水素結合における構造物性と機能

幾何学的同位体効果と構造相転移

北海道大学大学院理学研究科 市川瑞彦

Mizuhiko ICHIKAWA: Geometric Isotope Effect and Structural Phase Transition

A review is given of the deuteration effect on the crystal structure, in particular on the hydrogen-bond system, and its relation to the phase transition. The correlation between hydrogen-bond parameters and some examples of peculiar phase diagrams between deuterium content and temperature are discussed in the context of the geometric isotope effect. Similarity and difference between the deuteration effect and the negative pressure effect are discussed in the case of KH_2PO_4 and squaric acid ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$). It is pointed out that the hydrogen bond is not necessarily the softest part of the crystal as usually assumed, and pressure effect is responded by rotation of the PO_4 or C_4O_4 group as well. The case of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ is discussed as an example where a surprising similarity between deuteration and positive pressure effect is seen in their phase diagrams.

1. はじめに

水素結合をごく簡単にいえば、水素を媒介として両側の電氣的に陰性なある種の原子間に働く引力とっていいと思われる(水素結合の詳細については、文献1)-3)などを参照していただきたい)。これを、 $\text{A} \cdots \text{H} \cdots \text{B}$ と表す。ここでA, Bは、C, N, O, Cl, Brなどの原子である。水素結合の強さは、 $\text{A} \cdots \text{B}$, $\text{A} \cdots \text{H}$, $\text{H} \cdots \text{B}$ 距離に反映される。プロトンの感じるポテンシャルは、 $\text{A} \cdots \text{B}$ 距離や $\text{A} \cdots \text{H} \cdots \text{B}$ 系の環境によって、図1に模式的に示すような形をしていると考えられている。

幾何学的同位体効果とは、広義には水素を重水素で置換(D置換)したときの原子間距離や角度といった幾何学的なパラメーターにおいて現れる効果の総称というべきであろうが、狭義にはD置換したときの距離 $R(\text{A} \cdots \text{B})$ の変化のことをいう。本稿では後者の意味で用いる。すなわち、 $\Delta R = R(\text{A} \cdots \text{D} \cdots \text{B}) - R(\text{A} \cdots \text{H} \cdots \text{B})$ である。⁴⁾この効果は、「格子定数の変化は $R(\text{A} \cdots \text{B})$ の変化による」という仮定のもとに、間接的にはあったが、はじめてUbbelohdeらによって見出された。このため、幾何学的同位体効果は、Ubbelohde効果とも云われる。⁵⁾また、 ΔR を用いるのは、 $\text{A} \cdots \text{H}$, $\text{H} \cdots \text{B}$ 距離や $\text{A} \cdots \text{H} \cdots \text{B}$ 角度のような水素を含むパラメーターはX線回折からは精度よく求まらないばかりか、中性子回折からでも議論に耐える精度で結果を得るのは必ずしも容易でないのに対し、 $\text{A} \cdots \text{B}$ 距離の方はX線と中性子線の両方からよい精度の結果が得られ、データが豊富であることによる。

ところで、D置換したとき、 $\text{A} \cdots \text{H} \cdots \text{B}$ 系やその周辺の構造に起きる変化は大きくないと考えられてきた。このことは、中性子線回折実験により水素結合結晶を研究する際に、水素化合物(H塩)のかわりにその重水素化合物(D塩)がしばしば用いられてきたことからもうかがい知ることができる。幾何学的同位体効果は、X線や中性子回折実験から、十分な精度で明確に示すのは容易ではないという意味では小さな効果ではあるが、これが相転移温度などの物理量には規則的で大きな変化を引き起こす基本的な量であると思われる点を強調しておきたい。なお本稿では、最も事例が豊富であることから、主と

図1. 水素結合におけるプロトンのポテンシャルエネルギー曲線の模式図。(A schematic drawing of proton potential-energy curve in various types of hydrogen bonds.)

してOHO水素結合のみを対象として議論するが、元素的に非対称なAHB型の水素結合の場合には、結晶学的に非対称なOHO水素結合の場合に準じて考えればよいと思われる。本稿の内容に関係した筆者らによるレビューの文献をあげておく。^{6) -10)}

2. 幾何学的同位体効果と構造相転移

2.1 幾何学的同位体効果の規則性

幾何学的同位体効果に結合の強さの関数として何か規則性があるかどうかという点については、古くから議論があった。50年代の終わりに、Gallagherは、格子定数からのデータをもとに KH_2PO_4 型結晶とその他の物質群に分類し、それぞれ別々に振る舞うと考えた。各物質群で、 R の短い領域ときは R の膨張 ($\Delta R > 0$) がみられるが、その R 依存性は R の増加とともに ΔR が減少し、長い領域では収縮を示すと指摘した。⁵⁾これに対し、ほぼ10年後のHamiltonとIbersのテキストでは、 ΔR と R の間の何らかの相関の存在については言及せず、「格子定数の変化は $R(A \cdots B)$ の変化による」との仮定が二つ以上の水素結合が含まれている一般の水素結合結晶に成り立つかどうかについて疑問を呈し、格子定数から得られた ΔR は、無視してもよいと述べている。²⁾70年代に入って、OlovssonとJönssonは、¹¹⁾構造解析により直接決定された精度のよい $R(A \cdots B)$ データをもとに、

