

初心者のためのカロリメトリー

VI. 低温熱容量カロリメトリー(3)

徂徠道夫*, 松尾隆祐**

9. 異常熱容量の分離

熱容量が単調な温度変化からずれる場合、一般に熱容量異常あるいは略して熱異常と称している。考えてみれば奇妙なことで、物質にとってはそれが必然の結果であり正常なのである。ともあれ熱容量異常の原因は多種多様である。ここでは、物質の状態に関するキャタストロフィとしての相転移と、これ程劇的な変化ではないがしばしば現われるショットキー型熱異常を念頭において、その分離法のいくつかを紹介しよう。

実測の熱容量から熱異常に基づく過剰部分を分離する熱容量曲線のことを正常熱容量あるいは格子熱容量と呼んでいる。時には「地」の熱容量と称することもある。しかしスピン配列に関する磁氣的相転移などの例外を除けば、他の熱異常は多少の差はあれ原子や分子の格子振動の変化を伴っているので、格子熱容量と称するのは適切ではない。また上述の理由から正常熱容量というのも抵抗感がある。術語をあまり詮索しても仕方がないが、正常熱容量の意味するところは一部の例外*1を除いて、あくまでも仮想(ideal又はvirtual)熱容量であり、どのような仮定のもとで曲線を決定したかによって熱異常の解釈が異なってくることを銘記すべきであろう。現在のところ適切な術語がないので、本稿では慣習に従って正常熱容量という術語を用いることにする。

9.1 正常熱容量の内容

固体試料について測定されるのは多くの場合定圧熱容量であり、多原子分子から成る系では次のような寄与の和として近似される。

$$C_p = C_{\text{lattice}} + C_{\text{intra}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{elec}} + (C_p - C_v) + C_{\text{excess}} \quad (1)$$

右辺の第1, 第2, 第3項はそれぞれ分子全体の並進及び回転振動, 内部振動, 内部回転振動からの寄与である。第4項は伝導電子によるもの, 第5項はいわゆる膨張仕事である。最後の項が熱容量異常に対応する。すなわち C_{excess} 以外の部分が正常熱容量 C_{normal} となる。

$$C_{\text{normal}} = C_{\text{lattice}} + C_{\text{intra}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{elec}} + (C_p - C_v) \quad (2)$$

実際の物質ではこれらの寄与をすべて含むとは限らず、たとえば非金属では C_{elec} の項が消えるし、単原子分子では C_{intra} と C_{rot} の寄与は存在しない。

C_{intra} や C_{rot} の算出には赤外線吸収やラマン散乱から得られる基準振動数を用い、アインシュタイン関数で近似することができる。これら分光の実測値が無い場合や基準振動の帰属がなされていない物質については、計算値や関連化合物の値を代用してもそれ程大きな誤差を生じない。金属や合金の場合には、電子比熱係数 γ の値が既知であれば、 $C_{\text{elec}} = \gamma T$ の関係より C_{elec} を求めることができる。他方 $(C_p - C_v)$ 補正には関係式

$$C_p - C_v = \alpha^2 V_m T / \beta \quad (3)$$

が用いられる。ここで α , V_m , β はそれぞれ熱膨張係数, モル体積, 等温圧縮率である。これら物性値の温度変化のデータが揃っていない場合でも、もしある温度での値が揃っておれば準熱力学的関係式

$$C_p - C_v = AC_p^2 T \quad (4)$$

を用い、係数 A を決定することにより近似的に $(C_p - C_v)$ 補正を行なうことができる。(2)式において最も評価がむずかしいのは C_{lattice} である。これを見積るには非弾性中性子散乱による格子振動スペクトルがわかっているなければならない。実際には数種のデバイ関数とアインシュタイン関数の組み合わせで近似することが多い。

C_{normal} を(2)式で表わすと原理的にはいたって簡単にみえるが、ひとずじ縄でいかないのが現状である。熱容量に携わる物性研究者を長年にわたって苦しめてきた難問である。 C_{normal} の評価が困難である最大の理由は、(2)式を構成する各項の算出に必要な種々の物性値が多くの場合欠如していることにある。しかしそれ以外にも

* 大阪大学理学部化学熱学実験施設

** 大阪大学理学部化学教室および化学熱学実験施設：
豊中市待兼山町1-1 〒560

Chemical Thermodynamics Laboratory and
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Osaka University, Toyonaka, Osaka 560

*1 一次の相転移で低温相が転移点 T_c を越えて過熱したり、高温相が T_c 以下に過冷却する場合には、その熱容量が正常熱容量の役をはたし仮想ではなく実在のものとなる。

事態を複雑にする要因がある。その一つは、相転移を例にとると、高温相と低温相の正常熱容量が一致しなければならない理由は何も存在しないので、本来は両者を独立に評価しなければならない点である。しかしそれはしばしば困難となる。便宜上一つの正常熱容量曲線で両相を滑らかに結ぶ簡便法が取られることが多いが、これが許されるのは格子振動に影響の無い磁氣的相転移くらいのもので、結晶の空間群に変化の無い同形転移といえども厳密には正しくないわけである。結晶構造が変化するような一次の相転移では、転移点で熱容量の基線に明らかに飛びが現われる。ところが現実には高次相転移と一次相転移が組み合わさった例もしばしば存在する。このような場合、転移点の両側に幅広いすそをひき、転移点の極く近傍で潜熱現象を伴う一次相転移成分が現われる。異常部分の温度範囲が広がるほど、低温相と高温相の正常熱容量曲線に転移点で不連続な飛びがあるかどうかの判断がむずかしくなるのである。正常熱容量の見積りが困難なもう一つの例は、前の相転移が完了する以前に次の相転移が逐次出現する場合である。

さて次に、(2)式でほぼ満足に正常熱容量を評価できる具体例を示そう。上述したように、(2)式が使えるのは種々の物性値が揃っている広く研究された物質に限られる。フェロセン $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ はサンドウィッチ型分子としての構造上の興味からばかりでなく、有機金属化合物の代表例としてこれまでに多彩な研究がなされた化合物である。従って分子振動に関する完全な帰属もなされている。最近われわれは重水素化フェロセン $\text{Fe}(\text{C}_5\text{D}_5)_2$ 結晶の熱容量測定を行なった^{1,2)}。これは通常のフェロセン結晶^{3,4)}と同様、164.1 Kに三斜晶系から単斜晶系への λ 型相転移を示す。この相転移は結晶構造の変化を伴うので、本質的には一次相転移の成分を含むが、転移点でのモル体積変化が極めて小さく不連続も生じないので、高次相転移とみなし、両相の正常熱容量を滑らかな一つの曲線で表わせるものと仮定した。 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{D}_5)_2$ 分子は21原子から成るので、自由度は63である。その中で57自由度は(2)式の C_{intra} と C_{rot} に対応し、赤外及びラマン分光ですべての基準振動が帰属されているのでその値を用いた。残り6自由度の C_{lattice} を近似するデ바이温度と $(C_p - C_v)$ 補正の係数((4)式の A)は、相転移の影響が無視できると思われる100 K以下及び230 K以上の実測値によく一致するようにして決定した。その結果が図1であり、正常熱容量曲線が両相を滑らかに結んでいることがわかる。

