

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20540317

研究課題名（和文） 水素結合型誘電体の量子効果の検証

研究課題名（英文） Study on Quantum Effect in Hydrogen Bonded Dielectric Substances

研究代表者

町田 光男 (MACHIDA MITSUO)

九州大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：40201769

研究成果の概要（和文）：

$\text{KHCO}_3$ 、 $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ 、 $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$  及びそれらの重水塩の高温相の中性子構造解析から得られた水素結合中のプロトン、デューテロンの核分布を、ダブルモース関数をポテンシャルとする1粒子(プロトン、デューテロン)シュレディンガー方程式から得られる核分布で再現し、プロトントンネリングの存在を確認した。構造解析から得られる水素結合系の構造パラメータに現れる同位体効果は、トンネル効果の相違によることが判明した。また、 $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$  及びその重水塩の  $^{31}\text{P}$  核のスピン格子緩和時間を調べた結果、軽水塩と重水塩におけるトンネル効果の相異を反映する結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：

Proton and deuteron distributions obtained from the neutron structure analyses of  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$  and their deuterated analogues have been studied by solving the Schrödinger equation with double Morse potential. Calculated distributions reproduce quite well all the observed ones, indicating the presence of the quantum tunneling. The isotope effect on the structural parameters of the hydrogen bond system can be understood by the tunneling effect. In addition, NMR also gives the evidence of the quantum tunneling in  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$ .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：水素結合、同位体効果、プロトントンネリング、ダブルモースポテンシャル

## 1. 研究開始当初の背景

水素結合が関与する構造相転移を示す水素結合型誘電体において、水素結合の軽水素(プロトン)を重水素(デューテロン)で置換すると、転移温度  $T_C$  が顕著に上昇する。多くの水

素結合型誘電体では、酸素-酸素原子間に水素結合が形成され、高温相では水素結合中のプロトン及びデューテロンは2つの平衡位置を持ち、低温相でどちらか一方に秩序化する。一般に、重水素置換に伴う構造変化はごく僅

かである。

水素結合型誘電体の同位体効果を説明するために、水素結合系の構造の僅かな変化が  $T_C$  の上昇を引き起こすとする幾何学的同位体効果、プロトントンネリングモデルや水素結合系以外の秩序－無秩序型モデルが提唱されている。トンネリングモデルは理論として完成されているが、トンネリングが存在することを証明する(確定的な)実験結果が殆ど得られていないため、同位体効果の解決には至っていない。従って、トンネリングの存在が証明されれば、同位体効果の研究に大きな進展をもたらす。現在、日本国内では幾何学的同位体効果や水素系以外の秩序－無秩序型モデルが主流であるが、海外ではトンネリングモデルが支持されている。このように、意見が分かれている主な原因は、トンネリングが存在することを証明する確定的な実験証拠がないからである。

## 2. 研究の目的

水素結合型誘電体において、重水素置換に伴う構造変化はごく僅かであるが、高温相の水素結合系の構造パラメータの同位体効果に関して次のことが確定している。重水塩の水素結合距離  $R_{OO}^D$  は軽水塩の水素結合距離  $R_{OO}^H$  より百分の 1~2 Å 程度大きい。重水素の 2 つの平衡位置の距離  $R_{DD}$  はプロトンの 2 つの平衡位置の距離  $R_{HH}$  より百分の 1~2 Å 程度大きい。

トンネリングが起ると、2 極小ポテンシャル中に存在するプロトンを感じるポテンシャル障壁は、見かけ上小さくなる。これに伴って、核磁気共鳴(NMR)で観測されるプロトンのスピン－格子緩和時間  $T_1$  の温度依存は重水素に比べて散漫になり、得られる活性化エネルギーが小さくなる。また、近年水素結合型物質  $KHCO_3$  と  $KDCO_3$  に対して高温相で高分解能な中性子構造解析を行った結果、水

素結合中の軽水素がより顕著にトンネリングしていることを示唆する核分布を得た。本研究では、水素結合型誘電体 ( $KHCO_3$ 、 $KH_3(SeO_3)_2$ 、 $NH_3CH_2COOH \cdot H_2PO_3$  及びそれらの重水塩)の中性子構造解析から得られた核分布データ、NMR から得られた  $T_1$  を解析することにより水素結合型誘電体のトンネリングの検証を行う。また、構造解析から得られる水素結合系の構造パラメータに現れる同位体効果の起源も解明する。

