

亜クロム酸 HCrO_2 とその重水素置換体の物性

水素結合を持つ物質は H_2O をはじめとして数多く存在しますが、今回取り上げる化合物 HCrO_2 および DCrO_2 は H_2O に比べてはるかに強い水素結合を持った物質です。例えば、 H_2O の水素結合長は 2.7Å 程度であるのに対して、 HCrO_2 、 DCrO_2 においてその長さは各々 2.47Å 、 2.57Å とかなり短くなっています。さらに、この物質を大きく特徴づけていることとして、H体とD体の水素結合長差が大きいことがあげられます。実際にその差は 0.1Å もあり、大きな幾何的同位体効果として知られています。この結晶は空間群 $R\bar{3}m$ に属する NaHF_2 型構造をとります。これらの結晶構造をFig.1に示します。

ところで、このH体とD体は以前にIRスペクトルがとられており、その結果からH体のO-H-O結合は対称、D体のO-D-O結合は非対称であると考えられています。本研究の一つ目の目的は、このような振動状態の異なる水素結合を持つ HCrO_2 、 DCrO_2 結晶の熱容量測定を行い、その重水素置換効果を明らかにすることです。

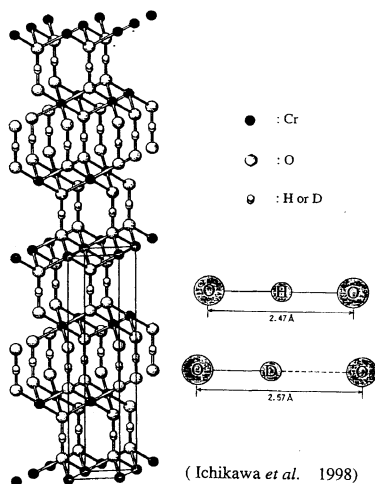


Fig.1 The atomic arrangement in HCrO_2 and DCrO_2 . The hydrogen-bond units O-H-O along the c-axis form a densely packed hexagonal phase vertical to the c-axis. The O-H-O layer and Cr atom layer stack alternately along the c-axis.

さて、同結晶にはもう一つ興味深い特徴があります。結晶中に含まれている Cr^{3+} はd軌道に3つのhigh spin状態の電子を持つことが分かっています。常温ではこれらの電子スピンはランダムに配向している(常磁性)のですが、極低温でどのように配向が整列していくのか、つまり電子スピンの整列過程とそれに対する同位体効果が本研究でのもう一つの焦点です。クロムイオンを結ぶ結合の一つに水素結合が含まれるので重水素置換と磁気交換エネルギーの関係が問題となります。

HCrO_2 、 DCrO_2 の熱容量をFig.2に示します。Dの方で 22.0 K に、Hの方で 25.0 K に磁気相転移によると思われるピークを検出しました。また、両サンプルともに 40 K 付近に付加的な熱異常を観測しました。室温付近には、D体の方にだけ低温側にすそを引く2次転移を検出しました。この様にD化することにより磁気転移温度がシフトしたり、H体では見られない転移がD体で検出されるなど、重水素置換効果が顕著に表れています。また、ベースラインですが、H体では、磁気転移の高温側のSchottkyによる寄与を考慮に入れた形のDebye, Einsteinモデルを、D体では、それに加えて2次転移の低温

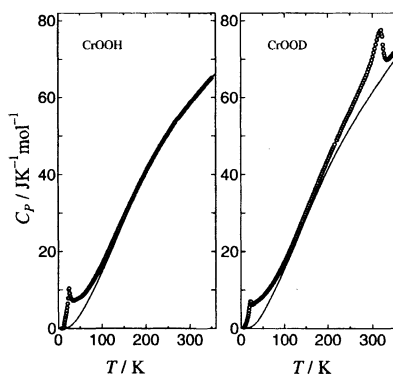


Fig.2 The heat capacity of HCrO_2 (left) and DCrO_2 (right). The solid line represents the baseline calculated for Debye-Einstein model supplemented with the Schottky anomaly and the Ising model heat capacity solved in the molecular field approximation.

