

学 位 論 文 題 名

Unusual motion of isolated twin boundary in (TMTSF)₂X

((TMTSF)₂X における孤立双晶境界面の特異な運動)

学位論文内容の要旨

本研究の題材である有機錯体 (TMTSF)₂X の針状単結晶に外力を加え、結晶の一部を折り曲げるように双晶変形させることができる。多くの場合、結晶の一部が双晶変形し 2 枚の境界面（以後 kink と呼ぶ）がペアになって生じる。さらに外力を加えると kink は一次元軸方向に沿って運動する。その運動についてはこれまで研究がおこなわれていなかったが、私は単結晶中で巨視的な形態をもち、かつ孤立した境界面が外力の下でどのような運動を示すかという点に興味を持った。様々な境界面の運動に関するこれまでの研究では、磁化などの測定量には境界面の生成・消滅や境界面間の相互作用などの影響も含まれ、孤立した境界面の動的性質を直接的に取り出すことができなかった。外部駆動力に対して最終的にどう変化したかだけでなく、そこに至る過程をリアルタイムに観察することによって、運動を支配する要因を知ることができる。このため、境界の運動を解明するためには運動をリアルタイムで観察することが、境界運動の動的性質を解明するために非常に重要であると考えた。本研究では、単結晶の有機錯体(TMTSF)₂X に発生させた孤立した双晶境界面に外力を加え、繰り返し運動の観測により、境界面の運動を支配する要因を明らかにすることが目的である。

まず X 線（振動写真）で境界の左右の方位の関係を調べた結果、折れ曲がり が双晶変形によるものであることを確認した。

kink 付近の微細構造を解明するために、光学顕微鏡・原子間力顕微鏡(AFM)・走査型電子顕微鏡(SEM)による観察をおこなったところ、以下の結果を得た。サブミクロンスケールで見ると、kink は湾曲したり凸凹になったりせずまっすぐであり、シャープに母相(parent part: P-part)から 双晶相(twinned part: T-part)に移り変わっていることを確認した。また、kink の幅は最大でも 20nm しかないことを確認した。更に、運動の痕跡や、2 枚の kink を対で消滅させた痕跡は認められなかった。その一方で、10~100 nm にわたってゆるやかに T-part から P-part に移り変わる境界（round kink）も存在することを見出し、X 線回折の結果、その両側が互いに鏡映対称であることを確認した。つまり、形態を観察する限り、round kink 以外の境界面は一枚の薄い平板であると考えることができる。

一定外力下での kink の位置の時間変化をリアルタイムで観察した。双晶変形した単結晶の一端を固定し、他端に一定の外力を加え続けることによって、孤立境界面を運動させた。運動の様子は、①光学顕微鏡を通して CCD カメラに送り、その映像をビデオデッキで録画し、1 コマごとの境界面の位置の時間変化を測定する方法と、②非接触型のレーザ変位計により、境界面の位置の時間変化を測定する方法の 2 通りでおこなった。結晶内の同じ領域内で kink を繰り返し動かした。まず、運動前に start 地点 (x_{start}) で一定時間 (t_{start}) 待機させ、その後一定外力を加えて境界面を運動させる。end 地点 (x_{end}) で一定時間 (t_{end}) 待機させたあと、一定速度で x_{start} まで境界面を押し戻す。これを 1 サイクルとして、繰り返し観測をおこなった。このようにして、運動の再現性を高めると共に、それぞれのパラメータの影響を分離することができた。なお、全ての測定は室温でおこなった。

