ラマン散乱による水素結合系混晶における H 結合と D 結合の相互作用の解明

北海道大学電子科学研究所 笠原 勝, 八木駿郎

Masaru KASAHARA and Toshiro YAGI: Raman Scattering Study of HSO₄ and DSO₄ in TKHS-TKDS Mixed crystals

In K₃H(SO₄)₂-K₃D(SO₄)₂ mixed crystals, internal ν_2 mode frequencies of DSO₄ show abrupt splitting at the phase transition temperature, while those of HSO₄ split continuously. The length of D-hydrogen bond is concluded to be independent of the D concentration. This conclusion is supported by the measurement of the characteristic time τ_c^{-1} of deuteron motion; gradients of the temperature dependence of τ_c^{-1} are almost the same for any concentration of D studied.

1. はじめに

水素結合強誘電体において水素を重水素に置換すると相転移温度が著しく上昇する現象「同位元素効果」はいまだに解決されない問題として残っている。この解明のためには、水素塩と重水素塩で差異を示す物理量を見出し、その差異を質量の違い、水素結合の長さの違い、水素結合が担う電気双極子の違いなどで説明しようとする試みが数多くなされてきた。

我々もこの方向に沿った研究を進めてきた。我々は測定される物理量として、相転移点 T_c 、分極などの巨視的ではなく、局所的環境に敏感に反映する HSO₄ や DSO₄ の内部振動をラマン散乱で検出し、水素、重水素が関与する水素結合（各々 H 水素結合、D 水素結合と記す）の性質の違いを区別して測定することに成功した。これを紹介するのが、この小論の目的である。これは、水素塩、重水素塩に質的、量的違いがあっても混晶で巨視的量を観測するのでは平均化されてしまい、巨視的量にはその違いがはっきり現れないと思われるのに対して、局所的量（この場合は分子内部振動）にはその違いが明瞭に現れる格好の例である。

対象結晶は、ゼロ次元水素結合系と称される物質のメンバーの一つである K₃H(SO₄)₂ (TKHS)、その重水素塩 (TKDS) およびそれらの混晶系である。TKDS は 84 K で反強誘電相転移を示すが、¹⁾ TKHS は相転移を示さない。混晶は約 35 % 以上の D 濃度において相転移を示す。これらの物質では二つの SO₄ が水素結合でダイマーを形成

し、ダイマー間には水素結合が存在しない。²⁾ この結晶構造は次に述べるように、分光的手段を用いての水素結合の研究に非常に有利な点を有する。以下では水素もしくは重水素（特に必要のない限り一括して水素と表現する）は、水素結合に沿った二極小ポテンシャル間を熱励起によって運動しているとする。水素が水素結合中の二極小位置間を運動するにつれて、SO₄ は HSO₄ に変わり、あるいは逆に HSO₄ は SO₄ へと変化する。この二つのイオンの内部振動数は異なるので、ある一つの SO₄ に着目するとその振動数に水素の運動を反映した時間揺らぎが生じることになる。ラマン線幅はこの揺らぎの早さと密接な関係があるので、SO₄ 内部振動の線幅の測定から水素の運動に関する情報を得ることができる。第二の有利な点は、結晶中に水素結合のネットワークを持つ KH₂PO₄ などに比べ、フォノン-フォノン相互作用が小さく線幅の非常に狭いラマン線が観測される。例えば KH₂PO₄、CsH₂PO₄ 等では、内部振動モードの線幅は 10 ~ 30 cm⁻¹ 程度であるのに対し、TKDS においては T_c 近傍で 3 cm⁻¹ 前後である。この結果 HSO₄ と DSO₄ の内部振動モードを区別して観測できた。

2. 実験方法

重量比 40 : 24 の K₂SO₄ と D₂SO₄ の D₂O 水溶液から蒸発法により TKDS 単結晶試料を育成した。³⁾ 混晶結晶は水溶液の D₂O と H₂O の比率を変えて育成した。ラマン散乱は光学配置 a(c*a)b における散乱光を Jovin Yvon 社製 HG-2S で分光し、フォトマルで検出した。室温から 15 K

