

学 位 論 文 題 名

Phase Transition Dynamics of KHCO_3
Studied by Light Scattering

(光散乱による KHCO_3 の相転移ダイナミクスの研究)

学位論文内容の要旨

水素結合系結晶における同位元素効果の起源を明らかにするために KHCO_3 の相転移ダイナミクスを光散乱によって研究した。 KHCO_3 は結晶中に水素結合によるネットワーク構造を持たないため、相転移機構に対して水素結合ネットワークに起因する複雑な効果が無い。この単純な構造の特徴は、水素結合自体による同位元素効果の研究を可能にした。さらに、水素結合中の 2 つの安定な位置の間のプロトンの運動は $(\text{HCO}_3)_2$ ダイマーのフリップ-フロップ運動と強い相関を持つため、ダイマーの運動を観測することでプロトンの運動を検出できる。本研究ではダイマーの運動を光散乱によって調べることでプロトンの運動における同位元素効果を重水素化結晶 KDCO_3 の結果と比較して明らかにした。

X 線構造解析の研究と超音波研究の結果の間にあった矛盾を解決するために、相転移温度(T_N)近くの横波音響 c_{66} モードのブリルアン散乱スペクトルを観測した。その結果、 c_{66} モードが相転移点においても凍結しないことを見出し、構造解析の結果が支持され、 KHCO_3 は antiferrodistortive 相転移すると結論された。さらに、ダイマーのフリップ-フロップ運動のブリルアンゾーンセンターのモードとして Q_F モードを導入し、 c_{66} モードの不完全な凍結を Q_F モードとの双 1 次結合によって定量的に説明した。

プロトンの運動の同位元素効果を調べるため、 KHCO_3 と KDCO_3 の Q_F モードのブリルアン散乱スペクトルを観測した。図 1 にこの結果より得られた緩和時間の逆数を示す。観測された KDCO_3 の Q_F モードの運動は KHCO_3 のそれよりも一桁程度遅いことが、明らかになった。さらに、緩和時間の波数依存性を調べた結果、中性子で観測する波数領域における Q_F モードの緩和時間も求めることができ、図 2 に示すように KDCO_3 のそれは中性子散乱の結果と良い一致を示した。 KDCO_3 の波数の大きい領域での緩和時間は、 KHCO_3 のものより約 2 倍大きい。このように、 Q_F モードの同位元素効果が初めて示され、ダイマーの運動に水素結合自体に起因する同位元素効果があることが結論された。

このようにして説明された相転移機構に基づくと、せん断応力の印加により相転移そ

のものを制御できることが期待される。そのために、 KHCO_3 にせん断応力を加え、相転移機構を制御することを試みた。それは、 T_N で凍結するダイマーのゾーン境界モード(Q_A モード)と Q_F モードのエネルギーの差は小さいので、せん断応力を KHCO_3 に加えることで、 Q_F モードとの双 1 次結合を通じて Q_F モードのエネルギーを Q_A モードのそれより小さくすることができるからである。したがって、せん断応力の下で Q_F モードが凍結した ferrodistortive 相を実現することが期待できる。せん断応力を KHCO_3 に印加した状態で、ブリルアン散乱実験を行なった結果、期待どおり臨界応力に至るまで Q_F モードは応力とともにソフト化した。図 3 に示されるように本実験で得られた応力-温度相図から、臨界応力よりも大きな応力により誘起される ferrodistortive 相も新しく発見された。これらの結果により、応力によって相転移機構を制御できることが結論された。

