50 周年記念号 第3部

結晶学と熱測定, その将来は

東京工業大学応用セラミックス研究所 阿竹 徹

Tooru ATAKE: Crystallography and Calorimetry — Future Trend in the 21st Century

1. はじめに

昨年(1999年)の日本結晶学会年会において、仁田 勇先生の御生誕100年記念行事に出席させていただいた。ちょうど私の恩師、関 集三先生が化学史研究(第25巻4号)に書かれた「仁田 勇先生と結晶化学」(日本の化学者 第8回)¹⁾を拝読したときでもあり、合わせて大変感銘を受けた。またこの機会に、1989年に日本結晶学会より発行された「日本の結晶学—その歴史的展望—」²⁾を再読し、今更ながら日本における結晶学の伝統に圧倒される思いがしている。今世紀から来世紀に橋渡しする記念すべき年に50周年を迎える日本結晶学会に対し、日本熱測定学会が主催する熱測定討論会は昨年(1999年)第35回目を迎えた。奇しくも熱力学の関先生の御誕生は結晶学の仁田先生に遅れること16年である。物質科学の基礎は構造と物性という2大分野で支えられているのであり(これに反応を加えると仁田先生の“化学の3角形”となる。因みに仁田先生の“自然科学の4面体”は物理学—化学—生物学—地学・宇宙学を頂点とし、同じく“化学の三角両錐”は物質—エネルギー—構造—物性がそれぞれ各頂点に位置している。いずれも要点を突いていて極めて示唆的である。), 結晶学の果たしてきた役割の重要性は言うまでもない。また物質の構造の安定性は熱力学で理解されるのであり、両者は車の両輪のごとく相互に重要である。筆者は主として熱力学的研究の分野に居るが、もとより浅学の身であり、このような大命題を語ることはできない。本稿ではただ思いつくことのみ記して御容赦を願いたい。

2. 結晶学と熱力学

結晶学の原点は、天然に産する宝石などの結晶の美しさに魅せられた人類の知的好奇心にあるのではないだろうか。自然の美しさ、不可思議さに感動し、それを収集して整理し、体系化して法則性にまで導こうとする人類の英知は、およそすべての科学の出発点たる博物学にま

自然科学の4面体

化学の3角形

化学の3角両錐

図1 自然の理解 (仁田 勇先生)

ず集約されると言える。18世紀末のHaüyによる有理指数の法則に始まり、晶族や空間群など結晶の対称性に関するいくつかの法則が、原子や分子の存在を知ることなく導き出されている。後に、それらが原子や分子の存在が明らかになることにより実証され、さらに詳細で厳密な構造の理解に導かれた歴史は、素晴らしく感動的である。

熱力学でもまたその出発点において、原子や分子の実在を知ることなく、極めて美しい理論体系が構築された。産業革命における熱機関の効率という応用面で果たした役割の重要性と同時に、構築された美しい科学体系もまた感動的である。

その後、原子や分子の存在が実証され、量子力学や材料科学がエレクトロニクスの発達を導き、コンピュータがくまなく行き渡るようになって結晶学の研究の様相は一変したのではないだろうか。今や高度に自動化された構造解析装置が瞬時にして結晶構造解析を済ませてしまう。20世紀初頭、1つの結晶のX線回折データの解析に数ヶ月を要していた頃とは隔世の感がある。それは、結晶においては対称性と周期的境界条件という極めて強い束縛条件があることから、原子や分子の存在は直ちに結晶構造の理解に導かれ、回折現象によって得られたデータはコンピュータによる処理に極めてよく適合するからであると言える。最近の結晶学の発展はまさに目を見張るばかりであり、そのことは日本結晶学会誌の特集記事に端的に現れている。曰く、分子結晶のダイナミクス (37 (1) 1995), タンパク質結晶学と構造生物学 (38 (1) 1996), 放射光X線結晶学で今何ができるか? (39 (1) 1997), 水素結合における構造物性と機能 (40 (1) 1998), 特殊条件下の構造研究の新展開 (41 (1) 1999), SPring-8での構造研究—今何ができるか— (42 (1) 2000), 等々いずれも筆者のような構造解析の専門外の者にも基礎科学と応用の両分野における結晶学の重要性がよく理解できる。物質科学における結晶構造解析の重要性は依然として不変であり、高度に自動化された解析装置がますます普及して行くものと思われる。

対称性と周期性という数学的簡略化を可能とする条件こそは結晶の特徴であり、機械的に取り扱うことができる。構成粒子の原子や分子が対称性と周期性という絶対的束縛条件によってバルクとしての結晶に直結できることは驚くべきことである。最近では原子や分子を直接観ることができるようになって、このことの重要性が薄れて感じられているかのように見受けられるが、決してそうではない。原子や分子の情報から未知の結晶構造を予言することはできない。³⁾ 比喻が適当ではないかもしれないが、人間に関する知見を極限まで得ても、その集団としての社会を予知することはできないように、構成粒子の原子から 6×10^{23} 個の集団系の物性に至るには、極めて大きな飛躍を要するのであると言わなければならない。

ろうか。このことは、熱力学においては更に切実に理解できる。熱力学においては、構成粒子の原子や分子からバルクの熱力学的性質に繋ぐために、統計力学を必要としたのである。熱力学第3法則はまさに統計力学によりその本質的な理解が可能となる。

結晶構造解析が主としてエレクトロニクスおよびコンピュータの発達により飛躍的に進歩したと較べると、熱測定は発達が遅れていると言わざるを得ないが、いわゆる熱分析装置については最近の普及振りはめざましいものがある。バイオ研究分野における熱測定装置の発達も注目値する。また熱容量 (比熱) 測定についても、微量の試料で測定可能な緩和法による市販装置が普及し始めている。

