

KDP型強誘電体のESR

著者	河野 隆昌
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	8
ページ	53-63
別言語のタイトル	ESR Study of KDP-Type Ferroelectrics
URL	http://hdl.handle.net/10232/00007003

KDP 型 強 誘 電 体 の ESR

河 野 隆 昌

ESR Study of KDP-Type Ferroelectrics

By

Takamasa KAWANO

(Received September 30, 1975)

Abstract

Radiation damage centers, AsO_4^{4-} and SeO_4^{3-} radicals, are produced in KDP or ADP single crystal doped with KDA or K_2SeO_4 . Both radicals are very useful to study the dynamic properties of KDP-type ferroelectrics, in particular the strongly coupled proton-lattice mode proposed by Kobayashi.

The ESR spectra of these radicals have well-resolved proton superhyperfine structure which shows the "quintet to triplet" transition, and exhibit domain splitting in low temperature range. Using the temperature dependences of the domain splitting, line widths and proton shf structure, the correlation times for the motions of As^{75} or Se^{77} nucleus and proton are obtained. The temperature dependence of correlation time is well fitted to the Arrhenius law, $\tau_c = \tau_{c0} \exp(E_a/kT)$. The activation energy, E_a , and the preexponential factor, τ_{c0} , were estimated to the various samples.

§ 1. 序 論

KDP (KH_2PO_4) が強誘電体であることは、1935年に Bush 等¹⁾によって発見され、6年後の1941年に強誘電相転移の機構に関する有名な Slater²⁾ モデルが提唱された。その後多くの研究者達の理論的、実験的な研究が続けられ、この結晶は order-disorder 型に属する強誘電体で、 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ ボンド内のプロトンが相転移の際 trigger の役割を担っていると結論された。更に重水素化による効果や転移の次数等を巡って研究が続けられた。

一方 ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) も KDP 型に属する order-disorder 型の反強誘電体であることが永宮モデル³⁾によって理解された。近年動的臨界現象が理論的にも実験的にも色々な分野で研究されるようになり、KDP 型強誘電体についても、その転移点近傍における動的側面からの研究が次々と発表され、相転移の機構ということが再び新しい興味の対象として脚光を浴びるようになった。小林⁴⁾によって提唱された動的なモデル(水素結合しているプロトン系の tunneling 運動と K^+-PO_4^- イオンの光学振動が強く結合し、その結果 T。以下でイオン系が自発分極を起す)により示唆される光学振動モード(強誘電的モード)のソフト化の存在を巡って諸実験が次々となされ、KDP 型強誘電体にもソフトモードが存在することが明らかになった。

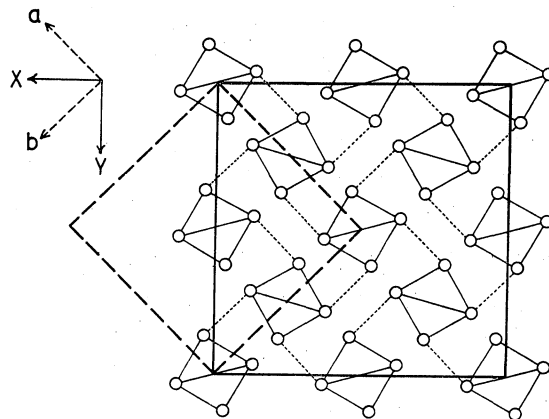
ESR (電子スピン共鳴) の立場からは、Hampton 等⁵⁾による KDA (KH_2AsO_4) に γ 線を照射して生じる AsO_4^{4-} ラジカルの発見があり、KDP 型強 (反強) 誘電体の動的挙動の研究にとって強力なプローブとなることがわかった。Blinic 等⁶⁾はこの AsO_4^{4-} ラジカルを用いて、

AsO₄四面体のまわりの4個のプロトンによる超微細構造 (shf) の温度変化の観測から、プロトンの運動を研究し、いわゆる Slater モデルにおける6種の配位間の移り変りの速さについて考察した。続いて、Dalal 等^{7,8)}の KDA, RbH₂AsO₄, CsH₂AsO₄, ADA (NH₄H₂AsO₄) 及びこれらの重水化物についての研究や、Lamotte 等⁹⁾の研究、筆者等¹⁰⁾の KDP や ADP と KDA の混晶についての研究が相前後して報告された。これらの結果は、出来れば AsO₄⁴⁻ ラジカル以外の他のプローブを用いた同様の測定結果と比較することが望まれる。最近になって、KDP あるいは ADP に K₂SeO₄ を少量混入した結晶に X 線又は γ 線を照射することにより、SeO₄³⁻ ラジカルという恰好のプローブが得られることが発見された^{11,12)}。この SeO₄³⁻ ラジカルは AsO₄⁴⁻ ラジカルと同様に、プロトン shf を示し、“quintet to triplet” 転移が観測される。ここでは、SeO₄³⁻ ラジカルをプローブにして得られた結果¹³⁻¹⁵⁾の解説と、AsO₄⁴⁻ ラジカルについての結果との比較を行なうことにする。

