

プラスチック相を有する分子性物質の

超高圧光散乱の研究

佐々木重雄

報告番号 乙 第 4275 号

①

プラスチック相を有する分子性物質の
超高压光散乱の研究

平成4年8月

佐々木重雄

目次

序論	1
----	---

第一部 プラスチック相を有する分子性物質の超高圧ラマン散乱の研究

第1章 超高圧ラマン散乱	5
--------------	---

1. 1 はじめに	5
-----------	---

1. 2 ラマン散乱	5
------------	---

1. 3 ダイヤモンド・アンビル・セル	7
---------------------	---

1. 4 圧力測定法	9
------------	---

第2章 硫化水素の超高圧ラマン散乱	12
-------------------	----

2. 1 はじめに	12
-----------	----

2. 2 実験方法	17
-----------	----

2. 3 実験結果および考察	19
----------------	----

2. 3. 1 顕微鏡観察	19
---------------	----

2. 3. 2 ラマンスペクトル	21
------------------	----

2. 3. 3 スペクトル幅	29
----------------	----

2. 3. 4 圧力-温度相図	32
-----------------	----

2. 4 まとめ	35
----------	----

第3章 6フッ化硫黄の超高圧ラマン散乱	37
---------------------	----

3. 1 はじめに	37
-----------	----

3. 2 実験方法	39
-----------	----

3. 3 実験結果および考察	39
----------------	----

3. 3. 1 顕微鏡観察	39
---------------	----

3. 3. 2 ラマン周波数シフト	41
-------------------	----

3. 3. 3 スペクトル幅	44
----------------	----

3. 3. 4 圧力-温度相図	46
-----------------	----

3. 4 まとめ	47
----------	----

第二部 プラスチック相を有する分子性物質の超高圧ブリュアン散乱の研究

第1章 立方晶における超高圧ブリュアン散乱解析法…………… 49

1. 1 はじめに…………… 49

1. 2 ブリュアン散乱…………… 50

1. 3 立方晶に対するブリュアン散乱周波数の解析方法… 53

1. 4 広開口角型ダイヤモンド・アンビル・セル…………… 60

第2章 硫化水素の超高圧ブリュアン散乱…………… 62

2. 1 はじめに…………… 62

2. 2 実験方法…………… 62

2. 3 実験および解析結果…………… 67

2. 3. 1 液体相…………… 67

2. 3. 2 プラスチック相…………… 75

2. 4 考察…………… 92

2. 5 まとめ…………… 100

第3章 6フッ化硫黄の超高圧ブリュアン散乱…………… 101

3. 1 はじめに…………… 101

3. 2 実験方法…………… 101

3. 3 実験結果および考察…………… 102

3. 4 まとめ…………… 114

結言…………… 115

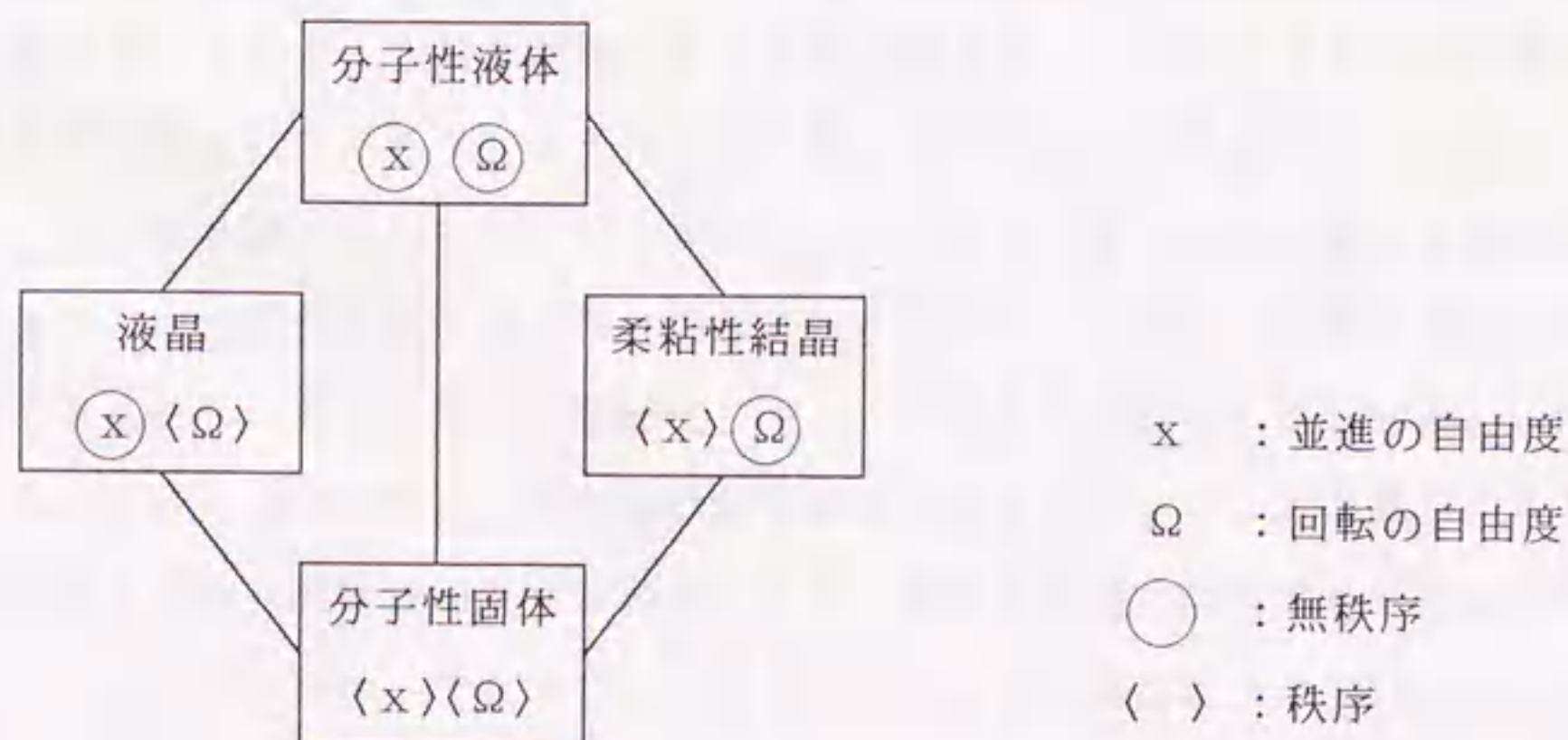
引用文献…………… 118

謝辞…………… 121

A P P E N D I X…………… 122

序論

我々の身近にある水に代表されるように物質には固体、液体、気体の3つの状態（相）がある。分子性物質に関しては、その結晶の特色として固さ、分子配列および分子配向の周期性、結晶としての異方性などがあり、他方液体では流動性、（分子配列、分子配向の）長距離無秩序性、等方性がある。さらに気体では液体の状態に加え密度の低下、無秩序度の増加を示す。分子性物質の場合、液体から固体への転移には、分子の結晶格子の形成と分子の配向の秩序化という2つのプロセスがあり、前者は分子の並進の自由度に対応し、後者は回転の自由度に対応している。一般にはこの2つのプロセスは同時に起こり、等方性液体から秩序結晶へと転移する。しかしながら、分子性物質の中にはこのプロセスが同時に起こらないものがある。（下図参照）例えば、球形に近い分子の中には結晶内分子の回転に対する障壁が小さいものがあり、このような分子は結晶格子を形成しながら配向は乱れた無秩序な状態であるプラスチック相（柔粘性結晶相、配向無秩序結晶相）と呼ばれる液体と固体の中間相を実現する。このプラスチック相と相補的關係にある中間相によく知られた液晶と呼ばれる状態がある。これは細長い分子で互いに平行に並ばせる力が強いとき、分子の配向のみが決まり、結晶格子を形成しない場合である。^{1,2)}



ほとんどのプラスチック相は立方晶系に属し、その分子および結晶の対称性の良さから、とりわけ6フッ化硫黄 (SF_6 : 点群 O_h)、メタン (CH_4 : 点群 T_d) 系分子性物質などは分子動力的見地から非常によく研究されている。これらはプラスチック相の特色である“分子は結晶格子を形成しながら自由な配向をする”という現象に対する純粋な物理的興味から、低温下においてラマン散乱、NMRなどの研究がなされており、分子の回転によるラマンスペクトルの幅の変化、分子の回転の自由度、分子の回転によるコリオリカップリングの影響などが議論されている。また、一般にプラスチック相をもつ分子性物質のほとんどが球形に近い分子構造をもつのは対照的に、硫化水素 (H_2S : 点群 C_{2v}) はその低い分子の対称性にもかかわらず低温下でプラスチック相を有する。しかも弱いファン・デル・ワールス力によって結晶を形成する SF_6 や CH_4 系の分子に比べ、 H_2S は比較的強い水素結合によって結晶を形成する物質である。このような分子がプラスチック相でどのような分子間の相互作用を起こすのか非常に興味のある点である。

1959年頃、超高压力発生装置であるダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) がシカゴ大学とアメリカ国立標準局 (NBS) でそれぞれ独立に開発されて以来、超高压力下における種々の物質の新しい相の発見、物理現象の解明、さらに地球内部状態の再現など様々な科学分野の発展に多大な寄与をしてきた。³⁾ とりわけ、ダイヤモンドが光、X線に対して透明であるため、光吸収・反射、光散乱、X線回折実験などが発展してきている。DACを用いた光散乱実験を我々は測定手段として使っているが、ブリュアン散乱のように結晶方位に非常に敏感な測定をするとき、困難な問題が生じる場合がある。一般に、大気圧で固体である物質の場合にはあらかじめX線回折実験により結晶軸方位を決定し、希望の結晶面の試料を切り出した後、DAC中にサンプリングすれば、任意の方位の音響フォノンの測定が可能となり何も問題は起こらない。しかし、通常気体または液体である物質の場合、その単結晶はDAC中で成長させなければならない。すなわち、DAC中で成長した単結晶の結晶軸方位は未知であり、結晶軸方位を正確に決定しなければ弾性的解析が困難となる。高压下で弾性的性質を非接触で評価できる有用性のため、これまでにDACを利用した超高压力下における分子性物質のブリュアン散乱測定はいくつかなされているが、⁴⁻⁶⁾ 音速、屈折率、弾性

定数の圧力依存性や状態方程式の決定のためには結晶軸方位の測定は必要不可欠である。例えば、以前、清水ら⁴⁾の超高圧ブリュアン測定によって評価された水素および重水素の状態方程式はX線回折測定による直接的な結果⁷⁾と少し異なっているが、これは弾性的等方性を仮定して導出しているためである。また、Gauthierら⁶⁾によるアンモニアの180°ブリュアン散乱測定では、DAC中で成長する単結晶が成長の度に結晶軸の方位が異なることを報告している。このような状況を踏まえ、DACの試料室における結晶軸の方位を効率良くその場で正確に決定し、弾性的性質を求める方法が必要とされる。

本論文ではDACを用いることにより、プラスチック相をもつ H_2S 、 SF_6 の超高圧ラマン測定を行い、圧力誘起のプラスチック相における分子の振る舞いを調べ、また超高圧力下における相転移を見だし、圧力-温度相図を室温、超高圧領域へと拡張する。さらに、超高圧ブリュアン測定を行い、プラスチック相におけるブリュアン周波数シフトの方位（角度）依存性を測定することにより、DAC中のプラスチック相の結晶軸方位を決定し、弾性的性質を解析する方法を確立することを目的とする。なお、超高圧力下でブリュアン周波数シフトの方位（角度）依存性を測定するために特殊な広い円錐状の開口部をもつDACを新しく開発し、DAC中の結晶の方位をブリュアン散乱測定のみから正確に決定、さらにその場で本来のブリュアン散乱測定により得られる弾性的性質を解析する試みは初めてであり、今後、分子性結晶や希ガス固体などのようにDAC中で結晶成長を行う物質の超高圧ブリュアン散乱測定による弾性的性質や相転移の研究に非常に有効な手段となるものと期待される。

第一部

プラスチック相を有する分子性物質の 超高压ラマン散乱の研究

第一章 超高压ラマン散乱

1. 1 はじめに

この章では次章で述べる超高压ラマン散乱測定 of 考察を補助するため、簡単にラマン散乱の説明を行うとともに、超高压発生装置（ダイヤモンド・アンビル・セル）および圧力測定法について説明する。

1. 2 ラマン散乱

一般に可視域の光を透明物質に入射すると光の一部が非弾性散乱を起こす。その散乱光をある方向から観測すると、入射光（励起光）と同じ波長の光よりも長波長側および短波長側にいくつかの新しい光が見いだされる。このような現象は一般にラマン効果と呼ばれる。この内、散乱光が分子振動や固体の光学的格子振動（光学フォノン）またはその他の素励起と励起光との相互作用を起こして生じた場合はラマン散乱といい、これに対して散乱光が液体や固体の音響的振動（音響フォノン）と励起光との相互作用によって生じた場合はブリュアン散乱という。これらの散乱は物質の内部の状態を知ることができるので、散乱現象の測定には非常に重要な意味がある。

ラマン散乱の名前の“ラマン”はラマン効果を発見したC.V.Ramanの名に基づいている。このラマン効果は、物質の分極率と関係づけて説明することができる。^{8,9)} 簡単のため、いま2原子分子に振動数 ν の光があたったとする。分子を構成する電子はこの光の電磁場（ $E = E_0 \cos 2\pi \nu t$ ）の影響を受け、光の振動数と同じ ν で振動する。この振動によって誘起される双極子モーメント M は次式で表される：

$$M = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t, \quad (1.1.1)$$

ここで、 α は分子の分極率である。2原子分子の原子核が互いに振動数 ν_R で振

動しているとする、2原子間の距離の変化 Δr は、

$$\Delta r = a \cos 2\pi \nu_R t \quad (1.1.2)$$

で表される。一般に、分子の分極率 α は分子の振動によって揺らいでいるので、 α は Δr によって展開することができる。 Δr が小さい場合は2次以上の項は無視され次のような結果を得る：

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_0 + \alpha_1 \Delta r \\ &= \alpha_0 + \alpha_1 a \cos 2\pi \nu_R t. \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

(1.1.3)式を(1.1.1)式に代入すれば、分子に誘起される双極子モーメントは次式で表される：

$$\begin{aligned} M &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + (1/2) \alpha_1 a E_0 [\cos 2\pi (\nu + \nu_R) t \\ &\quad + \cos 2\pi (\nu - \nu_R) t]. \end{aligned} \quad (1.1.4)$$

この双極子モーメントから放射される光は、入射光の振動数 ν 以外に $\nu + \nu_R$ （アンチ・ストークス）、 $\nu - \nu_R$ （ストークス）の2種の振動数をもった光が存在する（図1.1.1）。これがラマン散乱による放射光であり、入射光からの振

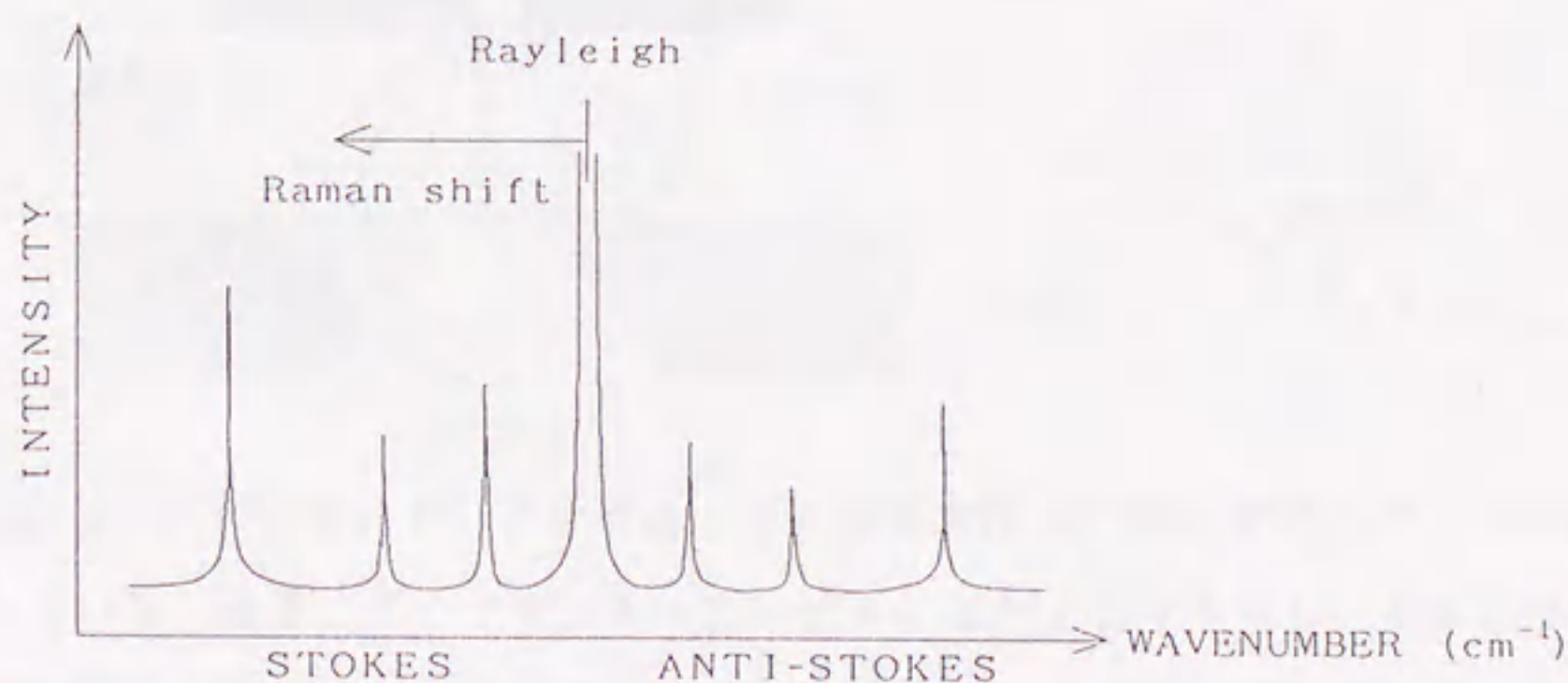


図1.1.1 ラマンスペクトル。

動数のシフト量 ν_R が分子の内部振動に対応している。 $\nu + \nu_R$, $\nu - \nu_R$ の項が 0 でないためには α_i が 0 でないことが必要であり、これがラマン散乱の選択律を決定することになる。

1. 3 ダイヤモンド・アンビル・セル

超高压発生装置であるダイヤモンド・アンビル・セル（以下DAC）は、1959年頃にシカゴ大学とアメリカ国立標準局（NBS）でそれぞれ独立に開発されて以来、その目的に応じて様々なタイプのものが世にでている。³⁾ DACの基本構造は図1.1.2に示すように2つの対向するダイヤモンド・アンビルの間に穴のあいた金属ガスケットをはさむという単純な構造をしている。試料は金属ガスケットの穴の中に封入され、2つの対向するダイヤモンド・アンビルによって加圧される。超高压力を発生する基本原理は大変単純で、試料体積をできるだけ小さくすることによって加圧に要する力を小さくすることである。つまり、試料を直接加圧するダイヤモンド・アンビルのキュレット面積はできるだけ小さくし、圧力発生に必要な荷重を小さくすれば容易に超高压が発生できる。したがっ

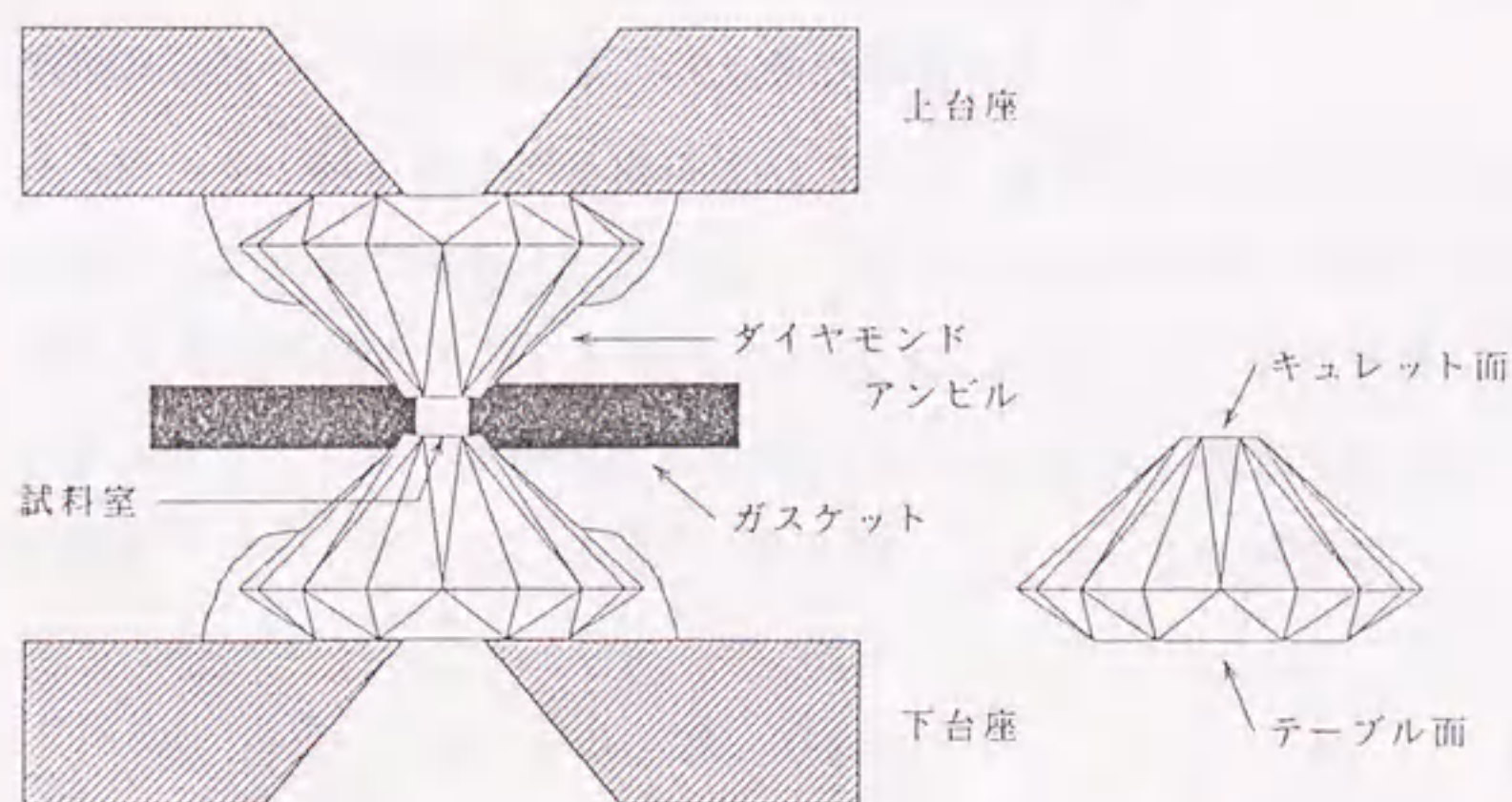


図1.1.2 ダイヤモンド・アンビル・セルの基本構造。図は実際のサイズとは異なっている。通常、ダイヤモンド・アンビルにはキュレット径0.5mmφのものを使用し、試料室のサイズは0.2～0.3mmφ、深さ0.2～0.3mmである。

てキュレット面の直径はできるだけ小さい方がよく、0.3～0.6 mm ϕ のものがよく使用されている。このようなサイズのダイヤモンド・アンビルを使用した場合、1トン以下の荷重で容易に10 GPa (= 100 kbar) 以上の超高压が発生できる。

高压発生装置としてDACは多くの利点を持っている。^{3,10)} まず、地球上で最も固いダイヤモンドを用いているため、従来のWCの高压発生装置より原理的に高い圧力(～250 GPa)が発生できる。小型軽量(50×50×50 mm³, ～2 kg)であるため様々の測定装置に利用できる。またその測定手段も、アンビルであるダイヤモンドが、可視、赤外光およびX線に透明なため、顕微鏡による超高压下の物質の直視観察、超高压下の物質の光学的性質、光散乱現象やX線構造解析などが可能となり、幅広い分野に比較的容易に用いられるようになった。このような状況に応じてDACもその測定手段により様々なタイプのものが開発されている。我々が使用しているDACは光散乱測定用であり、ラマン散乱測定に用いているものは、一般的な後方散乱測定用のDACである。

(図1.1.3参照) このDACは励起用レーザー光を上側のダイヤモンド・アンビルの窓から入射して測定を行うように設計されている。ブリュアン散乱測定で使用しているDACはブリュアン散乱の角度依存性の測定のために新たに開発した。このDACについては第二部、第1章で説明する。

DACによって試料にかけられた圧力はルビー蛍光法によって測定される。この圧力測定法は次節で説明するとして、ここでは圧力の単位について簡単に触れる。圧力は単位面積あたりにかかる力によって定義され、MKS単位系では“Pa (pascal)”を単位として用いている。従来、高压の専門家の間では圧力の単位として“bar”を用いているが、“Pa”との関係は

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa (N/m}^2\text{)} \quad (1.1.5)$$

であり、通常よく用いる“kbar”と“GPa”で表すと

$$1 \text{ kbar} = 0.1 \text{ GPa}$$

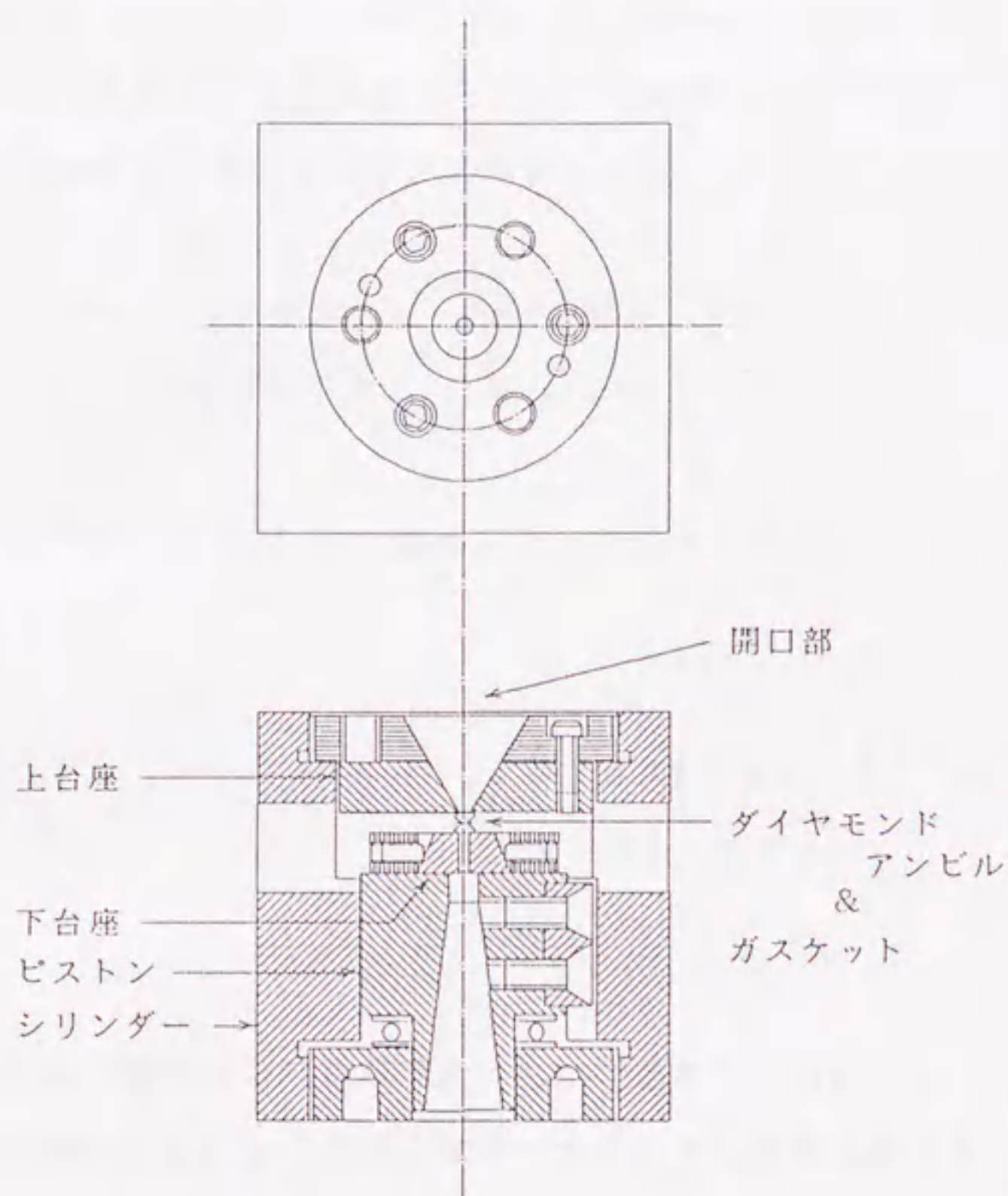


図1.1.3 後方ラマン散乱用ダイヤモンド・アンビル・セル。

後方散乱の光のパスは上側開口部よりレーザー光を入射する。

という関係がある。ちなみに、地上気圧 (1 a t m .) は約 1.013×10^5 Pa, 約 1 b a r である。我々は圧力の単位として “G P a” を用いることにする。しかし、第二部で議論される弾性定数の単位も圧力と同じ単位であるが、弾性定数に関しては “k b a r” の単位を使用することにする。

1. 4 圧力測定法

D A C 中の試料の圧力の測定には、ルビー蛍光法を用いる。ルビーには非常に強い赤色の蛍光線 R_1 (694.2 nm), R_2 (692.7 nm) がある。こ

の測定法は、強いルビーの蛍光線がほぼ圧力に比例して長波長側へシフトする現象を利用したものである。(図1.1.4) Piermariniら¹¹⁾によって、ルビー R_1 蛍光線のシフトが20 GPaまで圧力に対し比例して増加することが示されており、その圧力係数は次のように求められている。

$$\begin{aligned} d\lambda/dP &= 0.3634 \text{ nm/GPa}, \\ dP/dK &= 0.1326 \text{ GPa/cm}^{-1} \end{aligned} \quad (1.1.6)$$

またMaoら¹²⁾はルビー R_1 蛍光線の圧力シフトを100 GPaまで測定し次式を導いている：

$$\begin{aligned} P(\text{GPa}) &= 380.8 [(1 + \Delta\lambda/694.2)^5 - 1], \\ \Delta\lambda &: \text{nm} \end{aligned} \quad (1.1.7)$$

我々の測定圧力領域は20数GPaぐらいであるので通常(1.1.6)式を用いて圧力を決定している。DACはダイヤモンドの透明な窓をもっているので容

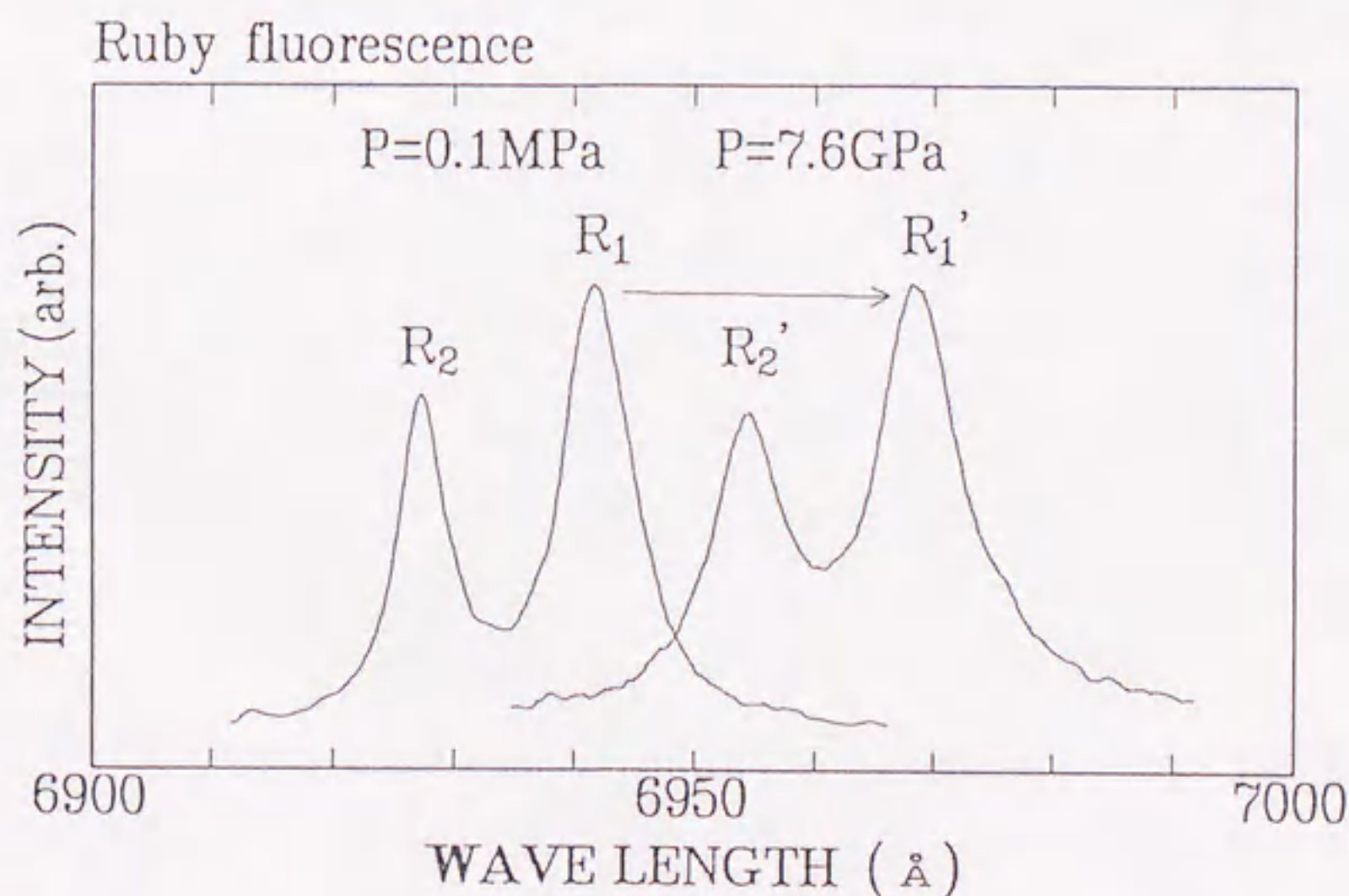


図1.1.4 圧力によるルビー蛍光線のシフト。

易に蛍光スペクトルを測定できるうえ，ルビーの蛍光線は非常に強く，ごく普通の分光器で測定が行える．ルビーの励起光源には一般にはレーザーを使用する．また試料が液体から固化し，圧力分布が生じると，ルビー蛍光スペクトルの幅が広くなり，その様子から試料内の静水圧性を判別することができる．我々の研究室での圧力の決定精度は，使用している分光器の分解能から $\pm 0.05 \text{ GPa}$ である．

第2章 硫化水素の

超高压ラマン散乱

2.1 はじめに

一般には、分子の対称性の高い6フッ化硫黄 (SF_6)、メタン (CH_4) 系分子などの分子性物質がプラスチック相をもつ場合が多い。しかし、硫化水素 (H_2S) は、上述の分子に較べ対称性が低く、かつファン・デル・ワールス力よりも結合力の強い水素結合を有するにもかかわらず、プラスチック相を示す非常に興味ある物質である。室温大気圧で気体の H_2S は、温度の低下とともに次の様に液体から固体へ相転移し、さらに2つの固体-固体相転移をもつ。

液体 $\leftarrow 187.6\text{K} \rightarrow$ 固体 I 相 $\leftarrow 126.2\text{K} \rightarrow$ 固体 II 相 $\leftarrow 103.5\text{K} \rightarrow$ 固体 III 相

ここでIII相は、低温秩序固体相である。 H_2S ($\angle \text{HSH} = 92.12^\circ$) は水 (H_2O , $\angle \text{HOH} = 104.51^\circ$) と同じ分子構造 (点群 C_{2v}) を有し、 H_2O と同じように水素結合によってその結晶を形成する。水の結晶は3次元的に水素結合を形成し結晶をつくるが、 H_2S の低温秩序固体相 (III相) に関しては、最近まで、図1.2.1のように各分子は4つの水素結合により $[100]$ 方向と $[010]$ 方向にジグザグの水素結合鎖を作り、擬2次元的なネットワークを形成する正方晶系 ($P4_2$, $z=16$) であると考えられていた。¹³⁾ しかし、最近、Cockcroftらは粉末中性子回折実験により、1.5 Kの固体III相が正方晶系ではなく図1.2.2のような3次元的な水素結合をもつ斜方晶系 ($Pbcm$, $z=8$; $a = 4.0760(1)\text{\AA}$, $b = 13.3801(5)\text{\AA}$, $c = 6.7215(3)\text{\AA}$, 1.5 K) であることを報告している。^{14, 15)} 固体 I 相, II 相はともにプラスチック相である。固体 I 相は面心立方格子 ($Fm\bar{3}m$, $z=4$; $a(160\text{K}) = 5.8486(8)\text{\AA}$) をとり、各分子はランダムなフリップによって一時的に水素結合を切ったり、再結合したりしながら各格子点で回転する配向無秩序相である。¹⁶⁾ (図1.2.3参照) これに対し固

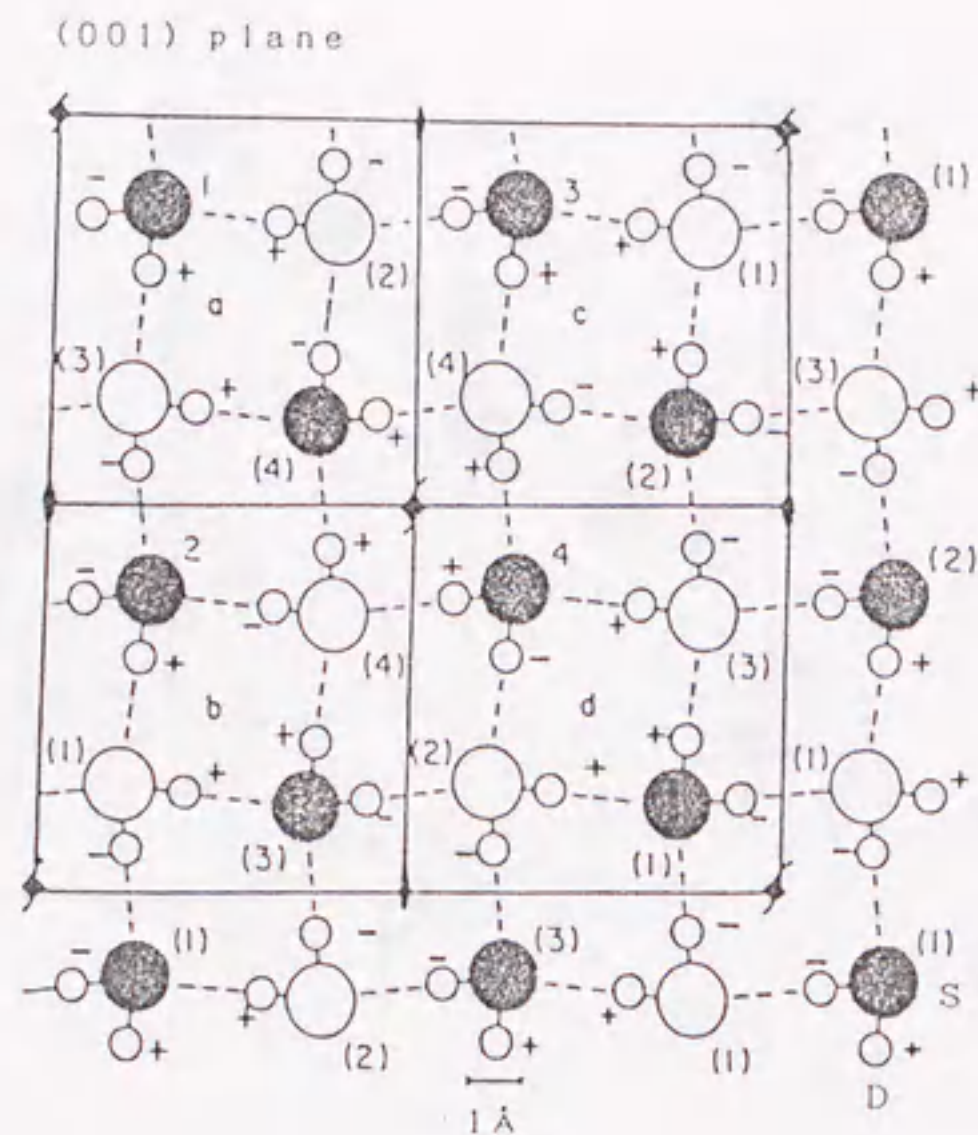


図1.2.1 Sandorら¹³⁾による低温固体Ⅲ相 (D_2S) の構造 (a b 面) .
 白丸のSは黒丸のSより $\pm c/2$ の位置にある. Hの+, -の記号はSに較べて上にあるか下にあるかを示している.