図1 混晶の常誘電相 ($T - T_c = 1.2$ K) での ν_2 モード.⁵⁾ 一本に見えるが、非対称なので2本からなっているとして解析してある。低振動数側に $\text{SO}_4\text{-D-SO}_4$ の ν_2 が、高振動数側に $\text{SO}_4\text{-H-SO}_4$ の ν_2 が観測される。(An example of the two-line fitting of the spectrum⁵⁾ at 73.2 K (1.2 K above T_c). The thick solid line is the calculated spectrum which is the sum of two thin solid lines. The observed spectrum for every five data points is plotted (○). Marks (■) indicates the relative deviation, $[F_c(\omega_i) - F_o(\omega_i)] / F_c(\omega_i)$ of the calculated spectrum $F_c(\omega_i)$ from the observed one $F_o(\omega_i)$.

図2 混晶 $\text{K}_3\text{D}_x\text{H}_{1-x}(\text{SO}_4)_2$ の反強誘電相における ν_2 モードスペクトル。強度のD濃度依存性からラマン線を同定した。⁴⁾ (The spectra of the ν_2 mode in the anti-ferroelectric phase of $\text{K}_3\text{D}_x\text{H}_{1-x}(\text{SO}_4)_2$. Each line is assigned by the x dependence of its intensity.⁴⁾)

までの温度変化は、ヘリウムガス循環型の冷凍機とレイクショア社の制御器の組み合わせによりおこなった。我々の実験では主に SO_4 の内部振動モード ν_2 を観測した。⁴⁾ TKDS の常誘電相では1本のラインが観測される。低温相ではDはポテンシャルの二つの極小位置の片方が

安定位置なので硫酸イオンは DSO_4 と SO_4 に分かれ、それに対応して ν_2 モードは二本に分離する。 T_c はこのモードの分離し始める温度として求めることができる (2次相転移)。

混晶に関しても常誘電相では一見1本の ν_2 モードのように見えるが、転移点 T_c に近づくにしたがい波形が非対称になり、2本の重ね合わせと考えざるを得ないような波形になる。したがって、1本に見える温度領域でも2本の重ね合わせとして解析し、高振動数線を $\text{SO}_4\text{-H-SO}_4$ の ν_2 、低振動数線を $\text{SO}_4\text{-D-SO}_4$ の ν_2 と同定した。その一例として $x = 0.85$ のスペクトルおよび解析結果を図1に示す。⁵⁾ 低温相では図2に示すように ν_2 は3本に分離し、そのうち低振動数側の2本はD濃度により強度が変化する。したがって、低振動数側の2本を HSO_4 と DSO_4 の信号と同定した (図2)。守友による相転移温度対濃度の結果にしたがい、分離し始める温度からD濃度を決定した。⁶⁾ 以下で $x = 0.98$ の結晶をTKDSと呼ぶことにする。

3. 結果

3.1 振動数の温度依存性

図3に我々が測定した混晶における ν_2 モードの温度依存性を示す。⁴⁾ TKDS の常誘電相で一本の ν_2 モードが観測される。これは常誘電相 ($S = 0$) においてDは二つのポテンシャル最小位置に等確率で存在するので、平均として水素結合の中央に位置していることと等価であることによる。すなわちダイマーの二つの SO_4 が等価であることを示している。この ν_2 モードのスペクトルは、 T_c で連続的に2本に分離し始める。 T_c 以下で秩序度が発達するにしたがい、重水素は片方の SO_4 により多くの時間滞在するので、その平均位置は中央から片方の SO_4 へとシフトし、その SO_4 の振動数が低下すると考えられる。このように常誘電相からの振動数シフトが水素の平均位置の変化を表し、この平均位置が秩序度に比例している。同様に、もう一方の完全秩序状態で SO_4 になるイオンは振動数が増加し、その増加分は同様に秩序度に比例する。^{4), 7)}

すべての混晶試料で、常誘電相での振動数はほとんど温度に依存しない。一方、 T_c での分離の仕方、反強誘電相での温度依存性はD濃度によりその様子がやや異なる。TKDSでは、上記のように ν_2 モードは転移点で二本に分離し、分離の大きさが徐々に大きくなり二次相転移であることを示している。混晶における T_c での分離の様子が、濃度に対しどのように変化するかを図3に示してある。相転移を示さないTKHSの ν_2 は分離しない。したがってHに対するポテンシャルが、一極小になっていると推定できる。それに対して、Dが混在するとその濃度が低くても、相転移を起こしうるなら、その混晶中の HSO_4 の ν_2 は T_c で分離し、その分離は徐々に起こるという二次転移の様子を示す (図3 (a))。 ν_2 スペクトルが分離するとい

