

# 水素結合型誘電体の構造相転移と同位元素効果

京大・理 松下 栄子

構造相転移する誘電体の中で、水素結合が重要な役割を果たしている。プロトンの秩序無秩序型相転移をする場合には、しばしば、転移点、 $T_c$  に大きな同位元素効果が見られる。このことは、従来、proton (deuteron) のトンネル・モデルという動的側面から説明されてきた (Aモデルと呼ぶ)。そして、実験的証拠とされたのは、(1) 静水圧をかけるほど  $T_c$  が下がる ( $dT_c/dp < 0$ ) ことと、(2) その下がり方に同位元素効果がある ( $-dT_c^H/dp > -dT_c^D/dp$ ) ことである。ところが、最近、 $H_2C_4O_4$  ( $H_2SO_4$ ) で (2) に反する結果が発表され、<sup>1)</sup> さらに  $KH_2PO_4$  (KDP),  $KH_2(SeO_3)_2$  (KTS) でも、それぞれ Brillouin 散乱や Raman 散乱、<sup>2)</sup> 中性子線散乱<sup>3)</sup> という異なる角度から、トンネル・モデルを否定する実験事実が報告されたことから、逆に、静的側面から、相転移と同位元素効果を検討し直す必要が叫ばれている。一方、それとは独立に、bond length には、いわゆる幾何学的同位元素効果があり、 $T_c$  の同位元素効果と関係があるという経験的報告もある。<sup>4)</sup> この静的立場 (Bモデルと呼ぶ) は、単純なようだが、Aモデルとは真向から対立するものであり、プロトンのトンネル運動が相転移に果たす役割をめぐって、微視的にしらべる価値がある。

そこで、Bモデルを検討するために、まず bond length に関する経験則を理論的に導くことから始める。ただし、この段階では、一旦条件をゆるめ、 $T_c/T_c^H$  の大小、 $T_c$  の有無にかかわらず、多くの水素結合型誘電体を総括的に扱う。<sup>5)</sup>

最初に、水素結合を古典的モデルで扱い、 $O \cdots O$  間の H の位置を定める。水素結合角は  $180^\circ$  に近いものが多いので、図1のように一次元系でモデルを立てる。系の全エネルギーは次のように書ける。

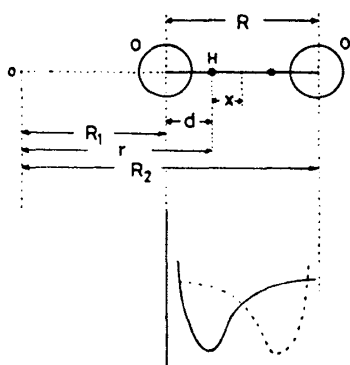


図1. One dimensional model of hydrogen bond and definitions of various distances. The bottom diagram is a schematic illustration of the assumed potential with two Morse functions.

$$U = V(R_1, R_2) + \phi(r - R_1) + \phi(R_2 - r) \quad \dots (1)$$

ただし、 $V(R_1, R_2)$  は周囲の条件から決まる、 $O$  の位置を与えるポテンシャルであり、その中で、 $H$  の位置を決めるポテンシャルは、2つの Morse 関数

$$\phi(r) = D \{ \exp[-2\alpha(r-r_0)] - 2\exp[-\alpha(r-r_0)] \} \quad \dots (2)$$

の重ね合わせを仮定して、対称的二極小ポテンシャルを作る。各  $R$  に対する、 $H$  の平衡位置を計算すると、

$$\begin{cases} x_0 = \alpha^{-1} \cosh^{-1} \left\{ \frac{1}{2} \exp[\alpha(\frac{R}{2} - r_0)] \right\} & \text{for } R \geq R_c \\ x_0 = 0 & \text{for } R < R_c \end{cases} \quad \dots (3)$$

となる。ただし、 $R_c = 2(\alpha^{-1} \ln 2 + r_0)$  である。

図2の黒丸は、さまざまな誘電体について、最近の最も精密な実験データを集めたもので、 $d-R$  相関のあることを示している。式(1)は、 $R$  を小さくするにつれ、二極小から一極小ポテンシャルへの連続的移行のあることを表わしているが、図2に計算結果(実線)をのせると、全体に一致はすこぶる良いものの、実際の移行点  $R_c$  は、この古典的モデルより急激に起こっていることがわかる。

