

## 交流法熱容量測定による結晶中における多粒子相関ダイナミクス検出の試み

Attempt to Detect Correlated Dynamics among Plural Particles in Crystal by AC Calorimetry

(日本化学会推薦)

代表研究者 筑波大学 齋藤 一弥 University of Tsukuba Kazuya SAITO  
共同研究者 筑波大学 山村 泰久 University of Tsukuba Yasuhisa YAMAMURA

Molecules perpetually move in gas, liquid and even in solid. Molecular dynamics has therefore been a central issue in physical chemistry that pursues understandings on properties of matter in terms of molecular language. Although many spectroscopic techniques including vibrational, NMR and neutron ones have been utilized to study molecular dynamics, they are essentially based on one-particle scheme. On the other hand, strong correlation effects among particles are known to be a key that brings many interesting phenomena such as phase transition. It is therefore desired to find spectroscopic strategy capable to detect correlation effects. According to Boltzmann's relation, entropy directly reflects the correlation effect. Heat capacity is a temperature derivative of entropy and can be measured in a spectroscopic manner by using AC calorimetry. In this project, an AC calorimeter workable over a wide frequency range (below 1 Hz to a few kHz) has been constructed. A commercial gas-sensor chip was used as a calorimeter body. Construction is still under way: A test measurement on a tiny crystal of TGS (ca. 5 ng) was successful. Besides the construction of the calorimeter, two crystals have been found that correlated dynamics could be clearly detected through studies utilizing adiabatic calorimetry.

### 研究目的

自然を構成する微粒子は絶え間ない運動を続けている。物質の性質を物理学の成果に立って分子レベルで理解しようとする物理化学にとって、それ故、分子の運動（ダイナミクス）は中心的な課題の一つといえる。この目的のために振動分光、磁気共鳴分光、中性子散乱など多様な分光学的な実験が使われている。しかし、残念ながら、こうした分光学的手法は多くの場合、あまりに微視的であるため、実験結果の解釈において一粒子描像を超えることは大変難しい。

一方で、分子間の相互作用とそれによる相関効果は、凝縮相における多種多様な興味深い現象の原因であり、多粒子間の相関効果の解明は避けて通ることのできない課題といえる。実際、相転移現象の研究においても、平均場近似の基本的な欠点が相関を取り扱わな

いことだったことは教訓的ともいえよう。この文脈において臨界現象の取り扱いとして相関を持ったダイナミクスが研究されたことは指摘しなければならないが、より一般的な（普遍性からは離れる方向の）物質の分子運動として多粒子相関がどれほど重要であるかについての物理化学的な研究はほとんど見あたらない。この意味で、普通の結晶において分子の運動がどの程度相関効果を持っているかを研究することは、今後、結晶中における分子運動の解明にとって中心的な課題となると考えられる。

上述の通り、凝集相における分子ダイナミクスの研究には種々の分光学的実験が用いられてきたが、それらによって相関効果を直接検出することは困難である。したがって、相関効果を（モデルを仮定することなく）直接検出できる分光学的な方法の開発が求められている。ここで自然の万物に妥当する熱力学とそのミクロな記述である統計力学に目を転じると、多粒子間の相関を直接反映する量としてエントロピーがあることがわかる。エントロピーは熱容量測定を通じて定量される。エントロピーはボルツマンの式によってミクロな状態数と関係づけられるため ( $S = k_B \ln W$ )、たとえば  $n$  個の粒子が相関を持って状態を変化させていけば、エントロピーそのものが  $n$  分の 1 になる。エントロピーや熱容量はもともと平衡状態で定義される量ではあるが、周期的な温度変調に対する応答として熱容量を定義し直すことができる。こうすることにより、熱容量を通じた分光法が可能なことがガラス転移の研究において既に示されている。したがって、周期的な温度変調に対する温度応答を通じて熱容量を測定する交流法熱容量測定（AC カロリメトリー）によって結晶中における多粒子相関ダイナミクスを直接、検出することが可能と考えられる。

