

氏名	柴田 肇
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和 63 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学位論文題目	静水高圧下の光散乱を用いた強誘電体 KH_2PO_4 の 相転移に関する研究
指導教官	東北大学教授 池田 拓郎
論文審査委員	東北大学教授 池田 拓郎 東北大学教授 猪苗代 盛 東北大学教授 渡辺 剛 東北大学助教授 山田 昌 東北大学助教授 近藤 泰洋

論文内容要旨

圧力は温度と並び、系の状態を指定する基本的な熱力学的変数のひとつである。従って物質の相転移機構を研究する際、温度だけでなく圧力も同時に変化させて実験を行なうことは単に温度を変化させるだけの実験に比べてはるかに多くの情報を提供してくれるものと考えられる。強誘電体 KH_2PO_4 (KDP) は圧力をかけることにより相転移温度が大きく変化することが知られており、圧力はこの物質の相転移機構に大きな影響を与えるであろうことが容易に想像される。従って圧力を変化させることは KDP においては特に重要な意味を持ち、更に広い視野から眺めて圧力と物質との相互作用を考える高圧物理学という面からも興味深い対象である。

光散乱実験は強誘電体の相転移機構を解明する上で非常に有力な実験手段のひとつである。その理由はそれが結晶の巨視的な分極の揺動の動力学を直接反映するからである。KDP は古くから良く知られた代表的な強誘電体であるが、その相転移機構はいまだ十分に解明されているとはいえない。強誘電体の相転移機構としては秩序無秩序型と変位型の二種類が考えられる。光散乱実験においては、秩序無秩序型で緩和モードと呼ばれる緩和型のセントラルピークが出現し、変位型でソフトモードと呼ばれる共鳴型のフォノンピークが出現する。しかし、KDP においてはこれらのモードが両方とも出現すると報告がされており、このことが逆にこの物質の相転移機構に対する解釈を混乱させる一因となっている。従って静水高圧下の光散乱という実験手段によってこれらのモードの存在を確認することは KDP の相転移機構を解明する上で重要な手掛りとなるであろうと思われる。

以下、本論文の概要について各章ごとにまとめる。

第1章 序 論

本章は、KDP研究の背景と本研究の目的および構成について述べてある。上に述べたようにKDPの相転移機構の解明には低温高圧下における光散乱実験が必要であり、それによって緩和モードとソフトモードを確認する必要がある。そこで本研究においては以下の3点を目的とした。(1)液体窒素温度までの低温で6 kbar程度までの静水高圧下の光散乱測定を行なうために、圧力媒体として気体ヘリウムを用いた高圧系を安定に働かせることのできる技術確立すること。(2)上述の緩和モード及びソフトモードの存在を判定すること。(3)それらの温度・圧力依存性を詳細に検討してKDPの相転移機構を考察すること。

第2章 静水高圧下光散乱測定法

本章は、低温高圧下において光散乱の測定を行なうために用いた実験技術について述べてある。本研究で必要とする、液体窒素温度近傍で静水高圧を実現するためには、液体圧力媒体は凍結して使用できない。従って圧力媒体としてヘリウム気体を使用する必要がある。また光散乱においてKDPの緩和モードの出現する波数領域は $0\sim 10\text{ cm}^{-1}$ であるが、1台の分光器ではこの領域をカバーすることができない。このように本研究においては低温高圧技術と分光技術の両面において新しい技術の確立が必要である。まずヘリウム気体を圧力媒体に用いて液体窒素温度近傍まで使用でき、かつ低波数領域を低迷光でS/N比良く光散乱を行なうことができるような低迷光光散乱高圧セルを製作した。また同時に、室温で用いるためのラマン散乱用高圧セルを製作したが、これはソフトモードを高圧下で観察するために用いた。次に $0\sim 10\text{ cm}^{-1}$ という低波数領域の測定のために、ファブリ・ペロ干渉計を2台直列に接続し両者の挿引波数を完全に同期させているタンデム系を開発した。タンデム系自体は別に新しい系ではないが、 $0\sim 10\text{ cm}^{-1}$ という広い波数領域をカバーするために構成された例は少なく、本研究における重要な成果のひとつである。

第3章 静水高圧下KDPの相転移点近傍における光散乱

本章は、緩和モードと考えられているモードの高圧下での相転移点近傍における測定結果について述べている。このモードの形状は常圧下ではセントラルピークである。しかし、もし高圧をかけることによりその形状がフォノンピークに変化するならばソフトモードであり、セントラルピークのままならばソフトモードとは別個に存在する緩和モードであると判断される。前者の場合にはセントラルピークは過減衰したソフトモードの一部を見ているに過ぎない。

0.95 kbar, 2.15 kbar, 2.80 kbar, 4.17 kbarの4種類の圧力を固定し温度を変化させて分光測定を行なったところ、この圧力の範囲内では注目しているモードの形状は常にセントラルピークのままであり、フォノンピークへの変化は見出されなかった。従ってこのモードの正体は緩和モードであると結論された。この結論は本研究における最も重要な成果のひとつである。

緩和モードのスペクトル線幅からそのモードの緩和時間 τ を求めると、いかなる圧力においても、

温度が相転移温度に近づくにつれて τ が増大するという臨界緩和現象が見出された。このことはこのモードがこの物質の相転移機構と深く関わっていることを示している。

第4章 静水高圧下KDPの室温におけるラマン散乱

本章は、ソフトモードと考えられているモードを室温・高圧下において測定した結果について述べている。このモードの形状は常圧下においては緩和モードと同様セントラルピークでその幅広い裾野を形成しているが、高圧をかけることによりフォノンピークへ変化することが以前にPercyによって示されている。しかし、その後この事実を再確認した報告は無い。その理由は、注目すべき波数領域が比較的低位(0~200 cm⁻¹) 低迷光で光散乱を行なう必要があるが、高圧下において低迷光の光散乱を行なうことは、たとえ室温で行なうとしても、技術的に非常に困難なためである。

