

報告番号 <sup>\*</sup> 第 3358号  
2

## 主論文の要旨

題名 水晶の $\alpha - \beta$ 相転移のX線による研究

氏名 郷原一壽

# 主論文の要旨

報告番号	※第 2	号	氏名	郷原一壽
------	---------	---	----	------

本論文は序章を含め5つの章から構成されている。以下に各章の要点をまとめる。

## 第1章

水晶が相転移を起こすことは、古く1889年に *le Châtelier* により発見されている。転移点は573℃であり、習慣上、転移点以下及び以上の相を $\alpha$ 相、 $\beta$ 相と呼んでいる。また、 $\alpha$ 相には $\alpha_1$ 及び $\alpha_2$ と呼ばれる同等な構造があり、 $\alpha_1$ と $\alpha_2$ が1つの結晶中に共存する場合はドフィネ双晶と呼ばれている。

著者等はこの双晶の形成過程を明らかにするため、X線回折トポグラフィ法によるその場観察をおこなった。この研究の途上で転移点近傍に回折強度の異常性を示す中間領域があることが明らかとなった。

本研究の目的は水晶の $\alpha - \beta$ 相転移に対して、超強力X線源と組み合わせた種々のX線回折法を新たに開発し、それを用いて相転移点近傍の現象を実験的に明らかにすることである。

## 第2章

この章では水晶の構造及び本研究以前に行われた $\alpha - \beta$ 相転移研究の要点を述べる。

水晶の $\alpha - \beta$ 相転移に伴う物理量の変化については、発見以来、理論・実験両面から、長い間種々議論されて来ている。ここでは水晶の $\alpha - \beta$ 相転移に関する研究の中、特に本研究に関係の深いものについて手法別に概観する。即ち、X線回折、中性子線回折、電子顕微鏡観察、光散乱等の実験結果とその解釈、そしてLandau流の現象論による理論的取り扱い等である。これにより、本研究以前の水晶の $\alpha - \beta$ 相転移研究が、発見の歴史は古いにも関わらず、詳細な点では実に混沌とした状況にあったことを示す。

# 主論文の要旨

報告番号

※第  
2

号

氏名

郷原一壽

## 第3章

この章では本研究で用いた実験法及び実験条件について述べる。

### [実験法]

最初にその場観察法について述べる。

次に本研究に応用された、また新たに開発された種々の写真法について説明を加える。Fine-Beam Laue法、多重ビームLaue法、Langtポグラフィ法、Laueトポグラフィ法、重ね合わせ写真法がそれである。

次に散漫散乱及び衛星反射強度を定量的に知る為、カウンター法による強度測定について述べる。

また本研究に於ては相転移と結晶の完全性について研究を行った。その際、結晶の完全性を評価する1つの方法として、二結晶法を用いたのでこれについて説明する。

### [実験条件]

まず、回転対陰極X線源、放射光X線源について説明する。

次に実験に用いた試料について説明する。試料の選択に当たって、次に述べる理由から結晶の完全性については特に留意した。第一にX線回折強度は完全性に対して非常に敏感であること、第二に結晶の完全性が悪ければ相転移の本質的な特徴が現れないと考えられるからである。これまでの相転移の研究に於ては実験に使用される結晶の完全性に対する評価が充分行われていない。本研究ではトポグラフィ像に依り結晶の完全性を評価しつつ研究を進めた。

# 主論文の要旨

報告番号	※第 2	号	氏名	郷原一壽
------	---------	---	----	------

## 第4章

この章では得られた実験結果及びそれに基づく解析結果を述べる。まず、試料温度を常温より800℃まで変化させた場合の“温度変化に伴う現象”について記述する。準備として、転移点( $T_c$ )付近以外の広い温度範囲に亘って見られる強度変化を取り扱い、このコントラストが試料内歪み勾配に起因している事を示す。つまり、広い温度範囲に亘って見られるコントラストは結晶中の温度分布と熱膨張係数の温度依存性を考慮することにより、よく理解できる。しかし $T_c$ 近傍では上記の諸仮定が成立せず、実際もまた現象は非常に複雑である。

転移点近傍では、強い強度領域が試料のヘリから急激に現れる。このコントラストは、その後に現れる $\beta$ 相のコントラストとも異なり、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の間に中間領域が存在することを暗示している。そして一連のトポグラフ像を基に、試料内温度分布の解析を行い、中間領域が $\alpha$ 相と $\beta$ 相の間に熱力学的に安定に存在する中間相である事を示す。また、境界エネルギーの存在から $\alpha$ -中間相は一次転移と結論され、他方中間相- $\beta$ は二次転移に近いことが明らかとなった。

このようにして、本研究以前に長く続いた、“ $\alpha$ - $\beta$ 相転移が1次転移であるか2次転移であるか”の議論に終止符を打った。

次に中間相- $\beta$ 境界で、Fine Beam Laue法により撮られたLaue写真について説明する。写真上には多くのLaue斑点が見られる。殆どのLaue斑点の近傍には複数の衛星反射が観察される。これまでLaue法を変調ベクトルの定量的研究に用いた例がない。それ故、本論文では実験により得られたLaue写真上の衛星反射の位置から変調ベクトルを求める“原理”と“実験上の手続き”について詳しく説明する。

次に衛星反射の強度について定性的な考察を行う。但し、衛星反射がどのような変調波に起因するかについてだけ述べ、原子レベルでの変位を考慮した正確な取り扱いについては第5章で詳細に論ずる。