## 3. 研究の方法

### (1) $NH_3CH_2COOH \cdot H_2PO_3$ 及び重水塩の NMR

高温相において、2 極小ポテンシャル中に存在するプロトンを感じるポテンシャル障壁(活性化エネルギー)は、トンネリングが起ると見かけ上小さくなる。これに伴って、核磁気共鳴(NMR)で観測される軽水素のスピン－格子緩和時間  $T_1$  の温度依存はデューテロンに比べて散漫になる。従って、軽水塩と重水塩の水素結合系の運動(2 極小ポテンシャル中のプロトン、デューテロンの運動)を反映する  $T_1$  の温度依存を比較することによりトンネリングに関する情報が得られる。

$KHCO_3$  については  $^1H$  核、 $KDCO_3$  については  $^2H$  核の  $T_1$  を測定する。また、 $NH_3CH_2COOH \cdot H_2PO_3$  及びその重水塩については、 $PO_3H$  と水素結合系の運動が結合しており、また  $^{31}P$  核のスピン格子緩和においては P-H 結合の双極子相互作用が支配的になる。従って、 $^{31}P$  核の  $T_1$  を測定すると水素結合系の運動に関する情報が得られる。

### (2) $KHCO_3$ 、 $KH_3(SeO_3)_2$ 及び重水塩の核分布の解析

$KHCO_3$ 、 $KH_3(SeO_3)_2$  及びそれらの重水塩の中性子構造解析から得られた水素結合中の軽水素と重水素の核分布密度を 1 次元モデルで解析する。x を 2 つの平衡位置を結ぶ直

線上の点として、2極小ポテンシャルをダブルモース関数を用いて表す。

$$V(x) = 2D\{\exp(-2ad) \cosh(2ax) - 2 \exp(-ad) \cosh(ax)\}$$

このポテンシャル中の粒子（プロトン、デューテロン）のシュレディンガー方程式

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right\} \varphi_n(x) = E_n \varphi_n(x)$$

を数値的に解く。粒子の存在確率は励起状態も考慮して

$$\rho(x) = \sum_n a_n \varphi_n^2(x), \quad a_n = \frac{\exp(-\beta E_n)}{\sum_m \exp(-\beta E_m)}$$

で表す。粒子は平衡位置の近傍で振動している。この変位の時間平均をガウス型の分布関数

$$G(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$$

で表し、最終的な核分布は

$$\rho(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x-z)p(z)dz$$

で表す。ダブルモース関数のパラメータ  $D$ 、 $a$ 、 $d$  を変化させ実測の核分布を再現する。なお、 $\sigma$  はスプリットアトム法による構造解析から得られる熱振動パラメータから見積もる。

#### 4. 研究成果

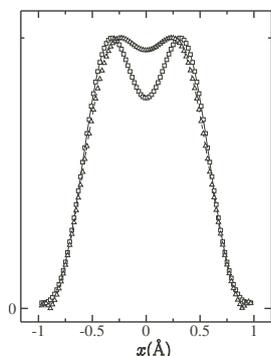


図-1  $\text{KHCO}_3$  の水素結合中のプロトン( $\Delta$ )と  $\text{KDCO}_3$  の水素結合中のデューテロン( $\square$ )の核分布。

図-1 に、中性子構造解析から得られた  $\text{KHCO}_3$  の水素結合中のプロトン( $\Delta$ )と  $\text{KDCO}_3$  の水素結合中のデューテロン( $\square$ )の核分布を示す。プロトン、デューテロンは2つの平衡位置を持ち、 $x$  は2つの平衡位置を結ぶ線上の点を表す。プロトンの2つの平衡位置の距離  $R_{\text{HH}}$  はデューテロンの2つの平衡位置  $R_{\text{DD}}$  より小さい。また、水素結合の中央部の極小はデューテロンの方がプロトンより小さい。従って、デューテロンの方が平衡位置に対応する核分布の極大は明瞭になっている。さらに、プロトンとデューテロンの核分布で異なるのは水素結合の中央部だけである。これは、プロトンとデューテロンのポテンシャルはほぼ同じで、2つの核分布はトンネル効果の差により相異が現れていると考えられる。

