

5-ブロモ-9-ヒドロキシフェナレノンと その重水素化物の熱容量

ある化合物中の原子を同位体で置換してもその物質の物理的性質はあまり変化しません。多くの場合においてそのことは正しく、例えば、重水(D_2O)の融点は軽水(H_2O)のそれに比べて3.8 K上昇するのみです。しかし、ある種の化合物では、重水素置換によりその性質を大きく変化するものも知られています。なかでも、リン酸二水素カリウム(KDP)の強誘電的相転移点が重水素置換によって123 Kから213 Kまでに変化することが有名な例です。さらに大きな重水素効果として、 $Rb_3H(SeO_4)_2$ や $(NH_4)_2PbCl_6$ のように重水素誘起相転移、すなわち、重水素置換により初めて現れる相転移を起こす物質も発見されました。

KDPにおいては、三次元の水素結合ネットワークによりその重水素効果の本質が見えにくくなっています。そこで、そのようなネットワークの無い系、即ち、0次元の水素結合系として、5-ブロモ-9-ヒドロキシフェナレノン(BrHPN)の熱容量測定を行いました。この物質の水素結合は、分子内に限られているのが特徴です。

昨年の本レポートでも一部紹介しましたが、今回、BrHPNについて、水酸基の水素が軽水素のものと重水素化したもの、および、20, 40, 60, 80 %の割合で重水素化したものを用意し、これらの熱容量を測定しました。その結果を図1に示します。

BrHPNの100 %重水素化物では、21.5 Kと34.5 Kにピークが生じ、80 %重水素化物では、27.0 Kにピークが生じました。60, 40, 20 %重水素化物および軽水素化物の熱容量は、温度に対してなめらかな曲線となり、一見熱異常はないように見えます。しかし、50 Kから140 Kの温度領域では、通常の水素効果として期待されるもの(質量が大きいためにエネルギー準位の幅が小さくなり、大きな熱容量を与える)とは逆に、軽水素化物の熱容量の方が大きくなっています。このことは、重水素体には存在しない何らかの熱容量の寄与が軽水素体には存在す

ると考えられます。

その熱容量への寄与の存在をよりはっきりとさせるために、軽水素体の熱容量から、分子内振動による寄与を差し引き、残った熱容量を縮重度3の格子振動(Debye型)、縮重度2と1の回転的振動(Einstein型)として、フィッティングしました。このとき、フィッティングに使う熱容量のデータを2~20 K, 2~25 K,...と段階的に変化させることで、用いたデータに対して、それぞれの特性温度が図2のように得られました。この図を見ると、Debye温度が一定の値をとると対照的に、Einstein温度は40 K以下で減少しています。これは、分子内振動、格子振動、回転的振動以外の寄与による熱容量の増加があり、それをEinstein温度の低下によって表現しているといえます。このような、ある温度領域で熱容量が大きくなるものとしてショットキー型熱異常が考えられます。そこで、1:1に縮重した二準位型のエネルギーレベルを仮定し、Einstein温度が一定となるようなエネルギー幅を求めたところ、 64 cm^{-1} の幅を持つエネルギー準位が得られ、図3に示すようにショットキー準位を取り入れると、温度依存性のない特性温度が得られます。このエネルギー準位は、水素結合をしている二つの酸素間での軽水素のトンネル運動によるエネルギー分裂と解釈でき

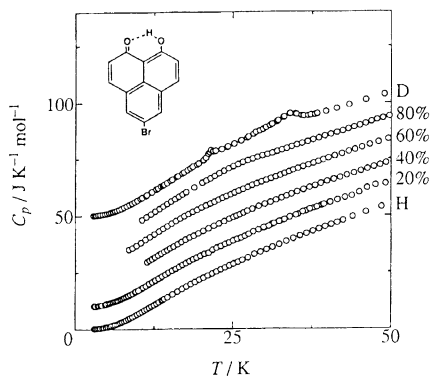


Fig.1 Molar heat capacity of BrHPN.