本研究によって、 KHCO_3 および KDCO_3 のダイマーの運動の同位元素効果の起源は水素結合自体に起因することが結論された。

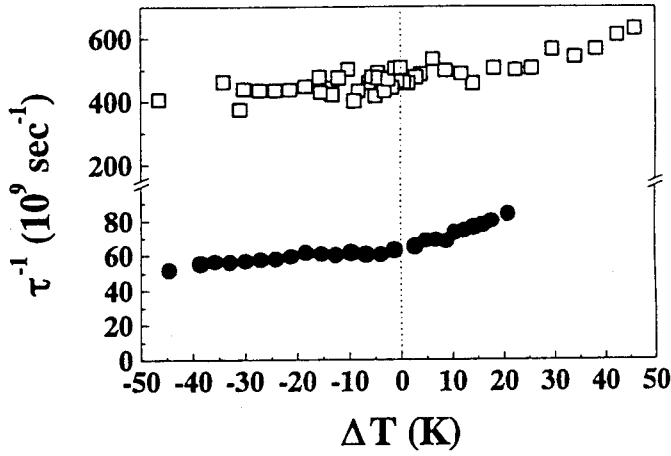


図 1 観測された Q_F モードの緩和時間の逆数の温度依存性。□は KHCO_3 、●は KDCO_3 を表す。

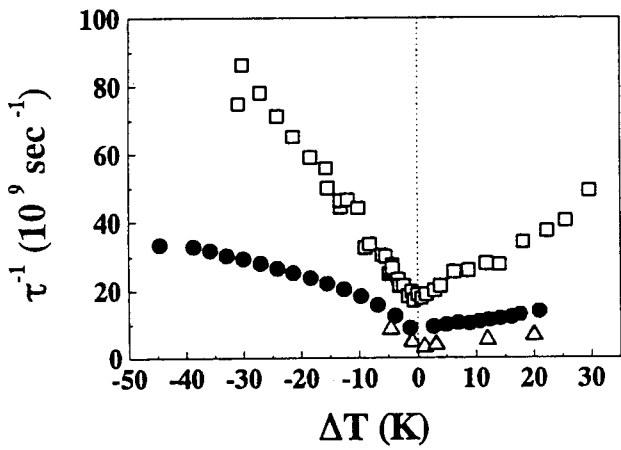


図 2 中性子で観測される波数領域の Q_F モードの緩和時間の逆数の温度依存性。□は KHCO_3 、●は KDCO_3 、△は KDCO_3 の中性子実験で観測されたものを表す。

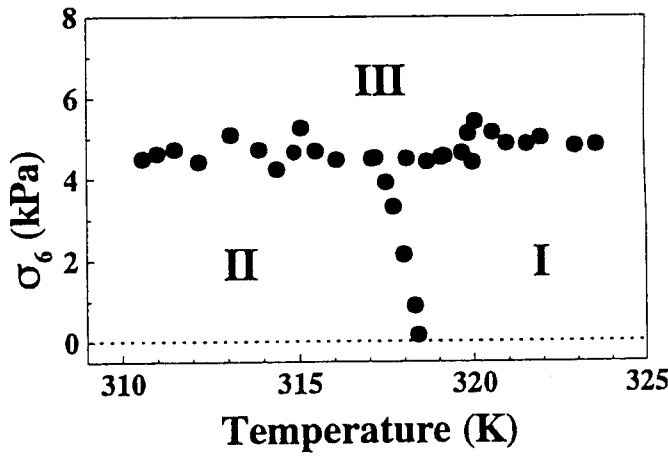


図 3 KHCO_3 の xy -せん断応力-温度相図。I: disorder 相、II: antiferrodistortive 相、III: ferrodistortive 相。

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 助 教 授 市 川 瑞 彦
副 査 助 教 授 辻 見 裕 史

学 位 論 文 題 名

Phase Transition Dynamics of KHCO_3 Studied by Light Scattering

(光散乱による KHCO_3 の相転移ダイナミクスの研究)

水素結合を含む物質は自然界において水から宇宙塵に至る広い範囲で存在し、その物性に水素結合が果たす役割は極めて重要である。特に物質における相転移現象には水素結合の動的性質（ダイナミクス）が顕著に反映されることが多く、数多くの研究の対象になっている。しかしながら多くの場合水素結合は物質中で3次元的空间構造を持つネットワークを構成し、観測される物理量にその空間構造に起因するものと水素結合そのものに起因するものが重畳し、ダイナミクスを解明することが困難になっている。

本論文では水素結合それ自身のみが相転移機構に関与するメカニズムを明らかにするために、水素結合によるネットワーク構造を持たない結晶 KHCO_3 の相転移ダイナミクスを光散乱によって研究した。この結晶の構造上の特徴は、水素結合中の2つの安定な位置の間のプロトンの運動が $(\text{HCO}_3)_2$ ダイマーの方位に関するフリップ-フロップ運動と強い相関を持つ点にある。従ってダイマーの運動を光散乱法で観測することでプロトンの運動を検出できる利点がある。この特徴を利用して本論文においてはダイマーの運動を光散乱で調べ、それによりプロトンのダイナミクスにおける同位元素効果を重水素化結晶 KDCO_3 の結果と比較して明らかにした。

まずX線構造解析の研究と超音波研究の結果の間にあった矛盾を解決するために、相転移温度(T_N)近くの横波音響 c_{66} モードのブリルアン散乱スペクトルを観測した。その結果、 c_{66} モードが相転移点においても凍結しないことを見出すことに成功し、構造解析の結果を支持することで KHCO_3 の相転移は antiferrodistortive であることが結論された。

次にダイマーのフリップ-フロップ運動のモードとして Q_F モード (ゾーンセンターモード) と Q_A モード (ゾーン境界モード) を導入し、 c_{66} モードの不完全な凍結を Q_F モードと音響モードの双1次結合によって定量的に説明することに成功した。さらにプロトンの運動における同位元素効果を調べるため、 KHCO_3 と KDCO_3 の Q_F モードのブリルアン散乱スペクトルを観測した。図1にこの結果より得られた緩和時間の逆数を示す。観測された KDCO_3 の Q_F モードの運動は KHCO_3 のそれよりも一桁程度遅いことが明らかになった。さらに、緩和時間の波数依存性を調べた結果、中性子散乱法で観測される波数領域における Q_F モードの緩和時間も求めることができ、図2に示すように KDCO_3 のそれは実際の中性子散乱実験の結果と良い一致を示した。 KDCO_3 の波数の大きい領域での緩和時間は、 KHCO_3 のものより約2倍大きい。このように、 Q_F モードの同位元素効果が初めて

