

21. 高圧下におけるDKDPの単結晶X線構造解析

坪井伸二

KH_2PO_4 (KDP)は、 $T_c=122\text{K}$ の水素結合型の強誘電体であり、水素の秩序・無秩序相転移であると解釈されてきた。この水素を重水素で置換した KD_2PO_4 (DKDP)は、 T_c が約1.9倍(229K)になる。これは同位元素効果として知られ、プロトン・トンネリング・モデルで理解されてきた。最近では、 PO_4 双極子の秩序・無秩序型相転移であると考えられ、同位元素効果は、重水素置換により水素結合距離がのび、 PO_4 自身の形状にも影響が及ぶ結果とみられている。この系における水素の役割を調べるために、知野らにより高圧下でKDPの単結晶X線構造解析が行われ、2.7GPaで水素結合距離がのび、 PO_4 四面体が縮み始めるなどの異常が観測された。この異常は、水素の感じるポテンシャルが二極小から一極小になり、水素結合や PO_4 内部の結合状態に変化が生じた結果であると考えられた。このときの水素結合距離O-H-Oの極小値は松下・松原の理論計算の臨界値 $2.47\text{\AA}$ に一致する。DKDPでは、4GPaまで異常はなかった。

今回はより高い圧力下で、DKDPでも異常が観測されるかどうか、KDPと比較するという目的で、Merrill-Bassett型ダイヤモンドアンビルセルを四軸自動回折計に組み込み、6.5GPaまでの高圧下でDKDP単結晶のX線構造解析を行った。

その結果、DKDPにおいても4.0GPaで格子定数に折れ曲がりが見られた。4.0GPaまで水素結合距離は単調に縮み、 PO_4 四面体は縮まず、水素結合距離の減少を緩和するようにc軸のまわりに回転した。4.0GPa以上では、 PO_4 四面体が縮み始め、これにともない水素結合のあった酸素-酸素間距離が常圧下の水素結合距離よりものび始めるなど、KDPと同様の変化が観測された。この異常も、水素の平衡位置が二カ所から一カ所に移行したことにより、水素結合や PO_4 四面体内部の結合状態に変化が生じた結果であると思われる。このときのO-D-O距離の極小値も松下・松原理論の臨界値 $2.44\text{\AA}$ に一致した。KDPとDKDPとの臨界値の違いはトンネル効果によるものと考えられる。臨界圧力はDKDPのほうが高い。これは、常圧での水素結合距離が長いこととポテンシャルが一極小になる距離が短いことによると思われる。なお、4GPa上下での対称性の変化は検出されなかった。