- 1) 上の仮定により計算した ΔR は、構造解析から直接決定した ΔR より系統的に小さくなることを明らかにし、また
- 2) 複数の水素結合が含まれている場合には、 $2.6 \text{ \AA}$ より短い水素結合の場合は真の幾何学的同位体効果を表わし、 R の増加とともに ΔR が増加を示すが、 $2.6 \text{ \AA}$ より長い水素結合では短い水素結合により引き起こされた構造の変化に敏感に影響を受けるためその幾何学的同位体効果は疑わしい、と指摘した。これに対し、著者は、複数の水素結合系が結晶構造においてお互いに直接相互作用する状況にある場合を除き、 $R(A \cdots B)$ の全域にわたって、相関があると主張した。⁴⁾すなわち、図2に示すように、幾何学的同位体効果は、 $R(A \cdots B)$ が非常に短い領域や長い領域では顕著には現れないが、その中間の $2.45 \text{ \AA} \sim 2.65 \text{ \AA}$ の領域で現れ、 $2.5 \text{ \AA}$ あたりで ΔR が最大 $0.03 \text{ \AA}$ ほどの伸びとなる。これは、プロトンの感じるポテンシャルの勾配が急な場合には(図1のa, e, f)この効果は現れないが、勾配が緩やかになる中間の領域(図1のb, c, d)で、効果が顕著になることを暗示している。このように ΔR の相関の存在に関して結論がばらついた理由は、主として議論に必要な精度を得ることの困難さに起因すると、筆者は考えている。格子定数からの間接情報が含む問題についてはすでに述べた。構造解析から直接決定した場合でも、最大 $0.03 \text{ \AA}$ ほどの変化量の相関

図2. 幾何学的同位体効果 ΔR の水素結合距離 $R(\text{O} \cdots \text{O})_{\text{H}}$ 依存性。(The geometric isotope effect, ΔR , as a function of the hydrogen-bond distance $R(\text{O} \cdots \text{O})_{\text{H}}$.)

を知るためには、 H 塩および D 塩のそれぞれの $R(A \cdots B)$ を $0.002 \sim 3 \text{ \AA}$ 程度の標準偏差値で求めなければならないことになる。これを達成するのは、今日でもこれは必ずしも容易ではないのである。

結晶中の水素結合では、OHOの両側のO原子が結晶学的に等価である場合がある。この場合には、二つのO原子の間に中心対称や2回軸のような対称要素が存在し、プロトンは対称要素の位置を占めるか、あるいは対称要素で結ばれた2つのサイトを占めることになる。すなわち、 $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ あるいは $\text{O}-\text{H} \cdots \text{H}-\text{O}$ と書けよう。この稿ではこのような水素結合を対称水素結合ということにする(図1のb, c, d, e)。あとで述べるように、対称水素結合は構造相転移では重要な位置を占める。なお、文献ではプロトンのポテンシャルが単一極小をもつようなとき(あるいはプロトンが中心にあるとき)対称水素結合といふことがある(図1のd, e, f)が、この稿ではその意味では用いない。プロトンが一つのサイトを占めるか、二つのサイトを占めるかを回折的手法で判定するのは境界近傍では極めて困難である。

一方、非対称水素結合 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ においては、 $\text{O} \cdots \text{O}$ 距離が増加するにつれて $\text{O}-\text{H}$ (または $\text{H} \cdots \text{O}$)距離が減少(増加)するという相関があることは、1955年Nakamoto, MargoshesとRundleによって見出されて以来くり返し言及され、よく知られている。^{2), 4), 11)}回折的にみて対称水素結合であるということは、時間的・空間的平均としての意味であるので、対称水素結合を同じ長さの非対称水素結合の重ね合わせと仮定し、 $\text{O}-\text{H}$ と $\text{O} \cdots \text{O}$ 距離の相関と ΔR と $\text{O} \cdots \text{O}$ 距離の相関を用いると、プロトンのサイト間距離 δ の同位体効果、 $\Delta \delta$ の $\text{O} \cdots \text{O}$ 距離依存性を経験的に求めることができる。⁴⁾これを図3に示した。これら ΔR と $\text{O} \cdots \text{O}$ 距離の相関や $\Delta \delta$ と $\text{O} \cdots \text{O}$ 距離の相関は、Novakにより指摘された赤外吸収での $\text{O}-\text{H}$ 非対称伸縮振動の振動数の同位体比 $\nu(\text{O}-\text{H})/\nu(\text{O}-\text{D})$ と $\text{O} \cdots \text{O}$ 距離の相関¹²⁾に対応していると思われる。

図3. 対称水素結合におけるプロトンのサイト間距離 δ の同位体効果 $\Delta\delta$ の水素結合距離 $R(O \cdots O)_H$ 依存性。
(The isotope effect of two-site separation δ of proton in a symmetric hydrogen bond, $\Delta\delta$, as a function of the hydrogen-bond distance $R(O \cdots O)_H$.)

理論的に $\Delta\delta$ と $O \cdots O$ 距離の相関や $\nu(O-H)/\nu(O-D)$ と $O \cdots O$ 距離の相関を説明しようとする試みも 80 年代から行われてきている。^{13) -15)} これらの理論においては、用いたモデルポテンシャルが対称か非対称かなどの違いがあるが、いずれも定性的には、図3に似た曲線が得られている。筆者は、

- 1) きわめて短い時間のスケールでは、プロトンが実際に感じるのは非対称なポテンシャルであると思われること、
- 2) 非対称水素結合でも、対称水素結合でも、幾何学的同位体効果はみられること、

から、幾何学的同位体効果の起因は、非対称なポテンシャルと H と D の質量の違いが平衡位置の差を生じさせることにあり、ここではたらいっている量子効果は零点振動であると考えてるのがよいのではないかと考えている。しかし、このように $\Delta\delta$ の起源を説明するアイデアは、基本的には、すでに 50 年代に Gallagher⁵⁾ により指摘されていると考えるべきであろう。

