



ものの性質を比熱ではかる

—— 阿竹研究室～工業材料研究所 ——

摂氏温度目盛は、もともと水の融点を 0°C 、沸点を 100°C とし、その間を100等分して刻まれる、と定義されていた。では、どうやって温度を100等分するのだろうかということについて、読者の皆さんは考えたことがあるだろうか。水銀にしるアルコールにしる、その体積は厳密に温度に比例するわけではないので、温度計に定規で等間隔に目盛を刻むわけにはいかない。他の単位のような明快な基準は温度には存在しないのである。

工業材料研究所材料基礎部門の阿竹徹助教授は小学生の頃からこのことについて疑問を持たれていたそうだ。そしてこの疑問がきっかけになって大学で物理化学を専攻し、物性についての基礎研究をされている。現在阿竹研究室では酸化物超伝導体やフラーレン(C_{60} 、 C_{70} のような中空球状の



阿竹 徹 助教授

炭素分子の総称) などの最先端の研究テーマの基礎研究で、世界最高水準のデータを出し続けている。今回の取材では、温度測定とフラーレンについて重点的に話をうかがうことにした。



炭素の第3の同素体を持つ無限の可能性

最初に C_{60} が発見されたのは、クラスター化学の分野においてだった。

真空中に原子を浮かべると、これらは引き合ったり反発したりと相互に作用を及ぼし合うが、いくつかが集まって集団として振るまうことが多い。この集団の振るまいについての研究をクラスター

化学という。

炭素クラスターの研究の結果、60個の集団がほかの数の集団にくらべて特異的な安定性を持つことは知られていた。ところが、最近になってこれが単体として取り出すことのできる炭素の第3の同素体であることがわかったのである。グラファイトの電極間で放電させるとすすがでるが、このすすの中に10%程度フラーレンが含まれていることがわかった。これを有機溶媒に溶かすと、グラファイトやダイヤモンドは溶けずに C_{60} や C_{70} などフラーレンだけが溶けるので、ろ過した後溶けているものを単離すればよいわけである。この合成法の発見によって大量供給が始まり、フラーレンの基礎的な物性を調べることも可能になった。この供給を受けて、阿竹研究室でも2年ほど前から研究が始まったのである。