以上のような背景をふまえ、本研究の目的は、多粒子相関ダイナミクスを視野に入れた凝縮相における分子ダイナミクスの全面的解明を目指し、①高周波数まで作動する AC カロリメータを試作して多粒子相関ダイナミクスを捉え得るかどうかを検証する、②実験対象として好適な系を探索することである。これを契機に、多粒子相関ダイナミクスという研究分野が形成されることを期待したい。

## 研究経過

### 1. AC カロリメータの試作と評価

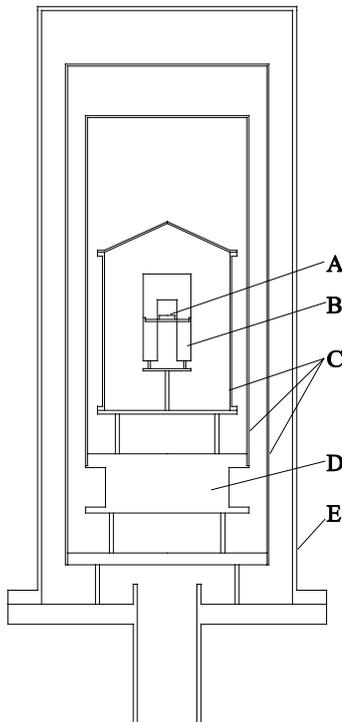


図1 熱量計の断面図。Aチップ、B熱浴、C遮蔽シールド、D熱アンカー、E真空排気槽。

分光学的な利用を前提にすると、試料を小型（薄く）にするほど試料内の熱緩和時間が短縮でき、測定周波数が拡大するので、微細加工を利用した市販のガスセンサーチップ（Xensor Integration, TCG-3880）を利用することとした。3.3 x 2.5 mm<sup>2</sup>のシリコンフレーム上のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜上にヒータ（0.1 x 0.05 mm<sup>2</sup>）とサーモパイルが形成されている。熱量計の全体図を図1に示す。熱ゆらぎを押さえるため、遮蔽シールド内に銅ブロックを配置し、チップのケースを銅ブロックと熱接触させた。全体を真空槽内に設置した。

測定にはチップ上のヒータにファンクションジェネレータから正弦波を供給し（0.1 mA程度）、生じた温度振幅をロックインアンプにより測定した。チップのみの周波数特性を図2に示す。チップの構成から予想されるモデル系は図3であり、このモデルによって得たパ