正常熱容量を評価する基本はあくまでも(2)式であるが、一連の関連化合物の熱容量を測定することにより、(2)式を用いずに相互比較から推定する方法も用いられ

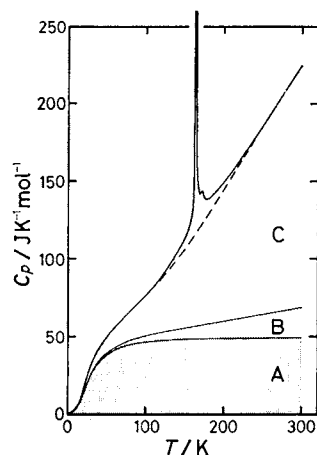


Fig. 1 Heat capacity of ferrocene- d_{10} , $\text{Fe}(\text{C}_5\text{D}_5)_2$. Solid line: observed C_p value. A: C_{lattice} for 6 degrees of freedom (Debye model with $\Theta_D = 118$ K). B: $(C_p - C_v)$ correction with $A = 1.43 \times 10^{-5} \text{ mol J}^{-1}$, the coefficient in eq. (4). C: C_{intra} for 57 degrees of freedom (Einstein model). Broken line: C_{normal} , a sum of the contributions A, B and C.

ている。以下の節で対応状態の方法による相転移の分離と、モル体積の重率を加味した改良Latimer法によるショットキー型熱異常の分離を紹介する。続いて、複雑な化合物にも適用できる有効振動数分布の方法について述べよう。

9.2 対応状態の方法

結晶構造が等しい一連の化合物の熱容量が揃っている場合などに適用される対応状態の方法は、温度 T におけるある試料の正常熱容量が温度 aT における基準物質の値に対応すると仮定するやり方である。すなわち

$$C_{\text{normal}}(\text{試料}, T) = C_{\text{normal}}(\text{基準物質}, aT) \quad (5)$$

磁気異常を問題にする場合には、基準物質として結晶構造の等しい反磁性体を選ぶことが多い。ここでは、Stoutら^{5,6)}が行なった磁気異常の分離について紹介しよう。

CrCl_2 と CuCl_2 はいわゆる一次元磁性体であり、16.06 K と 23.91 K のネール点 (T_N) の高温側に一次元鎖特有の幅広いショットキー型熱異常を示す。他方、 CoCl_2 は二次元磁性体であり、 T_N は 24.71 K である。この場合には一次元鎖のようなショットキー型異常は現われないが、 Co^{2+} イオンのスピン準位に関する二つのクラマース 2 重項間の電子励起による過剰熱容量が T_N の高温側に幅広く現われる。しかしいずれの場合も T_N 以上で現われる熱異常は幅が広く、地の熱容量に隠れて一見したところわからないようになっている。

これら3種類の塩化物の C_{normal} を MnCl_2 結晶の格子熱容量 $C_{\text{lattice}}(\text{MnCl}_2)$ に対応させ、実測値との差を示したのが図2である⁵⁾。 MnCl_2 も磁性体であるが、磁気転移点が2K以下であり、軌道縮重が無いので10K以上では磁気異常の影響が小さいとして基準物質に選ばれたわけである。図2でみる限り、クロム塩と銅塩での一次元性及びコバルト塩でのクラマース2重項間の電子励起の特徴が明確に現われているが、負の熱容量を示す温度領域がでてくるのが欠点である。熱容量の1対1の対応((5)式で $a=1$)が正しくなかったことになる。

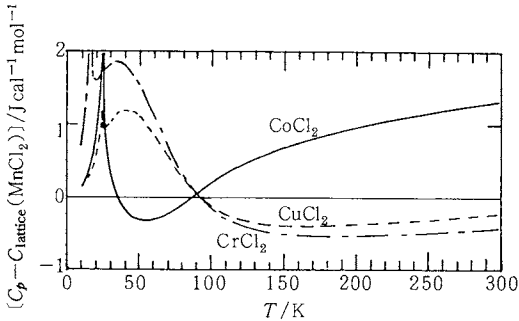


Fig. 2 Heat capacities of CoCl_2 , CuCl_2 and CrCl_2 less the lattice heat capacity of MnCl_2 versus temperature.⁵⁾

この欠点をカバーする一つの方法は、 $a \neq 1$ の対応を仮定することである。 $a=0.90$ として CoCl_2 の磁気熱容量と磁気エントロピーを示したのが図3である⁵⁾。 $a=1$ の場合30~90K領域で負であった熱容量(図2参照)が、 $a=0.90$ としたことによりすべて正になり、磁気エントロピーの解釈も妥当なものに修正されている。

対応状態の方法はここでの例のように、熱物性以外の研究でスピン準位などの判定基準が存在する場合には成

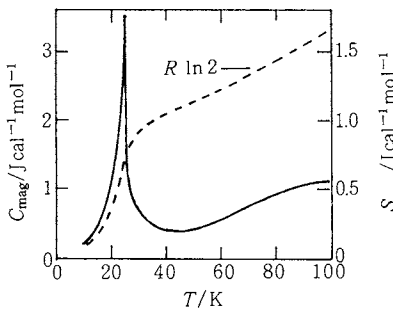


Fig. 3 Magnetic contributions to the heat capacity and entropy of CoCl_2 versus temperature.⁵⁾ The lattice heat capacity and entropy of MnCl_2 at temperature $0.90T$ are the estimates of the lattice heat capacity and entropy of CoCl_2 at temperature T .

功を収めることもあるが、一般には単なる目安を与えるに過ぎないであろう。

9.3 改良Latimer法

陰イオンが等しい同形化合物群の陽イオンの磁気エントロピーは、陽イオンの質量の対数に比例するというLatimerの提案^{7,8)}をWestrumら⁹⁾が改良したもので、ここではランタン族の水酸化物と塩化物についての磁気的ショットキー異常の分離について紹介する。

$\text{M}(\text{OH})_3$ や MCl_3 型のランタナイド($\text{M}=\text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}$)は4f電子軌道が不飽和であるために特有の電子スピンエネルギー準位を形成する。その結果、広い温度範囲にわたってショットキー型熱異常が現われるが、Westrumら⁹⁾は反磁性のLa化合物と軌道縮重の無いGd化合物を両端化合物とし、上記の磁性体の正常熱容量を部分モル体積の重みを加えて次の補間式で算出した。

$$C_{\text{normal}}(\text{ML}_3) = xC_{\text{normal}}(\text{LaL}_3) + (1-x)C_{\text{normal}}(\text{GdL}_3) \quad (6)$$

$$x = \frac{[V_m(\text{ML}_3) - V_m(\text{LaL}_3)] / [V_m(\text{GdL}_3) - V_m(\text{LaL}_3)]}{1} \quad (7)$$

