

ノート

0次元水素結合結晶 $M_3H(XO_4)_2$ の重水素誘起相転移

山室憲子, 松尾隆祐

(受取日: 2001年7月13日, 受理日: 2001年7月31日)

Deuteration Induced Phase Transitions in Zero-dimensional Hydrogen Bonded Crystals $M_3H(XO_4)_2$

Noriko Yamamuro and Takasuke Matsuo

(Received July 13, 2001; Accepted July 31, 2001)

The origin of deuteration induced phase transitions in zero-dimensional hydrogen bonded crystals $M_3H(XO_4)_2$ is discussed based on the experimental results on the heat capacity and the neutron powder diffraction. The phase transitions in the deuterated compounds are of order-disorder type with respect to the deuteron position on the hydrogen bond. Proton tunnelling plays an essential role in this large isotope effect.

1. はじめに

同位体効果は、電子状態が同じで核の質量のみが異なる原子分子の差異から生じるものである。したがって相転移など分子間相互作用に由来する物性に関して、同位体置換は通常わずかな変化しかもたらさない。しかし水素結合型誘電体に関しては、重水素置換によって相転移温度が大きく変化する系が多数知られている。強誘電体KDP (KH_2PO_4)は、結晶内でO-H-O水素結合が3次元的にネットワークした3次元水素結合系の代表例であるが、重水素置換により123 K、218 Kと T_{irs} は100 K近くも上昇する。“0次元水素結合系”と呼ばれるO-H-O水素結合がネットワークを作らずに孤立した系では、“重水素置換誘起相転移”と呼ばれるさらに顕著な同位体効果が知られている。すなわち相転移は重水素化物のみで起こり、水素化物では起こらない。 $M_3H(XO_4)_2$ ($M = K, Rb, Cs, X = S, Se$)の水素化物と重水素化物の相転移温度をTable 1にまとめる。結晶内においてO-H-O水素結合は、二つの SeO_4^{2-} イオンを結びつけ2量体を形成している。水素結合の中心には対称

心がある。したがって水素原子の位置に関して、水素結合の中心にいる秩序状態か、存在確率1/2で二つの等価位置にいる無秩序状態かのどちらかである。後者であるとしても、0次元系では水素結合が孤立しているので、孤立していない系では問題となる「氷の規則」による構造上の強い制約をのがれている。

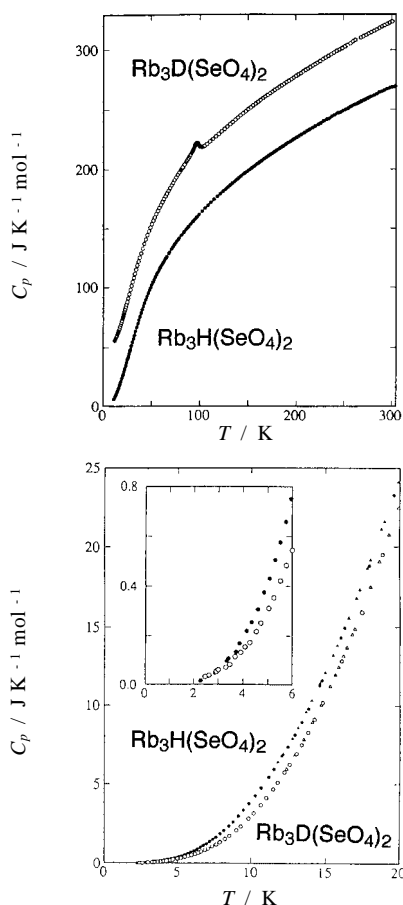
我々はこの重水素誘起相転移の本質を明らかにするため、熱容量測定を主な実験手段として研究を行ってきた。今回は熱容量測定と粉末中性子回折の結果を1例ずつ取り上げ、 $M_3H(XO_4)_2$ の重水素誘起相転移が水素原子のトンネルモデルによって理解できることを示す。

2. 結果と考察

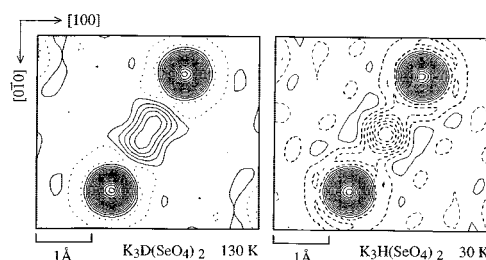
Fig.1に $Rb_3H(SeO_4)_2$ と $Rb_3D(SeO_4)_2$ の熱容量を示す(重水素化物の熱容量は50目盛りだけにシフトしてプロットしてある)¹⁾。重水素化物は71 Kで相転移を示すが、水素化物は相転移を示さない。重水素化物の転移エントロピー $4.0 J K^{-1} mol^{-1}$ が秩序無秩序転移のエントロピー $R \ln 2 (= 5.8 J K^{-1} mol^{-1})$ と同程度であることから、高温相では無

Table 1 Transition temperatures in M₃H(XO₄)₂ and their deuterated compounds.

