

極低温において重水素塩 $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ よりも 大きな熱容量をもつ水素塩 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

—重水素誘起相転移との関連—

水素原子Hと重水素原子Dは原子核の質量が異なるだけであり、化学的性質は同じであると考えられています。しかし或る種の物質中の水素原子を重水素原子に置換すると、相転移を示す物質では転移温度が変わる等、物理的性質が変化します。その変化の度合は物質により大きく異なります。近年、幾つかのアンモニウム塩と水素結合性結晶において、重水素置換によって新たな相転移が誘起される現象が見出されました（アンモニウム塩の例が本レポートNo.12研究紹介6に挙げられています）。標題の化合物 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (Trirubidium hydrogenbiselestate, 以下 TRHSe) もそのような物質の一つです。TRHSeは室温から4.2 Kまで相転移を起こさず常誘電相のままであるのに対し、 $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ (以下 TRDSe) は92 Kで反強誘電性転移を起こすことが、誘電率測定により明らかにされています (K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50**, 3185 (1981))。

結晶の巨視的な対称性までも変化させるこの奇妙な重水素効果を熱力学的観点から調べる目的で、我々はまず TRHSe と TRDSe の熱容量を12-304 Kにわたって測定しました。TRDSeでは95.4 Kに重水素原子の秩序化によるものと思われる高次相転移が観測されました（詳細は本レポートNo.13研究紹介7をご参照下さい）。TRHSeでは熱異常は観測されませんでした。38 K以下で TRHSe の熱容量が TRDSe よりも大きい、という興味深い結果が得られました。モル質量の小さい水素塩は、全温度領域において重水素塩よりも小さい振動熱容量をもつ、と常識的には考えられますから、TRHSeの大きな熱容量には振動以外の寄与が含まれている、と推定せざるを得ません。

TRHSeの常誘電性が水素原子の位置に関する無秩序によるものとすれば、TRHSeは0 Kまでに秩序化相転移を起こすはず。また他の可能性として、低温で水素原子の運動の緩和時間が非常に長くなった場合、ガラス転移が観測されるでしょう。或るいは逆の極端な場合として、水素結合の双極型ポテンシャルの障壁が低く、水素原子がトンネル運動をしているなら

ば、それに基づく Schottky 型熱異常が観測されるかもしれません。いずれにせよ、12 K以下で TRHSe の熱容量がどのように振舞うのか、興味のあるところです。我々は2 Kまで測定可能な断熱型熱量計を用い、TRHSe と TRDSe の熱容量を20 Kまで測定しました。

測定結果を図1に示します。TRHSe, TRDSe共に12 K以上の領域で、今回のデータ(●, ○)は、以前別の熱量計を用いて得られたデータ(▲, △)とよく一致しています。2.9 K以下では両者の熱容量は実験誤差内で一致していますが、2.9 K以上では TRHSe の熱容量は TRDSe よりも大きくなっています。

TRHSeの熱容量に含まれている過剰部分を見積もるため、正常部分として TRDSe の振動熱容量を使用しました。TRDSe の場合、高温相における重水素原子の無秩序は、95.4 Kの相転移を経て秩序化すると考えられるため、転移点より遥かに低い極低温の熱容量には、振動以外の寄与は含まれていない、と期待されます。その極低温のデータと、相転移の影響の無い高温相のデータを用いて、Debye 関数と Einstein 関数の和の形で TRDSe の振動熱容量を表しました。

図2に、TRHSeの熱容量から TRDSe の振動熱容量を差し引いて得られた TRHSe の過剰熱容量を示します。過剰熱容量は2.9 Kから徐々に大きくなり、20 Kで最大値 $1.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を示し、その後温度が高くなるにつれなだらかに減少していきます。

これと類似の温度依存性を示すものとして、二準位系の Schottky 型熱異常があります。水素原子のトンネル運動によりエネルギー準位が分裂しているのであれば、基底準位と励起準位の縮重度比は1:1ですが、このモデルでは図2の過剰熱容量を再現することはできません。そこで縮重度比を1:1に保ったままエネルギー分裂幅をガウス分布させ、その平均エネルギー E_m と分布の半値幅 w をパラメータとして、この過剰熱容量を再現できるかどうか試みました。図2中の曲線は $E_m/R = 52.5 \text{ K}$, $w/R = 29.9 \text{ K}$ の場合の計算値を表しています。

