

重水素が誘起する相転移

統計力学では粒子の位置 $r(r_1, r_2, \dots, r_N)$ と運動量 $p(p_1, p_2, \dots, p_N)$ に関する積分で分配関数が与えられ、分配関数からすべての熱力学的性質が導かれます。ところが粒子の位置エネルギーは r のみに依存し、運動エネルギーは $\Sigma p_i^2 / 2m_i$ ですから、位相積分は最終的に粒子の質量を含みません（なぜなら運動量積分は $-\infty$ から $+\infty$ にわたって行うからです）。実際ヘリウムの原子量は4、キセノンの原子量は132.3ですが、気体の定圧熱容量はともに $5R/2 = 20.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で与えられ、質量に依存しないことが実験的にも知られています。同じモル熱容量を持つのはこの場合、他に分子間力を無視してよいという事情もあるからです。質量の効果を研究するには原子間、分子間に作用する力が同じで質量の異なる物質を調べなければなりません。水素には ^1H , $^2\text{H}(=\text{D})$, $^3\text{H}(=\text{T})$ の同位体があり、これらは質量効果の研究に最適です。 H_2O の融点は 273.15 K , D_2O の融点は 276.97 K です。上述の議論に従えば熱力学的性質に質量が関与するとは考えられないので、このように軽水と重水で融点異なるのは一見奇妙と言わねばなりません。この議論の落とし穴は分配関数の積分で位置と運動量に関する積分を別々にすることができるとした点にあります。これらは不確定性関係で結ばれるので独立に扱ってはいけません。正しくは量子力学に従って計算しなければなりません。その通りにやると、例えば調和振動子に関するアインシュタインの熱容量式が導かれ、質量は振動数を通じて自由エネルギーに関与することになります。「なんだ（大阪では、なんや）そんなことか」と言わないでください。重水素置換効果は量子効果に違いありませんが、量子力学が物性のどの側面にどのようなメカニズムで影響するのか明らかではありません。水の融点は重水素化によって1パーセントばかり上昇しますが、他の物質の相転移温度は多くの例について5~10パーセント程度上昇することが知られています。ものによって

は90パーセントも上昇します。逆に転移温度が低下する例もいくつか知られています。同一化合物の2つの転移温度の一方が上昇し他方が低下することもあります。

このように多種多様な同位体効果がありますが、ここでもう一つ新手の効果を紹介します。図1は $(\text{NH}_4)_2[\text{TeCl}_6]$ と $(\text{ND}_4)_2[\text{TeCl}_6]$ 結晶の熱容量曲線です。この化合物は化学式から推察される通り、ヘキサクロロ白金酸カリ型の結晶で常温では面心立方の極めて高い対称性を持ちます。冷却すれば 85 K で高次転移を経て三方晶に変わります。熱容量に見られるようにこの転移は重水素化の影響を受けません。さらに温度を下げると重水素化アンモニウム塩では 48 K にピークを持つ λ 型熱容量異常が生じます。このピークは少し不規則な形をしていて先端が二つに分かれているようです。また 32 K に明瞭な1次転移があります。これに対し通常のアンモニウム塩の熱容量は 10 K に至るまで滑らかで何の異常もありません。つまり、軽水素化合物では 85 K に一つの相転移が生じるのみですが、重水素化合物では三つ（あるいは四つ）の相転移が順次起こります。

32 K と 48 K の転移のエントロピー変化の和は $8.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、気体常数と同じ程度の大

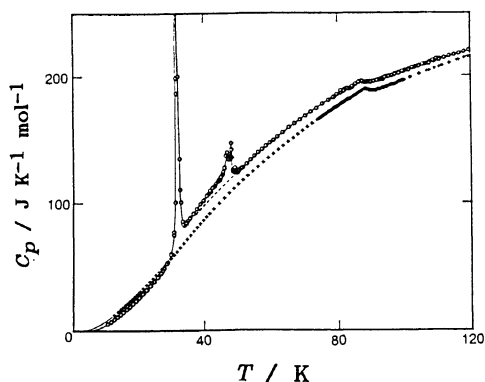


Fig. 1 Heat capacities of $(\text{NH}_4)_2[\text{TeCl}_6]$ (+) and $(\text{ND}_4)_2[\text{TeCl}_6]$ (O)