C_{60} の構造が図のようにサッカーボールと同じだ

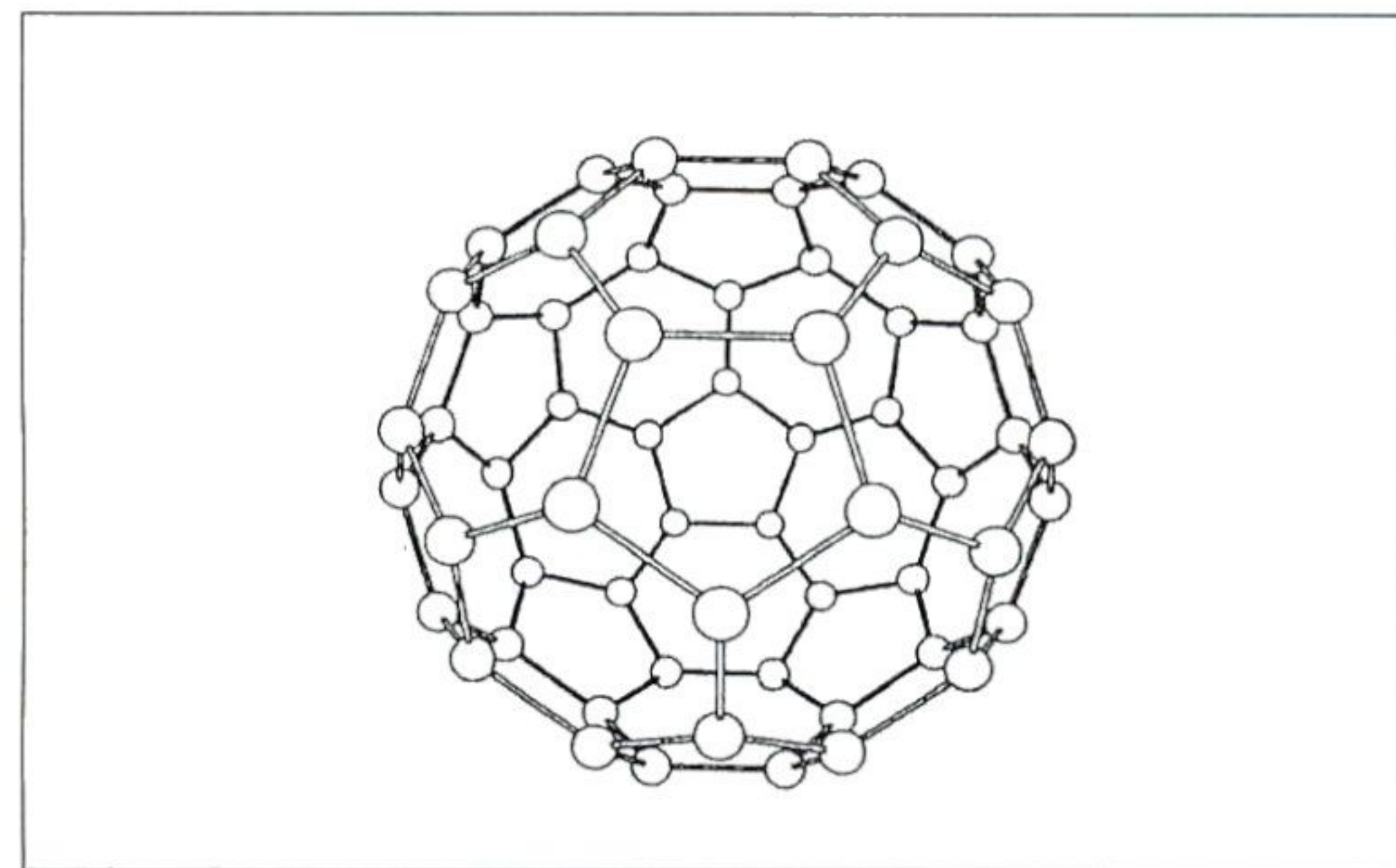


図1 C_{60} の構造

ということは昔から予言されていたが、実証されたのはつい最近のことである。この頃はまだ一部の専門家の間でだけ注目されていたのだが、昨年4月高温超伝導性が発見されてから一気に脚光を浴びるようになり、広い分野で注目されるようになった。

C₆₀分子は図のように中は空っぽの、文字どおりボール状の分子である。この分子からなる結晶格子の中にカリウムやルビジウムなどの原子がはい

ると40K程度の温度で超伝導性を示すことがわかった。この発見によってC₆₀が一気にブームになったのである。このほか、もっと大きなフラーレンの構造についての研究では異性体が発見されているし、応用の分野でもダイヤモンドの合成に使えるのではないかと、など各方面で盛んに研究されている。「なんだかミーハーと誤解されそうで迷惑ですよ」ブームの前に研究を始めた阿竹先生は苦笑されている。



熱容量——簡単で難しい物理量

新しい物質が発見されたとき、それが固いのか軟らかいのか、温度をあげると融解するのか昇華するのか、標準生成エンタルピーはいくらか、などの基本的な物性を調べるのに、熱容量（比熱）の測定が必要になる。

比熱ときくとどんなことを思いうかべるだろうか。高校までで習ったことといえば、「水の比熱は1cal/g°C」という程度のことだけかもしれない。しかし、この比熱は物性の基礎研究では以下に述べるように重要な物性量で、測定も非常にやっかいなのである。現在この比熱を絶対値0.1%以上の信頼度で測定できる研究室は、阿竹研究室を含めて世界に数カ所しかない。この設備を用いて出したデータから、いくつかの興味深い結論がでてくる。