§ 2. 実験方法

2.1 試料

市販の特級試薬 ADP, KDP, K₂SeO₄ を用意し、先づ、KDP 及び ADP の約 40°C 飽和溶液を作り、それぞれに数モル % の K₂SeO₄ を添加する。ビーカーの口をアルミホイルで覆った後、予め 40°C に調整された恒温槽に入れ、溶媒の蒸発量を加減するためにアルミホイルに数個の小穴を開けてやる。自然蒸発法によって数日後に無色透明、平板状の K₂SeO₄ を含んだ KDP 及び ADP の単結晶 (約 5×3×10 mm³) が得られる。これを自家製のスレッドカッターを用いて約 3×3×3 mm³ の大きさに切断し、表面を No. 800~No. 1000 のエメリーペーパーで仕上げた後、50 kV の X 線を数時間照射した。X 線照射により薄く褐色に着色するのが確認される。このように準備された試料は、測定時までラジカルが消える (着色された色が消える) のを防ぐために、冷蔵庫の中に保管される。



第1図 KDP 型単結晶の単位胞。実線が $F\bar{4}d2$ 。点線が $I\bar{4}2d$ 空間群での軸の取り方を示す。細い破線は O-H...O ボンドである。

常誘電相では KDP も ADP も tetragonal ($a \equiv b$, c 軸が 4 回軸) の空間群 $I\bar{4}2d$ に属する。単位胞にそれぞれ 4 分子含んでいて、 c 軸まわりの約 32° 回転で互いに重ね合わすことのできる 2 種類の向きの異った PO₄ 四面体グループよりなっている。もう一つの単位胞の取り

方が可能で、前の c 軸に平行に Z 軸が取られ、 X (Y) 軸は a (b) 軸から 45° の方向に取られる (空間群 $F\bar{4}d2$)。この関係が第1図に示されている。強誘電相では KDP は orthorhombic の空間群 $Fdd2$ に属し、一方 ADP は反強誘電相では, orthorhombic の空間群 $P2_12_12_1$ に属することが結晶学的に判明している。

2.2 ESR の測定

測定は普及型 X バンド (約 9,534 GHz) のスペクトロメーターを用いて、100 KHz の磁場変調のもとで行なわれた。試料の温度は液体窒素の加熱蒸発ガスを吹き付けることによって変えられた。測定中の温度は自家製のコントローラーで、ヒーターの電流を制御することにより、 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内で一定に保たれた。共鳴磁場の絶対値は、これも自家製のプロトンフィールドマーカーによって較正された。磁場中での単結晶の軸合わせは一番神経を使うところで、軸出しの良し悪しが結果の精度に大きな影響を与える。ESR スペクトルの角度依存の測定は慎重な軸合わせの後、 5° 間隔で行なわれた。得られた角度依存のパターンより、スピンハミルトニアン・パラメーターの解析がなされる。

§ 3. 実験結果

X 線照射によって KDP 及び ADP 中に生じた各ラジカルのスピンハミルトニアン・パラメーターは、室温とそれぞれの結晶の T_c 以下の温度で決定された。ESR スペクトルの角度依存の対称性から、 SeO_4^{2-} 四面体は PO_4^{3-} 基と置換して母体結晶中に取り込まれることが判った^{13,14})。解析の方法や、決定されたパラメーターについては触れないことにし、ここでは専ら SeO_4^{3-} ラジカルの ESR スペクトルの特徴を述べ、このラジカルが KDP 型強誘電体の動的側面を研究するのに、 AsO_4^{4-} ラジカルと共に非常に大事なプローブであることを、結果を示しながら強調することにする。

SeO_4^{3-} ラジカルの ESR スペクトルは、室温において、 Se^{77} 核 ($I=1/2$, 自然含有率 7.5%) との微細相互作用 (hf) により、外部磁場 H の方向に関係なく、ただ 2 本の吸収線として観測される。磁場が ab (XY) 面内にあるときは共鳴磁場の値は一定で、 $H//c$ (Z) の時に最大最小となることから次式

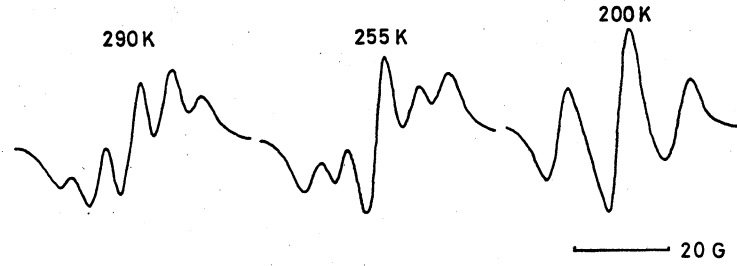
$$\mathcal{H} = \beta H \cdot g \cdot S + I \cdot T \cdot S \quad (1)$$

のスピンハミルトニアンのパラメーターであるテンソル g も hf テンソル T も軸対称 (対称軸は c (Z) 軸) であることが明らかである。 T_c 以下になると ab (XY) 面内での共鳴磁場の値が一定でなくなり、角度により変化することから、軸対称性が破れ、rhombic 対称になることがわかっている¹⁴)。

