

ヘキサクロロ鉛 (IV) 酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ とその重水素置換体の相転移

私達、化学科の学生は学部時代に初歩的な量子力学を講義で習います。そこでは最も簡単な原子として水素を取り上げ、厳密な解を求めました。さらには原子核の質量が違って（つまり重水素）、電子の配置は変わらず“化学的”な性質は変わらないことを教えられました。多くの場合、実際その通りです。しかしこのように数ある原子の中で最もその性質を解き明かされていると考えられていた水素が実は最も不可思議な性質を持っていて、それが結晶において顕になるということを御存知でしょうか。特に有名なのはKDPの相転移に対する重水素効果です。KDPとはリン酸二水素カリウム、化学式 KH_2PO_4 で表される物質で、 PO_4 の4面体が4個の水素で互いに3次的に結ばれた結晶です。この結晶は123Kで強誘電相に相転移しますが、重水素化した結晶ではこの相転移温度が213Kまで上昇してしまうのです。このような現象は他の誘電体にも見られその理論的な研

究もかなり進んでいます。また最近では $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{RbHS})$ や5-bromo-9-hydroxy-phenalenone (Br-HPN) などいわゆる“0次元”水素結合系誘電体にも著しい重水素効果が発見され、多くの研究者の興味を引いています。Br-HPNについては本号の別項で取り上げているので参考にしてください。

さて今回の当レポートではヘキサクロロ鉛(IV)酸アンモニウムの相転移における重水素効果についてお話しします。この物質は上記のKDPやRbHSなどと異なり強い水素結合は作りませんが、これらと同様に著しい重水素効果を現します。図1にそのヘキサクロロ鉛(IV)酸アンモニウムのH化合物とD化合物の熱容量測定の結果を示します。D化合物では38.4Kに1次転移が見出されました。この転移付近のD化合物のエントロピー変化を図2に示します。転移のエントロピーは $6.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。この転移エントロピーの絶対値からこの相転移は秩序—無秩序型と考えられますが、他のPd塩やSe塩の転移エントロピー（それぞれ $16.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と $12.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ）に比べてかなり小さい値です。これは多分に熱容量のベースラインの引き方によると思われるのですが、今回は1次転移温度直下での熱容量の立ち上がりから転移部分と考え転移エントロピーを求めました。このD化合物の1次転移に相当するものはH化合物では少なくとも13Kまでは見つかりませんでした。またH化合物とD化合物共に80K付近にラムダ型の相転移が見出されましたが、これと同様の相転移がTe塩にも見られ、その類似性からこの相転移も PbCl_6^{2-} イオンの8面体の回転的ソフトモードによるものと類推されます。図3は低温でのH化合物とD化合物の熱容量測定の結果ですが、25K以下ではH化合物の熱容量の方がD化合物よりも大きくなっています。この現象は同型のSe塩やTe塩や、構造の全く異なるRbHSにも共通に見られる現象です。特に今回の物質に限って考えてみると、

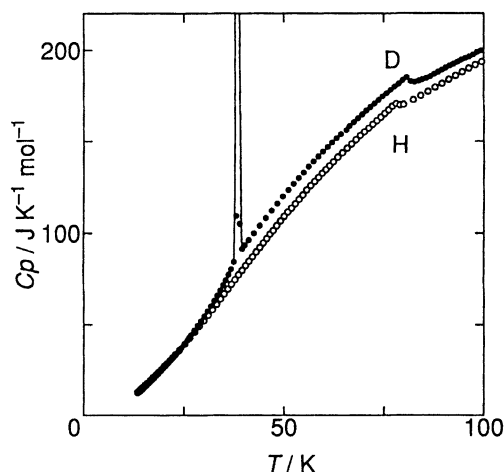


Fig.1 Molar heat capacities of natural (H) and deuterated (D) ammonium hexachloroplumbates at temperatures between 13 and 100 K.