図3 硫酸イオンの ν_2 モード振動数の温度依存性. a) H 水素結合を形成する SO_4 , b) D 水素結合を形成する $\text{SO}_4^{4)}$ (The temperature dependence of the ν_2 mode frequencies : (a) HSO_4 , (b) $\text{DSO}_4^{4)}$)

うことは、H に対するポテンシャルが二極小になっていることを意味する。このとき混晶中の DSO_4 では、 ν_2 の分離が T_c において一次転移のごとく突然起る (図3 (b))。この点は二次相転移の様相を示す pure な D 塩である TKDS の場合と異なっている。この分離の大きさは D 濃度が低いほど大きくなり、その振動数は図3 (b) で見られるようにつねに TKDS の振動数—温度曲線上にジャンプする。つまり、すべての混晶結晶で DSO_4 の反強誘電相における振動数の温度依存性は、濃度によらず一つの曲線で表される。

この DSO_4 振動数の温度依存性は、D 水素結合距離が D 濃度に依存せず pure な TKDS における長さを保っていると考えerことで説明できる。このとき相転移は以下のように考えられる。D 水素結合の長さが混晶でも TKDS における長さを保っているのであるから、二極小ポテンシャルの障壁高さも変わらない。すなわち、温度を下げ TKDS の転移点である 84 K において D はポテンシャルの二極小の一方に局在しようとするはずである。つまり D の秩序化が相転移を引き起こすはずであるが、図3 に示すように実際はそうではない。“何か” が D の秩序化を妨げているのであろう。この“何か”として考えられる

のは、H 水素結合である。H 水素結合の形成する電気双極子が D の位置に電場を作り、それが無秩序状態にある H の運動に応じて揺らいでいる。この揺らぎが D の秩序化を妨げている。さらに低温 (例えば T_c) でやっとな H が秩序化し始めると D 位置での電場の揺らぎが減少し D も秩序化する。このとき D 水素結合は T_c に対応した長さになっており、これは TKDS の T_c における長さに等しい。したがって、振動数は TKDS の振動数曲線上へ、どの D 濃度においてもジャンプすることになる。常誘電相について振動数の測定だけではこのような情報を得ることはできないが、次節で述べる H および D の運動の特性時間の測定から低温相と同様、D 水素結合の長さが濃度に依存しないと結論できる。

HSO_4 スペクトルピークの分離の大きさが x の減少とともに減少しているように見える。分離が減少するのは、常誘電相の水素位置 (水素結合の中心) に対し、低温相での等価的変位が小さいことを意味するので、H 水素結合長さが x の減少とともに短くなっていることを示している。さて、これらのメカニズムが妥当であるかどうか水素、重水素の運動を調べることによって確かめてみる。

3.2 水素、重水素の運動の特性時間

先にこの結晶においては結晶構造の特徴を反映して、 SO_4 の内部振動数に水素の運動に起因する時間的揺らぎが生じることを述べた。この揺らぎの早さ次第で線幅に異常を生じることが、核磁気共鳴の分野で発展してきた“運動による線幅の先鋭化”理論^{8), 9)}で予測でき、運動の特性時間 τ_c を求めることができる。詳しいことは原論文を参照してもらいたい。^{4), 8)}概略は以下のように説明できる。

$\omega(\text{SO}_4)$, $\omega(\text{HSO}_4)$ を SO_4 , HSO_4 の振動数とする。一つの硫酸イオンを観測していると、はじめに述べたようにその振動数が揺らぐ。揺らぎの特性時間は、水素の運動の τ_c である。この揺らぎが振動数の差 δ に較べ早ければ ($2\delta = \omega(\text{SO}_4) - \omega(\text{HSO}_4)$ として $\tau_c \delta < 1$)、平均の位置 $\omega_0 = (\omega(\text{SO}_4) + \omega(\text{HSO}_4))/2$ に一本の線が観測される。これは振動数 ω_0 にプラス、マイナスの局所場が加わり、共鳴振動数 $\omega(\text{SO}_4)$, $\omega(\text{HSO}_4)$ となっている系を考え、その揺らぎが早いので局所場がうち消されて共鳴線が ω_0 に観測されるとして説明される。相転移点に近づき揺らぎが遅くなると、平均化が不十分になり線幅に広がりを生ずる。この生じた広がりから τ_c を得ることができる。