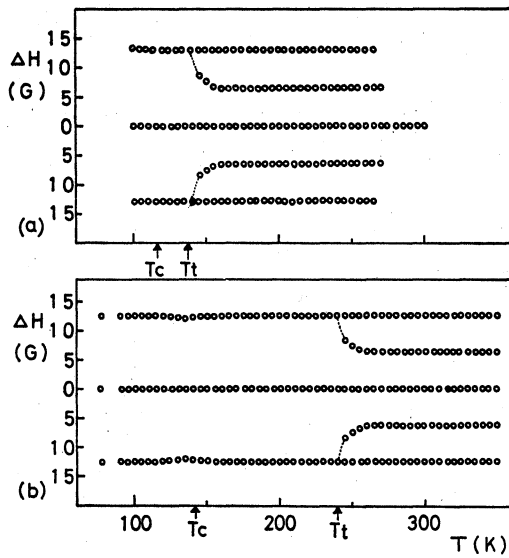
以下はこの SeO_4^{3-} ラジカルの ESR スペクトルの温度変化の結果を示し、動的パラメーターの解析の方法を述べることにする。

3.1 プロトンとの超微細相互作用 (shf)

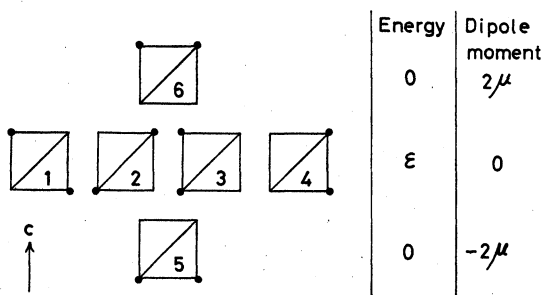
Se^{77} 核との hf で 2 本に大きく分かれた吸収線の各々は、 SeO_4^{3-} ラジカルの周囲にあるプロトンとの shf により更に複雑な成分に分かれる。低磁場側の Se^{77} 成分について、 $H//c$ で観測されるプロトン shf 構造が、第 2 図に示されている。 $H//c$ では単位胞中の全ての SeO_4^{3-} ラジカルの site は磁氣的に等価である。この図は、吸収線の一次微分を記録計に描かせたもので、高温域での 5 本線から低温域での 3 本線へのいわゆる “quintet to triplet” 転移が見ら



第2図 プロトンの shf 構造。ADP 中の SeO_4^{3-} ラジカルで、 $H \parallel c (Z)$ の時観測されるもの。



第3図 プロトン shf 構造の温度変化。(a) は KDP 中の、(b) は ADP 中の SeO_4^{3-} ラジカルに対して、 $H \parallel c (Z)$ で測定したものの。



第4図 6種の Slater 配位。1~4 は非極性、5と6が極性配位と呼ばれる。

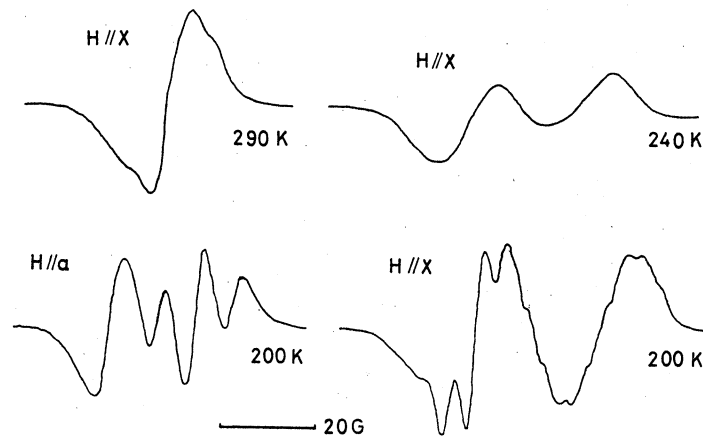
れる。第3図には、詳細な温度変化の測定結果が、shf 構造線間隔 ΔH をパラメーターとして示されている。第3図 (a) は KDP 中、(b) は ADP 中の SeO_4^{3-} ラジカルについてのもので、 AsO_4^{4-} ラジカルについて測定された⁶⁻¹⁰ “quintet to triplet” 転移とまったく同じ結果を与えてくれる。この解釈は次のようになされる。 SeO_4^{3-} ラジカルの周囲にある4個のプロトンが、6種の Slater 配位(第4図参照)間を exchange しており、その exchange の速さを反映して、ESR スペクトルの shf 構造が5本線から3本線へと変化してゆく訳である。即ち高温域では exchange rate が非常に速いために、 SeO_4^{2-} 四面体に trap された不対電子は、 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ ボンド内のプロトンを平均としてあたかもボンドの中央にあるように見ることになる。その結果、4個の最近接プロトンとの shf によって $2 \times (4 \times 1/2) + 1 = 5$ 本の $1:4:6:4:1$ の強度比を持つ構造を示すことになる。一方低温域では、 T_t (quintet to triplet transition 温度) 付近から配位間の exchange rate がゆっくりなるために、不対電子は各瞬間毎に order した2個の最近接プロトン (closed proton) との相互作用によって、 $2 \times (2 \times 1/2) + 1 = 3$ 本の $1:2:1$ の強度比をもつ shf 構造を示すようになる。他の2個のプロトン (far proton) との相互作用は小さく、線幅に利いてくる位

