

学 位 論 文 題 名

Study of ammonium Rochelle salt by X-ray  
diffraction using Imaging Plate

(イメージングプレートを使ったX線回折によるアンモニウムロッシェル塩の研究)

学位論文内容の要旨

これは酒石酸ナトリウムアンモニウムの構造相転移を X 線回折実験により研究したものである。この物質は、間接型強誘電相転移をするモリブデン酸ガドリニウムと類似の相転移をするのではないかと考えられており、その構造は、歴史上最初に発見された強誘電体であるロッシェル塩と同型で、ロッシェル塩を構成するカリウムをアンモニウムで置換したものである。そのため、アンモニウムロッシェル塩 (以下 ARS と略す) と呼ばれることが多い。ARS の誘電率はキュリー・ワイス則に従わず、温度によらずほぼ一定の値を持つ。また、相転移温度以下で  $b$  軸方向に自発分極を持つが、通常の強誘電体のように電場によりその分極を反転することができず、応力によってのみ反転できるという性質がある。しかし、その相転移機構に関してはあまり良く分かっていない。単結晶を用いた低温相での結晶構造解析は、結晶が分域構造となるため未だ行なわれていない。低温相での結晶構造は、超格子構造になるという報告があるが、近年の粉末法による結晶構造解析では、超格子反射は観測されていない。他に、インコメンシュレート構造になるという報告もあり、結果に統一性がなかった。そこで、X 線回折実験により相転移機構を解明するため研究を行った。以下に本論文で述べることを 4 項にまとめ、その概略を述べる。

**I. イメージングプレートを用いたワイゼンベルグカメラの製作** ARS の低温相での空間群は、自発歪、分極測定及びロッシェル塩の相転移との類推から知られていたが、実験的な検証は行なわれていなかった。このため、低温相での結晶構造の全体像を明らかにすることが第一と考え、イメージングプレート (IP) を用いたワイゼンベルグカメラ及び IP により得られたデータを解析するコンピュータソフトウェアを開発した。IP は高感度の 2 次元 X 線検出器であり、X 線フィルムに代わるものとして現在多くの医療、生化学などの分野で使われてきている。開発したソフトウェアは、IP に蓄積された回折 X 線の強度分布情報を読み、回折指数及びその積分強度を求めるものである。

**II. 低温相に於ける X 線回折実験** 初めに、製作したカメラを用いてワイゼンベルグ写真を低温相で撮影し、空間群が  $P12_11$  であることを確認した。このとき、 $a$  軸方向に沿う超格子反射が観測された。この結果から、 $a$  軸が 2 倍の格子定数を持つ超格子構造になっていることがわかった。また、低温相で発生する双晶の双晶面が  $a$  軸に垂直であることがわかった。 $c$  軸に垂直な双晶面も発生可能と考えられるが、これは観測されなかった。

続いて、自発歪の温度依存性及び X 線回折強度の温度依存性を測定した。自発歪の大きさは、双晶のために 2 つに分かれて観測されるブラッグ反射の距離から求めた。そして、それらの強度比から、互いに自発歪の異なる分域の体積比を求めた。この体積比は、相転移

直後どちらかの分域の体積が大きいものとして観測されるが、次第に双方の体積が等しくなり、相転移点より 10K くらい低い温度では、ほぼ等しい体積になる様子が観測された。自発歪の大きさは一定で温度変化しないことがわかった。一方、X 線回折強度は温度変化しているのが観測された。特に、相転移点から 10K くらい低い温度までの領域では温度変化が大きい。誘電率の測定でもこの温度領域で温度変化が大きいことが観測される。

III. 相転移の現象論的考察 構造相転移を現象論的に捉えるため、以下の自由エネルギー関数  $G$  を考え、自発歪、誘電率などの物理量の温度依存性を考察した。

$$G = G_0 + \alpha\eta^2 + \beta\eta^4 + \gamma\eta^6 \\ - \{ \pm a_1\eta^2 E_2 \pm a_2\eta^2 X_5 \pm 2a_5\eta^4 E_2 \pm 2a_6\eta^4 X_5 + 2a_{12}\eta^2 E_2 X_5 \\ + 2a_{19}\eta^2 E_2^2 + 2a_{24}\eta^2 X_5^2 + \chi_{22}^0 E_2^2 + s_{55}^0 X_5^2 \}$$