また衛星反射の温度依存性を定量的に測定した。衛星反射の幾何学

# 主論文の要旨

報告番号	※第 乙	号	氏名	郷原一壽
------	---------	---	----	------

的關係を詳細に調べると、パターン及びその温度依存性には二種類のグループが存在し、それは試料の位置に依存することが分かった。さらに、衛星反射によるトポグラフ像の観察に成功し、その解析より、中間相はC面内で変調ベクトル $q_i$ の回転方向が異なる領域からなるドメイン構造を持っていることが明らかとなった。

次ぎに $T_c$ 近傍の非常に狭い温度範囲でのみ見られる特異な現象についても触れる。

そして、中間相から $\alpha$ 相への転移の過渡的現象を調べるために行ったその場観察について述べる。

衛星反射が現れる際、前駆現象として、広い範囲に渡り強度分布を持つ散漫散乱の増加が起こることが相転移物質一般に知られている（例えば $\text{NaNO}_2$ ）。そこでシンチレーションカウンターを用いて定量的な強度測定を行ったのでこれについて説明する。

次に衛星反射の強度測定について述べる。 $\beta$ 相から中間相への転移点( $T_s$ )の極近傍で1 $q$ ドメインが形成されていることを示す。

この章の最後として、焼鈍により完全性が損なわれた-Xセクターと焼鈍の影響を殆ど受けないZセクターを同時に含む試料を準備して、結晶の完全性と衛星反射の現れ方に就いて調べた結果を述べる。

## 第5章

この章では、本研究とほぼ並行して研究の進められた中性子回折実験及び電子顕微鏡による観察との比較検討を行う。

次ぎに、X線回折実験で得られた衛星反射に関する観察に基づき、“変調構造の原子変位”について考察する。準備として運動学的回折理論により、衛星反射の強度を与える表式を導出する。

そして得られた表式に基づいて、変調モードに関する実験結果を検討する。変調構造は $B_1$ モードの格子振動が凍結した構造であるとする見方が通説となっており、この見地から実験結果の解析や理論的研究を行っている論文が多く見られる。しかし、本研究の実験で得られた

# 主論文の要旨

報告番号	※第 乙 号	氏名	郷原 一 壽
------	--------	----	--------

衛星反射の回折強度は変調構造が基本的には $E_1$ モード（C面内の横波）の変調に近いことを示している。

終わりに、本研究で得られた結果を以下にまとめる。

1. 水晶の $\alpha$ 相と $\beta$ 相の間には熱力学的に安定な中間相が存在する。
  - 1.1  $\alpha$ 相から中間相への相転移は一次転移であり、中間相から $\beta$ 相への相転移は二次転移に近い。
  - 1.2 中間相の存在する温度範囲は降温に際しては1.8 Kであるが、昇温条件では1次転移特有の履歴現象のため1 K以下のことが多い。
2. 中間相は異なるサイズの階層的構造を持つ。
  - 2.1 単位格子サイズでの平均構造は、中間相から $\alpha$ 相への転移点（ $T_c$ ）近傍の0.1~0.2 Kの温度領域を除けば、 $\beta$ 相とほぼ等しい。
  - 2.2 150~300 Åのサイズでは変調構造をしており、インコメンシュレート相である。変調構造はC面内で $b_1$ にほぼ平行な6つの変調ベクトル $\{q_i\}$ により特徴付けられる。 $\{q_i\}$ は温度依存性を持ち、大きさを変えながらC面内で回転する。変調波の周期（ $\{q_i\}$ の逆数）は150~270 Å、回転角は1~7度程度変化する。
  - 2.3  $\{q_i\}$ の回転方向の違いによりmmサイズのドメイン構造を持つ。このドメインは全中間相において安定に存在する。
  - 2.4  $T_c$ 近傍の温度（約、0.1 Kの範囲）ではC軸方向に伸びた、大きさ30~100  $\mu$ 程度の棒状の構造が出現する。これはインコメンシュレート相が部分的にコメンシュレート相に転化するためと推測される。なおこの温度でも回転ドメインは安定に存在する。

# 主論文の要旨

報告番号	※第 2	号	氏名	郷原一壽
------	---------	---	----	------

3.  $\beta$ 相から中間相への転移点近傍では、1 q状態が存在する温度範囲がある。中間相では3 q状態であると考えられる。

4. 中間相の変調構造は $\beta$ 相に近い領域では、基本的には横波のE<sub>1</sub>モードの変調である。

5. 相転移に与える結晶の完全性の影響について考察した。これにより、相転移研究においては結晶の完全性を十分に考慮する必要があることを示した。

今後の問題点は、“原子レベルで相転移の理解を行う”と云う点に集約されると思われる。それには中間相のより定量的な構造解析を行うことが必要である。特にT<sub>s</sub>点( $\beta$ 相→中間相)、T<sub>c</sub>点(中間相→ $\alpha$ 相)での相転移の機構を原子レベルで明らかにしたい。

またT<sub>c</sub>近傍でのみ見られる超変調構造(Super modulated structure)は、一次転移に特有な現象と思われる。この構造の研究にはより高い位置分解能、及び角度分解能を持つ回折装置を必要とし、今後の課題である。

本研究ではX線回折法、即ち方位計測(goniometry)及び位置計測(topography)を組み合わせることにより、これまで混沌としていた水晶の $\alpha$ - $\beta$ 相転移に対し、多くの実験的に明確な結論を得ることが出来た。この手法は、水晶以外の変調構造を伴う相転移に対しても有力な実験方法と成るであろう。