

学 位 論 文 題 名

X-ray diffraction study of crystal structures of Rochelle salt in the ferroelectric phase and $\text{NaK}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{RS}_{1-x}\text{ARS}_x)$ mixed crystals

（ロッシェル塩強誘電相及び、ロッシェル塩-アンモニウムロッシェル塩混晶系の結晶構造）

学位論文内容の要旨

ロッシェル塩 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、以下 RS と略す) は、1921年に発見された最初に強誘電体であり、また奇妙な相転移をする物質としても知られている。この物質は、 $T=255\text{K}$ と $T=297\text{K}$ に二つの相転移点を持っており、その中間温度領域にのみ強誘電性を示し、自発分極は a 軸方向に発生する。RS の相転移については、Frazer らによって提案された水酸基（酒石酸分子の $\text{O}(5)\text{-H}$ ）の反転運動というモデルで説明されてきた。しかし、Shiozaki らは、Frazer らのモデルに対し疑問点を指摘していた。最近、Iwata らは二つの常誘電相において中性子回折実験を行ったが、 $\text{O}(5)\text{-H}$ の反転運動を示す結果は得られなかった。

このように、RS は、古くから知られている強誘電体であるが、相転移前後における微視的な結晶構造の変化、特に自発分極を担う分子またはイオンの変位は、明確になっておらずそのため、相転移の微視的なメカニズムも明らかになっていない。本研究の目的は、結晶構造解析により、RS の強誘電相での原子位置を求め、自発分極に寄与する分子、イオンを明らかにすることである。

RS の K^+ を NH_4^+ に置き換えた、アンモニウムロッシェル塩 ($\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、以下 ARS と略す) も強誘電体であるが、 $T=109\text{K}$ に転移点を持ち、自発分極が b 軸方向に発生する。また、強誘電相では a 軸方向に 2 倍の超格子構造になる。また、この二つの結晶は、常誘電相で同型の空間群（斜方晶、 $P2_12_12$ ）で全濃度領域で RS-ARS 混晶 ($\text{NaK}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を作成でき、 NH_4^+ の置換率 x によって、相転移の振舞いから四つの領域 ($0 \leq x < 0.025$, $0.025 \leq x < 0.18$, $0.18 \leq x < 0.90$, $0.90 \leq x \leq 1.00$) に分けられる。

この RS-ARS 混晶については、 NH_4^+ の置換率 x によって相転移の振舞いが多様に変化することから、多くの研究が行われているが、結晶構造の面から研究は行われておらず、 NH_4^+ の置換率 x の変化に対して結晶構造がどのように変化しているのかは不明であった。この混晶系の室温における結晶構造解析を行い、RS との違いを明確にすることも本研究の目的である。

RS の強誘電相における結晶構造を明らかにするため、 $T=308\text{K}$ と $T=243\text{K}$ の

上・下の常誘電相および、 $T=273\text{K}$ の強誘電相で測定を行った。測定には、自動四軸回折計 (Rigaku AFC-5) を用い、強誘電相の測定時には、自発分極の発生する a 軸方向に直流電場を印加し、単分域状態で強度測定を行った。結晶構造解析の結果、 R -因子は、7.4% となった。得られた RS の強誘電相の結晶構造を上の常誘電相の構造と比較すると、 a 軸方向に最も大きな変位をする原子は、水分子の酸素 O(8) であることが明らかになった。同様に、水分子の O(8) と水素結合をしている酒石酸分子のカルボキシル基 (O(3)-C(4)-O(4)) が逆向きに変位をし、それらの原子の変位が a 軸方向に発生する自発分極に大きく寄与していることが明かとなった。原子の熱振動状態については相転移に伴う大きな変化はなく、特に K^+ 、O(8) は大きな異方向性を持っている。

RS では、結晶学的に独立な 2 つの位置に K^+ が存在する。混晶にしたときこの二つの K^+ のサイトでは、 NH_4^+ の占有率は異なる。そこで、それぞれの位置をサイト 1、サイト 2 と呼ぶこととし、2 つのサイトの占有率 α 、 β も他のパラメータと同様に精密化をした。ただし、 K と N の原子座標、異方性温度因子は同一という仮定のもとで解析を行った。

結晶構造の x 依存性を見ると、 x の変化に対し、酒石酸分子内の原子間距離や結合角は、変化しないことが明らかになった。次に陽イオン (K^+/NH_4^+) が位置する 2 つのサイトのまわりの酸素との原子間距離の x 依存性をみると、まず、2 つのサイトでは近接している酸素の数が異なることが明らかとなった。また各サイトの環境の、 x に対する依存性も異なり、サイト 1 の方は $x=0.0$ の近傍で大きな変化をしているのに対し、サイト 2 の方は $x=1.0$ の近傍で急激な変化をしている。また、RS の強誘電相における特徴的な原子変位をしていた水分子の酸素 O(8) は、二つのサイトのほぼ中間に位置し、RS ($x=0.0$) や ARS ($x=1.0$) のときは、2 つのサイトまでの原子間距離はほぼ等しいのに対し、 $x=0.5$ 付近では最大 $0.1\text{\AA}$ ほどの偏りが生じている。