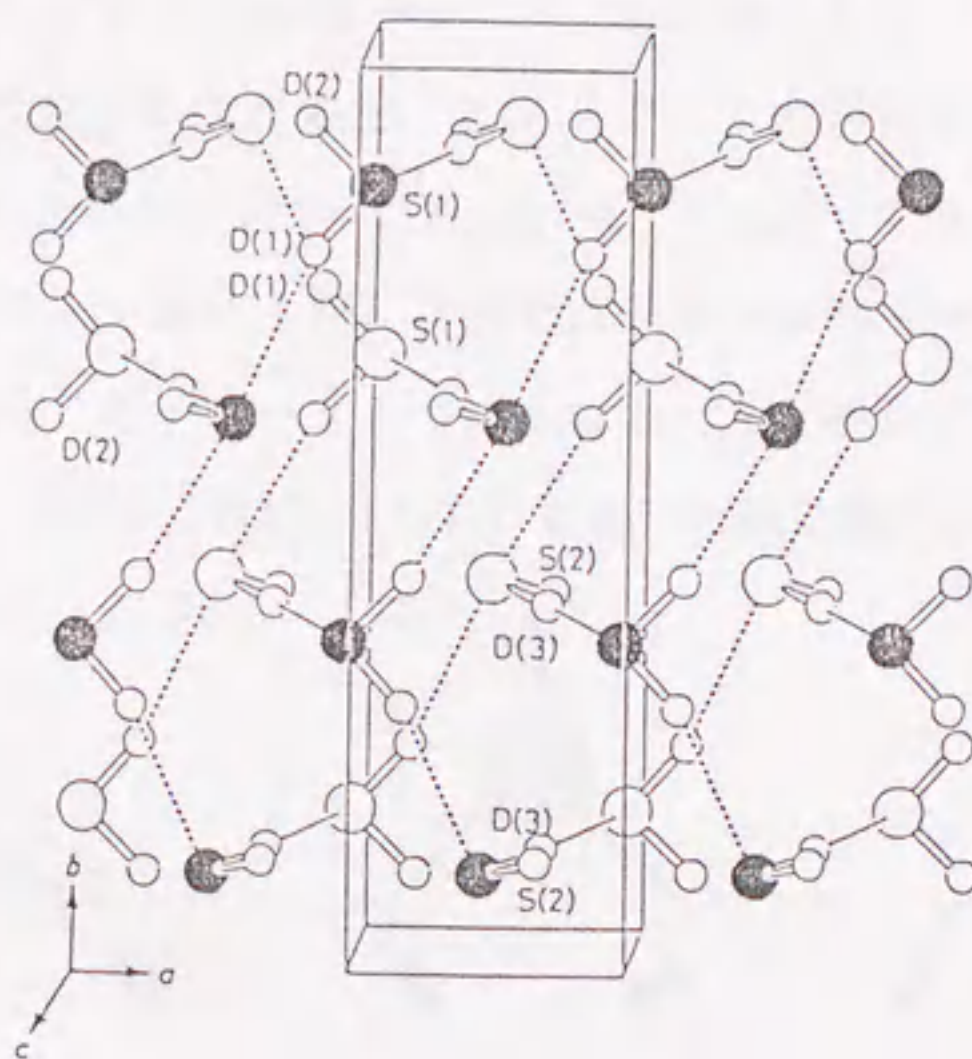


図1.2.2 Cockcroftら^{14, 15)}による低温固体Ⅲ相 (D_2S) の構造.
 黒丸のS原子は $z = 3/4$, 白丸は $z = 1/4$ の位置にある.

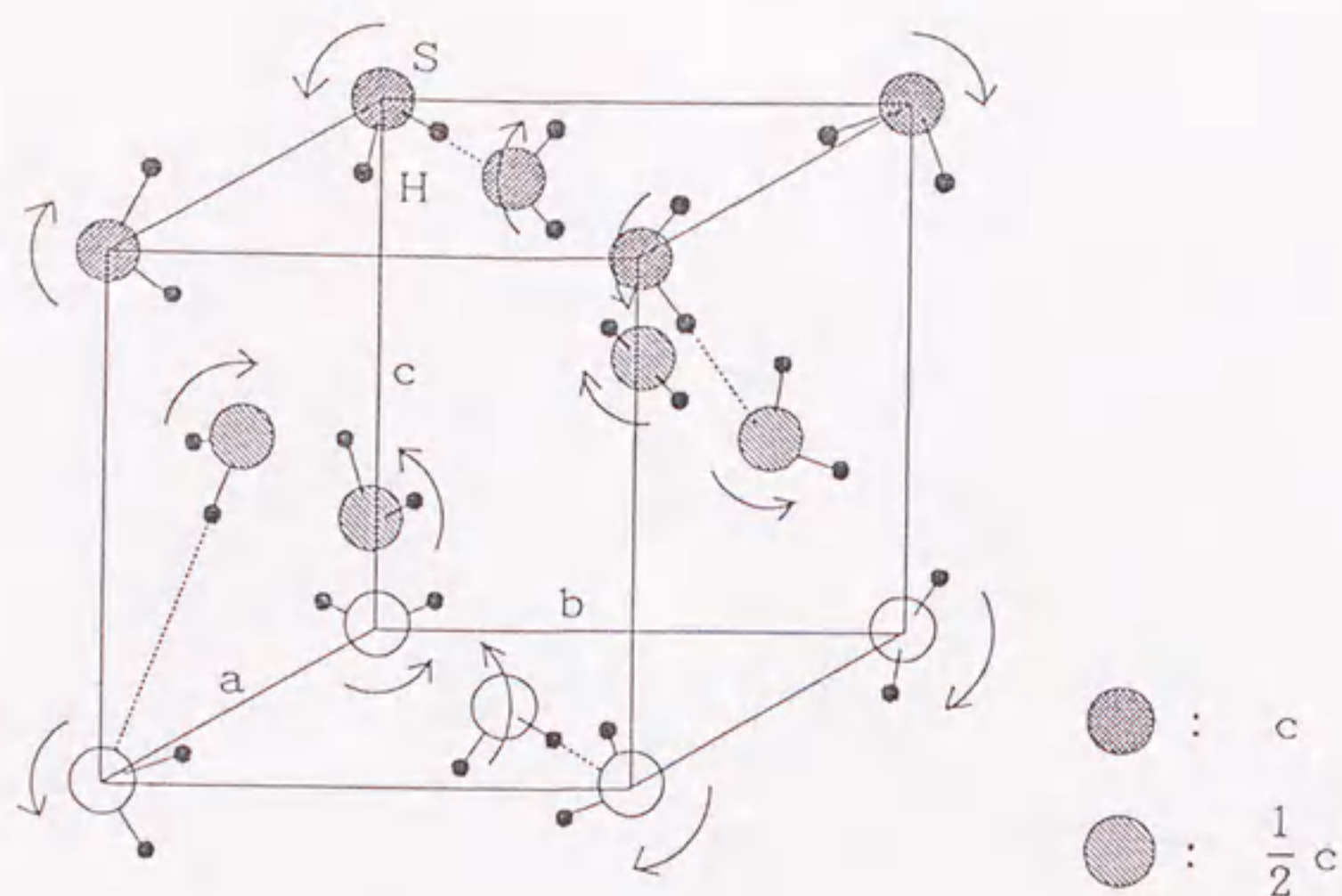


図1.2.3 H_2S 固体 I 相 (プラスチック相, fcc) .

体 II 相は単純立方格子 ($Pa3$, $z=4$, $a(120\text{K}) = 5.7647(6)\text{\AA}$) となり, 分子の回転の自由度は束縛され, 1つの3回軸の回転が許されるのみである.¹⁶⁾

H_2S のラマンスペクトルは, 図1.2.4の形で示される3つの分子内振動モードおよび結晶においてはさらに格子モード (分子間振動モード) が観測される. H_2S のラマンスペクトルは大気圧, 低温下で3つの固体相について測定されている.^{17,18)} 図1.2.5(a)(b)(c)にMillerら¹⁷⁾によって測定された低温でのラマンスペクトルを示す. 固体 I 相, II 相では分子内振動モードはブロードなスペクトルを示している. 格子モードについてはほとんど構造が分からない. 固体 I 相と II 相の違いは, 図1.2.5(b)の 2550 cm^{-1} 付近に現れる分子内伸縮振動モード

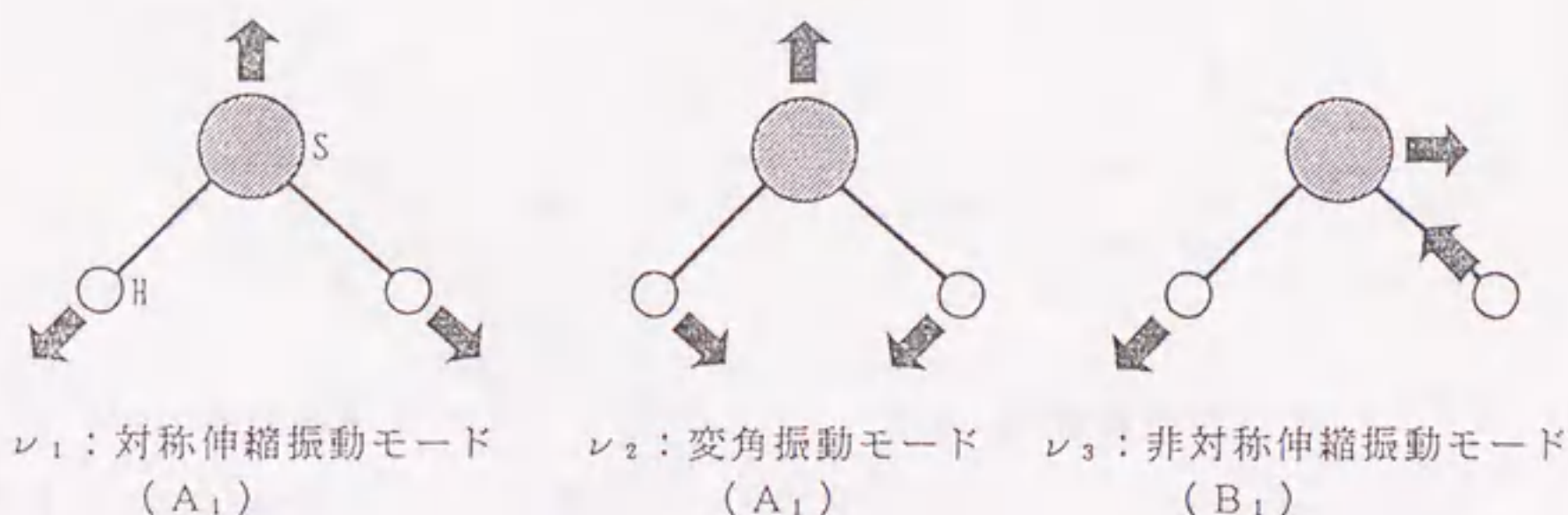
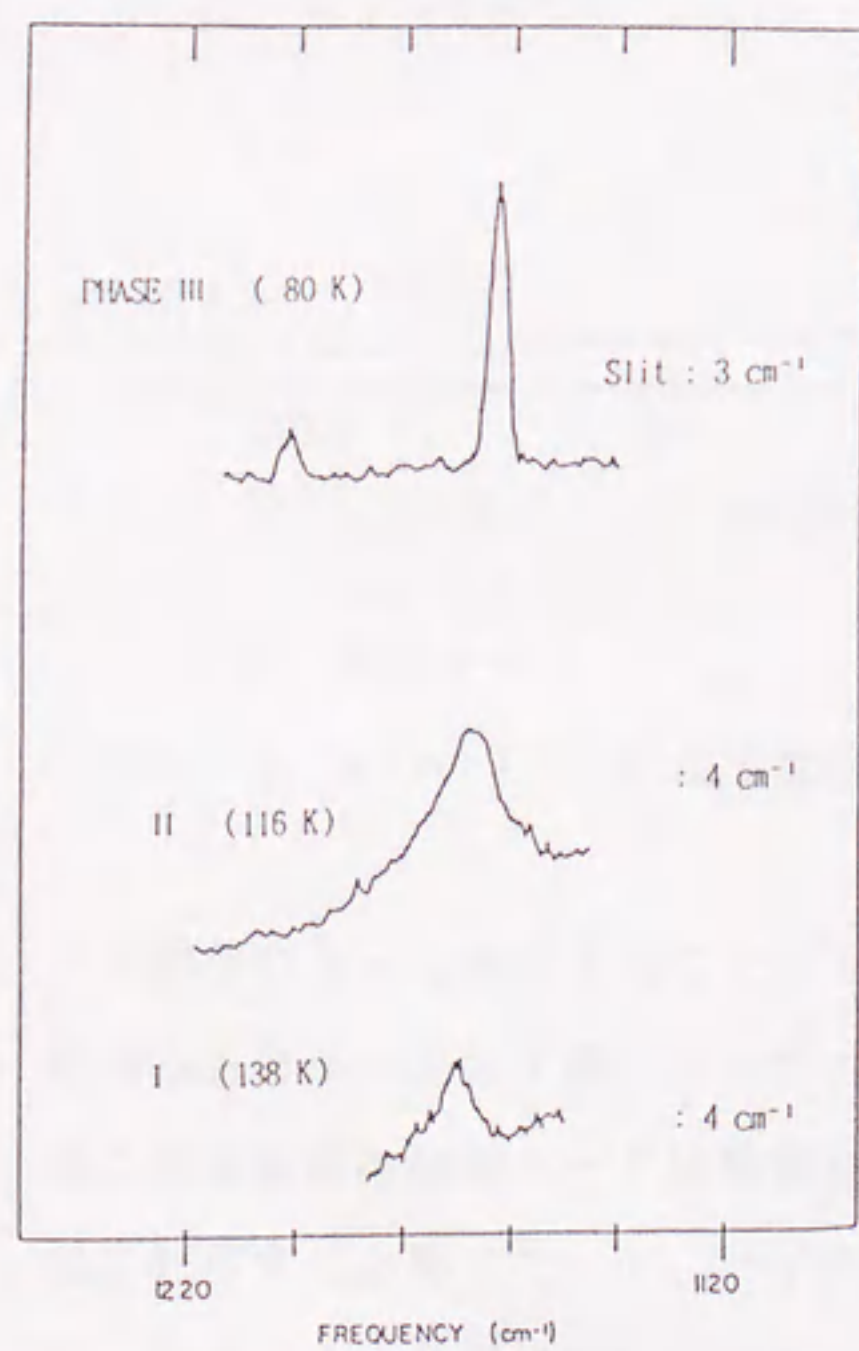
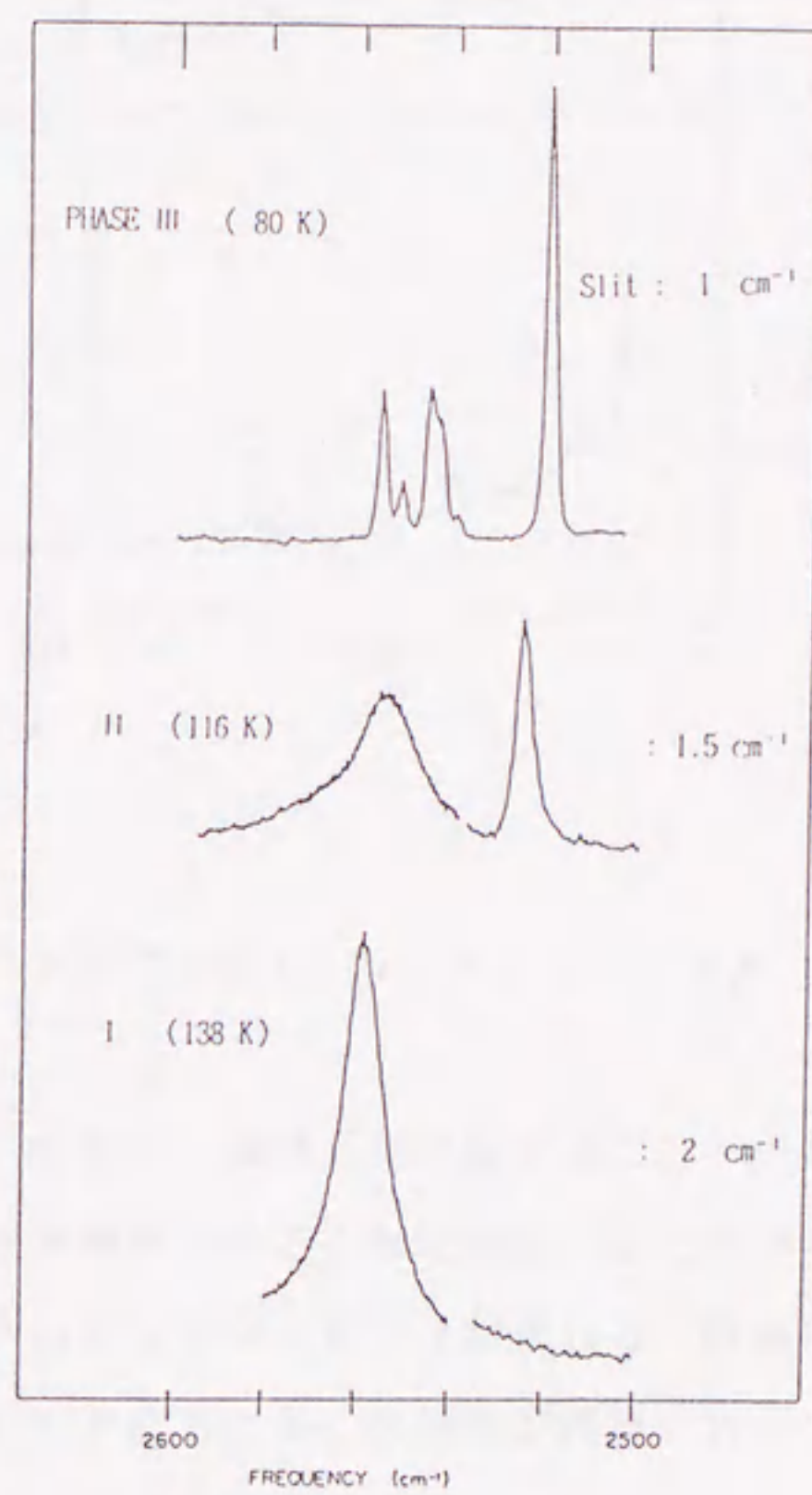


図1.2.4 H_2S の分子内振動モード.

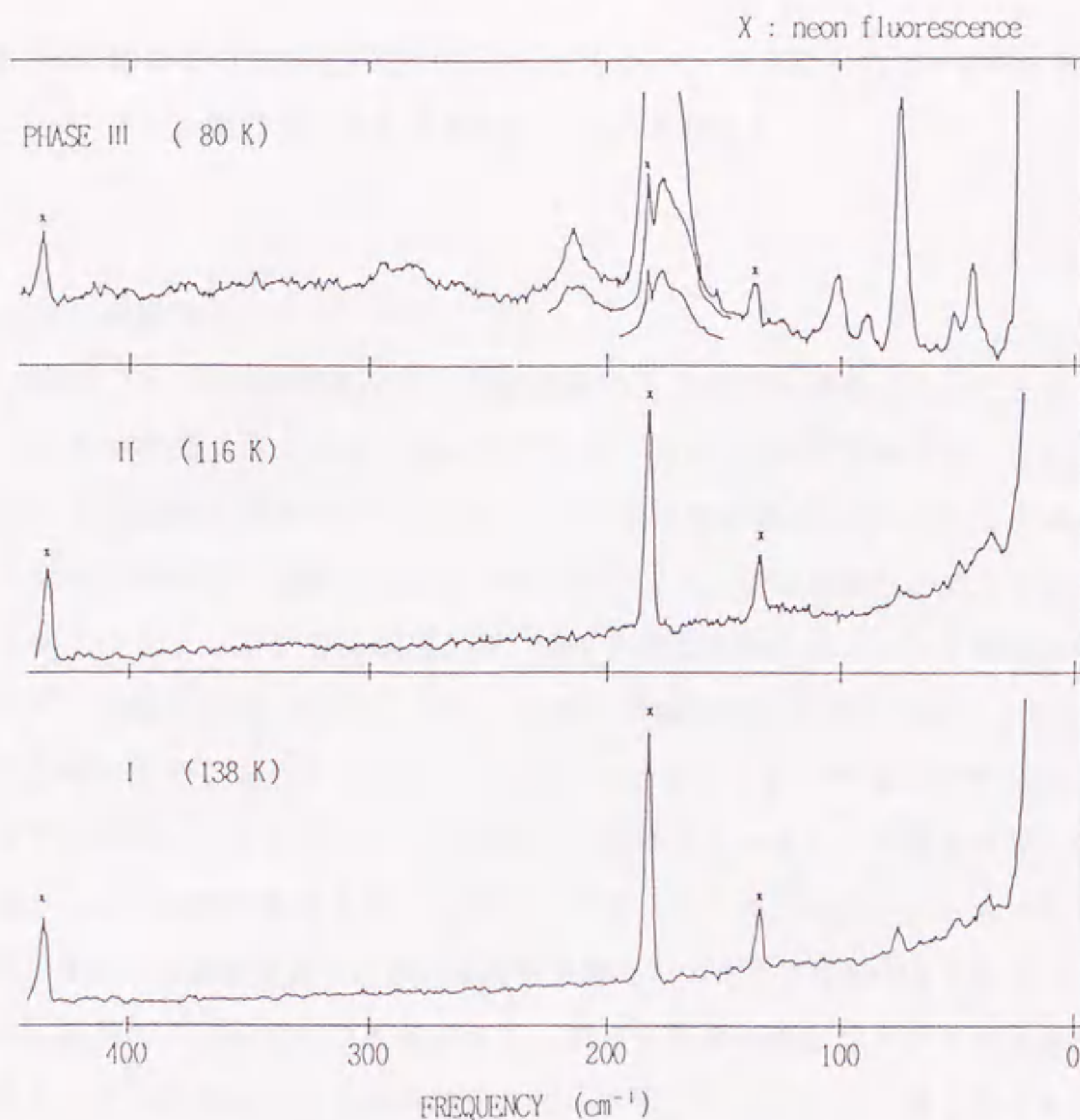


(a) 変角振動モード



(b) 伸縮振動モード

図1.2.5 Millerら¹⁷⁾による低温下, 1気圧でのH₂Sのラマンスペクトル.



(c) 格子モード

図1.2.5 Millerら¹⁷⁾による低温下，1気圧での H_2S のラマンスペクトル．

ドの観測によって判別することができる．つまり，固体II相では2本のモードが観測されるが，固体I相では1本のモードが観測されるのみである．また固体II相の高波数側の伸縮モードは非対称で小さいショルダーピークが現れる．固体III相に転移すると格子モード，分子内振動モードともに多くの信号が観測されている．また1987年にAndersonらによって，低温下25 Kにおいて超高压ラマン散乱測定が行われ，彼らは固体III相と異なる新しい相が圧力 3.3～8 GPaの領域で安定して存在することを報告している．¹⁹⁾

この章では，室温における H_2S の超高压ラマン散乱測定の結果を示し，約11 GPaで起こった固体I相（プラスチック相）から固体IV相への新たな圧力

誘起相転移について報告する．また，プラスチック相における ν_1 対称伸縮モードのスペクトル幅の圧力による変化について考察する．

2. 2 実験方法

試料の H_2S は通常気体であり腐卵臭のある無色の有毒性ガスである．実験には分析用純度99.5%のものを用いた． H_2S は通常気体であるため低温下で液化または固化させてからサンプリングを行う必要がある． H_2S の沸点は約213 Kで液体窒素温度77 Kより充分高いこと，また有毒性のガスであることから次のサンプリング法を採用した．図1.2.6にそのサンプリング装置の概略図を示す．実際の H_2S ガスのDACへの封入手順は次のとおりである． H_2S は腐食性が強いので，あらかじめ H_2S のボンベのレギュレータおよびサンプリングボックスへ引いてあるガスクューブによく窒素ガスを流し，不純物を充分除去しておく．次に窒素置換されたサンプリングボックス内に用意された液体窒素浴にDACを浸して直接冷却し，充分温度が下がったところで試料ガスを直接ガasketの試料室の穴に吹き付け固化させる．試料が充分堆積したところで上部ダイヤモンド・アンビルによって試料を封入加圧する．その後室温に戻し測定を行う．サンプリング終了後，再び窒素ガスをレギュレータに流すことによってレギュレー

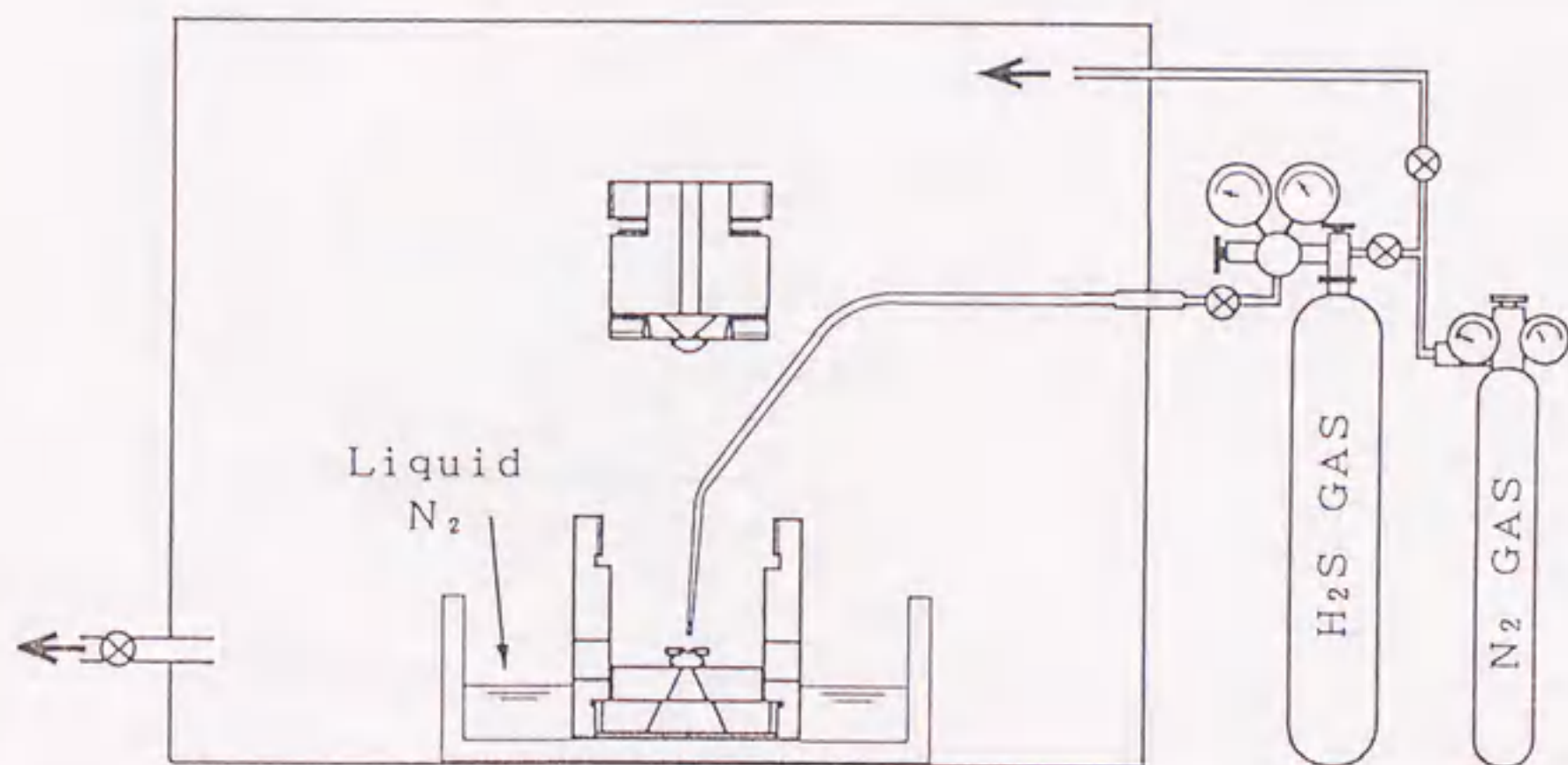


図1.2.6 低温サンプリング装置．

タやガスチューブなどの腐食を防ぎ、次回のサンプリング時に起こる不純物の混入を極力抑えた。

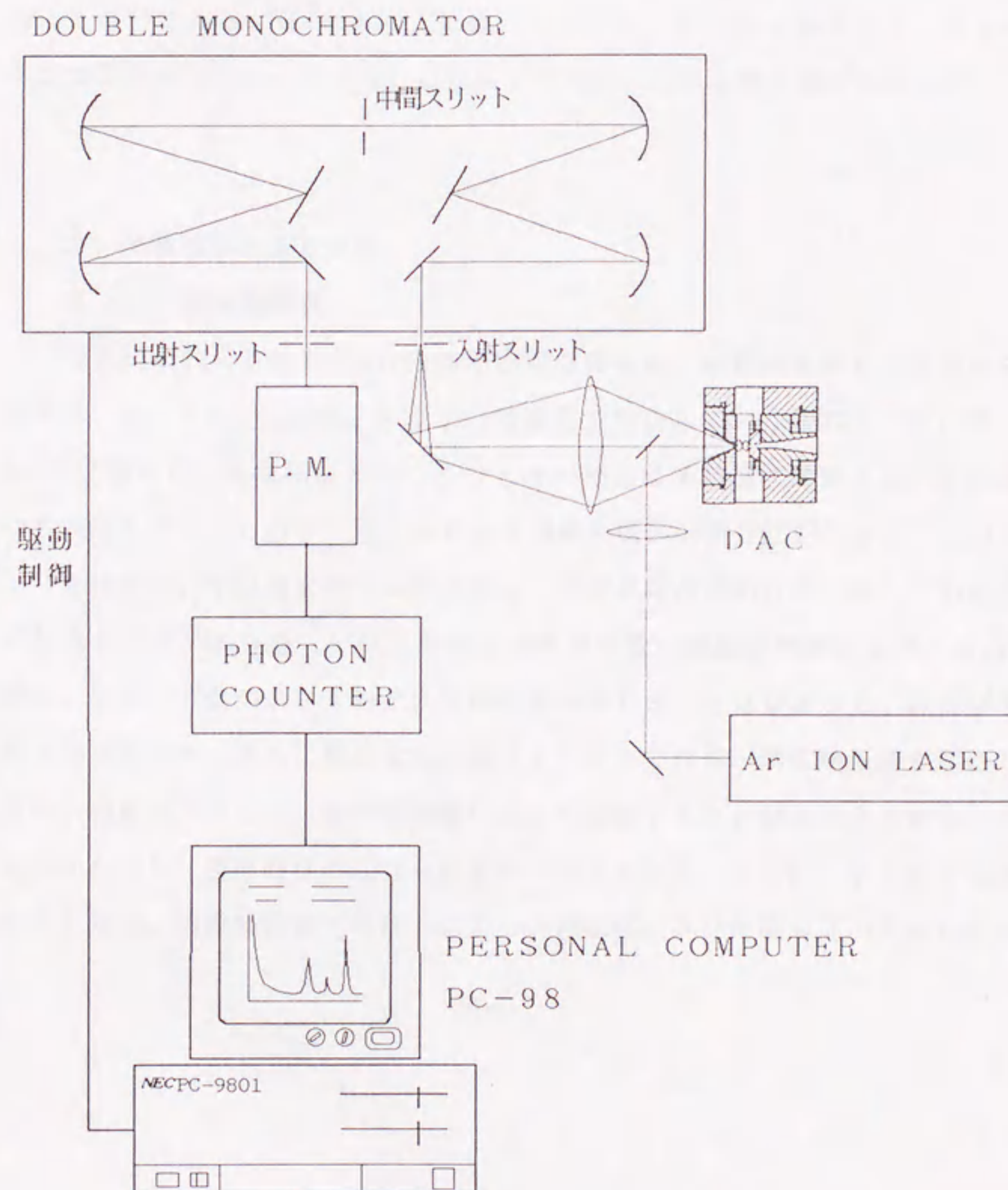


図1.2.7 ラマンスペクトル測定装置。

測定に用いているラマン散乱分光装置の概略図を図1.2.7に示す。励起光源にはArイオンレーザーを用い、後方散乱配置により散乱光を分光器へ導入している。分光器は1800本/mmの回折格子を用いた焦点距離400mmのツェルニ・ターナー型ダブルモノクロメータを用い、分光された散乱光は光電子増倍管によりフォトンカウンティング法で検出され、パーソナルコンピュータにより信号処理される。このシステムによるラマンスペクトルの分解能は通常の測定で約 1 cm^{-1} である。H₂Sの測定には、Arイオンレーザーの514.5nm線を出力50~200mWで用い、室温で圧力23GPaまで測定を行った。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 顕微鏡観察

DACに封入されたH₂Sの加圧過程の様子は、顕微鏡を通して容易に観察できる。図1.2.8にその様子を示す。室温下で加圧していくと約0.5GPaでH₂Sは固体相へ突然転移する。このときの結晶は多結晶状態である。この状態から減圧していくと約0.47GPaで液体と固体の共存状態になる。このとき1つだけ小さい単結晶を残し成長させる。その単結晶の形は図に示してあるように無色の球状であった。一般に結晶を成長させると結晶面が現れるが、H₂Sの場合、結晶の成長の速さを変えても結晶面が現れることはなかった。試料室を単結晶でうめた後、さらに加圧すると約11GPaで固体-固体相転移が起こり、細かい境界面が現れた。偏光顕微鏡によって観察すると、細かい分域が生じているのがわかり、多結晶状態になったものと考えられる。さらに、23GPaまで加圧したが、顕微鏡観察では以上の2つの相転移以外には何も見いだされなかった。

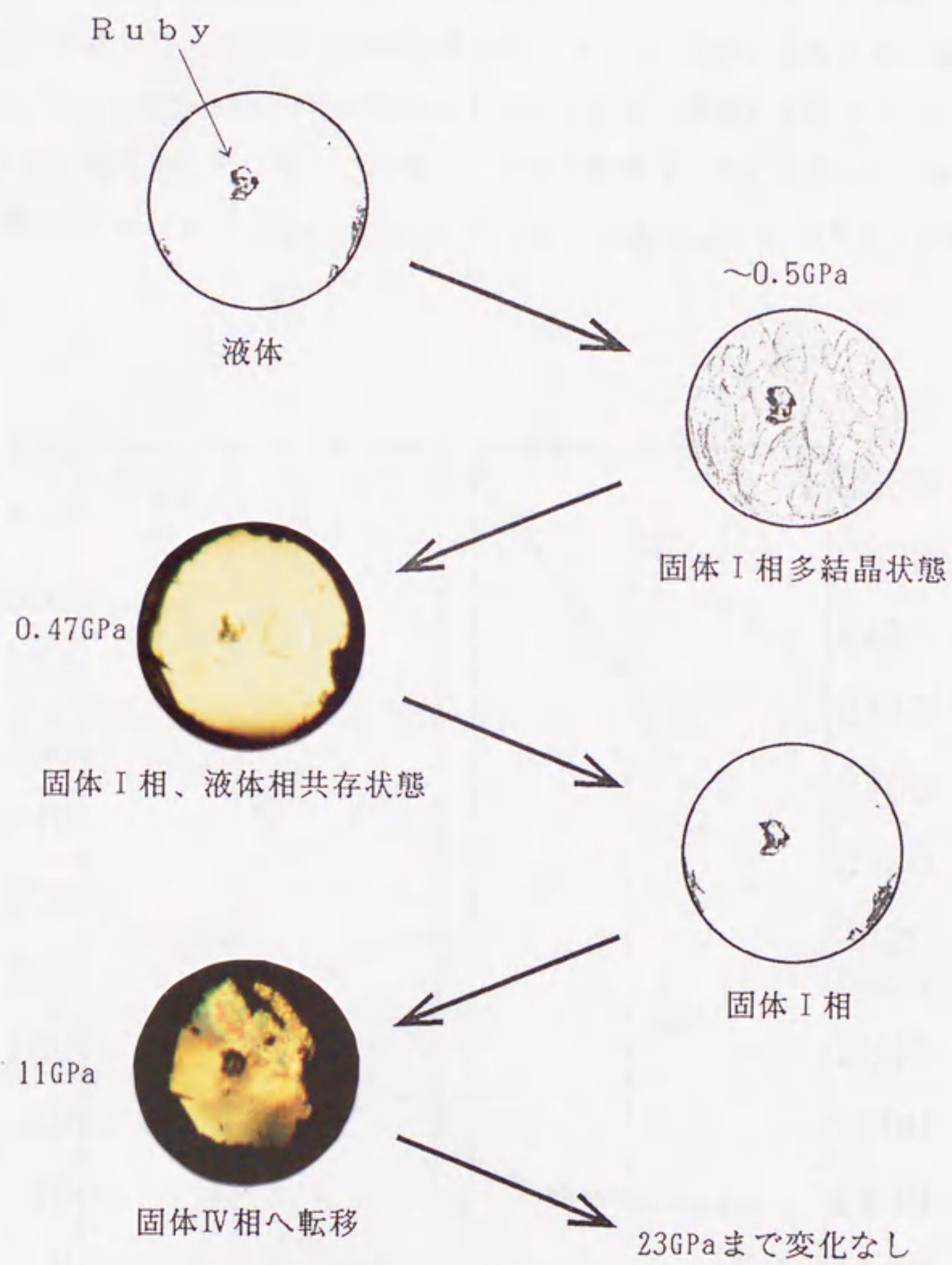


図1.2.8 超高圧力下における H_2S の顕微鏡観察.

