

亜クロム酸の重水素誘起相転移 その2

表題の化合物はアルカリ風に CrOOH と書いたり、酸として HCrO_2 と書いたりする。また亜クロム酸 (chromous acid) や酸化水酸化クロム (chromium oxide hydroxide), 二酸化水素クロム (dioxo hydrogen chromate (III)) などと呼ばれる。合成法によって α , β , γ と3つの結晶形が知られているが、ここでは α 形を取り上げる。昨年このレポートで重水素置換した α -亜クロム酸 DCrO_2 は 320 K に相転移を生じることを報告した。この転移は高次転移であり、対称性から高温相は HCrO_2 と同形である。低温相はそれより対称性の低い構造をもつと考えられる。これら2つの物質の熱容量 (Fig. 1) から 320 K の相転移が重水素化物にのみ生じることがわかる。25 K 付近の低温領域にどちらの曲線にもピークがあるが、これは三価クロムイオンの磁性に関係する転移である。重水素誘起相転移は稀な現象であり、それも 50 K 以下の低い温度で起こるのがこれまでの常であったが、この物質では常温で同位体依存の相が生じる。常温で水素系と重水素系で結晶相が異なるとすれば、そこには結晶の内部エネルギー

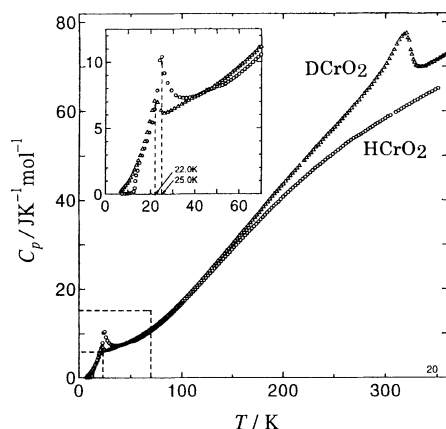


Fig. 1. Low temperature heat capacity of HCrO_2 and DCrO_2 showing a deuteration induced phase transition at 320 K in the latter. Tomohumi Maekawa, M.Sc.Thesis, Graduate School of Science, Osaka University, 1999.

に大きい同位体依存部分があると考えなければならない。これは興味深い可能性であるので、振動スペクトルからも眺めようというのがこの目的である。振動スペクトルを用いると、熱容量の解析から得られた格子振動の特性温度もチェックできる。

Fig. 2 と Fig. 3 から、 HCrO_2 と DCrO_2 のスペクトルがよく似ていることがわかるが、予想外のこととして、OH 伸縮振動が OD より低い振動数にある。単に原子質量だけの問題なら、OH 伸縮振動のほうがおよそ $\sqrt{2}$ 倍だけ高いはずなのである。また Cr-O 振動の領域では DCrO_2 のスペクトルに複雑な構造がある。後者は相転

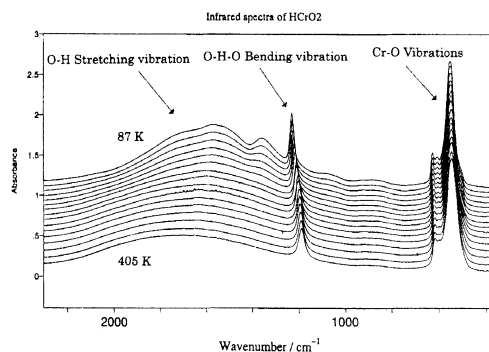


Fig. 2. Infrared spectrum of HCrO_2 at temperatures between 85 K and 405 K. Tomohumi Maekawa, M.Sc.Thesis, Graduate School of Science, Osaka University, 1999.

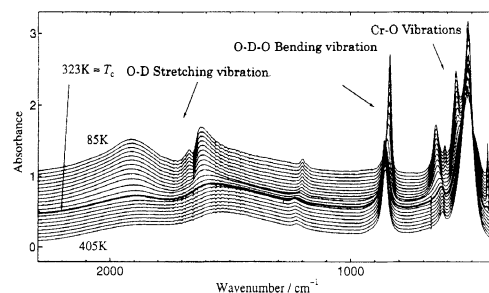


Fig. 3. Infrared spectrum of DCrO_2 at temperatures between 85 K and 405 K. Tomohumi Maekawa, M.Sc.Thesis, Graduate School of Science, Osaka University, 1999.

