

ヘキサクロロセレン (IV) 酸アンモニウムと その重水素置換体の相転移

$(\text{NH}_4)_2\text{SeCl}_6$ と表される物質の多くはクロロ白金酸カリウム型面心立方結晶を作ります。Mはスズ, 鉛, 白金など4価の金属または半金属元素です。分子運動や相転移の点でこの物質群は興味深い性質をもつため, NMR, NQR, 音波測定, 中性子散乱等の方法で研究され, 高い対称性のおかげで物性がよく理解されたと思われてきました。とくに分子イオンのわずかな回転的変位をとともなう変位型相転移の典型として格子振動のソフト化などの特徴が知られています。しかし最近になって, アンモニウムを重水素化すると通常のアンモニウム塩では生じない相転移が現れるという予想外のことが発見されました。(M=Te, Pt, Pdの場合), 軽水素と重水素では中性子一つの質量が違うだけですから分子間力やそのほかの化学的性質に差があるとは考え難く, そのために相転移が生じたり, 生じなかったりするのとは大変不思議と言うほかありません。重水素が誘起する相転移は酸性セレン酸ルビジウムについても最近発見され, 水素結合性強誘電体の分野で話題となっています。(昨年と今年の本レポートに関連記事がありま

す)。これら2つの化学的に共通性のない物質で同様のことが起こるのはなぜかという問いにまだ答えはありません。

テルル化合物についてはすでに実験し, 昨年の本レポートに報告しました。今回はセレン化合物について述べます。セレンはテルルよりイオン半径が小さく, また電気陰性度もすこし違うと考えられます。これらの違いが重水素誘起相転移にどの様に影響するかが見所です。図1にヘキサクロロセレン酸アンモニウムとその重水素置換体の熱容量を示します。どちらの化合物にも熱容量のピークが見出されました。その温度は軽水塩で24 K, 重水塩で48 Kと大きい差があります。またピークの大きさにも差があり, エントロピー変化にして軽水塩で $1.50 \text{ J}/(\text{Kmol})$ であるに対し, 重水塩では $12.1 \text{ J}/(\text{Kmol})$ もの大きい値が得られました。エントロピー変化の大きさからすれば, 軽水素塩の転移は変位型, 重水素塩は秩序無秩序型ということになるのかも知れません。テルル, 白金, パラジウムの化合物でも重水素塩の転移エントロピーは $10-20 \text{ J}/(\text{Kmol})$ と, 明らかに秩序無秩序型と考

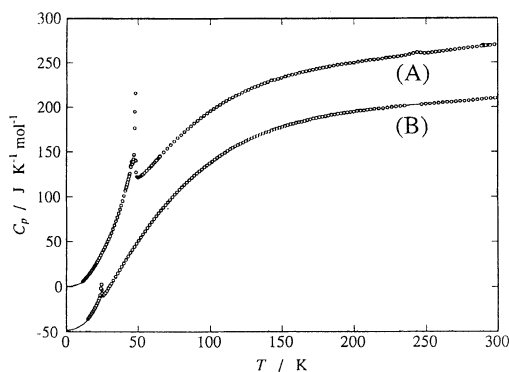


Fig.1 Molar heat capacities of natural (A) and deuterated (B) ammonium hexachloroselenate crystals. The curve for the natural compound is shifted downwards by $50 \text{ J}/(\text{Kmol})$.

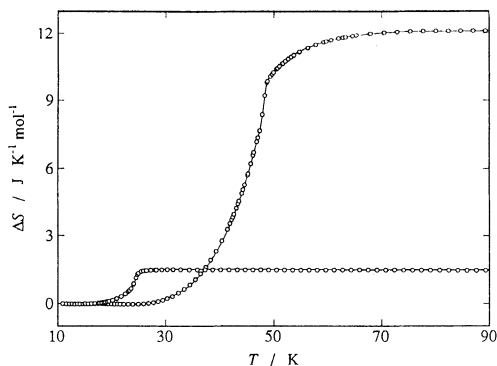


Fig.2 The excess entropies of natural (lower curve) and deuterated (upper curve) ammonium hexachloroselenate crystals associated with the phase transitions.

