

## セレン酸水素セシウム $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ の相転移における量子効果

表題の物質は水素結合 2 量体陰イオン  $[(\text{SeO}_4)\text{-H}(\text{SeO}_4)]^{3-}$  とセシウム陽イオン 3 個からなるイオン結晶です。室温における結晶空間群  $C2/m$  であり、注目すべき点は 2 量体を作る水素結合の中心に対称心があることです [Ichikawa, Gustafsson and Olovsson, *Acta Crystallogr.* B48, 633-639 (1992)]. この水素結合の長さは 0.2534 nm であり、このような水素結合が対称心上にあるとすれば、それは真に対称的な水素結合であるか、もしくはその対称心は水素原子の無秩序な分布の空間平均の結果です。

この物質は 53 K において相転移をすることが誘電率測定の結果から報告されています。また重水素置換体では転移温度は 170 K に上昇します。最近この物質の熱容量を測定し、53 K に相転移によるピークを見出しました。このピークは格子振動の熱容量 (ベースライン) に比べて非常に小さく、また広い温度範囲にわたるので、異常部分を分離するのに工夫を要しました。その方法と結果の解釈を紹介します。

熱容量は Fig. 1 に示すとおり温度の増加関数であり、それに加えて 53 K から低温にかけて僅かな異常が見られます。全体としての温度の増加関数はもちろんフォノンの寄与です。

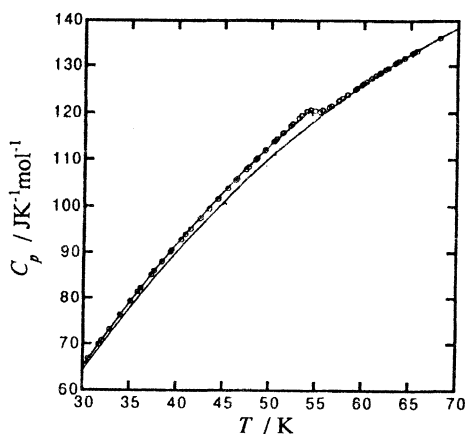


Fig. 1 Molar heat capacity of  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .

解析にあたって格子振動・分子振動の熱容量は調和振動子の熱容量と  $C_p - C_v$  の補正項で与えられるとします。振動数分布関数をデバイモデルやアインシュタインモデルで表現し、その特性振動数を未知パラメーターとして熱容量の実験データに対して最適

化すると、アルカリハライド等の相転移のない物質では非常にうまくいきます。熱異常のある場合にこの方法を使いたいのですが、それには転移の影響のない温度領域だけでフィッティングをしなければなりません。フィッティングに使う温度領域を幾通りか変えて得られる結果から妥当なベースラインを決めるのが一つの方法です。しかし Fig. 1 にあるように広い温度にわたってなだらかな過剰熱容量があると、この方法の適用も困難です。そこで一つの試みとして、異常部分を含めてフィットすることを考え、今回の物質に適用しました。

ラムダ転移を完全に秩序化した結晶の中に熱励起状態を作って行く過程と考え、その統計的性質は平均場近似で表されると仮定します。そこで平均場近似の熱容量をスピン = 1/2 のイジングモデルについて計算し、それを温度の関数として次式のように表しました。

$$C/R = 6.11x - 5.02x^2 + 18.7x^3$$

$$x = \exp\left(-1.390\frac{T_c}{T}\right) \quad \text{ただし } T < T_c$$

異常部分としてこの熱容量式に比例する項を加え、既知の振動熱容量としては、セレン酸イオンの内部振動 (赤外, ラマン分光より), 未知部分として音響分枝を表すデバイ項, 光学分枝 (カリウムとセレン酸の相対変位及びセレン酸の回転振動) を表すアインシュタイン項からなるモデル関数を、異常温度領域を含む実験データにフィットしました。Fig. 1 で実線で示したのが最適関数です。異常部分を含めてデータを良く再現することがわかります。このフィッティングで異常部分の大きさを表す比例係数と転移温度の間に強い相関が生じたので、比例係数を未知パラメーターから除いて最適化しました。そして最適化された転移温度が実験値と一致するまで比例係数を変化させました。このようにして分離された過剰熱容量を Fig. 2 に示します。異常熱容量は全熱容量のプロットで見るとよりかなり鋭い温度依存性をもつことがわかります。またデータのばらつきを越える系統的な変化が目には付きませんが、ここでは問題にしません。

Fig. 3 に過剰熱容量から導かれるエントロピーを示します。高温相のエントロピー  $1.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  は無秩序水素結合系の古典的エントロピー  $R \ln 2 = 5.76 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  よりずいぶん小さくなります。この結果をどのように理解したらよいのでしょうか。  $R \ln N$