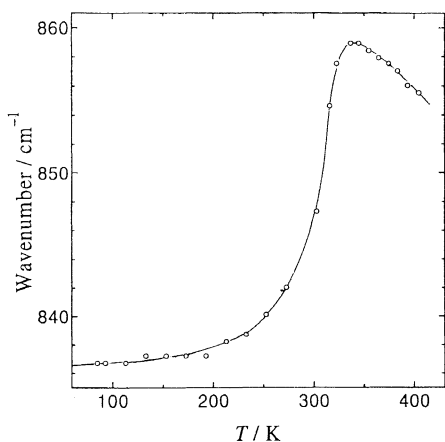


Fig. 4. The peak frequency of the ODO bending vibration in DCrO_2 as a function of temperature showing the occurrence of a phase transition at 320 K. Tomohumi Maekawa, M.Sc. Thesis, Graduate School of Science, Osaka University, 1999.

移の結果として DCrO_2 の対称性が低くなり、赤外活性のモードが多くなったことを反映している。 HCrO_2 の結晶対称から水素結合の中心にある対称心を除くと、すべてのモードが赤外活性になることが期待され、実際そのようになっている。 DCrO_2 の高温相スペクトルは HCrO_2 のスペクトルと同じくらい単純であり、高温相の高い対称性が反映している。

Fig. 3 でとくに面白いのは、ODO 変角振動 (840 cm^{-1}) である。これはもともと鋭いピークであって、常に 1 本であるが、その振動数は転移の存在を明確に表している。 Fig. 4 に ODO 変角振動数を温度の関数として示す。 転移温度に低温から近づくと振動数は急激に増加し、転移温度をすぎてからは逆に減少する。 1210 cm^{-1} のピークは DCrO_2 に含まれた少量の H の

不純物によるものである。 変角振動で面白いことは 87 K (最も低い温度) の振動数の比が 1.432 であって、 $\sqrt{2}$ を超えることである。 また HCrO_2 中の OHO と DCrO_2 中の不純物 OHO では、その振動数が 1231 cm^{-1} と 1198 cm^{-1} であって、 HCrO_2 中の OHO の方が高い。 これらはそのまま力定数 (の平方根) の大小を表している。 HCrO_2 中の OHO の方が力定数が大きいのである。 したがって重水素置換によって原子間ポテンシャルが変わるということになる。 DCrO_2 中の不純物 OHO 変角振動も転移点で ODO と同じ変化をする。 変角振動と伸縮振動で同位体効果が逆なのである。

熱容量の解析で得た振動熱容量の特性温度は HCrO_2 について 395 K (275 cm^{-1})、 726 K (505 cm^{-1})、 2450 K (1703 cm^{-1})、 DCrO_2 について 379 K (263 cm^{-1})、 717 K (498 cm^{-1})、 1610 K (1119 cm^{-1}) であった。 第 1 の特性温度はデバイ温度であって、赤外スペクトルには現れない。 第 2、 第 3 の特性温度は Cr-O の振動、 水素の振動に対応している。 昨年報告した熱容量の解析ではこれらを未知パラメーターとしてフィッティングで決めたのであるが、その結果は分光学とよくあっている。 遠赤外領域は H、 D ともにまったく透明であるので、トンネル運動以外に同位体効果を引き起こす未知の機構がなければならぬ。

本稿の研究は北海道大学理学研究科市川瑞彦博士、 同工学研究科土田猛博士と共同で行ったものである。 また赤外スペクトル測定には、本学理学研究科化学専攻海崎純夫教授から温度可変セルお借りした。 大浜光央技官にたいへんお世話になった。 これらの方々に感謝します。

(前川知文, 松尾隆祐)

Deuteration-Induced Phase Transition in DCrO_2 . II

Solid chromous acid undergoes a phase transition at 320 K in the deuterated form DCrO_2 , but not in the normal hydrogenous form HCrO_2 . We have studied this unusually strong isotope effect by infrared spectroscopy. Hydrogen-bond stretching, hydrogen-bond bending and Cr-O vibrations are well separated from each other. The frequencies of all the absorption bands of DCrO_2 changed at 320 K with respect to the temperature dependence, giving further evidence for the phase transition. Some of the Cr-O bands disappeared above the transition temperature. Above 320 K the number of the absorption peaks was the same as for HCrO_2 , suggesting the same symmetry of the crystals at higher temperature.

(by T. Maekawa & T. Matsuo)