自発歪及び誘電率の温度依存性をもとに自由エネルギー関数の係数を決定すると実験結果をうまく再現できる。係数  $a_{19}$  は通常自由エネルギー関数の展開では無視される係数であるが、これが、転移点近傍での誘電率の減少を表すのに大きく寄与していることがわかった。係数  $\alpha$ 、 $\beta$  及び  $\gamma$  はその他の係数と比べ大きな値であるが、これは自発歪や誘電率が電場依存しないことや、誘電率が温度依存しない性質を表している。

転移パラメータの自乗と観測された回折強度を比べたところ、相転移点直下を除いて良い一致を得た。また、誘電率及び弾性率の温度依存性は、実験結果からは、相転移点直下で少し温度依存しているように観測されるが、この自由エネルギー関数によるシミュレーションではこれらの温度依存性を表現できない。

IV. 分域構造と回折強度の関係についての考察 相転移点直下の誘電率、弾性率及び回折強度の温度依存の不一致が、先に観測された分域の体積比が温度変化している温度領域とほぼ同じであることから、分域構造の温度変化が何か関係しているものと思われる。そのため、回折強度と分域構造との関係について考察を行なった。

ARS は低温相で  $a$  軸方向に格子が 2 倍になることから、反位相境界によって区切られた分域が存在できる。もし、この境界によって区切られた分域からの回折 X 線が干渉性ならば、それぞれの分域の体積比が回折強度に影響を与える。この考えにより超格子反射の強度変化を説明することができる。

しかし、分域構造の形成については、まだ不明なことが多い。今後、低温相の結晶構造の解明と、相転移直下の振舞について X 線回折以外の手法も含めた研究が必要である。特に分域の振舞に関してのマクロ及びメソスコピックな領域での観察も必要と思われる。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 塩 崎 洋 一  
副 査 教 授 三 本 木 孝  
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

## Study of ammonium Rochelle salt by X-ray diffraction using Imaging Plate

(イメージングプレートを使ったX線回折によるアンモニウムロッシェル塩の研究)

アンモニウムロッシェル塩は強誘電性を示すロッシェル塩と室温の結晶構造は類似であるが、その物性はかなり特異である。誘電率はCurie-Weiss則を示さず、温度変化がない。また110K以下で自発分極は持つが通常の強誘電体に見られるように電場でそれを反転させることができず応力によって反転させることができる。これは1970年代に確立され間接型強誘電体の範疇で考えることのできる物質かもしれない。このモデルを基にした現象論の展開による研究が行われている。しかしこの物質は不整合相を持つのか超格子構造となるのか相転移を考えるための実験的基礎が不明確になっているのが現状である。このため申請者はこの点を明確にするため、X線回折による研究を開始した。申請者はこの問題を解決するには逆格子空間内で広くX線回折強度分布をとらえる必要があると考え、イメージングプレートを用いたカメラをまず作成しその解析ソフトも独力で作り上げた。そのシステムを使って確実な測定を行い、不整合相の発生を否定し、超格子構造が出現していることを実証した。さらに超格子反射のX線回折強度の温度依存性および誘電率測定をおこなった。これを用いてこの特異な物質が基本的には間接型強誘電体として理解できることを前述の現象論に検討をくわえ、数値計算をした上で示すことができた。しかし転移点直下の狭い温度領域で見られる2種類の分域の体積比の温度変化、超格子反射強度の温度変化、誘電率の変化などを説明するためには分域の成長を考慮した考察が必要であることを示した。

以上のように申請者は装置作成から始めて、困難な測定を克服した上で、難解な現象がどこまで現状の熱力学的考察で行えるのかを明らかにした。よいアイデアと独力で新しいX線測定装置を築き、得られた測定データを複雑な熱力学関数にのせて議論をしたことは立派な研究能力である。審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を授与される資格が十分にあるものと認めた。