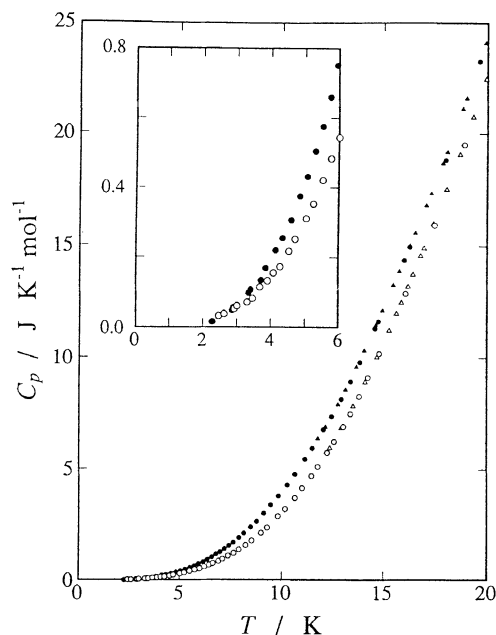


Fig.1 Molar heat capacities of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (TRHSe $\bullet$, $\blacktriangle$) and $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ (TRDSe $\circ$, $\triangle$). Circles and triangles denote the present and previous data, respectively.

計算値は7 K以下のデータをよく再現していますが (図 2 (b)), 7 K 以上では実験値より大きな値を示しています (図 2 (a))。このように, TRHSe の過剰熱容量を全温度領域にわたって解釈するためには, 振動熱容量をより綿密に計算する等, 更なる検討が必要であると思われる。しかし, この過剰部分が振動以外の寄与によるものであることは確かであり, 水素原子のトンネル運動に起因する可能性もあります。

TRHSe の水素結合は, 隣接する二つの SeO_4^{2-} を結ぶ, 比較的短い ($\text{O}\cdots\text{O}$ 距離 251.4 pm) 結晶学的に対称なものです。この場合, 水素原子の安定位置が結合の中心にあるのか, 若しくは中心の両側にありそこに水素原子が等確率で分布しているのか, という問題が生じますが, 今回の結果は, TRHSe の水素原子はその中間の状況にあることを意味するように思われます。

極低温で水素塩が重水素塩より大きな熱容量をもつという事実は, これまでに見出された重水素誘起相転移を示す物質全てに共通して観測されている現象です。このことが, 水素塩では

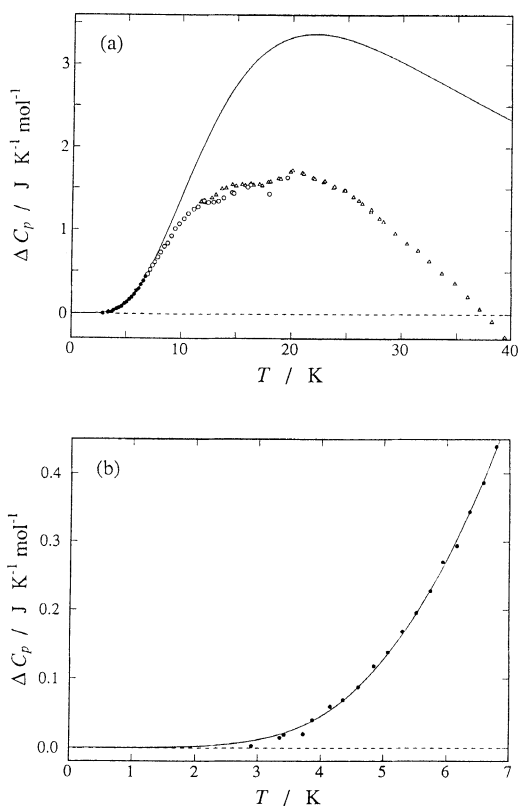


Fig.2 Excess heat capacities of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (TRHSe). Circles and triangles denote the present and previous data, respectively. A full line is the modified Schottky heat capacity function with the mean excitation energy $E_m/R = 52.5$ K and the full width at half maximum of the excitation energy Gaussian distribution $w/R = 29.9$ K. Data plotted by solid circles were used to determine these values. Fig. 2 (b) is an expanded view of Fig. 2 (a).

相転移とは別の機構による秩序化が起こる, ということ意味するのかどうか, 非常に興味深い問題であることに違いありません。

なお本研究は, 北海道大学理学部市川瑞彦助教授の協力を得て行われております。

(深井真理)

参考文献

M. Fukai, A. Inaba, T. Matsuo, H. Suga and M. Ichikawa, *Solid State Commun.*, **87**, 939 (1993).