したがって、そのエントロピーは水素結合の鎖1本について $k\ln 2$ である。つぎにこの無秩序性の程度を計算しよう。鎖の数は1モルあたり $(N_A)^{2/3} = 10^{16}$

本であるから、モルエントロピーは $k \times 10^{16} \times \ln 2 = 5 \times 10^{-8} \text{ J/K mol}$ である。これは残余エントロピーの自然な単位 5.8 J/K mol に比べて事実上ゼロの小さい値である。上述の構造は結晶全体にわたっての平均であって、たいへんな無秩序状態にあるように見えるが、実際はエントロピー無限小の無秩序なのかもしれないというのが結論である。

このような無秩序状態を我々は熱的非平衡にあると考えている。その意味で第3法則にとって苦にならない無秩序性である。しかし Canright and Watson は平衡状態でなお第3法則が成立しない系があることを証明した (*J. Stat. Phys.*, **84** (Sept. 1996))。その主旨は1次元イジングモデルでスピンの大きさと相互作用のレンジが適当に大きいとすれば基底状態はスピンあたり有限の縮重度をもって縮重しているということである。(正確には、相互作用パラメーター空間の中で、そのようになっている領域の比率が有限である。) つまりある種の1次元系では最低エネルギーの状態がたくさんあって、ゼロでない示量性エントロピー(サイトあたり有限の値をもつエントロピー)を与えることを彼らは証明した。従って熱力学第3法則は熱平衡条件下でも破られることがある。Canright and Watson は SiC 結晶の積み重なり不整をその例と考えている。つまり一つの面を一つのイジングスピンと考えると、面の繰り返し方(隣の面との相互関係)が本質的に無秩序でありうるというのである。レゾルシン酸の場合はイジングスピンの並んだ面を考えることになる。この場合にも基底状態が無秩序であり得るか否かはまだ研究されていない。

(松尾隆祐, 村岡憲樹, 河野健一)