2.2 重水素置換による結晶構造の変化

幾何学的同位体効果は、局所的な効果であり、全体の結晶構造が H 塩と D 塩で異なることは通常はない。しかし例外的に、室温で D 置換すると異なる結晶構造が得られることが知られている。その例は、 $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (POX) と KH_2PO_4 (KDP) である。POX の場合は、D 置換すると同じ構造の α -型 (α -DOX, 空間群 $P2_1/n$)^{16), 17)} ばかりでなく、 β -型 (β -DOX, 空間群 $P2_1/a$)^{18) -20)} が成長することが知られている。 α -DOX と β -DOX では、格子定数はまったく異なるが、原子間距離や角度は互いに似ている。^{19), 20)} KDP においては、H 塩は室温近傍で正方晶(空間群 $I-42d$)であるが、D 塩では正方晶と単斜晶の二種類の結晶が成長することが知られている。正方晶系の D 塩結

晶は、H 塩と同じ構造であるが、^{21), 22)} 単斜晶系の D 塩結晶は、正方晶とはまったく異なる構造で、²³⁾ 水素結合の配列もまったく異なり、単斜晶構造を正方晶構造に変換するには大きな相対的原子変位が必要である。²⁴⁾ 同じ単斜晶系の D 塩結晶の存在は、 RbH_2PO_4 (RDP) でも知られている。^{25), 26)} POX や KDP (RDP) は、幾何学的同位体効果が最大である 2.5 Å あたりの領域にある水素結合をもっている。この事実は、D 置換による水素結合の伸びのため、結晶全体にわたる構造の最適化がおり、ほとんど同じくらい安定な別の型が出現したと考えることと矛盾しない。

3. 幾何学的同位体効果と相転移温度の同位体効果

3.1 転移温度の同位体効果との関係

二番目に発見された強誘電体である KDP においては、D 置換により強誘電性相転移温度が 100 K 近くも上昇することは、1935 年の強誘電性発見後ほどなく、幾何学的同位体効果が見出された頃から、すでに知られていた。このような著しい相転移温度の同位体効果は、他の固体物理の分野では類例をみないので、それ以来この起源の問題は、今日まで強誘電体分野の中心的な課題の一つとして存在し続けてきたことはよく知られている。相転移温度の同位体効果が、水素結合の化学結合上の特徴の一つである水素結合距離などに関係しているはずだと考えるのは、ごく自然のように思われる。しかし、実際の研究の流れは、KDP のようないくつかの典型物質群の性質を詳細に調べる方向へ向かい、一般の水素結合の特徴を全体的に解明する中でなぜ KDP などが大きな同位体効果を示すのかを明らかにしていくという方向へはすぐには進まなかった。しかし、こういう視点で、強誘電、反強誘電、強弾性相転移を起こす水素結合結晶の結晶構造のデータや転移温度の同位体効果のデータをながめてみると、ある全体的な規則的傾向に気がつく。それは、KDP などの大きな同位体効果の華々しさの陰に隠れているが、多数の水素結合結晶の転移点の同位体効果は、大きくないという事実である。したがって、KDP などの大きな同位体効果の起源を明らかにすることは、同時になぜ他の多くの水素結合結晶の同位体効果は大きくないのかを説明するものでなければならない。このような視点から結晶構造データや転移温度同位体効果のデータの系統的検討の結果、筆者は経験的に

- 1) D 置換による転移点のシフト ΔT_c は、 T_c 以上で対称水素結合をもち、かつその距離 R がおよそ 2.5-2.6 Å のときに大きい、
- 2) それ以外のときは、 ΔT_c は、およそ 10 K かそれ以下である(すなわち、たとえ対称水素結合であっても、2.44 Å あたりのときや、 T_c 以上ですでに非対称水素結合である場合である)

図4 T_c の同位体効果、 $\Delta T_c/T_c$ 、と対称結合のプロトンのサイト間距離 δ の同位体効果、 $\Delta\delta$ の間の相関 (A diagram of the correlation between the relative shift of the transition temperature, $\Delta T_c/T_c$, and the isotopic variation of two-site separation of proton in a symmetric hydrogen bond, $\Delta\delta$.)

ことを指摘した⁴⁾さらに引き続き、 T_c 以上で対称水素結合をもつ結晶の間で、 T_c の同位体効果 $\Delta T_c/T_c$ と対称結合のプロトンのサイト間距離 δ の同位体効果 $\Delta\delta$ の間に線形関係

$$\Delta T_c/T_c = 8.3\Delta\delta$$

が成り立つことを指摘した (図4)²⁷⁾これらにより、はじめて幾何学的同位体効果と相転移温度の同位体効果の間の関係が明らかになったといえる。ただし、これらの相関は、構造の異なるいろいろな結晶の間で見出されたものなので、厳密に成り立つ関係というよりは、全体的な傾向を表わすものと考えておくべきかもしれない。これらの結果が示しているのは、次のようなことである。相転移温度の同位体効果が大きくなりうるのは、プロトンが50%-50%ディスオーダーで相転移のトリガーになりうる対称結合のときだけである。このときでも、図1-eのようにRが非常に短いとプロトン(デューテロン)が感じるポテンシャルは対称に近いので、それらの δ の違いは小さくなく、したがって $\Delta\delta$ は小さい。また図1-bのようにRが大きいと、プロトン(デューテロン)は二つのサイトをとるが、各サイトでプロトン(デューテロン)が感じるポテンシャルはやはり対称に近いので、 $\Delta\delta$ は小さくなる。その結果、これらの場合は、相転移温度の同位体効果が大きくなる。大きくなるのはその中間で、ポテンシャルの勾配がアクセプター側になだらかな非対称性をもっていることからプロトンとデューテロンの位置に差がでるときである。この場合、この効果が両側で起きているので拡大されて $\Delta\delta$ は大きくなる。一方非対称水素結合の場合には、50%-50%ディスオーダーにはならないので相転移のトリガーになり得ず、したがって転移点のシフトも大きくならないと思われる(RbHSO₄な

