

Title	重水素誘起相転移
Author(s)	松尾, 隆祐
Citation	大阪大学低温センターだより. 1993, 82, p. 8-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11191
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

重水素誘起相転移

理学部 松尾隆祐 (豊中4201)

水の融点は273.15 Kであるが重水の融点はそれより3.8 Kばかり高く276.97 Kである。また塩化アンモニウムの秩序・無秩序転移は242.50 Kに生じるが、重塩化アンモニウムでは249.7 Kに上昇する。この他にも水素を含む物質の融点や転移点が重水素化によって1パーセントから数パーセントだけ上昇する例が数多く知られている¹⁾。比較的少数であるが重水素化によって転移温度の下がるものもある²⁾。重水素化によってなぜ転移点や融点が変わるのであろう？ H_2O と D_2O では物質が違ふから融点も違うのが当然だという考えも可能である。しかし融解や相転移が分子間力の反映だとすると、重水素化によって分子間力が変わるのだろうか？ 分子間力は分子に属する電子系のエネルギーから導かれるから、分子間力に核の質量の出る幕はないはずである(量子化学でボルン・オッペンハイマー近似と呼ばれる考え方)。ただ、分子間力が同じでも分子の質量や慣性能率が違えば結晶中で分子がとり得るエネルギー準位が異なるであろう。その異なり方が相によって違ふとすれば、その結果として相転移温度に同位体効果が現れることになるであろう。

ところが最近になってもっと強い重水素効果の存在がいくつかの化合物について知られるようになった。その一つは $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 型アンモニウム塩である。この型の化合物は面心立方格子を形成するが、低温において相変化を起こすものと起こさないものがある。その相転移は8面体陰イオンの回転(ソフトモード)が絡んだ変位型相転移と考えられている。アンモニウム塩では K^+ の位置(面心立方単位胞の $(1/4, 1/4, 1/4)$ にある)を NH_4^+ イオンが占める。

図1はヘキサクロロテルル酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2[\text{TeCl}_6]$)とヘキサクロロテルル酸重アンモニウム($(\text{ND}_4)_2[\text{TeCl}_6]$)の低温熱容量曲線である³⁾。 NH_4^+ 塩では87 Kに相転移があり、熱容量に小さい変化がみられる。それ以外に熱異常はない。 ND_4^+ 塩では86 Kに NH_4^+ 塩と同様の相変化を生じるが、そのほかに46-49 Kと30 Kにの顕著な熱容量のピーク

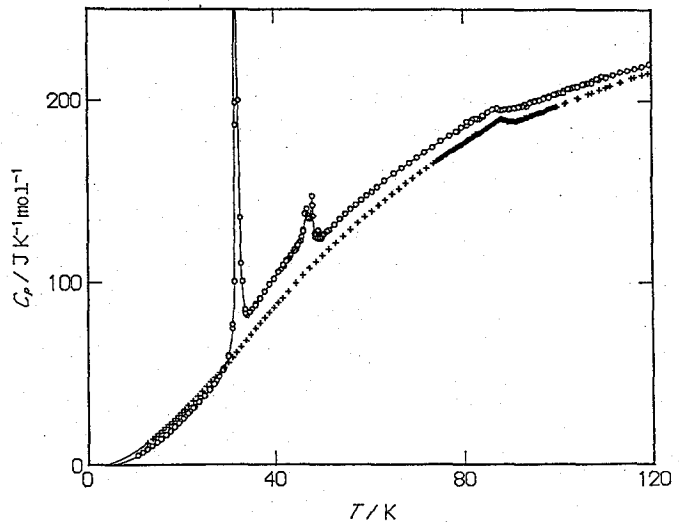


Fig 1. Heat capacities of ammonium (+++) and deuteroammonium (o o o) hexachlorotellurates (ref. 3).

クが見出された。これは軽アンモニウム塩にはない結晶相が重アンモニウム塩において現れることを示している。熱容量ピークの大きさから転移エントロピーを計算するとその総和は10-15 J/(K mol) であって、これらの転移が秩序・無秩序型と考えるべきことがわかる⁴⁾。大変興味深いのは30 K以下の温度においてNH₄⁺塩よりND₄⁺塩の熱容量の方が小さいことである (図2)。イオンの質量と慣性率

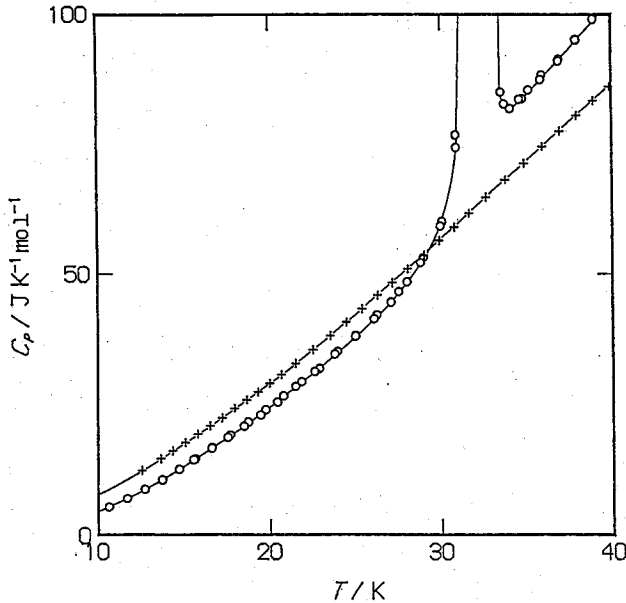


Fig 2. Heat capacities of ammonium (+ + +) and deuteroammonium (o o o) hexachlorotellurates at low temperature (ref. 3).