ここで V_m はモル体積、Lは陰イオンで OH^- 又は Cl^- である。実測の熱容量と(6)式の正常熱容量の差に相当する過剰熱容量 $C_{p, \text{excess}}$ をいくつかの化合物について示したのが図4である⁹⁾。これらの化合物については、分光法によりエネルギー準位が詳しくわかっているので、分配関数の計算より求めた値(図の白丸)と比較してあるが、

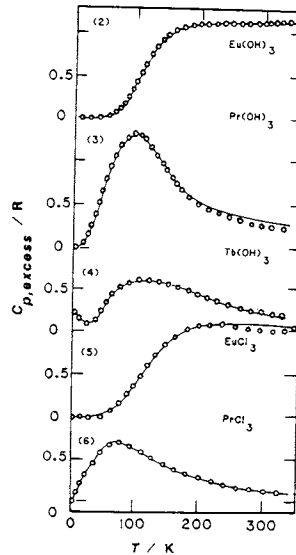


Fig. 4 Calorimetrically (—) and spectroscopically (○○) determined Schottky contributions for $\text{Eu}(\text{OH})_3$, $\text{Pr}(\text{OH})_3$, $\text{Tb}(\text{OH})_3$, EuCl_3 and PrCl_3 . The successive curves are displaced by 1 unit of C/R .⁹⁾

両者の一致は大変良いことがわかる。

しかしこの方法が他の一般の系、特に非磁性体などに同じような精度で適用される可能性は少ないと考えるべきであろう。

9.4 有効振動数分布法

赤外やラマン分光の帰属が完了し、結晶の弾性的性質が解明されている物質は極めて少ない。また複雑な分子になると(2)式を計算するデータが皆無のときもしばしばある。そのような場合に便利な方法が有効振動数分布法¹⁰⁾である。

この方法ではまず、(2)式の分子内振動や分子内回転の寄与を可能な限り見積り、実測熱容量から差し引いておく。基準振動の帰属がなされていない場合には関連化合物の値を代用する。次に $(C_p - C_v)$ 補正が可能ならばこの寄与も差し引いておく。この方法だと当然のことながら基準振動の帰属洩れや帰属誤りが含まれるが特に問題になることはない。最後に、残った熱容量を大型計算機を用い見掛けの格子振動スペクトルに変換し、実測値を最も良く再現するスペクトルをさがすわけである。得られたスペクトルは真の格子振動スペクトルではなく、帰属洩れの分子内振動の寄与もすべて含んでいる点で、「有効」振動数分布と称している。

温度 T_i における格子熱容量は

$$C_{\text{lattice}}(T_i) = \sum_{j=1}^m A_{ij} x_j \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (8)$$

で与えられる。ここで A_{i1} と A_{i2} は、振動数を ν とした場合 ν^2 で表わされるデバイ型振動数分布、 A_{ij} ($j=3, \dots, m$)は ν に無関係な矩型分布に基づく熱容量である。 x_j はそれぞれの分布を与える調和振動子の数である。

(8)式を行列形式で表現すると、

$$C = AX$$

$$C = \begin{pmatrix} C(T_1) \\ C(T_2) \\ \vdots \\ C(T_n) \end{pmatrix}, \quad A = \begin{pmatrix} A_{11}, A_{12}, \dots, A_{1m} \\ A_{21}, A_{22}, \dots, A_{2m} \\ \vdots \\ A_{n1}, A_{n2}, \dots, A_{nm} \end{pmatrix}, \quad X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_m \end{pmatrix} \quad (10)$$

となる。最小自乗法により X を求めると

$$X = (\tilde{A}A)^{-1}(\tilde{A}C) \quad (11)$$

となる。ここで \tilde{A} は A の転置行列、 $(\tilde{A}A)^{-1}$ は行列 $(\tilde{A}A)$ の逆行列である。一般に熱容量 C は温度により大きく変化するので、最小自乗の際に(8)式の両辺を熱容量 $C_{\text{lattice}}(T_i)$ で割り、重みをつける方がよい。すなわち $[A_{ij}/C_{\text{lattice}}(T_i)]$ を要素とする行列を B で表わすと、(11)式は、

$$X = (\tilde{B}B)^{-1}(\tilde{B}1) \quad (12)$$

となる。但し 1 は単位ベクトルである。

さて次に、9.1節で取り上げた $\text{Fe}(\text{C}_5\text{D}_5)_2$ を例にして具体的手順を示そう。57の分子内自由度のうち 600 cm^{-1} を越える44自由度の C_{intra} をアインシュタイン関数を用いて実測熱容量から差し引く。残り19自由度に相当する振動の寄与と $(C_p - C_v)$ の寄与をまとめて有効振動数分布スペクトルに変換したのが図5である²⁾。この際、実測熱容量としては相転移の影響が少ないと考えられる13~100Kと230~300Kの125点を使用した。図5のスペクトルの面積が振動子の数、すなわち分子の自由度に対応し、この場合には22.13となった。上述の自由度19にかなり近い結果が得られたことになる。またこの方法で計算した C_{normal} は、125点の C_p 値を $\pm 0.44 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の精度で再現している。得られた正常熱容量は図1の場合と誤差範囲内で良く一致しており、有効振動数分布法の有用性が理解されよう。

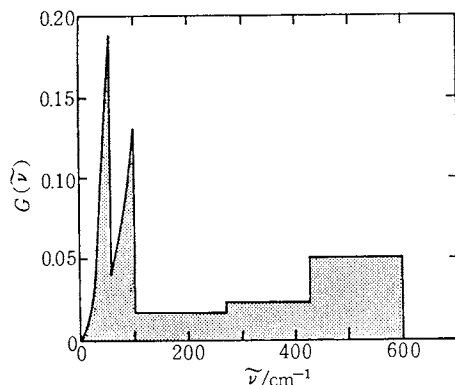


Fig. 5 Effective frequency spectrum of $\text{Fe}(\text{C}_5\text{D}_5)_2$ crystal necessary for the estimation of C_{normal} .^{1,2)}

次の例は Ni^{2+} の4核錯体 $(\text{Ni}(\text{OCH}_3)(\text{SAL})(\text{CH}_3\text{OH}))_4$ (SAL: サリシルアルデヒド)で、1分子が104原子で構成される大変複雑な化合物である¹¹⁾。分子の自由度は312であるが、実測の赤外スペクトルと関連化合物からの類推により 700 cm^{-1} 以上の196自由度の C_{intra} を算出した。他方、磁化率のデータを参考にして Ni^{2+} 4核のスピン準位を計算し、それに基づく磁気熱容量の高温部分を算出した。両者の値を実測の C_p から差し引き、残りの値を用いて有効振動数分布を求めた。その際使用した C_p 値は10~153Kの129点である。得られたスペクトルは図6のようになる。スペクトルの面積、すなわち分子の自由度は120.3であり、 C_{intra} に算入しなかった116自由度と良い一致を示している。この方法で決定した正常熱容量が図7の破線である。

