HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	レーザーラマン散乱による水素結合中のプロトンダイナミクス
Author(s)	笠原, 勝
Citation	電子科学研究, 4, 73-74
Issue Date	1997-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24378
Type	departmental bulletin paper
File Information	4_P73-74.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

レーザーラマン散乱による水素結合中のプロトンダイナミクス

相転移物性研究分野　笠　原　　勝

$K_3H(SO_4)_2$とその重水素化塩の混晶系においてHSO_4^-とDSO_4^-のラマン線を分離して観測した。その線幅の異常からH(D)の運動の特性時間を求め，HとD各々の関係している水素結合の混晶濃度に対する振る舞いが異なることを見いだした。

1．研究の背景

水素結合中の水素を重水素に置換すると相転移温度が大きく上昇する同位元素効果は，強誘電体相転移における興味ある問題である。この問題に対しBlinc[1]によるトンネルモデル，市川による幾何学的同位元素効果モデル[2]などが提案されているが，未だ完全な解決にいたっていない。これらのモデルでは，重水素置換は質量が倍になる(トンネルモデル)，質量及び水素結合距離の増大（幾何学的同位元素効果）のみを考え，それ以外結晶に何ら変化を与えないことを暗黙に仮定している。

ゼロ次元水素結合系と称される$M_3H(RO_4)_2$（M＝K，Rb，Cs，R＝S，Se)及びその重水素化塩は，水素結合と相転移の関連を研究するのに適した物質である。何故なら水素結合がダイマー内に存在するのみで結晶全体にネットワークを形成していない。[3,4]従って，相転移は水素結合の局所的な性質を反映していると考えられ，問題が大幅に単純になる。我々は，水素結合が孤立している特長を生かし，硫酸イオンの内部振動モードのラマンスペクトルをプローブとして，$K_3H(SO_4)_2$（TKHS）及びその重水素化塩（TKDS）における重水素の動的性質を調べた。さらに研究をTKHS-TKDS混晶系へと拡張した。混晶において水素と結合する硫酸イオンと重水素と結合する硫酸イオンの信号を別々に観測することができ，それらの関係する水素結合が混晶中において異なった振る舞いをすることを見いだした。

2．実験及び結果

2.1　実験

蒸発法で育成した混晶単結晶を，光学配置a(c*a)bで測定した。分光器はJovin　Yvon社HG-2S及びT 64000を用いた。データ収録時間の大幅な短縮がT 64000による多チャネル検出器で可能になった。

混晶の反強誘電相においてにおいてはDSO_4^-，HSO_4^-及びSO_4^{2-}からの3本のラマン線が観測される。ピーク強度のx依存性から，各々の信号を同定した。これは水素，及び重水素に関連した硫酸イオンのモードを分離して観測できることを意味し，ラマン散乱による研究法の大きな利点である。

2.2　結果

室温から温度を降下するにしたがい通常見られる線幅の減少が観測されるが，Tcより約50K高温から線幅が増大し始める。もし相転移が起こらない場合，線幅の温度変化が直線であると仮定すれば，相転移による線幅の増大Δはこの直線と実験値との差と定義される。この系は特性時間τ_cでSO_4^{2-}とDSO_4^-（又はHSO_4^-）の振動数間を時間揺動する2周波数系と考えられる。よって，motional narrowing theory[5]を適用し，運動が早い場合（$\tau_c\delta<1$）スペクトル幅から特性時間を

$$\tau_c=2\Delta/\delta^2 \qquad (1)$$

と求めることができる。$2\delta=\omega(SO_4^{2-})-\omega(DSO_4^-)$は0

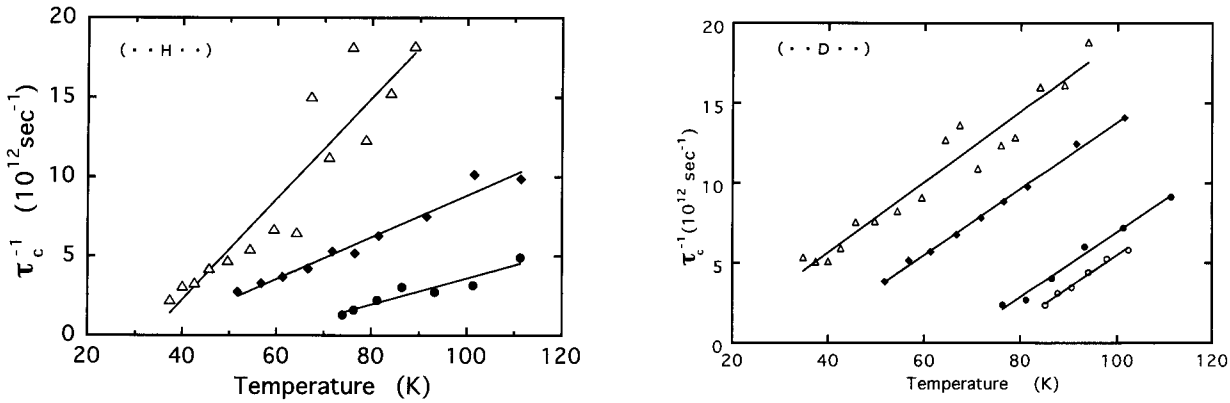

図1 τ_c^{-1}の温度依存性，a）水素 及びb）重水素

Kへ外挿した値を使った。このようにして求めたτ_c^{-1}を図1(a)，(b)に示す。

3．考　察

前節で得られたτ_c^{-1}は

$$\tau_c^{-1}=\mathbf{A}\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)(T-T_0) \qquad (2)$$

と表される。Aは定数，Uは二極小ポテンシャルの障壁高さ，T_0は仮想的にτ_cが発散する温度である。τ_c^{-1}の傾斜はUの大きさに関係し，例えば$(\tau_c^{H})^{-1}$を80 Kで比較するとxが小さくなるに従いUが小さくなることを示している。一方，Dにかんするxに関わらず一定である。これらのことは，水素が結合している水素結合はxが増えるに従い短くなり，重水素の水素結合は長さが一定であることを意味する。

我々は，これまで水素結合中の水素と重水素の違いは，(質量の違いは当然であるが)水素結合長さにあり，結果としてそのダイナミクスに単に量的違いが存在するのみである，と考えてきていた。従って，混晶における物理量は両者の平均量を示すものとしていた。しかし，この研究が示すように(少なくとも混晶中では)，両者に質的違いが存在するように思える。このことがゼロ次元系のみならず一般性を持つならば，水素結合誘電体相転移研究に対する新しい手段となりうると思われる。

【参考文献】

[1] R. Blinc: J. Phys. Chem. Solid, 13, 204, 1960.
[2] M. Ichikawa: Chem. Phys. Lett. 79, 583, 1981.
[3] Y. Noda, S. Uchiyama, K. Kafuku, H. Kasatani and H. Terauchi: J. Phys. Soc. Jpn. 59, 2804, 1990.
[4] Y. Noda, H. Kasatani, Y. Watanabe, H. Terauchi and K. Gesi: J. Phys. Soc. Jpn. 59, 3249, 1990.
[5] A. Abragam: The Principles of Nuclear Magnetism (Oxford, Clarendon,1961) Chap. X.