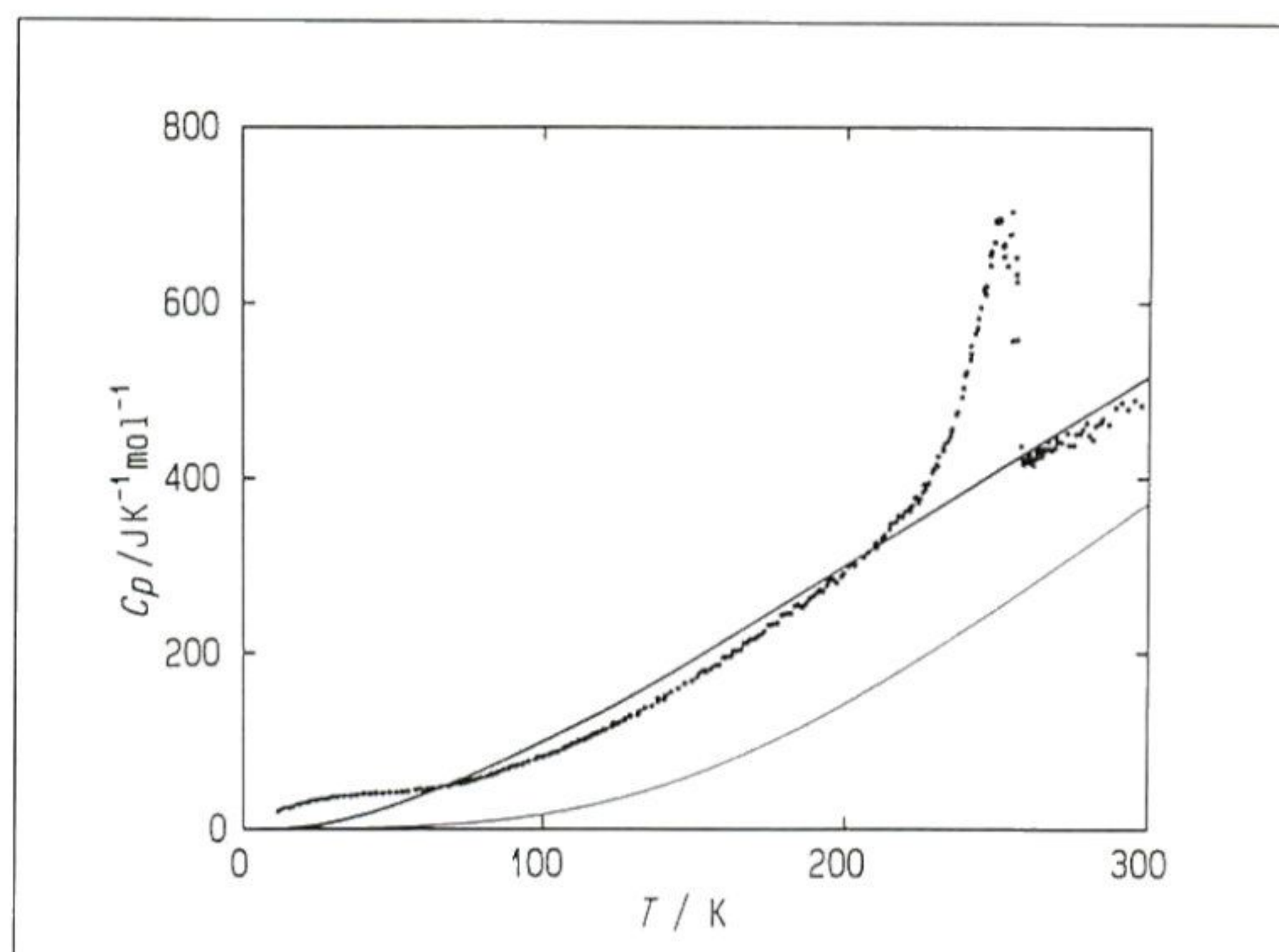
まず、熱容量と温度の関係から、その物質が固体の状態で固いか軟らかいかということを読みとることができる。