3. 残された問題点とその将来

結晶構造に対称性と周期性という絶対的な束縛条件がある限り、解析装置の発達は現在のエレクトロニクスなどの発達と同期して進行することは当然のことと考えられる。しかしながら、結晶構造の議論においては温度の効果を忘れてはならない。絶対零度においてのみエネルギー (エンタルピー) で議論できるのであり、温度上昇とともにエントロピーの寄与が増大する。温度上昇によって起こる相転移現象は、まさにエネルギー的には最安定でないにもかかわらず、ギブズエネルギー (自由エネルギー) に対するエントロピーの寄与がそれに勝ることにより別の結晶構造に移ることによる。したがって結晶構造解析を行った温度より低温に相転移があるときは、高温相の構造の安定性を議論するには注意が必要である。多くの理論的計算が絶対零度において行われているが、実際の結晶を考えると温度 (エントロピー) の効果を忘れてはならない。

さらに重要な点は、現実の物質は決して完全結晶ではないことである。不純物効果はもちろんのこと、たとえ純物質であっても、欠陥の発生から逃れることはできない。それは温度上昇とともに必然的に発生するからである。その本質は乱れであり、周期性に基づく回折現象によっては決して解明できないものである。統計力学と計算機によるシミュレーションが必要となるが、実験による検証は乱れを定量化することによってのみ可能である。乱れの定量化は熱測定によるエントロピー値の実測による他はなく、ここにも物質の構造研究と熱測定の重要な接点がある。さらにガラスにおいては乱れの定量化ばかりでなく、本質的に時間依存する非平衡凍結状態における取り扱いが必要となる。

このような実験的研究を遂行するために必要な熱測定技術は完成しているとは言えない。それは、対象とする熱が最も低品位のエネルギー形態であり、エレクトロニクスに直結した精密測定と自動化が困難であることによ

る。とりわけ、スペクトロスコピーにおけるような共鳴現象を利用した精密測定が不可能であることは熱測定の本質に由来するものである。化合物における結合エネルギーの絶対値は燃焼熱測定で決められるが、高い精度と確度を得ることは容易ではない。⁴⁾ 物性研究に不可欠な熱容量（比熱）の精密測定も同じ事情にある。⁵⁾ これらは、DSCに代表される動的な簡便手法、いわゆる熱分析によっては決して解決できないものであり、熱力学関数値の絶対値を決定し得るカロリメトリー（熱量測定）による他はない。それにはいかなる決め手もなく、ただ極めて地味な努力の積み重ねが必要とされる。

カロリメトリーは、温度計測（温度計と温度目盛）、温度制御、エネルギー測定という3つの基本技術から構成されるが、温度計測には問題点が多い。⁶⁾ 断熱法による熱容量（比熱）測定では温度制御と温度計測が最も重要であるが、国際温度目盛で決められた標準白金抵抗温度計では、室温において10万分の1度が測温限界であり、100万分の1度はサーマルノイズのレベルである。また、温度制御とエネルギー測定に万全を期しても、熱容量（比熱）の絶対値の確度を0.1%とするには1g以上の試料量の確保が必要であり、mgオーダーの試料量での測定の実現が深刻な課題となっている。

4. エレクトロニクスからイオニクスへ

20世紀はまさにエレクトロニクスの時代であった。それは更にフォトニクスへと発展しているが、これまでの経過から当然予測される流れであろう。エレクトロニクスにおいてもフォトニクスにおいてもエネルギーが高く、そのようなハイエネルギーレベルの科学技術こそ20世紀を特徴づけるものであったと言えよう。これに対し、21世紀を特徴づける新しい潮流はサーマルエネルギーレベルにあるのではないだろうか。電子レベルでなく、原子、分子レベルが中心的役割を果たすべき時代と考えられる。そこでは、物質の構造とその安定性が重要なファクター

となるに違いない。周期性に依存し、回折現象に基づいた構造解析を越えて、欠陥と乱れおよび広義の物理的および化学的不純物効果を中心に取り入れた構造学とその安定性を決める熱力学が重要な役割を果たすことが期待される所以である。燃料電池に代表されるイオニクスやバイオ関連の研究では、まさにイオンや原子および分子が主役であり、環境問題にもかかわってくるものと予想される。原子や分子に関する知見が極限的なまでに得られているように見えて、実は結晶構造の予言は困難であり、相転移についてもその機構を解明することが精一杯の現況を乗り越え、さらなる法則性に至ることができる世紀になるであろうか。その発展を期待したい。

文 献

- 1) 関 集三：化学史研究 **25** [4], 241 (1999).
- 2) 「日本の結晶学—その歴史的展望—」日本結晶学会 (1989).
- 3) 平野恒夫, 田島暢夫：日本結晶学会誌 **37**, 4 (1995).
- 4) Y. Nagano and T. Sugimoto: *J. Therm. Anal. & Calorimetry* **57**, 867 (1999).
- 5) 齋藤一弥, 阿竹 徹：日本結晶学会誌 **37**, 26 (1995). 阿竹 徹：固体物理 **24**, 763 (1989).
- 6) 阿竹 徹：化学と工業 **52**, 1397, 1490 (1999). 阿竹 徹, 齋藤一弥：固体物理 **26**, 515 (1991).

プロフィール

阿竹 徹 Tooru ATAKE
東京工業大学応用セラミックス研究所
Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan
Tel. 045-924-5343, Fax. 045-924-5339
e-mail: atake1@rlem.titech.ac.jp
最終学歴：1971年大阪大学大学院理学研究科博士課程
専門分野：物性物理化学