2. 3. 2 ラマンスペクトル

ラマンスペクトルは H_2S の3つの分子内振動モード（図1.2.4参照）のうち液体で ν_1 モードが，固体相においては11 GPa以下で ν_1 ， ν_2 モードが観測された．11 GPa以上では3つの分子内振動モード全てと格子モード（分子間振動モード）が観測された．図1.2.9にこれらのモードのラマン周波数シフトの圧力依存性を示す．S-Hの全対称伸縮モード ν_1 は非常に特徴のある振る舞いをする．図1.2.9から ν_1 対称伸縮モードは全ての圧力領域にわたって，大きな負の圧力依存性を示している．このモードの圧力係数は，11 GPaの相転移までの範囲で $d\nu_1/dP = -10.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ におよぶ．この大きな負の圧力

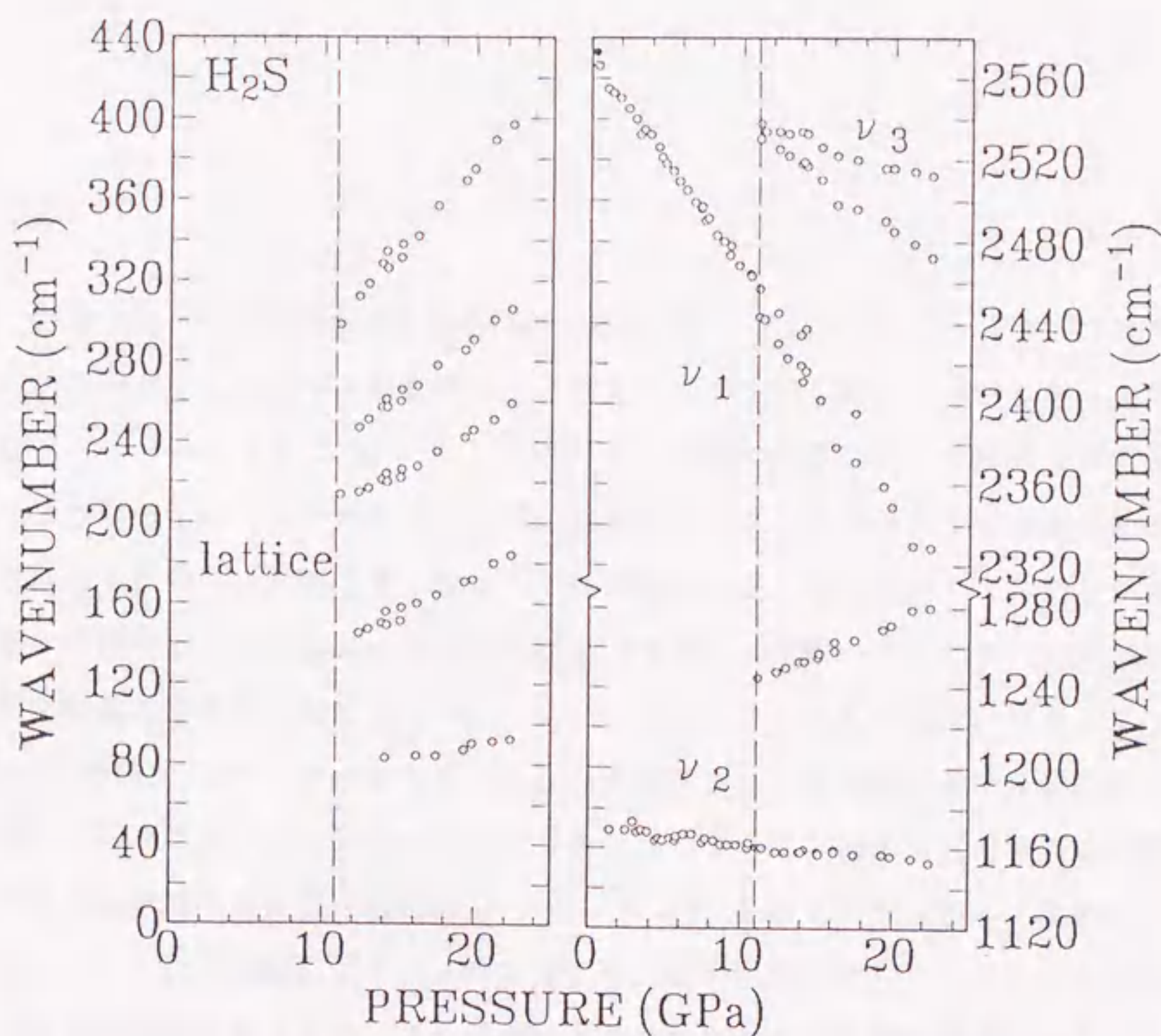
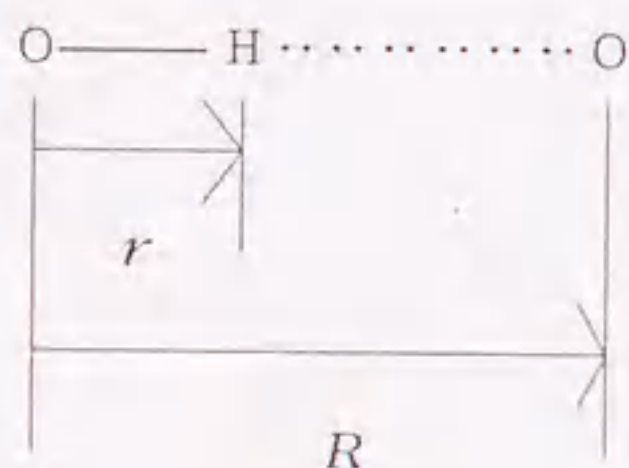


図1.2.9 H_2S のラマンシフトの圧力依存性．破線は固体固体相転移点(11GPa)．黒丸は液体相の測定点を示している．

依存性は水素結合による典型的な特徴の1つである．水素結合を説明するモデルの1つとしてLippincottら²⁰⁾の1次元モデルがあり，彼らのモデルは水素結合を有する分子性物質の実験結果をよく再現している．²¹⁻²⁶⁾ このモデルでは，



という形の水素結合に対してポテンシャル曲線を求めている．水素原子に対するポテンシャル曲線は原子間の長さを以下のように $O-H=r$ ， $O \cdots \cdots O=R$ として表すと図1.2.10のようになる．



このポテンシャル曲線の極小値の位置（極小が2つあればポテンシャルエネルギーの小さい方）にH原子は存在する．（図1.2.10の+の位置）ポテンシャル曲線を見ると分かるように $R > 2.45 \text{ \AA}$ （この値は物質によって異なるが大体このような値をとる）のときには， R の値が小さくなるとポテンシャル極小値の位置は右へ移動し（ r が大きくなる）その曲率は小さくなっていく．ポテンシャル極小の位置での曲率の大きさはH原子に対するばね定数，すなわちO-H伸縮振動周波数の大きさに対応している．また， $R < 2.45 \text{ \AA}$ の場合，ポテンシャルの形は対称となり， R の値が小さくなるとポテンシャルの極小値の位置は左へ移動し（ r が小さくなる）その曲率は大きくなっていく．ほとんどの水素結合をもつ分子性結晶の水素結合距離は $R > 2.45 \text{ \AA}$ である．すなわち，加圧によって $O \cdots \cdots O$ の距離 R が小さくなると，O-Hの距離 r は長くなり，O-H伸縮振動の周波数は低下する．この現象は水素結合を有する分子性結晶で通常見られる現象である． H_2S の場合も水素結合によって結晶が形成されているならば， $O-H \cdots \cdots O$ の水素結合と同じように， $S-H \cdots \cdots S$ の水素結合距離（ R ）

が加圧によって短くなると，S-Hの結合距離（ r ）が長くなり，結果としてS-Hの伸縮振動の周波数が低下する．すなわち，S-H伸縮モードの周波数が示す大きな負の圧力依存性は，0.47～1.1 GPaと1.1 GPa以上の2つの固体相がともにS-H····Sの水素結合によってその結晶が形成されていることを表している．このS-H全対称伸縮モード ν_1 および1.1 GPa以上で現れるS-H非対称伸縮モード ν_3 のスペクトルの圧力変化の様子を図1.2.11に示す．

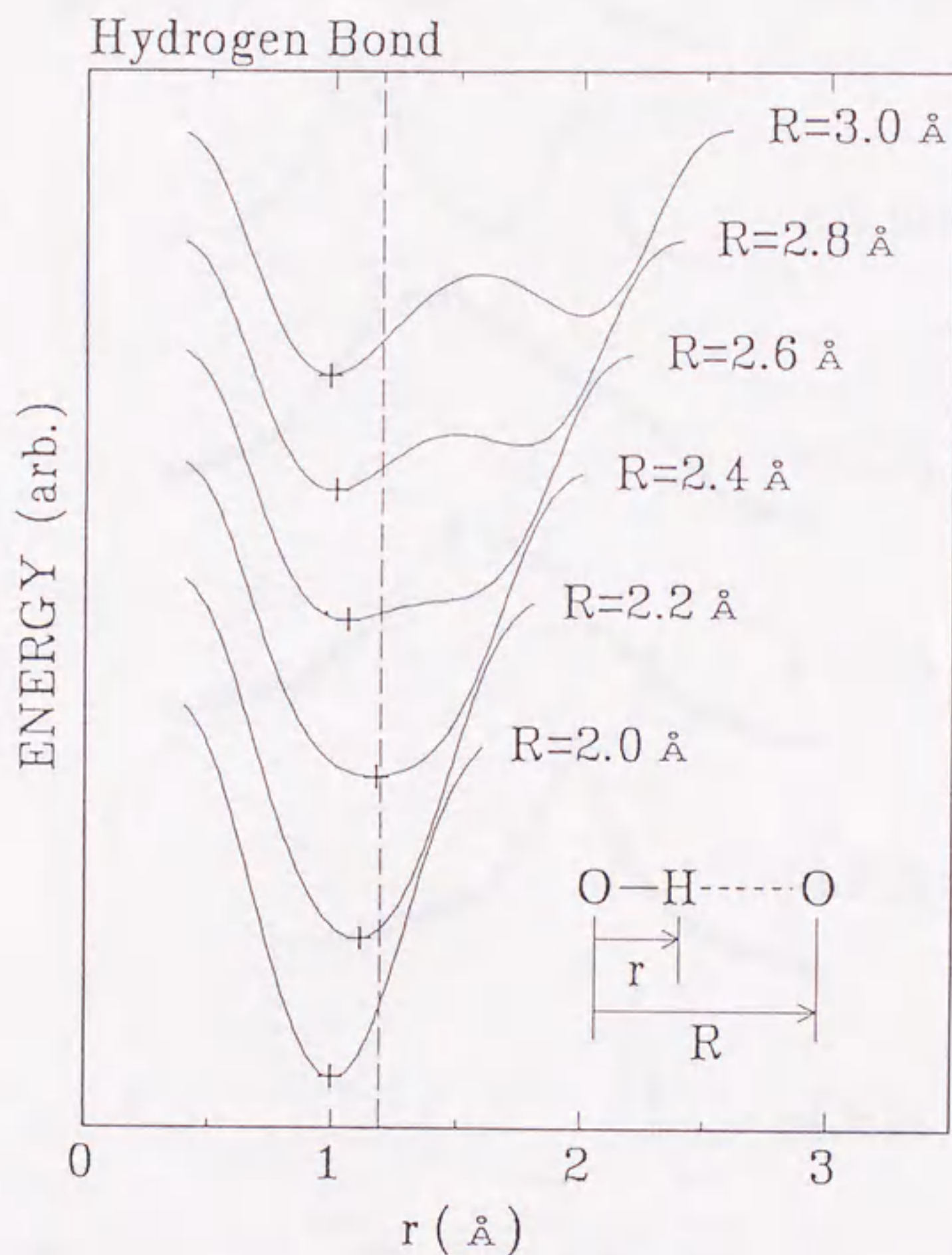


図1.2.10 H原子に対する一般的な水素結合ポテンシャルの水素結合距離Rによる変化.²⁰⁾ 各Rでのポテンシャルエネルギーは任意である．+はH原子の位置を表す．

RAMAN INTENSITY

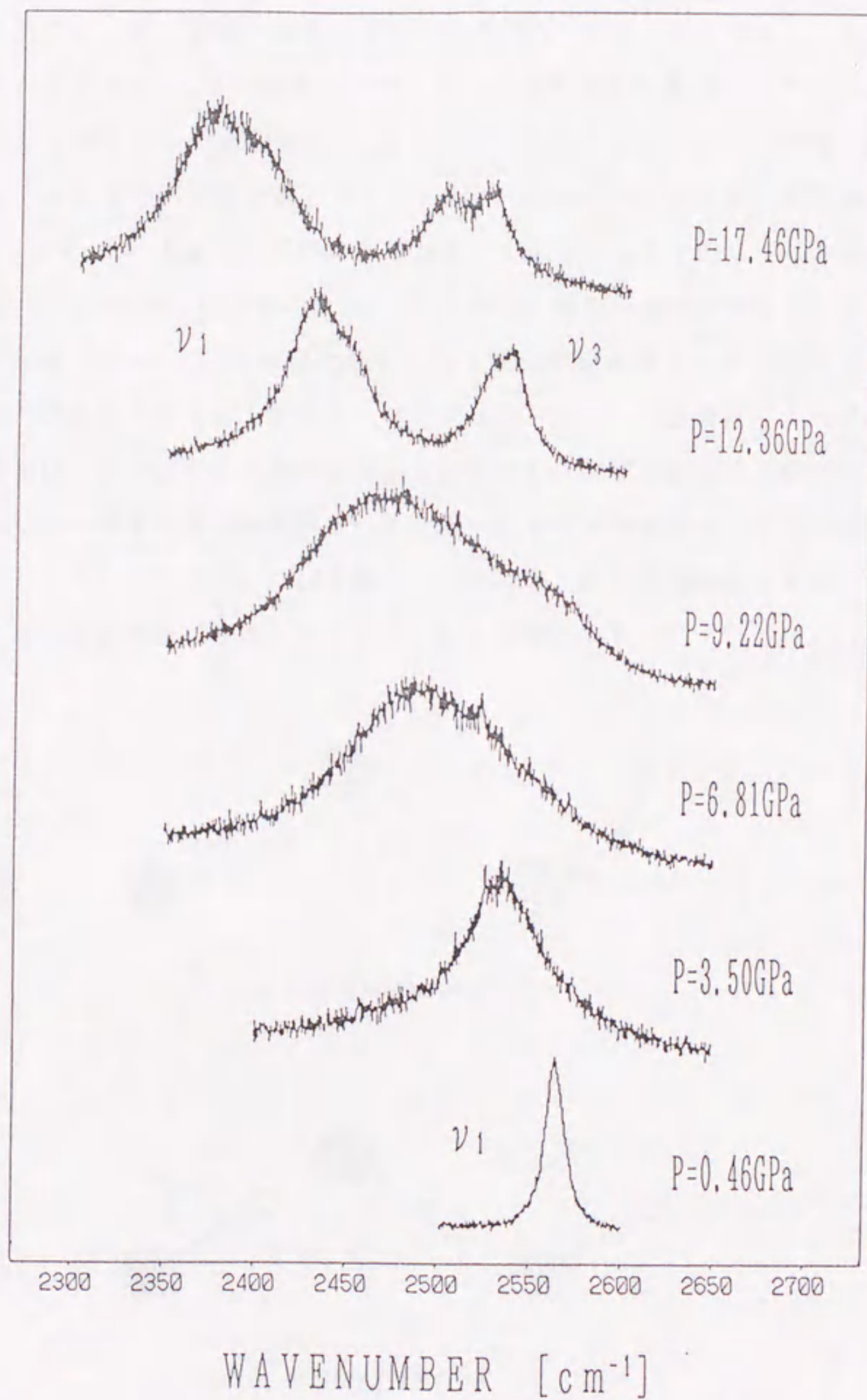
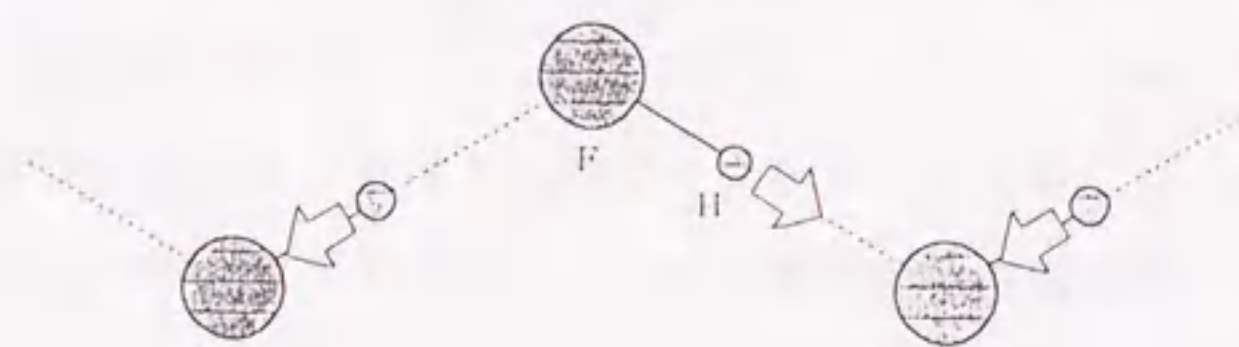
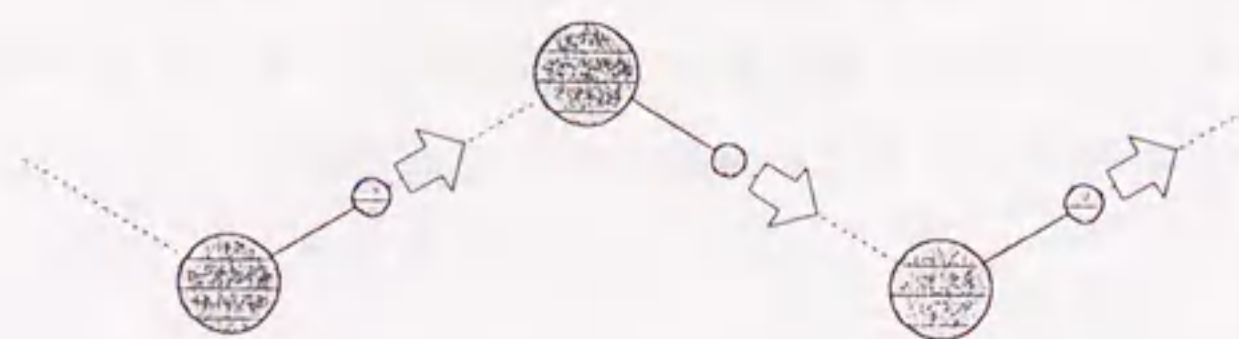


図1.2.11 H_2S の伸縮振動モードのラマンスpekトルの圧力変化.

11 GPa以下の固体相において、 ν_1 モードは圧力の増加に対して負の圧力依存性を示すとともに、非常に大きなスペクトル幅の増加を示す。この非常に大きいスペクトル幅の変化は水素結合と分子の回転による相互作用によるものと考えられるが、その説明は次項2.3.3で行う。また、0.47 GPaから約6 GPaまでは ν_1 モードのスペクトルは対称性のよい形を示しているが、約6 GPa付近から高波数側に ν_3 モードと考えられるショルダーが現れている。11 GPaで相転移を起こすと ν_1 モードのスペクトルは幅が突然小さくなり、 ν_1 と ν_3 モードがそれぞれ2本現れる。11 GPa以上のS-H非対称伸縮振動モード ν_3 の圧力依存性も ν_1 モードと同じく負の圧力依存性を示しているがその勾配は小さい。H₂Sの様な分子内の2種の伸縮振動モードとは異なるが、類似した例にHFやHClがある。HFやHClのF-HまたはCl-H伸縮振動は結晶格子において、水素結合鎖の方向に対しH原子の変位の方向が隣の分子のH原子と一致する非対称振動モードと反対になる対称振動モードの2種の伸縮振動モードをもつ。(図1.2.12参照) この結果、非対称振動モードは対称振動モードより高波数側に現れ、かつ小さい圧力勾配を示し、^{25,26)} H₂Sによく似た



(a) HF 対称伸縮モード



(b) HF 非対称伸縮モード

図1.2.12 HFの伸縮振動モード。

スペクトル変化を示している。

図1.2.13は変角振動モード ν_2 のスペクトルの圧力変化である。 ν_2 モードはあまり圧力に影響されず小さい負の圧力依存性を示している。これは原子の振動が水素結合の方向に対し垂直な方向であるため、圧力に対して敏感な水素結合の影響をあまり受けていないと考えられる。11 GPaの相転移で ν_2 モードは2本に分かれ、新たに現れた高波数側のモードは正の圧力依存性を示している。次に図1.2.14に格子モードのスペクトルの圧力変化を示す。11 GPa以下の固体相では何も観測されていないが、11 GPa以上の固体相でははっきりと5本の格子モードが観測されており、全て正の圧力依存性を示している。

0.47 GPaから6 GPaまでの圧力では ν_1 と ν_2 の2本のモードが観測されるのみで、これは低温相の固体I相のスペクトルと同一である。約6 GPaから11 GPaの範囲で ν_1 モードの高波数側に ν_3 モードらしいショルダーが現れ、 ν_1 モードのスペクトルの形が乱れている。このスペクトルの変化には次の2つの理由が考えられる。1つは、低温相の固体II相と類似した3本の分子内振動モードが観測されていることから6 GPaで固体I相-固体II相の転移が起きた場合。もう1つは、6 GPa以上の圧力で水素結合の結合力が増加し、 H_2S 分子の配向（回転）が妨げられたため、部分的かつ時間的に11 GPa以上の固体相を形成し、 ν_3 モードが現れると考える場合である。固体II相は分子の配向の自由度が束縛されたプラスチック相であり、6 GPa以上で固体II相へ転移しても、また11 GPa以上の固体相の影響が現れてもおかしくはない。しかし、 ν_1 モードのスペクトルが非常にブロードであるため6 GPaでの ν_3 モードの変化の様子が明確ではないが、低温固体II相の ν_3 モードのスペクトル強度に比べて6 GPa以上の ν_3 モードのスペクトル強度が小さいこと、また、図1.2.18の圧力-温度相図の固体II相の領域から判断すると、断定はできないが6 GPaでのスペクトル変化を固体I相-II相転移と考えるのは困難である。これらのことから我々は0.47 GPaから11 GPaまでの圧力領域まで固体I相が存在していると考えている。

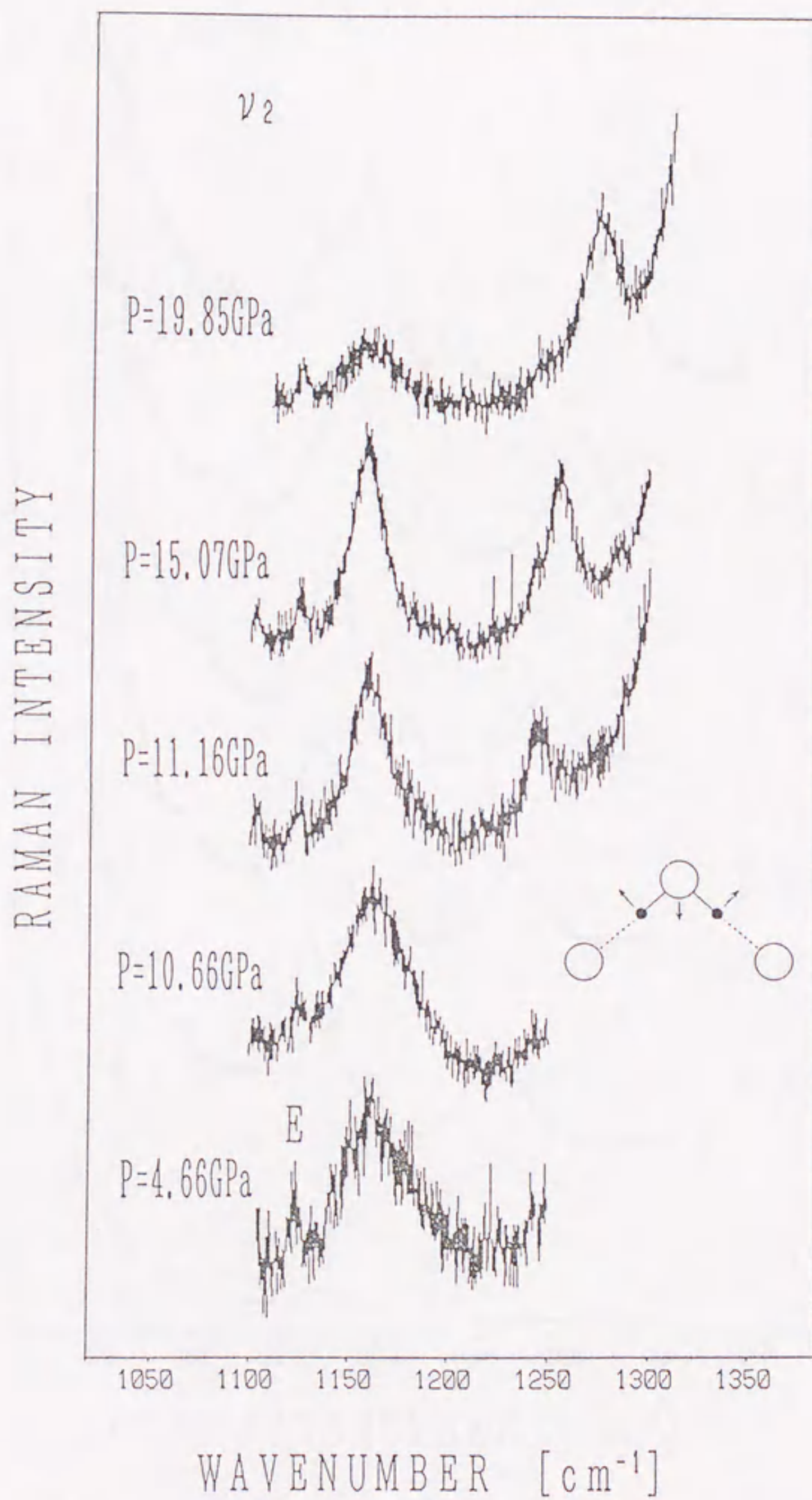


図1.2.13 H_2S の変角振動モードのラマンスペクトルの圧力変化.

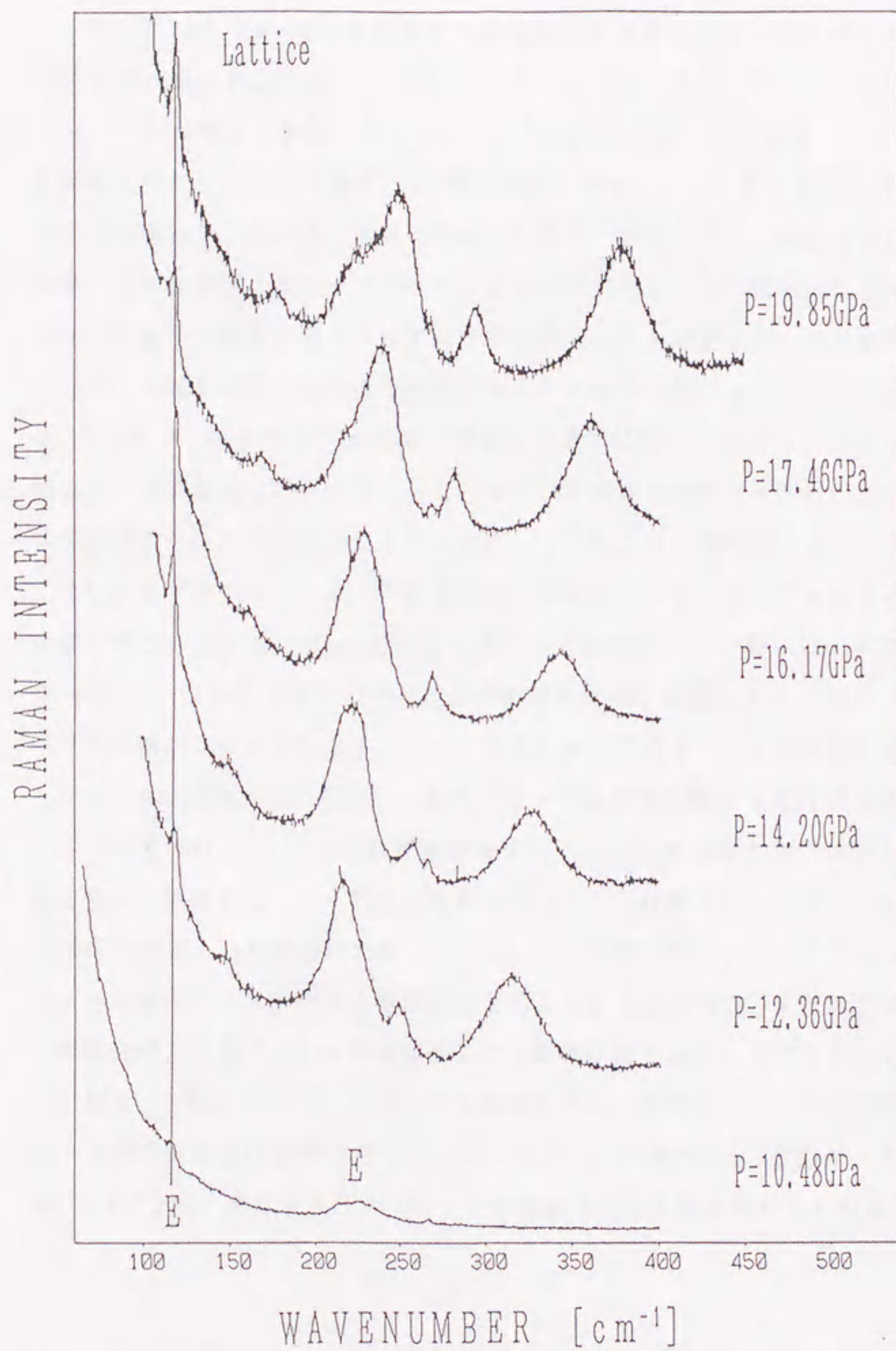


図1.2.14 H_2S の格子振動モードのラマンスペクトルの圧力変化.

