



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	孤立水素結合結晶KHC03の相転移ダイナミクス：せん断応力によるダイマー間相互作用の制御
Author(s)	高坂, 繁弘
Citation	電子科学研究, 5, 58-59
Issue Date	1998-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/24409">https://hdl.handle.net/2115/24409</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_P58-59.pdf



# 孤立水素結合結晶 $\text{KHCO}_3$ の相転移ダイナミクス —せん断応力によるダイマー間相互作用の制御—

相転移物性研究分野 高坂繁弘

$\text{KHCO}_3$  の横波弾性  $c_{66}$  モードの  $xy$ -せん断応力依存性と温度依存性を  $90^\circ$  ブリルアン散乱で観測した。 $c_{66}$  モードの異常から、 $xy$ -せん断応力-温度相図を得た。 $xy$ -せん断応力によって誘起される強歪相の存在は、せん断応力を用いた  $(\text{HCO}_3)_2$  ダイマー間相互作用の制御に成功したことを示唆する。

孤立水素結合  $\text{KHCO}_3$  結晶（以下  $\text{KHCO}_3$  と書く）は、2つの炭酸基 ( $\text{HCO}_3$ ) が2つの水素結合によって結合し、1つの平面形の2量体 ( $(\text{HCO}_3)_2$  ダイマー) を構成する。ダイマー内に水素結合が閉じているため、結晶内に水素結合ネットワークはない。そのため、 $\text{KHCO}_3$  は孤立水素結合結晶に分類される。水素結合ネットワークに影響されない水素結合のダイナミクスの研究に適している。 $\text{KHCO}_3$  は、318 K ( $T_N$ ) で秩序-無秩序機構の1分子単位をダイマーとした、反強歪相転移する。高温相 (I相) においてダイマーは2つの安定位置を同じ確率で占め、無秩序である。そして、低温相 (II相) においてダイマーは互い違いの反強歪 (antiferrodistortive) 配置 ( $Q_A$  モード) を取り、秩序を持つ。したがって、II相の構造は  $Q_A$  モードが支配しているといえる。

$\text{KHCO}_3$  の横波音響  $c_{66}$  モードは  $T_N$  の近くでソフト化傾向を示す<sup>[1]</sup>。対称性の考察より、この異常は、 $c_{66}$  モードと双一次結合しているダイマーの同位相の強歪 (ferrodistortive) 配置モード ( $Q_F$  モード) のソフト化に起因することがわかる。よって、 $Q_F$  モードも、弾性定数のような巨視的物理量の異常を起こすことから、相転移において重要な役割を果たす。

$Q_A$  と  $Q_F$  の各緩和モードの緩和時間は、ダイマー間相互作用の強さを表す。反強歪相転移において、緩和時間は  $Q_A$  モードの方が  $Q_F$  モードよりも大きい。ところで、 $Q_F$  モードに共役な外場 ( $F_{Q_F}$ ) は、ダイマーに同位相配置をとらせる力である。だから、外場  $F_{Q_F}$  を結晶に加えると同位相配置がよ

り安定になり、 $Q_F$  モードの緩和時間がより大きくなる。弾性  $xy$ -せん断応力 ( $\sigma_6$ ) は、弾性  $xy$ -剪断歪に共役な外場であるが、 $c_{66}$  モードと  $Q_F$  モードの結合を通して、間接的に外場  $F_{Q_F}$  として働く。そこで、応力  $\sigma_6$  を結晶に加えて  $Q_F$  モードの緩和時間を  $Q_A$  モードのそれよりも大きくすることで、 $Q_F$  モードが  $\text{KHCO}_3$  の構造を支配する強歪相が出現することが期待される。

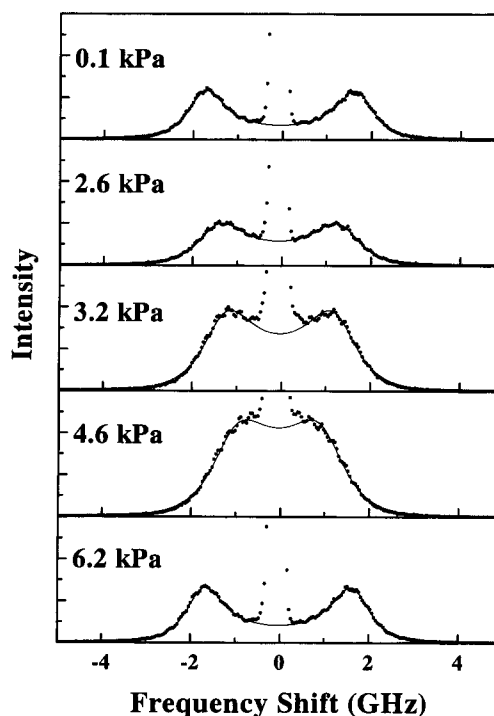


図1 温度317.2 Kで各応力  $\sigma_6$  における  $c_{66}$  モードの  $90^\circ$  ブリルアンスペクトル

対称性の考察により、強歪相の結晶形はI、II相の

結晶形と異なる。 $c_{66}$ モードは、晶形の変化に敏感であり、相変化の探針として適している。この研究の目的は、 $xy$ -剪断応力 $\sigma_6$ を用いてダイマー間の相互作用を制御し、強歪相を発見することである。そのため、 $xy$ -剪断応力 $\sigma_6$ の下で $c_{66}$ モードを $90^\circ$ ブリルアン散乱で観測した。