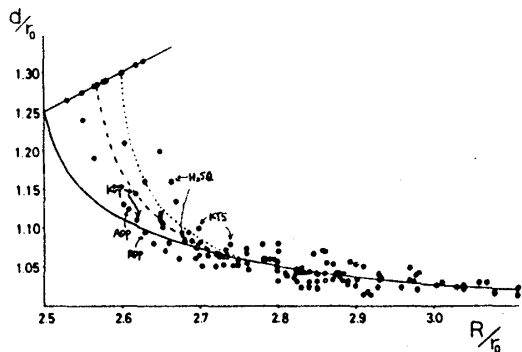


図2. The theoretical and experimental relation for  $d/r_0 = R_0 + r_0$  vs  $R/r_0 = R_0/r_0$ . The solid curve is a result calculated from the classical model. The dotted curve includes the tunneling motion of proton and broken curve includes that of deuteron,  $r_0 = d_{\text{proton}} = 2.95 \text{ \AA}$

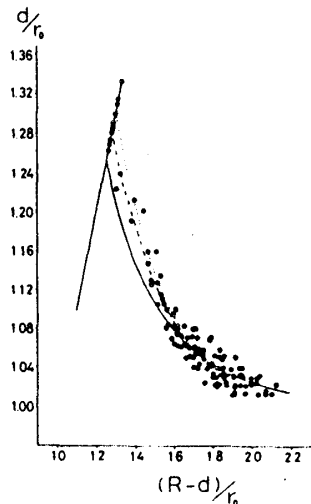


図2'. The theoretical and experimental relation for  $d/r_0$  vs  $(R-d)/r_0$  corresponding to 図2.

次に、プロトンの運動を量子力学的に扱直し、 $R$  の小さい領域でのトンネル効果の可能性を考慮する。問題は、Schrödinger 方程式

$$H\psi = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right] \psi = E\psi \quad \dots (4)$$

$$\Rightarrow \left[ -\mathcal{F} \frac{d^2}{dy^2} + \left\{ \exp(-2z) \cosh(2y) - 2 \exp(-z) \cosh y \right\} \right] \psi$$

を満足する波動関数を変分法で見つけることである。このとき入るパラメーター

$$\mathcal{F} \equiv \frac{\hbar^2 \alpha^2}{4mD} \quad \dots (5)$$

が量子効果を表わす唯一の量で、 $\mathcal{F}$  を通してのみ、同位元素効果は出てくる。(  $\mathcal{F} = 0$  : トンネル運動のない場合) 試行関数としては、Gaussian 型

$$\psi(y) = \frac{C}{\sqrt{2}} \left\{ \exp\left[-\frac{p}{2}(y+y_0)^2\right] + \exp\left[-\frac{p}{2}(y-y_0)^2\right] \right\} \quad \dots (6)$$

$$C = \left[ \left(\frac{\pi}{p}\right)^{\frac{1}{2}} (1 + \exp[-py_0^2]) \right]^{-\frac{1}{2}}$$

を設定する。ただし、 $\pm y_0$  が量子力学的に求めた  $H$  の平衡位置で、 $p$  は波動関数の広がり示している。運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーを、以下に書き下す。

$$E = \int \psi H \psi dy = \langle K \rangle + \langle V \rangle$$

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} p q \left[ 1 - \frac{2 p y_0^2 \exp(-p y_0^2)}{1 + \exp(-p y_0^2)} \right] \quad \dots (7)$$

$$\langle V \rangle = \left\{ \left[ \exp(-2z + \frac{1}{p}) \cosh(2y_0) - 2 \exp(-z + \frac{1}{4p}) \cosh y_0 \right] + \left[ \exp(-2z + \frac{1}{p}) - 2 \exp(-z + \frac{1}{4p}) \right] \exp(-p y_0^2) \right\} [1 + \exp(-p y_0^2)]^{-1}$$