アンモニウムイオンは回転的振動をしていると考えられ、その運動を調和振動で記述できるとすれば、アンモニウムイオンの水素を重水素に置換することにより慣性モーメントが2倍になった結果、エネルギー準位の間隔は $1/\sqrt{2}$ 倍になるはずで、そしてそれによって熱容量は大きくなると予想されます。またアンモニウムイオンの運動が自由回転で記述されとしても定性的には同じ結果を導きます。図1の50 K以上の熱容量の結果はこれらを反映していると思われます。図3で見られるようなこれらの予想に反する熱容量の逆転は、H化合物にはD化合物にはない何か特別のモードが低温で存在することを示していると考えられます。また別の解釈として、D化合物においては相転移の結果として結晶場が強くなり、回転的振動の振動数が増大したとも考えられます。いずれにしても高温で同じような無秩序状態にあると予想されるH化合物とD化合物が低温になるに従ってまず80 K付近で同じようなエントロピー変化を受け、さらにD化合物だけが38 Kで1次転移によってさらなるエントロピーの低下を受けた結果、この温度でH化合物の方が高いエントロピーを持つようになります。この幾分高いH化合物のエントロピーを、低温での熱容量の差が0 Kに向

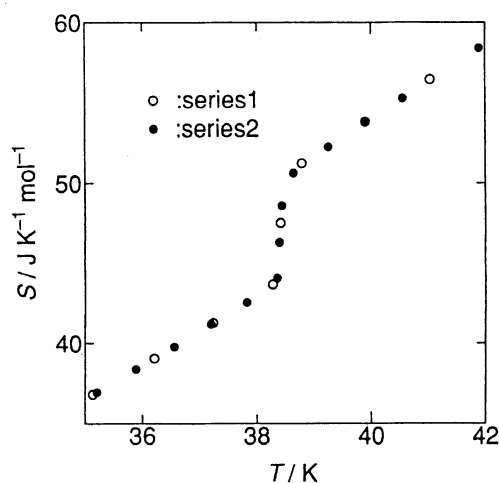


Fig.2 Molar entropy of deuterated ammonium hexachloroplumbate near the first-order phase transition temperature.

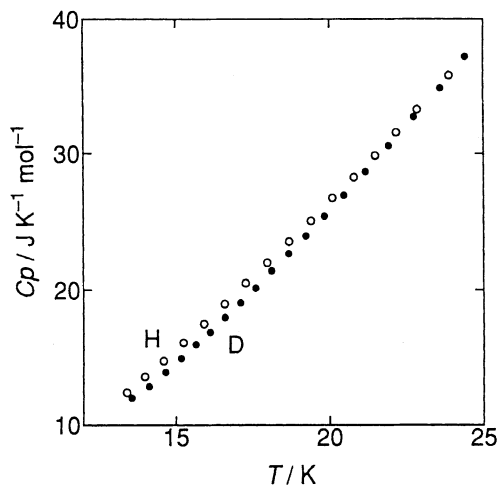


Fig.3 Molar heat capacities of natural (H) and deuterated (D) ammonium hexachloroplumbates at temperatures between 13 and 25 K.

けて急激に減少させることになります。つまりD化合物ではエントロピーを相転移という形で減少させ、H化合物ではSchottky効果に類似した機構で減少させることになるのです。どうしてこのような違いが生じるのか、つまり新しい相の出現という同位体効果の本質はわかっていません。

ここまでは水素化合物を基準に、どうして重水素化によって様々な物性が様々なに変化するのか考えてきました。しかしちょっと見方を変えれば重水素化合物を軽水素化することにより“軽水素効果”が見出されたとも考えられます。つまり相転移があるD化合物の方が古典的に扱えるのでこれを基準に“軽水素効果”を論じよというわけです。このような考え方は単に表現の違いだけと言い切れないものがあり、見通しの良い視点を与えるかもしれません。

(村岡憲樹)

参考文献

阪大化学熱学レポート, 12, 20 (1991); 14, 10 (1993); 14, 18 (1993).

H. Muraoka, T. Matsuo, Y. Kume, *Solid State Commun.* (印刷中).