

相転移にもとづかない異常熱容量

(阪大理) 松尾隆祐

熱容量は温度上昇とともに物質中に生じる様々の励起の反映である。格子振動や分子振動はあらゆる固体に共通する励起であり、それらによる熱容量は「正常」である。これに対して、相転移にもなう別種の励起がある。その熱容量は大きさや温度依存性を容易に予想できないという意味で異常熱容量と呼ばれ相転移研究の有力な手段となっている。しかし調和振動的励起と相変化に關与する励起の中間に種々の励起があることが明らかにされつつある。ここで NH_4ReO_4 , NH_4BF_4 , NOBF_4 , および $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ について紹介する。

Weir¹⁾は NH_4ReO_4 と KReO_4 の低温熱容量を測定した。これらは同形結晶である。 KReO_4 の熱容量は調和振動子でよく近似される。 NH_4ReO_4 の熱容量はこれに対して 200 K において約 $45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の過剰部分をもつ。これから NH_4^+ の束縛回転の効果をしひいて約 $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ が異常部分として残る。またそのエントロピーは $7.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。この温度域で熱膨張と Re 核における電場勾配に異常の生じることが知られている。しかし熱的にも構造的にも相転移点は存在しない。

NH_4BF_4 の熱容量²⁾にも同様の異常が見られる(図1)。 KBF_4 を基準とする同様の解析によると、135 K に約 $37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の異常部分があり、これは束縛回転による値よりはるかに大きい。またそのエントロピーは 10

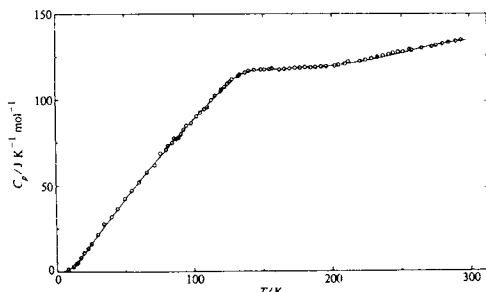


図1 NH_4BF_4 結晶の熱容量²⁾

$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。この物質については格子定数の変化と振動スペクトルから相転移の存在を示唆する報告もある。

NOBF_4 は室温において NH_4BF_4 と同形であるが、67 K にエントロピー変化 $0.54 R$ をともなう相転移が生じる³⁾。この転移は NO^+ の配向変化によるものである。300 K においてこの物質は同形の KBF_4 に比較して $40.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の過剰熱容量をもつ。このうち約 $2R \approx 17 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ は NO^+ の束縛による寄与であるから、残部約 $25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ が説明のつけられない異常熱容量である。80 K から 300 K の間に $14.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の異常エントロピーの増大がある。以上 3 例においてイオンの束縛回転を考慮したうえでなお異常部分がある。

$(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ の熱容量も 160 K 付近において異常を示す⁴⁾。しかし分光データを利用した解析によるとこの異常は NH_3 の束縛回転 ($V_0/k = 560 \text{ K}$) によって完全に説明される。

はじめの 3 物質の場合、結晶対称は比較的低く、陽イオンの周りには幾つかの非等価な陰イオンがある。そして異常熱容量は陽イオンの配向が非等価な陰イオンによる副次的なエネルギー極小へと励起されることによると考えられている。同様な過剰熱容量は NH_4Cl にも見られ^{5,6)}、また非等価な配向への励起は CsNO_2 において分光学的に見出されている⁷⁾。これらの異常は一方ではトンネル分裂による Schottky 異常に、他方では柔粘結晶や液体の過剰熱容量に連なる励起の一形態として興味深い。

文 献

- 1) R. D. Weir and L. A. K. Staveley, *J. Chem. Phys.* **73**, 1386 (1980).
- 2) M. A. White, N. H. Green, and L. A. K. Staveley, *J. Chem. Thermodynamics* **13**, 283 (1981).
- 3) J. E. Callanan, N. W. Granville, N. H. Green, L. A. K. Staveley, R. D. Weir and M. A. White, *J. Chem. Phys.* **74**, 1911 (1981).
- 4) P. R. Clayton, L. A. K. Staveley and R. D. Weir, *J. Chem. Phys.* **75**, 5464 (1981).
- 5) Y. Sakamoto, *J. Sci. Hiroshima Univ.* **A18**, 95 (1956).
- 6) H. Chihara and M. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 133 (1972).
- 7) K. Moriya, T. Matsuo and H. Suga, *Chem. Phys. Letters* **82**, 581 (1981).