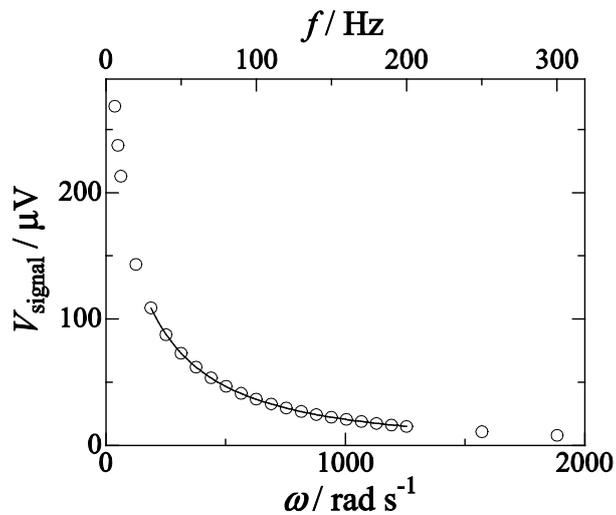


図2 チップのヒータに交流を印加した場合における熱電対出力の周波数特性。

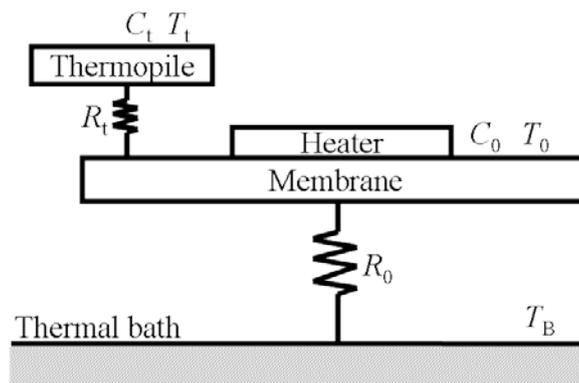


図3 チップの熱伝達モデル系。C<sub>0</sub>、C<sub>t</sub>はチップ薄膜、熱電対の熱容量。T<sub>0</sub>、T<sub>t</sub>、T<sub>B</sub>はチップ薄膜、熱電対、熱浴の温度。R<sub>0</sub>、R<sub>t</sub>はチップ薄膜と熱浴もしくは熱電対との間の熱抵抗。

表1 熱伝達モデルに基づくチップのパラメータ。

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| C <sub>0</sub> (薄膜の熱容量)     | 90.8 nJ K <sup>-1</sup>                |
| C <sub>t</sub> (熱電対の熱容量)    | 13.2 nJ K <sup>-1</sup>                |
| R <sub>0</sub> (薄膜-熱浴間熱抵抗)  | 6.66×10 <sup>4</sup> K W <sup>-1</sup> |
| R <sub>t</sub> (薄膜-熱電対間熱抵抗) | 6.43×10 <sup>4</sup> K W <sup>-1</sup> |

ラメータは表 1 のようになった。

誘電体試料（硫酸グリシン、TGS）を用いた測定結果を図 4 に示す。この測定結果は、チップのみの測定、グリースのみをチップに載せた測定、TGS 試料をグリースで固定した測定、の 3 シリーズの結果から計算したものである。強誘電相転移による熱異常が捉えられている。試料が非常に小さく、秤量は困難であり、また外形の正確な測定も困難なため、絶対値は 320 K における

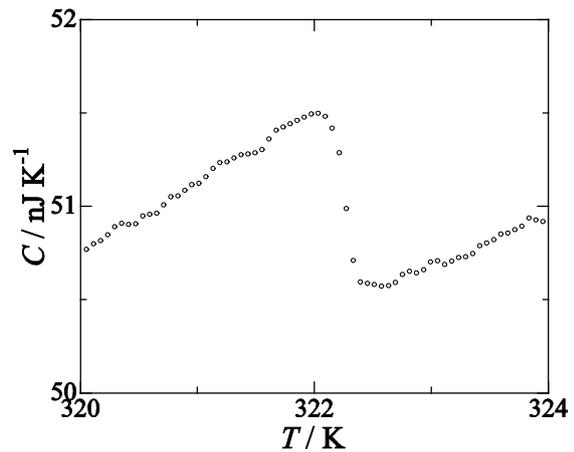


図 4 硫酸グリシン（TGS）の熱容量。

文献値を用いてスケールした。この熱容量から実験に用いた試料は約 5 ng と計算された。これは、外形の寸法からの概算値と概ね一致している。グリースでの熱接触の問題から現状では数十 Hz での実験にとどまっているが、グリースの選択、試料の固定法の工夫で測定周波数域を拡大できると考えられる。

## 2. 多粒子相関ダイナミクス系の探索

[水素結合二量体結晶トリシクロヘキシルメタノール ((C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>COH, TCHM)] 多くの水素結合性分子結晶では、水素結合のチェーンやネットワークが形成されるが、TCHM の結晶では 3 個のシクロヘキシル基という大きな置換基のため、そのような大規模構造は形成されず、二量体ができている。水素結合は OH•••OH という形式であり、高温相では 2 個の酸素原子の中央に対称中心がある。酸素原子間の距離は 2.93 Å であり、同時に 2 個のプロトンが間に存在するには短い。104 K に相転移があり、それ以下では小さい自発分極を示す。断熱型熱量計により熱容量を測定したところ、相転移によるピーク（104 K）、高温側に大きな熱異常の裾（150 K 付近）およびブロードな熱異常（350 K 付近）が見出された。エントロピーの温度依存性から、相転移では 2 個のプロトンが相関を持って配置を変えている（二量体の双極子が反転する）ため過剰エントロピーは約  $(R \ln 2)/2$  であり、350 K 付近の熱異常で約  $(R \ln 2)/2$  のエントロピーを獲得して、2 個のプロトンの配置の相関が無くなることが見出された。以上の挙動は、次のようなハミルトニアンで記述できる：

$$H = - \sum_i J_{\text{intra}} s_{iA} \cdot s_{iB} - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{\text{inter}} (s_{iA} + s_{iB}) \cdot (s_{jA} + s_{jB})$$