である。 T_t 以上の常誘電相では SeO_4^{3-} ラジカルの g テンソルも T テンソルも共に軸対称性を示すことは前述したが、それらの対称の主軸が c 軸と平行なものだけしか実測にかからない。このことから、2つの極性 Slater 配位(第4図の5と6)しか存在しないものと仮定して、exchange に対する相関時間を modified Bloch 方程式で解析することができる。これは

shf 線の各々の強度を温度の関数として調べることによってなされる^{6,15)}。この結果については後述する。

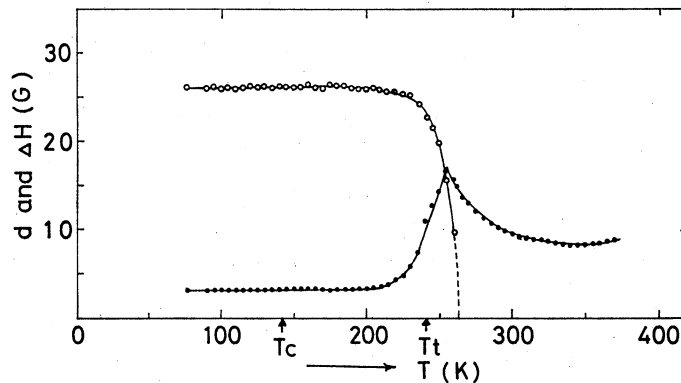
3.2 ドメイン分裂と Se^{77} の運動

次に磁場 H を X 軸に平行に加えて、 Se^{77} hf 成分の 1 つに着目して温度変化を調べると、第 5 図に示されるように、 T_i 以上で 1 本であった吸収線が T_i 以下では 2 つに分裂して観測さ



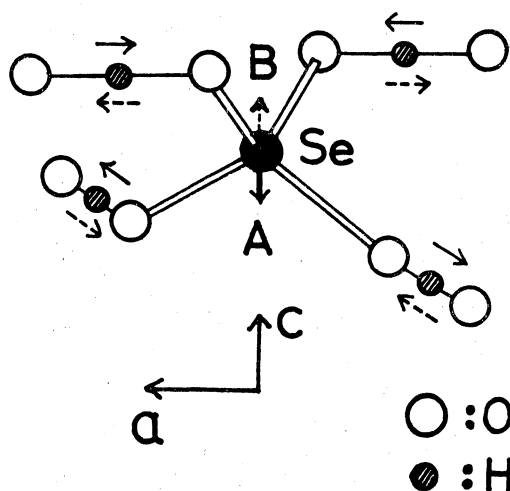
第 5 図 ADP 中の SeO_4^{3-} ラジカルに対して $H//X$ (Y) で見られる Se^{77} hf 成分の分裂及び $H//a$ (b) で観測されるプロトン shf 構造。

れるようになる。 $H//a$ (b) にしたときもやはり 2 つに分裂したものとして実測される。ただし、図から明らかなようにプロトンとの shf 構造が重畳しているので、分裂線の共鳴磁場を読む際には充分注意しなければならない。この分裂は、 T_i 以上で軸対称をもっていた g 及び T テンソルが T_i 以下で rhombic 対称になったことに起因している。詳しく言うと、 $H//a$ (b) での分裂は、第 1 図に示された 2 つの向きの異った SeO_4^{3-} 四面体によるもので、 $H//X$ (Y) での分裂は、2 つの極性 Slater 配位を占める SeO_4^{3-} ラジカルを反映するものである。この結論は、KDP 中の SeO_4^{3-} ラジカルについて、 $H//X$ (Y) で外部電場効果 (ドメイン反転) を調べることによって確認された¹³⁾。そこで、 $H//X$ (Y) に固定して、2 つの分裂線の間隔 d と、線幅 ΔH の温度依存を詳細に調べることにした。その結果が第 6 図に示されている。温度



第 6 図 ADP 中の SeO_4^{3-} ラジカルに対する Se^{77} hf 成分の分裂線間隔 d と、線幅 ΔH の温度依存。白丸が d 。黒丸が ΔH を表わす。

上昇に伴ない T_i 付近から間隔 d は急に小さくなり、線幅 ΔH は次第に大きくなって、遂に 1 本線になってゆく過程が良く表われている。この温度変化は、 H_2SeO_4 の “upper” と “lower” 双極子配位 (第 4 図の 6 と 5 に対応) の間を Se^{77} 核自身も exchange しているというモデル、即ち小林モデル⁴⁾によってうまく説明される。第 7 図に示されるように、試料が T_i 近傍の温度に冷やされると、 Se^{77} 核は周囲のプロトンの協力的な秩序運動 (実線及び点線) に呼応して c 軸方向に double minimum ポテンシャルをもつ運動を行ない、A 及び B という H_2SeO_4 の双極子配位を取るというものである。 SeO_4^{3-} ラジカルもこの 2 つの配位を反映して、 Se^{77} の exchange が速い時には、その平均の 1 本線 (高温域) として観測され、ある程度遅くなると、2 本線として分裂して観測されると予想される。