図8に示したように、この化合物は50K以下に三つの過剰熱容量のピークを与えるモデル計算でよく説明さ

れることが判明した。高温側の二つは磁気的なショットキー熱異常であり、最低のピークは配位子の四つのメトキシ基に属するメチル基の回転振動におけるトンネル分裂に起因するショットキー型熱異常である¹¹⁾。

このように、有効振動数分布法は一見荒っぽい近似をしているようで、実はかなり妥当な正常熱容量を補間の場合にも補外の場合にも与えていることが理解されよう。

熱容量は他の分光法と異なり選択律がないのが特徴である。あらゆる種類のエネルギー準位間の遷移がボルツマン因子の支配を受けて順次励起されるわけである。従って熱容量を解析する一つの出発点は、如何に熱スペク

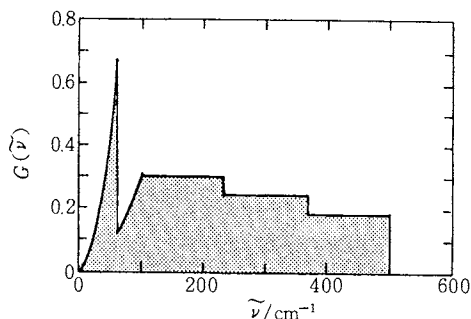


Fig. 6 Effective frequency spectrum of $[\text{Ni}(\text{OCH}_3)(\text{SAL})(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ crystal necessary for the estimation of C_{normal} .¹¹⁾

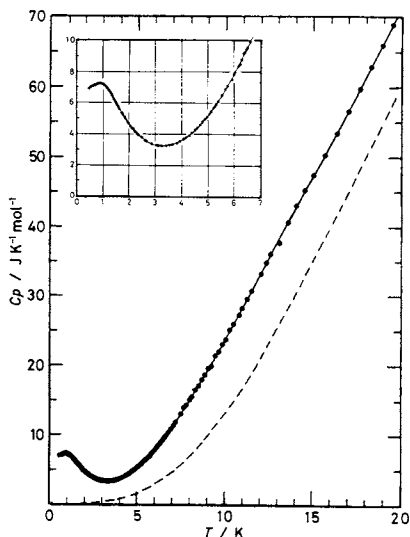


Fig. 7 Heat capacity of $[\text{Ni}(\text{OCH}_3)(\text{SAL})(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ crystal between 0.4 and 20 K. Solid line and circles represent the experimental values while broken line corresponds to the normal heat capacity.¹¹⁾

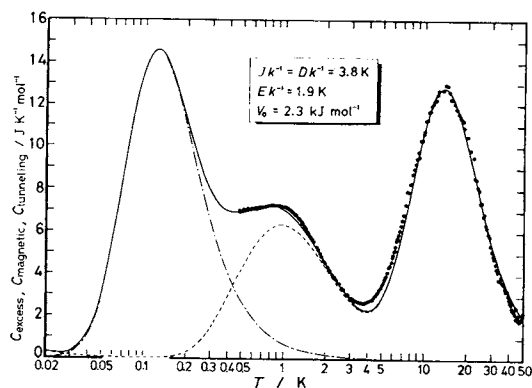


Fig. 8 Comparison of the excess heat capacity of $[\text{Ni}(\text{OCH}_3)(\text{SAL})(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ crystal (\bullet) with the theoretical model.¹¹⁾ The broken line indicates the magnetic heat capacity arising from the spin system with the uni- and bi-axial zero-field splitting parameters $D/k = 3.8$ K and $E/k = 1.9$ K. The dot-dash line corresponds to the Schottky anomaly due to tunnel splitting of four methyl-groups belonging to the methoxy-ligands (the potential barrier height being $V_0 = 2.3$ kJ mol⁻¹). The solid line is the sum of these two contributions.

トルを描き出すかにあると言える。正常熱容量を評価し、熱異常を分離するのも熱容量のスペクトル化の一つであり、研究者個々人の腕のみせどころであろう。

10. 相転移

10.1 相転移に関する熱測定の熱力学

断熱型カロリメーターの中で試料+試料容器は断熱孤立状態に置かれる。ある変化の後に実現される最終状態は試料+試料容器のエントロピーを最大とするものである。しかし試料容器内部は試料で満たされているのではなく、通常はヘリウムガスで0~1気圧に保たれる。従ってカロリメーター内の相平衡は一定温度一定圧力下(0~1気圧の圧力は結晶の相変化に影響を与えないとして一定圧と見なす)での相平衡としてギブズ・エネルギーの大小によって論ずることが出来る。すなわち、与えられた温度と圧力のもとで最も小さいギブズ・エネルギーをもつ相が安定相である。それ以外は準安定相である。幾つもの相がある場合ギブズ・エネルギー曲線を定性的に描くことは相の関係を理解するうえで役立つ。例として準安定相から安定相への変化が発熱的に起る場合と吸熱的に起る場合があることを示そう。図9(a)に3相のギブズ・エネルギー G_1, G_2, G_3 を温度の関数として示した。 T_{ij} ($i, j=1, 2, 3$) は相 i と相 j の平衡転移

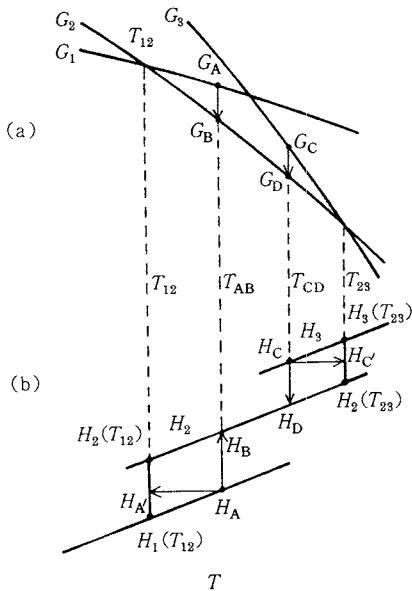


Fig. 9 Schematic diagram of the Gibbs energies (a) and enthalpies (b) of three phases as functions of temperature.

