

(4) 水素結合系誘電体の相転移

増山博行

水素結合はタンパク質や生体高分子において立体構造と生体反応を支配する重要な役割をもつことが知られている。また、水のクラスターや氷の結晶構造を決める要因となっている。こうした水素結合一般の話題は別の章に譲り、ここでは水素結合が物性量に大きく関係する誘電体結晶、とりわけ強誘電体 KDP (KH_2PO_4) および同族結晶における水素結合を中心に、他の2, 3の水素結合系誘電体の相転移についても近年の研究の進展を記す。

KDP は1920年に確認されたロッシェル塩に次いで、1935年に史上2番目に強誘電性が発見された結晶である。すでに1930年にはブラッグの研究室で KDP の X 線構造解析が行われており、水素結合の H が常誘電相 (正方晶) で $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ と $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ の2つの状態で disorder であるのが、キュリー温度 $T_c=123\text{K}$ 以下で order することで強誘電相 (斜方晶) となると説明された。当時の X 線構造解析では H の位置は決定できず、 $\text{O}\cdots\text{O}$ の距離と水の水素結合の構造からそのように類推された。その後、1950年代前半、初期の中性子構造解析の対象結晶として KDP が調べられ、実際に H の disorder を表すダブルピークが強誘電相で片方に寄ったシングルピークに変わることが確認された。この変化と同時に P と K の変位が図1のように生じて、自発電気分極をもつことが分かった。

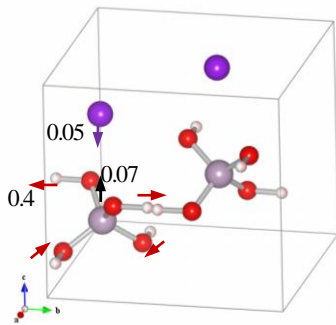


図1 KDP の水素結合と Cochran モード. disorder 状態の水素が ab 面内で矢印の向きに order すると、P と K は c 軸方向に変位して自発分極を生ずる。矢印の数値はÅ単位の変位量を示し、K は P と逆向きの変位で自発分極の値を抑制する。

KDP に続いて同族結晶の AH_2BO_4 (A はアルカリ金属またはアンモニウムイオン、B は P または As) において強誘電あるいは反強誘電相転移が確認され、KDP は強誘電相転移の典型物質とされた。さらに H を重水素 D で置換すると相転移温度が 100K 近く上昇するという顕著な同位体効果に強い関心が持たれた。水素原子核の量子状態が H と D で異なるためとする説(1949年)を進展させ、1960年、Blinic がダブルミニマムポテンシャル中のプロトントンネルモデルを定式化した。我が国では松原武生、徳永正晴、小林

謙二、松下栄子、東辻千枝子らが理論的説明に貢献している。

70年代にはプロトントンネルモデルで予想される水素のトンネル振動数のソフト化を検証したとする60年代末の実験の解釈は批判され、プロトンがトンネルしているという考えに疑問が呈されるようになった。水素結合 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ がほぼ直線的な場合、H を D で置換すると酸素間距離 R が伸びる傾向にある (Ubbelohde 効果(1939))。KDP 族はこの効果が顕著である $R=2.47\sim 2.54\text{Å}$ の結合距離をもち、さらに相転移温度 T_c は R に線形に依存する傾向にあることを市川瑞彦は注目した。そして、1980年前後に H と D の違いから来る R の差が本質的であり、むしろ PO_4 四面体基の秩序・無秩序転移として捉えるという KDP 族結晶の幾何学的同位体効果説が市川や富永靖徳らから提案された。トンネルモデルを巡る議論の経緯の詳細は結晶学会誌の特集記事¹⁾に譲り、ここでは、 PO_4 四面体基が常誘電相ですでに対称性が下がっていることは伊東一幸らの X 線構造解析では検出されなかったこと、および1992年の中性子非干渉性散乱実験で否定されたプロトントンネルは Reiter らにより2002年に検出されたことを記しておく。さて、後の説明のため水素結合のパラメータを図2に示しておく。(a)は KDP の強誘電相のように水素は一方の酸素と共有結合といえる近い位置を占め、他方の酸素とは離れている； $R>2r$ で、 $r=0.95\sim 1.1\text{Å}$ 。(b)は KDP の常誘電相のように、水素は $\delta=0.3\sim 0.4\text{Å}$ だけ離れた2つのサイトを等確率で占める disorder 状態であり、 $R=2r+\delta$ である。(c)は(b)と同じく鏡映対称的であるが、 $R=2r\leq 2.45\text{Å}$ と接近し、水素を disorder として記述することは出来ない。