グラフ1はダイヤモンド、グラファイト及びC₆₀の熱容量と温度の関係を表したものである。これを見るとC₆₀の曲線はグラファイトに近いように見える。しかしC₆₀は大きな球状中空の分子なので、分子内の原子の振動——これは球の変形のような形で現れる——と分子全体の運動を区別して考える必要がある。このグラフから分子内の振動の影響を除いたのがグラフ2である。これを見るとC₆₀の熱容量は50K付近から上は250K付近を除いてほとんど変化しないことがわかる。この値を古典値といい、この値に低い温度で達する物質は軟らかいのである。C₆₀のグラフが50K付近でこの値に飽和してしまうのに対し、ダイヤモンドの場合グラフは2000°Cあたりまで増加し続ける。このことからダイヤモンドが非常に固いのに対してC₆₀は軟

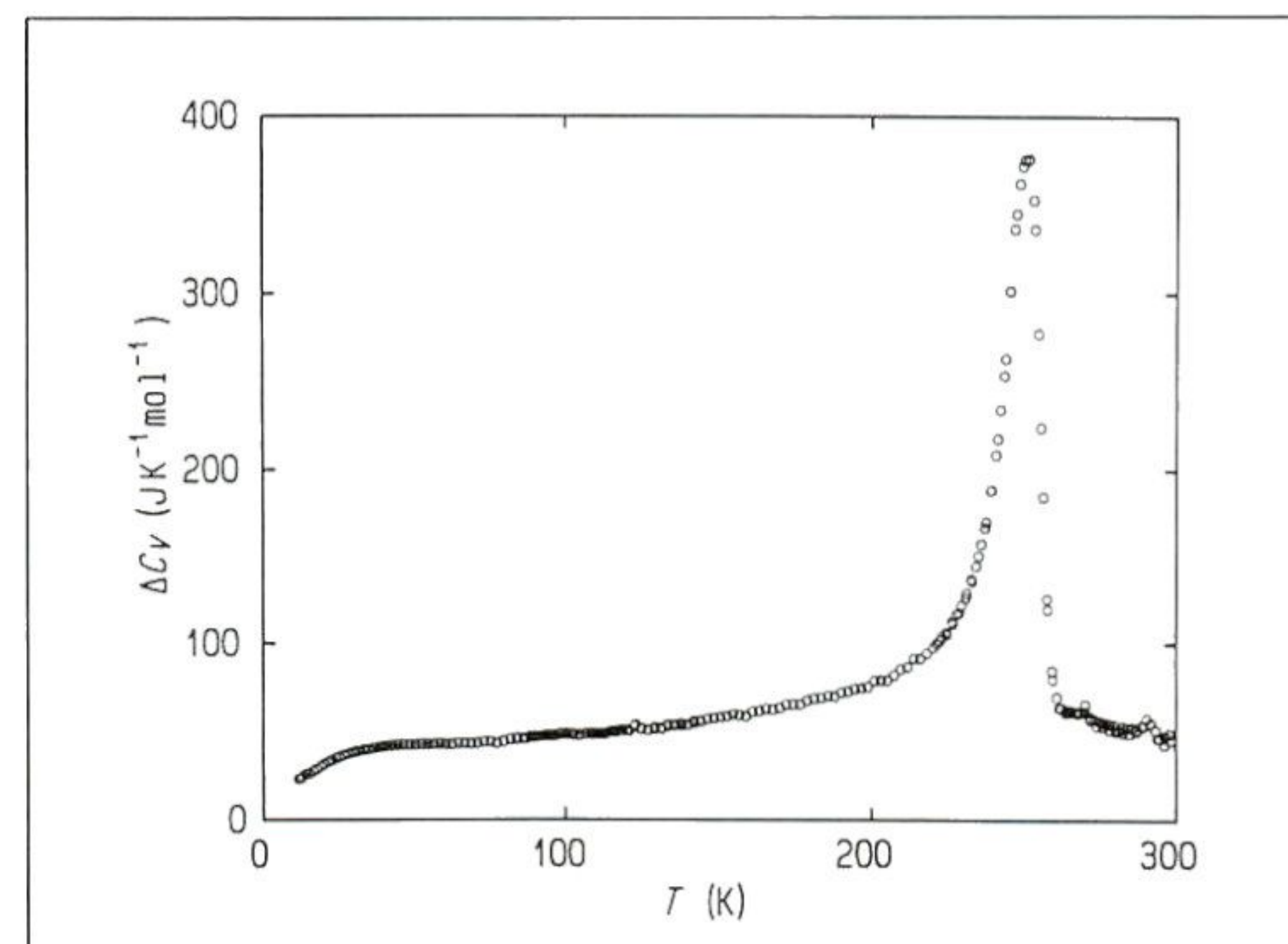
らかいという情報が得られるのである。

また、このグラフの250K付近の異常から別の重要な情報が得られる。

通常物質は融点を一つもち、この温度を境に固体と液体にわかれるが、ショウノウや四塩化炭素のように丸い分子からなる物質では、融点より低温で相転移があり、その点と融点との間では並進の自由度は束縛されたまま回転の自由度だけが



グラフ1. 熱容量の温度変化



グラフ2. C₆₀の熱容量の格子点振動成分

融けてしまい、結晶格子の格子点で分子がとどまったまま回転に関してだけ液体のようになる。このような状態の結晶は普通の結晶に比べて軟らかくべたべたした感じになるので柔粘性結晶と呼ばれる。C₆₀も常温では柔粘性結晶であることが、X線結晶構造解析をはじめ多くの実験からわかっている。

実は、250 K付近での比熱異常は、通常の結晶か

ら柔粘性結晶への相転移がこの温度で起こっていることを示しているのである。