温度である。このグラフを上向きに見てゆくと最初に会おう G_i 曲線が安定相を表わす。G 曲線の交点は文字通り点であるが、二相の共存比に応じて実際は異なる熱力学状態に対応することに注意しよう。これは図 9 (b) で示される。ギブズ・エネルギーの交点はエンタルピー図において $H_1(T_{12})$ から $H_2(T_{12})$ への直線、あるいは $H_2(T_{23})$ から $H_3(T_{23})$ への直線に対応する。エンタルピー曲線の上下関係がこの図ようになることは次式から導かれる。

$$\left(\frac{\partial \Delta_1^2 G}{\partial T}\right)_P = -\Delta_1^2 S$$

$$= -\Delta_1^2 H/T_{12} \quad (T=T_{12}) \quad (13)$$

準安定相 → 安定相の変化は $G_A \rightarrow G_B$ や $G_C \rightarrow G_D$ の変化である。これに応じてエンタルピーは H_A から H_B あるいは H_C から H_D へと変化する。前者は系のエンタルピーの増大であるから吸熱的、後者は逆に発熱的である。こうして準安定相から安定相への転移が場合によって吸熱的にも発熱的にも起ることが示された。これらは相転移の過熱、過冷と表現できる。

現実の断熱型カロリメーターではすでに述べた通り試料+試料容器を断熱孤立状態に置くから、試料が準安定相 → 安定相の変化をするとき $H_A \rightarrow H_B$ のような等温変化を生じることはない。実際に生じる変化は全系のエネルギーを一定に保つ変化である。容器内部で試料体積の変化をゆるすから、これは良い近似で $H_A \rightarrow H_A'$ や

や $H_C \rightarrow H_C'$ のような等エンタルピー過程であって、自発的溫度降下あるいは溫度上昇である。ただし、最終状態がこの図のように二相共存であるか、単一相であるかの違いは過熱、過冷の程度、転移エンタルピーの大きさ、およびエンタルピー曲線の傾きに依存する。図から明らかのように、過熱、過冷の程度が大きく、転移エンタルピーが小さく、そしてエンタルピー曲線の傾きが大きいとき、一相領域が最終状態となる。

三つ以上の相が関与する場合や、そのうち幾つかが常に準安定である場合にも以上の考察は拡張される。

これまでの議論で二相共存はギブズ・エネルギーの交点でのみ起るとしてきた。これは一成分系の相律に従っている。しかしギブズの相律に反するように見える二相共存がカロリメーター中で実現されることがある。ガラス状態とは異なった不動状態として興味深いこの例を後に挙げる。

さて転移エンタルピーの不連続部分すなわち潜熱 $\Delta_1^2 H(T_{12})$ は試料が等温的に獲得するエンタルピーであるから、これはベースラインの問題(9章)と一応無関係に決定できる。すなわち、転移領域を含む温度範囲で通常の段階昇温法で熱容量を測定する(1, 2章)。相転移は異常に大きい熱容量として観測される。その内容は熱容量でなく転移エンタルピーである。転移が N 回の加熱ステップで完了したならば転移エンタルピー(モル当り)は次式で与えられる。

$$\Delta_1^2 H(T_{12}) = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^N E_i - \epsilon - E_L \right) \quad (14)$$

ここで n は試料の物質質量、 E_i は第 i 番目加熱ステップのジュールエネルギー、 ϵ は最初と最後のステップの一部が温度上昇によるエンタルピー増に使われることに対する補正(これは熱容量測定値の補外によって決定される)、 E_L は熱もれに対する補正である。これは、転移前後の温度で熱もれによって生じる温度ドリフト、試料+試料容器の熱容量、そして転移領域の測定に要した時間の積で計算される。ここで温度ドリフト値は二相共存域での値を用いてはならない。なぜなら共存領域で見かけの熱容量は極めて大きくなるからである(理想的には熱もれによるドリフトは零である)。エントロピー変化 $\Delta_1^2 S(T_{12})$ は次式で計算される。

$$\Delta_1^2 S(T_{12}) = \Delta_1^2 H(T_{12})/T_{12} \quad (15)$$

こうして $\Delta_1^2 H(T_{12})$ が決定されると全熱測定と呼ばれる方法で能率的に、また小さい誤差でその再現性をチェックすることができる。それは T_{12} 以下の温度から T_{12} 以上の温度へ1ステップで加熱してそのエンタルピー変化を測定する方法である。

以上では一次相転移は理想的に等温的に起ると考え

た。しかし、実際には良く理解されない理由によって測温分解能(0.1~1mK)をはるかに越える温度幅(0.1~1K)にわたって「一次転移」が起ることが見られる。その場合(2)式からさらに昇温によるエンタルピー増をさしひくことが必要である。

一次相転移のタイプとして、潜熱によってその熱異常が尽くされる場合と転移点の上下、とりわけ低温側に過剰熱容量をもつ場合がある。また高次転移は定義によって不連続部分をもたず、熱異常はすべて非等温的に起る。これらの転移の全エンタルピー変化、エントロピー変化は次式で与えられる。

$$\Delta H = \int_0^\infty [\Delta C(T') + \Delta_1^2 H(T_{12}) \delta(T' - T_{12})] dT' \quad (16)$$

$$\Delta S = \int_0^\infty [\Delta C(T')/T' + \Delta_1^2 H(T_{12}) \delta(T' - T_{12})/T_{12}] dT' \quad (17)$$

ここで $\Delta C(T')$ は過剰熱容量である。(4), (5)式において完全な一次転移については第一項が不要であり、高次転移では第二項が不要である。中間的な一次転移の場合に両項とも必要である。デルタ関数 $\delta(T' - T_{12})$ は後の便利のために導入した。 $\Delta C(T')$ の決定については前章で論じた。正常熱容量の推算には様々の工夫が求められ、得られた結果に何がしかのモデル依存性が入り込む。従って ΔH , ΔS の数値を述べるとき、等温部分と非等温部分の区別を明示するとともに正常部分の算出に用いたモデルと数値計算法を記述することも重要である。

10.2 エンタルピーの不連続と非常に大きい熱容量

一次転移点において熱容量は定義されない。なぜなら

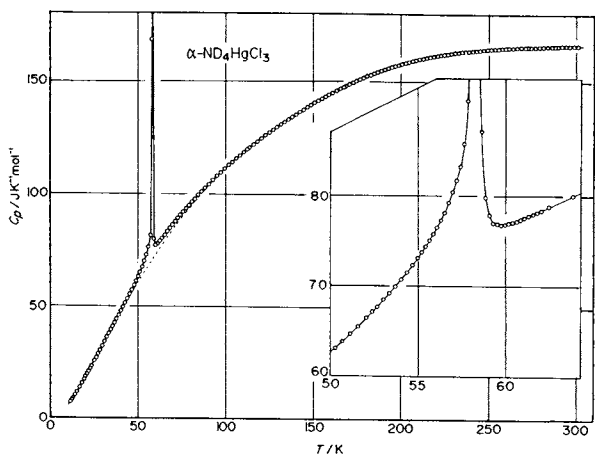


Fig. 10 Heat capacity of ND₄ HgCl₃.