えるべき大きい値であることが知られています。このようなラムダ型転移につきもののベースライン決定の難しさはこの化合物についても避けられないのですが、その点を考えても、ここに得られたエントロピーの差は有意な大きさです。なお、図1に示す重水素塩のピークは詳しく見ると46 Kと48 Kのピークに分かれており、テルル化合物重水素塩の多段階相転移を思わせます。相転移に対する重水素効果には塩化アンモニウムのように転移温度が数パーセント変わるのみという場合とテルル化合物のように、新たに相転移が出現するという場合がありますが、今回研究した化合物は、その中間に位置します。もし重水素化合物の方が正常に振舞うのだという見方をすればこの化合物では軽水素塩の相転移が消失する手前にあるといえるかもしれません。

もう一つ興味あるのは低温の熱容量です。図3に見られるように30 Kより上では重水素塩のほうが大きい熱容量をもちます。これは48 Kに生じるラムダ転移の影響です。格子振動の振動数が重水素置換で低くなることの効果も少し含まれると思われます。しかしどちらにしても納得できる結果です。しかし20 K以下に低温では軽水素塩の方が大きい熱容量をもちます。これには24 Kの転移の影響が含まれると思われますが、両熱容量の差は低温でも減少せず、15 K(軽水素塩のデータがある最低温度)でも軽水素塩の熱容量の方がかなり大きい値をもちます。同様の結果がテルル化合物でも見られました。また上に述べた酸性セレン酸塩でも同じことが起こります。熱容量に対する重水素効果は本来単純なものです。調和振動子の有効質量が2倍になれば振動数はその平方根に逆比例して減少します。また自由回転子の慣性能率が2倍になればすべてのエネルギー準位は $\frac{1}{2}$ に下がります。どちらの場合も準位の密度は密になり、その結果熱容量は増大すると期待されます。自由回転と調和振動は分子運動として両極端にあり、現実が中間的な非調和振動であるとしても、重水素置換はやはり熱容量の増加をもたらすはずです。しかし実験は逆のことを示しており、重水

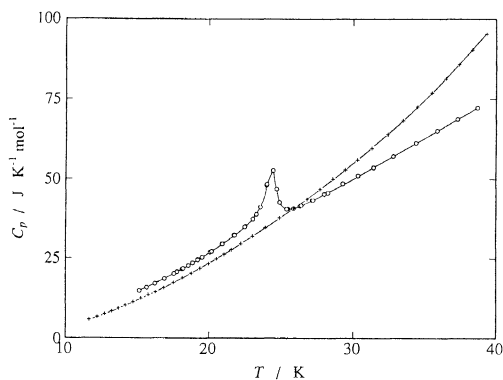


Fig.3 The molar heat capacities of natural (crosses) and deuterated (circles) ammonium hexachloroselenate crystals at low temperature showing an inverse isotope effect.

素置換が単なる質量の増大では説明されないもう少し複雑な効果を引き起こすことがわかります。もし高温で重水素塩と軽水素塩が同じように無秩序状態にあるとすれば、重水素塩は48 Kの転移で大きいエントロピーの減少を経験しますが、軽水素塩は24 Kに至ってわずかなエントロピー変化を経験するのみですから、低温相において相変わらず大きいエントロピーをもつはずで、軽水素塩の大きい熱容量はこの物質が、熱力学第3法則に従うべく、大急ぎでエントロピーを放出しつつある姿であるといえるかもしれません。15 K以下の領域で熱容量がどのように変化するか大変興味あるところです。

(村岡憲樹)

参考文献

阪大化学熱学レポート, 12, 20 (1991).

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

Y. Kume, H. Muraoka, T. Matsuo and H. Suga, *J. Chem. Thermodyn.* (in press).