2. 3. 3 スペクトル幅

図1.2.11より ν_1 モードは固体I相において非常に大きいスペクトル幅の圧力依存性が見られる。 ν_2 モードもスペクトルの幅の変化こそ大きくないが比較的スペクトル幅は大きい。ラマンスペクトルの幅が広がる原因として、(1)振動回転スペクトルによる場合、(2)格子振動とカップリングする場合、(3)結晶の歪による場合などがある。試料を加圧した場合、圧力むらなどの歪は常に問題となる。圧力測定用のルビー・スペクトルの幅の変化によって試料内にどのくらいの圧力むらや一軸性の歪が入っているかを知ることができるが、その結果からはスペクトル幅が問題になるような歪は11 GPaまで起こっていなかった。そこで、 ν_1 モードのスペクトルの幅の変化を定量的に調べるためスペクトルの半値幅を圧力の関数としてプロットした。その圧力依存のグラフを図1.2.15に示す。非常に大きな圧力依存性が見られ、また、11 GPaの相転移では半値幅が 130 cm^{-1} から 30 cm^{-1} へ急激な減少を示している。6 GPa以上で半値幅の値が揺らいでいるのは ν_3 モードの出現のためである。一般には、水素結合 $\text{O}-\text{H}\cdots\cdots\text{O}$ を形成する $\text{O}-\text{H}$ 基の伸縮振動は格子振動とカップリングし、スペクトル幅がブロードになる。また、加圧によってもスペクトル幅が広がることがよく知られている。²⁴⁾ つまり、 $\text{O}-\text{H}$ 基伸縮振動より充分遅い格子振動によってその $\text{O}\cdots\cdots\text{O}$ の結合距離が変化すると、水素結合のポテンシャルが影響を受け、結果として $\text{O}-\text{H}$ の力定数がゆっくりと振動する。フォノンの励起過程が格子振動より充分速ければ、 $\text{O}\cdots\cdots\text{O}$ の距離の変化によってラマン周波数シフトが変化し、スペクトル幅が広がることが理解される。また加圧によって水素結合がより強くなると格子振動による影響が強くなり、スペクトル幅はより広がる。Moonら^{24, 27)}によって水素結合をもつ物質の $\text{O}-\text{H}$ 伸縮振動のスペクトル幅の圧力変化が調べられている。その一部を我々の H_2S のデータと共に表1.2.1に示す。表は大気圧のスペクトル幅を1として比で表わしている。

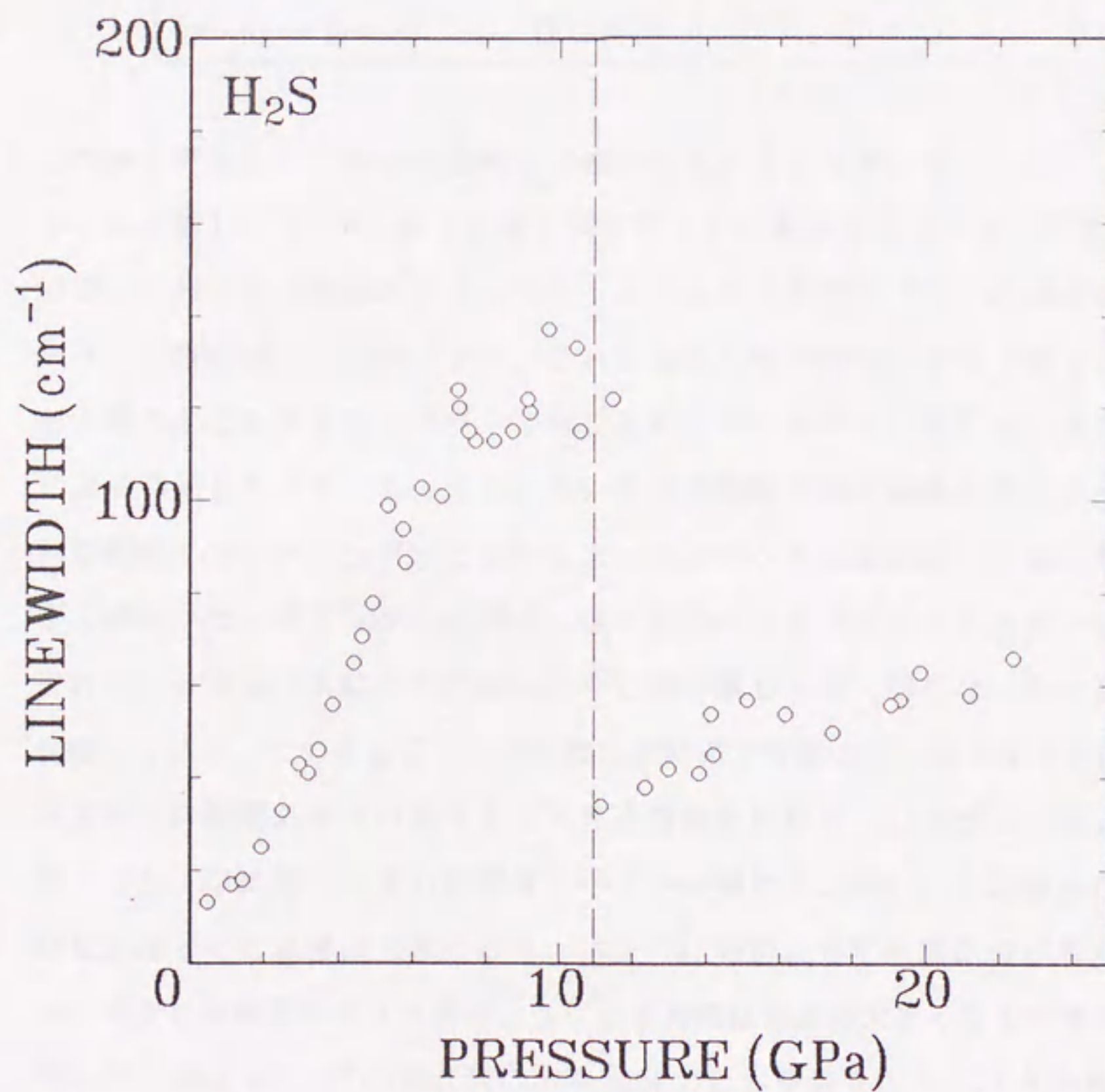


図1.2.15 H_2S ν_1 対称伸縮振動モードのスペクトルの半値幅の圧力依存性.

表1.2.1 種々の物質のO-H振動モードに対する半値幅の相対値
(0 GPaを1とする)の圧力依存性

P (GPa)	0	5	10
Phenol	1.0	1.46	1.75
o-Chlorophenol	1.0	1.58	1.83
2,3-Dichlorophenol	1.0	1.34	1.72
2,4-Dichlorophenol	1.0	1.23	1.55
2,6-Dichlorophenol	1.0	1.80	2.27
Boric acid	1.0	1.82	3.50
Hydrogen Sulfide (plastic phase)	1.0 (0.46GPa)	8.0	12

この表を見ると、一般の水素結合の幅の変化が10 GPaで1.5～3.5倍であるのに対し、H₂Sは約12倍と異常に大きい値を示している。つまりH₂Sの場合、一般の格子振動とのカップリングによる効果だけではこの異常に大きなスペクトル幅の増大は説明できず、これに加えて他の効果が生じていることが分かる。我々はこの大きなスペクトル幅の変化はプラスチック相における分子の回転による結果と考えている。すなわち、分子の回転が格子振動と同じようにS-H伸縮振動とカップリングすることによってスペクトル幅が広くなると考える。分子の回転がカップリングした場合、格子振動のカップリングとは異なる状況が生まれる。分子は水素結合を形成したり、切り離したり（弱くなったり）しながら回転している。このためS-Hの距離は水素結合を形成して長くなった状態から、水素結合の影響の小さい長さまで大きく摂動を受ける。したがって格子振動とのカップリングに比べ大きい影響をスペクトル幅におよぼし、水素結合が強くなればなるほどその影響は大きくなる。つまり圧力によって水素結合が強くなると、より大きな摂動をS-Hは受け、スペクトル幅は急激に大きくなると考えられる。逆に言えばν₁モードの周波数の大きな負の圧力依存性とスペクトル幅の異常に大きな圧力依存性は固体I相がプラスチック相でありながら（時間的に）水素結合を形成していることを表している。圧力が11 GPa以上になるとν₁モード

のスペクトル幅は一気に $30 \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ にまで落ちる。これは明らかに分子の配向が抑えられ秩序化したためにおきた現象である。この秩序固体相のスペクトル幅は液体のスペクトル幅に対する比で表せば $3 \sim 4$ となり、表1.2.1に示されている通常の格子振動とのカップリングによるスペクトル幅の値とよく一致している。

2. 3. 4 圧力-温度相図

$0.47 \sim 1.1 \text{ GPa}$ の圧力範囲の固体相は、これまでの考察で固体Ⅰ相（プラスチック相，fcc）であることが分かった。Babbら²⁸⁾はピストン変位法により相図を求めておりその相図によると 300 K で融点 0.54 GPa から 0.97 GPa までⅡ相が存在すると報告しているが、我々の顕微鏡観察、またラマンスペクトルの変化からはⅡ相の存在を示す証拠は何もない。

我々は 1.1 GPa 以上の新しく見いだされた秩序固体相を固体Ⅳ相と呼ぶことにする。温度 25 K で超高压ラマン散乱測定がAndersonら¹⁹⁾によって行われており、彼らは 25 K において圧力 $3.3 \sim 8 \text{ GPa}$ の領域において固体Ⅲ相とは異なる新しい高压固体相を発見している。H₂Sにおいてはこの固体相と固体Ⅲ相が秩序固体相として知られている。我々が見いだした固体Ⅳ相とラマンスペクトルを比較するため、図1.2.16(a)(b)にAndersonら¹⁹⁾によって測定された(a)固体Ⅲ相、(b)低温高压固体相のスペクトル例を示す。まず分子内振動モードを比較すると固体Ⅳ相のスペクトルは ν_1 、 ν_2 、 ν_3 モード各2本ずつ観測されているが、固体Ⅲ相では ν_1 モードは1本、 ν_2 モードは2本、 ν_3 モードは5本とかなり異なっている。それに対し、(b)の低温高压相についてはモードの本数に関して完全に一致している。そこで低温高压固体相と固体Ⅳ相を比較するために、低温高压相のラマン周波数の圧力変化を図1.2.9のラマン周波数の圧力依存性のグラフに載せて比較したものを図1.2.17に示す。温度によるラマン周波数の変化は圧力変化に対して比較的小さいので、そのまま載せている。圧力変化および周波数の位置関係など非常によく一致していることがわかる。固体Ⅳ相で観測された格子モードはブロードであったため比較的強度の弱い信号は観測されていない可能性がある。このことを考慮すれば我々の見いだした固体Ⅳ相とAndersonらが見いだした低温高压固体相が、同一の固体相である可能性は非常に高いと考

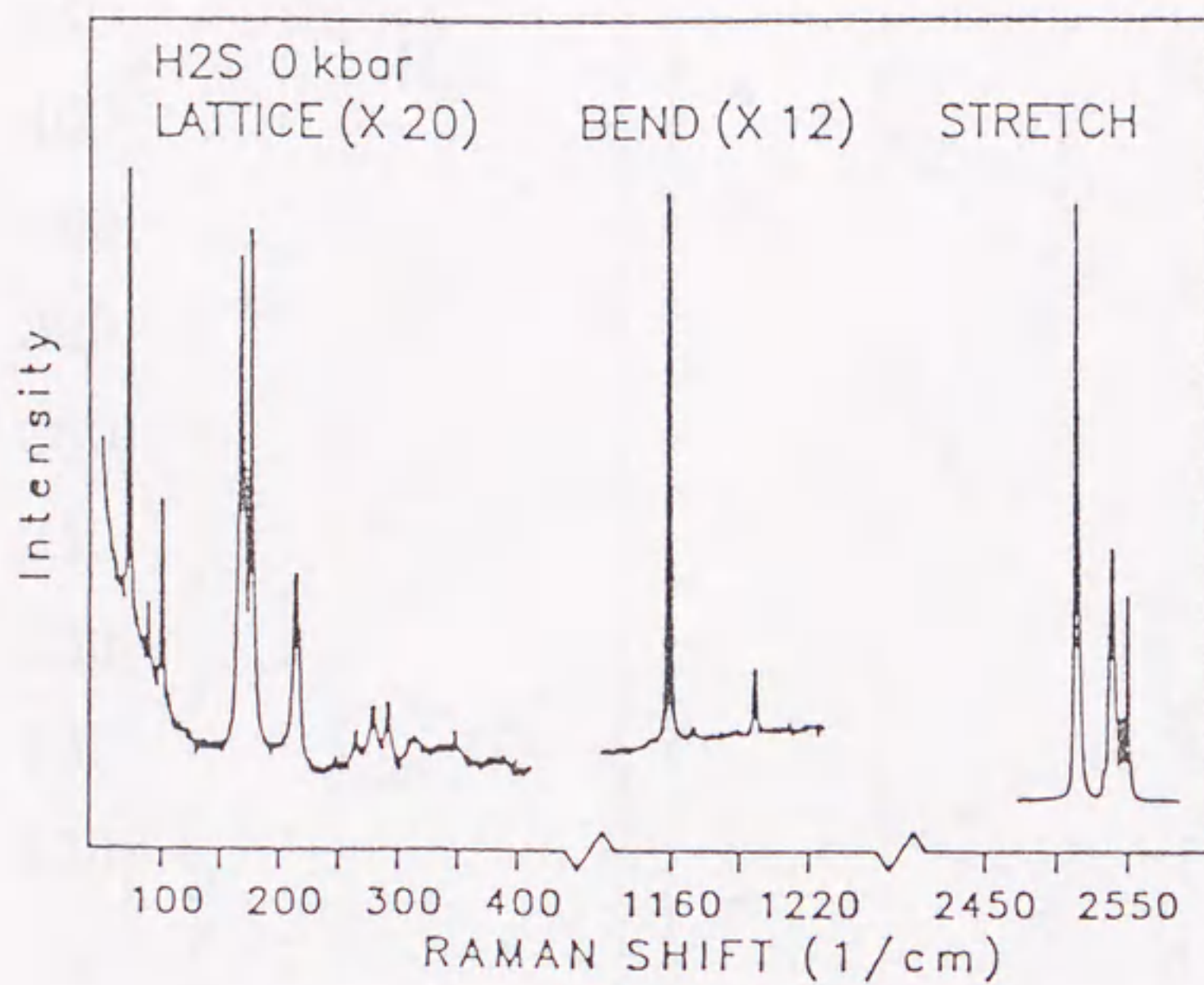


図1.2.16(a) Andersonら¹⁹⁾によるH₂Sの低温ラマンスペクトル
(固体Ⅲ相, 25 K)。

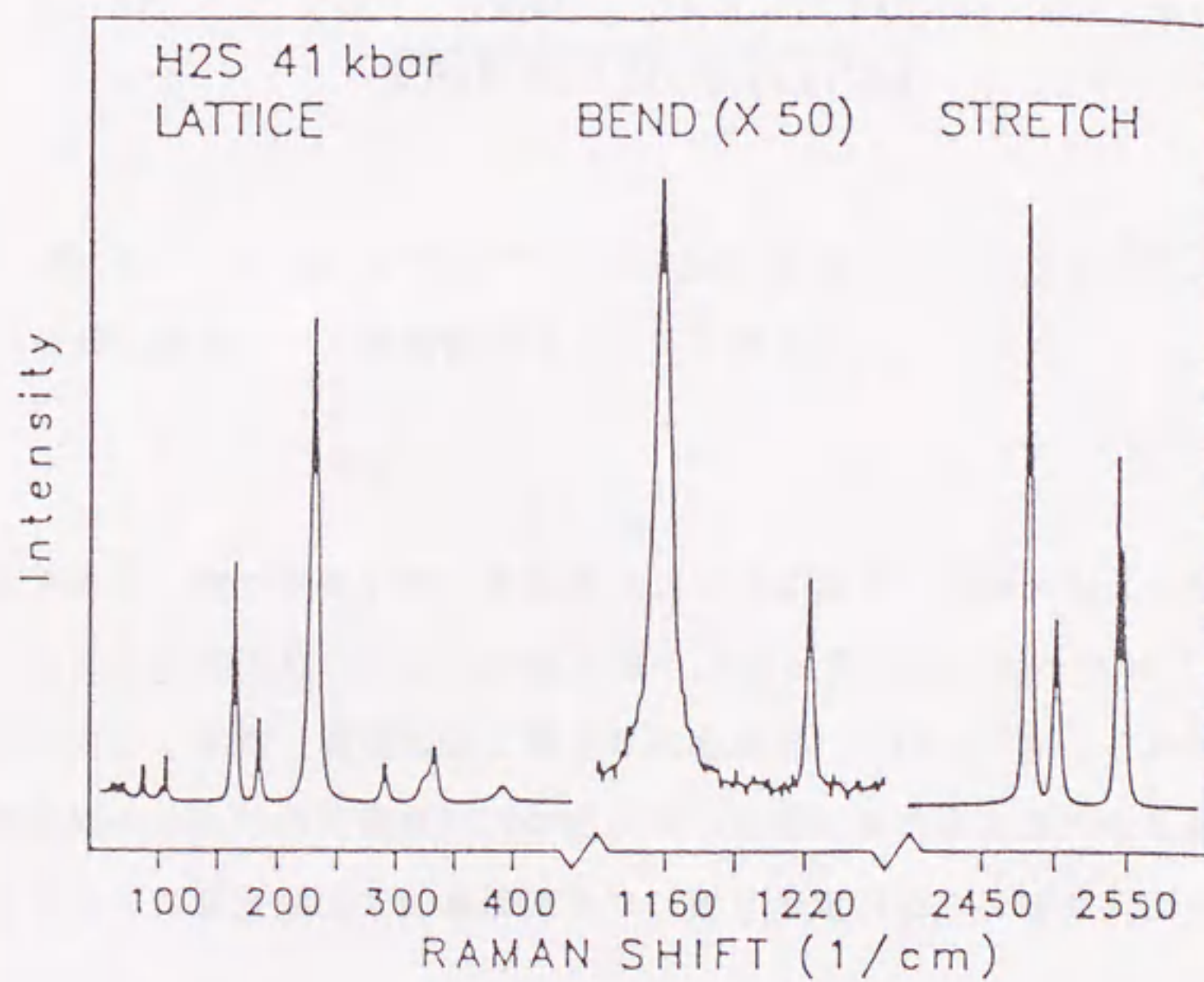


図1.2.16(b) Andersonら¹⁹⁾によるH₂Sの低温ラマンスペクトル
(低温高圧固体相, 25 K)。

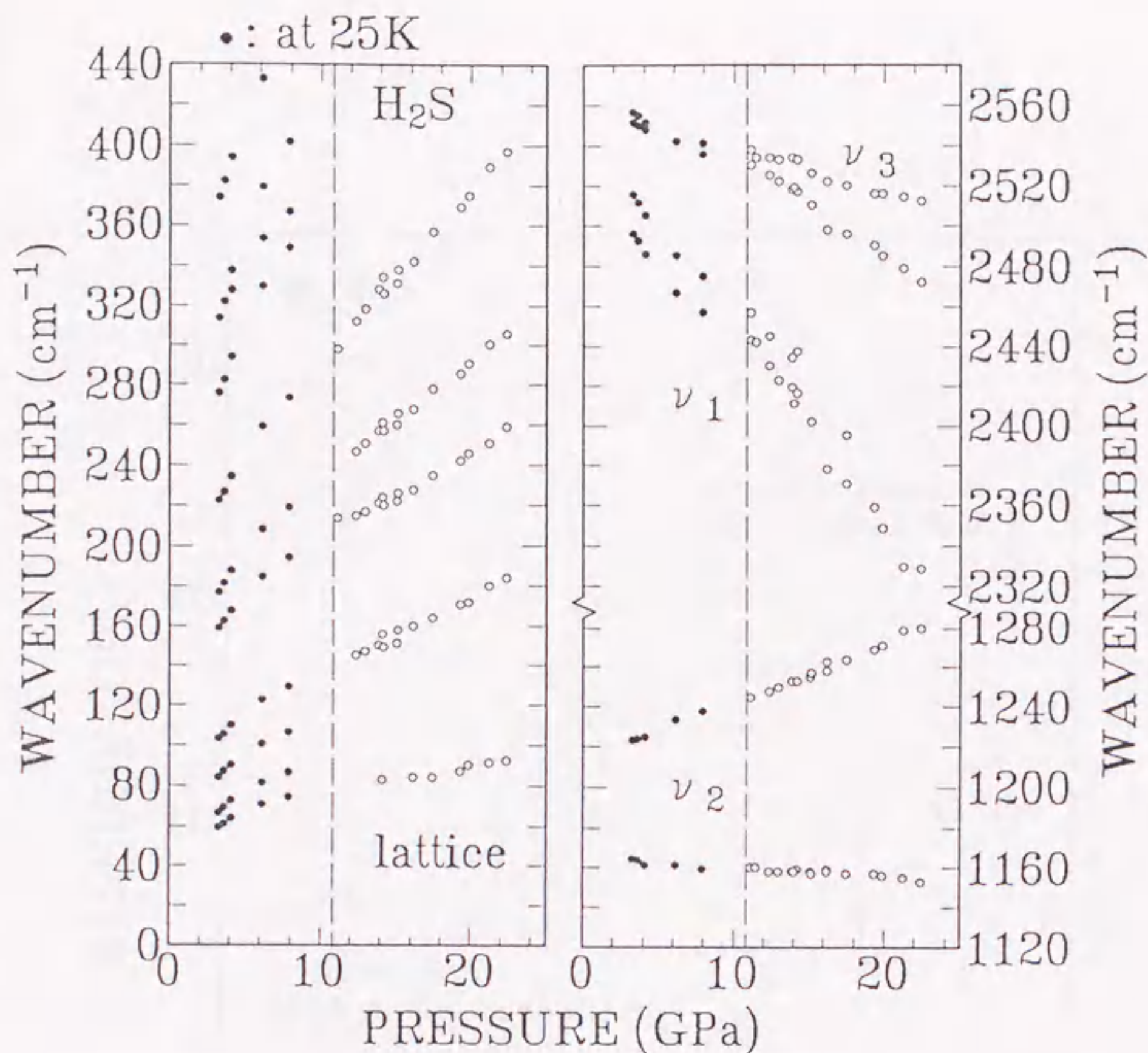


図1.2.17 室温と25 K¹⁹⁾におけるH₂Sのラマンシフトの圧力依存性。
破線は固体I-IV相相転移点(11 GPa)。

えられる。我々が見いだした室温300 Kにおける液体-固体I相，固体I相-IV相相転移点とAndersonらが見いだした低温高压固体相をBabb²⁸⁾とStewart²⁹⁾が決定した圧力-温度相図に載せたものを図1.2.18に示す。この相図から固体IV相とAndersonらの低温高压固体相が同一の相であることを調べるためには，25～300 Kの温度領域での超高压ラマン散乱測定およびX線回折測定などが必要となる。

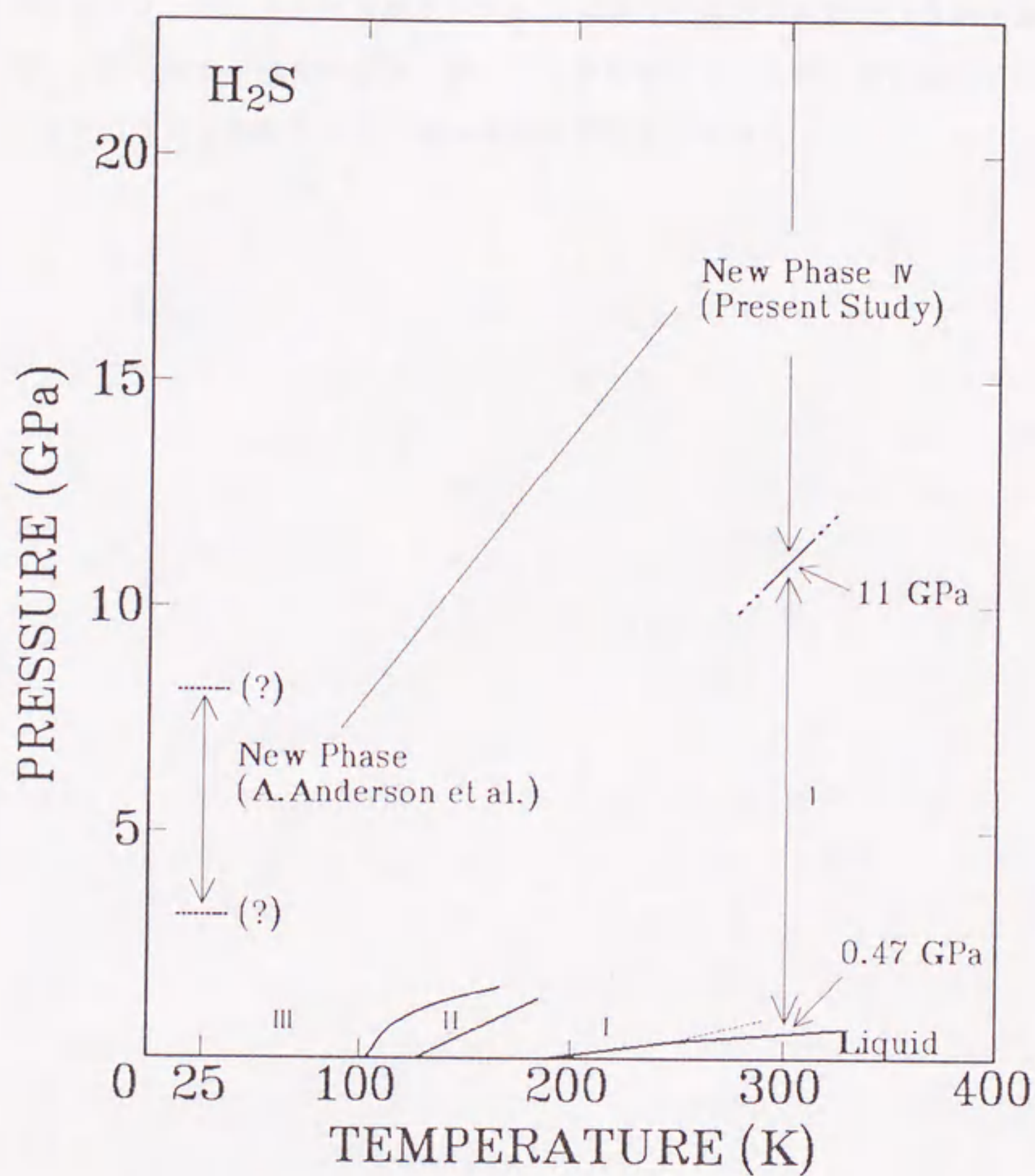


図1.2.18 H_2S の圧力-温度相図.

2. 4 まとめ

室温において、0.47 GPaで液体から固体 I 相（プラスチック相，fcc），11 GPaで固体 I 相から新しく見いだされた固体 IV 相へ相転移することがわかった．固体 I 相および固体 IV 相において， ν_1 ， ν_3 の伸縮振動モード

周波数は大きな負の圧力依存性を示した。また固体 I 相では、 ν_1 モードのスペクトルが異常なスペクトル幅の増大を示した。これは伸縮振動モードと分子の回転がカップリングしたためと考えられる。固体 IV 相は 25 K における高圧固体相と同一の相である可能性が非常に高いことがわかった。これを確かめるには低温高圧下でのラマン測定および X 線回折実験が必要である。

第3章 6フッ化硫黄の

超高压ラマン散乱

3.1 はじめに

6フッ化硫黄 (SF_6) は電気絶縁用気体としてフロンよりも優れており、熱的、化学的に非常に安定な無色無臭の気体である。分子の重心を通る全ての軸のまわりの慣性モーメントが等しい場合、その分子を球こま分子(spherical top molecule)と呼ぶ。分子の対称性の高い球こま分子は配向無秩序相であるプラスチック相を示すことが多い。 SF_6 分子は点群 O_h に属し、高い対称性をもつ球こま分子であり、プラスチック相を有する典型的な物質の1つである。 SF_6 は大気圧、209 Kで昇華するが、0.224 MPa (2.21 atm.)に加圧すると223 Kで融点をもつようになる。 SF_6 このは223 Kから96 Kまで高温相と呼ばれる体心立方格子 (bcc) のプラスチック相をもつ。³⁰⁻³³⁾ 96 K以下の低温相については、1977年に、45 Kでの固体-固体相転移がNMR測定から報告されている。³³⁾ この転移は、後に電子線回折実験により確認され、94 Kから55 ± 5 Kの間で六方晶系、55 ± 5 K以下で単斜晶系であると提案された。³⁴⁾ しかしながら、1987年のPowellらの中性子粉末回折実験の解析結果からは、85 Kと23 Kの双方とも結晶系は同じ単斜晶系、空間群 $C2/m$ であることが報告されている。^{35, 36)}

低温下でのラマン散乱測定は、Shurvellら³⁷⁾によって77 Kで、Gilbertら³⁸⁾によって298 Kから83 Kの間で行われている。 SF_6 分子には6つの基準振動モードがあり(図1.3.1参照)、その内ラマン活性のモードである ν_1 (A_{1g})、 ν_2 (E_g)、 ν_5 (F_{2g})の3つのモードが彼らによって観測されている。 SF_6 の偏光解消線である ν_2 および ν_5 モードは分子の回転によってラマンスペクトルの幅が広がる。(振動回転スペクトル) SF_6 のプラスチック相においても分子が回転できるため、液体同様スペクトルの幅は広がっている。また、 ν_5 モードはコリオリ相互作用のためにスペクトル幅が ν_2 モードより小さ

くなっている。この現象についての議論はGilbertらによってなされている。³⁹⁾ Stewartは、 SF_6 の圧力-温度相図を高温相-低温相の境界線に対してピストン変位法により、温度領域81-190 K、圧力2 GPaまでの範囲で決定している。⁴⁰⁾

この章では、球こま分子である SF_6 の最初の超高压ラマン測定を行い、ラマンスペクトルのスプリット、幅の議論から、圧力誘起の相転移、分子の回転の影響などを考察し、さらに圧力-温度相図を室温において超高压域まで拡張する。

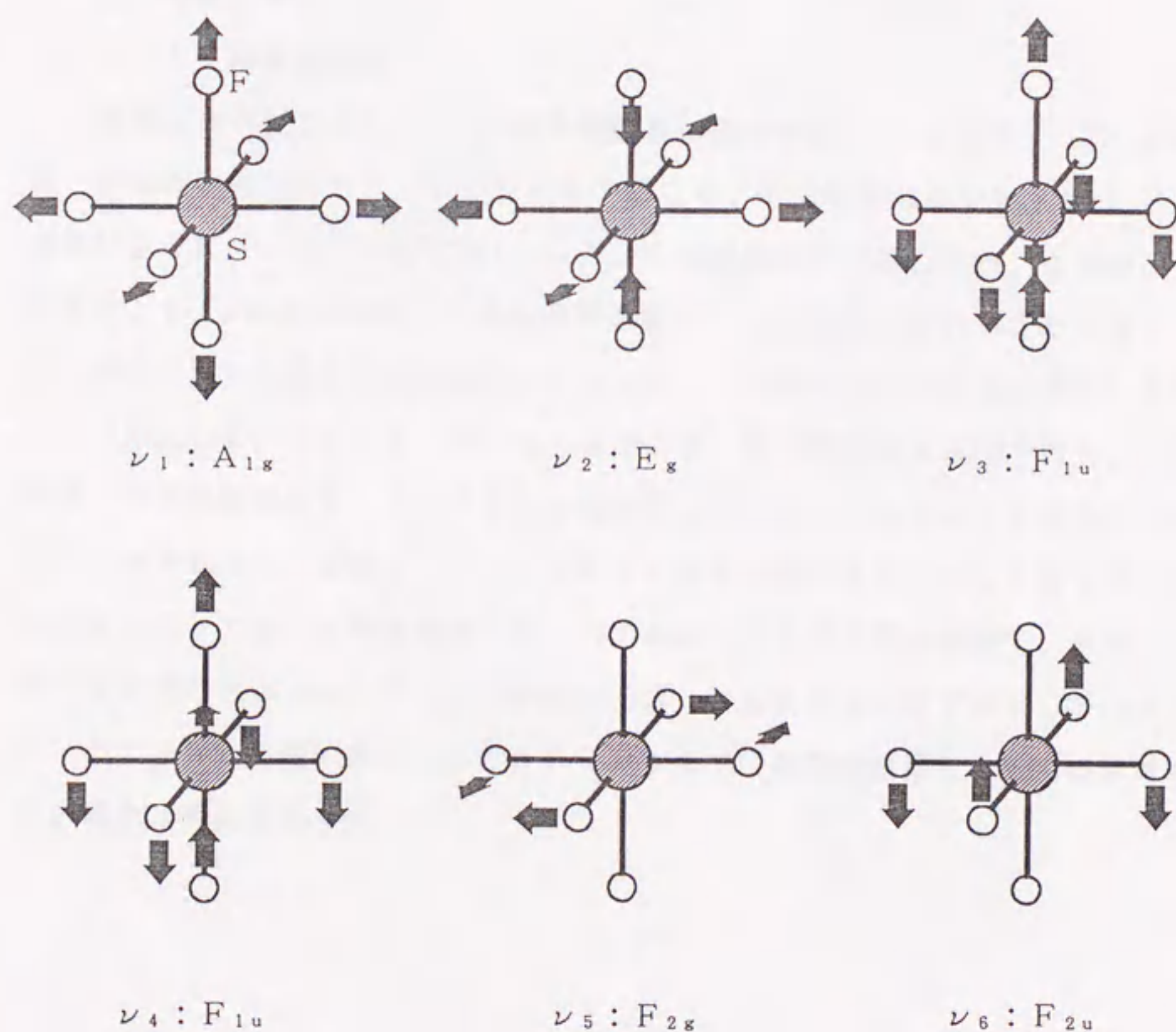


図1.3.1 SF_6 の分子内振動モード。

3. 2 実験方法

試料の SF_6 は純度99.99%の研究分析用のものを用いた。 SF_6 は気体であるので低温下でサンプリングを行う必要がある。大気圧での SF_6 の昇華温度は209 Kであり、液体窒素温度に比べ充分高い。したがって H_2S で行った低温サンプリング法によってDACに SF_6 を封入した。

ラマン散乱スペクトルの測定系は H_2S と同じである。 SF_6 のラマン散乱測定では、Arイオンレーザーの488.0 nmと514.5 nmをラマン散乱励起用に用い、出力100~200 mWを使用した。

3. 3 実験結果および考察

3. 3. 1 顕微鏡観察

超高圧力下における SF_6 の顕微鏡観察の様子を図1.3.2に示す。 SF_6 の液体-固体相転移は圧力0.25 GPaで起こり、その結晶成長の様子は H_2S と非常によく似ている。一般には CF_4 のように結晶成長の際、きれいな結晶面を示すが、 SF_6 の場合は結晶の成長速度を変えても結晶面が現れることはなく、常に無色の丸い円盤状の単結晶の形を示した。この固体相で試料室を満たした後さらに加圧していくと、1.80 GPaで固体-固体相転移が確認された。この固体-固体相転移は1.80 GPaを越えると突然歪が入ったように細かい境界面または分域を示す場合と、1.80 GPa以下の固体相と共存してはっきりと境界面を示して起こる場合があった。いずれにしても境界面は複雑で、きれいな境界面は現れなかった。2つの相転移圧力は、ともに共存状態で測定している。1.80 GPaの相転移圧力より10 GPaまでは顕微鏡観察によって相転移らしい現象は確認されなかった。

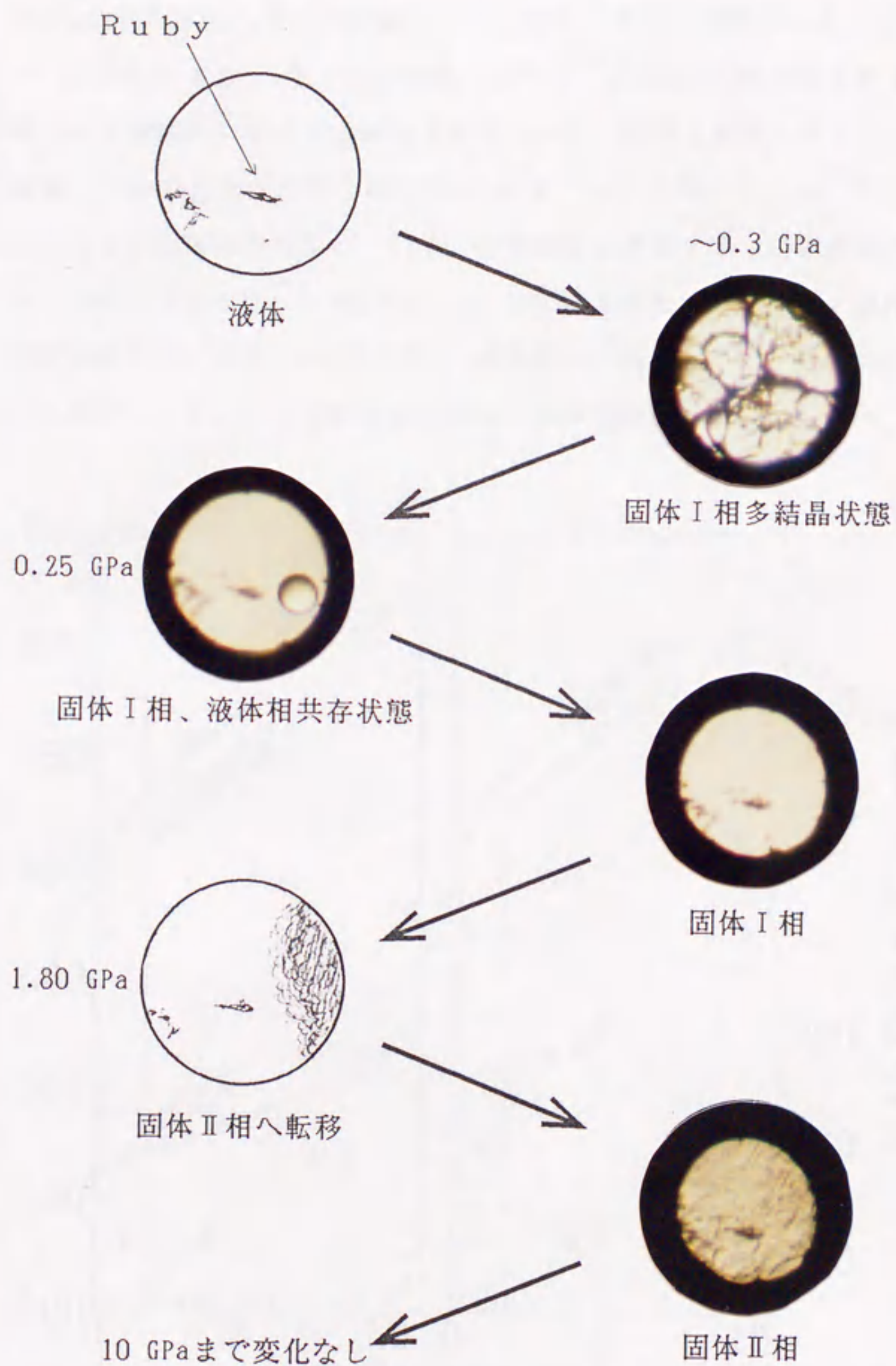


図1.3.2 超高圧力下における SF_6 の顕微鏡観察.