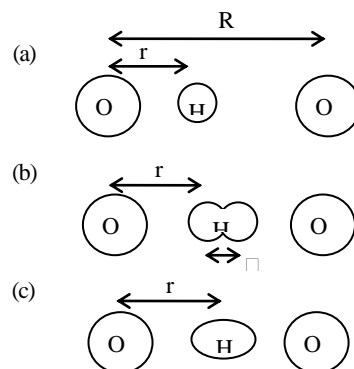


図2 酸素間距離 R 、酸素水素間距離 r 、水素のスプリット間隔 δ (a)は水素が片方の酸素に近い状態、(b)はダブルピークの分布をしている状態、(c)は水素が中間位置を占める場合を示す。

90年代に入って、水素結合が3次元的なネットワークを作る KDP 族結晶だけでなく、重水素化により転移温度が顕著に異なる種々

第1部 第2章 A 構造物性

の結晶においても、構造的な研究が進められた。野田幸男らは2次元的な水素結合系である四角酸 ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$) や水素結合がダイマーを作るだけの $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ の構造を、精度を向上させた低温 X 線回折計を用いて議論している。後者の結晶では水素結合はネットワークを作っていないが、D 塩で存在する相転移が H 塩では存在しない。野田らは電子密度のフーリエ差合成により、H 塩では水素結合の酸素間距離 R が温度低下とともに減少し、図 2(b)の状態から(c)になることを明らかにした。

90 年代末、静水圧下の KDP の相転移が遠藤将一、出口潔らにより調べ直され、高圧下で量子常誘電的状态となることが分かった。また KDP 系結晶の相転移温度と酸素間距離 R とは単純なユニバーサルな直線関係にないことが、この仮説を提案した市川自らの KH_2AsO_4 の構造解析の結果から明らかになった。

2000 年代に入り JAEA 東海 JRR3M で中性子単結晶回折計が稼動すると、これを用いて 10K~室温の構造解析が進んだ。野田らは分子内のみ水素結合がある 5-R-9-ヒドロキシフェナレイン (RHPLN) の構造的な研究を行った。²⁾ 室温構造で水素は図 2(b)の状態であり、炭素骨格は堅牢で水素結合の酸素間距離は重水素化でもほとんど変わらない。 $R=\text{CH}_3$ の場合は重水素置換で構造相転移温度は 2.5% 上昇するだけであるが、 $R=\text{Br}$ の場合、H 塩では相転移はなく、H を約 30% 以上 D で置換すると相転移が起こるという顕著な同位体効果が現われる。 $R=\text{Br}$ の H 塩では極低温まで H はダブルピークの分布をしている ($R=2.41 \text{ \AA}$, $\delta=0.41 \text{ \AA}$) が、比熱の測定では残留エントロピーは認められない。よって古典論的な disorder ではなく、量子論的基底状態がダブルピークの分布で表されていることになる。つまりポテンシャル障壁がある (存在確率はダブルピーク) が、プロトンはトンネルして 2 つのポテンシャル極小に同時に存在していると結論された。

我々は KDP および重水素置換した DKDP の単結晶中性子構造解析を行った。³⁾ 結晶構造は基本的には従前の報告と一致するが、室温から 10K まで温度変化を詳細に追うことで、KDP と DKDP の差異が見えてきた。文献 3 の図 6, 7 に示されている R と r の温度依存性をみると、相転移に伴って KDP, DKDP とともに低温側で R は増加、 r は減少し、その相対的变化は KDP の方が顕著である。KDP の転移点直下を除き、低温相では R や r の有意な温度変化はないといえる。