どのように $\Delta T_c < 0$ の場合もある)。

3.2 同型結晶のメンバー物質間における転移温度と水素結合距離の間の線形関係

相転移温度と水素結合距離の関係のより詳細な知見を得るためには、結晶構造の異なる物質間の比較ではなく、水素結合のまわりの環境が同じ同型結晶の間で比較することが望ましい。しかしながら、強誘電体などにおいては構成原子を変えると構造自身も変わってしまう場合が多く、そのような比較が困難である。さいわい、正方晶系KDP型結晶ではいくつかの同族結晶が知られているため、メンバー内の結晶の間で比較することが可能であった。その結果、

- 1) T_c と水素結合距離Rの間に線形関係が存在する、
- 2) H塩とD塩の間で線形関係に系統的な差は見られない、ことが明らかになった。これを他の1~3次元水素結合ネットワークをもつ物質群のデータとともに図5に示してある。この事実を相転移のプロトン・トンネリング・モデルを否定する結晶学的証拠であると筆者らは主張した²⁸⁾⁻³⁰⁾なぜなら、もしプロトンとデューテロンのトンネリング周波数の差のみが、 T_c の差をもたらししているのなら、 T_c -R図で同じRの長さで比べると(ポテンシャルの形は同じなので)D塩の T_c の方が高くなるはずなので、全体としてH塩とD塩の間でデータ点がスプリットするはずだが、実際には(図5ではわかりにくい)そのような傾向が見られないからである。

KDPは、水素結合のネットワークという観点から見ると3次元であるが、同じような傾向が、データ数は少ないのだが、2次元系の四角酸H₂C₄O₄(H₂SQ)、1次元系のPbHPO₄型結晶やCsH₂PO₄型結晶でもみられた³¹⁾さらには、次節に述べる「重水素化誘起構造相転移」を起こす0次元系のM₃H(XO₄)₂型結晶でも、相転移を起こすメンバー結晶に対しては、線形関係が成り立っているように思われる。(0次元系M₃H(XO₄)₂型結晶の重水素化誘起構造相転移の問題は大変興味深い問題であるが、ここでは詳しくは述べない。筆者らの関連した解説については文献7)-10)を参照いただきたい)。このように、同型結晶群の中で比較するならば、 T_c とRが線形関係を満足することは、共通しているように思われる。

なお、 T_c -R(あるいはより直接的な T_c - δ)曲線にH-D分裂が見られるかどうかという点については、NelmesらがKDPとDKDPおよびLHPとDLHPに対して高圧下での中性子線構造解析を行ってR(δ)を求め、圧力下での T_c -R(δ)曲線を検討することにより行われた。より直接的な量である T_c - δ 曲線にH-D分裂がほとんどないことから、 ΔT_c にはトンネリングが効かないという我々の結論が支持された³²⁾⁻³⁴⁾

図5 相転移温度 T_c と水素結合距離 R ($O \cdots O$) の線形関係. TMHSe (0D): 0次元 $M_3H(SeO_4)_2$ ($M = K, Rb, Cs$) 型結晶, LHP (1D): 1次元 $PbHPO_4$ 型結晶, CDP (1D): 1次元 CsH_2PO_4 型結晶, H_2SQ (2D): 2次元 $H_2C_4O_4$ 型結晶, KDP (3D): 3次元 KH_2PO_4 型結晶. (The linear relation between the transition temperature T_c and the hydrogen-bond distance R ($O \cdots O$). TMHSe (0D) $M_3H(SeO_4)_2$ ($M = K, Rb, Cs$) type, LHP (1D) $PbHPO_4$ -type, CDP (1D) CsH_2PO_4 -type, H_2SQ (2D) $H_2C_4O_4$ -type, KDP (3D) KH_2PO_4 -type.)

4. 重水素置換の相転移系列に及ぼす効果

大部分の結晶においては、重水素置換は転移温度のシフトをもたらすが、相転移系列の変化は起きない。しかし、いくつかの場合には、重水素置換により相転移系列の変化が起きることが知られている。次にいくつかの例についてみておこう。

4.1 重水素化誘起相転移

この場合はH塩をDで置換していくと、あるD濃度で新しい相が出現し、D濃度の増加とともに T_c が増加していく。その例としては、すでに述べた $M_3H(XO_4)_2$ ($M = K, Rb, Cs$; $X = S, Se$) 型結晶や、9-ヒドロキシフェナレノン誘導体、また $(NH_4)_2MX_6$ ($M = Pt, Pd, Sn, Pb, Te, Se$; $X = Cl, Br$) が現在まで知られている(文献7)-9)で引用している原論文参照)。これらの共通した特徴は、D置換による新しい相が0 Kから出現することで、これにはH(D)の量子効果の差がその原因であることに疑いの余地はなさそうである。しかし、水素結合という観点からみると、これらの物質群はお互いに様相を異にしている。つまり、 $M_3H(XO_4)_2$ の場合は強い分子間水素結合をもつのにに対し、9-ヒドロキシフェナレノン誘導体の場合は強い分子内水素結合であること、また $(NH_4)_2MX_6$

図6 $Na(H_{1-x}D_x)_3(SeO_3)_2$ の重水素置換率 (x) - 温度 (T) 相図. (Deuterium content (x) - temperature (T) phase diagram of $Na(H_{1-x}D_x)_3(SeO_3)_2$.)