外形からは kink は上述のように単純な板であるが、以下のような特異な運動をするを見出した。

- ①速度は場所に強く依存する。
- ②kink は間欠的に運動する。間欠運動は結晶内の決まった場所で生じるため、結晶内の不純物などによってピン止めされた kink がなんらかの原因で再び運動を再開すると考えられる。運動速度(v)と途中の停止時間(t_{im})のパラメータ依存性からは、両者には定性的に大きな違いはない。しかし、運動状態と停止状態との移り変わりは不連続である。一時停止は単に速度=0 の極限ではなく、kink の運動の持つ1つの本質的な現象である。
- ③同じ領域内を運動させても、向きが違うと速度が2桁以上も異なる。この現象はどの結晶においても見られる。P-part が大きくなる向きの速度が常に大きい。つまり、P-part と T-part は等価ではなく、T-part は P-part に比べて不安定であり、結晶内部に左右非対称な内部応力が発生している。また、結晶によっては、外力を加えなくても kink が自発的に運動する領域が存在する。この自発運動も必ず P-part が増大する向きにしか生じない。自発運動は非対称な内部応力が大きい場合である。
- ④測定した範囲内では、速度は外力に対して指数関数的に増加する。しかし、静止摩擦に相当する臨界外力 F_c 以下では速度はゼロであると推測される。
- ⑤kink を結晶の同じ領域内を同じ方向に運動させても運動速度が大きくばらつく。これは、まだ制御されていないパラメータの存在を示す。実験の結果、P-part の増加する kink の運動は「直前に T-part であった時間の長さ (t_{wait})」とともに急激に減少することを見出した。kink の直前の運動、すなわち直前の P-part から T-part への変換によって結晶に何らかの変化が生じ、この変化の緩和とともに運動速度が減少することを意味する。速度は t_{wait} の増加とともに明らかに指数関数的ではなく、べきに近い関数で減少することがわかる。つまり、 t_{wait} 中の緩和は、1つの緩和時間を持つような単純な緩和過程ではない。 t_{wait} の影響が速度の絶対値には依らないことを見出した。つまり、速度に依存する粘性が変化するのはではなく、kink に働く有効応力の大きさを変えていることを意味する。更に、kink の運動には有限の臨界応力が存在し、 t_{wait} の増加は臨界応力を増加させていることを意味する。また、 t_{wait} と共に増加する内部応力は方向依存を導く成分とは完全に分離でき、どちらの向きにも働くことを見出した。
- ⑥ t_{end} とともに kink の運動速度が大きくなる。つまり、kink は直前の押し戻し運動のみならず、それ以前の運動の影響も受ける。P-part が増加する向きに運動するとき、P-part の時間が長いほど、T-part の時間が短いほど P-part の増加する速度は大きい。しかし、一度運動するとそれ以前の運動の影響は急激に減少し、直前の運動の影響が支配的となる。

以上から、kink の運動にはなんらかのメモリー効果が存在し、kink の運動は外力・温度などのパラメータだけでは決まらない。境界面の運動は媒質の変化をもたらし、その変化によって境界面の運動自身が大きく影響される。これは、境界面は剛体ではなく、位置以外の自由度を持ちうることを示している。固体中の様々な境界面の運動も、媒質になんらかの変化をもたせるとすると、同様に媒質の変化に運動が大きく影響されるであろう。kink の運動によって、結晶内部にどのような変化が生じ、kink の運動にどのように影響を及ぼすかについての研究は今後の課題となる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 三 本 木 孝
副 査 教 授 八 木 駿 郎
副 査 助 教 授 根 本 幸 児
副 査 助 教 授 川 端 和 重

学 位 論 文 題 名

Unusual motion of isolated twin boundary in (TMTSF)₂X

((TMTSF)₂X における孤立双晶境界面の特異な運動)

固体にはエネルギー密度が一様な領域を区分するような種々の境界面がある。境界面は外場の下で運動することができる。面に内在する多くの自由度と媒質の不均一性との相互作用により、運動は複雑となることが期待される。また、境界面の動き易さは磁性材料・メモリー材料などの特性を支配し、実用的にも重要である。

申請者は有機錯体(TMTSF)₂Xの針状単結晶を双晶変形させ、孤立した境界面を作った。独特の測定装置を自作し、外部応力の下で孤立境界面の運動を室温で観測した。

まず、X線回折により境界面の左右の方位の関係を調べ、面が双晶境界であることを確認した。また、原子間力顕微鏡・走査型電子顕微鏡により、境界面が分解能の範囲で平面であり、その幅の上限が20nm以下であることを見出した。すなわち、静止した双晶境界面は、一見、薄い剛体平板に近い。

次に申請者は一定外力下での双晶境界面の繰り返し運動をリアルタイムで観察し、以下のような特異性を見出した。

- ① 速度は場所に強く依存する。これは結晶内の欠陥などが不均一に分布し、ピン止め力の空間分布が不均一となる結果であることを示す。
- ② 運動は間欠的である。運動速度と停止時間のパラメータ依存性からは、両者には定性的に大きな違いはないが、運動状態と停止状態の移行は不連続であり、一時停止は単に速度＝0の極限ではないことを示す。
- ③ 同一領域内の運動速度は、その向きに大きく依存する。極端な場合には外力なしに運動する。変形領域の不安定性を示す結果である。
- ④ 速度の外力依存性から、静止摩擦に相当する有限な臨界応力の存在が結論される。
- ⑤ 速度は運動開始前の待ち時間とともに急激に低下する。直前の逆向き運動により媒質に誘起された何らかの変化の緩和とともに速度が減少することを意味する。速度の外部応力および待ち時間依存性から、後者は粘性に相当する動摩擦力ではなく臨界応力を増加させることを見出した。

以上の結果から、申請者は境界面の運動が媒質の変化をもたらし、その変化によって双晶境界面の運動自身が大きく影響されることを見出した。これは、双晶境界面は剛体面ではなく、多くの内部自由度を持つことを示すもので、固体内の様々な境界面に共通する特徴であると主張した。

これを要するに、著者は、固体中の孤立した双晶境界面の特異な運動に関する新知見を得たものであり、非線形実験物理学に貢献するところ大なるものがある。

よって申請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る。