

$\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ の重水素誘起相転移に関する熱的研究

物質中の水素原子Hを重水素原子Dに置き換えると、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。この“相転移温度に対する重水素効果”はいろいろな物質について調べられていますが、その変化の度合いは物質により千差万別です。例えば H_2O の秩序—無秩序転移に対する重水素効果は小さく、転移点が約4 K上昇するにすぎません(Y. Tajima *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 1135 (1984) 及び T. Matsuo *et al.*, *ibid.*, **47**, 165 (1986))。これに対し KH_2PO_4 (略称KDP)の強誘電性転移の場合、転移点は約100 K上昇し、この非常に大きな重水素効果をめぐって実験・理論の両面から数多くの研究がなされています。

ところが10年ほど前から、KDPよりもっと顕著な重水素効果の事例が報告され始めました。それは水素化合物に無い相転移が、重水素化合物において新たに出てくる、というものです(一例が本レポートNo.12研究紹介6に挙げられています)。標題の化合物 $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ (Trirubidium deuteriumbiselenate, 以下TRDSe)は、このいわゆる「重水素誘起相転移」を示すものの一つです。 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (以下TRHSe)は室温から4.2 Kまで相転移を示さないのに対し、TRDSeは92 Kで相転移を起こすことが、誘電率測定から明らかにされています(K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50**, 3185 (1981))。更に、高温相は水素結合上で重水素の位置が無秩序である常誘電相、低温相は重水素が秩序化した反強誘電相であることを示唆しています。一方、最近のX線構造解析は、高温相も低温相も同じ空間群($A2/a$)に属するという結果を与えており(M. Ichikawa *et al.*, *Acta Crystallogr.*, **C48**, 603 (1992))、この相転移の性質・機構が一段と興味深いものであることを示しています。

本研究では、この重水素誘起相転移の熱力学的性質、転移温度や転移エントロピー、転移点近傍での熱容量の振舞い等を調べるため、TRDSeの熱容量を測定しました。測定は、北海道

大学理学部市川瑞彦助教授の協力のもと、同助教授の育成した単結晶を用い、断熱型熱量計により15~301 Kの温度領域で行いました。

図1にTRDSeの熱容量(白丸)を、TRHSe(黒丸)と共に示します(TRHSeに関する詳しい測定結果については、本レポートNo.12研究紹介16をご参照下さい)。熱異常が観測されなかったTRHSeとは対照的に、TRDSeでは95.4 Kに高次相転移が観測されました。図2は相転移部分の拡大図です。

相転移に関する熱力学量を求めるためには、実測の熱容量から正常部分を差し引き、転移による異常部分を取り出さなければなりません。ここではTRDSeの正常熱容量として、熱異常の無いTRHSeの熱容量を使用しました。正常熱容量は、振動の熱容量と熱膨張による $C_p - C_v$ 補正項から成り立っています。一般に重水素

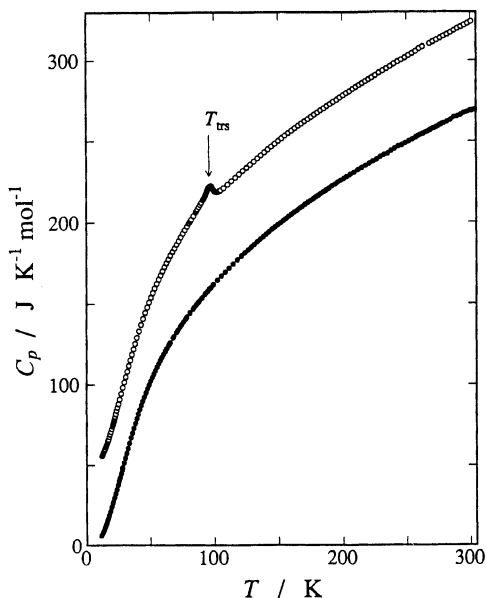


Fig.1 Molar heat capacities of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (●) and $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ (○). The curve for $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ is shifted upwards by $50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for clarity.

置換を行うと、分子内振動の振動数が変わるため、水素化合物と重水素化合物は異なる振動熱容量を持っています。しかしTRHSeとTRDSeの場合、振動数の大きく異なる振動は全42自由度のうち水素原子の関与する3自由度であり、しかもこれらは高い励起エネルギーを持つため、振動熱容量の差は低温では非常に小さいと考えられます。またTRHSeとTRDSeの単位胞の体積はほぼ同じ温度依存性を示すことから、熱膨張による補正項も同じと見なすことができます。以上の理由によりTRHSeの熱容量(図2の黒丸)を多項式で表したものの(図2の点線)を、TRDSeの正常熱容量として解析を行いました。

解析の結果、転移エントロピーの温度依存性は図3のようになりました。この図から、相転移は転移点から相当離れた50K付近から始まり、温度の上昇と共に徐々に進行していることがわかります。

全転移エントロピーは $4.0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。この相転移が重水素の秩序化によるものであるならば、全転移エントロピーは $R \ln 2 = 5.763 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となるはずですが、 $4.0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ という値は $R \ln 2$ より少し小さいとはい

え、この相転移が重水素の秩序—無秩序転移であることを裏付けるのに十分な値といえます。

TRHSeとTRDSeは、 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 系列と表される物質群の一員です。同じ系列中 $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ と $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ についても、重水素置換により相転移が誘起される現象が見出されています(K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48**, 886 (1980))。重水素効果を逆に水素置換が転移温度を低下させる現象、言わば軽水素効果と解釈して、TRDSeで起こる相転移がTRHSeでは負の温度で起こる、という見方がありますが、あまり説得力がありません。今後これらの化合物についても研究を進め、この不思議な重水素効果の謎に迫ってみたいと思います。

参考文献

深井真理, 松尾隆祐, 菅 宏, 市川瑞彦, 第28回熱測定討論会(東京), 2202B (1992) .

M. Fukai, T. Matsuo, H. Suga and M. Ichikawa, *Solid State Commun.*, **84**, 545 (1992).

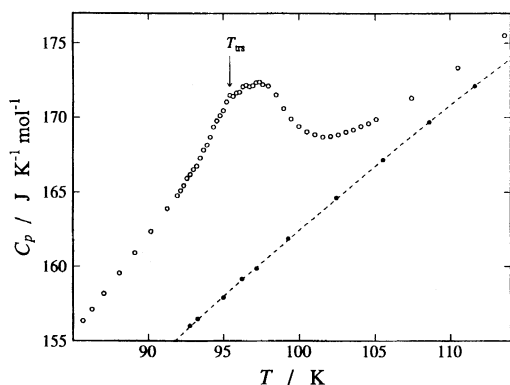


Fig.2 Molar heat capacity of $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ (○) near the phase transition. The heat capacity of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ and its polynomial representation are shown by closed circles and a broken line, respectively.

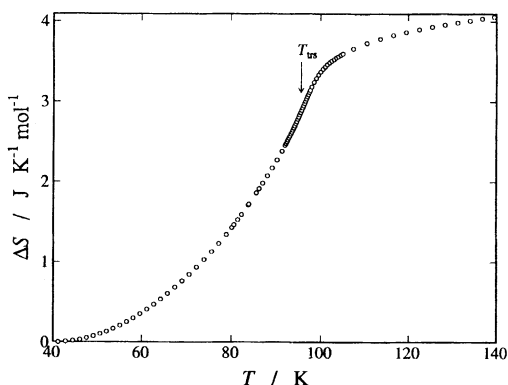


Fig.3 Temperature dependence of the transition entropy of $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$.