中心金属にもつ同型結晶も重水素誘起相転移を起こすことが最近報告された^{5,6)}。

重水素誘起相転移を示す第2の系はA₃H(XO₄)₂である (A=K, Rb, X=S, Se)。水素は2つの硫酸またはセレン酸を結ぶ対称的水素結合上にある。誘電率やその他の測定からこの化合物のH塩とD塩で低温の性質に差異があることが知られていた^{7,8)}。図3にセレン酸水素ルビジウムのHとD両化合物の低温熱容量を示す⁹⁾。H塩の熱容量は10 Kから300 Kにわたって滑らかであるが、D塩では95 Kに高次転移によるピークがある。また低温 (2 K) まで延長した最近の測定によると、15 K以下の温度ではD塩よりH塩の熱容量の方が大きい。ここでまた素朴な予想に反して水素化合物の方が大きい熱容量をもつことが見出された。上述のアンモニウム塩とこのセレン酸塩いずれの場合でも、重水素化合物は相転移に伴う過剰熱容量としてエントロピーを放出するが、それをやり損なった水素化合物は低温まで大きい熱容量を保ち、それによって徐々にエントロピーを放出するかのようである。そしてそのメカニズムはプロトンのトンネリングであろうか?

以上の他にもNaOD¹⁰⁾とTiD₂PO₄¹¹⁾に重水素誘起相転移が報告されている。メタンにも同位体依存性相転移があるらしいがスピン転換が絡んで事情は複雑である¹²⁾。またHBrでは逆に軽水素誘起相転移がある¹³⁾。

相転移は系のエネルギーとエントロピーの微妙な釣合の結果として起こることになっているが、

からすると重アンモニウム塩の方が大きい状態密度をもつはずだから (そしてこの辺りの温度でその差が見えるはずである)、素朴には実験結果とちょうど逆のことが期待されるのである。これは状態密度を減らすような事情が重アンモニウム塩にはあることを意味するが、それが何であるか現在のところ明かでない。中性子回折によるとND₄⁺塩は高温から順次、立方、菱面体、単斜、そして正方晶を形成する。他方NH₄⁺塩は立方晶から菱面体に変化するのみである³⁾。従って重水素置換によって構造上も異なる相が現れることがわかった。白金とパラジウムを中

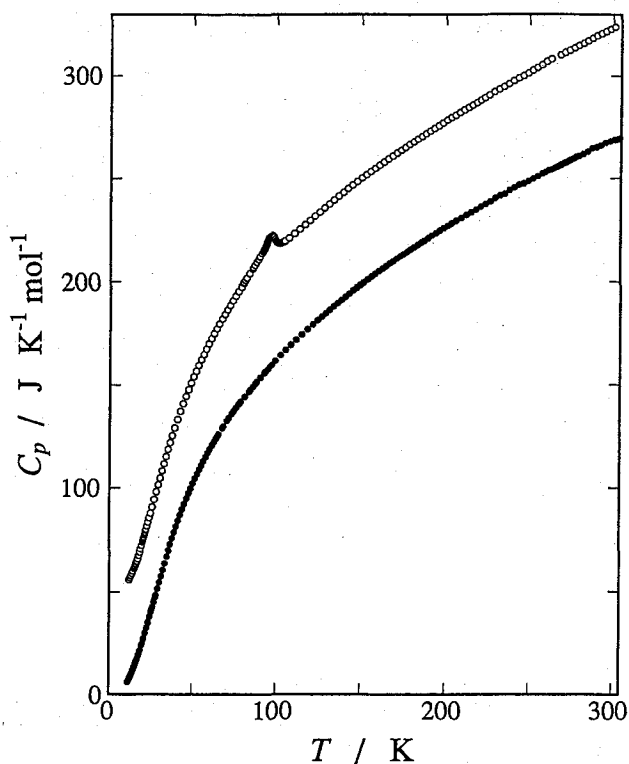


Fig 3. Heat capacities of trirubidium hydrogen (●●●) and trirubidium deuterium (○○○) diselenates (ref. 9).

ここで述べた相転移はそれほど微妙なものではなく、どれもかなり大きいエントロピー変化を伴っている。そしてHをDに変えるだけでなぜそれほど微妙でないことが起こるのかその筋書きが興味を引くところである。

引用文献

- 1) N. G. Parsonage and L. K. A. Staveley, *Disorder in Crystals*, Oxford 1978, p. 311.
- 2) O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Suga, W. I. F. David, R. M. Ibberson and A. J. Leadbetter, *Acta Crystallogr.*, **B48**, 329 (1992).
- 3) Y. Kume, Y. Miyazaki, T. Matsuo, H. Suga, W. I. F. David and R. M. Ibberson, *Europhys. Lett.*, **16**, 265 (1991).
- 4) Y. Kume, Y. Miyazaki, T. Matsuo and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 1297 (1992).
- 5) R. D. Weir and E. F. Westrum, Jr., *J. Chem. Thermodyn.*, **23**, 653 (1991).
- 6) J. Callanan, R. D. Weir and E. F. Westrum, Jr., *J. Chem. Thermodyn.*, **24**, 1001 (1992).
- 7) K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48**, 886 (1980).
- 8) M. Ichikawa, T. Gustafsson and I. Olovsson, *Acta Crystallogr.*, **C48**, 603 (1992).
- 9) M. Fukai, T. Matsuo, H. Suga and M. Ichikawa, *Solid St. Commun.*, **84**, 545 (1992).
- 10) M. A. White and S. A. Moore, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4629 (1986).
- 11) T. Matsuo and H. Suga, *Solid St. Commun.*, **21**, 923 (1977).
- 12) Ref. 1, p. 573.
- 13) H. Chihara and A. Inaba, *J. Chem. Thermodyn.*, **8**, 935 (1976).