第 7 図 小林⁴⁾によって提唱されたプロトン・格子結合モード。プロトンの実線及び点線で示した矢印方向への整列運動に呼応して Se^{77} 核が A 及び B site 間を exchange する。

3.3 Se^{77} の運動の相関時間

$H//X (Y)$ で得られた ESR スペクトルの温度依存を、次式の McConnell によって提唱された modified Bloch 方程式¹⁶⁾で解析することにする。

$$\frac{dG_j}{dt} + \alpha_j G_j = -i\gamma H_1 M_{0j} + \sum_k (\tau_{kj}^{-1} G_k - \tau_{jk}^{-1} G_j) \quad (2)$$

但し, $G_j \equiv u_j + v_j$ (3)

で、 u_j 及び v_j は磁化 M の横成分を表わし、回転磁場 H_1 に平行及び垂直な成分である。

また, $\alpha_j = T_{2j}^{-1} - i(\omega_j - \omega)$ (4)

で、 T_{2j} は横緩和時間、 ω_j は Slater 配位 j で観測されるラモア角振動数、 τ_{jk}^{-1} は Slater 配位 j と k の間を Se^{77} 核がジャンプするときの単位時間当りの遷移確率、 γ は磁気回転比をそれぞれ表わす。今の場合、 Se^{77} 核は第 7 図の A 配位と B 配位しか取らないと考えられるので、改めて τ_A 及び τ_B をそれぞれ A 及び B 配位に Se^{77} 核が停まっている平均寿命、 p_A 及び $p_B (=1-p_A)$ を、それぞれの配位の滞在確率と定義すると、

$$p_A = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B}, \quad p_B = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B} \quad (5)$$

が得られる。これを使うと (2) 式は、

$$\left. \begin{aligned} \frac{dG_A}{dt} + \alpha_A G_A &= -i\gamma H_1 M_{0A} + \tau_B^{-1} G_B - \tau_A^{-1} G_A \\ \frac{dG_B}{dt} + \alpha_B G_B &= -i\gamma H_1 M_{0B} + \tau_A^{-1} G_A - \tau_B^{-1} G_B \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

となり、定常状態、 $dG_A/dt = dG_B/dt = 0$ の条件のもとでは

$$G = G_A + G_B = -i\gamma H_1 M_0 \frac{\tau_A + \tau_B + \tau_A \tau_B (\alpha_B p_A + \alpha_A p_B)}{(1 + \alpha_A \tau_A)(1 + \alpha_B \tau_B) + 1} \quad (7)$$

が得られる。但し、 $M_0 = M_{0A}/p_A = M_{0B}/p_B$ である。吸収線の強度は複素モーメント G の虚数部に比例するので、次のような2つの極限で (7) 式の物理的内容を議論しておくことにする。exchange が非常に遅い範囲、即ち τ_A 及び τ_B が2本線の分離幅 $2\pi(\omega_A - \omega_B)^{-1}$ に比べて充分大きい範囲では、吸収線は ω_A と ω_B の付近に2本線として観測される。 τ_A と τ_B は個々のシグナルの線幅として利く程度である。一方 exchange が非常に速く行なわれる範囲では τ_A と τ_B は充分小さくなるので、吸収線は $\omega_m = p_A \omega_A + p_B \omega_B$ に1本線として観測される。 τ_A と τ_B はこの時も線幅の変化に利いてくる訳である。さてその中間領域では、各配位の平均寿命 τ_A 及び τ_B の大きさが、 $2\pi(\omega_A - \omega_B)^{-1}$ の程度になった時に2本線から1本線への変化が起ると考えられる。 $p_A = p_B = 1/2$, $\tau_A = \tau_B = 2\tau$ と仮定し、 $T_{2A}^{-1} = T_{2B}^{-1} = 0$ と近似して、複素モーメント G の虚数部を求めると、

$$\nu = -\frac{\gamma H_1 M_0}{4} \frac{\tau(\omega_A - \omega_B)^2}{\left[\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \omega\right]^2 + \tau^2(\omega_A - \omega)^2(\omega_B - \omega)^2} \quad (8)$$

となる。従って吸収線型関数 $g(\nu)$ は周波数の関数として、

$$g(\nu) = K \frac{\tau(\nu_A - \nu_B)^2}{\left[\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) - \nu\right]^2 + 4\pi^2\tau^2(\nu_A - \nu)^2(\nu_B - \nu)^2} \quad (9)$$

と表わされる。 K は規格化定数である。この関数の実際の形は積 $\tau|\nu_A - \nu_B|$ にのみ依存していることがわかる。そして前に議論した2つの極限の場合も含まれていることが明らかである。そこで、この式より得られる2本の吸収線の間隔 d と、exchange が非常に遅い極限で得られる間隔 d_0 とを比較すると、

$$\frac{d}{d_0} = \left[1 - \frac{1}{2\pi^2\tau^2(\nu_A - \nu_B)^2}\right]^{1/2} \quad (10)$$