3. 3. 2 ラマン周波数シフト

室温で，圧力誘起の液体および固体のラマン散乱測定を約10 GPaまで行った． SF_6 分子の6つの分子内振動モードのうち，ラマン活性である3つの ν_1 ， ν_2 ， ν_5 ，のモードと ν_6 モードの倍音（以下 $2\nu_6$ と表す）が観測されたが，格子振動（分子間振動）モードは観測されなかった．観測されたこれら4つのラマン周波数シフトの圧力依存性を図1.3.3に示す．4つのモードとも，そのシフトは圧力に対し正の依存性を示している．圧力誘起の液体と2つの固体相の典型的なラマンスペクトルを図1.3.4に示す． $2\nu_6$ を除く各モードは液体－固体の相転移で強度が若干強くなり， ν_2 および ν_5 の各モードのスペクトル幅が小さくなった．それに対し，1.80 GPaでの固体－固体相転移では ν_2 モードと ν_5 モー

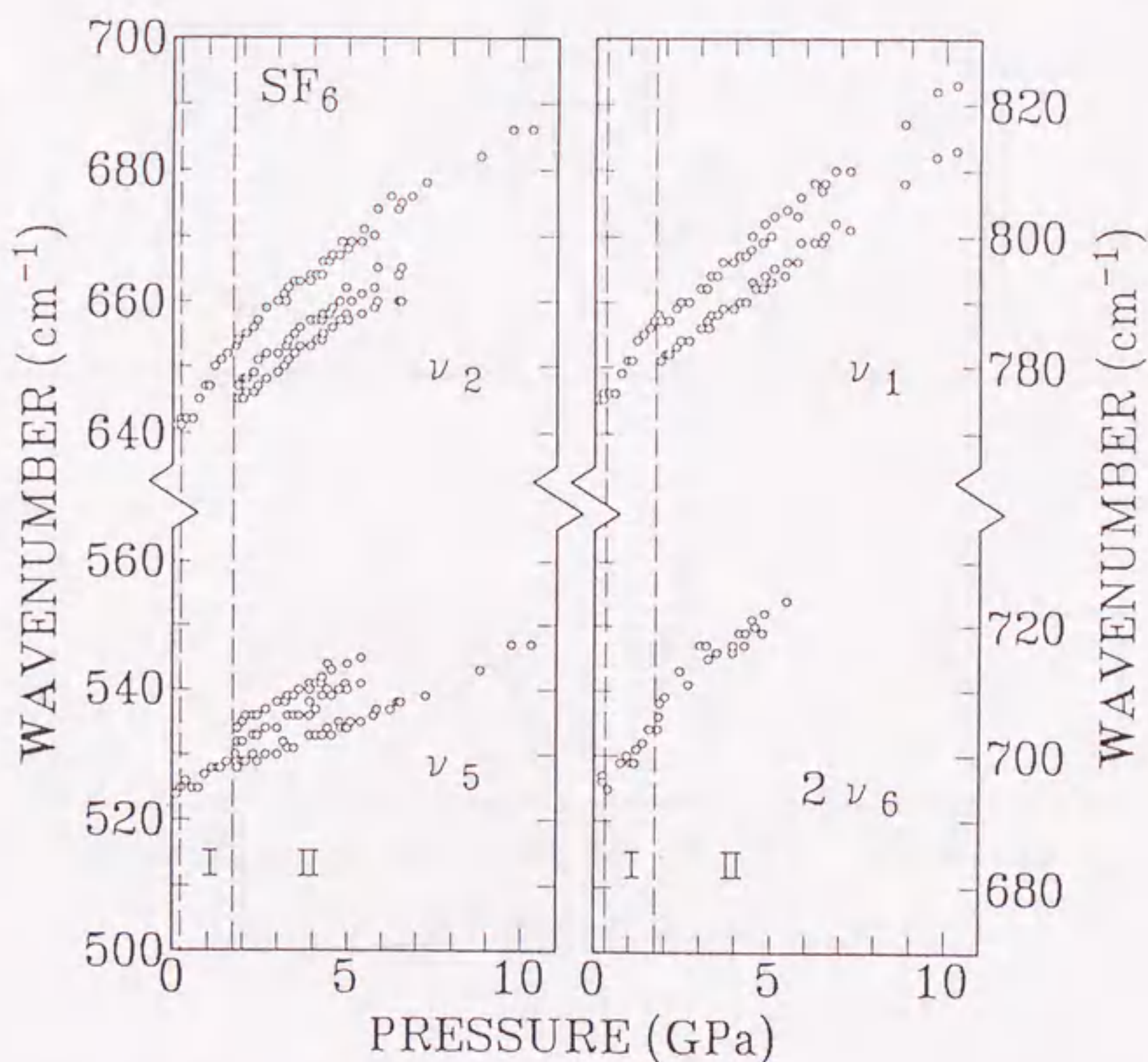


図1.3.3 SF_6 のラマンシフトの圧力依存性．破線は相転移点を示す．

液体－固体 I 相：0.25 GPa，固体 I 相－固体 II 相：1.80 GPa．

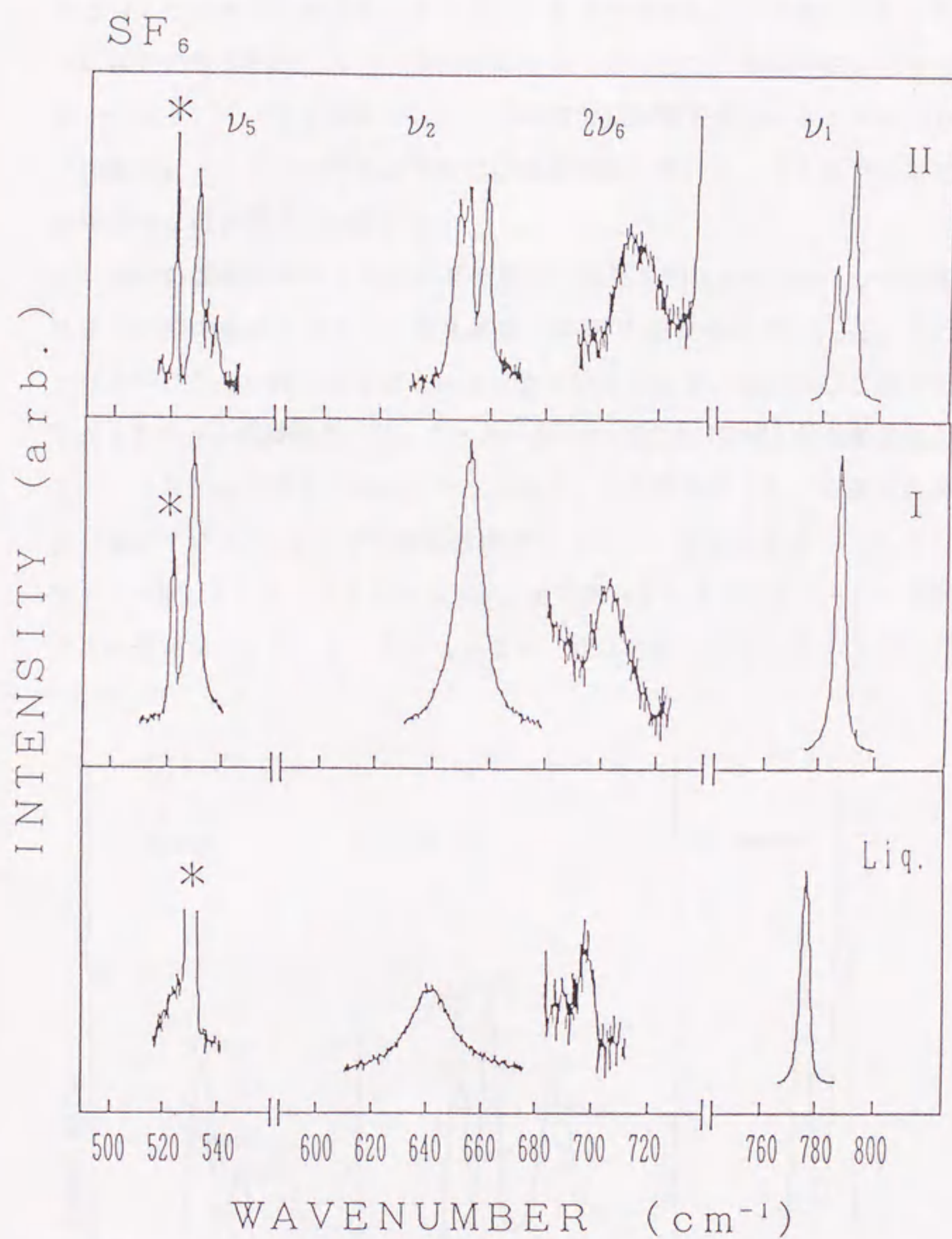


図1.3.4 SF_6 の圧力誘起の各相における典型的なラマンスペクトル
 (Liquid: 0.24 GPa, I相: 1.68 GPa, II相: 2.44 GPa).
 *はレーザーのエミッション.

ドが結晶場の効果のため3本に分裂し、スペクトル幅がより小さくなった。さらに、 ν_1 モードは2本に分かれている。図1.3.3の周波数シフトの圧力依存性を見るといくつかのピークが5 GPa以上の圧力で消失しているが、これは加圧とともに試料の厚さが薄くなり、強度が弱くなったためで、相転移によるものではない。つまり、1.80 GPa以上では明確な相転移は見いだされなかった。ここで便宜上、1.80 GPa以下の低圧相を固体I相、1.80 GPa以上の高圧相を固体II相と呼ぶことにする。

我々の室温における圧力誘起の液体、固体I相と、Gilbertらの液体、プラスチック相の低温でのラマン散乱測定の結果³⁸⁾と比較すると、モードの本数およびスペクトルの幅の変化ともによく似ている。また、Shurvellらの77 K、1 barにおける低温相のラマンスペクトル³⁷⁾(図1.3.5参照)とわれわれの室温、2.44 GPaの固体II相のラマンスペクトルと比較すると、低温相のスペクトルに現れている ν_2 モードの高波数側のショルダーを除き強度、スペクトルの形がよく一致している。77 Kのスペクトルで現れているショルダーはその隣のピークとの感覚が 0.8 cm^{-1} 程度しかなく、我々の測定系で分離するのは困難と考

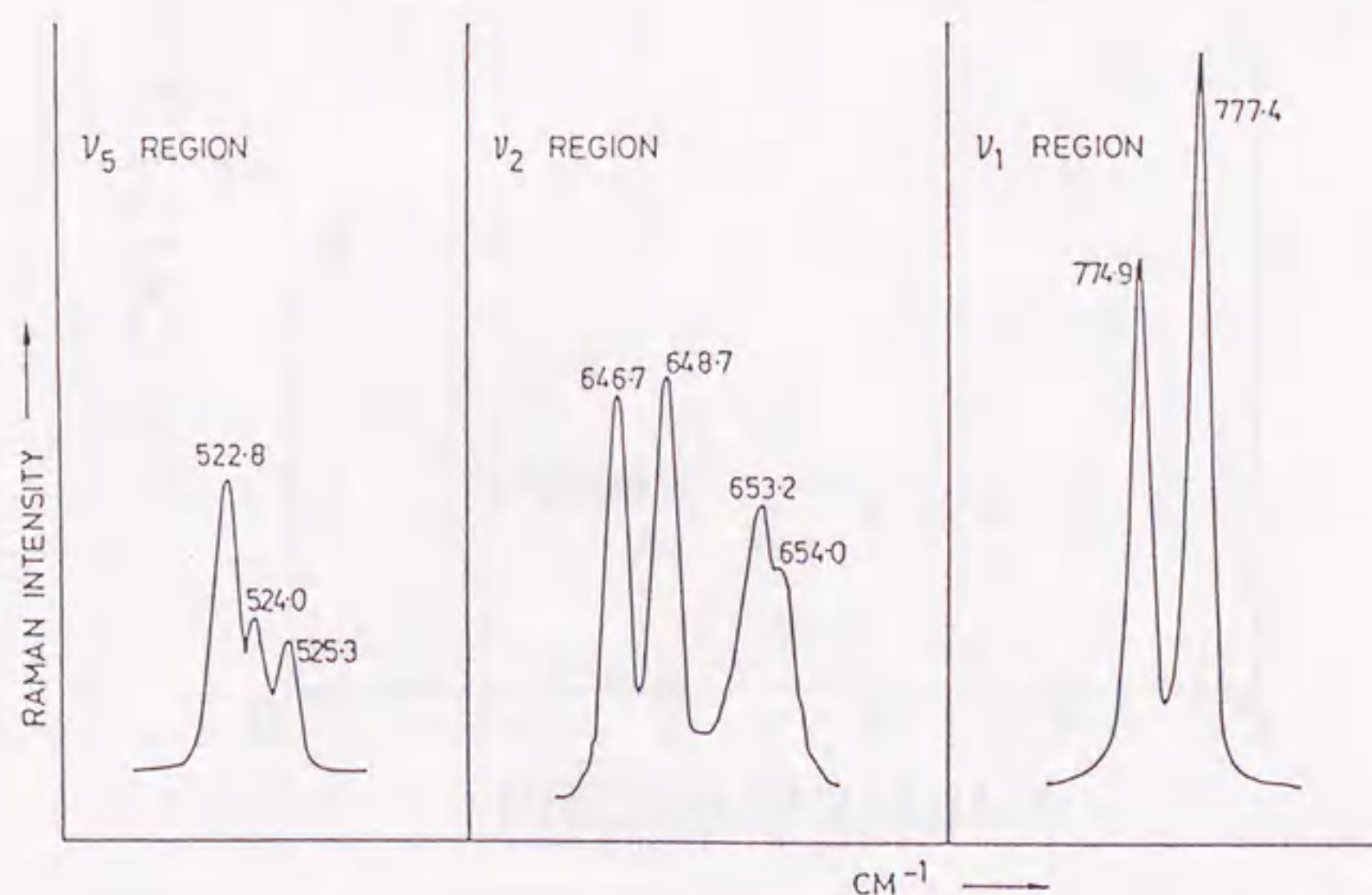


図1.3.5 低温下77 K (低温秩序固体相) のラマンスペクトル³⁷⁾。

えられる．このことを踏まえて考えると，圧力誘起の液体－固体Ⅰ相転移は，プラスチック相への転移であり，また，1.80 GPa以上の高圧固体Ⅱ相は，96 K以下の低温固体相と同じ単斜晶系，空間群 $C2/m$ と考えられる．

3.3.3 スペクトル幅

球こま分子の偏光解消ラマン線は液体およびプラスチック相で分子の回転の影響を受けスペクトル幅が広がる．図1.3.6に SF_6 のラマン活性である3つの分子内振動モード ν_1 (A_{1g})， ν_2 (E_g)， ν_5 (F_{2g}) のスペクトル幅の圧力依存性を示す． ν_1 が液体および2つの固体相で常に一定の幅（約 3.7 cm^{-1} ）を示しているのに対し， ν_2 ， ν_5 の偏光解消線は， ν_1 モードに比べ，液体，固体Ⅰ相で非常に幅が広い． ν_2 ， ν_5 モードは0.25 GPaで固体Ⅰ相に転移す

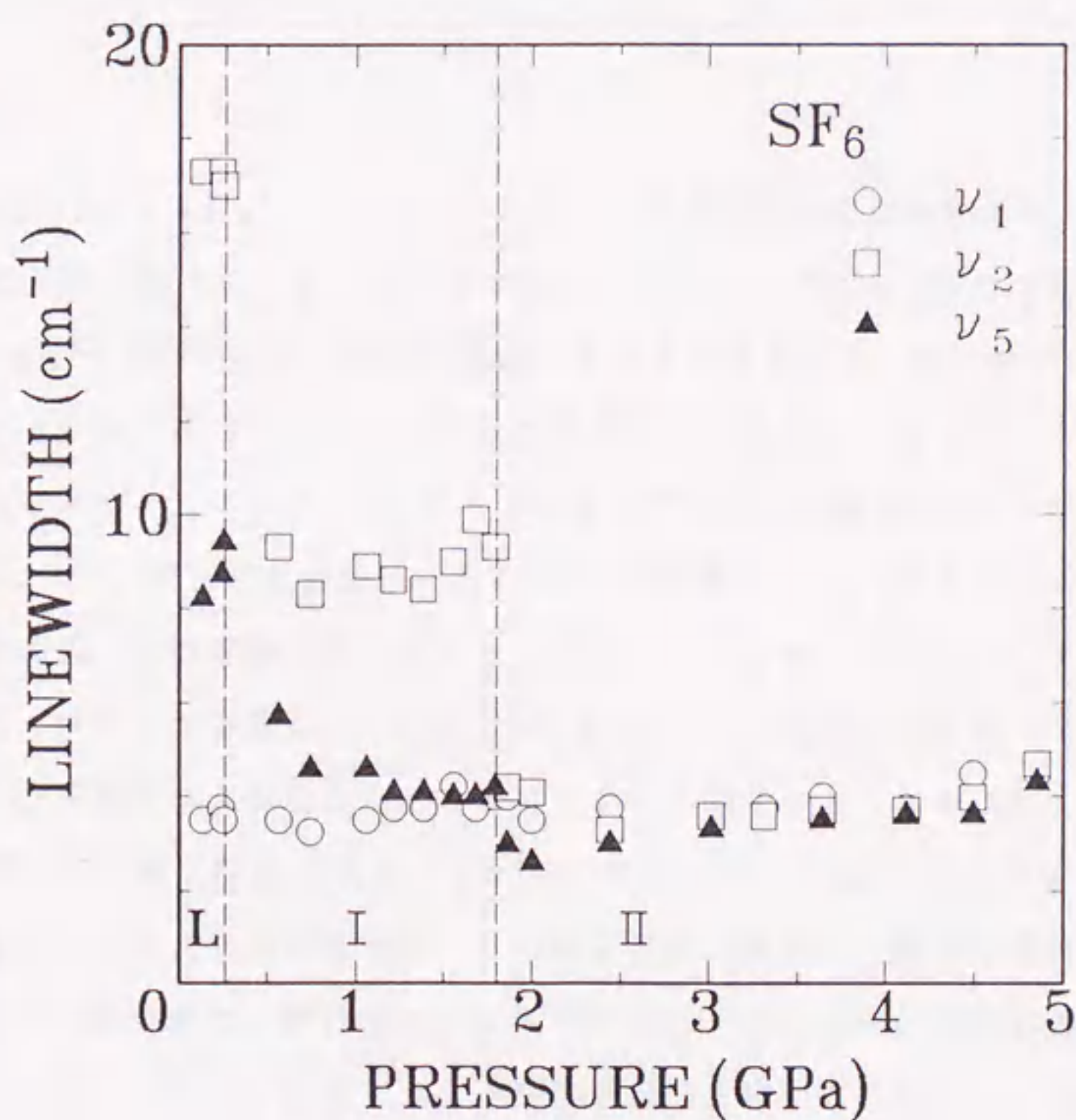


図1.3.6 SF_6 の分子内振動モードのスペクトル幅の圧力依存性．破線は相転移点を示す．液体-固体Ⅰ相：0.25 GPa，固体Ⅰ相-固体Ⅱ相：1.80 GPa．

るとスペクトルの半値幅が約半分に減少する．さらに1.80 GPaで固体II相へ転移すると，スペクトルの半値幅は分子の回転の影響を受けない ν_1 モードとほぼ等しい値に減少する．つまり，固体I相は分子が自由に配向し，固体II相は分子の配向が秩序化していると考えられる． ν_2 ， ν_5 モードの各相における半値幅の平均値を表1.3.1に示す．

表1.3.1 SF_6 のラマンスペクトルの半値幅 (cm^{-1}) ．

	ν_2	ν_5
液相	17.2	8.8
固体I相	9.0	4.4
固体II相	3.2	3.2

SF_6 の ν_2 (E_g) と ν_5 (F_{2g}) モードの半値幅の差は液相で8.4 cm^{-1} ，プラスチック相で4.6 cm^{-1} と非常に大きい．これは SF_6 の3重縮退モード ν_5 のコリオリカップリングが比較的大きいと考えられる．Gilbertらは液体のラマンスペクトルをコリオリカップリング係数 ξ を含むJ-モデル^{41,42)}によってフィッティングしており， ν_5 モードのカップリング係数は $\xi_5 = -0.5$ を用いている．³⁹⁾ 同じ球こま分子である CF_4 の場合には ν_2 (E) と ν_4 (F_2) モードの半値幅の差は液体，プラスチック相で2～3 cm^{-1} であり， CF_4 の ν_4 モードのカップリング係数 $\xi_4 = -0.344$ は SF_6 に比べて小さい．コリオリカップリング係数 ξ は負を示したとき，スペクトル幅が小さくなることを意味し，係数の絶対値が相互作用の大きさを示す．つまり， SF_6 分子のコリオリ相互作用は比較的大きいことを意味する．この相互作用の強さは，分子の慣性モーメントの大きさに影響され，慣性モーメントが大きい分子の場合，分子内の振動が回転に追従できなくなり，振動スペクトルに回転の影響が現れなくなる場合がある． SF_6 は CF_4 に比べ慣性モーメントが大きいためコリオリ相互作用が大きいと考えられる．⁸⁾

3. 3. 4 圧力-温度相図

これまでの実験結果から、固体 I 相は分子の配向が無秩序なプラスチック相、固体 II 相は秩序化した単斜晶系 ($C2/m$) であることが分かった。図1.3.7は、我々が決定した室温 (300 K) における液体-固体 I 相、固体 I 相-固体 II 相の相転移圧力 0.25 GPa, 1.80 GPa を Stewart⁴⁰⁾ のピストン-シリンダー法により求めた相図に載せたものである。Stewart が求めた固体 I 相-II 相の相境界線の係数 dP/dT (82.8 bar/K) を用いて、室温 300 K での相転移圧力を求めると約 1.7 GPa となり、今回決定した転移圧 1.80 GPa と

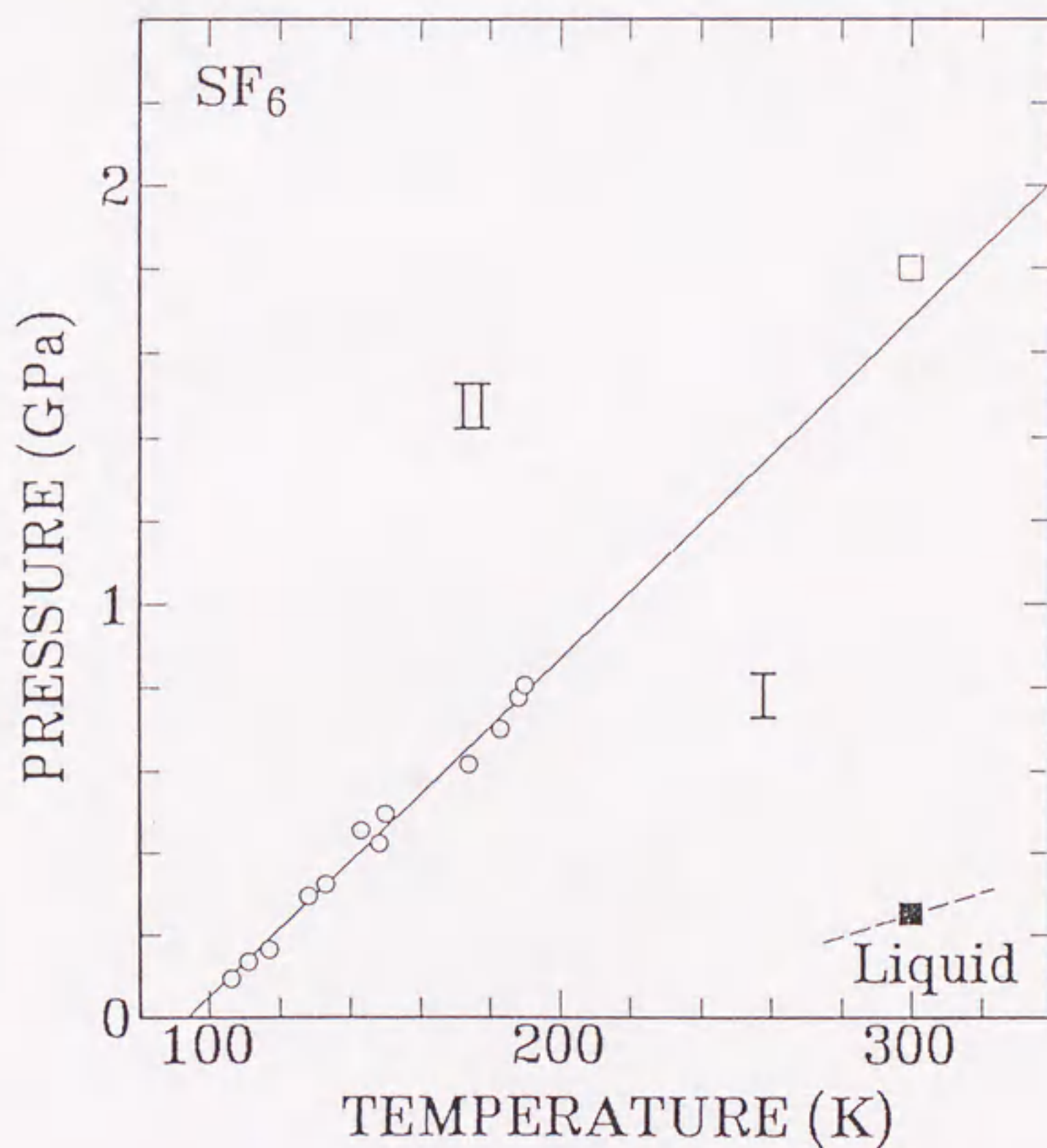


図1.3.7 SF_6 の圧力-温度相図。○：Stewart⁴⁰⁾。□，■：本研究による結果。

よく一致している．これは，前述の固体相の結晶系の決定を支持しており，固体 I 相が体心立方格子のプラスチック相であることが分かる．

3. 4 まとめ

SF₆は室温下において，0.25 GPaで液体から固体 I 相へ，また 1.80 GPaで固体 I 相から固体 II 相へ相転移することが分かった．我々の超高压ラマン散乱測定の結果と低温ラマン測定との比較およびStewart⁴⁰⁾が求めた圧力-温度相図との比較から，圧力誘起の固体 I 相はプラスチック相（bcc構造），固体 II 相は単斜晶系（C2/m）であることが分かった．また，SF₆はCF₄に較べコリオリ相互作用が強く， ν_s モードの半値幅がかなり小さくなっていることが分かった．

第二部

プラスチック相を有する分子性物質の 超高圧ブリュアン散乱の研究

第1章 立方晶における 超高压ブリュアン散乱解析法

1.1 はじめに

ブリュアン散乱実験は透明な物質であれば非接触で行うことができ、その物質の位相速度の決定、さらには屈折率、密度、弾性定数などの物理量を決定するのに非常に優れた手段である。とりわけ、ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)は透明なダイヤモンドの窓を通して試料に直接光を照射することができるため、超高压ブリュアン散乱測定法は、超高压力下における物質の弾性的性質を調べるのに非常に有効な手段といえる。しかし、物質に弾性的な異方性がある場合、その物質の結晶軸の方位の情報は必要不可欠のものとなる。

分子性結晶の超高压ブリュアン散乱測定を行うとき、“DAC内の試料の結晶方位の制御、もしくは決定をどうするのか？”という問題がある。圧力下で試料の単結晶を成長させたとき、DACの試料室でその結晶方位の向きをコントロールすることは非常に難しい。しかも、プラスチック相を含めた分子性結晶のいくつかは、単結晶成長を行った際に結晶面が現れない。また、光散乱用に設計されたDAC中で単結晶を成長させ、X線回折測定によりその結晶方位を決定するのは比較的高度な実験技術を必要とし、光散乱実験を行っている現場でただちに結晶方位を決定することはなかなかできない。したがって、ブリュアン散乱測定のみによって結晶方位を決定できればこの上ないことである。この章では、その最初の試みを立方晶系の単結晶に対して適用するため、まず簡単にブリュアン散乱について説明し、ブリュアン周波数シフトのフォノンの方位(角度)依存性から結晶方位、屈折率、密度、弾性定数を解析する方法について示す。また、最後にこの解析法のために我々が新たに開発したDACについて説明する。

1. 2 ブリュアン散乱

ブリュアン散乱は光（フォトン）と音響フォノンの非弾性散乱であり，ラマン散乱と同じように，物質に振動数 ν_i の光が入射したとき，散乱した光の振動数 ν_s が ν_i より $\pm \Delta\nu$ だけシフトする現象である。^{43,44)} この $\Delta\nu$ をブリュアン周波数シフトと呼び，これは音響フォノンの振動数にあたる．音響フォノンによって起きた非弾性散乱現象は入射光，散乱光，音響フォノンの間でエネルギーと運動量の保存則が成り立たなければならない．それを式で表すと

$$h\nu_i = h\nu_s \pm h\Delta\nu \quad (2.1.1)$$

$$hK_i = hK_s \pm hq \quad (2.1.2)$$

となる．ここで h はプランク定数， K_i ， K_s は入射光および散乱光の波数ベクトル， q は音響フォノンの波数ベクトルである．また，式中の \pm の符合は， $+$ がストークス， $-$ が反ストークス散乱を表し，それぞれフォノンの生成，消滅に対応している．固体中の音速が光速に比べ十分に小さいことを考慮すれば，上の2つの保存則は次の様に変えられる：

$$|K_i| \doteq |K_s|, \quad (2.1.3)$$

$$K_i = K_s \pm q. \quad (2.1.4)$$

ここで， K_i と K_s の間の散乱角 2θ を図2.1.1の散乱配置の様にとれば，この2つの式より次の関係式が導かれる：

$$|q| = |K_s - K_i| \doteq 2|K_i| \sin\theta. \quad (2.1.5)$$

$q \rightarrow 0$ の長波長近似で，次の分散式が成り立ち，

$$\Delta\nu = v|q| \quad (2.1.6)$$

ここで， v は物質中の音速である．（ブリュアン散乱の場合測定している音速は

位相速度である) 屈折率 n の物質中における入射光の波数が, n/λ_i (λ_i : 入射光の波長) であることから (2. 1. 5) (2. 1. 6) 式より

$$\Delta \nu = 2 n \nu \sin \theta / \lambda_i \quad (2. 1. 7)$$

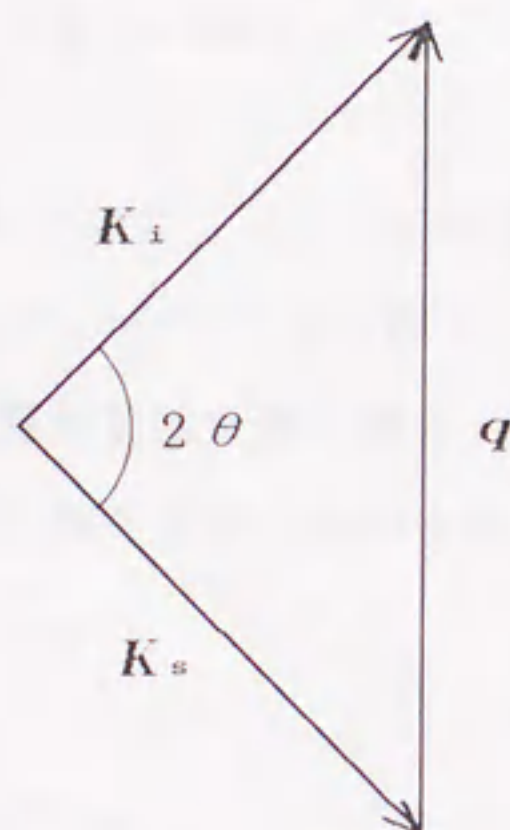
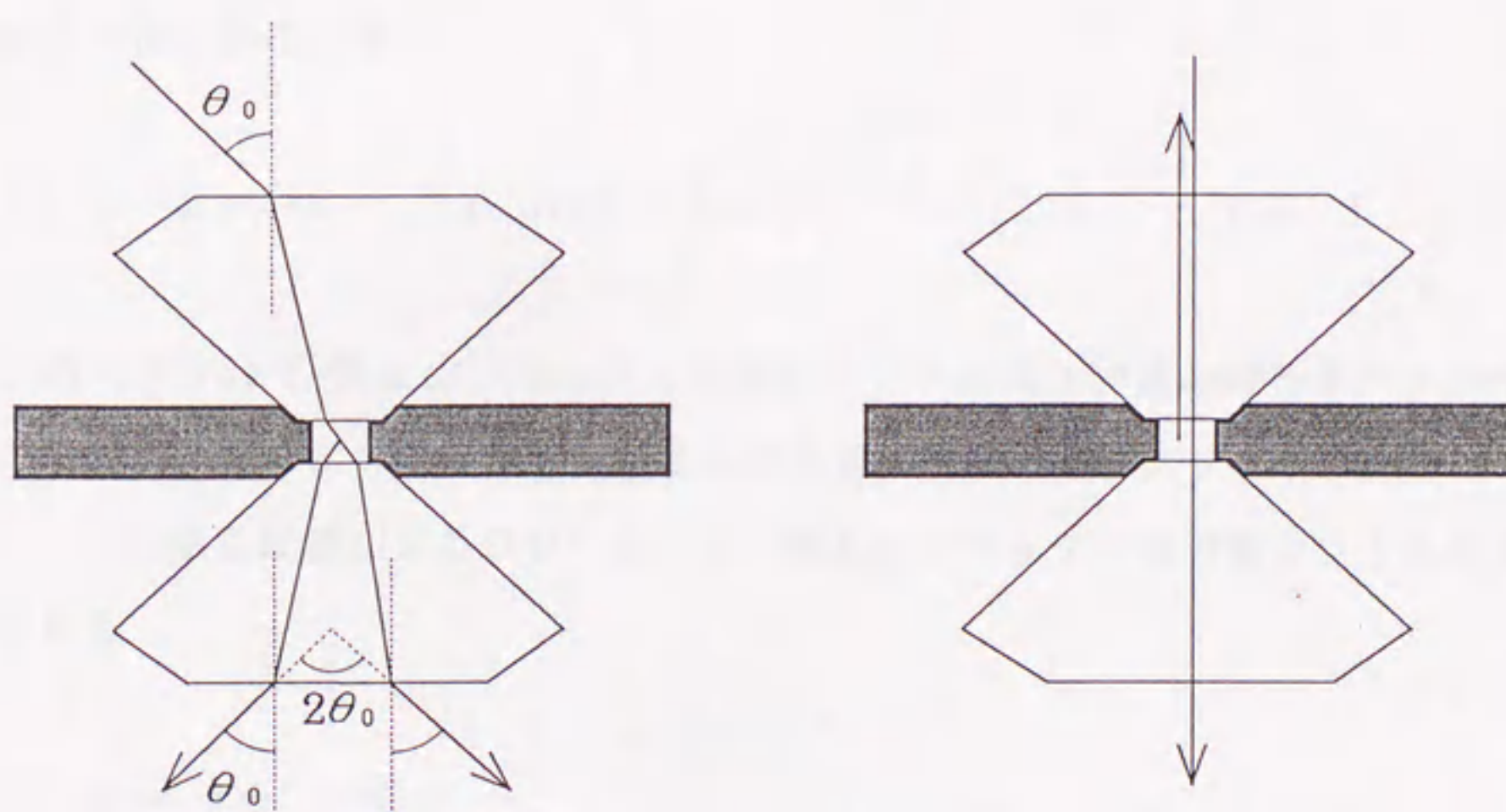


図2.1.1 ストークス・ブリュアン散乱配置.



(a) 等角散乱配置.

(b) 180° 散乱配置.

(2θ₀)° 散乱配置.

図2.1.2 ブリュアン散乱配置.