求めた τ_c^{-1} の温度依存性が図4 に示されている。ここでは二極小ポテンシャルの障壁を、熱励起によりある確率を持って飛び越えるという系を考えている。このような系では障壁高さが低くなれば、飛び越える確率の温度依存性は大きくなる。したがって H の τ_c^{-1} が x の減少とともにその傾斜が増大しているという結果は、水素の受けるポテンシャル障壁が x の減少とともに低くなることを意味する。ポテンシャルが近似的に水素結合の長さによ

図4 (a)Hと(b)Dの τ_c^{-1} の温度依存性.⁴⁾ (The temperature dependence of τ_c^{-1} of (a) hydrogen and (b) deuterium.⁴⁾)

って決まっているとすると、H水素結合の長さは x の減少とともに短くなると考えられる。一方、Dの傾斜は x に依存しない。Dの受けるポテンシャル障壁高さは、混晶の濃度にかかわらず一定である。このことからその水素結合の長さが混晶濃度によらず一定であるという結論に達し、振動数の温度依存性から導かれた結論と矛盾しない。

4. おわりに

構造解析の結果から、TKHSの水素結合距離はTKDSのそれより短いことが知られている。我々の水素塩と重水素塩の混晶系についての結論では、D濃度を増加することによりH水素結合の長さは長くなる。 τ_c の大きさから $x = 0.85$ 以上ではD水素結合より長くなっているかもしれないと推測できる。これに対し、D水素結合距離はD濃度に依存しない。この現象の結晶学的理由は現在我々にとって未知である。この結論の実験的確認には混晶中のH結合とD結合の距離を、構造解析により直接測定す

るのが望ましいのであるが、専門家の方々の考えではなかなか難しいとのことである。

3.1で述べたように、この系の相転移は水素結合が担う電気双極子相互作用が重要であると考えられる。かつ、H水素結合が相転移を支配していると思われる。しかし、逆に84 KでDが秩序化し、その電場を受けてHが秩序化することがないのは何故であろうか。その理由としてはHを無秩序化する力として熱擾乱以外に量子力学的ゼロ点振動などが考えられる。それによる揺らぎは同じ温度でもHの方がDより大きく揺らいでいるであろう。したがって、相転移は揺らぎのより大きいHが秩序化する事によって生じると考えるのが妥当であると思われる。

文 献

- 1) K. Gesi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **48** 886 (1980).
- 2) Y. Noda, S. Uchiyama, K. Kafuku, H. Ksastani and H. Terauchi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 2804 (1990).
- 3) G. S. Parry and L. Glasser: *Z. Kristallogr.* **113**, 57 (1960).
- 4) P. Kaung, M. Kasahara and T. Yagi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1114 (1996).
- 5) M. Kasahara, P. Kaung and T. Yagi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 441 (1994).
- 6) Y. Moritomo, Y. Tokura, N. Nagaoka, T. Suzuki and K. Kumagai: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 17 (1993).
- 7) M. Kasahara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 537 (1978).
- 8) A. Abragam: *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford, Clarendon, 1961) Chap. X.
- 9) 戸田盛和, 久保亮五 編: 岩波講座 統計物理学 (岩波書店 1972年) 第6章.

プロフィール

笠原 勝 Masaru KASAHARA
北海道大学電子科学研究所 電子材料物性部門
相転移物性分野
〒060-0812 札幌市北区北12条西6丁目
e-mail: aje@el.hokudai.ac.jp
最終学歴: 北海道大学 理学研究科物理専攻修士
課程 (1964)
専門分野: 誘電体相転移
現在の研究テーマ: 水素結合型強誘電体の相転移
の研究

八木駿郎 Toshiro YAGI
北海道大学電子科学研究所 電子材料物性部門
相転移物性分野
〒060-0812 札幌市北区北12条西6丁目
e-mail: toyagi@el.hokudai.ac.jp
最終学歴: 北海道大学 理学研究科物理専攻博士
課程 (1972)
専門分野: 光物性