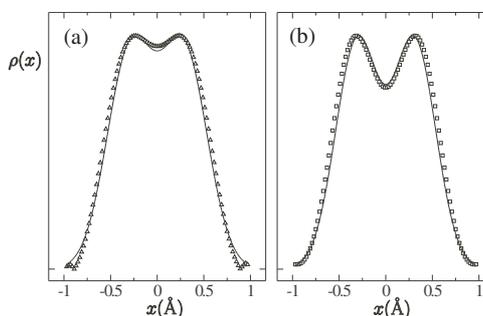


図-2  $\text{KHCO}_3$  のプロトン( $\Delta$ )と  $\text{KDCO}_3$  のデューテロン( $\square$ )の核分布。実線はシュレディンガー方程式から得られた核分布の計算値を表す。

観測されたプロトンとデューテロンの核分布を再現するために、ダブルモースポテンシャルは共通としてシュレディンガー方程式を解き、核分布を求めた。図-2に核分布の計算値(実線)を観測値とともに示す。なお、計算には、基底状態をから数えて3番目までの、合計4つの準位を用いた。計算値は実測値を極めて良く再現している。

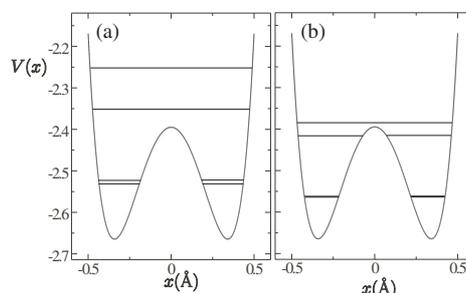


図-3  $\text{KHCO}_3$  の水素結合中のプロトン(a)と  $\text{KDCO}_3$  の水素結合中のデューテロン(b)のダブルモースポテンシャルとエネルギー準位。

図-3 に、 $\text{KHCO}_3$  のプロトン(a)とデューテロン(b)の4つのエネルギー準位をダブルモース

スポテンシャルとともに示す。共に、基底状態に近接して第1励起状態があり、これらの2つの準位で核分布が決まる。プロトンの2つの平衡位置に対応するピークはデューテロンと比較すると内側になっている。解析の結果、水素結合中央部の核分布の相違はトンネル効果の相違によるものである。すなわち、 $R_{DD} > R_{HH}$  ( $R_{DD} = 0.637 \text{ \AA}$ 、 $R_{HH} = 0.623 \text{ \AA}$ ) はトンネル効果によるもので、 $R_{HH}$  が小さくなることにより、水素結合距離  $R_{OO}^H$  も小さくなっていると考えられる ( $R_{OO}^D = 2.603 \text{ \AA}$ 、 $R_{OO}^H = 2.586 \text{ \AA}$ )。

図-4 に  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  の水素結合中のプロトン( $\Delta$ )と  $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$  の水素結合中のデューテロン( $\square$ )の核分布を計算値と共に示す。また、図-5 に  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{PO}_3$  の水素結合中のプロトン( $\Delta$ )と  $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{COOD} \cdot \text{D}_2\text{PO}_3$  の水素結合中のデューテロン( $\square$ )の核分布を計算値と共に示す。これら2つのケースも非常に良く再現しており、プロトンとデューテロンの核分布の相違はトンネル効果の差によるものと結論できる。

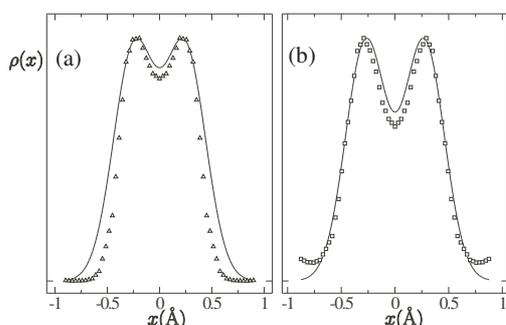


図-4  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  の水素結合中のプロトン( $\Delta$ )と  $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$  の水素結合中のデューテロン( $\square$ )の核分布。実線は計算値を表す。