さらに、この熱容量のグラフから、重要な定数のいくつかが理論的に導かれ、これらを求めることによって初めて熱力学関係式を用いた計算ができるようになる。このように、物性の基礎研究において、熱容量は非常に重要な物理量なのである。



水の沸点は何度？——国際温度目盛と温度測定

熱容量の測定にはいうまでもなく精密な温度測定が不可欠だが、冒頭で述べたとおり温度測定というものは非常にやっかいである。しばらく研究の話から離れて、この事について少し触れておくことにする。

水の沸点が1990年から100℃でなくなったことはご存知だろうか。摂氏温度目盛は水の沸点と融点をそれぞれ100℃、0℃として定義されていたが、国際度量衡委員会で1990年に決められた1990国際温度目盛（ITS-90）によればこれらの点の温度は定義せず、圧力その他の影響を受けない水の三重点を唯一の定義定点として用いる。絶対零度の存在がわかっているから原理的には2点を定義する必要がないのである。ITS-90ではこの点を273.16 Kと定義している。この結果、水の沸点と融点は単なる測定の対象でしかなくなり、水の沸点は精密な測定の結果99.974℃ということになったのである。1点が定まれば、そのあいだの目盛は原理的には熱力学第2法則に従って可逆サイクルを用いて定めることができるが、これについては込み入った話になるので、目盛が刻めたものとして話を進める。

次に、実際の温度測定に使う温度計をどうやって作るか、という問題がある。これには表1のような多数の定義定点と、そのあいだの目盛を定める表2のような補間計器を用いる。これでようやく温度計の目盛が刻めるのである。阿竹研究室では白金抵抗温度計を用いているが、この温度計では誤差10万分の1℃程度の精度での温度測定が可能だという。