ここで第 1 項は二量体内の相互作用、第 2 項は二量体間の双極子相互作用であり、 $J_{\text{intra}} > J_{\text{inter}}$  である。350 K 付近では臨界現象とは違う形で相関効果を伴う熱異常がみられたので、相関

ダイナミクスを研究する上で非常に好適な系であるといえる。

[集積型無機錯体 $[\text{HdameI}]_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tdpd})_2] \cdot 2\text{THF}$ ] 水素結合により集積し、無限鎖構造を形成している錯体であるが、室温の構造に乱れが報告されている。断熱型熱量計により熱容量を測定したところ、150 K 付近に少なくとも 4 つの熱異常 (いずれも一次相転移) がみられ、複雑な相挙動をとっていることがわかった。過剰エントロピーは隣接分子の一部分の配向に相関があることを示す。この配向の相関は、分子間の相互作用 (立体反発) だけで決まっているのではなく、分子そのものの配座安定性にも関係していることを量子化学計算により明らかにした。複雑な相挙動は複雑な相関効果を示唆しているので、それぞれの結晶構造が明らかになれば、多粒子相関ダイナミクスの研究対象として大変興味深いと考えられる。

## 考察

AC カロリメータについては市販のチップを利用することで非常に少量の試料で測定が可能になったが、分光学的な実験のためには測定周波数ができるだけ高いことが望ましい。グリースの選定、試料セットの方法の改良、さらに蒸着による試料セットなどを試み、測定限界の拡大を図る必要がある。

当初、実験を計画していた  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 、 $\text{HfW}_2\text{O}_8$  や  $\text{Pt}_2(\text{MeCS}_2)_4\text{I}$  などにおいては、相転移の秩序変数が TCHM の低温相転移 (104 K) と同様、多粒子が相関した運動 (状態変化) であった。一方、TCHM の 350 K 付近の熱異常は、相転移に直接関係しない相関の崩壊に伴う熱異常である。当初より相関の崩壊に伴う熱異常を探索することが必要と考えていたので、そのような実例が見つかったことは今後の研究の展開に非常に重要であると考えている。熱量計の整備を早急にすませ、本格的な実験に取り組みたい。

## 研究発表

### 口頭発表

1. Y. Yamamura, K. Amano, H. Saitoh and K. Saito, "Low-Temperature Heat Capacity of Tricyclohexylmethanol", 8th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, PB-25 (Tsukuba, Japan, 2006).
2. Y. Yamamura, K. Amano, H. Saitoh and K. Saito, "Heat Capacity of Tricyclohexylmethanol", Thermo International 2006, (poster) (Boulder, USA, 2006).
3. Y. Yamamura, H. Saitoh, M. Sumita and K. Saito, "Structural and Thermodynamic Studies on Ferroelectric Molecular Crystal Tricyclohexylmethanol", Joint Conference of the Asian Crystallographic Association and the Crystallographic Society of Japan, PB22-155 (Tsukuba,

Japan, 2006).

4. 山村泰久、下居広泰、安塚周磨、安立京一、冬広明、川田知、齋藤一弥、  
“[Hdamel]<sub>2</sub>[Cu<sup>II</sup>(tdpd)<sub>2</sub>]·2THF の低温熱容量”、日本化学会第 87 春季年会、1PB-119 (大  
阪, 2006)。

誌上発表

1. Y. Yamamura, H. Saitoh, M. Sumita and K. Saito, “One-Dimensional Correlation in Dipolar  
Ising Crystal, Tricyclohexylmethanol: Crystal Structure Revisited and Heat Capacity”,  
*J. Phys.: Cond. Matt.*, in press.