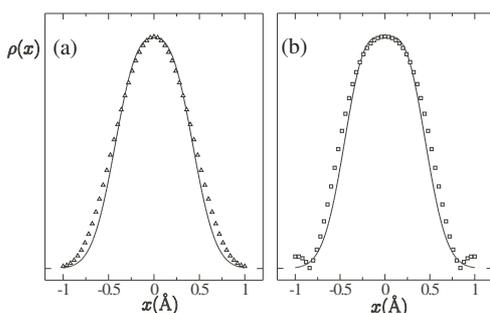


図-5  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{PO}_3$  の水素結合中のプロトン( $\Delta$ )と  $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{COOD} \cdot \text{D}_2\text{PO}_3$  の水素結合中のデューテロン( $\square$ )の核分布。実線は計算値を表す。

図-6 に  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{PO}_3$  ( $\Delta$ )とその重水塩( $\square$ )の  $^{31}\text{P}$  核の  $T_1$  の温度依存を示す。BPPモデルによる解析の結果、 $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{PO}_3$  から得られた活性化エネルギーは  $28 \text{ kJ/mol}$ 、 $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{COOD} \cdot \text{D}_2\text{PO}_3$  から得られた活性化エネルギーは  $58 \text{ kJ/mol}$  である。トンネリングが起ると、2極小ポテンシャル中に存在する

プロトンが感じるポテンシャル障壁は、見かけ上小さくなる。これに伴って、プロトンの活性化エネルギーは小さくなると解釈できる。

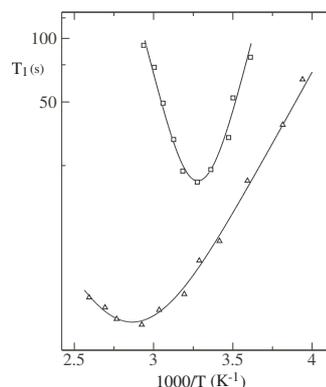


図-6  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{PO}_3$  ( $\Delta$ )とその重水塩( $\square$ )の  $^{31}\text{P}$  核の  $T_1$ 。実線はBPPモデルによる  $T_1$  の計算値を表す。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Masuno and H. Inoue, Noncentrosymmetric Structure of  $\text{LuFeO}_3$  in Metastable State, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, **49**, 2010, 09ME06-1-09ME06-4.
- ② E. Magome, S. Tomioka, Y. Tao and M. Komukae, Pressure Effect on Phase Transition in Partially Deuterated  $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ , J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **79**, 2010, 025002-1-025002-2.
- ③ M. Machida, E. Magome and M. Komukae, Neutron Structure Analysis of Paraelectric and Ferroelectric Phases of  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , Ferroelectrics, 査読有, **387**, 2009, 152-156.
- ④ E. Magome, K. Sawada, and M. Komukae, X-ray Structure Analysis of  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  in the High-Temperature Phase, Ferroelectrics, 査読有, **378**, 2009, 157-162.
- ⑤ J. I. Ranasinghe and M. Machida,  $^{13}\text{C}$  NMR Determination of Orientational Order of Nematic Liquid Crystal, J. Phys. Soc. Jpn, 査読有, **77**, 2008, 034801-1-034801-6.

[学会発表] (計3件)

- ① 馬込栄輔, 城所克利, 福永正則, 小向得優, 隅谷和嗣,  $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  の結晶構造の温度依存, 第24回日本放射光学会年会, つくば交際会議所(茨城県), 2011年.
- ② M. Machida, E. Magome and M. Komukae, Neutron Structure Analysis of

Paraelectric and Ferroelectric Phases of  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , The 9th Russian/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Vilnius, Lithuania, 2008.

③ E. Magome, K. Sawada, and M. Komukae, X-ray Structure Analysis of  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  in the High-Temperature Phase, The 9th Russian/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Vilnius, Lithuania, 2008.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

町田光男 (MACHIDA MITSUO)

九州大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：40201769

### (2) 研究分担者

馬込栄輔 (MAGOME EISUKE)

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター・先端研究施設共用促進事業研究員

研究者番号：40408696

塩野正明 (SHIONO MASA AKI)

九州大学・大学院理学研究院・助教

(現在西南学院大学)

研究者番号：80235499