	$T_{\text{trs}}^{\text{H}} / \text{K}$	$T_{\text{trs}}^{\text{D}} / \text{K}$
K ₃ H(SO ₄) ₂	no	84
Rb ₃ H(SO ₄) ₂	no	71
K ₃ H(SeO ₄) ₂	23	104
Rb ₃ H(SeO ₄) ₂	no	95
Cs ₃ H(SeO ₄) ₂	53	171

**Fig.1** Molar heat capacities of Rb₃H(SeO₄)₂ and Rb₃D(SeO₄)₂.¹⁾

秩序状態にある重水素原子が転移に伴い秩序化したことがわかる。では相転移しない水素化物では、水素原子は無秩序のまま0 Kにいたるのか、それともはじめから秩序化しているのか、との疑問が起こる。そこで低温領域の熱容量に注目すると、約50 K以下の領域で重水素化物より水素化物の熱容量が大きいことに気づく(下図)。分子量は当然重

**Fig.2** Fourier contour maps of the nuclear density for the (110) plane around the hydrogen bond in K₃H(SeO₄)₂ and K₃D(SeO₄)₂.⁵⁾ The inversion center is located at the center of the map. The H (or D) atom and the O atoms are sitting approximately on this plane.

水素化物の方が大きいので、通常期待される質量効果とは逆である。この熱容量の大小関係の逆転は、重水素化物にはないエネルギー準位が水素化物にはあることを示しており、水素原子のトンネル運動を考慮することにより以下のように理解できる。水素結合上の水素原子は2極小ポテンシャルのなかにおいて、その二つの極小位置の間をトンネル運動している。つまり水素原子の基底状態の波動関数は2カ所でピークを作っている。このとき基底準位のエネルギーは2レベルに分裂(トンネル分裂)し、そのトンネル準位間の遷移がSchottky異常として過剰熱容量となり、熱容量値の逆転を引き起こすのである。したがって水素化合物では、無秩序状態にある水素原子は秩序化せずに、トンネル運動により非局在状態(トンネル基底状態)のまま0 Kにいたると理解できる。Rb₃H(SeO₄)₂の誘電率の温度依存性²⁾(液体ヘリウム温度まで単調増加)、中性子回折実験の結果³⁾(4 Kにおいても水素原子は無秩序状態にある。ただし、ここで“無秩序”の意味については要注意である。)はこのトンネルモデルに矛盾しない。Rb₃H(SO₄)₂では、過剰熱容量をSchottky熱容量関数にフィッティングすることにより、トンネル準位間のエネルギーとして520 J mol⁻¹を得ている。⁴⁾

次にK₃H(SeO₄)₂とK₃D(SeO₄)₂の粉末中性子回折実験の結果を示す。⁵⁾ 実験は重水素化物($T_{\text{trs}} = 104 \text{ K}$)は130 K、水素化物はSchottky熱容量が顕著な30 Kで行った。Fig.2に粉末中性子パターンをRietveld解析した結果を用いて描いた原子核の密度分布(フーリエ図)を示す。図中央に対称心があり、O-H-O(or O-D-O)水素結合はおおむねこの面上に位置する。右上と左下に濃く現れているのが酸素核であり、図中央付近が重水素(水素)核である。水素原子の散乱振幅が負であることに対応して、水素核の密度分布を示す等高線は負になっている。重水素化物では、核密度は2カ所に明確なピークを示し、重水素原子が無秩序状態にあることを明確に示しているのに対して、水素化物で

ははっきりしない。H...H距離32.0(10) pmはD...D距離55.0(4) pmに比べ極端に短く、実験の分解能の限界に近いが、トンネル運動による安定化の大きさを反映していると考えられる。

