

短い水素結合を持つ結晶 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ の熱容量

標題の化合物は、化学式 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{K}$, Rb , Cs ; $\text{X}=\text{S}$, Se) で表される水素結合系結晶のうちの一つです。この一連の化合物は、結晶学的に対称で比較的短い $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 水素結合 ($\text{O}\cdots\text{O}$ 距離 248–254pm) を持っています。この水素結合は隣接する二つの正四面体イオン (SO_4^{2-} もしくは SeO_4^{2-}) を結び付けるもので、結晶全体に無限に広がらず、いわゆる“ネットワーク”は作っていません。

さて一般に、物質を重水素化しますと各結晶相の相対的安定性が変わり、その結果相転移温度が変化します。特に水素結合系結晶では、“わずかな”分子量の増加が“大きな”相転移点の変化をもたらすことがあります。 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ 結晶のうち、 $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ の相転移は特筆すべき著しい重水素効果を示します。それはこの三つの水素化合物が室温から4.2Kまでの間で相転移を示さないのに対して、重水素化合物は70–90K付近で相転移を起こすというものです。このことは誘電率測定により明らかにされています (K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48**, 886 (1980) and *ibid.*, **50**, 3185 (1981))。一方、X線構造解析からは、 $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ のH原子も $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ のD原子と同様に室温で無秩序構造をとっていることが指摘されています (Y. Noda *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 2804 and 3249 (1990))。しかし $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ において、格子定数は低温から室温まで温度と共に滑らかに変化し、相転移の証拠となるような不連続を示しません (Y. Noda *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, 1972 (1991); M. Ichikawa *et al.*, *Ferroelectrics*, **108**, 307 (1990) and *Solid State Commun.*, **76**, 547 (1990))。

この重水素効果を研究する上で、熱容量測定は重要な知見を与えます。熱力学第三法則によると、室温で水素原子に無秩序があるならば、その物質は0Kまでの間で「秩序化相転移」を

起こすはずですが。あるいは、水素原子の運動の緩和時間が低温で非常に長くなった場合、六方晶氷などで見られるような「ガラス転移」が観測されるでしょう。これらはいずれも、通常滑らかな温度の関数である熱容量に不連続をもたらします。また相転移機構を反映する物理量、転移エントロピーを求めることができます。特に“重水素化によって誘起される相転移”が、どのくらいの大さきの転移エントロピーを持つかは興味ある問題です。

我々はこのような観点から、まず $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ の熱容量を、断熱型熱量計を用いて12–304Kにわたって測定しました。測定は、北海道大学理学部市川瑞彦助教授の協力のもとに、同助教授の育成した単結晶を用いて行いました。更に、熱容量に対する分子内振動の寄与を見積もるため、80Kにおいて赤外スペクトル ($4000-200\text{cm}^{-1}$) を測定しました。遠赤外領域において、短い水素結合を持つ物質のスペクトルの特徴である「幅広い吸収帯」と「透過窓」が観測されました。その様子を図1に示します。吸収

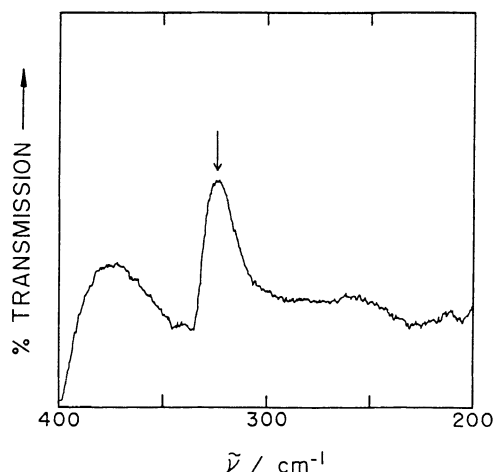


Fig. 1 Far-infrared spectrum of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ at 80K.

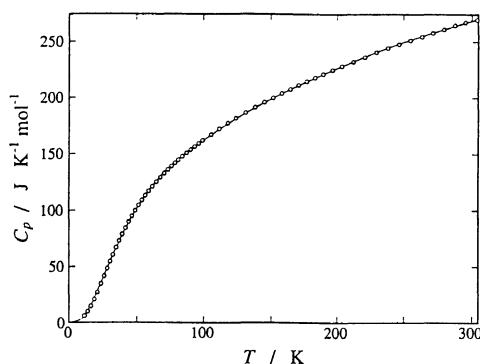


Fig. 2 Molar heat capacity of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ and the best-fit vibrational heat capacity curve.

帯は $400\text{--}200\text{cm}^{-1}$ にわたっており、その中に特異的に赤外線が透過している箇所、即ち「透過窓」があります（図中の矢印の箇所）。透過窓は通常、ある分子内振動の波数で現れるとされており、この化合物では透過窓 (324cm^{-1}) は SeO_4^{2-} の二重変角振動に相当するものと考えられます。

熱容量測定の結果を図2に示します。12–304 Kにおいて、相転移及びガラス転移に基づく熱異常は観測されませんでした。この熱容量に格子振動以外の寄与が含まれているかどうかを、以下に述べる方法で調べました。

この化合物には全部で42の振動の自由度があります。まず赤外スペクトルの測定結果より、 SeO_4^{2-} の4種の分子内振動の振動数を求め、この18 ($=9 \times 2$) 自由度の振動による熱容量をアインシュタイン関数の和として計算しました。次に実測の熱容量からこの“既知”部分を差し引いた“未知”部分（自由度24）を、デバイ関数とアインシュタイン関数の和で表現することを試みました。図2中の曲線は、このようにして計算された熱容量を表しています。実測値と計算値の差（図3）は、全温度領域において $\pm 0.6\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ($\pm 0.6\%$) 以内に収まっており、計算値は実測値をよく再現していると言えます。

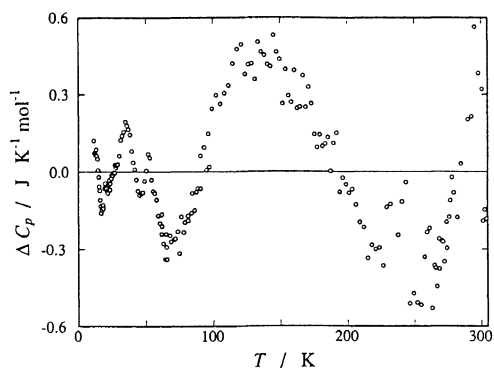


Fig. 3 Deviation of the measured heat capacity from the calculated value.

但し図に見られる通り、残差は温度に滑らかに依存しており、これは熱容量モデル関数に改良すべき点があること、及び実験値に多少の系統誤差が含まれることを意味します。

熱容量を格子振動による寄与だけで十分表現することができたことから、12–304 Kで $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ は秩序構造をとっていると考えられます。この結果は、この水素化合物が低温で相転移を示さないことを裏付けるものです。しかし、100 K以上の温度では全熱容量が大きい値をもつため、もしそこにショットキー型熱異常（最大で約 $4\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ）が埋もれていたとしても、それを分離するのは困難です。ショットキー型熱異常が二つのアインシュタイン熱容量の差に等しいことを考え合わせると、 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ の熱容量がショットキー型熱異常を含んでいる可能性については、更なる検討が必要であると思われます。今後、重水素化合物並びに $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ 系列の他の化合物についても熱容量測定を行い、相転移とそれに及ぼす重水素効果を熱力学的観点から議論していきたいと思います。

参考文献

深井真理, 松尾隆祐, 菅 宏, 市川瑞彦,
第27回熱測定討論会(京都), 3207B (1991).