測定はシリコンオイルを圧力媒体に用いて室温でのみ行なった。1.5 kbar, 6.5 kbar, 8.0 kbarの圧力下の測定によれば、最初セントラルピークであったモードの形状が、高圧下においてフォノンピークに変化することが確認された。この結果の解析から、高圧をかけることによってこのモードの固有振動数は増大し、減衰定数は減少することが分かった。これらの結論は既報の結果と矛盾しない。

第5章 KDP 緩和モードの圧力依存と相転移機構に関する考察

本章は、第3章で得られた緩和時間 τ の温度・圧力依存性に対して分子場理論的な考察を加え、得られた結果を用いて緩和モードの起源とKDPの相転移機構について考察した結果を述べてある。考察にあたって、相転移を特徴づけている変数の間に相互作用が無く各々が孤立していると考えたときの変数の仮想的な運動を、素過程の運動として導入した。各圧力における τ の温度依存性をキュリー・ワイス則で解析することにより、結晶中の双極子の素過程の運動の緩和時間、すなわち双極子が孤立したと仮定したときの緩和時間 τ_0 を求めた。その結果 τ_0 は圧力に対して非常に良い線形性で単調に減少し、その圧力係数は $d\tau_0/dp = -0.245 \times 10^{-13}$ (s/kbar)である事が分かった。この結論は本研究において第3章のそれに次ぐ重要な成果である。

KDP型の強誘電体はその中に水素結合を持つことが特徴であるが、水素結合中のプロトンを分極の動力学的性質を支配している要因と仮定して、プロトンの素過程の運動の緩和時間 τ_p を計算により求め、これにより τ_0 の絶対値や圧力依存性を説明することを試みた。 τ_p の計算にあたってはアーレニウス型の温度依存性を仮定し、またプロトンの置かれているポテンシャルにはMorse関数を仮定した。計算の結果、 τ_p は τ_0 と絶対値的には妥当な一致を見、圧力に対する単調減少の定性的な説明もできたが、圧力依存性についての十分な説明はできていない。

第6章 結 論

本研究における結論を要約すると、以下の通りである。

(1) KH₂PO₄の相転移に関連して、緩和モードではないかと従来考えられて来たセントラルピークの温度・圧力依存性を、0~10 cm⁻¹の領域で液体窒素温度近傍の約4 kbar程度の高圧下まで精

密測定し、そのピークの正体が緩和モードであることを確定した。

(2) 上記緩和モードに対して孤立した双極子の緩和時間 τ_0 の圧力依存性を求め、圧力に対して極めて良い線形性で減少することが分かった。

(3) ソフトモードと従来考えられて来たモードを温室において8 kbarの高圧下まで測定し、従来確認されていた通りフォノンピークへ移行することを再確認した。

(4) 以上の測定結果の収集を可能とするような技術的蓄積を得た。特に、液体窒素温度近傍・約6 kbarという低温高圧下における精密光散乱技術の確立は世界的にも例が少なく、本研究における大きな成果であると考えられる。

審査結果の要旨

圧力は温度と並んで重要な示強変数であり、強誘電体の相転移の研究に欠かせない。KH₂PO₄ (KDP) は古くから知られた強誘電体であるが、転移機構は十分に解明されたとはいえず、高圧下の光散乱による研究は、その一つの手掛りを与えるものと思われる。しかし、KDPの転移点は123 Kの低温であるため、どの液体圧力媒体も凍結して使用できない。本論文は、気体ヘリウムを圧力媒体として、100 Kの低温、数 kbar までの高圧下の光散乱実験を可能とし、緩和モードの圧力依存性を明らかにした研究の成果を述べたもので、全編6章よりなる。

第1章は序論で、KDPの相転移に関する光散乱研究上の問題点を明らかにしている。

第2章では、低温高圧下の光散乱測定法を述べている。先ず、低迷光高圧セルを作製し、気体ヘリウムを圧力媒体として、所要の温度、圧力までの実験を可能にしている。又、自由スペクトルレンジの異なる二台のファブリ・ペロー干渉計を同期して用い、従来困難であった5~15 cm⁻¹ 領域の光散乱実験を可能にした。これらは、世界的にも高水準に属する仕事である。

第3章は、上の方法により、静水高圧下におけるKDPの相転移近傍の光散乱を測定した結果を示している。即ち、0~15 cm⁻¹の光散乱実験によって、緩和モードの存在を確認すると共に、緩和時間の温度、圧力に対する依存性を明らかにしている。

第4章では、相転移に関する補助的実験として、室温の高圧下ラマン散乱におけるフォノンモードを測定し、その圧力依存性を確かめている。

第5章は、緩和モードに関する解析を試みたものである。即ち、第3章の結果より、プロトン遷移に関係する双極子の動的素過程の緩和時間の圧力依存性を求め、他方、二極小ポテンシャルを仮定して計算した値と比較しており、フォノンモードとの結合を十分に採り入れてはいないが、オーダー的には妥当な一致を見ている。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、100 Kの低温でも使用できる数 kbar までの高圧セルを作製し、更に、光学系を改良して低波数域の光散乱測定を可能とし、KH₂PO₄の緩和モードの圧力依存性を明らかにしたもので、応用物理学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。