側に分子場近似を加味した形のモデルを用いました。

DCrO₂の過剰熱容量をFig.3に示します。上のベースラインを用いることによって、1/1のSchottkyと分子場近似の寄与をうまく表現できていることが分かります。

DCrO₂とHCrO₂のエントロピー変化をFig.4に示します。両者ともに低温の磁気転移で10 JK⁻¹mol⁻¹の変化が見られ、温度が上がるに連れてD体の方だけ2次転移による約3 JK⁻¹mol⁻¹ほどの変化が見て取れます。これらの結果を踏まえ、ここでまずこの磁気転移のメカニズムについて考えたいと思います。同結晶中のCr³⁺には電子スピン量子数1/2を持った電子がd軌道に3つ存在しています。S=3/2なのでこの転移によるエントロピー変化は $R \ln 4 (=11.5)$ と想定できます。今回の実験値はほぼそれに近い値になっています。では実際どのような性質の磁気転移なのでしょう？磁気転移が反強磁性から常磁性への転移であるとすれば、低温における反強磁性体のマグノンの熱励起は比熱にT³の頃を与え、フォノンによるT³頃に合算されます。実際、今回の磁気転移の低温側の過剰熱容量はT³でフィットすることができました。つまり、この転移は反強磁性から常磁性への転移であると考えられます。

次に、D体の高温側の2次転移について考えてみます。この転移を理解するモデルとして次のようなことを想定しました。転移の低温側では、結晶のc軸に沿って上向きと下向きの2方向を取っている双極子モーメントが互いに相互作用を及ぼしあって、全体として安定化していて、転移点を越えると、トンネル分裂による安定化の方が大きくなり、その双極子の配向がランダムになるというモデルです。そうであるならば、エントロピー変化は $R \ln 2 (=5.8)$ を示すはずですが、実際はその半分の値しか示していません。この理由として考えられるのは、転移の高温側のすそが明確に見えていない、つまりトンネリングによるSchottkyの寄与が正確に表現できていないといったことがあります。いずれにしても、転移の高温側をうまくフィットできれば、上で仮定したモデルがうまく表現できそうです。なぜD体にだけこの転移が起こ

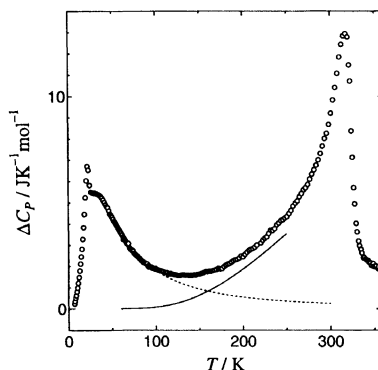


Fig.3 The excess heat capacity of DCrO₂ (open circles). The solid line represents the heat capacity calculated by the molecular field approximation for an Ising model. The dotted line represents a (1/1) Schottky anomaly.

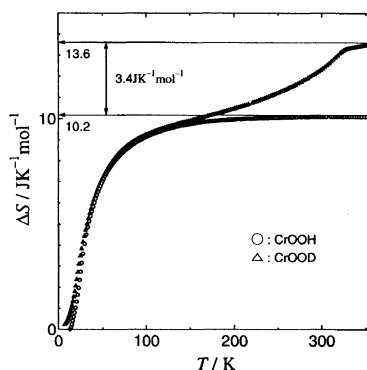


Fig.4 The excess entropy of HCrO₂ and DCrO₂

るのか？肝心のこの問題はトンネルモデルで定性的に説明できるとは言え、今後の問題です。

磁気転移については徂徠先生に知恵を拝借しました。またこの研究は北海道大学理学研究科市川端彦先生と同工学研究科土田猛先生との共同で行いました。謹んでお礼申し上げます。

(前川知文)

参考文献

前川知文, 稲葉 章, 松尾隆祐, 市川端彦, 土田 猛 分子構造討論会(松山), 2C09(1998)