応力 $\sigma_6$ によって誘起される新しい相を発見するために、一定の温度で応力 $\sigma_6$ を加えながら、 $c_{66}$ モードを観測した。図1は、温度 $T=317.2$  Kにおけるいくつかの応力 $\sigma_6$ における $c_{66}$ モードのスペクトルである。応力 $\sigma_6=4.6$  kPaにおいてブリルアンピークがレーリーピークに重なっていることから、 $c_{66}$ モードがかなり大きくソフト化していることがわかる。図2は、温度 $T=317.2$  Kにおける $c_{66}$ モードの周波数の応力 $\sigma_6$ 依存性を示す。臨界応力 $\sigma_{6c}$ でモードの周波数が最低の値を持つ。もし、いっさい相転移が起こらなければ、モードは応力の増加とともに一様に大きくなるはずである。この結果により、 $\sigma_6=4.5$  kPa以上の応力 $\sigma_6$ によって強歪相が誘起されることがわかった。強歪相の相境界を調べるために、温度 $T_N$ の近傍で各温度の臨界応力 $\sigma_{6c}$ を調べた。

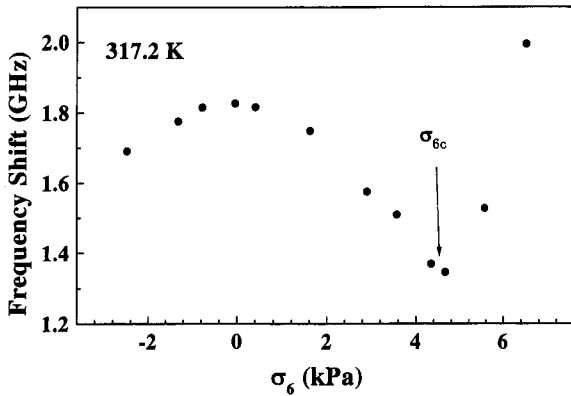


図2 温度 $317.2$  Kにおける $c_{66}$ モードの周波数の応力 $\sigma_6$ 依存性

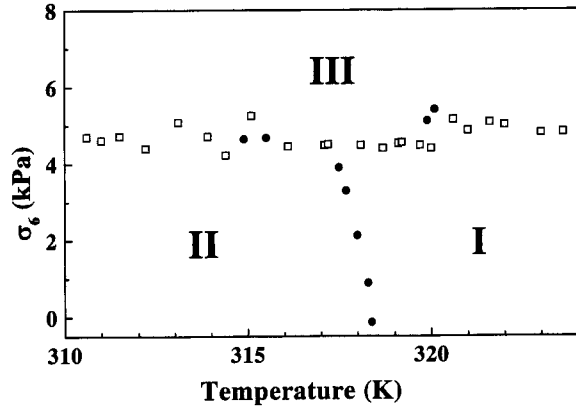


図3 応力 $\sigma_6$ -温度 $T$ 相図

I相とII相間の相境界を調べるために相境界を横切るように $c_{66}$ モードの各応力における温度依存性を調べた。周波数の温度依存性が変化する点を臨界温度 $T_{NC}$ とした。図3に四角枠で各温度における臨界応力 $\sigma_{6c}$ 、黒丸で各応力における臨界温度 $T_{NC}$ を示す。図3は、 $\sigma_6$ - $T$ 相図を表し、3つの相があることがわかった。I相は無秩序相で、II相は反強歪相で、III相は強歪相である。

わずか $4.5$  kPaの応力で強歪相が出現することから次のことが結論される； $c_{66}$ モードと $Q_F$ モードの結合はかなり強いこと、ダイマーの $Q_F$ 配置をもたらす相互作用と $Q_A$ 配置をもたらす相互作用の大きさの差がかなり小さいこと。よって、水素結合中の水素原子の運動に対し、それを取り囲むダイマーとダイマーに強く結合している音響モードが大きく影響を与えることが明らかになった。すなわち、水素結合中の水素原子は、変化しない二極小ポテンシャルの中を確率的に運動していると言うよりは、むしろ、結合しているモードの運動と連動してダイナミックに変化するポテンシャル中を運動しているといえる。

[参考文献]

[1] S. Takasaka, Y. Tsujimi, and T. Yagi: Phys. Rev. B 56, 10715 (1997).