が得られ、 $\tau_A = \tau_B = \tau_c$ と置きなおすと、

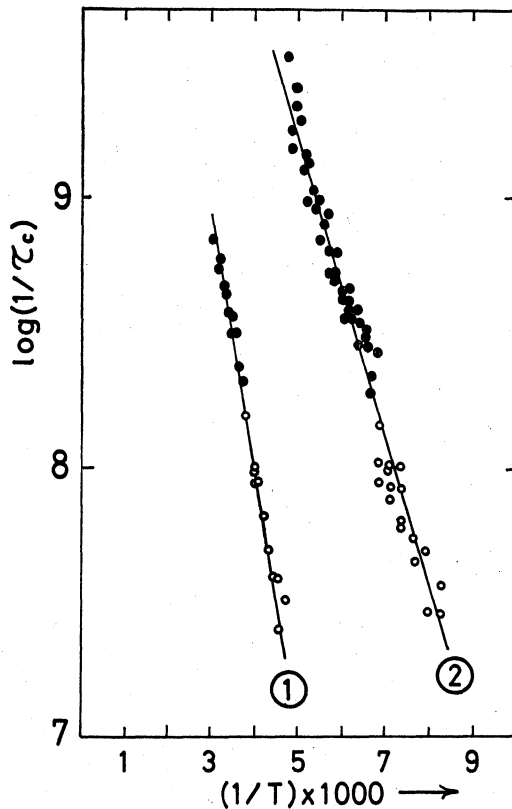
$$\tau_c^{-1} = 2^{-3/2} \gamma (d_0^2 - d^2)^{1/2} \quad (11)$$

と求まる。実験的には、 d として各温度での2本線の間隔 (第6図参照)、 d_0 として最低温度での分離間隔を採用すれば、 τ_c が各温度で求まる訳である。次に分裂線の間隔の測定ができなくなる範囲、即ち1本線になって線幅の変化がおきる範囲においては、吸収線型をローレンツ

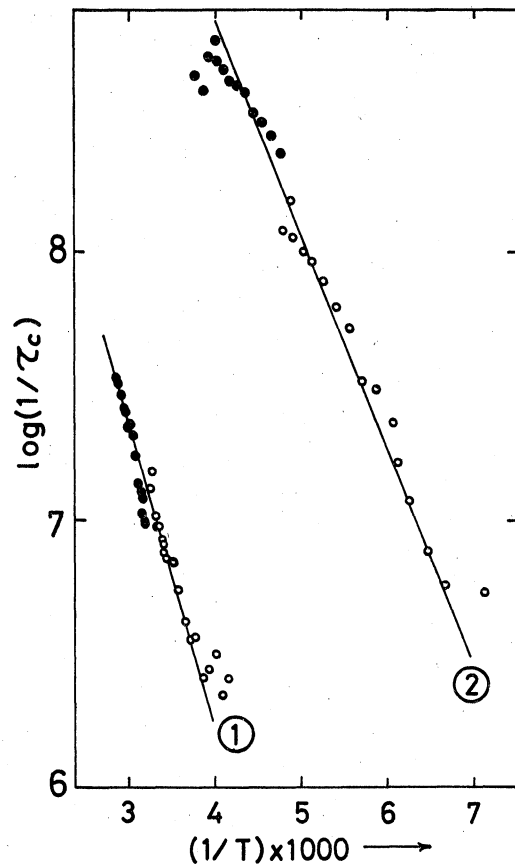
型と仮定して、(9) 式を解析すると

$$\tau_c = 4\sqrt{3} (\Delta H - \Delta H_0) d_0^{-2} \gamma^{-1} \quad (12)$$

が得られる。 ΔH として各温度での1次微分吸収線のピーク・ピーク線幅、 ΔH_0 として Se^{77} hf の高磁場側の成分の線幅を採用すれば、 τ_c がやはり各温度で求まる。(12) 式に ΔH_0 を入れたのは、今まで無視してきた T_2 の線幅への寄与を実験値から差し引くため、高磁場側では2つの配位を反映した2つの線の分裂がもともと小さい(2次の摂動の影響)ので妥当と思われる。以上のようにして求めた相関時間 τ_c が温度の関数として第8図及び第9図に示されている。第8図の中で①は ADP 中の、②は KDP 中の SeO_4^{3-} ラジカルの Se^{77} 核の運動に



第8図 τ_c^{-1} と $10^3/T$ の関係。①は ADP 中の、②は KDP 中の SeO_4^{3-} ラジカルについて得られたもの。白丸は分裂線間隔、黒丸は線幅の解析によって得られた。



第9図 τ_c^{-1} と $10^3/T$ の関係。①は ADP 中の、②は KDP 中の AsO_4^{4-} ラジカルについては得られたもの。白丸及び黒丸は第8図と同じである。