の場合は弱い化学的に非対称な水素結合であることである。このように、重水素化誘起構造相転移はバラエティーをもつ水素結合結晶に現れる共通の現象である。この相転移の起源についてはまだ結論が出てはいないが、筆者には、共通の現象には共通のメカニズムを考えるのが自然であろうと思われる。この場合、非対称な水素結合にも現れているので、水素結合距離 R は明らかにキーパラメーターではない。しかし、まだ δ がキーパラメーターである可能性はあろう($(NH_4)_2MX_6$ の場合は、3回軸のまわりの3つのサイト間距離)。ここで再び相転移に関係するポテンシャルは対称か非対称か、量子効果の内容は零点振動かトンネリングかという共通の問題が顔を出していることを指摘しておきたい。また、重水素化誘起構造相転移は、 $NaOH$ においても150 Kで見つっている^{35), 36)}

4.2 重水素化誘起相転移消失(水素化誘起相転移)

珍しい例としては、重水素化誘起相転移と逆の現象、すなわち重水素化誘起相転移消失(あるいは、水素化誘起相転移)が、 $DBr^{37)}$ や $N_2D_7I^{38)}$ で知られている。もっと稀な例が、 $Na(H_{1-x}D_x)_3(SeO_3)_2$ 系で報告されている。図6に示したように、H塩は5つの相をもつが³⁹⁾ 通例のようにD置換率 x の増加とともに T_c の上昇がみられるばかりでなく、相境界が分裂して新しい相が出現し、もとの中間の β 相は狭くなり、 $x = 0.3$ あたりで突然消失してしまう^{40), 41)}

4.3 重水素化により相転移の消失と出現がおきる場合

これは、4.1 と 4.2 が共存する場合である(図7) この系では、H塩の各転移は、D塩のそれぞれに対応してはいない。 TIH_2PO_4 では、通常のようにD置換率 x の増加とともに T_c の上昇がみられるが、II相の領域は次第に狭くなっていき消失してしまう。一方中間の $x = 0.5$ あたりで新たな相が出現する^{42) -48)} TIH_2AsO_4 でも同様の挙動がみられる^{48) -50)}

図7 $\text{TI}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ の重水素置換率 (x) - 温度 (T) 相図.
(Deuterium content (x) - temperature (T) phase diagram of $\text{TI}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$.)

4.4 NH_4HSeO_4 の場合

非常に興味があるが、デリケートなのが、 NH_4HSeO_4 の場合である。この物質の相図 (図8a) では、 $x < 0.4$ の領域の相転移が、 $x > 0.5$ の領域の相転移と最高温の転移を除いて対応していず、パズルであった。転移温度は異なり、急激な重水素化誘起相転移消失がおこっている。さらに、最も大きな x 依存性をしめす強誘電転移点 T_C のシフトは、完全な D 置換をした場合に仮想的に外挿しても 25 K にしかない。⁵¹⁾ この物質は、2.52 Å の対称水素結合をもっていることが知られているので、^{52), 53)} 経験則とは合わない。しかし、引き続き研究により、図8aの I2 および I1 相は準安定相であり、I2 から $\text{P}2_12_12_1$ への転移は非常にゆっくり進み 3 ~ 8 日もかかることがわかり、270 K 近傍で安定な相は $\text{P}2_12_12_1$ であることがわかった。^{54), 55)} 平衡状態での相図を図8b にしめす。この相境界が T_C の真の同位体効果を示している。 T_C のシフトは約 100 K で、2.52 Å の対称水素結合をもっている物質の典型的な値となっている。

NH_4HSeO_4 の Rb 置換結晶である RbHSeO_4 の場合は、予期されるようにずっと簡単なものになっている。I2-I1 強誘電相転移点 T_C は、 NH_4HSeO_4 の場合と異なり急激に x の増加とともに上昇する。この相境界は $x = 0.5$ で超イオン導電体相に合体するが、 $x = 1$ に外挿した仮想的な T_C のシフトは 145 K に達し、筆者らの得た知見と完全に一致する。⁵⁶⁾

これらの限られた事例から相の出現や消失の原因を推断するのは困難であるが、若干幾何学的同位体効果の視点から議論したい。

1) 第一の場合は、結晶が唯一の対称水素結合をもち、かつそれが水素結合 R の伸びがみられる領域の強い結合である場合である。この場合は、観測されている実

(a)

(b)

図8 $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4\text{SeO}_4$ の重水素置換率 (x) - 温度 (T) 相図. a) 全体図 (非平衡状態), b) 平衡状態での斜方晶 $\text{P}2_12_12_1$ 相と単斜晶 I2 相の相境界. (Deuterium content (x) - temperature (T) phase diagram of NH_4HSeO_4 . The overall view (a) and the region of the monoclinic I2 phase and the orthorhombic $\text{P}2_12_12_1$ phase in equilibrium (b).)

験事実は、幾何学的同位体効果が主要なトリガーとなり構造のまったく異なる D 塩をつくりだしたり、大きな転移温度のシフトをもたらす。低温領域での重水素化誘起相転移は、量子揺らぎと双極子-双極子相互作用が同程度の大きさを持ち、かつ競合しているような状況下でプロトンとデューテロンの質量差が顕著に現れる場合である。

- 2) 第二の場合は、結晶が1)の場合と同じような強い対称水素結合をもつが、さらにこれとは独立な水素結合ももつような場合である。NaH₃(SeO₃)₂, TiH₂XO₄, MHSeO₄がこれに属する。この場合には、2つ以上の水素結合が水素結合ネットワークを経由して相互作用し、D置換による構造の変化が起こりうるだろう。あるプロトン（デューテロン）の位置と他のプロトン（デューテロン）の位置の間には、水素結合ネットワークを経由して強い相関があり、状況により平衡に到達するのに長い時間が必要になるだろう。このことは、NH₄HSeO₄における長い緩和時間を説明する。結晶ひずみ、マイクロクラックや欠陥が緩和時間を短くするという事実とも合致する。したがって、幾何学的同位体効果が引き金となった微妙な構造変化が、通常の大きなT_cのシフトに加えて、温度との兼ね合いにより変化に富んだ相図をもたらすことが考えられる。
- 3) 第三の場合は、結晶がただ一つの弱い、あるいは直線的でない水素結合をもつ場合である。NaOH, HBr, N₂H₄Iがこのカテゴリーに属する。この場合は、D置換による水素結合の伸びはおこらないので、幾何学的同位体効果は相図の変化には関係しないだろう。したがって、相図の変化の原因は各構造に固有のものである。しかし、この場合、HとDは強く他の原子の影響を受けないので、その質量差は熱振動振幅の違いをもたらす。D置換は構造を局所的に圧縮する役割を果たす。これが、新しい相の変化の原因になるだろう。

