

ソフトモードを有する秩序・無秩序型相転移とその重水素効果 —シュウ酸水素アンモニウム(1/2)水和物—

結晶の相転移は、大きく2種類、即ち「変位型」と「秩序—無秩序型」に分けることができます。前者は、高温相で、ある平衡位置の回りで振動していた原子に復元力がなくなり、転移点でその振動数が零となることによって結晶の対称性が変化するものです。この時、転移点に近づくにつれて振動数が零に近づいていく格子振動のモードを「ソフトモード」と言い、低温相の秩序の度合を表す「秩序パラメーター」は、ソフトモードの原子変位で定義されます。このような相転移を示す物質としては、例えばペロブスカイト型構造を持つ強誘電体BaTiO₃などがあります。それに対して後者の場合、即ち秩序—無秩序型においては、次のような機構で相転移が起こります。高温相において、原子は二つ以上の安定位置を飛び移り、平均として各安定位置を等確率で占めています（無秩序状態）。しかし低温相では、周囲の原子との相互作用により、原子は二つ以上の安定位置のうちのどれか一つの位置に高い確率で存在するようになります（秩序状態）。高温相では等価であった位

置が低温相では非等価になる、これは結晶の対称性の変化、即ち相転移が起こることを意味します。そしてこの相転移においては、二つ以上の安定位置にいる原子の存在確率が、秩序パラメーターとなります。具体的な例としては、CuとZnの合金などが知られています。

標題の化合物(NH₄HC₂O₄)₂・H₂O(AHO)は、室温では斜方晶系（空間群Pmnb）に属していますが、145.6 Kにおいて二次の強弾性転移を起こし、単斜晶系（空間群P2₁/n）に移ることが知られています。室温におけるX線構造解析から、高温相には結晶学的に異なる2種類のNH₄⁺があり、その一方に2方向の配向の無秩序がある可能性が指摘されました。これに対しブリルアン散乱の実験から、転移点において弾性定数C₅₅が零になることが見出されました。即ちこの相転移は、変位型相転移を特徴づけるソフトモードを持った秩序—無秩序型であることが期待され、このような相転移を熱力学的に研究することは非常に興味深いことです。

図1にAHOの熱容量（黒丸）を示します。

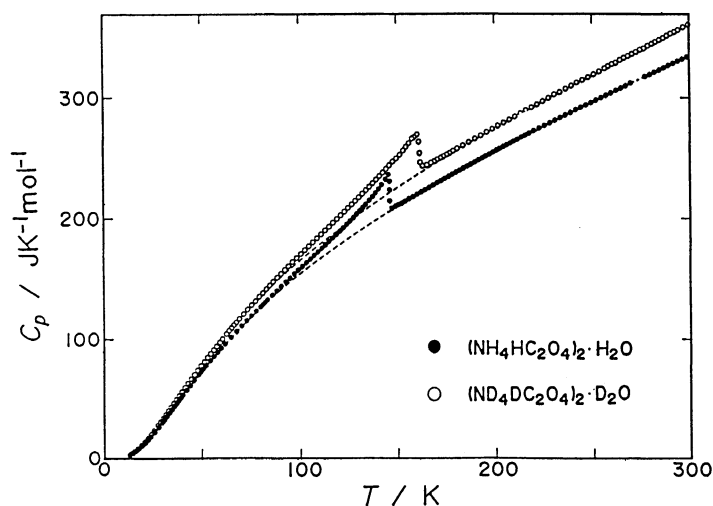


Fig. 1 Heat capacity of (NH₄HC₂O₄)₂・H₂O(AHO) and (ND₄DC₂O₄)₂・D₂O(ADO).

145.4 Kに高次相転移が観測されました。その転移エントロピーは6.01 J K⁻¹ mol⁻¹となり、一方のNH₄⁺の配向の秩序化において期待されるエントロピー変化 $R \ln 2 = 5.763 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に極めて近い値となりました。よって、この相転移は秩序—無秩序型であり、その主役はソフトモードではなくNH₄⁺の配向の秩序化である、と考えられます。このことは後のラマン散乱の実験からも明らかにされました。

さて、結晶の相転移における重水素効果は、これまでいろいろな物質について研究されています。重水素効果の顕

Table 1 Thermodynamic quantities of the phase transition in $(\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $(\text{ND}_4\text{DC}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$.

	$\frac{T_{\text{trs}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{trs}}H}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$(\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	145.4	0.73	6.01
$(\text{ND}_4\text{DC}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$	160.1	1.11	8.23

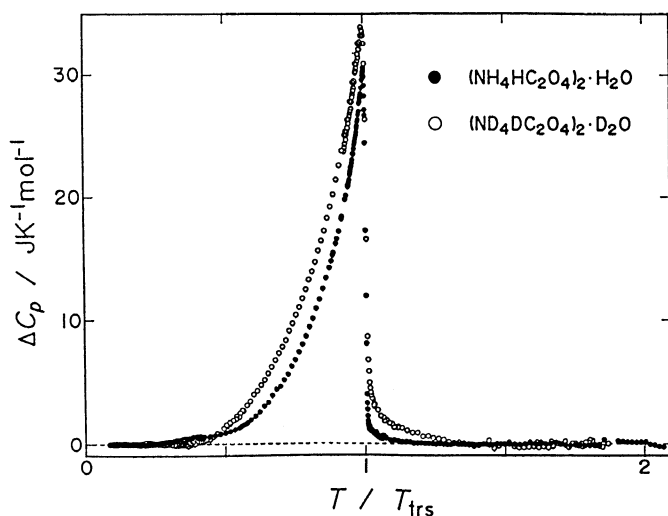


Fig. 2 Temperature dependence of the excess heat capacity on the reduced temperature scale in $(\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AHO) and $(\text{ND}_4\text{DC}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ (ADO).

著な例としては、強誘電体としてよく知られている KH_2PO_4 において、その転移温度が 123 K から 213 K まで上昇する、といったものがあります。そこで AHO の相転移における重水素効果を調べるため、 $(\text{ND}_4\text{DC}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ (ADO) [重水素化率 99.8%] の熱容量を測定しました。

ADO の熱容量測定の結果を図 1 (白丸) に示します。転移温度は 160.1 K と 10.1% も上昇しました。またその転移エントロピーは $8.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ と AHO の場合より大きい値となりました (表 1)。

高温相において ADO 中の ND_4^+ が、AHO 中の NH_4^+ と同じ無秩序を持っているならば、そ

の転移エントロピーは $R \ln 2$ になるはずですが、ADO の転移エントロピーが AHO より大きい値を示したことは、過剰熱容量の温度依存性 (図 2) が異なることに由来します。但し、図 2 において横軸は、温度を転移温度で規格化したものです。特に転移点の低温側では ADO の過剰熱容量は AHO より最高 $5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程大きくなっており、この違いが転移エントロピーの違いに大きく寄与しています。

この過剰熱容量の温度依存性の違いが、重水素置換による相転移機構の変化を表しているかどうかは、今のところ明らかではありません。もし

そうであるとすれば、この相転移がソフトモードを含む秩序—無秩序型であることと何か関係があるのかもしれません。このような点から、AHO、ADO における相転移機構の実験的及び理論的解明は、非常に興味深い課題である、と言えます。

参考文献

深井真理, 松尾隆祐, 菅 宏, 第 24 回熱測定討論会 (東京), 1209A (1988).

M. Fukai, T. Matsuo and H. Suga, submitted to *J. Phys. Chem. Solids*.