対して得られたものである。第9図の中の①及び②は、まったく同様の方法で、少量の KDA を含む ADP 及び KDP に X 線照射することによって生じる AsO_4^{4-} ラジカルの As^{75} 核の運動に対して得られたものである。いずれの測定値も Arrhenius 則 ($\tau_c = \tau_{c0} \exp(E_a/kT)$) を満足していることがわかる。そこで活性化エネルギー E_a と、定数 τ_{c0} (高温極限值) が各試料について求められ、第1表に他の研究者達の結果と共に示されている。Dalal 等⁷⁾は第8図及び第9図のほぼ直線的な関係に対して、3つの勾配をもつ直線から成ると報告し、それぞれ

第1表 多くの試料中の各ラジカルに対する活性化エネルギーと τ_{co}^{-1}

Radicals	E_a (eV)	τ_{co}^{-1} (Hz)	
SeO_4^{3-} in { ADP KDP	0.19±0.03	8.9×10^{11}	present work
	0.11±0.03	1.1×10^{12}	
AsO_4^{4-} in { ADP KDP	0.22±0.03	4.5×10^{11}	
	0.15±0.03	9.0×10^{11}	
AsO_4^{4-} in { KDA ADA KDA ADA KDA	0.21±0.03	3.6×10^{12}	by Lamotte <i>et al.</i> ⁹⁾
	0.33±0.03	3.4×10^{13}	
	0.12 0.25	3.9×10^{10} 7.9×10^{10}	by Dalal <i>et al.</i> ⁷⁾
SeO_4^{3-} in KDP	0.2	1.2×10^{11}	by Blinc <i>et al.</i> ⁶⁾
SeO_4^{3-} in KDP	0.19	4.6×10^{13}	by Hukuda ¹⁵⁾

の直線に対して E_a と τ_{co} を求めている。彼等の値としては、筆者等の測定温度範囲に相当するものだけを表示した。また、筆者等の結果は、測定誤差内で単一の直線で表わされるようである。 Se^{77} や As^{75} 核の double minimum ポテンシャルの山に相当する E_a は、0.1~0.3 eV で、 τ_{co}^{-1} は 10^{10} ~ 10^{13} のオーダーであることがわかる。なお表中で、Blinc 等の値は 3.1 で述べたプロトンの運動に対して得られたものである。Dalal 等及び福田は、プロトンと As^{75} 及び Se^{77} のそれぞれの運動について詳しく解析し、両者の E_a 及び τ_{co}^{-1} が測定された温度領域で完全に一致することを報告している。筆者等はプロトンの運動に対する相関時間については精密な値を得ていないので、ここでは表記することをさけた。

§ 4. 結 論

第2表で見られるように、“quintet to triplet” transition が起る温度 T_i は、母結晶や生じるラジカルの種類によって大きく変るが、混入される不純物の濃度によっては殆ど影響されないことがわかった。実験的に言えることは、 T_i は第3図及び第6図で示したように、プロトン shf 構造が triplet から quintet に変化する温度であると同時に、2つの Slater 極性配位に対応する2つの吸収線の間隔が変化し始める温度になっているということである。KDP 型強誘電体についての古典的な Slater²⁾ と永宮³⁾ の order-disorder モデルに従うと、“quintet to triplet” transition は T_c の所で起る筈である。即ち T_c と T_i は一致する筈である。ところが第2表のように大きな差 ΔT がある。この ΔT の起因に関する物理的機構は不明であるが、Lamotte 等⁹⁾ や筆者等^{13,14)} は次のような解釈を与えた。ESR スペクトルは、照射によって損傷を受けた欠陥、つまり完全結晶の中で局所的に摂動を受けた領域があることを反映するものである。従って SeO_4^{3-} 及び AsO_4^{4-} ラジカルという局所的なレベルの対称性、整列度及び動的な振舞いというものを考慮する必要がある。このように考えると、 T_i はラジカルの周囲にある局所的なプロトンの整列が起り始める温度であり、一方 T_c は結晶全体にわたる集団的な（巨視的な）プロトンの整列が起る温度であると解釈するのが最も妥当と思われる。

次に前節でも触れたように、まったく別個に求められたプロトンと重い核 (As^{75} 或いは Se^{77}) の運動に対する相関時間が、ある温度領域で一致しているという事実がある。このことを、Dalal 等⁷⁾ や筆者¹⁴⁾ は、プロトン・格子結合モード⁴⁾ の直接的な裏付けを与えるものとして

第2表 各試料毎の “quintet to triplet” 転移温度 (Tt) と Tc. 混晶の Tc は, 純粋結晶のものより一般に低くなる。

Salts	Tc (°K)	Tt (°K)	$\Delta T = Tt - Tc$	
ADP:K ₂ SeO ₄	142	240	98	present work
KDP:K ₂ SeO ₄	116	137	21	
ADP:KDA	143	285	142	
KDP:KDA	115	172	57	
KDA	96	257	161	by Lamotte et al. ⁹⁾
ADA	216	336	120	
DKDA	160	271	111	
DADA	304	343	39	