の結果が得られる。この式から、ブリュアン周波数シフト $\Delta \nu$ を測定することにより、物質中の音速の知見を得ることができる。

さて、DAC を用いた超高压ブリュアン散乱測定では図2.1.2に示した2種の散乱配置がよくとられる。図2.1.2 (b) の 180° 散乱の場合は θ が 90° であるので

$$\Delta \nu_{180} = 2 n \nu_{180} / \lambda_i \quad (2.1.8)$$

となる。 180° 散乱の場合ブリュアン周波数シフトは物質の屈折率と音速の積の関数であり、ブリュアンシフトから直ちに音速を決定することはできない。

図2.1.2 (a) の等角散乱配置の場合、見かけ上角度 $2\theta_0$ の散乱角となり、我々は通常 $(2\theta_0)^\circ$ 散乱と呼んでいるが、実際の散乱角 2θ は θ_0 とスネルの式により

$$\sin \theta = \sin \theta_0 / n \quad (2.1.9)$$

という関係がある。この式を用いて $(2\theta_0)^\circ$ 散乱のブリュアン周波数シフトは次の様に表される：

$$\Delta \nu_{2\theta_0} = 2 \nu \sin \theta_0 / \lambda_i. \quad (2.1.10)$$

この $(2\theta_0)^\circ$ 散乱のブリュアン周波数シフトの式は物質の屈折率が入っていないため、ブリュアンシフトから直ちに音速が決定できるメリットがある。

この散乱配置による 90° と 60° 散乱のブリュアン周波数シフトの例をあげると

$\theta_0 = 90^\circ$ の場合

$$\Delta \nu_{90} = \sqrt{2} \nu_{90} / \lambda_i, \quad (2.1.11)$$

$\theta_0 = 60^\circ$ の場合

$$\Delta \nu_{60} = \nu_{60} / \lambda_i \quad (2.1.12)$$

である．通常 90° 散乱配置が光学系の設定が比較的楽なことからよく用いられる．もし，測定物質が弾性等方体であった場合には， $\nu_{180} = \nu_{90} = \nu_{60}$ が成り立ち， 180° ブリュアン周波数シフトと 90° および 60° ブリュアン周波数シフトの比から物質の屈折率 n が次のように求められる：

$$n = \Delta \nu_{180} / (\sqrt{2} \Delta \nu_{90}) \quad (2.1.13)$$

$$n = \Delta \nu_{180} / (2 \Delta \nu_{60}) . \quad (2.1.14)$$

しかし，一般に固体では弾性的には異方性があるのでこの式は気体および液体などに適用されるにとどまる．ブリュアン散乱によって結晶の音速を決定しても結晶方位や屈折率などの情報がなければ弾性定数を求めることはできない．そこで次節で立方晶に対して結晶方位，屈折率，密度，および弾性定数などの決定方法について説明する．

1. 3 立方晶に対するブリュアン散乱周波数の解析方法

立方晶のブリュアン散乱周波数を解析する準備として，まず，立方晶に対する弾性方程式を求め，結晶における音速と弾性定数の関係式を導く．⁴⁵⁾ 結晶における運動方程式は一般に次の形で表される：

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{iklm} \frac{\partial^2 u_m}{\partial r_k \partial r_l} . \quad (2.1.15)$$

ここで ρ は密度， \mathbf{u} は変位ベクトル， C_{iklm} は弾性定数， \mathbf{r} は位置ベクトルである．次の形の波数ベクトル \mathbf{q} ，角振動数 ω の平面波解を仮定する：

$$u_i = u_{oi} \exp j (\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) . \quad (2.1.16)$$

この式を (2.1.15) 式に代入すると

$$\rho \omega^2 u_{oi} = C_{iklm} q_k q_l u_{om} . \quad (2.1.17)$$

この式は, $u_{oi} = \delta_{im} u_{om}$ とおくことにより,

$$[C_{iklm} q_k q_l - \rho \omega^2 \delta_{im}] u_{om} = 0 \quad (2.1.18)$$

と表すことができる. ここで, $q \rightarrow 0$ の長波長近似による $\omega = v |\mathbf{q}|$ の分散式を用いて音速 v で置き換えると

$$[C_{iklm} \hat{q}_k \hat{q}_l - \rho v^2 \delta_{im}] u_{om} = 0 \quad (2.1.19)$$

と変形される. ここで, $\hat{\mathbf{q}} = \mathbf{q} / |\mathbf{q}|$ はフォノンの波数の単位ベクトルであり, 各成分は結晶の波数空間におけるフォノンの方向余弦を与える. (2.1.19) 式は3つの同次方程式であり, この解は u_m の係数の次の行列式によって求められる:

$$|C_{iklm} \hat{q}_k \hat{q}_l - \rho v^2 \delta_{im}| = 0 . \quad (2.1.20)$$

この行列式は, v^2 に対し3次方程式となるため3つの異なる根をもつ. この3つの根に対する変位ベクトルを求める場合には各根を (2.1.19) 式に代入してやればよい.

C_{iklm} の添字 i, k, l, m は対称性から,

$$\begin{aligned} 11 \rightarrow 1, & \quad 22 \rightarrow 2, & \quad 33 \rightarrow 3, \\ 23 = 32 \rightarrow 4, & \quad 31 = 13 \rightarrow 5, & \quad 12 = 21 \rightarrow 6. \end{aligned}$$

のように短縮できる。

立方晶の場合の(2. 1. 20)式の解を求めてみる。立方晶の場合 C_{ij} のテンソルは

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$$

の形をしている。これを(2. 1. 20)の行列式に適用すると、次の形になる：

$$\begin{vmatrix} (C_{11}-C_{44})\hat{q}_x^2-\mu & (C_{12}+C_{44})\hat{q}_x\hat{q}_y & (C_{12}+C_{44})\hat{q}_x\hat{q}_z \\ (C_{12}+C_{44})\hat{q}_y\hat{q}_x & (C_{11}-C_{44})\hat{q}_y^2-\mu & (C_{12}+C_{44})\hat{q}_y\hat{q}_z \\ (C_{12}+C_{44})\hat{q}_z\hat{q}_x & (C_{12}+C_{44})\hat{q}_z\hat{q}_y & (C_{11}-C_{44})\hat{q}_z^2-\mu \end{vmatrix} = 0. \quad (2. 1. 21)$$

ここで、 $\mu = \rho v^2 - C_{44}$ である。この式を展開し、まとめると

$$\mu^3 - (C_{11}-C_{44})\mu^2 + [(C_{11}+C_{12})KS]\mu - (C_{11}+2C_{12}+C_{44})K^2Q = 0 \quad (2. 1. 22)$$

となり、ここで、 $K = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$ 、 $S = \hat{q}_x^2\hat{q}_y^2 + \hat{q}_y^2\hat{q}_z^2 + \hat{q}_z^2\hat{q}_x^2$ 、 $Q = \hat{q}_x^2\hat{q}_y^2\hat{q}_z^2$ である。この式はEvery⁴⁶⁾によって解かれており以下のような解が与えられている。

$$\rho v_j^2 = C_1/3 + (2/3) \times C_2 (1 - \alpha S)^{1/2} \cos(\psi + 2\pi j/3), \quad (j = 0, 1, 2) \quad (2. 1. 23)$$

$$C_1 = C_{11} + 2C_{44},$$

$$C_2 = C_{11} - C_{44},$$

$$C_3 = K / (C_{11} - C_{44}),$$

$$\psi = 1/3 \times \arccos [(1 - 3aS/2 + bQ) / (1 - aS)^{3/2}],$$

$$a = 3C_3(2 - C_3),$$

$$b = 27C_3^2(3 - 2C_3)/2.$$

v_j の添字のjはそれぞれ0がLA, 1がTA₁, 2がTA₂に対応している.

(2.1.23)式を関数の形でまとめると

$$\rho v_j^2 = f_j(C_{11}, C_{12}, C_{44}, \hat{q}_x, \hat{q}_y, \hat{q}_z) \quad (2.1.24)$$

の様に, ρv_j^2 は, 3つの弾性定数 C_{11} , C_{12} , C_{44} とフォノンの方向余弦 \hat{q}_x , \hat{q}_y , \hat{q}_z の計6つの変数によって表現されている.

さて, これで立方晶系における音速の解が求められたわけであるが, 現実の問題としてはこの方程式をどのように使ってDAC内の試料の結晶方位を決定するかということである. DACによる図2.1.3のような散乱配置の場合を考える. 図の測定装置の座標(XYZ)とDACの座標(X'Y'Z')のZ軸とZ'軸は一致しており, 観測されるフォノンの波数ベクトル \mathbf{q} はX方向に沿っている. DACのX'Y'平面内のフォノンであれば測定系の座標(XYZ)に対する図の角度 α を変える, すなわち, DACをZ軸に対して回転させることによって, 360°任意の方位のフォノンを測定できる. (試料の単結晶はDACの座標に固定されている) つまり, ブリュアン周波数シフトすなわち音速のフォノンの方位(角度)依存性の測定ができるのである. (角度 α を変えてフォノンの方位を変えるので以後角度依存性と呼ぶ) そこで, これをもう少し具体的に説明するために, 実際の実験室における座標系XYZと立方晶の結晶軸の座標系xyzの関係をオイラー角 $\theta \phi \chi$ によって表現すると図2.1.4(b)のようになる. 図のX'Y'Z'はDACの座標であり, 結晶軸の座標系xyzはDACの座標系X'Y'Z'上にオイラー角($\theta \beta \chi$)で固定されている. Z軸に対して結晶軸xyzを回転させることにより, X'Y'平面内のフォノンを角度 ϕ の関数として観測す

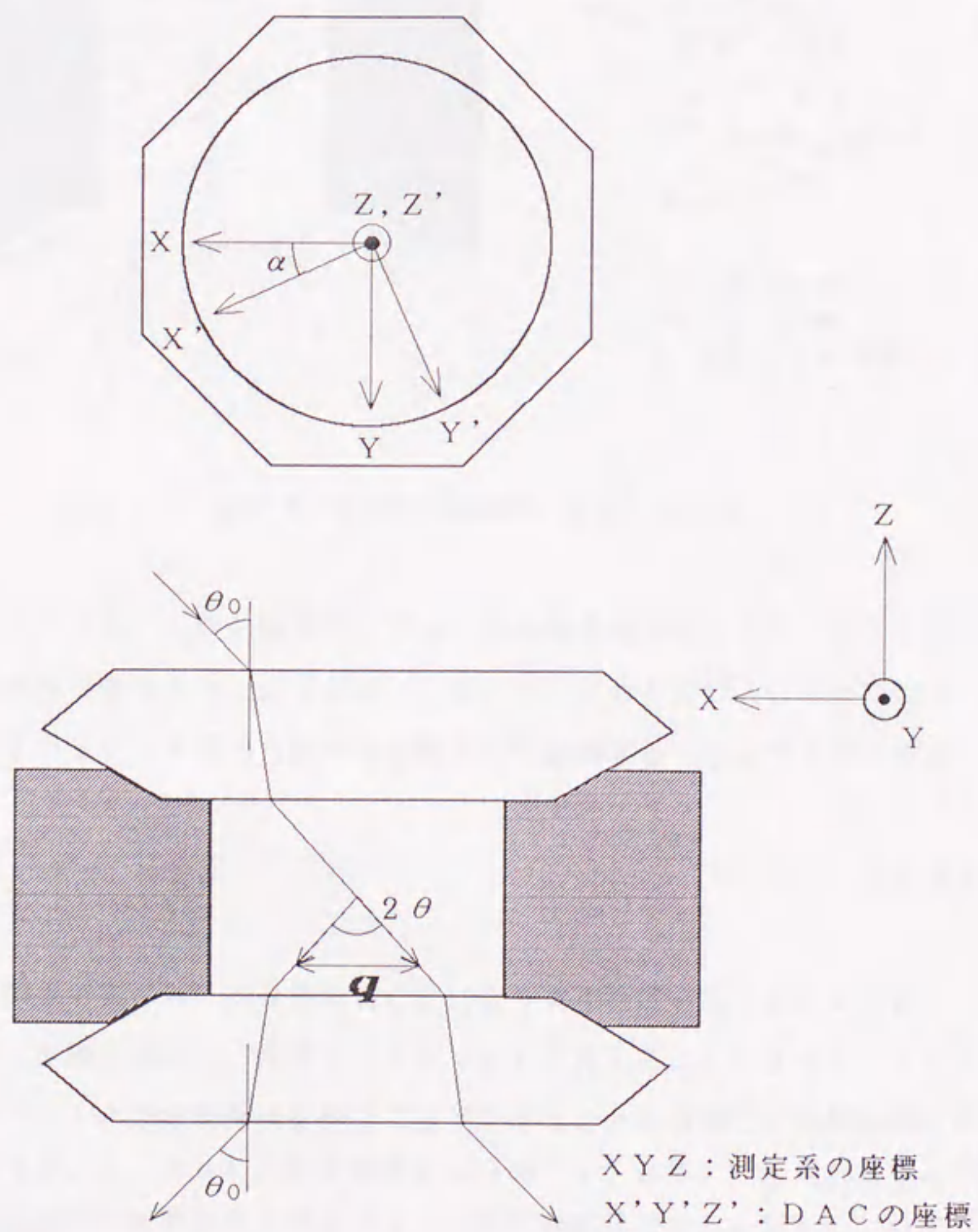


図2.1.3 ブリュアン散乱配置. ($(2\theta_0)^\circ$ 散乱配置)

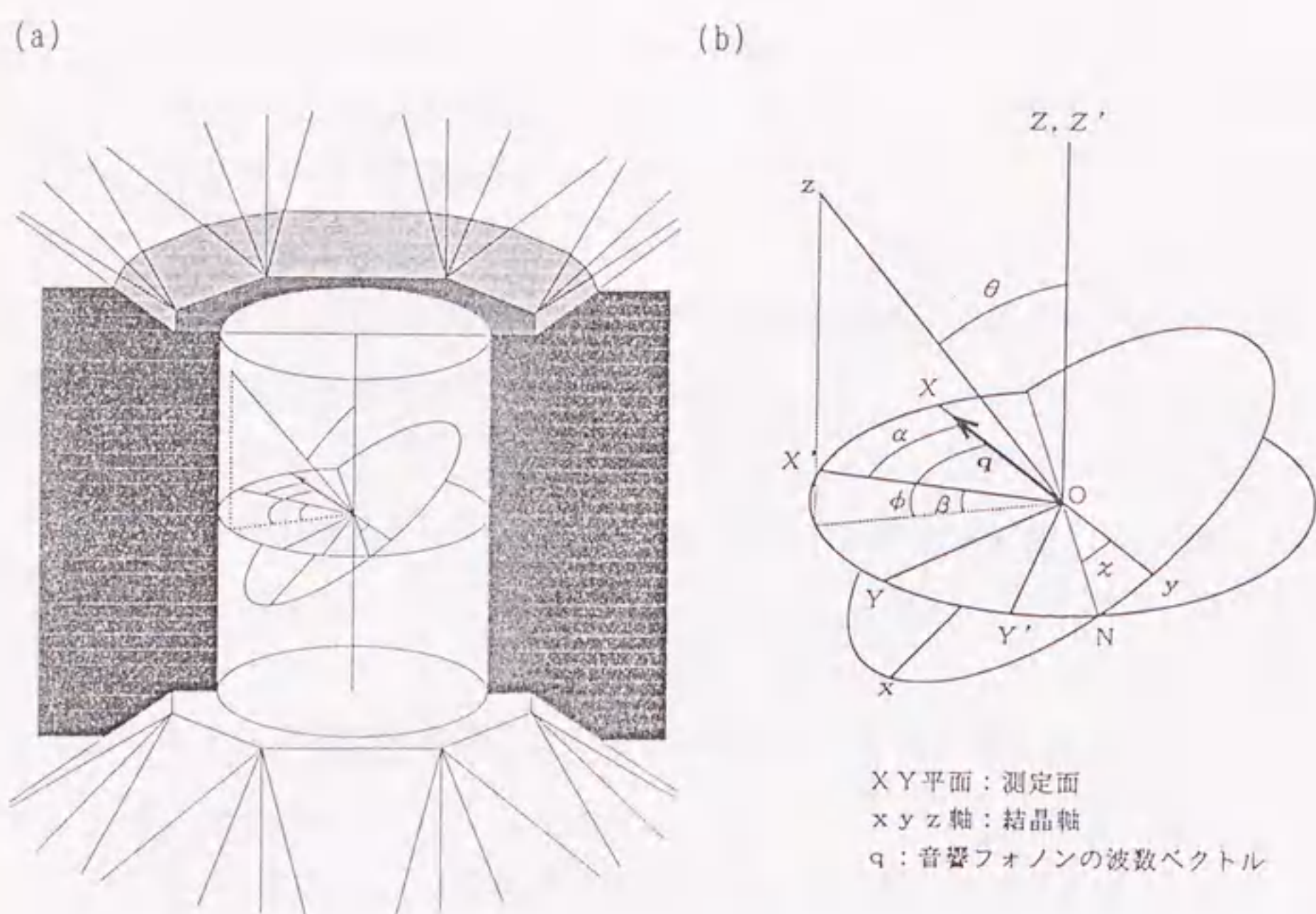


図2.1.4 測定系の座標と結晶軸の座標との関係.

ることができる. しかしながら, DAC中の結晶の方位については全く情報がな
いため角度 ϕ を知ることはできない. そこで, 代わりにDACの座標軸 X' を基
準にしてフォノンを図の角度 α の関数として観測する. ここで ϕ は β によって

$$\phi = \alpha + \beta \quad (2.1.25)$$

という関係で表され, β を決めることにより ϕ を決定することができる.

次に実際の測定で, 角度 α ($= \phi - \beta$) を変えることによって, ブリュアン
周波数シフトの角度依存性を得ることができることを前提に, 実験結果にあった
形式に(2.1.24)式を変形する. (2.1.24)式に現れる \hat{q}_x , \hat{q}_y ,
 \hat{q}_z は結晶軸の座標系におけるフォノンの方向余弦である. 図2.1.4(b)でフォノ
ンの波数ベクトル q は X 軸上にあり, この方向余弦は θ , ϕ , χ のオイラー角に
よって次の様に表すことができる:

$$\begin{aligned}
\hat{q}_x &= \cos \theta \cos \phi \cos \chi - \sin \phi \sin \chi, \\
\hat{q}_y &= -\cos \theta \cos \phi \sin \chi - \sin \phi \cos \chi, \\
\hat{q}_z &= \sin \theta \cos \phi.
\end{aligned}
\tag{2.1.26}$$

この式を(2.1.24)に代入し、さらに両辺を密度 ρ で割り平方根をとると、X軸方向のフォノンの音速は、

$$v_j = g_j(C_{11}/\rho, C_{12}/\rho, C_{44}/\rho, \theta, \phi, \chi)
\tag{2.1.27}$$

となる。さらに実際の測定系に合わせ、 $\phi = \alpha + \beta$ を代入すれば

$$v_j = g_j(C_{11}/\rho, C_{12}/\rho, C_{44}/\rho, \theta, \alpha + \beta, \chi)
\tag{2.1.28}$$

となり、音速は $C_{11}/\rho, C_{12}/\rho, C_{44}/\rho, \theta, \chi, \alpha, \beta$ の7つの変数によって表される。90°散乱または60°散乱によって得られたブリュアン周波数シフトの角度 α 依存性は、直ちに音速の角度 α 依存性に変換される。この音速の角度 α 依存性を(2.1.28)式を用い、最小2乗法によってフィッティングし、 α を除く6つの変数 $C_{11}/\rho, C_{12}/\rho, C_{44}/\rho, \theta, \beta, \chi$ の値を決定する。結果としてDAC内の結晶方位は θ, β, χ によって決定され、また音速に対応する定数 C_{13}/ρ も決まる。結晶方位が決まると、180°散乱によって観測されるフォノンの方位の音速を C_{13}/ρ によって算出することができるので、180°ブリュアン周波数シフトの測定結果と合わせて、(2.1.8)式により屈折率 n を決定できる。さらにローレンツ・ローレンスの式により密度 ρ が求められ、最終的に C_{13}/ρ より弾性定数 C_{13} が決定される。より具体的な解析は第2章で行われる。

1. 4 広開口角型ダイヤモンド・アンビル・セル

1. 3節ではDACの試料室の $X'Y'$ 平面内の全ての方向のフォノンをブリュアン散乱によって観測できるという仮定の下に話は進められた。しかし、従来のDACの光の通る開口部は決して大きいものではなく、構造上 60° 散乱や 90° 散乱の角度依存性の測定は不可能であり、ただ狭角散乱の角度依存性ならなんとかできる程度であった。⁴⁷⁾ しかし、狭角のブリュアン散乱になると式(2.1.10)を見て分かるとおり、散乱角 $2\theta_0$ が小さくなればなるほどブリュアン周波数シフトも小さくなるため、測定自身が非常に困難になるとともに測定誤差も必然的に大きくなってしまいう弊害が現れてくる。そこで我々は測定系が調整しやすい上に、シフトが大きく誤差の小さい 90° 散乱で角度 α 依存性を測定できる図2.1.5のような超高压DACを開発した。このDACは 98° の円錐状の開口部を対称的に2つもち、 90° 散乱の角度依存性の測定が問題なくできる構造をしている。一般には 98° という非常に広い開口部をとると、その構造は薄型となるため、ピストンの長さが短くなってしまい、加圧に対する安定性が低下する。それを防ぐためにピストンの形状は従来のDACにない複雑な構造になっている。このピストンの構造のため薄型のDACの割には良い安定性をも

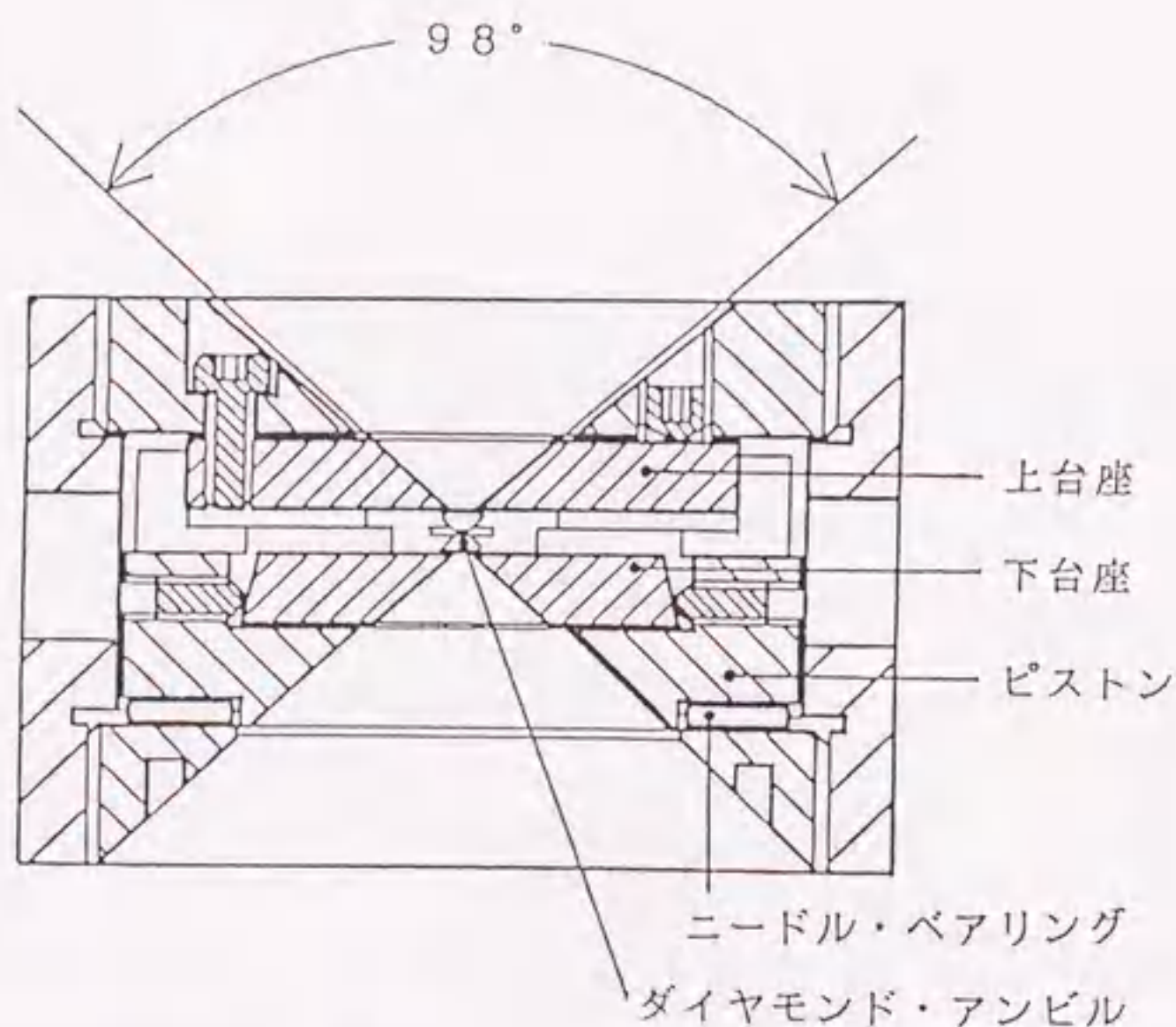


図2.1.5 広開口角型超高压ダイヤモンド・アンビル・セル。

つものとなっている。このようなタイプの光散乱測定用のDACはこれまで開発されておらず、前節までに述べたような独立に結晶の音速や屈折率を決定できるブリュアン散乱測定法に非常に有効な超高压セルとなる。

しかし、反面 98° の大きな開口部をもつため、ダイヤモンド・アンビルを支える台座の強度の限界値はどうしても低くなるが、 0.14 カラット、キュレット径 0.5 mm のダイヤモンド・アンビルを使用して約 8 GPa の加圧が可能であった。しかし同じダイヤモンド・アンビルでも 60° の円錐状開口部の台座を用いた場合圧力は 20 GPa まで到達している。実際の測定ではブリュアン周波数シフトの小さい 5 GPa 以下の圧力ではシフトの大きい 90° 散乱を行い、ブリュアン周波数シフトの大きい 5 GPa 以上の圧力では超高压まで発生できる 60° 散乱で行えば何ら問題はない。むしろ周波数シフトの小さい低圧力領域で 90° ブリュアン周波数シフトの角度依存性を測定し、結晶の方位を正確に決定し、弾性的性質を解析できる長所の方がはるかに大きいと考えられる。

ここまでに述べたきた手法は、DAC内の試料に対して、ブリュアン散乱測定のみから結晶の方位を決定し、さらに弾性的性質を解析する画期的なものであり、今後の超高压ブリュアン散乱研究の最初のステップとなるものと期待される。

第2章 硫化水素の

超高压ブリュアン散乱

2.1 はじめに

硫化水素 (H_2S) は第一部, 第2章で考察したように室温で, 加圧していくと次のような相転移を起こす:

液体 $\leftarrow 0.47 \text{ GPa} \rightarrow$ 固体 I 相, fcc $\leftarrow 11 \text{ GPa} \rightarrow$ 固体 IV 相.
(プラスチック相)

H_2S のブリュアン散乱測定の例はこれまでになく, 高圧力下における弾性的性質の最初の研究となる. H_2S のプラスチック相は面心立方格子 (fcc) であるため, 第1章で述べた立方晶に対する弾性定数の解析法を適用できる. この章では, H_2S の最初の高圧ブリュアン散乱の測定結果を示し, 第1章で述べた解析手段により, 屈折率や状態方程式, 弾性定数の解析を行ない弾性的な性質について考察するとともに, その解析手段の有効性についての評価を試みる.

2.2 実験方法

試料のDACへのサンプリングについては第一部で説明しているのでここでは省略する. 図2.2.1に90°ブリュアン散乱測定装置の概略図を示す. ブリュアン散乱はラマン散乱と同じ光散乱現象ではあるがその測定系はかなり異なっている. なぜならラマン周波数シフトの大きさが数10~数1000 cm^{-1} であるのに対し, ブリュアン周波数シフトは2~3 cm^{-1} 以内と非常に小さいシフトを示すためであり, これはラマン散乱は光学フォノン, ブリュアン散乱は音響フォノンを観測していることに起因する. このように小さな周波数シフトに対してはラマン散乱で用いる通常の励起用レーザー光源やダブルモノクロメータのような

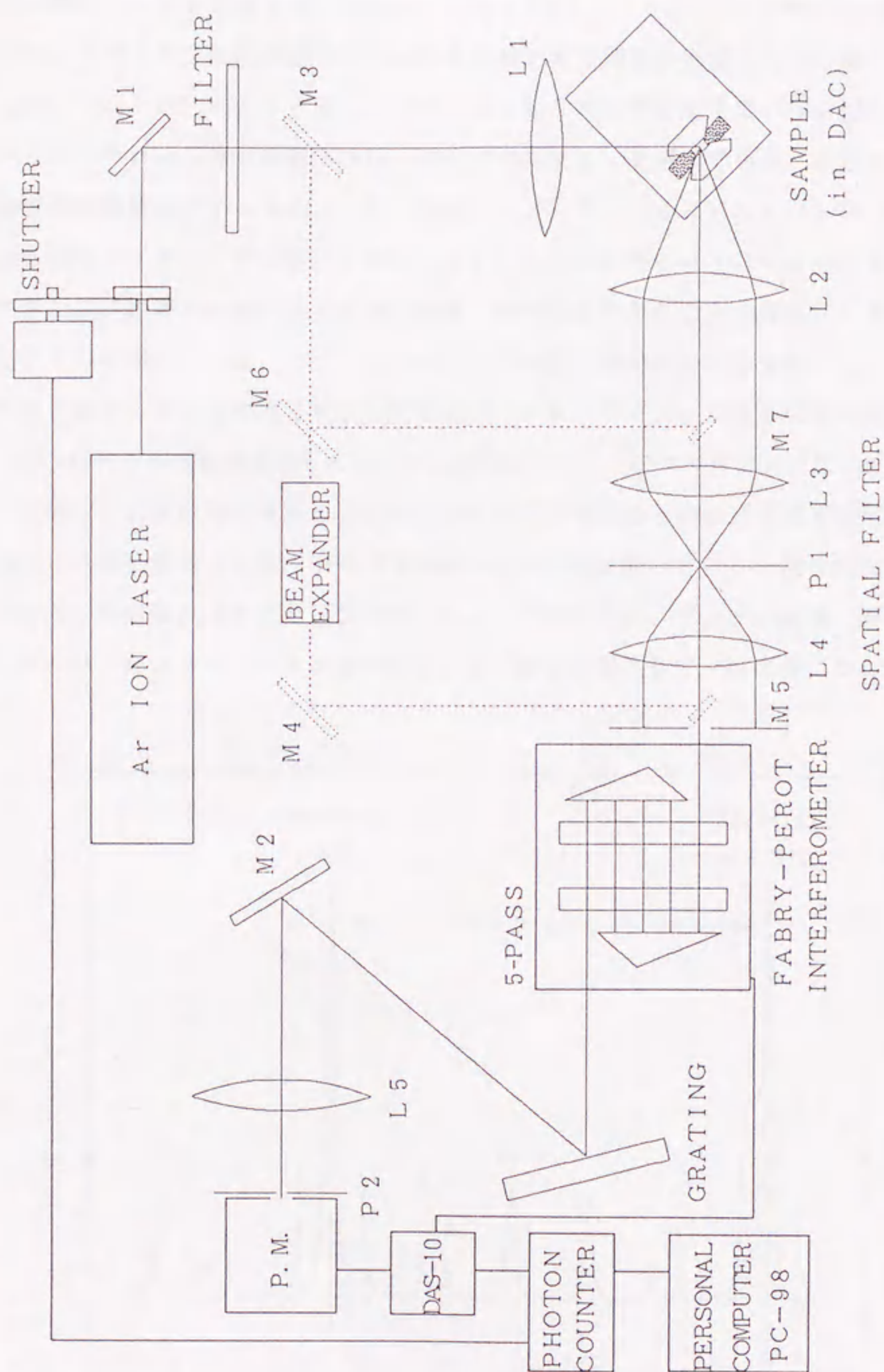


図2.2.1 ブリュアン散乱測定装置

分光器ではスペクトルを検出することはできない。ブリュアン散乱ピークとレイリー散乱ピークを分離するには少なくとも $\omega/\Delta\omega \geq 10^6$ 以上の分解能が必要であり、ブリュアン散乱測定ではこの条件を満たす光源と分光器として、図のように単一モード化したArイオンレーザーおよび5パス型の圧電素子掃引型のファブリ・ペロー干渉分光器(Burley, DAS-10システム)を用いている。さらにこの測定系の重要なポイントの1つは、図のレンズL3, L4とピンホールP1から成る空間フィルターである。このフィルターはDAC内の0.3mmφ以下の大きさの試料の周りの強い迷光を取り除き、純粋に試料からのみの散乱光を通す。もう1つのポイントは、ファブリ・ペロー干渉分光器が光の干渉を利用しているため、測定している次数と異なる次数のダイヤモンドアンビルからの強い蛍光やラマン信号が分光器を通過してくる、これが大きなバックグラウンドとなるので、この異なる次数の光を除去しクリアなスペクトルを得るために回折格子を用いている。この回折格子には1200本/mmのものを使用している。信号の検出には光電子増倍管によりフォトンカウンティング法を用い、データの収集、解析にはパーソナルコンピュータを使用している。散乱配置として、図の様に90°散

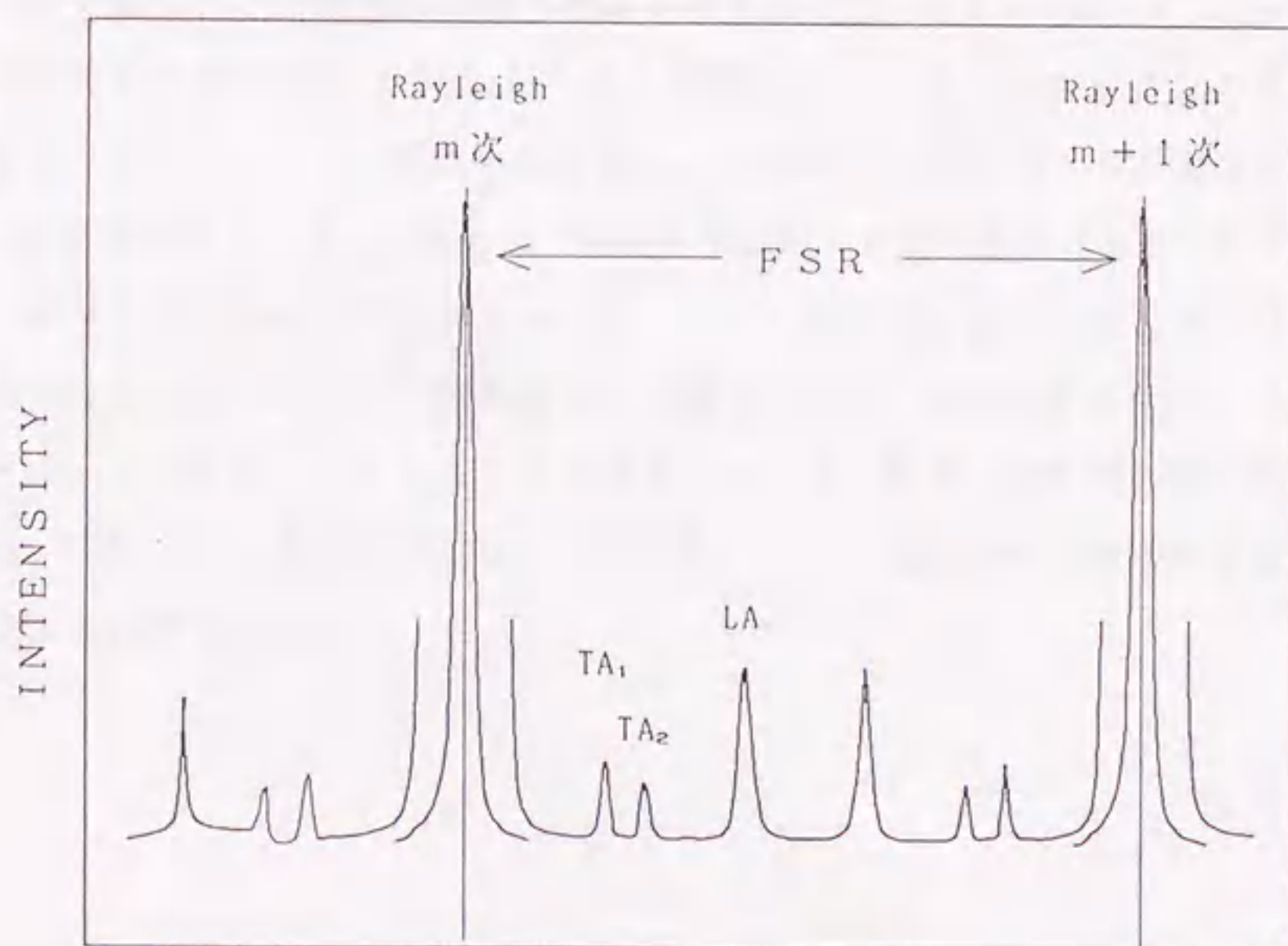


図2.2.2 ブリュアンスペクトルの例.

