

学 位 論 文 題 名

X-ray diffraction study of the crystal structure
in the paraelectric phase of Rochelle salt

(X線回折によるロッシェル塩の常誘電相における結晶構造)

学位論文内容の要旨

ロッシェル塩 $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (RS) は、1921年Valasekによって最初に強誘電性が発見された物質である。RSは、室温付近の中間温度領域でのみ強誘電性を示し、相転移のメカニズムは誘電率測定や光散乱実験の結果から、秩序-無秩序型、変位型それぞれを支持する結果が報告されている。しかし結晶構造解析の立場からこの物質の相転移機構は未だ明確にされていない。そのためより精度を上げた注意深い結晶構造解析を行う必要がある。本研究は、RSの相転移機構を解明するために常誘電相における精密X線結晶構造解析を行い、常誘電相はdisorder構造になっていることを示したものである。

1、実験および構造解析

X線回折実験は、4軸型回折装置 (Rigaku AFC-5R) を用いて高温側常誘電相 ($T=313\text{K}$, 308K , 306K , 303K , 298K)、低温側常誘電相 ($T=253\text{K}$, 248K , 244K , 243K , 238K , 233K , 223K , 213K , 203K , 193K , 173K , 153K) で行った。実験で得られた全ての反射 (5203個、 $T=308\text{K}$) を用いて構造解析を行った結果、R因子は0.045 ($T=308\text{K}$) に収束した。更に精密化を行うために、構造解析の最終結果を使ってD-合成を行ったところ、いくつかの原子の近くに大きな電子密度の引き残りが観測された。引き残りの存在が確認されたのは、 $T=313\text{K}$, 308K , 306K , 303K , 298K (高温側常誘電相)、 $T=244\text{K}$ (低温側常誘電相) であった。そこで2つのサイトに原子が占める割合を1:1と仮定して、スプリットアトム法で構造解析を続けた。その結果R因子は0.040に収束し、電子密度の引き残りも小さくなった。disorderが観測された原子は、カリウムイオン、ナトリウムイオン、および水分子、酒石酸分子の酸素原子であった。

2、disorderした原子の平均位置の温度変化

原子座標および原子間距離の値を比較することにより、disorderがないものとして解析した結果の原子位置は、2サイトのdisorderを仮定して解析した結果の原子位置の平均位置になっていることが分かった。この平均位置の温度変化を調べると、4種類の水分子の酸素原子が、カリウムイオンに対して変位していることが

分かった。これらの変位量は、測定した温度範囲で約0.05–0.15 Åであった。disorderした2サイト間の距離に単調な温度変化はみられず、その距離は約0.3 Åであった。また酒石酸分子内の結合距離、結合角は温度変化せず、炭素原子がつくる平面の方向余弦も温度変化しなかった。このことから酒石酸分子の形状および配向は温度変化していないと考えられる。

3、disorder構造の解釈

RSの高温側、低温側常誘電相においてdisorder構造が観測された。この実験事実から、RSの相転移機構を考えると以下の3つの可能性が考えられる。

- A. 典型的な秩序-無秩序型相転移
- B. 三井モデル
- C. 変位型相転移

RSは低温側常誘電相でもdisorder構造であり、極低温領域まで相転移を持たない。このことからRSの相転移が典型的な秩序-無秩序型であると考えすることは困難である。この問題は、三井モデルを考えることによって解決される。三井モデルでは高温側、低温側常誘電相の単位格子内でb軸方向にantiferro的な配列をした大きさの等しい2種類の双極子が存在する。この双極子はミクロな永久双極子の秩序無秩序型配列で作られる。強誘電相ではこの2種類の双極子の大きさが独立に変化して、これらの差分がa軸方向の分極発生に寄与している。三井モデルで考えられている双極子の実体は次のように考えることができる。酒石酸分子や水分子の酸素原子は、カリウムイオンやナトリウムイオンに配位している。酸素原子のdisorderは、陽イオンのdisorder運動に連動しているものと考えることができる。このdisorder変位パターンは常誘電相における結晶構造の対称性を満足し、なおかつ陽イオン-酸素原子間の距離がdisorderによって変化しないように決めることができた。その結果、三井モデルで考えられる2種類の双極子は、陽イオンと酸素原子のつくる2種類のパターンのdisorder構造として捉えることができた。またこのように考えた三井モデルの実体が強誘電相で極性をもつためには、強誘電相においてもdisorder構造が存在している必要があり、このことを示唆する結果が、いくつかの原子について温度因子の温度変化を調べることにより得られた。

本研究ではRSの相転移機構が変位型であるということを積極的に支持する結果は得られなかった。しかし変位型相転移の特徴が結晶構造の上でどこに現れるかは、強誘電相における結晶構造変化の研究が必要である。

本研究によって、RSの高温側、低温側常誘電相ではdisorder構造であることが明らかになった。また常誘電相におけるdisorder構造を三井モデルに基づいて考察することによりRSの相転移機構は、秩序-無秩序型であることが強く示唆された。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 塩 崎 洋 一

副 査 教 授 八 木 駿 郎

副 査 教 授 徳 永 正 晴

副 査 助 教 授 市 川 瑞 彦

学 位 論 文 題 名

X-ray diffraction study of the crystal structure in the paraelectric phase of Rochelle salt

(X線回折によるロッシェル塩の常誘電相における結晶構造)

ロッシェル塩は強誘電体として最初に発見された物質で、その大きな圧電性のために広く圧電素子として利用されてきた物質である。しかし強誘電性が -18°C で消滅し、再度常誘電相になるなど温度に対して通常のオーダーパラメーターの発達過程が不明な点が多く、重要な物質であるにもかかわらず、その相転移の機構が明確にされてない物質である。

本論文はX線結晶構造解析の手法により強誘電相の両側の温度領域で明確にディスオーダーの存在を示し、この物質の相転移が基本的には秩序—無秩序型のものであることを明確に示した。さらにここから踏み込んで、この物質の相転移機構がMitsui-modelに対応させて理解できることと、相転移機構の完全な理解のためには更に何を知ればよいかを示した。これまで相転移機構について幾多の研究がありながら決定的な結論に至る実験的証拠に欠けていたが、本論文で述べられているように現在のX線結晶学の限界に近いところで貴重な展開がなされたことに大変立派な意義を認めるとともに、実験結果の解釈としてMitsui-modelと対応させ、ミクロな双極子が何かを示したことも大変有意義である。

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。