報告してきた。即ち、図示された温度領域より高温側では、プロトンと重い核 (As⁷⁵ 或いは Se⁷⁷) の運動はまったく異ったプロセスによって支配され、各試料ごとに図示された温度領域 (第8図及び第9図参照) では、同じプロセスが両者の運動を支配するようになると説明された。ところが、いわゆる強誘電的ソフトモードという観点からすると、Kaminow 等¹⁷⁾ によって測定されたラマン散乱の結果よりも、ここで求めた τ_c^{-1} は桁違いに小さくなっている。この点に関して最近、福田¹⁵⁾ は次のような解釈が可能であることを示した。測定された温度領域における常誘電相では、プロトンの極性配位間の exchange は非常に大きくて、ESR スペクトルには、その効果が直接反映されることはないだろう。ただ、プロトンに対する double minimum ポテンシャルが exchange 速度に比べてゆっくりと揺動し、ある瞬間には一方の site のポテンシャルがより深く、次の瞬間には他方がより深くなるために、不対電子は各瞬間ごとのプロトンと相互作用することになる。これが ESR スペクトルに反映して “quintet to triplet” transition として観測されたのだろう。いわば τ_c^{-1} とソフトモードとの関係に対して否定的な見方をしていることになる。

最後に、今までは2つの極性配位とは、強誘電相で c (Z) 軸に平行或いは反平行の分極を生じるようにプロトンが整列したものと考えてきた (第7図)。KDP に対する Slater モデルでは、分極は c (Z) 軸に平行だから矛盾はない。ところが、ADP に対する永宮モデルでは、副格子の分極は c (Z) 軸に垂直になっている。従って ADP 中に生じる SeO₄³⁻ や AsO₄⁴⁻ ラジカルについて第7図のように考えた極性配位は不適當のように思われる。永宮モデルで表わされるプロトン整列をもつ SeO₄ や AsO₄ 四面体は、 c (Z) 軸と垂直の方向に歪みが生じる筈で、 g テンソルも hf テンソルもその主軸が c (Z) 軸と平行にはならない筈である。一方実験では^{10,14)}、ADP 中の AsO₄⁴⁻ 或いは SeO₄³⁻ ラジカルに対して、 g も hf テンソルもその主軸が c (Z) 軸と平行なものしか観測されなかった。観測にかかるラジカルという結晶中の局所的なレベルでは、例え ADP 中といえども、 c (Z) 軸に平行な分極を与える配位が存在しても一向にさしつかえない。実際実験では、その配位を観測したことになっていると考えることによって上の矛盾は解決される。Lamotte 等⁹⁾ は、ADA やその重水置換体 DADA 中の AsO₄⁴⁻ ラジカルについて H₂AsO₄ の横方向配位を Q バンドの ESR で、極性配位とは別の共鳴磁場に観測したと報告し、対称性の観点から詳細に議論している。

ソフトモードとの関係、 ΔT の起因、そして ADP 中の極性配位等について、別の解釈の可能性はないかなどは、 T_c 近傍での更に詳細な温度変化の測定や、外部電場効果の測定、そして、Q バンドの ESR や、ENDOR などによって明らかにされると思われる。また非極性

Slater 配位や, Slater-高木配位についての知見が得られればもっと確実な駄目押しができるだろう。

この実験を進めるに当り, 九州大学理学部の福田建二教授 (現在福岡大学) から, 終始御激励を受け, 有益な御討論を賜ったことに対して, 心より感謝申し上げます。また本学部の榎屋広近先生及び古川一男氏にも, 色々な議論と御助力に対して深く感謝致します。

References

- [1] G. Bush and P. Scherrer: *Naturwiss* **23** (1935) 737.
- [2] J.C. Slater: *J. chem. Phys.* **9** (1941) 16.
- [3] T. Nagamiya: *Progr. theor. Phys.* **7** (1952) 275.
- [4] K.K. Kobayashi: *J. Phys. Soc. Japan* **24** (1968) 497.
- [5] M. Hampton, F.G. Herring, W.C. Lin and C.A. McDowell: *Molecular Phys.* **10** (1966) 565.
- [6] R. Blinc, P. Cevc and M. Schara: *Phys. Rev.* **159** (1967) 411.
- [7] N.S. Dalal and C.A. McDowell: *Phys. Rev.* **B5** (1972) 1074.
- [8] N.S. Dalal, C.A. McDowell, and R. Srinivasan: *Molecular Phys.* **24** (1972) 417.
- [9] B. Lamotte and J. Gaillard: *J. chem. Phys.* **57** (1972) 3319.
- [10] T. Kawano: *J. Phys. Soc. Japan* **33** (1972) 1492.
- [11] H. Hanafusa, K. Hukuda and K. Furukawa: *ibid.* **35** (1973) 307.
- [12] T. Kawano and K. Furukawa: *ibid.* **35** (1973) 1791.
- [13] K. Hukuda, H. Hanafusa and T. Kawano: *ibid.* **36** (1974) 1043.
- [14] T. Kawano: *ibid.* **37** (1974) 848.
- [15] K. Hukuda: *ibid.* **38** (1975) 150.
- [16] J.A. Pople, W.G. Schneider and H.J. Bernstein: *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance* (McGraw-Hill Book Comp., New York, 1959) Chap. 10.
- [17] I.P. Kaminow and T.C. Damen: *Phys. Rev. Letters* **20** (1968) 1105.