この精度で温度の測定をするのは並の作業ではない。当然のことながら外界との熱の出入りを完全に遮断しなければならない。そのためにサンプルを真空中に吊るして対流による熱の移動を防ぎ、さらに容器とサンプルの温度差をなくして輻射や伝導による熱もれを防いで、ようやく温度測定が可能になるのである。比熱の測定は原理的には非常に簡単なのだが、最先端の研究に十分なデータ

温度 / K	状 態
3 to 5	液体ヘリウム－蒸気 (³ He, ⁴ He)
13.8033	平衡水素の3重点
17	液体平衡水素－蒸気 (あるいはヘリウム気体温度計)
20.3	液体平衡水素－蒸気 (あるいはヘリウム気体温度計)
24.5561	ネオンの3重点
54.3584	酸素の3重点
83.8058	アルゴンの3重点
234.3156	水銀の3重点
273.16	水の3重点
302.9146	ガリウムの融点
429.7485	インジウムの凝固点
505.078	スズ //
692.677	亜鉛 //
933.473	アルミニウム //
1234.93	銀 //
1337.33	金 //
1357.77	銅 //

表 1. ITS-90の定義定点

温 度 範 囲	補 間 計 器
0.65 K – 5.0 K	³ Heおよび ⁴ He 蒸気圧温度計
3.0 K – 24.5561 K	³ Heあるいは ⁴ He 気体温度計
13.8033 K – 961.78℃	白金抵抗温度計
961.78℃以上	プランクの放射則に 基づく放射温度計

表 2. ITS-90の測定法

を出すのはこれほどの苦労があるのだそうだ。

ところで、この比熱の実験装置は市販のものが
ないため、大部分が手作りである。これに限らず実
験室のものは、7年前に阿竹研究室ができてから
必要に応じて少しずつ作っていったものである。
当時は実験装置の骨組みの設計をしたり、台に使
う分厚いアクリル板をのこぎりで切ったりもした
そうだ。

実験装置を作るときに困るのは、温度計など基
礎実験に不可欠なもので、国産していないものが
多いことだそうだ。今の日本は応用面での技術は
非常に進んでいるにもかかわらず、このような重
要だが地味なものは、輸入に頼っているのが現状
だという。例えば比熱の測定装置の中の白金抵抗
温度計などはイギリス製だそうだ。このような基
礎部門における日本の技術の貧弱さは、研究者に
とって頭の痛い問題である。