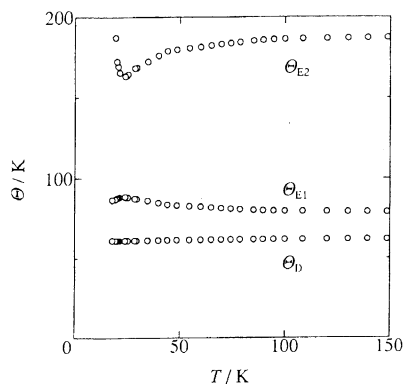


Fig.2 Characteristic temperatures of hydrogenous BrHPN. Θ_D , Θ_{E1} and Θ_{E2} denote Debye, Einstein (degeneracy 1) and Einstein (degeneracy 2) temperature, respectively.

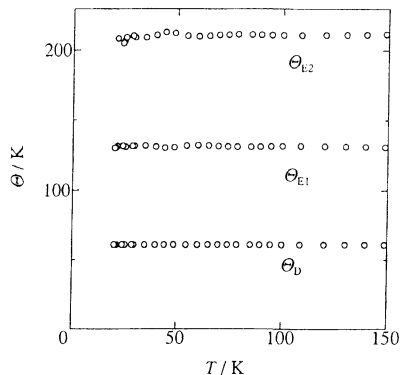


Fig.3 Characteristic temperatures of hydrogenous BrHPN considering Schottky anomaly.

ます。

ここで得られた格子運動、回転的振動および、分子内振動から軽水素のベースラインを決定し、重水素体についてもフィッティングによりベースラインを決定しました。同位体混晶体において、D:Hの比で、軽水素体と重水素体のベースラインを足しあわせ、混晶体それぞれのベースラインとすることで、過剰熱容量(図4)を求めました。これを見るとわかるとおり、異常部分の熱容量の大きさは、混晶体の軽水素の割合に対してリニアに変化していきます。また、20%重水素化物においては、10 K以下の領域でさらに熱異常があるのが見えます。これは、結晶中に20%だけ含まれている重水素のトンネル運動によるものと考えられます。混晶中で、重水素化物が20%にまで希釈されることによって、重水素化物間の相互作用が弱くなり、相転移を起こして秩序化することができなくなり、低温まで、トンネル運動し続けていると考えることができます。

結晶の対称性に従えば、BrHPNの高温相では分子内水素結合上の水素原子は二極小ポテンシャル上に無秩序に分布すると考えられます。100%と80%重水素化物ではそれらは相転移を経て秩序化します。60, 40, 20%重水素化物および軽水素化物では、熱容量に明瞭なピーク

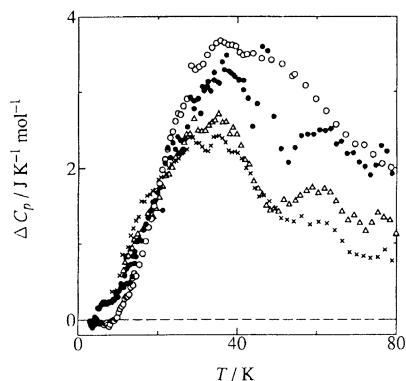


Fig.4 Excess heat capacities of some deuterated and hydrogenous BrHPN. $\circ$, $\bullet$, $\triangle$ and $\times$ denote hydrogenous, 20%, 40% and 60% deuterated BrHPN, respectively.

を生じません。その理由として、同位体不純物による転移の鈍化も考えられますが、プロトンのトンネル運動が大きく関与すると考えられます。

(河野健一)

参考文献

阪大化学熱学レポート, 15, 20 (1994)
河野健一, 村岡憲樹, 稲葉 章, 松尾隆祐,
持田智行, 泉岡 明, 菅原 正, 第31回熱測定
討論会(名古屋), 2B05 (1995).