加熱しても試料温度が上昇しないからである。また高次転移では熱容量が発散する場合がある。このときは熱容量が定義される(多分ただ一点を除いて)。実験的に両者はともに非常に大きい熱容量(ときに負の熱容量)として観測される。このことが理由となって熱容量の発散形式を実験的に決定することは潜熱の寄与が予想されるとき(分子結晶ではその可能性が大きい)、不確かさをまぬがれない、場合によっては不可能であると論じられた^{12,13)}。しかし、以下に示すとおり、断熱型カロリメーターを用いると両者の区別をつけることが可能である。それは断熱型カロリメーターが熱量計であって、熱容量計ではないからである。熱容量は無限大や不定になることが

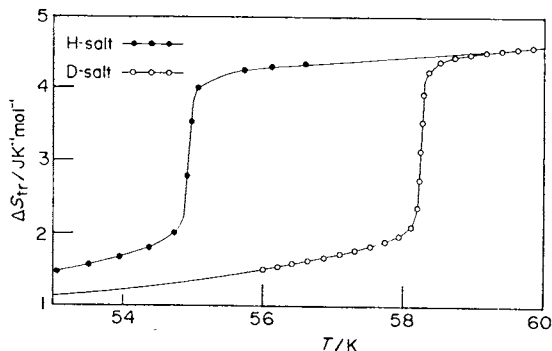


Fig. 11 Excess entropies of NH₄ HgCl₃ and ND₄ HgCl₃.

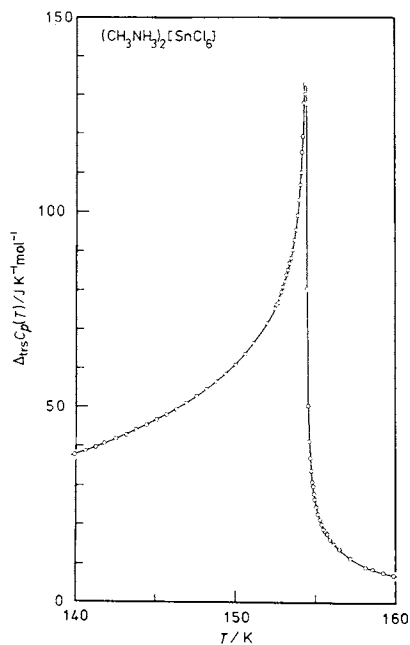


Fig. 12 Excess heat capacity of (CH₃NH₃)₂ [SnCl₆].

許されるが、エンタルピーは常に有限である。従って潜熱と大きい熱容量の区別は熱容量よりも、エンタルピーあるいはエントロピーで明瞭につけられる。温度 T における過剰エンタルピー $-\Delta H(T)$ と過剰エントロピー $-\Delta S(T)$ は(16), (17)式で積分上限を T とすることで与えられる。図10~13に実例として潜熱がある場合 (NH_4HgCl_3)¹⁴⁾ とない場合 ($(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{SnCl}_6]$)¹⁵⁾ を挙げる。前者では過剰エントロピーが約 $2\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ に達したところで不連続な増大が起る。しかし後者では不連続は見られない。このように同じラムダ形異常(異常熱容量の温度依存性がギリシャ文字ラムダ(λ)に似ている)といえども一次転移と高次転移があり、断熱型カロリメーターを用いてそれらを区別することが出来る。

10.3 高分解能熱容量測定

上例のように異常熱容量が狭い温度範囲で鋭く増大したり、わずかな潜熱が問題となったりする場合、できる限り微少なエンタルピー増加をステップとして熱容量測定を行なうことが望まれる。この目的で行なう測定を測温分解能やエンタルピー分解能が大きいという意味で高分解能測定と呼ぶ。熱容量の発散を測定することが主要な目的であるならば交流加熱法によって著しく高い分解能が得られる¹⁶⁾。もし潜熱が問題となるならば、断熱法が適切である¹⁷⁾。図14に断熱型カロリメーターの測定例として $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x (\text{D}_2\text{O})_{2-x}$ の過剰エントロピーを示す¹⁸⁾。この図から水和物において転移は一次であり(ただし不連続部分は全転移エントロピーの約3%にすぎない)重水和物では明確な転移点が消失することがわかる。中間の組成で潜熱部分がちょうど失われる点があり、気液臨界点に類似のエントロピー曲面となっている。潜熱がある領域で測定値に潜熱の効果が含まれているか否かはこの図から明らかである。水和物について潜熱を含まない熱容量データを対数プロットすると図15のように良好な直線が得られる¹⁹⁾。このような分子(イオン)結晶の相転移の臨界現象としての側面は単純なモデル系を越えた興味ある分野となりつつある^{20, 21)}。

10.4 非相律的二相共存

実験の記述を終るにあたって相律に反すると考えられ、一見熱力学と矛盾する相転移の例を

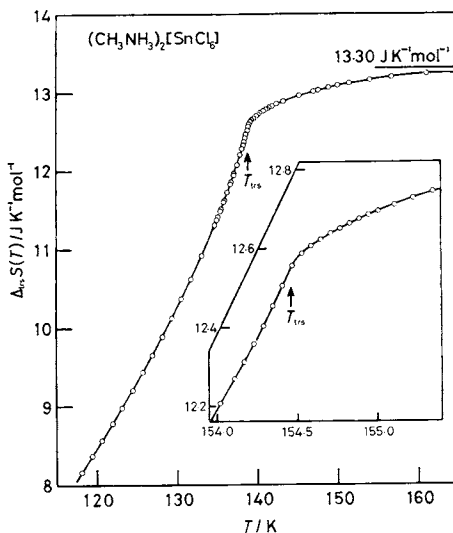


Fig. 13 Excess entropy of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{SnCl}_6]$.

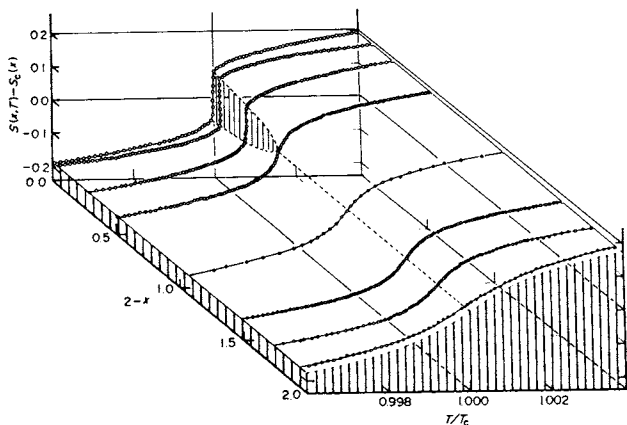


Fig. 14 Excess entropy of $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x (\text{D}_2\text{O})_{2-x}$ as a function of temperature and of isotopic composition.