示され、ダイマーの運動に水素結合自体に起因する同位元素効果が反映されていることが結論された。

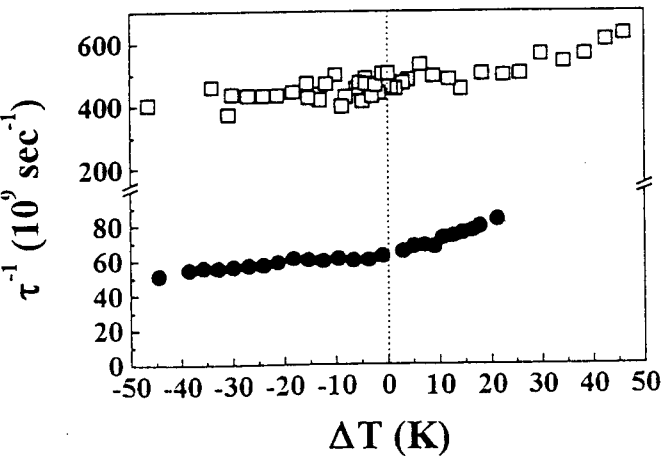


図 1．観測された Q_F モードの緩和時間 τ の逆数の温度依存性。(□; KHCO_3 , ●; KDCO_3)

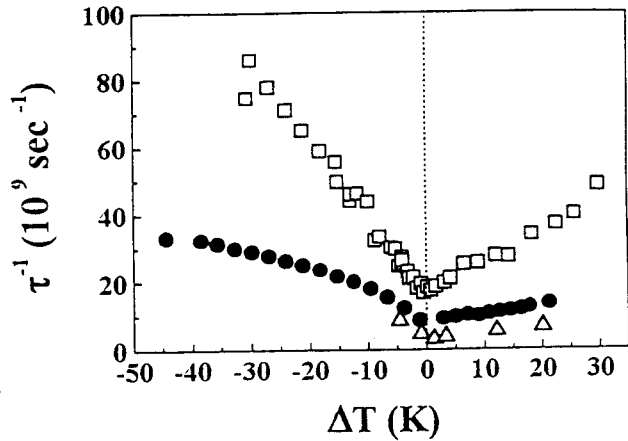


図 2．中性子散乱で観測される波数領域の Q_F モードの緩和時間 τ の逆数の温度依存性。(□; KHCO_3 , ●; KDCO_3 , △; 中性子散乱実験による KDCO_3 のもの)

このようにして解明された相転移機構に基づくと、せん断応力の印加により相転移そのものを制御することが可能である。それは、 T_N で凍結する Q_A モードと Q_F モードのエネルギーの差が小さいので、せん断応力を KHCO_3 に加えることで、せん断歪みと Q_F モードとの双 1 次結合を通じて Q_F モードのエネルギーを Q_A モードのそれより低くすることができるからである。この状態が実現すると Q_F モードが凍結した ferrodis-tortive 相を生じることが期待できる。著者はせん断応力を KHCO_3 に印加した状態でブリルアン散乱実験を行うことにより、 Q_F モードがせん断応力の増加とともにソフト化することを観測した。その結果、図 3 に示されるように応力-温度相図が実験的に得られたことから、臨界応力よりも大きな応力により誘起される ferrodisotortive 相が存在することが新しく発見された。これらの結果により、せん断応力の印加によって KHCO_3 の相転移機構を制御することが結論された。

これを要するに、著者は、 KHCO_3 および KDCO_3 のダイマーの運動のダイナミクスについてその緩和時間の差は水素（重水素）結合自体に起因するという結論を得たものであり、水素結合を含む物質系に対してその相転移機構の微視的な解明をした貢献は大なるものである。

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られる。

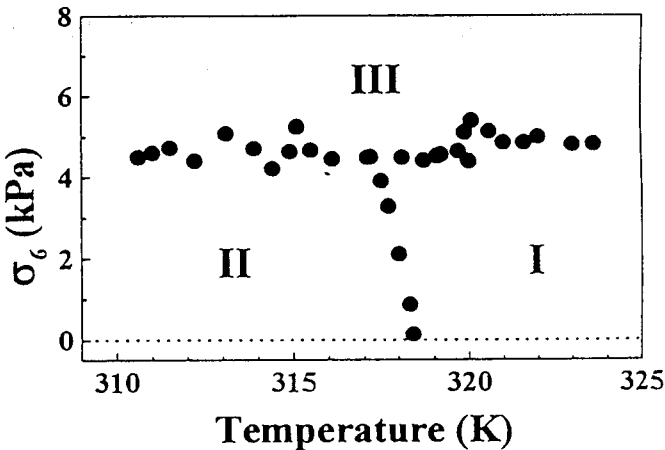


図 3． KHCO_3 の xy せん断応力-温度相図。I; disordered 相, II; antiferrodis-tortive 相, III; ferrodistortive 相。