質量が大きい D の零点エネルギーは H より低く、非対称ポテンシャル中では D の方が最寄りの酸素側に寄るので、 r は DKDP の方が KDP より小さいことが理解できる。 T_c 以下で R が増加するという事は、水素と遠ざかった酸素との間の結合力が弱まったためと考えられる。水素が図 2 (b) のようにトンネルしている場合は酸素間の結合力を高める。通常の気体分子運動論では、気体分子と壁とは斥力相互作用なので正の圧力を与える。もし引力相互作用ならば負の圧力となる。これが水素をキャッチボールすることで働く強い水素結合と理解してよい。D より軽い H は質量比以上にトンネル振動数が高いので、より強い引力が働き、 R を短めにするのが自然である。

構造解析の結果は幾何学的同位体効果があることを示すが、³⁾ この効果はトンネル運動なしでは説明できない。もちろん、 R は AH_2BO_4 の A や B イオンによっても異なるので、 R のみをパラメータに議論することは出来ない。一般に R が大きい水素結合では図 2 (b) のようなトンネル状態ではなく、図 2 (a) の状態での水素結合力が働いている。左側の酸素と共有結合状態の H では電子密度の重心が水素核の位置から酸素側に 0.05 Å 程度変位しており、H は正のイオン性格を持つので、右側の酸素との間にイオン結合力が働くからである。この場合は H を D に置換する効果は小さい。たとえば氷では R が大きくトンネル効果が働かない図 2 (a) の状態と考えられ、重水素水の融点は軽水素水に比べて 3.8K 高いだけである。

原子では軽い電子が電子雲として広がっているが、原子核も程度の差はあれ、それが感ずる局所ポテンシャル中に核雲として広がっている。極低温で完全に秩序化した構造の中性子線回折で得られる原子変位パラメータ (熱振動因子) は原子核の零点振動の広がり具合を表す。X 線回折でも球対称な原子形状因子が電子雲の分布をよく表している限り、中性子線の結果と同じ大きさの原子変位パラメータを与える。すなわち、均一な物質相に対して核雲の広がりより狭いスプリットした原子座標を考えることは意味がない。こうした観点で KDP の構造解析で得られた原子変位パラメータを見ると水素原子を除き相転移点 T_c で連続的に温度変化しており、KDP において PO_4 四面体基が para 相で disorder しているとはみなされない。³⁾

ところで、軽い水素のトンネル振動数が PO_4 四面体の内部振動モードの振動数に近い場合は、互いにカップルして過減衰になるだろう。これがプロトンのトンネル振動モードが実験的に見つからない理由と考えられる。以上まとめて、KDP の相転移においては、量子論的に disorder (トンネル) している水素が秩序化することにより電子分布が変わり、 H_2PO_4 分子が形成され (化学的な結合の変化)、単位胞の重心に対して P と K が相対的に変位 (Cochran モード) して、自発分極が形成されるといえる。この描像は 2005 年の Koval らの第一原理計算の結果と定性的に合致する (量子力学計算ではまだプロトンは古典粒子の扱いであるが)。絶縁体といえども電子状態の変化を伴って構造相転移が起きており、この意味で単純なプロトントンネルモデルは簡略過ぎていたといえる。重水素置換による同位体効果は幾何学的効果と連動しており、何故に幾何学的効果が起こるかと考えれば、H と D の質量差による核の量子状態の違いが本質的であると言わざるを得ない。

文 献

- 1) 「特集—水素結合における構造物性と機能」、野田幸男編、日本結晶学会誌 **40**, 1 (1998) および 松原武生、東辻千枝子、日本結晶学会誌 **42**, 139 (2000) .
- 2) 鬼柳亮嗣ほか、日本中性子科学会誌「波紋」**17**, 168 (2007).
- 3) T. Miyoshi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 044709 (2011).