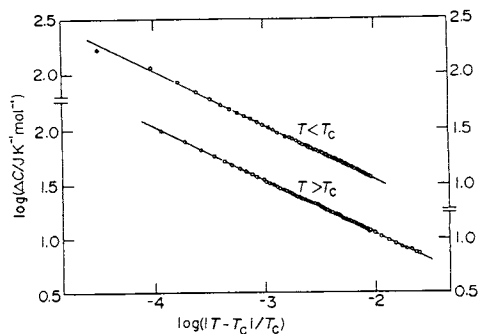


Fig. 15 A logarithmic plot of the excess heat capacity of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

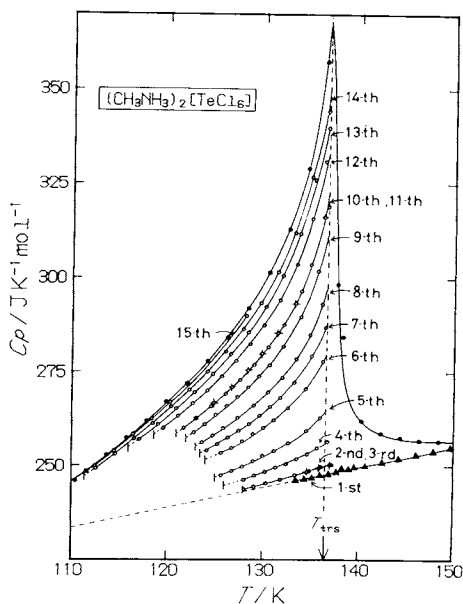


Fig. 16 Heat capacity of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{TeCl}_6]$ showing its dependence on the thermal history of the sample.

挙げる。一成分系の相律は系の自由度 N_f と相の数 N_p の間に次の関係があることを述べる。

$$N_f = 3 - N_p \quad (18)$$

$N_p = 1$ ならば $N_f = 2$ であって、与えられた圧力の下である温度範囲にわたって一相が存在する。 $N_p = 2$ ならば $N_f = 1$ であって、圧力を定めれば自由度は残らない。すなわち特定の温度においてのみ二相が共存しうる。ところが $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{TeCl}_6]$ の 2 結晶相は常圧下で広い温度にわたって共存する²²⁾。その様子が図 16 に示されている²³⁾。すなわち、この化合物には 136 K に相転移をもつ相とまたない相があり、適当な熱処理によって任意の比率で両相の共存状態を作ることができる。実験によると温度変化をある一定の範囲に留めるかぎり二相の存在比は変化しない。熱容量の再現性は非常に良好であり、通常の安定単一相に関する測定と全く同様に行なわれた。金属ではマルテンサイト転移として二相共存が知られている。イオン結晶でも少数の例がある^{24, 25, 40)}。これらは転移進行機構を研究するうえで興味深いばかりでなく、実験上最安定状態を作り出すには単に長時間のアニーリングですまない場合があること、および安定、不安定、準安定の概念が多面的であることを示している。

10.5 相転移の熱力学

転移温度 T_{12} の圧力依存性は一次転移についてクラウジウス・クラペイロンの式でエントロピー変化 $\Delta_1^2 S$ 、体積変化 $\Delta_1^2 V$ と関係づけられる。

$$\frac{dT_{12}}{dP} = \frac{\Delta_1^2 V}{\Delta_1^2 S} \quad (19)$$

この式は 2 測定値から第 3 の値を計算したり、3 測定値相互をチェックしたりする目的に使われる。 $\Delta_1^2 S$ 、 $\Delta_1^2 V$ が零の場合エーレンフェストの関係式が上式から導かれる。

$$\frac{dT_{12}}{dP} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_T} \quad (20)$$

これらの関係を実験的に検証した例は少ない²⁶⁾。 S と V が転移点付近で微分できないとき、その関数形を任意に残したピカードの関係式が成立する²⁷⁾。この式も二相の対称性の組み合わせによっては正しくない場合が知られ、その限界が明らかにされるとともに、さらに一般的な理論が作られた²⁸⁾。これらの熱力学的関係式は高压カロリメーターの実用化²⁹⁾にともなって実験との対応がより密になりつつある。熱力学と統計力学の中間にランダウの第 2 種相転移論がある³⁰⁾。熱容量の実験値は自由エネルギーの展開係数を決定するとき利用することが出来る^{31, 32)}。

10.6 転移エントロピーの分子論

転移エントロピー ΔS (17 式) は相 1 と相 2 における微視状態数 W_1 、 W_2 に関係づけられる。

$$\Delta S = R \ln(W_2/W_1) \quad (21)$$

微視状態数の変化が大きい転移ほどそのエントロピー変化は大きい。しかしエントロピー変化の大きさは他の物性変化と対応しない場合がある。例えば BaTiO_3 の強誘電性相転移は 10^4 もの誘電率変化をとともなうが³³⁾、転移エントロピーは $0.01 R$ 程度であって、微視状態数はおよそ 1% だけ変化するにすぎない。またロッシェル塩の誘電率は $100 \sim 1000$ に達するが³⁴⁾、微視状態数の変化は 0.3% にとどまる³⁵⁾。他方、すでに述べた $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{SnCl}_6]$ の相転移は目立った構造変化をとともわず、また誘電的にもわずかな異常をもつにすぎないが、 ΔS は $1.6 R$ に達する¹⁵⁾。これに対応する微視的状態数の変化は 500% である。さらに大きい ΔS をもつ例として $(\text{NH}_4)_3[\text{FeF}_6]$ では微視状態数が 16 倍に増大する³⁶⁾。このように微視状態数が飛躍的に増大する転移を秩序—無秩序と呼ぶ。異なる化合物を比較するとき 1 モル中の原子数に注意しなければならない。 BaTiO_3 と $(\text{NH}_4)_3[\text{FeF}_6]$ では前者の 4~5 モルと後者の 1 モルを比較するのが妥当であろう。それでも後者の転移エントロピーが 2 桁大きい。また、すでに述べた NH_4HgCl_3 は BaTiO_3 と類似した構造をもつが、その転移エントロピーは $0.6 R$ であって、 BaTiO_3 の値より約 2 桁大きい。このように転移エントロピーの

大きい秩序-無秩序転移とそうでない転移(変位型、構造相転移などと呼ばれる)の区別が明らかに存在する。

微視状態数変化は秩序-無秩序転移の場合、原子や分子の位置と関係づけられる。それは結晶構造の対称性と結びつけて考察される。例えば棒状極性分子が O_h 対称のサイトを占めるとする。原子が占める位置の種類(どの特殊位置であるか、または一般位置であるか)に応じて6, 8, 12, 24, 及び48通りの無秩序性がありうる。それに応じて、高温相のエントロピーは $R \ln 6$, $R \ln 8$ …である。分子対称が高いときは興味深いことが起る。例えば O_h 対称場に T_d 対称の分子を置くととき2, 6, 8, 12…通り無秩序性をもつ配向が可能である³⁷⁾。しかし O_h 場に O_h 分子を置く場合、1通り(すなわち秩序配置)の他に8通りの無秩序性をもつ配置しかありえない³⁶⁾。そして転移エントロピーとしてしばしば現われる $R \ln 2$, $R \ln 3$ …はあり得ない。このような対称性にもとづく考察はより詳しい議論の基礎となるべきものである。