各第2項(w)は、 $\pm y_0$ にある波動関数の重なり積分からくる項で、トンネル効果の寄与である。 $p \rightarrow \infty$ では  $y_0 \rightarrow \infty$  となり、このモデルは先の古典的解を特別解として含んでいる。与えられた  $R$  の値に対して、エネルギー  $E$  を極小にする  $p, y_0$  を変分法で求めればよい。結果の一例を図3に示す。

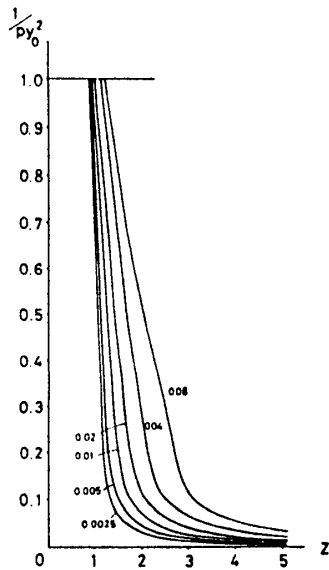


図3. The calculated curve of  $(p y_0^2)^{-1}$  as functions of  $z$  for several values of  $q$ . Each value of  $q$  is indicated by the number attached to each curve.

ところで、中性子線散乱等で得られている proton (deuteron) の平衡位置 ( $y_0$ ) は、むしろ  $|y(y)|^2$  を最大とする点に対応しており、次式を得る。

$$y/y_0 = \tanh[(p y_0^2) y/y_0] \quad \dots (8)$$

この式は、図4のように、あたかも Ising モデルでの秩序パラメータ的振舞を示すが、 $y_0$  は、 $R$  の臨界値 ( $p y_0^2 = 1$ ) を境にして、外側で0、内側で  $y_0$  以下の値をとることがわかる。つまり、 $y_0$  は  $y_0$  より  $0 \dots 0$  間の中心に近い値となる。故に、 $R$  を小さくしていったとき、実際に二極小から一極小ポテンシャルに移る  $R$  の値は、 $y_0 = 0$  とするところであり、 $y_0 = 0$  より先に起こる。当然、 $y_0 = 0$  も  $x_0 = 0$  より先に起こる。

それは、ポテンシャルがまだ二極小でも、波動関数がすでに single peak になる所 ( $y_0 = 0$ ) があるからである。

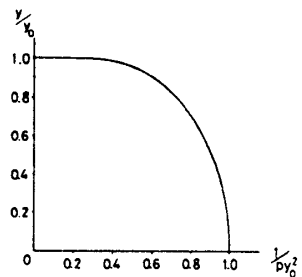


図4. The solution  $y/y_0$  of Eq (8) as a function of  $(p y_0^2)^{-1}$ .

こうして得られた、新しい  $d-R$  関係は 図2の破線のようになる。(.....  $g_H = 0.005$ , ----  $g_H = 0.0025$ )

ただ、残念なことに、 $O-D \dots O$  bond のデータが極めて少ないために、実験データとして、経験的に  $H$  との違いは整理されていない。(なお、 $d-(R-d)$  曲線に直すと、一致の良さがよくわかる(図3).)

ところで、 $g$  の値を別の見地から検討するために、図5で、

$O-H$  bond の stretching vib. の振動数の実験データを集めてある。

これから、Morse パラメータ  $D$  を見積ると、 $g_H = 0.004$  となり、先程選んだ  $g$  の値が適当であったことがわかる。(  $\nu_0^2 = \frac{2\alpha^2 D}{4\pi^2 m} = (3750 \text{ cm}^{-1})^2$  )

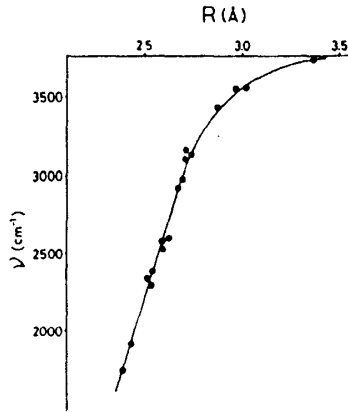


図5. Frequency (in units of  $\text{cm}^{-1}$ ) of the antisymmetric bond stretching mode of hydrogen bond as a function of  $R_{00}$  in various crystals including O-H-O bonds.