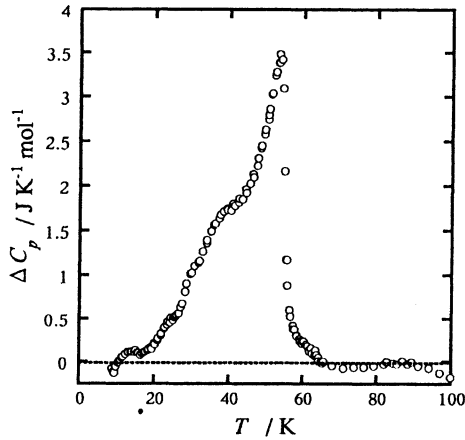


Fig. 2 Excess heat capacity of  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .

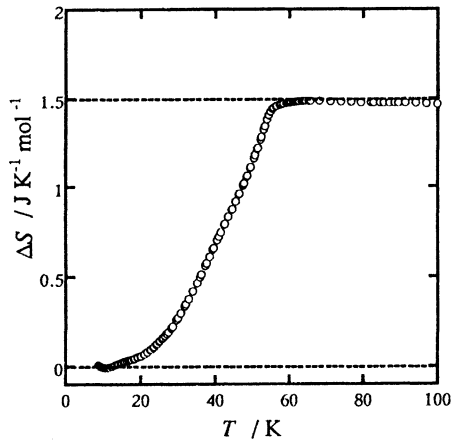


Fig. 3 Excess entropy of  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .

という形で解釈できない転移エントロピーは数多くありますが、この結晶のように単純な系ではそれ相当の解釈ができて然るべきです。例えば、低温相において全水素結合のうち4分の1が秩序化するとすればエントロピーの実験値は説明できます。しかし結晶構造のデータはこのモデルを支持しないので、水素結合を秩序化させずに、全ての水素結合を等価として考えます。転移エントロピーを減少させる効果としてプロトンのトンネル運動があります。孤立した水素結合2量体陰イオン  $[(\text{SeO}_4)\text{-H}(\text{SeO}_4)]^{3-}$  において、プロトンはどちらのセレン酸の近くにいるべきか対称性からは決めかねるという状況にあります。古典的にはたまたま現在いる位置にいるということになるのですが、量子論ではそれは許されません。右側左側という2状態から対称状態と反対称状態をつくらな

ければなりません。もし対称状態と反対称状態あいだにエネルギー差があれば、それがトンネル分裂ということになります。その熱容量はショットキー異常で表されます。もし水素結合系が孤立せず、相互作用を持つならば、相互作用が十分に大きい場合には相転移が起きるはずですが、相互作用エネルギーがトンネル分裂の半分に等しければ0 Kで転移し、それより相互作用が大きければ有限温度で転移すると概ね考えて良いと思われます。トンネル分裂はかなり大きいが転移も生じるというときには、高温相ではショットキー異常が残り、転移エントロピーはそれだけ小さいはずですが、このことからトンネル分裂を決めることができます。  $T = 53 \text{ K}$  において  $S = 1.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  であるとしてトンネル分裂  $120 \text{ cm}^{-1}$  を得ました。

このトンネル分裂の値は転移温度より大きいですが、それは転移温度がすでに量子効果のために下がっているからです。つまりトンネル分裂があると、高温相の内部エネルギーはそれだけ小さくなります。その結果、高温相はトンネル分裂がないときより、低い温度まで安定におります。また秩序状態はトンネル分裂した基底状態と励起状態を加え合わせてできるので、低温相はそれだけ不安定（エネルギー的にそれほど有利でない）です。それで、温度が少し上がり、高温相がエントロピー的安定化をすこし得ただけで、低温相より自由エネルギーが小さくなって、転移がおこります。これが重水素効果の本性といってよいと思います。重水素置換体でははるかに高い温度まで秩序状態にあります。類似のカリウム塩ルビジウム塩から類推してセシウム塩では転移しないはずだと考えたのですが、転移するばかりでなくカリウム塩より高い温度で転移します。これには結晶構造の違いが原因しているのでしょうか。なおトンネル分裂の大きさについては分光学的方法でも調べたいと考えています。この研究は北海道大学理学部市川瑞彦博士と共同で行いました。

(上谷満久)

#### 参考文献

M. Uctani, O. Yamamuro, A. Inaba, T. Matsuo and M. Ichikawa, Proc. 9th International Meeting on Ferroelectricity, Seoul, Paper P-06-TU-070, in press (1997).