RS の強誘電相における結晶構造解析の結果、水分子の O(8) と酒石酸分子のカルボキシル基 (O(3)-C(4)-O(4)) の変位が、集団変位を示し、この集団変位が自発分極を作り出していることが明確にされた。各原子の熱振動状態の異方性には自発分極発生による顕著な変化は見られなかった。Sandy らによる誘電緩和現象は、前述の集団変位に起因するものと思われるが、秩序-無秩序型相転移をするという明確な結果は得られなかった。さらに低温状態の結晶構造解析を行うこと、誘電緩和時間を調べることなどが必要であろう。

RS-ARS 混晶系の結晶構造解析の結果、二つの陽イオンのサイトの NH_4^+ の違いが明らかになった。また、 NH_4^+ の濃度の変化に対し、二つの陽イオンと近接する酸素との距離の変化が明確にされ、RS と ARS の結晶構造の相違が明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 塩 崎 洋 一 副 査 教 授 徳 永 正 晴
副 査 教 授 八 木 駿 郎 副 査 講 師 野 寄 龍 介

学 位 論 文 題 名

X-ray diffraction study of crystal structures of Rochelle salt in the ferroelectric phase and $\text{NaK}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{RS}_{1-x}\text{ARS}_x)\text{mixed crystals}$

(ロッシェル塩強誘電相及び、ロッシェル塩-アンモニウムロッシェル塩混晶系の結晶構造)

ロッシェル塩 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、以下 RS と略す) は、1921 年に発見された最初の強誘電体であり、強誘電性についての性質が深く研究されている物質でもある。最近の KDP 系結晶の混晶にみられるダイポールガラスの研究に見られるごとく、誘電体中における双極子配列についての競合状態は新しい物性を展開している。ロッシェル塩-アンモニウムロッシェル塩混晶系の存在は古くから知られており、ここでも双極子の配列についての競合が存在するのも自明のことである。ロッシェル塩は分子性結晶であり KDP に較べて結晶構造が複雑な上、双極子配列の競合も KDP 系の場合と異なり強誘電的な配列同士の競合である。本学位論文はこのロッシェル塩-アンモニウムロッシェル塩混晶系の基本物質であるロッシェル塩の強誘電相の結晶構造とこの混晶系の室温における結晶構造を研究したものである。

ロッシェル塩は $T=255\text{K}$ と $T=297\text{K}$ に二つの相転移点を持っており、その中間温度領域にのみ強誘電性を示し、自発分極は a 軸方向に発生する。古くから知られている強誘電体であるあるにも拘わらず、分域構造による実験の困難さのために自発分極を担う分子またはイオンの変位が明確にされていない。本論文ではこの分域構造の問題を克服し、X 線結晶構造解析によりロッシェル塩の強誘電相での原子位置を求め、自発分極に寄与する分子、イオンを明らかにすることができた。自発分極発生機構、分極反転運動などに関する多数の研究が今迄なされているが、この学位論文はそれらの結果に対する微視的モデルを与えることが出来た。

ロッシェル塩の K^+ を NH_4^+ に置換したアンモニウムロッシェル塩 ($\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、以下 ARS と略す) も強誘電体である。これは $T=109\text{K}$ に転移点を持ち、自発分極が b 軸方向に発生する。また、強誘電相では a 軸方向に 2 倍の超格子構造が発生する事が報告されている。この二つの結晶は、常誘電相では同型の空間群 (斜方晶 $P2_12_12$) であり、全濃度領域にわたって RS-ARS 混晶 ($\text{NaK}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) が存在する。相転移の振舞いが NH_4^+ の置換率 x によって変化することから、混晶系は四つの領域 ($0 \leq x < 0.025$, $0.025 \leq x < 0.18$, $0.18 \leq x < 0.90$, $0.90 \leq x \leq 1.00$) に分けられる。この混晶系の物性を知るためには誘電測定等の他に、結晶構造の面からも研究する事が必要であ

る。特に、置換率 x の変化に対して結晶構造がどのように変化しているのかは大変興味の持たれる処である。

注意深い結晶構造解析の結果から、結晶構造は x の変化に対して酒石酸分子内の原子間距離や結合角は変化しないことが明らかになった。陽イオン (K^+/NH_4^+) が位置する 2 つのサイトとそのまわりに配位する酸素との原子間距離の x 依存性には相違があり、2 つのサイトでは近接している酸素の数が異なる。サイト 1 の方は $x=0.0$ の近傍で大きな変化をしているのに対し、サイト 2 の方は $x=1.0$ の近傍で急激な変化をしている。また、RS の強誘電相において特徴的な原子変位をしていた水分子の酸素O(8)は、2 つのサイトのほぼ中間に位置し、RS ($x=0.0$) やARS ($x=1.0$) の場合には 2 つのサイトまでの原子間距離はほぼ等しいのに対し、 $x=0.5$ 付近では最大 $0.1 \text{ \AA}$ ほどの偏りが生じている。

以上のように本学位論文はロッシェル塩の相転移に伴う結晶構造変化とその混晶系の結晶構造に関するもので、今後のロッシェル塩およびその混晶系の物性解明に大きな礎石を与えたもので、誘電体研究分野へ大きな寄与をするものである。

よって審査担当者一同は著者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認めた。