5. 重水素置換と圧力効果との間の類似性と差異

5.1 KDPと四角酸の場合

KDPや四角酸のような結晶では、圧力を加えると転移点の低温へのシフトがみられ、十分高い圧力を加えると転移が消失してしまうことが知られている。⁵⁷⁾このような事実関係から、転移温度の圧力依存性の解釈において、「水素結合は、結晶中で最も柔らかい部分で、そのため最も圧力の影響を受けやすく、主な圧力効果は、水素結合距離を減少させることである」という仮定が受け入れられてきた。^{57)–60)}したがって、D置換は、負の圧力に対応すると考えられてきた。しかし、Nelmesと共同研究者による圧力下のKDPやそのD塩の構造解析²¹⁾ Semmingsen, Nelmesと共同研究者による圧力下の四角酸とそのD塩の構造解析^{61)–65)}の詳細な検討の結果、この仮定は成り立たないことが明らかになった。⁶⁶⁾正方晶KH₂PO₄の結晶構造のc軸投影図を図9に示してある。KDPと四角酸結晶の圧力印加による変化とD置換による変化を、表1に比較してある。

表1からわかるように、圧力効果とD効果は、両方とも格子の変化をもたらすという意味では類似しているが、次のような差異がある。

図9 正方晶KH₂PO₄結晶構造のc軸投影図。K原子とP原子は、c軸投影図では重なっている。(The c-axis projection of the crystal structure of tetragonal KH₂PO₄. K and P atoms are superposed in the c-axis projection.)

表1 KH₂PO₄(KDP) (a)および四角酸H₂C₄O₄(H₂SQ) (b)における圧力効果とD置換効果の間の比較。a, bおよびcは格子定数, Rは水素結合距離R(O⋯O), θはKDPに対してはPO₄のc軸のまわりのa軸からの回転角, H₂SQに対してはC₄O₄のb軸のまわりのa軸からの回転角を表わす。室温および大気圧でのH塩に対する相対的シフトは、10⁻²の単位で与えてある。(Comparison between Pressure and Deuteration Effect on the Crystal Structure for KH₂PO₄ (KDP) (a) and Squaric acid (H₂SQ) (b).)

(a) KDP						
効果	Δa/a	Δc/c	ΔR/R	(°)	Δ(cosθ)/cosθ	文献
P	-1.65 (4)	-1.69 (6)	-1.03 (12)	1.00 (4)	-3.15 (13)	21)
(1.65 GPa)						
D	0.23 (1)	0.01 (3)	1.14 (3)	0.53 (1)	-1.67 (5)	21)
(x=0.947)						
(b) H ₂ SQ						
効果	Δa/a	Δc/c	ΔR/R	(°)		文献
P	-1.43 (4)	-5.17 (4)	-1.70 (9)	0.27 (1)		63), 65)
(1.21 GPa) ^a						
D ^b	0.39 (7)	-0.08 (4)	0.98 (6)	0.25 (7)		61), 62)
	0.21 (3)	-0.32 (4)	0.79 (6)	0.15 (6)		62), 64)

- 1) D効果による格子定数の相対変化Δa/a（あるいはΔb/b）およびΔc/cは、圧力効果のそれらよりも小さい。四角酸のD効果では、Δc/cは負である。
- 2) KDPの場合、圧力効果とD効果の双方で、格子定数を構成する水素結合部分の相対変化ΔR/RはPO₄部分の相対変化（近似的にΔ(cosθ)/cosθに等しい）より小さい（図9参照）。四角酸の場合でも類似の傾向が期待される。
- 3) 最も著しい違いは、ΔθとΔ(cosθ)/cosθの符号である。KDPでは、負の圧力に対してはそれぞれ-と+であるが、D置換に対しては+と-である。同様に、四角酸では、Δθは負の圧力に対しては-であるが、D置換に対しては+である。

一方、 PO_4 や C_4O_4 グループのサイズや形は、研究された圧力領域では変わらないし、またD置換でも変わらない。このように、圧力効果は、水素結合距離Rの減少効果には直接対応しない。KDPの場合、圧力印加に対しては、Rの減少よりも PO_4 グループの回転により応答する。 C_4O_4 グループの場合は、KDPの場合よりもフレキシブルではないが、同じ傾向が存在するように思われる。

このように、D置換による水素結合の局所的膨張は、できるだけ格子定数の膨張を避けるため、 PO_4 や C_4O_4 グループの回転角の増加によって吸収されるのである。 PO_4 や C_4O_4 グループの回転角の自由度は、格子の膨張を最小にするための緩衝部分として使われている。

5.2 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ の場合

KDPや H_2SQ の場合と対照的なのは、 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ のアンモニウム塩である $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ の場合である。この結晶は、酸のHによる対称水素結合の他に、結晶学的に独立な二つのアンモニウムイオンを含み、一気圧で6つの相が知られている。転移温度の圧力依存性の研究から、⁶⁷⁾複雑な圧力-温度相図が得られている(図10)。これは、 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ および多くの $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 結合により形成される複雑な水素結合ネットワークに由来すると思われる。この結晶においては、驚くべきことに、圧力-温度相図と置換率x-温度相図^{68), 69)}との間に見事な対応関係がみられる(完全な重水素置換は、約0.5GPaに相当する)。⁷⁰⁾

これらの相境界のいくつかはxにもPにも依存しないが、別のいくつかはxにもPにも依存するのがみられる。

図10 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ の重水素置換率(x)-温度(T)相図(左)と圧力(P)-温度(T)相図(右)。(Deuterium content (x) - temperature (T) (left) and pressure (P) - temperature (T) phase diagrams (right) of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$. The dotted-and-slash curve in the region of phase III is not the phase boundary, but denotes the position of broad dielectric peaks. The dashed lines show extrapolated phase boundaries.)

