

学 位 論 文 題 名

Raman Scattering Study on the Phase
Transition of $K_3D_xH_{1-x}(SO_4)_2$ Crystals

（ ラマン散乱による $K_3D_xH_{1-x}(SO_4)_2$ の相転移の研究 ）

学位論文内容の要旨

水素結合系は水、生体系から結晶にわたり広く自然界に存在し、それらの物性を規定する重要な構成要素である。また強誘電性相転移においても重要な働きをすることが、いわゆるアイソトープシフトとして知られている。しかしながら水素結合系の物性発現機構における水素結合の本質的な役割はまだ不明である。

$K_3D(SO_4)_2$ は 84K で反強誘電相転移を示すが、H 塩は 0 K まで相転移を示さない、つまり相転移温度は 0 K 以下であることが知られている。これらの物質は比較的単純な水素結合系からなっている。すなわち、二つの硫酸イオンが水素結合によってダイマーを形成しておりダイマー間に水素結合は存在しない。つまり水素結合の空間的なネットワークが存在しないので、最も単純な水素結合を持つ系である。このような系は「0次元水素結合系」と呼ばれ、問題を個々のダイマー内の水素結合に限定できるため、相転移と水素結合の関係を調べるのに極めて適した物質系である。

この物質の相転移における水素結合の役割を動的立場から理解するために、相転移を示さない水素結合（H-水素結合）が相転移を起こす水素結合系（D-水素結合）へ与える影響を調べるため混晶におけるラマン散乱を観測した。水素結合中の double minimum potential の minimum 間の重水素の運動の結果、硫酸イオンは各瞬間において SO_4^{2-} 及び DSO_4^- のどちらかの配置を取り、それとともに硫酸イオン位置における局所場は時間的に揺動するはずである。そこでラマン散乱による DSO_4^- イオンの内部振動モードの温度変化から、局所場の揺動の様子を観測することを試みた。光

学配置 $a(c^*a)b$ で試料 $K_3D(SO_4)_2$ の ν_2 内部振動モードを観測した。

高温相において一本の線として観測される ν_2 モードは低温相（反強誘電相）で2本に分離する。このことは水素結合で結ばれた2つの硫酸イオンが重水素の運動の結果高温相で等価であり、低温相において、相転移の結果重水素が一方の硫酸イオン近くに存在する確率が大きくなって、二つの硫酸イオンが非等価な DSO_4^- 及び SO_4^{2-} になることを意味する。観測された DSO_4^- site の振動数は DSO_4^- と SO_4^{2-} の加重平均となり、秩序度に比例すると考えられる。

重水素が水素結合中の double minimum potential の minimum 間を速い速度で運動している場合、高温相で1つのダイマーを形成している二つの硫酸イオンは等価である。したがって、上記のように ν_2 モード線幅は一本であり、その室温より温度を下げると共に減少し、約100 K で最小値となる。更に温度を降下させて転移点に近づくと、発散的に増大する。相転移にともなう線幅の増大は磁気共鳴で知られている motional narrowing の理論で説明できる。この理論によると局所場の揺動が速いので等価になった2つの硫酸イオンは1つのピークを与える。このピーク線幅は揺動が遅くなるにしたがい広がる、したがって、線幅の増加は相転移にともなう重水素の揺動の slowing down を示している。転移点近傍 ($T_c + 5K$) では重水素の揺動の特性時間は 3.7×10^{-13} sec である。他の強誘電体に比べ、 10^2 のオーダー程度短い、これは0次元水素結合系の特徴であると考えられる。

$K_3D_xH_{(1-x)}(SO_4)_2$ の混晶に対しても重水素の割合を $x=0 \sim 1$ まで変化させながら、 DSO_4^- と HSO_4^{2-} の内部振動を観測した。 DSO_4^- と HSO_4^{2-} の内部振動モードの分離したスペクトルから、相互作用しているダイマー内の重水素と水素の運動をおのこの独立に観測することに成功した。

線幅の異常増大部分から転移点近傍で求められた水素と重水素の揺動の特性時間は $K_3D(SO_4)_2$ と同様に DSO_4^- 、 HSO_4^{2-} 共に異常増大を示し、揺動が遅くなっていることを示している。このことから相転移にともなう秩序度の slowing down が混晶では重水素ダイマーのみならず水素ダイマーでも起きていること、すなわち水素に対する水素結合中のポテンシャルも double minimum になっていることが結論できる。

重水素及び水素の運動に関する特性時間 $\tau_c(D)$ 、 $\tau_c(H)$ は両者共重水素濃度 x を減少させるにつれて小さくなり、外挿値から $x \sim 0.20$ で0となることが予想される。 τ_c が

短くなるにつれてdouble minimum potentialの障壁は小さく、転移温度は低くなることを意味するので、 τ_c が0となることは水素（重水素）がsingle minimum potential中で運動することを意味しており、そのとき相転移は起きなくなる。従って、 τ_c の重水素濃度に対する依存性は誘電率測定による結果と合理的な一致を見た。

特性時間はすべての濃度において $\tau_c(\text{H}) > \tau_c(\text{D})$ となった。これはdouble minimum potentialの障壁がHの水素結合においてDのそれより大きい、すなわちHの水素結合距離がDのそれより長いことを意味する。この結果はpureなH塩、D塩における関係と逆になっており、H水素結合とD水素結合の相互作用が問題解明に重要であることを示唆している。この結果からダイマー間の相互作用の本質が静電的dipole場によること、および ν_2 モードの振動数の温度依存性のHダイマーとDダイマーにおける相違を説明することに成功した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 八 木 駿 郎

副 査 教 授 徳 永 正 晴

副 査 教 授 中 原 純一郎

副 査 助 教 授 辻 見 裕 史

学 位 論 文 題 名

Raman Scattering Study on the Phase Transition of $K_3D_xH_{1-x}(SO_4)_2$ Crystals

(ラマン散乱による $K_3D_xH_{1-x}(SO_4)_2$ の相転移の研究)

水素結合は水、生体系から結晶にわたり広く自然界に存在し、それらの物性を基本的に規定する重要な構成要素である。例えば結晶における役割としては、強誘電性結晶中の水素原子を重水素原子に置き換えることでその相転移温度が100Kも上昇するといういわゆるアイソトープシフトとして知られている顕著な効果がある。しかしながらその水素結合の相転移機構に果たす役割はまだ完全に解明されていない。相転移現象を利用すると、そこには平衡状態には現れない動的な原子集団のダイナミクスが現れるのでこのような未知の物性を研究する格好の舞台が得られる。

本論文はこのような目的で水素結合を含む誘電体 $K_3H(SO_4)_2$ （以下KHSと略す）を取り上げ、その重水素化結晶 $K_3D(SO_4)_2$ （以下DKHSと略す）と水素と重水素の任意の混合比を持つ幾つかの混晶を作成し、ラマン散乱を用いてその内部振動モードのスペクトルから水素結合のダイナミクスの研究を行った。KHSは0KまでDKHSと同じ結晶構造の常誘電相を保ち、構造相転移を示さないことが知られており、その転移温度は0K以下とされている。これらの結晶は水素結合を2個の SO_4 基の間にのみもついわゆる2量体分子からなっており、水素結合は他の分子間には存在しない。つまり水素結合は3次元的なネットワークを組まず、孤立して存在している。しかしながらKHS結晶の水素を重水素で置換してDKHSにすると、84Kで常誘電相から反強誘電相に転移する。つまり相転移温度が約80K以上もシフトする極めて大きなアイソトープシフトを示しており、このことはこの結晶の相転移機構が水素結合の動的性質に極めて敏感であり、この結晶は水素結合の相転移における役割を研究するのに格好の系であることを示している。試料の作成はKHS, DKHSおよび混晶 $K_3D_xH_{1-x}(SO_4)_2$ ($x=0.4, 0.45, 0.62, 0.70, 0.86, 0.98$)の単結晶について試みられ、それぞれ水溶液法による育成で透明な良質のものが得られた。アルゴンイオンレーザーを光源とし、

1 mの焦点距離のダブルモノクロメーターを分光器として、 SO_4 分子の内部振動モードのスペクトルを観測した。その結果それらのうち ν_2 モードが相転移の際に最も顕著な変化を示すことが判明したので、そのラマン散乱スペクトルの温度依存性をKHS, DKHSおよび混晶 $\text{K}_3\text{D}_x\text{H}_{1-x}(\text{SO}_4)_2$ ($x=0.4, 0.45, 0.62, 0.70, 0.86, 0.98$)の各単結晶試料について観測した。その結果、(1) DKHSの ν_2 モードスペクトルの線幅は室温から0K近傍まで単調な減少を示し、なんら異常な温度依存性はない、(2) DKHSの ν_2 モードスペクトルの線幅は室温から相転移点に向かう温度降下と共に最初は減少した後相転移点近傍で発散的に増大し、相転移温度以下では再び急速に減少し0K近傍ではKHSのものに一致する、(3) 混晶系のスペクトルのピーク振動数は相転移点で、KHS成分は連続にDKHS成分は不連続に変化し、 x 依存性は顕著である、(4) 混晶系のスペクトル幅も相転移点で発散的な増大を示す、ことが実験的に明らかになった。

これらの実験結果を解釈するために、核磁気共鳴の理論として知られているmotional narrowing theory を応用した。それは2量体分子を構成している2個の SO_4 分子のどちらに水素(重水素)原子核が属するかに応じて H(D)SO_4^- あるいは SO_4^{2-} イオンが形成されるので、その2つの状態に応じて ν_2 モードのスペクトルの振動数が変化することに注目し状態間の遷移を核磁気共鳴における原子核スピンの運動に対応させたものである。これにより水素(重水素)原子核の結合内運動の速さがスペクトル幅に反映されることになり、スペクトル幅の解析から水素あるいは重水素原子核の結合内運動を特徴づける特性時間 τ を求めることができる。このようにしてDKHSの重水素についてTc+5Kの温度において $\tau=3.7 \times 10^{-13}$ secが得られた。この結果はDKHSについて最初に得られた結果であり、3次元ネットワークを構成している他の水素結合系の τ に比べて2桁短く、孤立した水素結合系の特徴を示していることが明らかになった。さらに混晶系において水素原子の τ として $\tau(\text{H})$ 、重水素原子の τ としての $\tau(\text{D})$ を同時に求めることに成功した。その結果混合比 x のすべての範囲で $\tau(\text{H}) > \tau(\text{D})$ という結果が明らかになった。これは混晶の中で、水素原子を含む分子と重水素原子を含む分子の間に相互作用があり、そのため前者は単体で存在するときよりもボンド長が大きくなっていることが明らかになった。この結果はまたスペクトルピークの温度依存性における両者の差異についても矛盾のない説明を与えた。このようにしてラマン散乱の結果から、孤立した水素結合系のダイナミクスとさらに電氣的に中性な2量体分子間の相互作用を求めることに成功した。

以上のような研究成果は物性物理学における相転移の研究に重要な貢献するものである。

よって著者は北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと認める。