

Title	Calorimetric Study of Deuteration Effects on Phase Behavior of Some Hydrogen-bonded Crystals
Author(s)	深井, 真理
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38855
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	深井真理
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 11211 号
学位授与年月日	平成6年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学位論文名	Calorimetric Study of Deuteration Effects on Phase Behavior of Some Hydrogen-bonded Crystals (数種の水素結合性結晶の相挙動に対する重水素置換効果の熱力学的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 松尾 隆祐 (副査) 教授 徂徠 道夫 教授 河合 七雄

論文内容の要旨

一般に物質中の水素原子を重水素で置換すると、各相の相対的な安定性が変わり、その結果相転移温度が変化する。その変化の度合は物質により大きく異なるが、特に水素結合性結晶では、僅かな分子量の増加が大きな相転移温度の変化をもたらすことがある。本研究では、水素結合性結晶における重水素効果を熱力学的観点から調べるため、結晶相に2つの相転移があるマロン酸、並びに水素塩には無い相転移が重水素塩において出現するいわゆる重水素誘起相転移を示す $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ と $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、及びそれぞれの重水素置換体について、断熱型熱量計による熱容量測定を行った。

マロン酸及び重マロン酸では、それぞれ以下の温度に2つの一次相転移が観測された。転移エントロピーの値も同時に示す。

マロン酸	47.3 K, 0.313 JK ⁻¹ mol ⁻¹
	352.2 K, 5.217 JK ⁻¹ mol ⁻¹
重マロン酸	60.0 K, 0.411 JK ⁻¹ mol ⁻¹
	348.0 K, 5.201 JK ⁻¹ mol ⁻¹

重水素置換により、低温側の相転移温度は大きく上昇するが、高温側は僅かに下降する。転移エントロピーにおいても、高温側の相転移ではほとんど変化しないが、低温側の相転移では大幅に増加することが明らかとなった。高温側の相転移における大きなエントロピー変化は、転移点における格子振動及び分子内振動の振動数の変化で説明できた。低温側の相転移の転移エントロピーは小さく、いずれの相転移も変位型である、と結論された。また2つの相転移において熱履歴現象が観測されたが、低温側の γ - β 転移では狭い温度範囲ではあるが γ 相と β 相が共存する現象が観測された。

硫酸及びセレン酸ルビジウム塩においては、 $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ では 78.5 K に、 $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ では 95.4 K に高次相転移が観測された。転移エントロピーはそれぞれ 2.14, 4.01 JK⁻¹ mol⁻¹ となり、硫酸塩のほうが小さい値を示した。水素塩では 2 K から 304 K の温度領域で熱異常は観測されなかったが、3 K から約 40 K の領域で水素塩のほうが重水素塩よりも大きな熱容量を持っていることが判明した。水素塩と重水素塩の熱容量の差は約 20 K で最大となる。これは重水素塩には無い別のエネルギーレベルが水素塩に存在することを意味している。エネルギー分裂幅は $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ と $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ においてそれぞれ、61.2 RK, 52.4 RK と見積もられ、これはプロトンのトンネル運動に起因

する可能性がある。重水素置換によって相転移が誘起される現象並びに以上の結果を、プロトトンネリングモデルと幾何学的同位体効果を用いて議論した。

論文審査の結果の要旨

深井真理君の論文は化学的・結晶学的に比較的単純な物質の相転移に対する重水素置換効果を実験的に研究し、その機構を論じるものである。マロン酸の2つの相転移については重水素化によってその一方の温度が上昇し、他方が下降することを見出した。また振動スペクトルにもとづいて転移エントロピーの起源を明らかにし、また転移のマルチサイトの性質を見出した。

硫酸およびセレン酸水素ルビジウムについては重水素置換によって誘起される相転移を熱測定にもとづいて見出し、その著しい同位体効果のエネルギー的側面を明らかにした。とりわけこれらの軽水素化合物の低温熱容量が重水素化合物の値より系統的の大きいことを発見し、過剰部分の解析にもとづいて、軽水素化合物には水素結合上の水素原子の運動に関係する2準位系が存在することを結論した。これは水素結合性誘電体の物性に関して基本的な重要性をもつ成果である。よって、本研究は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものとみとめる。