



Title	THERMODYNAMIC PROPERTIES AND PHASE TRANSITIONS OF SOLID HYDROGEN HALIDES AND THEIR DEUTERIUM ANALOGS
Author(s)	Inaba, Akira
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27733
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【 2 】

氏 名 ・ (本籍)	稲 葉 章
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 6 6 7 号
学位授与の日付	昭和 51 年 6 月 15 日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	固体ハロゲン化水素およびその重水素化物の熱力学的性質と相転移
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 千原 秀昭 (副査) 教 授 桐山 良一 教 授 関 集三 助教授 中村 亘男

論 文 内 容 の 要 旨

固体ハロゲン化水素HXおよびDX (X=Cl, Br, I) についての研究歴史は古く, すでにHCl, DClにはそれぞれ1つ, HBrには3つ, またDBr, HI, DIにはそれぞれ2つの相転移が存在し, 最低温相(Ⅲ)は秩序構造をもち, 最高温相(Ⅰ)は柔粘性結晶相であることがわかっている。近年, 中性子回折による結晶構造の決定(1967年), あるいは相Ⅲにおける強誘電性の発見(1969年)があつて, 研究は新たな発展をとげつつある。とりわけ, 単結晶HClを用いたX線および中性子の回折実験(1969年)は, 120Kに新しい相転移が存在することを示唆している。本研究の目的は, この“120K転移”の有無に決着をつけたうえで, 逐次相転移が配向の秩序—無秩序モデルでどの程度理解しうるか, 分子間相互作用がどのように関与しているかを熱力学的に示すことである。これまでの熱容量測定は15 K以上でしかなく, 熱力学の第三法則の検証には充分であつたが, 我々の目的には精度, データ量ともに不充分である。そこで凝縮気体用熱量計を用いて, 2 K以上の固体領域において熱容量および蒸気圧の測定を行なった。測定に先だち行なった温度計の校正の結果からは, 現在のヘリウム蒸気圧温度目盛(T_{88})が4.2Kにおいて, 熱力学温度目盛より約0.2%低すぎることが新しく指摘された。

“120K転移”の存在については否定的で, あるとしても $10^{-3} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ のエントロピー値を超えないことがわかつた。得られた熱容量の解析は, 低温, 高温および転移領域の3つに分けて行なった。低温領域では格子振動の挙動が明らかになり, これから正常熱容量を見積った。相Ⅲでみられる異常熱容量からは分子が再配向するのに必要なエネルギーを求め, また三重点に近い熱容量からは格子欠陥の生成エンタルピーを求め, これが昇華熱の約半分であることを示した。さらに, これらの結果をNMR等から求められた値と比較した。抽出された転移部分のうちⅢ—Ⅱ転移は $R \ln 2$ のエントロピー

をもつことがわかった。また転移全体のエントロピーは、充分高い温度で $R \ln 12$ に漸近することが示され、相Ⅰにおける12方向の無秩序配向のモデルを支持する一方、かなりの秩序が液体状態にまでもちこされていることがわかった。このモデルは他方、熱容量の Schottky モデルによる解析によっても正当化された。とくに塩化物については熱力学的に特異な挙動が示され、相Ⅰにおける一次元鎖状の局所的秩序の存在が暗示された。

論文の審査結果の要旨

固体ハロゲン水素のうちフッ化水素以外は固相で一つないし三つの相転移があり、基本的分子結晶として、分子運動と相転移の関係について1920年代より多くの研究が行われてきたが、最も基礎的物性の一つである熱力学的性質については1920年代後半に報告された、あらい測定値があるのみであった。

稲葉章君は本研究において HCl, DCl, HBr, DBr, HI, DI の6種について 3 K より液体領域までの精確なモル熱容量の測定を行い、分子運動と相転移について新しい重要な知見を得た。すなわち、相Ⅲにおける熱容量の温度依存性の解析から、相Ⅱまたは相Ⅰへ移る直前に励起されるプロトンの 180° フリップに伴うエネルギー差を導出し、それが HCl 2.61 kJmol^{-1} 、HI 2.20 kJmol^{-1} であるのに対し HBr 1.90 kJmol^{-1} と HBr が最小であることを見出した、これは分子間の分散力と双極子力（水素結合力）のかね合いの結果であることが示された。相Ⅲ→相Ⅱ（Ⅱ'）への転移は $R \ln 2$ のエントロピーを伴っており相Ⅱではプロトンが2つの配向を等確率で占めている。相Ⅲより融点直下の相Ⅰまで温度上昇する間に系が獲得する配置エントロピーを実測値から分離した結果、いずれも $R \ln 12$ に近いがすこし小さい。その増加曲線から相Ⅰでは12通りの可能な配向のうち1つが特に安定であることを見出した。融点において獲得するエントロピーはすべての物質で等しく、乱れは液体になってから起こり続けることがわかった。尚 HCl において 120 K に報告されている転移は見出されず、たとえ相転移があるとしても熱異常を伴わないことが結論された。

以上述べたように本研究で新たに見出された諸事実は固体ハロゲン化水素の熱物性と構造との関連に対するわれわれの理解を格段に進めたものであり理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認めるものである。