乱配置，ミラーM3，M6，M7による180°散乱配置，そして図には載せていないが60°散乱配置を採用している．

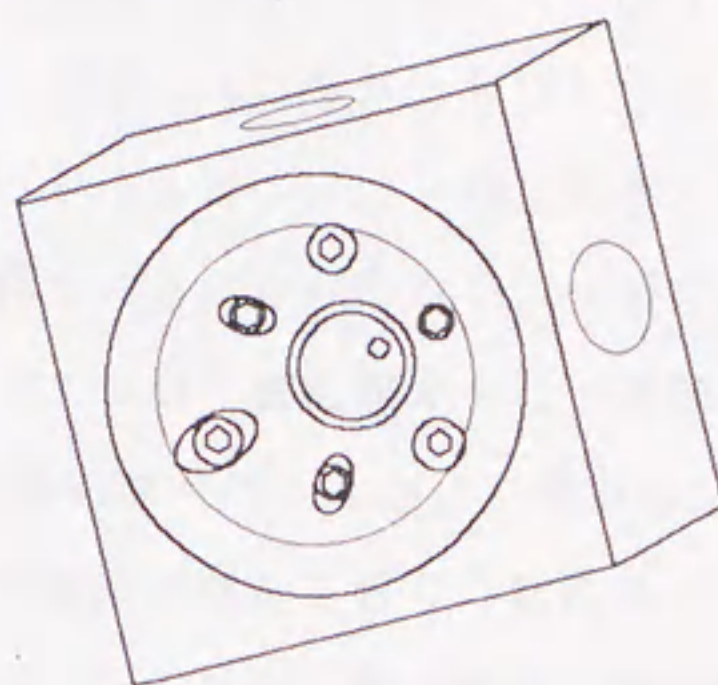
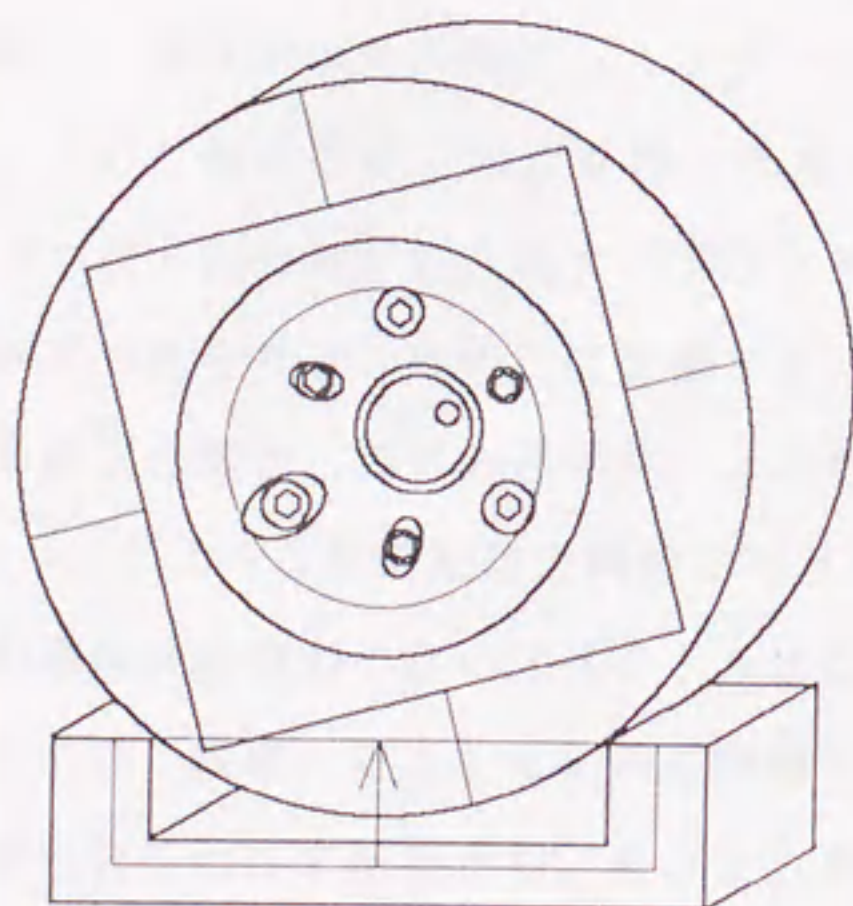
このような測定系で得られたブリュアンスペクトルは干渉分光器を用いているため図2.2.2のようになる．非常に強い強度の m 次と $m+1$ 次のレイリー線の間の周波数領域はフリー・スペクトル・レンジ(FSR)と呼ばれ，次式で表される：

$$\text{FSR} = c / (2nd) . \quad (2.2.1)$$

ここで， c は光速度， n はファブリペロー干渉分光器のエタロン板間の気体の屈折率， d はその距離である．このFSRによってレイリー線からのブリュアン線の周波数シフトを決定する．図は固体の例で，通常固体の場合は1本の縦音響モード(LAモード)と2本の横音響モード(TA₁，TA₂モード)が観測される．

DAC内の結晶の方位を決定するには90°または60°散乱配置でブリュアン周波数シフトの角度依存性を測定しなければならない．そこで図2.2.3(a)の様にDACに角度目盛りのついた円形の枠をつけ，回転させることによりブリュアン周波数シフトの角度 α の依存性を測定する．図2.2.3(b)図のガスケットを含む試料部の散乱配置は(2 θ_0)°散乱配置を示し，図中のフォノンの方位はダイヤモンドのキュレット面に平行である．この測定系によりH₂Sの超高压ブリュアン散乱測定を0.47 GPaまでの液体相に対し90°散乱と180°散乱を，0.47 GPa以上のプラスチック相(fcc)に対し90°散乱と60°散乱の角度 α 依存性と180°散乱測定を室温で行った．またArイオンレーザーは488.0 nmのシングルモードを使用している．なお，散乱角の決定精度は±0.2°以内，そしてブリュアン周波数シフトの測定誤差は標準的な測定条件で約1%以内である．

(a)



角度依存測定用DAC

(b)

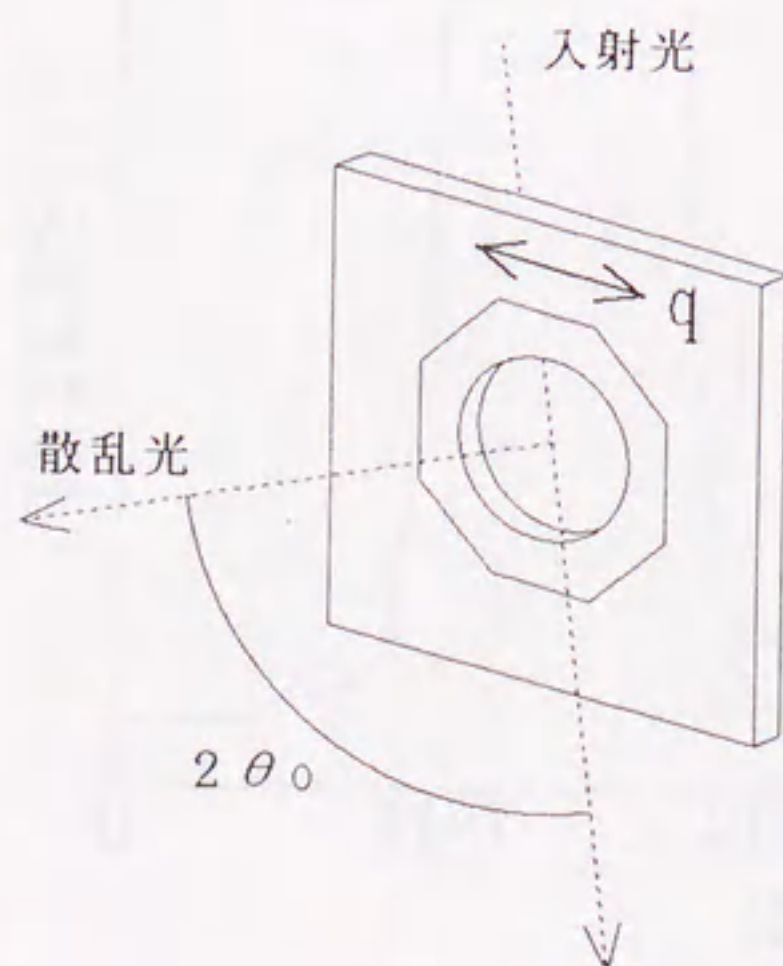


図2.2.3 角度依存性測定用DAC棒 (a) と散乱配置 (b) .

2. 3 実験および解析結果

2. 3. 1 液体相

液体はもちろん等方的であるのでブリュアン散乱測定より直ちに前章の式(2. 1. 11~14)を用いて、音速および屈折率を決定することができる。しかし、液体の場合周波数シフトが小さいので測定の誤差を考慮してシフトの大きい 90° 散乱配置で測定を行った方がよい。図2.2.4に液体の 90° ブリュアンスペクトルの測定例を示す。ブリュアンスペクトルがレイリー線に対称に大小2本ずつ見られる。液体には音響フォノンに横モードは存在しない。一般に、液体の測定の場合、試料の透明度のよさも手伝って 90° 散乱測定を行った際、図2.2.5のような散乱配置で同時に 180° 散乱のスペクトルがよく現れる。⁴⁸⁾この高周波数側の小さいスペクトルはこうして観測される 180° 散乱スペクトルであり、温度、圧力ともに同じ環境下で 90° と 180° 散乱配置の測定結果が得られるわけであるから、それより求められる屈折率の値は信頼性の高いもの(誤差が小さい)となる。

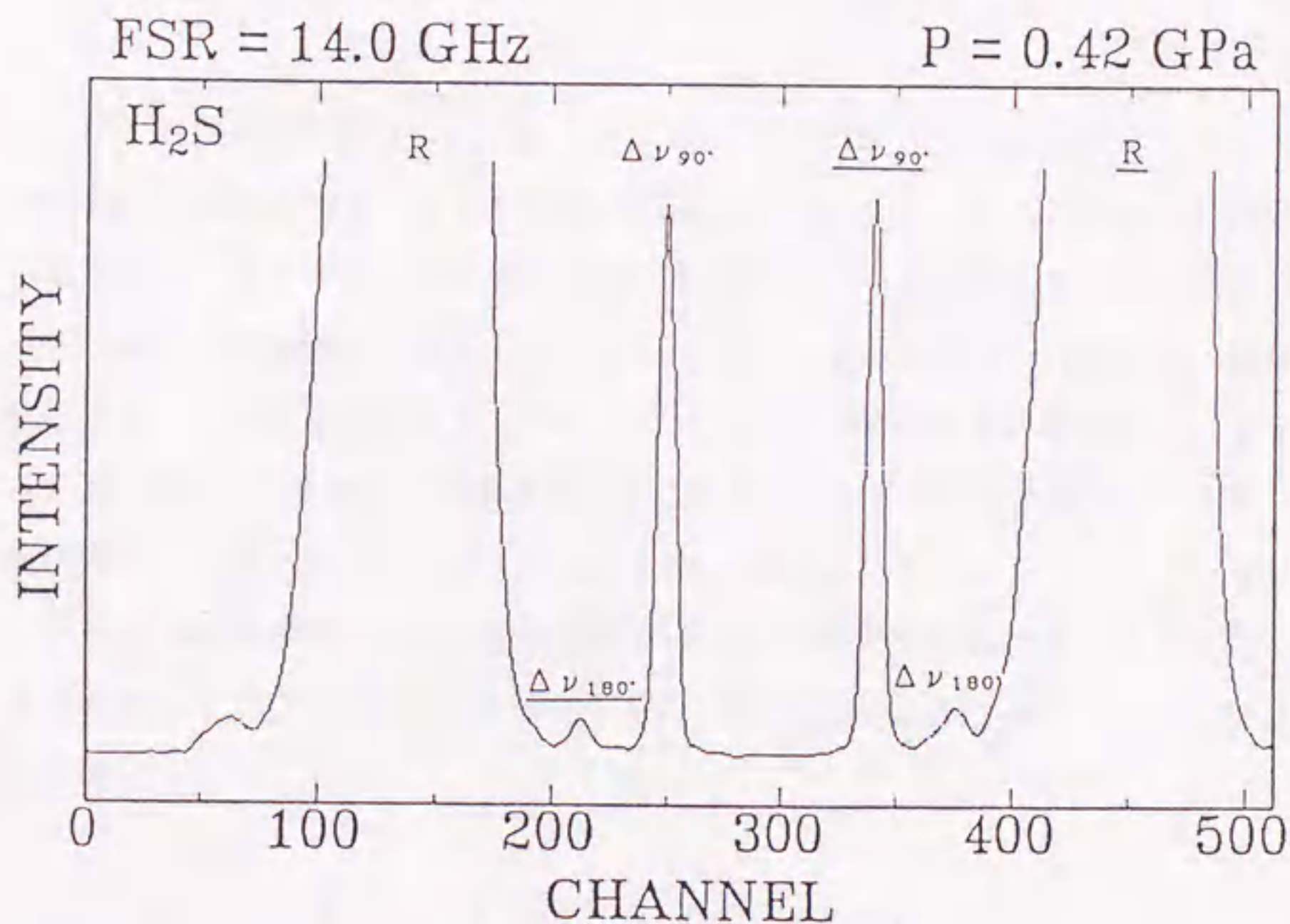


図2.2.4 H₂S (液体) のブリュアンスペクトル.

Rに対するブリュアンシフトは $\Delta\nu_{90^\circ}$, $\Delta\nu_{180^\circ}$.

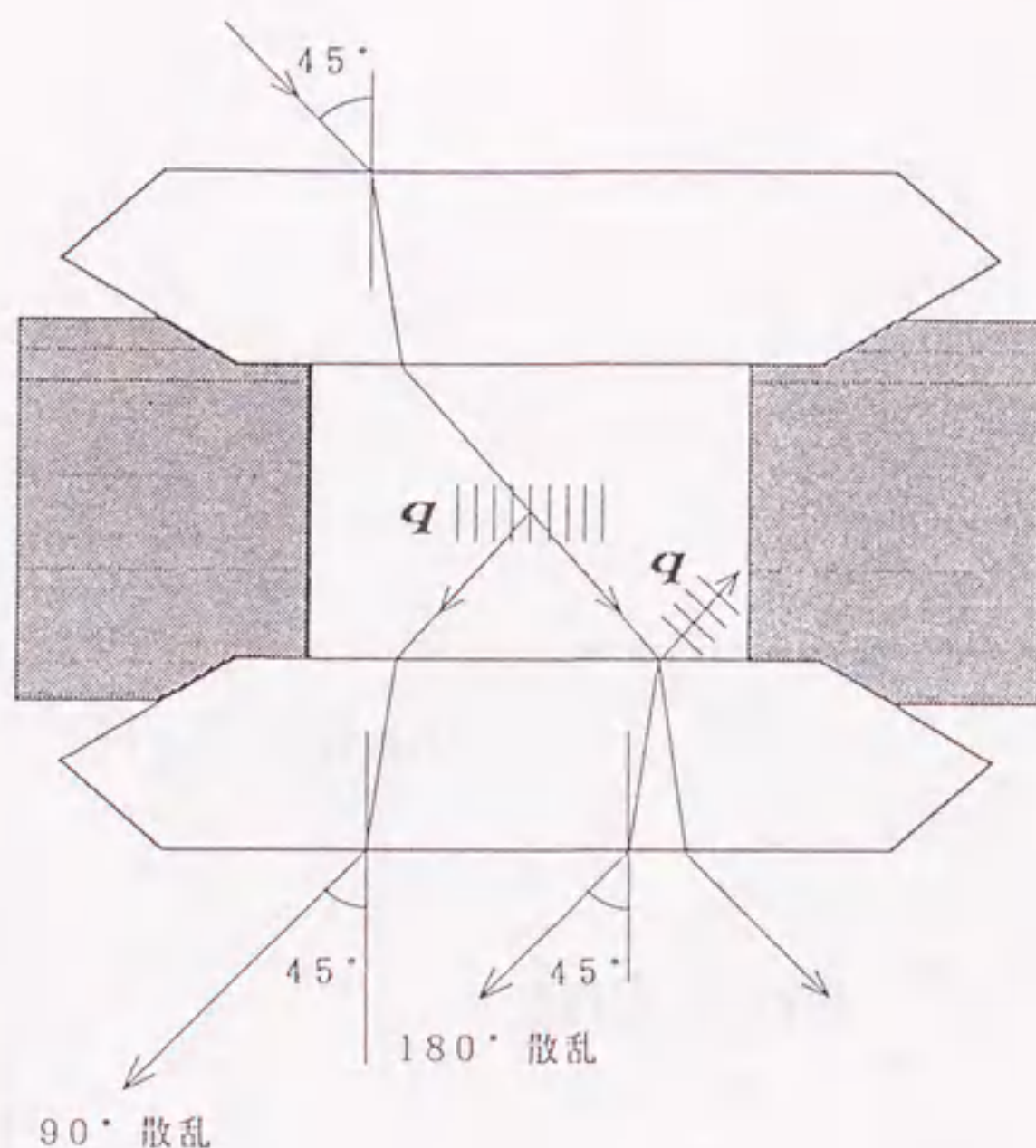


図2.2.5 90° & 180° 散乱配置.

図2.2.6に液体相の90° および180° ブリュアン周波数シフトの圧力依存性の測定結果を示す. 90° 散乱の場合には(2. 1. 11)式から直接音速を求めることができるので右側の縦軸に音速のスケールを示してある. 測定点は液体-固体共存領域をこえて0. 6 GPa近くまでであるが, これは液体-固体相転移で見られる小さいヒステシスのためである. 液体の圧力領域が0. 47 GPaと狭いこともあり, 周波数シフトは圧力に対しほぼ線型に増加しているが, 転移点の0. 47 GPaを越えたあたりから変化が小さくなっている. 90° と180° の周波数シフトの比から屈折率の圧力依存性を求めることができる. その結果のグラフを図2.2.7に示す. また, 液体や立方晶のようにローレンツの局所場として

$$E_{\text{local}} = E + 4\pi P/3, \quad (\text{cgs 単位})$$

が得られるものには次のローレンツ・ローレンスの式の屈折率と密度の関係式が

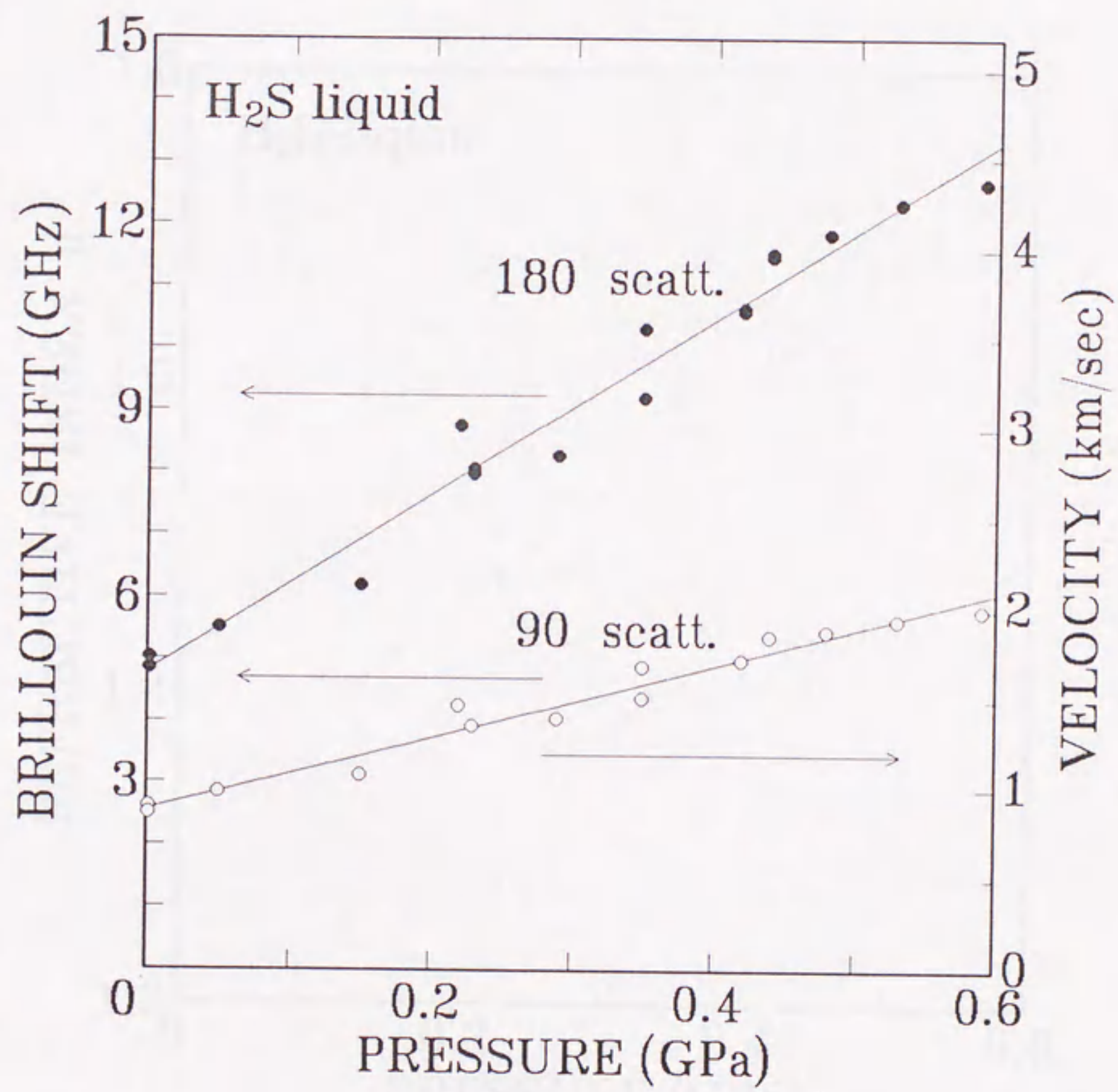


図2.2.6 H₂S 液体相のブリュアン周波数シフトの圧力依存性.

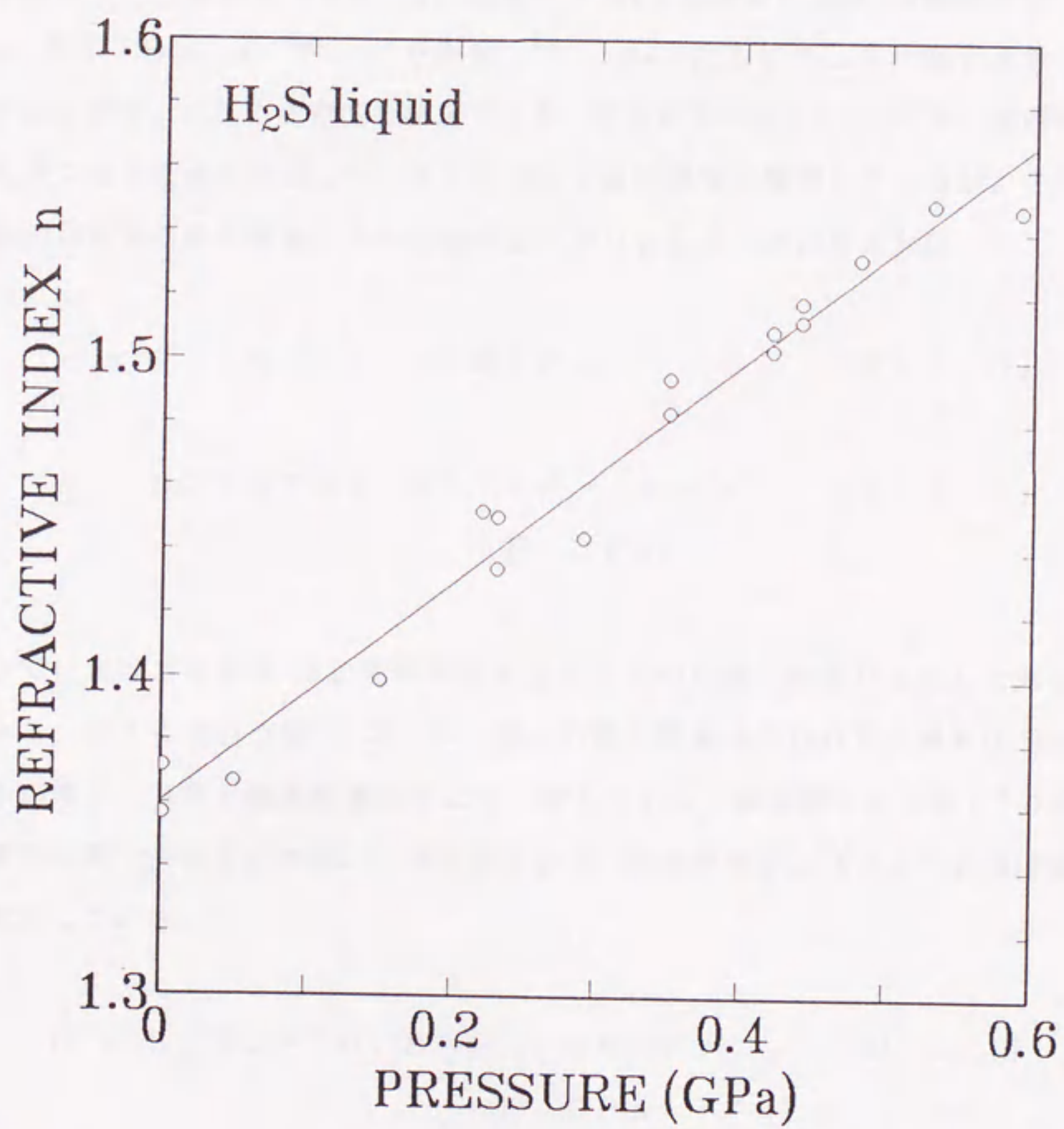


図2.2.7 H₂S 液体相の屈折率の圧力依存性.

成り立つ。

$$\frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_m \quad (\text{c g s}) \quad (2.2.2)$$

ここで M は分子量， ρ は密度， α_m は 1 分子単位を形成する原子の分極率である。この式より，屈折率から $\rho \alpha_m$ の圧力依存性を分子量 34.08 を用いて求めることができ，そのグラフを図 2.2.8 に示す。H₂S の場合には α_m は既知であり， $\alpha_m = 3.78 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ である。⁴⁹⁾ α_m が圧力に対して一定であると仮定すれば密度 ρ の圧力依存性を決定できる。その結果を図 2.2.9 に示す。屈折率，密度共に次式に示されるように圧力に対してほぼ線型に増加しているが，これは液体の存在する圧力領域が小さいためはっきりとしたことは言えない：

$$n = 1.36 + 0.346 \times P, \quad (2.2.3)$$

$$\rho = 0.793 + 0.637 \times P \quad \text{g/cm}^3. \quad (2.2.4)$$

$$P : \text{GPa}$$

20℃における液体 H₂S の屈折率はナトリウムの D 線 (589 nm) に対して $n = 1.374$ という値⁵⁰⁾であり，我々の得た室温 (300 K) 蒸気圧での屈折率の値 1.36 と測定誤差内でよく一致している。最終的に $C = \rho v^2$ の式より弾性定数 C が決定され図 2.2.10 の様になる。他のグラフと同じようにほぼ線型に増加している：

$$C = 3.20 + 70.8 \times P \quad \text{kbar}. \quad (2.2.5)$$

$$P : \text{GPa}$$

以上の様に液体についてはその等方性のために，比較的簡単に音速 v ，屈折率 n ，密度 ρ ，弾性定数 C_{11} の圧力依存性を決定することができる。

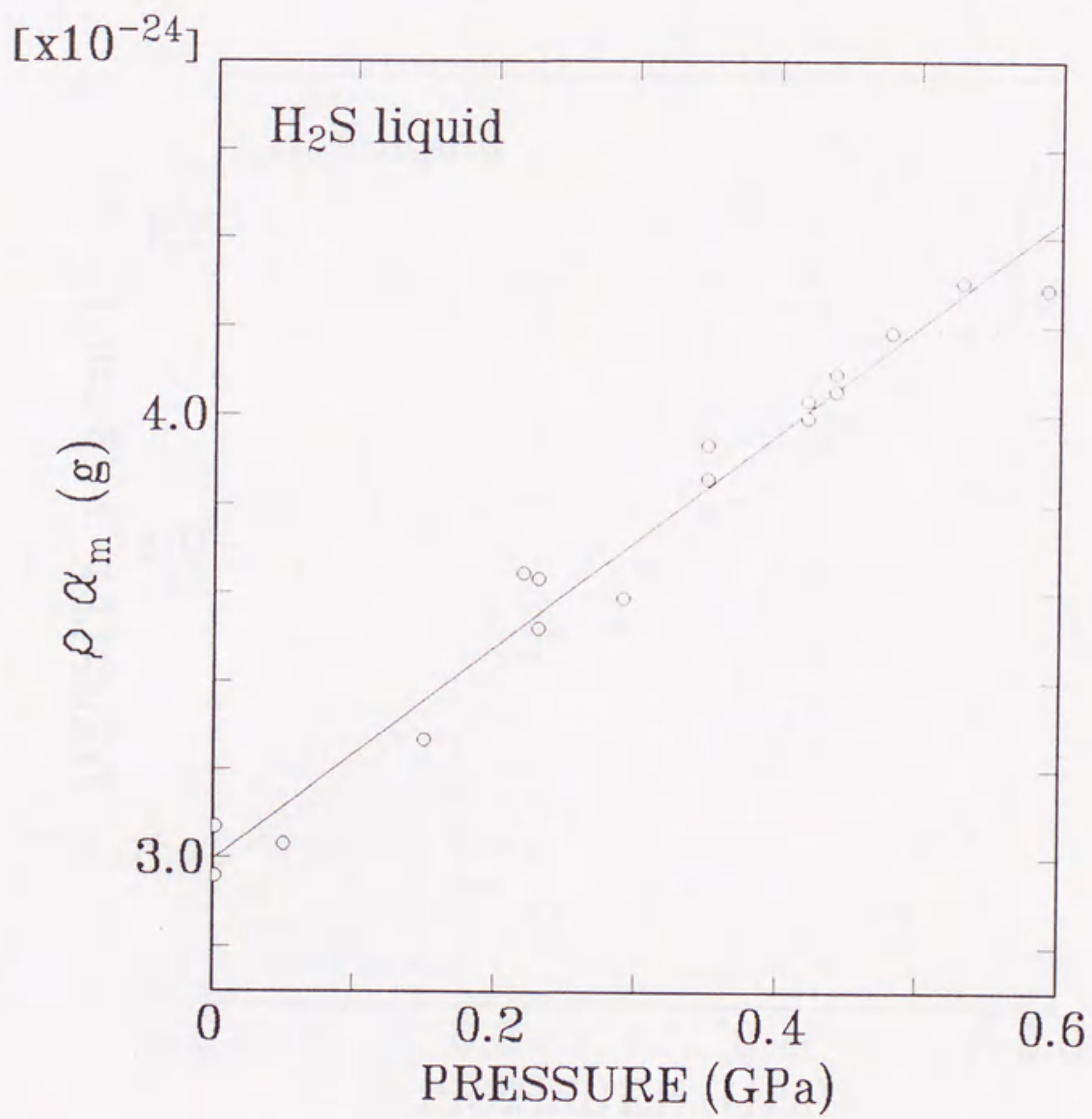


図2.2.8 H₂S液体相の $\rho \alpha_m$ の圧力依存性.

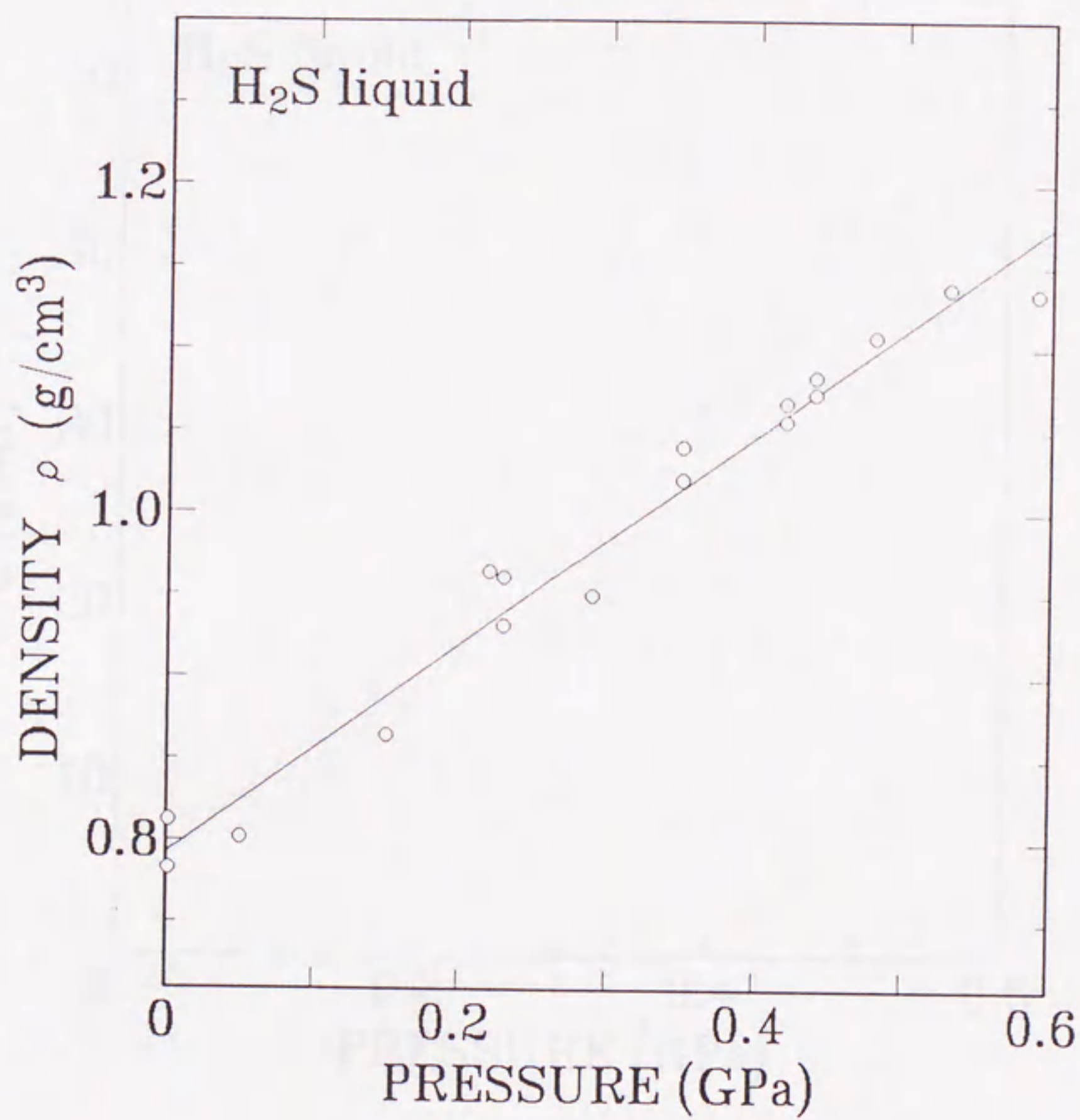


図2.2.9 H₂S 液体相の密度の圧力依存性.

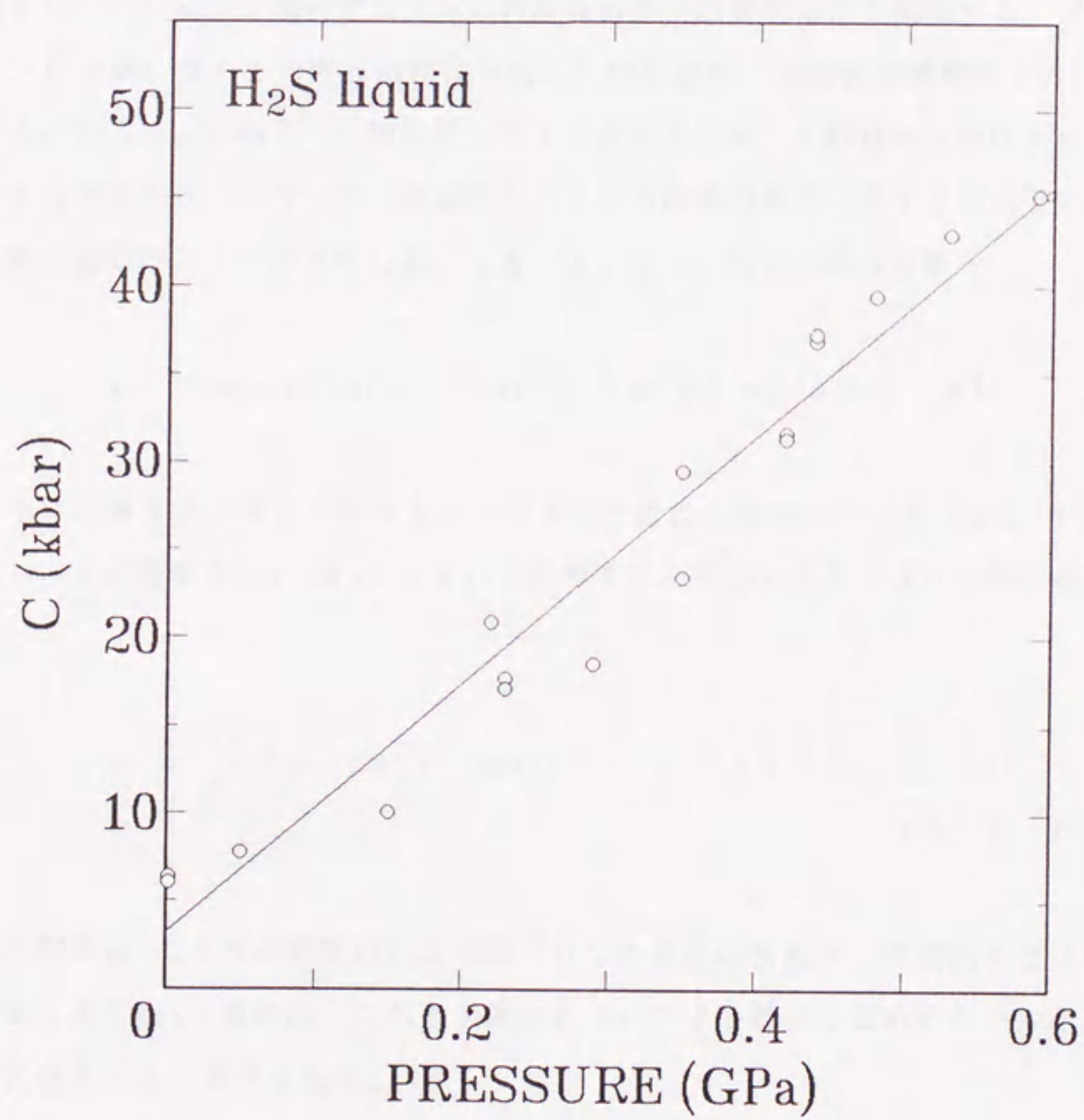


図2.2.10 H₂S液体相の弾性定数の圧力依存性.