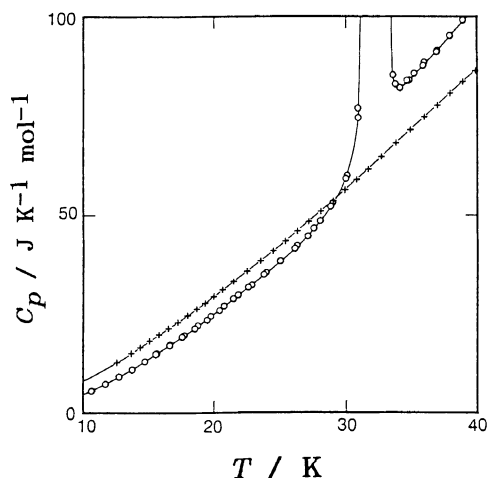


Fig.2 Heat capacities of $(\text{NH}_4)_2[\text{TeCl}_6]$ (+) and $(\text{ND}_4)_2[\text{TeCl}_6]$ (O) showing an inverse isotope effect.

きさです。したがってこれらの相転移は秩序無秩序型と考えるのが妥当でしょう。しかしこれは二つの奇妙な結論へと導きます。まず常温におけるアンモニウムイオンの位置は正確に T_d の対称をもつので、おなじく T_d の対称をもつアンモニウムイオンがその位置で無秩序な配向をとるとは思えないこと、つぎに通常のアンモニウム塩は85 Kに小さい高次転移を示すのみですから、常温相は秩序構造を持つか、または低温でも無秩序性を保つと思えることです。さらに図2に示すように、最低温相で重水素化合物の熱容量の方が小さいことも非常に奇妙です。上に述べた調和振動子の量子論では質量の大きい重水素化合物のほうが大きい熱容量を持つべきだと結論されるからです。そして高温ではその通りになっています。

英国の研究者と共同で行った中性子回折の結果を図3、4に示します。これらは単位胞体積と軸角を温度の関数として測定した結果を与えています。重アンモニウム塩では結晶対称は低温から順次正方、単斜、三方、立方と変わることが判りました。また32 Kと48 Kの間の相(単斜相)では熱膨張係数が負であることも興味を引きます。通常のアンモニウム塩では三方晶から立方晶への転移がおこるのみです。

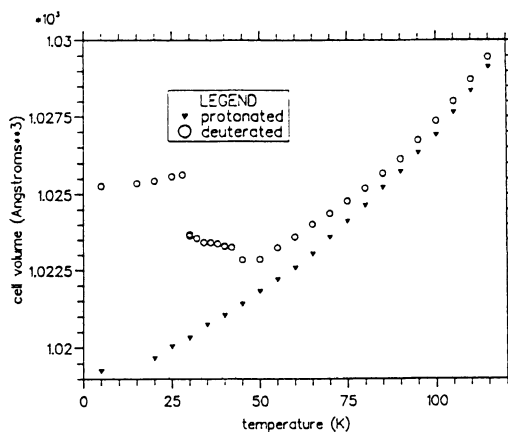


Fig.3 Variation of the unit cell volumes as a function of temperature for $(\text{NH}_4)_2[\text{TeCl}_6]$ (▼) and $(\text{ND}_4)_2[\text{TeCl}_6]$ (○) showing the tetragonal and monoclinic distortion of the deuterioammonium compound.

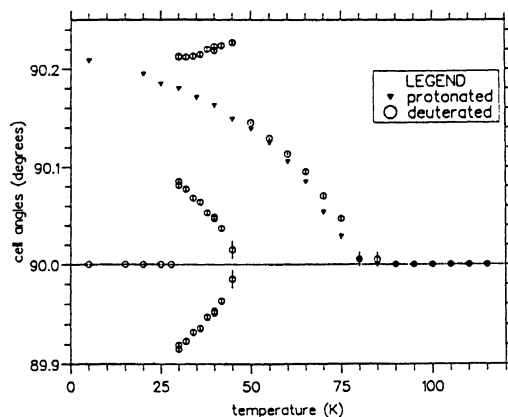


Fig.4 Cell angles of $(\text{NH}_4)_2[\text{TeCl}_6]$ (▼) and $(\text{ND}_4)_2[\text{TeCl}_6]$ (○)

これまでの転移点の変化が重水素効果の主要な論点でしたが、このように別の結晶相が誘起されるとなると量子効果に正面から取り組んだ考察が、イオン結晶の理論において求められているように思われます。

参考文献

Y. Kume, Y. Miyazaki, T. Matsuo, H. Suga, W. I. F. David and R. M. Ibberson, *Europhys. Lett.* **16**, 265 (1991).