OHO水素結合が後者の相転移に関係しているものと思われるが、明らかに2つ以上の独立な水素結合の水素結合ネットワークへの関与が複雑な様相をもたらしている。 NH_4 が関係する水素結合は、曲がっており、 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 方向の熱振動に比べてアンモニウムイオンの揺動振動が主たるものであろう。D置換による質量の増加は、熱運動の抑圧へとして働き、この場合プラスの圧力効果として働くことと思われる。しかしながら、この系は多くの水素結合と NH_4 と SO_4 イオンからの多くの回転の自由度をもっており、圧力データだけから構造変化を推断するのは困難である。

6. おわりに

これまで、幾何学的同位体効果、およびこの視点から相転移との関連をみてきた。次の点を再び強調しておくのは意義があると思われる。

- 1) 歴史的にみてきたように、「格子定数の変化は $R(\text{A}\cdots\text{B})$ の変化による」という仮定は、成り立たない。D置換の効果は、全体的な再配列が起きないかぎり局所的な変化にとどまるものであり、むしろ格子定数には影響がでないように変化する。
- 2) 「水素結合は、結晶中で最も柔らかい部分で、そのため最も圧力の影響を受けやすく、主な圧力効果は水素結合距離を減少させることである」との仮定も成り立たない。KDPと四角酸の場合、D置換効果は格子の膨張をもたらすという意味では負の圧力に対応しているが、水素結合は必ずしも結晶の最も柔らかい部分ではない。 PO_4 や C_4O_4 グループの回転の自由度が、圧力やD置換による変化に対する緩衝として使われている。回転角の変化は、D効果に対しては+、負の圧力に対しては-で、符号が異なる。
- 3) 圧力効果は、各結晶の構造上の特徴に依存する。特に、多くの不明の内部自由度が圧力に対して応答するであろう低い対称性をもった複雑な構造の結晶の場合においては、相転移の圧力依存性からのみ構造変化を推断するのは危険であると思われる。
- 4) $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ の場合には、圧力効果とD効果の間に類似性がみられる。これは興味あるが、いかにして2つの効果がこの複雑な結晶構造において同じ役割を果たすことになるのかはまだ明らかではない。

文 献

- 1) D. Hadzi, ed. Hydrogen Bonding, Pergamon Press: New York (1959).
- 2) W. C. Hamilton and J. A. Ibers: Hydrogen Bonding in Solids. Methods of Molecular Structure Determination. Frontiers in Chemistry, ed. R. Breslow and M. Karplus. New York, Amsterdam: W. A. Benjamin. Pages (1968).