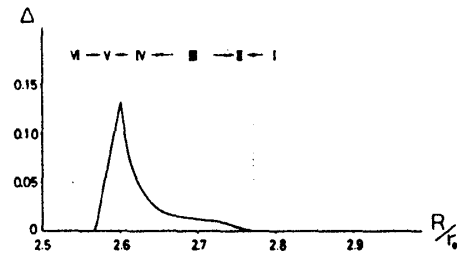


図6. The difference between the equilibrium position of deuterium and that of proton  $\Delta = y_D(r) - y_H(r)$  as a function of  $R/r_0$ , calculated with the quantum effect parameter  $q_D = 0.0025$  and  $q_H = 0.005$ .

- The range of  $R/r_0$  may be divided into six regions with different characters:
- I : No tunneling motion for H and D (classical region).
  - II : Tunneling motion for H, but not for D.
  - III : Tunneling motion for both H and D.
  - IV : Proton tunneling motion is significantly vigorous.
  - V : Deuteron tunneling motion is very vigorous, and proton wave function reveals a single peak.
  - VI : Both proton and deuteron wave functions reveal single peak.

さて、理論的に予想される、 $\nu_0$ の同位元素効果をRの関数として見てみると、I~VIの領域に分析できる(図6)。III, IVが $\text{Te}^{\text{D}}/\text{Te}^{\text{H}}$ の大きい物質の存在する重要な領域である。この理論的解釈の一つの実証となるのは、図7に示す通り、全く同じ領域に、いわゆる幾何学的同位元素効果があることである。 $R_{00}$ は、bondの外からOに働く外力と、bond内の引力とのバランスで決まるが、零点トンネル運動が起こると、それが強いほど、H(D)による引力が弱くなり、外力とバランスするために、 $R_{00}^{\text{D}} > R_{00}^{\text{H}}$ と予想される。

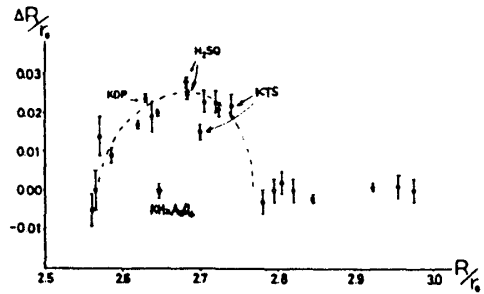
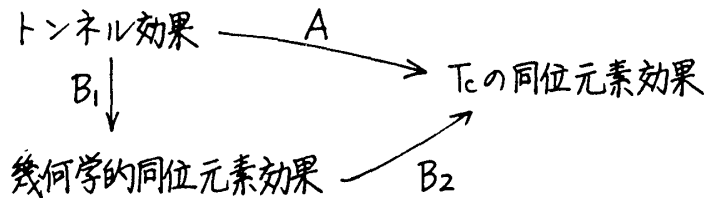


図7. The geometric isotope effect in  $R_{00}$  distance deduced from X-ray and neutron diffraction data.  $\Delta R/r_0 = (R_{00}^{\text{D}} - R_{00}^{\text{H}})/r_0$  is plotted against  $R_{00}^{\text{H}}/r_0$ .

図8.



以上の結果を元に、 $\text{Te}$ の同位元素効果の出てるRの領域において、Bモデルの説明が適用できるとすれば(図8)、その物質例( $\Delta R$  is large  $\times \text{Te}^{\text{D}}/\text{Te}^{\text{H}} > 1$ )は、図7で探すと、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KDP}$ ,  $\text{KTS}$ である。これらは、確かに、現在、実験的にAモデルに嫌疑のかけられているものばかりである。逆に、もし、Aモデルの可能な物質例( $\Delta R \approx 0 \times \text{Te}^{\text{D}}/\text{Te}^{\text{H}} > 1$ )を探すならば、(現在のデータを信用する限り)例えば  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  があげられる。それは、図2で確かにトンネル効果を必要とするにもかかわらず、図7で幾何学的同位元素効果を

