

0 次元水素結合系 $K_3H(SeO_4)_2$ における顕著な重水素置換効果

化合物中のある原子をその同位体で置換したとしても、その性質は大きくは変化しません。例えば、軽水と重水の融点の差は、3.8K 程度です。両者は中性子 2 個分の質量差しかなく、そのため相互作用の大きさなどが、大して変わらないためと考えられます。しかし、リン酸二水素カリウムでは、強誘電性相転移点が、重水素化により 123K から 213K まで上昇します。これは 60 年も前から知られた事実ですが、なぜこのような大きな重水素置換効果があるのかについて、今も、水素結合上でのプロトンのトンネリングや、幾何学的構造の変化が原因として論じられ、未解決の問題です。

$M_3H(XO_4)_2$ ($M=K, Rb, Cs, X=S, Se$) で表される一連の化合物も、大きな重水素効果を示す系として活発に研究が行われており、本レポート No.14 研究紹介 1 でも、 $Rb_3H(SeO_4)_2$ での結果が報告されています。このような顕著な重水素効果を示す系では、水素結合がその原因として大きな役割を果たすことが多く、 $M_3H(XO_4)_2$ においても、水素結合が存在します。これらの物質では、水素結合は、二つの XO_4^{2-} の間を結ぶようにして存在し、二量体を形成しています。大きな重水素効果を示す他の系（例えば、リン酸水素カリウムなど）では、無限に広がる水素結合のネットワークを持っており、その結果水素イオンの運動を考えることが複雑になっています。そういう点で、この系は単純化されており、重水素効果を研究する上では理想的といえます。

今回紹介するのは、 $M=K, X=Se$ である、 $K_3H(SeO_4)_2$ (以下 TKHSe と省略) です。この物質は、誘電率の測定が行われており、それによると、20K で反強誘電性の転移が存在することが報告されています (Y. Makita, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 3829 (1983))。TKHSe の重水素化物 (TKDSe) での測定はされていませんが、70% 重水素化したものでは転移温度が 73K に上昇することも報告されています。そこで、まず完全に重水素化したものを研究しまし

た。

TKHSe と TKDSe (重水素化率は、99% 以上でした) それぞれについて、6K から 300K の温度範囲で熱容量測定をおこないました。その結果を図 1 に示します。重水素化物においては、104K に転移に伴うピークが観測されました。

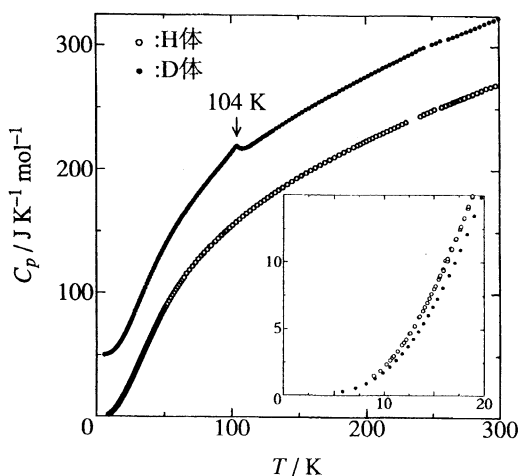


Fig.1 Molar heat capacity of $K_3H(SeO_4)_2$ and its deuterated analogue.

転移に伴う過剰熱容量を得るために、ピーク部分以外の正常部分として、調和振動子の熱容量仮定し、既知の振動による寄与を差し引いた後、Debye 型と Einstein 型の振動熱容量関数を、フィッティングしました。それより得られたベースラインを用いて計算すると、過剰熱容量が図 2 のように決定されました。転移エントロピーを計算すると、 5.4 J K^{-1} となります。この転移が水素結合上の水素原子の秩序化による転移であるとすれば、転移のエントロピーは、 $R \ln 2 (=5.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ となるはずですが、この値はベースラインにある程度の任意性を許せば実験値とよく一致するといえます。

また、誘電率の測定でみられた、軽水素体の 20K での転移に対応するピークは一見存在しないように見えますが、それぞれの熱容量を重ねてプロットしてみると、低温では軽水素体の

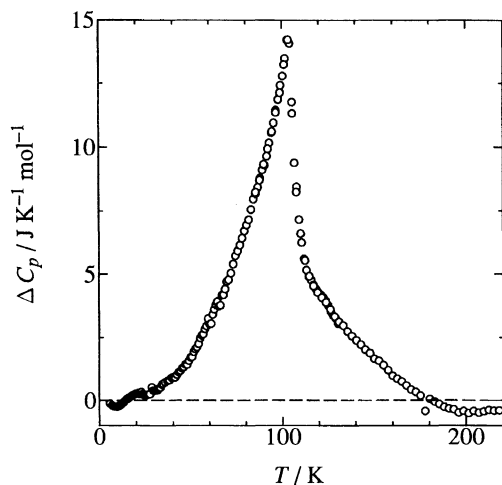


Fig.2 Excess heat capacity of $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$.

方が大きな容量を持つことがわかります。軽水素体の方が分子量が小さいので、重水素体に比べてすべての温度領域で小さな熱容量を持つはずなので（ただし、調和振動子で考えるとその差は、この温度領域では無視できるほど小さい）、軽水素体において何らかの余分の寄与があると考えられます。これが転移による寄与と考え、重水素体と同様に過剰熱容量を抜き出しますと、図3のようになりました。高温側に大きく裾をもったピークショットキー型熱異常と同様の形でプロトンのトンネリングによる寄与が考えられます。

以上をまとめますと、重水素置換物の相転移のメカニズムは、水素結合内の二極小ポテンシャル中での水素の配向秩序化と考えられますが、

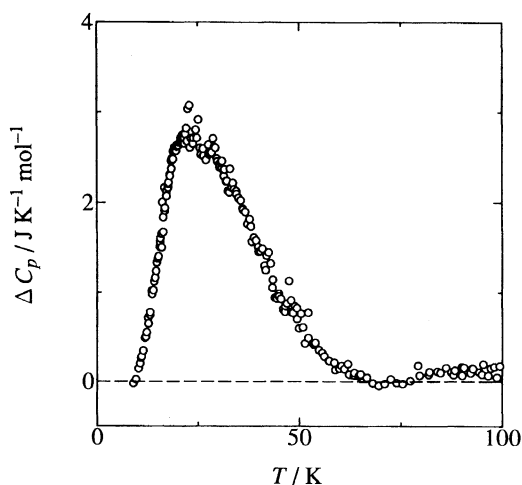


Fig.3 Excess heat capacity of $\text{K}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$.

この重水素効果の原因としては、水素結合による双極子モーメント間での相互作用の大きさと、水素（重水素）のトンネル運動による安定化の度合を比較することで考えられます。つまり、TKHSeとTKDSeで相互作用の大きさの差が小さいと仮定すれば、トンネル運動の激しい軽水素体の方が秩序化しにくくなっていると説明できます。

（河野健一）

参考文献

- 河野健一，松尾隆祐，市川瑞彦，分子構造総合討論会（福岡），3P3a64（1996）
 K.Kohno, T.Matsuo and M.Ichikawa, Proc. 2nd Japan Korea Conference on Ferroelectricity, Sapporo, June 21-23（1996）.