- 3) P. Schuster, G. Zundel, and C. Sandorfy, ed. *The Hydrogen Bond*, North-Holland: Amsterdam (1976).
- 4) M. Ichikawa: *Acta Crystallogr. B* **34**, 2074 (1978).
- 5) K. J. Gallagher, The Isotope Effect in Relation to Bond Length in Hydrogen Bonds in Crystals, in *Hydrogen Bonding*, ed. D. Hadzi, Pergamon Press: New York, p. 45 (1959).
- 6) M. Ichikawa: 日本物理学会誌 **39**, 34 (1984).
- 7) M. Ichikawa, T. Gustafsson, and I. Olovsson: *J. Mol. Struct.* **321**, 21 (1994).
- 8) M. Ichikawa: *Ferroelectrics* **168**, 177 (1995).
- 9) M. Ichikawa and T. Matsuo: *J. Mol. Struct.* **378**, 17 (1996).
- 10) M. Ichikawa: *Pol. J. Chem.*, **72**, 230 (1998).
- 11) I. Olovsson and P.-G. Jönsson, X-Ray and Neutron Diffraction Studies of Hydrogen Bonded Systems, in *The Hydrogen Bond*, ed. P. Schuster, G. Zundel, and C. Sandorfy, North-Holland: Amsterdam, p. 393 (1976).
- 12) A. Novak, Hydrogen Bonding in Solids. Correlation of Spectroscopic and Crystallographic Data, in *Structure and Bonding*, ed. J. D. Dunitz, et al., Springer-Verlag: Berlin, p. 177 (1974).
- 13) T. Saitoh, K. Mori, and R. Itoh: *Chem. Phys.* **60**, 161 (1981).
- 14) E. Matsushita and T. Matsubara: *Prog. Theor. Phys.* **67**, 1 (1982).
- 15) N. D. Sokolov, M. V. Vener, and V. A. Savel'ev: *J. Mol. Struct.* **177**, 93 (1988).
- 16) R. G. Delaplane and J. A. Ibers: *Acta Crystallogr.* **B25**, 2423 (1969).
- 17) T. M. Sabine, G. W. Cox, and B. M. Craven: *Acta Crystallogr.* **B25**, 2437 (1969).
- 18) F. F. Iwasaki and Y. Saito: *Acta Crystallogr.* **23**, 56 (1967).
- 19) F. F. Iwasaki, H. Iwasaki, and Y. Saito: *Acta Crystallogr.* **23**, 64 (1967).
- 20) P. Coppens and T. M. Sabine: *Acta Crystallogr.* **B25**, 2442 (1969).
- 21) R. J. Nelmes, Z. Tun, and W. F. Kuhs: *Ferroelectrics* **71**, 125 (1987).
- 22) R. J. Nelmes: *Ferroelectrics* **71**, 87 (1987).
- 23) R. J. Nelmes: *phys. stat. sol. (b)* **52**, K89 (1972).
- 24) F. R. Thornley, R. J. Nelmes, and K. D. Rouse: *Chem. Phys. Lett.* **34**, 175 (1975).
- 25) R. Blinc, et al.: *J. Chem. Phys.* **50**, 5408 (1969).
- 26) S. Suzuki, et al.: *J. Phys. Soc. Jpn* **52**, 2394 (1983).
- 27) M. Ichikawa: *Chem. Phys. Lett.* **79**, 583 (1981).
- 28) M. Ichikawa, K. Motida, and N. Yamada: *Phys. Rev.* **B36**, 874 (1987).
- 29) M. Ichikawa: 固体物理 **23**, 179 (1988).
- 30) Y. Onodera: 日本物理学会誌 **46**, 23 (1991).
- 31) M. Ichikawa, T. Gustafsson, and I. Olovsson: *Solid State Commun.* **87**, 349 (1993).
- 32) R. O. Piltz, M. I. McMahon, and R. J. Nelmes: *Ferroelectrics* **108**, 271 (1990).
- 33) M. I. McMahon, R. O. Piltz, and R. J. Nelmes: *Ferroelectrics* **108**, 277 (1990).
- 34) M. I. McMahon, et al.: *Nature* **348**, 317 (1990).
- 35) M. A. White and S. A. Moore: *J. Chem. Phys.* **85**, 4629 (1986).
- 36) T. J. Bastow, M. M. Elcombe, and C. J. Howard: *Solid State Commun.* **57**, 339 (1986).
- 37) H. Chihara and A. Inaba: *J. Chem. Thermodynamics* **8**, 935 (1976).
- 38) H. J. Berthold, et al.: *Z. Kristallogr.* **203**, 199 (1993).
- 39) V. V. Bondarenko, S. A. Gridnev, and L. A. Shuvalov: *Sov. Phys. Solid State* **28**, 1127 (1986).
- 40) L. A. Shuvalov, et al.: *JETP Lett.* **8**, 143 (1968).
- 41) L. A. Shuvalov, et al.: *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**, 851 (1973).
- 42) T. Matsuo and H. Suga: *Solid State Commun.* **21**, 923 (1977).
- 43) H. Yoshida, et al.: *J. Phys. Soc. Jpn* **53**, 910 (1984).
- 44) J. Bousquet, et al.: *J. Chem. Thermodynamics* **10**, 779 (1978).
- 45) N. Yasuda, et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 1607 (1979).
- 46) N. Yasuda, S. Fujimoto, and T. Asano: *Phys. Lett.* **76A**, 174 (1980).
- 47) N. Yasuda, et al.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **13**, 85 (1980).
- 48) T. Osaka: 平成4年度科学研究費補助金(総合研究(A)), 課題番号: 02302021「水素結合型構造相転移の動的機構に関する新視点の確立」研究成果報告集, p42-45 (1993).
- 49) F. Milia: *Ferroelectrics* **20**, 229 (1978).
- 50) K.-S. Lee and K.-L. Kim: *J. Phys. Soc. Jpn* **60**, 3207 (1991).
- 51) Z. Czaplá, O. Czapinski, and L. Sobczyk: *Solid State Commun.* **51**, 309 (1984).
- 52) K. S. Aleksandrov, et al.: *Sov. Phys. Crystallogr.* **25**, 654 (1980).
- 53) I. P. Makarova, et al.: *Sov. Phys. Crystallogr.* **35**, 377(1990).
- 54) A. A. Sukhovskii, et al.: *Sov. Phys. Solid State* **28**, 1896 (1986).
- 55) H. Pykacz and Z. Czaplá: *Solid State Commun.* **64**, 957 (1987).
- 56) Z. Czaplá, L. Sobczyk, and J. Mroz: *phys. stat. sol. (a)* **70**, 73 (1982).
- 57) G. A. Samara: *Phys. Rev. Lett.* **27**, 103 (1971).
- 58) H. Umebayashi, et al.: *Solid State Commun.* **5**, 591 (1967).
- 59) G. A. Samara: *Phys. Lett.* **25A**, 664 (1967).
- 60) R. Blinc and B. Zeks: *Helv. Phys. Acta* **41**, 700 (1968).
- 61) D. Semmingsen: *Acta Chem. Scand.* **27**, 3961 (1973).
- 62) D. Semmingsen: *Acta Chem. Scand.* **A29**, 470 (1975).
- 63) F. J. Hollander, D. Semmingsen, and T. F. Koetzle: *J. Chem. Phys.* **67**, 4825 (1977).
- 64) D. Semmingsen, F. J. Hollander, and T. F. Koetzle: *J. Chem. Phys.* **66**, 4405 (1977).
- 65) Z. Tun, R. J. Nelmes, and G. J. McIntyre: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 566 (1987).
- 66) M. Ichikawa: *J. Phys. Soc. Jpn* **56**, 3748 (1987).
- 67) K. Gesi and K. Ozawa: *J. Phys. Soc. Jpn* **43**, 570 (1977).
- 68) T. Osaka, Y. Makita, and K. Gesi: *J. Phys. Soc. Jpn* **49**, 593 (1980).
- 69) K. Gesi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 1051 (1980).
- 70) K. Gesi: 応用物理 **50**, 537 (1981).

プロフィール

市川瑞彦 Mizuhiko ICHIKAWA

所属：北海道大学大学院理学研究科物理学専攻
 住所：〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目
 Division of Physics, Graduate School of Science,
 Hokkaido University, Sapporo 060-0810, Japan
 TEL. 011-706-5265 (DI) FAX. 011-717-9304
 e-mail: ichikawa@phys.sci.hokudai.ac.jp

最終学歴：北海道大学理学研究科物理学専攻博士課程中退。理学博士

専門分野：固体物性

現在の研究テーマ：水素結合結晶の構造相転移における同位体効果、誘電体結晶の構造および変形電子密度の解析

趣味：強いて言えば、たまにするスポーツか(乗馬, スキー)