もたっていない。Bモデルの場合、定性的にはともかく、定量的に合わず際、上述のようにトンネル運動を必要としたが、 $T_c$ の同位元素効果を説明するのに、直接的には、bond lengthの違いだけで済む点、Aモデルとは大いに異なる。

さらに、Bモデルの例を図2で探し、図6の領域で区切ると、 $H_2SO_4$ , KTSはIII, KDP(及びKDP family)はIVの領域に分類される。そして、この分類は、同時に、 $T_c$ の圧力依存性の違いを分類する鍵になる。その証拠は、図9に示す実験結果であるが、KDPと $H_2SO_4$ とで $dT_c/dp$ の様子が異なることを、領域IV or IIIで区別できることになる。

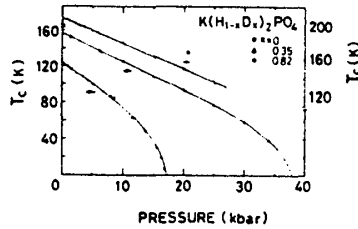
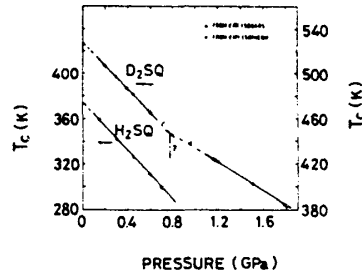


図9.

The pressure dependence of  $T_c$  in KDP. The slope  $dT_c/dp$  is significantly different between for  $KH_2PO_4$  and for  $KD_2PO_4$ , and  $-dT_c^H/dp \approx -dT_c^D/dp$ . It is also noticed that  $T_c^H$  vanishes above certain pressure.



The pressure dependence of  $T_c$  in squaric acid. In this case, the slope  $dT_c/dp$  is almost the same for  $H_2C_2O_4$  and  $D_2C_2O_4$ .

もう少し一般化するため、表1で見ると、 $H_2SO_4$ , KTS, LTS(いずれも $dT_c^H/dp \approx dT_c^D/dp$ )は確かにIIIに属している。しかも、共通して $T_c$ の高いこともAモデルでないことの傍証となろう。

一方、KDP family(ただし、CDPを除く)( $-dT_c^H/dp > -dT_c^D/dp$ )は確かにIVに属している。

ただ、Bモデルの場合、IIIは全く問題ないが、IVの場合の圧力依存性の説明には、電子論的工夫を要するかもしれない。A, B両モデルの統一理論をつくることも含めて、今後の誘電体分野の新たな課題が蓄んでいるかもしれないが、これまでにない視点から、相転移と同位元素効果の関係をとらえてみた問題であると考える。

	$T_c$ (K)	$dT_c/dp$ (K/kbar)	$T_c^D/T_c^H$	type of transition
$KH_2PO_4$ $KD_2PO_4$	123 213	-4.6 -2.5	1.7	F
$RbH_2PO_4$ $RbD_2PO_4$	146 218	-6.2 -4.6	1.5	F
$NH_4H_2PO_4$ $ND_4D_2PO_4$	147 242	-3.4 -1.4	1.6	AF
$KH_3(SeO_3)_2$ $KD_3(SeO_3)_2$	212 300	-5.3 -5.4	1.4	FEL
$LiH_3(SeO_3)_2$ $LiD_3(SeO_3)_2$	420 445	-6.0 -5.9	1.1	F
$H_2C_4O_4$ $D_2C_4O_4$	371 516	-10.56 -10.25	1.4	FEL
$KH_2AsO_4$ $KD_2AsO_4$	97 161	-2.6 -1.6	1.7	F

表1. F: ferroelectric  
AF: antiferroelectric  
FEL: ferroelastic

- 参考文献 1) G.A. Samara x D. Semmingsen, J. Chem. Phys. 71 (1979), 1401.  
2) I. Tatsuzaki, M. Tokunaga x M. Kasahara, 応用物理 50 (1981), 1250.  
Y. Tominaga et al., 日本物理学会第38回年会(1983) 29a-W-6.  
3) Y. Yamada et al., 日本物理学会第37回年会(1982) 1a-SC-15.  
4) M. Ichikawa, Chem. Phys. Lett. 79 (1981), 583.  
5) E. Matsushita x T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. 67 (1982), 1.