もし隣接分子の配向に高温相において相関があれば、それは短距離秩序として高温相の熱容量に寄与する。従って転移点より上のエントロピー変化を含めた全エントロピーが配向エントロピーと比較される。

相関が極めて強いときは1分子の配向でエントロピーを論ずることは出来ない。その著しい例として氷 I_h がある。ポーリングの計算によると1分子の H_2O は平均として1.5の配向をもつ³⁸⁾。このエントロピーが失われる相転移についてはすでに論じられた($N, 4$)。またある種の二次元水素結合網において相関の効果はさらに顕著であり、 $Cu(HCO_2)_2 \cdot 4H_2O$ の場合4分子の H_2O が平均として1.5通りの無秩序性をもつ³⁹⁾。

以上エントロピー変化は原子位置の無秩序性と結びつけて、その主要部分が説明されることを示した。しかし微視状態数の変化には他の自由度からの寄与があり、化学的に複雑な物質ではその効果が相対的に重要である。振動、束縛回転、電子状態などの転移エントロピーに対する寄与がそれであり、現在、次第に考察の対象となりつつある(次回はVII. 高温熱容量およびエンタルピー測定)。

文 献

- 1) Y. Shiomi and M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 167 (1983).
- 2) M. Sorai and Y. Shiomi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **107**, 271 (1984).
- 3) K. Ogasahara, M. Sorai and H. Suga, *Chem. Phys. Lett.* **68**, 457 (1979).
- 4) K. Ogasahara, M. Sorai and H. Suga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **71**, 189 (1981).
- 5) R. C. Chisholm and J. W. Stout, *J. Chem. Phys.* **36**, 972 (1962).
- 6) J. W. Stout and R. C. Chisholm, *J. Chem. Phys.* **36**, 979 (1962).
- 7) W. M. Latimer, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 818 (1921).
- 8) W. M. Latimer, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1480 (1951).
- 9) E. W. Westrum, Jr., *Netsu Sokutei* **8**, 106 (1981).
- 10) M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 382 (1972).
- 11) M. Sorai, S. Murakawa, T. Kotani and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 1133 (1983).
- 12) F. Grønvold, *Pure and Appl. Chem.* **47**, 251 (1976).
- 13) A. Hüller, *Faraday Discussion* **69**, 66 (1980).
- 14) T. Matsuo, H. Kitano and H. Suga, *Solid State Commun.* **19**, 863 (1976).
- 15) T. Matsuo, M. Ueda and H. Suga, *Chem. Phys. Lett.* **82**, 577 (1981).
- 16) P. Handler, D. E. Mapother and M. Rayl, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 356 (1967).
- 17) M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 3060 (1975).
- 18) M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 716, 728 (1979).
- 19) T. Matsuo, M. Tatsumi, H. Suga and S. Seki, *Solid State Commun.* **13**, 1829 (1973).
- 20) N. G. Parsonage and L. A. K. Staveley, *Disorder in Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1978.
- 21) N. G. Parsonage, *Annual Reports on the Progress of Chemistry* **78c**, 63 (1981).
- 22) Y. Kume, R. Ikeda and D. Nakamura, *J. Phys. Chem.* **82**, 1926 (1978).
- 23) 小野田恵子, 大阪大学理学部修士学位論文(1984).
- 24) M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 379 (1975).
- 25) K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 3152 (1979).
- 26) T. Matsuo, M. Oguni, H. Suga and S. Seki, *Proc. Japan Acad.* **49**, 196 (1973).
- 27) A. B. Pippard, *Phil. Mag. ser. 8*, **1**, 21 (1956).
- 28) K. Hamano and S. Hirotsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 168 (1980).
- 29) K. Watanabe, M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 1003 (1982).
- 30) L. L. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, p. 430, Pergamon Press, 1959.
- 31) T. Matsuo and H. Suga, *Solid State Commun.* **21**, 923 (1977).
- 32) T. Matsuo, M. Mansson and S. Sunner, *Acta Chem. Scand.* **A33**, 781 (1979).
- 33) F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*,

- p. 108, Pergamon Press, Oxford, 1962.
- 34) F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, p. 280, Pergamon Press, Oxford, 1962.
- 35) M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 427 (1978).
- 36) K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 1920 (1977).
- 37) G. B. Guthrie and J. P. McCullough, *J. Phys. Chem. Solids* **18**, 53 (1961).
- 38) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
- 39) T. Matsuo, Y. Kume, H. Suga and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 499 (1976).
- 40) M. Oguni, K. Watanabe, T. Matsuo and H. Suga, *Thermochim. Acta* **74**, 331 (1984).

〈新刊紹介〉

W. E. Dasent, "Inorganic Energetics, an Introduction", 2nd Edition, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1982, xii+185 pp.

定評があった初版(1970)の改訂版、熱力学の無機化学への応用を目的とする。序章に続き、気相原子とイオン、イオン結晶、共有性化合物、溶液中の無機物質、の4章が続く。著者(Victoria Univ. of Wellington, N.Z.)はユニークな好著 "Non-existent Compounds" の著者としても知られている。タイトルに「入門」と断っているように、平易に書かれているが、まとまった無機エネルギー論として、本書を超えるものは、現在、他にはないように思われる。紙装で約3千円、本装もある。

(阪大理・崎山 稔)

D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, and R. L. Nuttall, "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for Inorganic and C₁ and C₂ Organic Substances in SI Units", American Chemical Society and American Institute of Physics for National Bureau of Standards, 1983.

有名な NBS Circular 500 (1952) の改訂版が NBS Technical Note 270-3~8 として分冊で出ていたが、この程 SI 単位に換算した合冊版が発行された。J. Phys. Chem. Ref. Data, 11 (1982) の Supplement 2 でもある。約400頁、1.6万円、洋書店(丸善)を通じて入手。

基本的な熱力学データ集の一つとして、この機会に座右に備えられるよう、お勧めしたい。

(阪大理・崎山 稔)

T. Boublik, V. Fried, and E. Hála, "The Vapour Pressures of Pure Substances. Selected Values of the Temperature Dependence of the Vapour Pressures of Some Pure Substances in the Normal and Low Temperature Region", 2nd revised edition, Elsevier, Amsterdam, 1984.

初版(1973, 626頁)に続く改訂第2版(972頁)、約800種の物質の蒸気圧の実測値、Antoineの式の三定数、同式に計算値との間の偏差の絶対値と相対値を各温度毎に記載。約5万円。(阪大理・崎山 稔)