トンネル効果による安定化は次のように理解できる。古典的な無秩序系において、各分子（ここでは水素結合）のとり二つの状態は同じエネルギーを持っている（したがって水素結合間の相互作用がなければゼロ点エントロピーを持つことになる）。トンネル運動があると、これら二つの状態の縮重が解けて、一方のエネルギーは上がりもう一方は下がる。後者のポピュレーションの増大によって無秩序相（高対称相）のエネルギーが下がり安定化する。その際相転移が起こるか起こらないかは、「水素結合間の双極子・双極子相互作用の大きさ」対「トンネル分裂による高温相の安定化」の大小関係で決まる。重水素化物ではトンネル分裂による安定化が小さく、水素結合間の相互作用が充分に大きいので秩序・無秩序転移が起こり、水素化物ではトンネル分裂による安定化の方が大きいので、相転移しないで非局在状態のまま0 Kに至ると理解できる。今回の中性子回折で、D...D距離がH...H距離より大きいことが示された。これは重水素化物における秩序化相互作用が水素化物より大きいことに対応しており、これもまた重水素化物の相転移を有利にしている。また、トンネル分裂はかなり大きい相転移も起こるものもある。この場合、転移エントロピーとSchottky異常によるエントロピーの和が $R \ln 2$ になると期待される。 $K_3H(SeO_4)_2$ は23 Kで相転移する。⁶⁾ 高温相にはSchottky異常が残っており、相転移のエントロピーはそのぶん小さい。Schottky異常の解析によりトンネル分裂として 430 J mol^{-1} が得られた。⁷⁾ $K_3D(SeO_4)_2$ を古典的な秩序・無秩序系とみなし、そこに量子効果としてトンネル分裂を導入すると、転移温度は低下する。転移温度が23 Kにまで低下した状態が $K_3H(SeO_4)_2$ で実現されているのであろう。ではこのトンネル準位間の遷移を直接測定できないか？ この系ではまだ報告例はないが、最近、“0次元水素結合結晶”プロモ（ヨード）ヒドロキシフェナレノン（分子内に対称な水素結合を持つ）において、トンネル準位間の遷移を遠赤外吸収スペクトルで直接測定する⁷⁾ことに成功している。

3. おわりに

ここに書いた内容は、昨年度発足した「熱測定若手の会」の初会合において話題提供させていただきました内容を簡潔にまとめたものです。興味をもたれた方は是非文献4のレビューをご覧ください。文献8は理論面の日本語の解説です。

文献

- 1) M. Fukai, T. Matsuo, H. Suga, and M. Ichikawa, *Solid State Commun.* **84**, 545 (1992); **87**, 939 (1993).
- 2) K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 886 (1980); **50**, 3185 (1981).
- 3) R. Melzer, R. Sonntag, and K. S. Knight, *Acta Crystallogr.* **C52**, 1061 (1996).
- 4) T. Matsuo, A. Inaba, O. Yamamuro, and N. Onoda-Yamamuro, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 8595 (2000).
- 5) N. Onoda-Yamamuro, O. Yamamuro, T. Matsuo, M. Ichikawa, R. M. Ibberson, and W. I. F. David, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 8559 (2000).
- 6) K. Kohno, T. Matsuo, and M. Ichikawa, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S393 (1998).
- 7) T. Matsuo, K. Kohno, M. Ohama, T. Mochida, T. Izuoka, and T. Sugawara, *Europhys. Lett.* **47**, 36 (2000).
- 8) 松原武生, 東辻千枝子, 日本結晶学会誌 **42**, 139 (2000).

要旨

0次元水素結合結晶 $M_3H(XO_4)_2$ について、熱容量測定と粉末中性子回折の結果から、重水素化物の相転移が水素結合上の重水素原子の位置に関する秩序・無秩序転移であること、重水素誘起相転移の起源がプロトントンネリングにより理解できることを示した。

山室恵子 Noriko Yamamuro
東京電機大学理工学部自然科学系列化学
教室, Faculty of Science and Engineering,
Tokyo Denki Univ., TEL. 0492-96-2911
ex. 3537, FAX. 0492-96-2960, e-mail:
yamamuro@u.dendai.ac.jp
研究テーマ: 固体・溶液物性
趣味: 猫と遊ぶこと

松尾隆祐 Takasuke Matsuo
大阪大学大学院理学研究科, Graduate
School of Science, Osaka Univ., TEL. 06-
6850-5396, FAX. 06-6850-5397, e-mail:
matsuo@chem.sci.osaka-u.ac.jp
研究テーマ: 固体の熱物性, 物性物理化学
趣味: 英会話, サイクリング