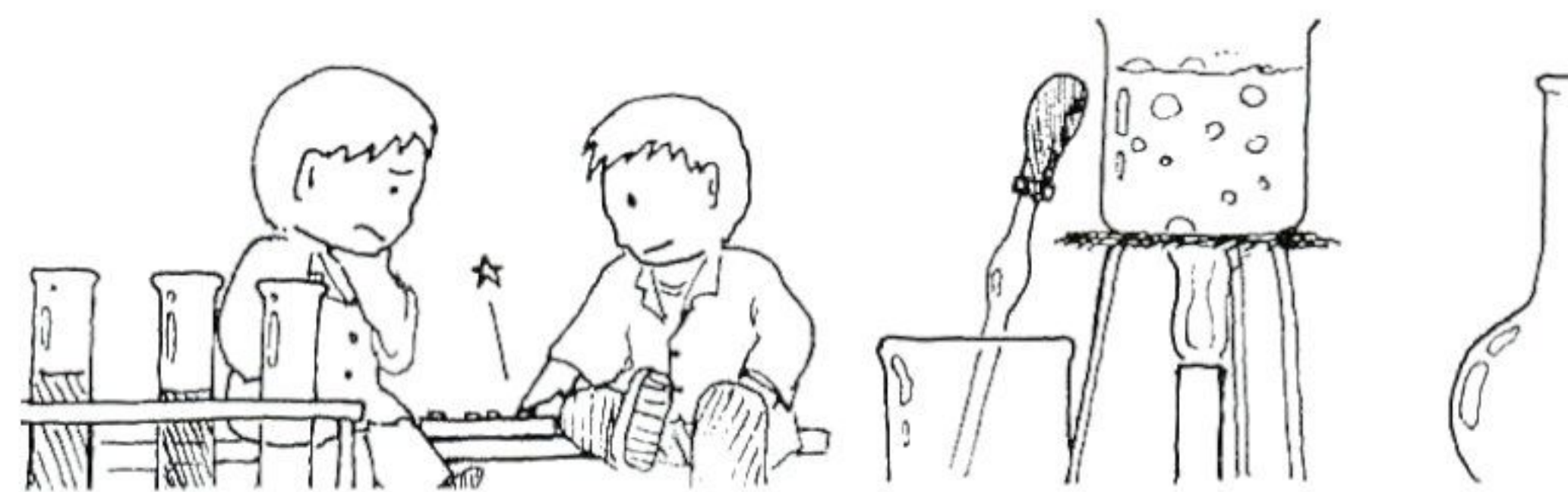
実験という試行錯誤——化学が目指すもの

現在の研究のレベルでは、ものの性質について
何かを予言することはできない。分子レベルのイ
メージでは、それが集まってできた凝集体の物性
は見当もつかないのである。阿竹先生の目標は、
この凝集体の物性を統一して理解することだそう
だ。

たとえば C_{60} と C_{70} ではどちらが安定かというこ
とを、普通に考えれば C_{60} は C_{70} にくらべて歪んだ
5員環の部分の割合が多いから C_{60} の方が不安定
だ、というのが自然だろう。このような考え方を
すれば、大きいフラーレンの方が安定だ、という
ことになる。しかし、実際にはフラーレンの中で
最も多く存在するのは C_{60} で、大きいフラーレンほ
ど数が少ないのである。なぜなのか、現在知られ
ているどんな理論をもってしても分からない。今
のレベルでは、こんなことでさえも予言はできな

「なんの役に立つかは、研究する時にはほとん
ど考えていません」取材の中で阿竹先生はおっし
ゃった。何に应用できるかを考えるよりも純粋に
知的欲求を満たす研究が、阿竹先生の研究のよう
だ。「全く無名な人が非常に優れた研究をしている
ことだっていくらでもあるんです。」

応用の研究の足元を支えている地道な研究がい



もう一つ、熱容量を測定する際に頭の痛いこと
がある。限りなく絶対零度に近い温度から測定を
始めなければならないのに、表から分かるように
 0.65K 以下の目盛の定義がないのである。 $\text{ITS}-90$
以前に使われていた $\text{IPTS}-68$ (1968国際実
用温度目盛)では、 13.8K までしか温度の定義がな
かった。従ってこれ以下の目盛が必要な場合は、そ
れぞれの研究者が独自に作らなければならない。
阿竹先生は $\text{ITS}-90$ ができる以前には、 13.8K
から 0.1K まで絶対温度に限りなく近い目盛を独自
にきざんで、非常に信頼性の高いデータを出して
いたのである。

いのである。

学問の最終的な目標は、本質的に予言をするこ
とである。しかし、化学はいまのところ予言がで
きない。まだ実験を繰り返して情報を集めている
最中なのである。

「最終的にはそこに目標をおいて、分子の運動
状態を極低温から高温までフォローする。そこで
結晶構造が変わって相転移がおこって超伝導性が
発生したり、柔粘性結晶になったり液晶になった
りする。そういった現象の発現過程を理解したい
と思っています。」

化学はある程度完成した学問だというイメージ
を持っている人もなかにはいるかも知れない。し
かし、実はまだこんな入り口のところで試行錯誤
している学問なのである。

かに重要かを忘れてはならないことを、この取材
を通して強く感じた。

突然の取材の申し込みに驚かれた阿竹先生だっ
たが、取材当日は4時間にもわたって気さくに話
をして下さった。「研究の前では教官も学生もない
ですよ」取材のおわりにおっしゃった阿竹先生の
一言がとても印象的だった。(福永)