2. 3. 2 プラスチック相

H_2S の固体I相（プラスチック相）での典型的な 90° ブリュアン散乱スペクトルを図2.2.11に示す．液体のときと異なりレイリー線に対称に3本のピークが現れている．高周波数側の強いピークがLAモード，低周波数側の2本のピークが TA_1 ， TA_2 モードである． H_2S のプラスチック相は面心立方格子であり，第1章で説明した立方晶に対する解析法が適用できる．したがって観測された3本の周波数シフトの角度 α 依存性を測定し結晶方位および C_{ij}/ρ を決定することができる．様々な圧力点で測定を行っているが，例として圧力0.92 GPaの 90° ブリュアン周波数シフトの角度 α 依存性の解析結果を説明する．ブリュアン周波数シフトの角度 α 依存性を図2.2.12に示す．低周波数側から TA_1 ， TA_2 ，LAモードの3つの周波数シフトが角度 α に対して複雑な依存性を示しているのが分かる．ブリュアン周波数シフトから音速が直接決定できるので右側の縦軸に音速のスケールを示した．(2.1.28)式の音速の関数

$$v_j = g_j(C_{11}/\rho, C_{12}/\rho, C_{44}/\rho, \theta, \alpha + \beta, \chi)$$

を用いて測定データにフィッティングするために，測定データを (α_i, v_{ji}) とし，その残差を $g_j(\alpha_i) - v_{ji}$ と定義するとその2乗和 J は次の様に表される：

$$J = \sum_{i,j} [g_j(\alpha_i) - v_{ji}]^2. \quad (j=0, 1, 2) \quad (2.2.6)$$

また関数 g_j の7つの変数の内 α を除く6つの変数は決定すべき定数項となるのでまとめて α_k と書けば，これらの係数について J を最小に定める6つの連立方程式は次式より求められる：

$$\frac{\partial J}{\partial \alpha_k} = 0. \quad (2.2.7)$$

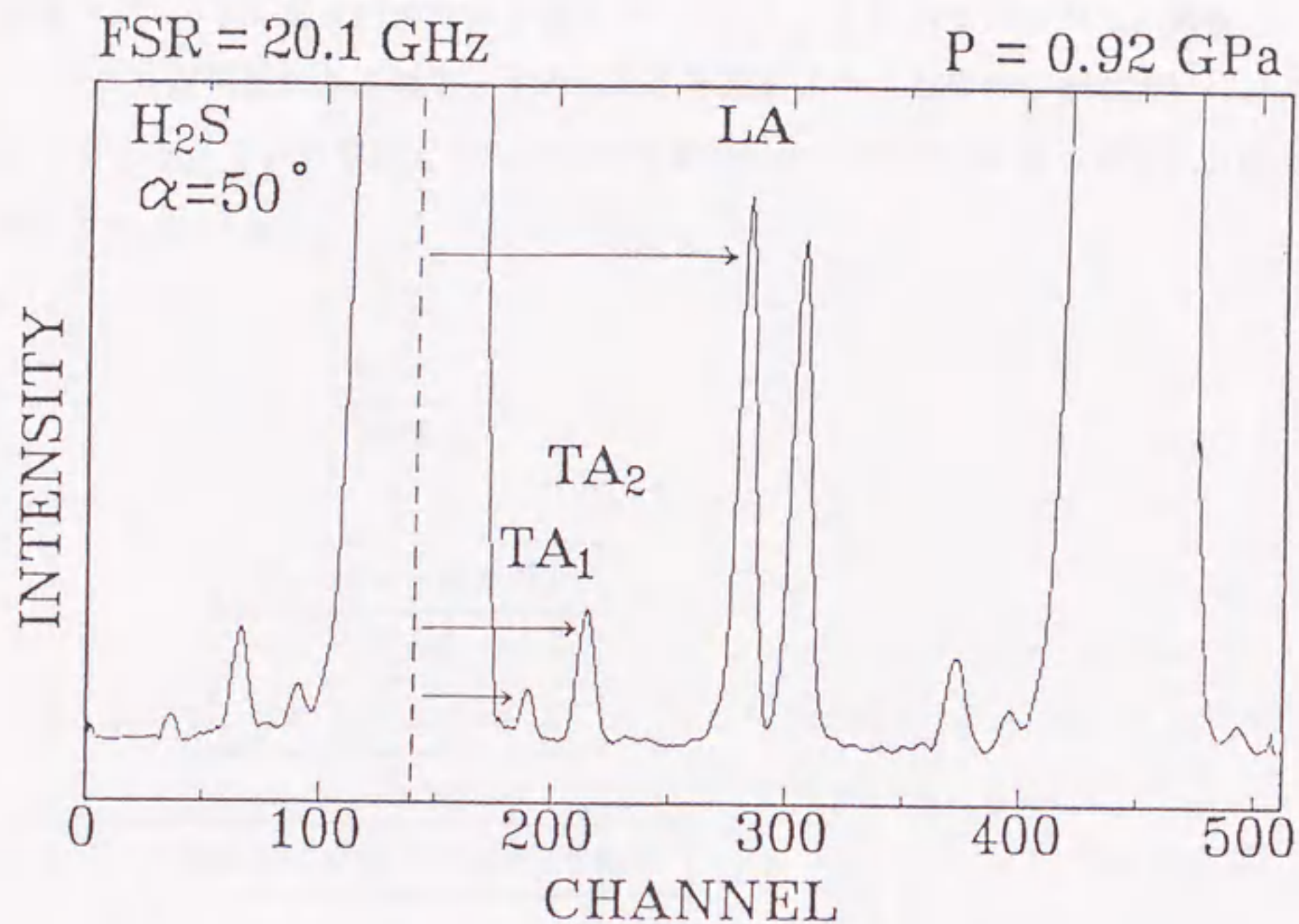


図2.2.11 H₂S固体I相（プラスチック相）のブリュアンスペクトル.

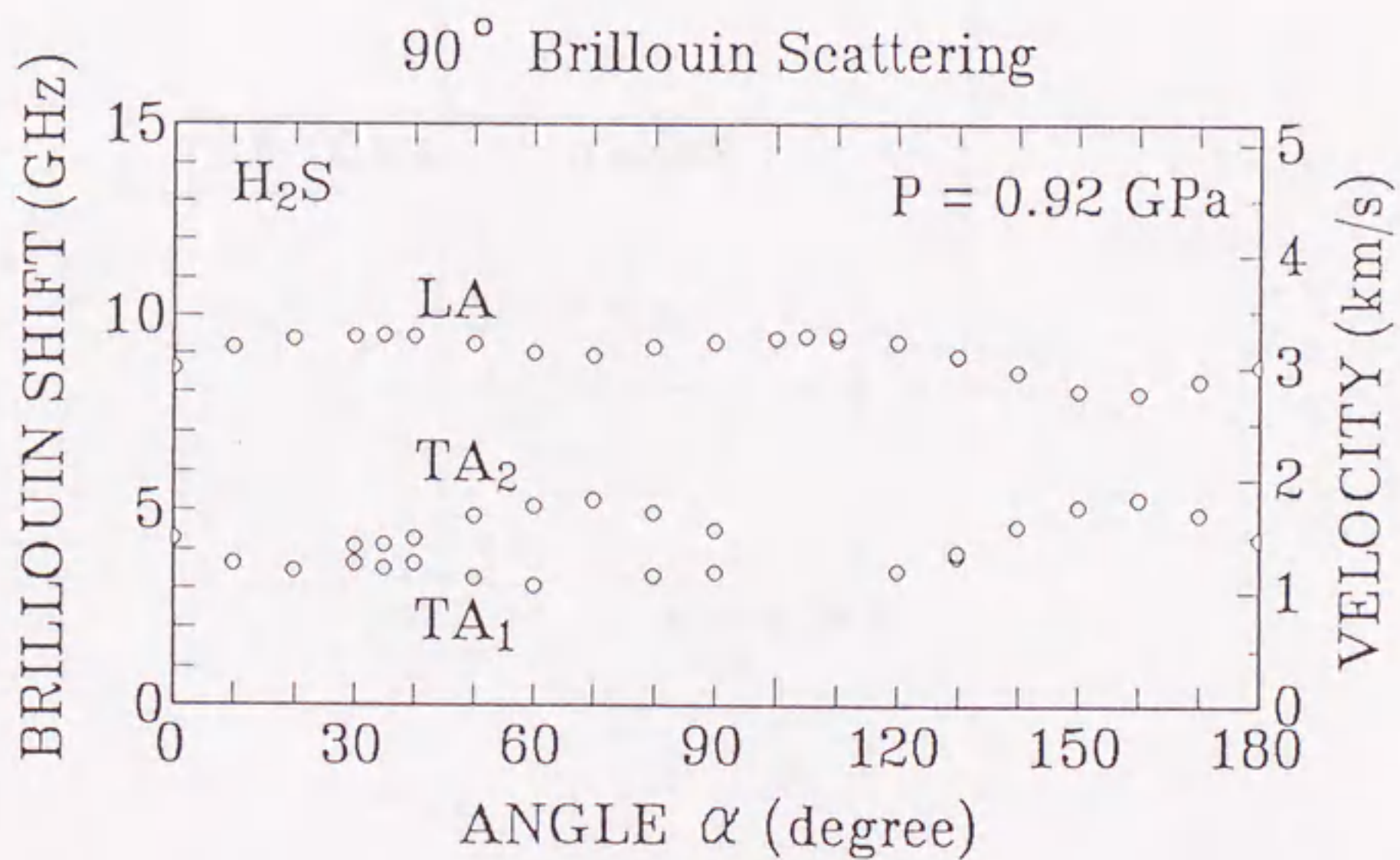


図2.2.12 H₂S 90° ブリュアン周波数シフトの角度依存性.

この連立方程式から、 C_{11}/ρ 、 C_{12}/ρ 、 C_{44}/ρ 、 θ 、 β 、 χ の値が決定され、関数 g_3 によって音速の角度依存性がフィッティングされる。しかし、関数 $g_3(\alpha)$ が複雑であるので、実際には計算機により J を最小にする図2.2.13の様なダイアグラムを用いて6つの変数を決定した。表2.2.1に得られた変数の値を示す。

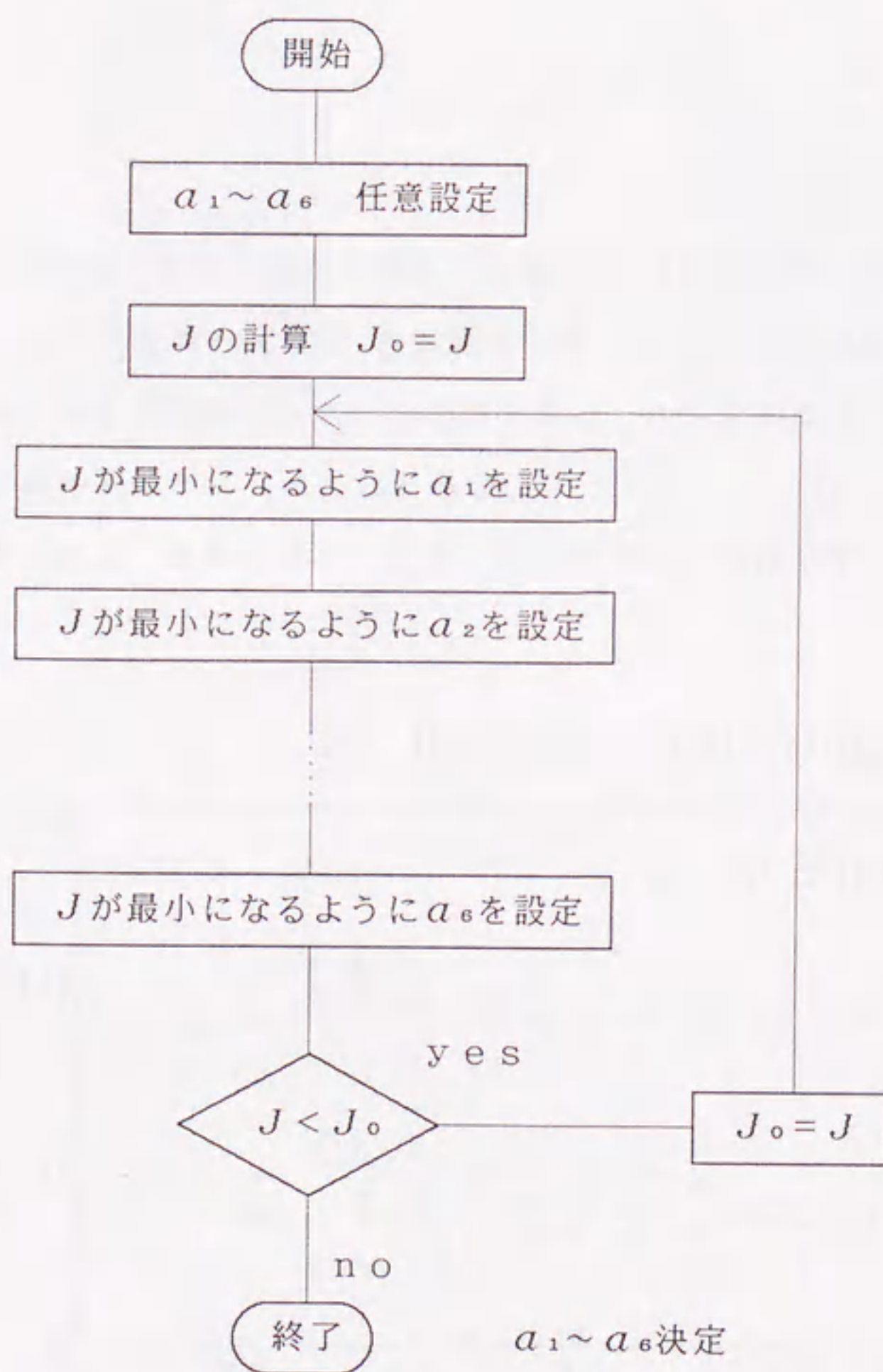


図2.2.13 C_{11}/ρ 、 C_{12}/ρ 、 C_{44}/ρ 、 θ 、 β 、 χ 決定のためのダイアグラム

表2.2.1 0.92 GPaでのH₂Sの解析結果

H₂S, $P = 0.92 \text{ GPa}$

$$C_{11}/\rho = 76.6 \times 10^5 \text{ Nm/kg (kbar} \cdot \text{cm}^3/\text{g)}$$

$$C_{12}/\rho = 57.3 \times 10^5 \text{ Nm/kg (kbar} \cdot \text{cm}^3/\text{g)}$$

$$C_{44}/\rho = 32.3 \times 10^5 \text{ Nm/kg (kbar} \cdot \text{cm}^3/\text{g)}$$

$$\theta = 89.8^\circ$$

$$\chi = 53.6^\circ$$

$$\beta = 22.1^\circ$$

また、得られた変数の値から音速の関数 g_j が決まるので、図2.2.14(a)に測定データとともに得られた関数 g_j の曲線を示す。このように複雑な角度依存性がきれいにフィッティングされているのが分かる。これは角度 α (ϕ)によって与えられる音速の関数が α (ϕ)のとり値によって θ , β , χ , C_{ij}/ρ の重みが変わるためである。また、フィッティングの良さは、測定している試料の結晶系が立

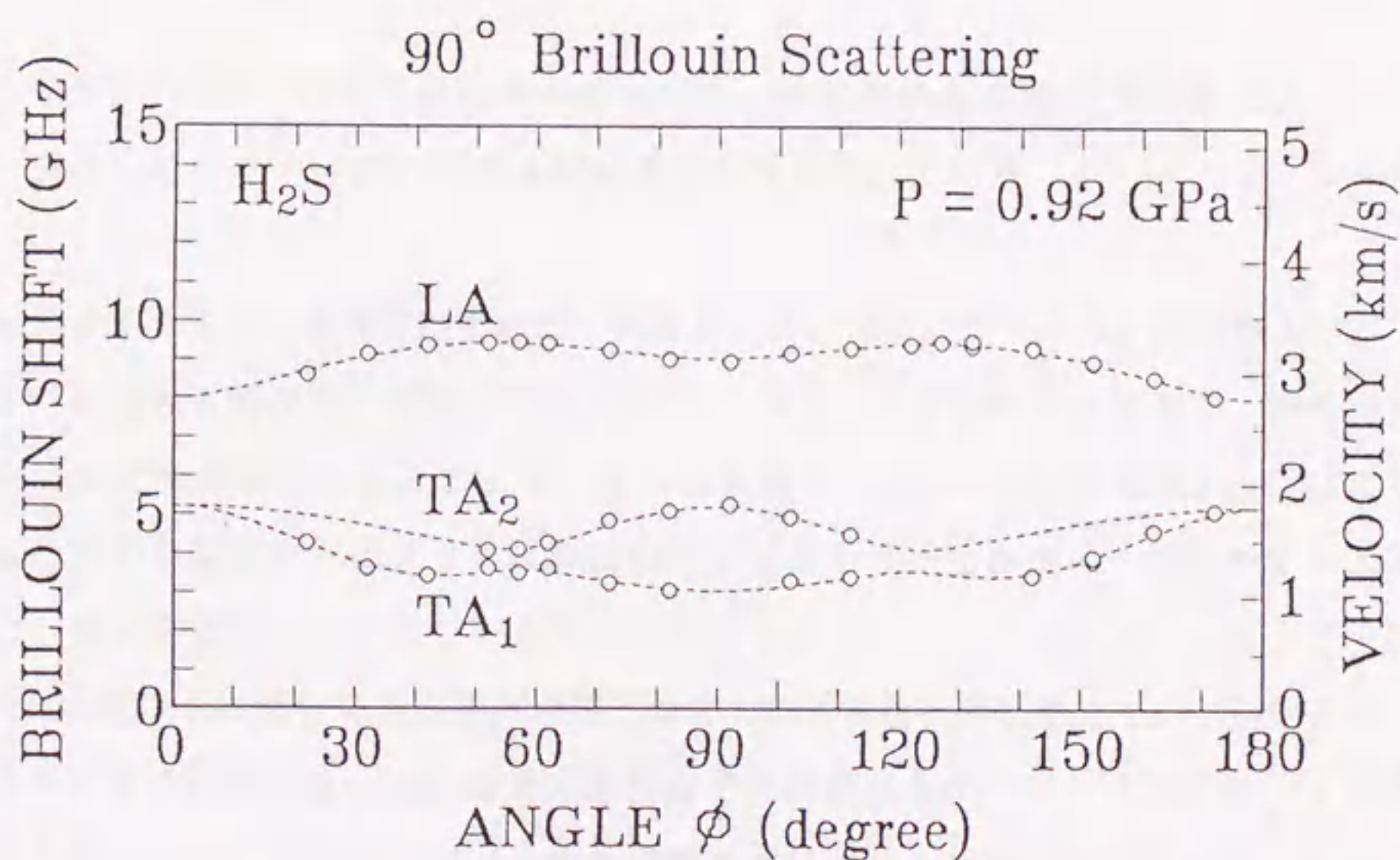


図2.2.14(a) H₂Sの90°ブリュアン周波数シフトの角度依存性とフィッティング曲線。

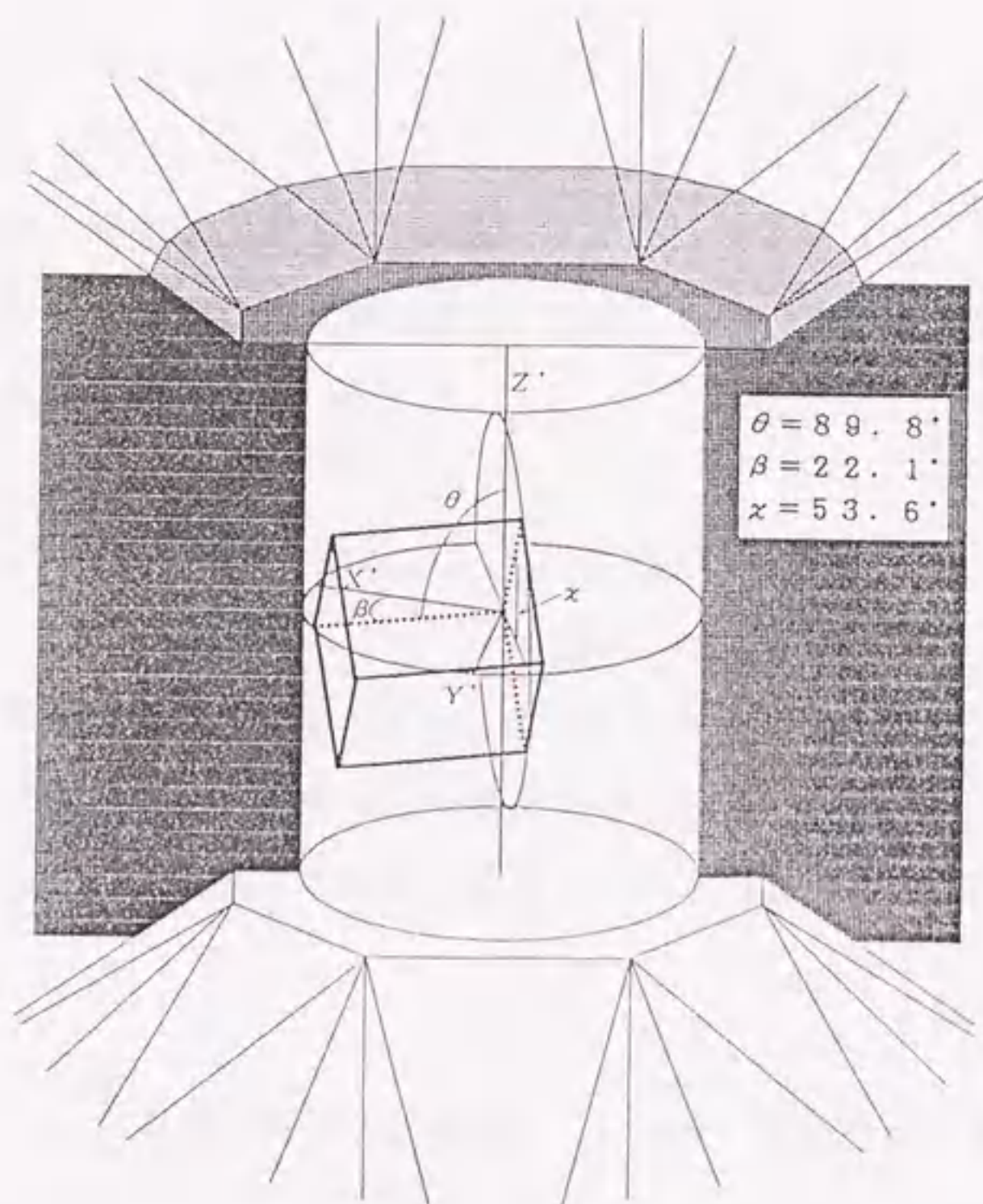


図2.2.14(b) DAC内の単結晶の向き．単結晶の結晶軸を立方体によって表現している．実際の結晶は試料室全体を満たしている．

方晶系であることを裏付けている．角度 θ ， β ， α によってDACの座標 X' ， Y' ， Z' における結晶軸の配置が既知となり， β より ϕ を計算できるので，横軸の角度は測定系の角度 α からオイラー角 ϕ に変換してある．また，図2.2.14(b)にDAC中の単結晶がどのように試料室の中で位置しているかイメージしやすいように，単結晶を立方体によって表現したものを示した．ブリュアン周波数シフトの角度 α 依存性の測定による解析は様々な圧力点で異なる単結晶について測定を行ったが，その結晶成長の方向は全く無秩序で規則性はなかった．さて， θ ， α が求められ，DAC試料室における単結晶軸の方位が分かったので， 180° 散乱によって測定される Z （ Z' ）軸方向のフォノンの結晶軸に対する方向余弦は以下の式から計算することができる．

$$\begin{aligned}
\hat{q}_x &= -\sin\theta \cos\chi \\
\hat{q}_y &= \sin\theta \sin\chi \\
\hat{q}_z &= \cos\theta
\end{aligned}
\tag{2.2.8}$$

これを用い，決定された $C_{11}/\rho, C_{12}/\rho, C_{44}/\rho$ と (2.1.24) 式から Z 軸方向のフォノンの音速を算出することができる．この値と実際の 180° 散乱測定の結果から (2.1.8) 式

$$\Delta\nu_{180} = 2n\nu_{180}/\lambda_1$$

より屈折率 n が決定される．さらに式 (2.2.2) のローレンツ・ローレンスの式から液体と同じく密度 ρ を決定，さらに ρ を C_{13}/ρ にかけることで弾性定数 C_{13} を最終的に求めることができる．このようにして得られた結果を表2.2.2に示す．

表2.2.2 0.92 GPa での解析結果 (180° 散乱のデータを用いた結果)．

$$\begin{aligned}
&\text{H}_2\text{S}, \quad P = 0.92\text{ GPa} \\
&\Delta\nu_{180} (\text{LA: 測定値}) = 21.12\text{ GHz} \\
&\nu_{180} (\text{LA: 計算値}) = 3.13\text{ km/s} \\
&n = 1.64 \\
&\rho = 1.29\text{ g/cm}^3 \\
&C_{11} = 99.0\text{ kbar} \\
&C_{12} = 74.0\text{ kbar} \\
&C_{44} = 41.8\text{ kbar}
\end{aligned}$$

各値の誤差については，屈折率 n が約2%，密度 ρ が約4%，弾性定数 C_{13} が約5%以内である．以上のような測定および解析を様々な圧力点で行うことにより $C_{13}/\rho, n, \rho, C_{13}$ の圧力依存性を決定することができる．以上のブリュアン周波数シフトの解析をわかりやすくダイアグラムにしたものを図2.2.15に示す．

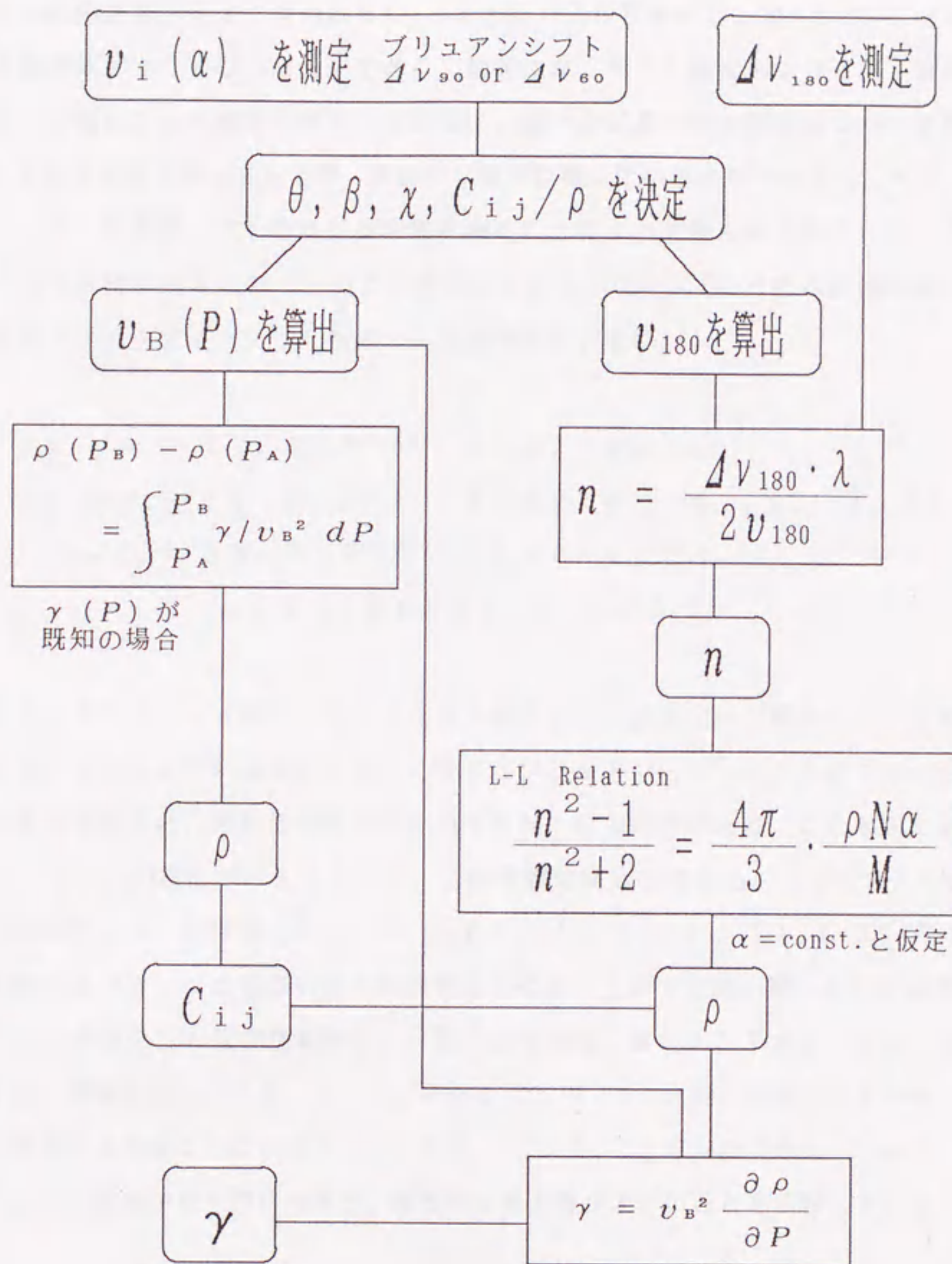


図2.2.15 ブリュアン周波数シフトの解析ダイアグラム

次に圧力依存性の測定結果について示す．図2.2.16(a)はブリュアン周波数シフトの角度依存性より得られる C_{11}/ρ の圧力依存性を示し，図2.2.16(b)はそれを両対数グラフで示したものである．測定点は， 90° 散乱および 60° 散乱によって測定された結果である．測定点は，様々な結晶方位の単結晶に対して得られた結果を全て示してあるが，きれいに直線に載っているのが分かる．これは，ブリュアン周波数シフトの角度依存性を測ることによって得られたDAC内の結晶方位が正確に決定されていることを表している．図2.2.16(b)中の直線は最小2乗法でフィッティングしたもので，その関数を示せば，

$$\begin{aligned} C_{11}/\rho &= 77.6 \times P^{0.583} \text{ kbar} \cdot \text{cm}^3/\text{g} \\ C_{12}/\rho &= 57.9 \times P^{0.573} \text{ kbar} \cdot \text{cm}^3/\text{g} \quad (2.2.9) \\ C_{44}/\rho &= 33.8 \times P^{0.567} \text{ kbar} \cdot \text{cm}^3/\text{g} \\ &[P (\text{GPa}) \geq 0.47 \text{ GPa}] \end{aligned}$$

となる．プラスチック相は11 GPaまで存在するが，測定点は約6 GPaまでである．これは6 GPa以上の圧力になるとブリュアン・スペクトルがブロードになり波形が乱れ，角度依存性の測定ができなくなるためである．この原因としてはいくつかの理由が考えられるが，この考察は次節にゆずる．この C_{11}/ρ の圧力依存性より，対称性のよい $[1,0,0]$ ， $[1,1,0]$ ， $[1,1,1]$ 方向に伝搬するフォノンの音速の圧力依存性を求めることができる．図2.2.17に各伝搬方向の音速の圧力依存性を示す．一般の固体同様，各LA，TAモードは，加圧に対し増加を示しており， $[1,0,0]$ と $[1,1,1]$ 方向へ伝搬するTAモードは縮退するため1本になっている．また， $[1,1,0]$ 方向の TA_1 ， TA_2 モードの音速の差はかなり開いており，弾性的な異方性が大きいことを示唆している．

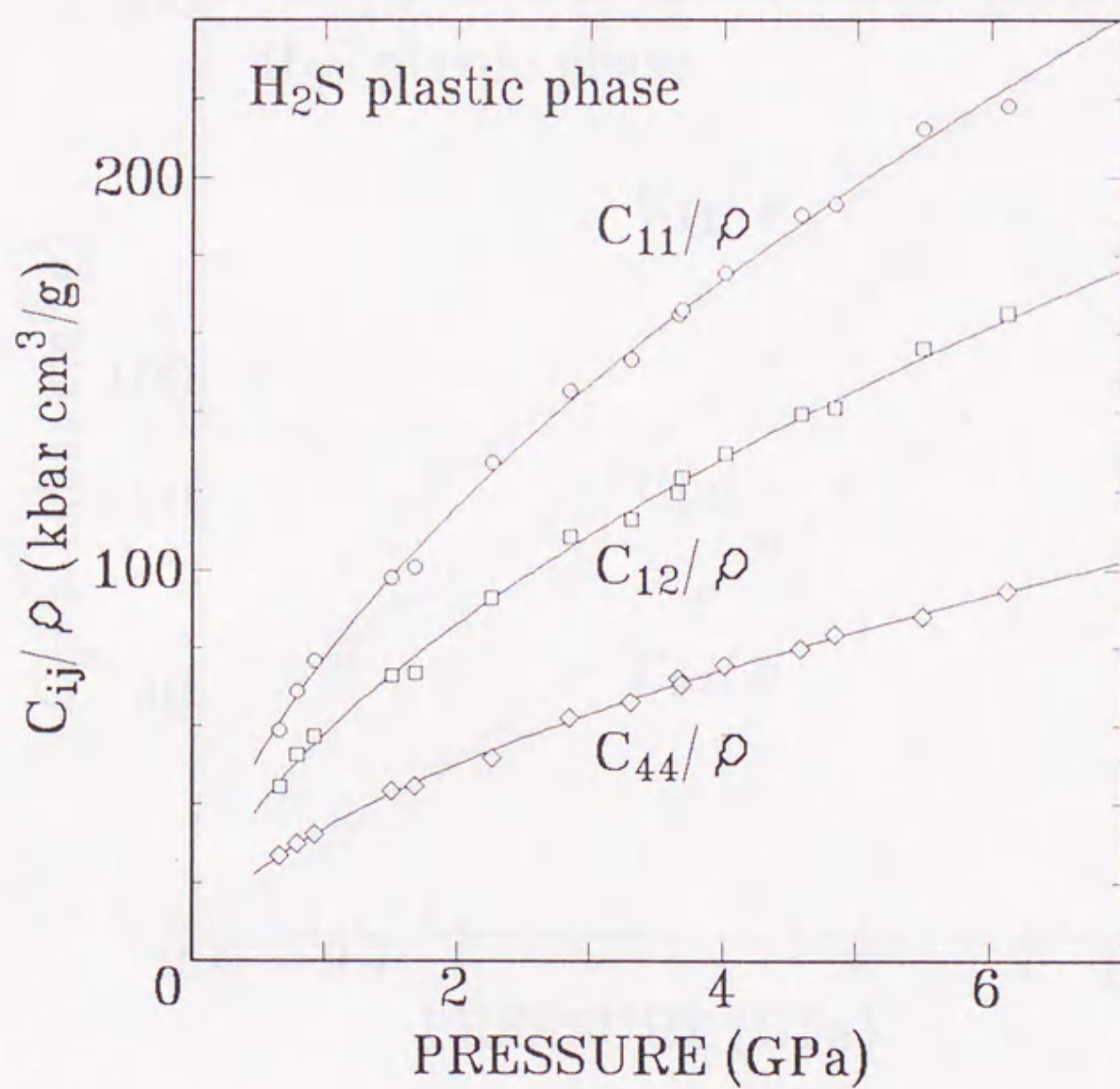


図2.2.16(a) H₂S (固体I相) の C_{44}/ρ の圧力依存性.

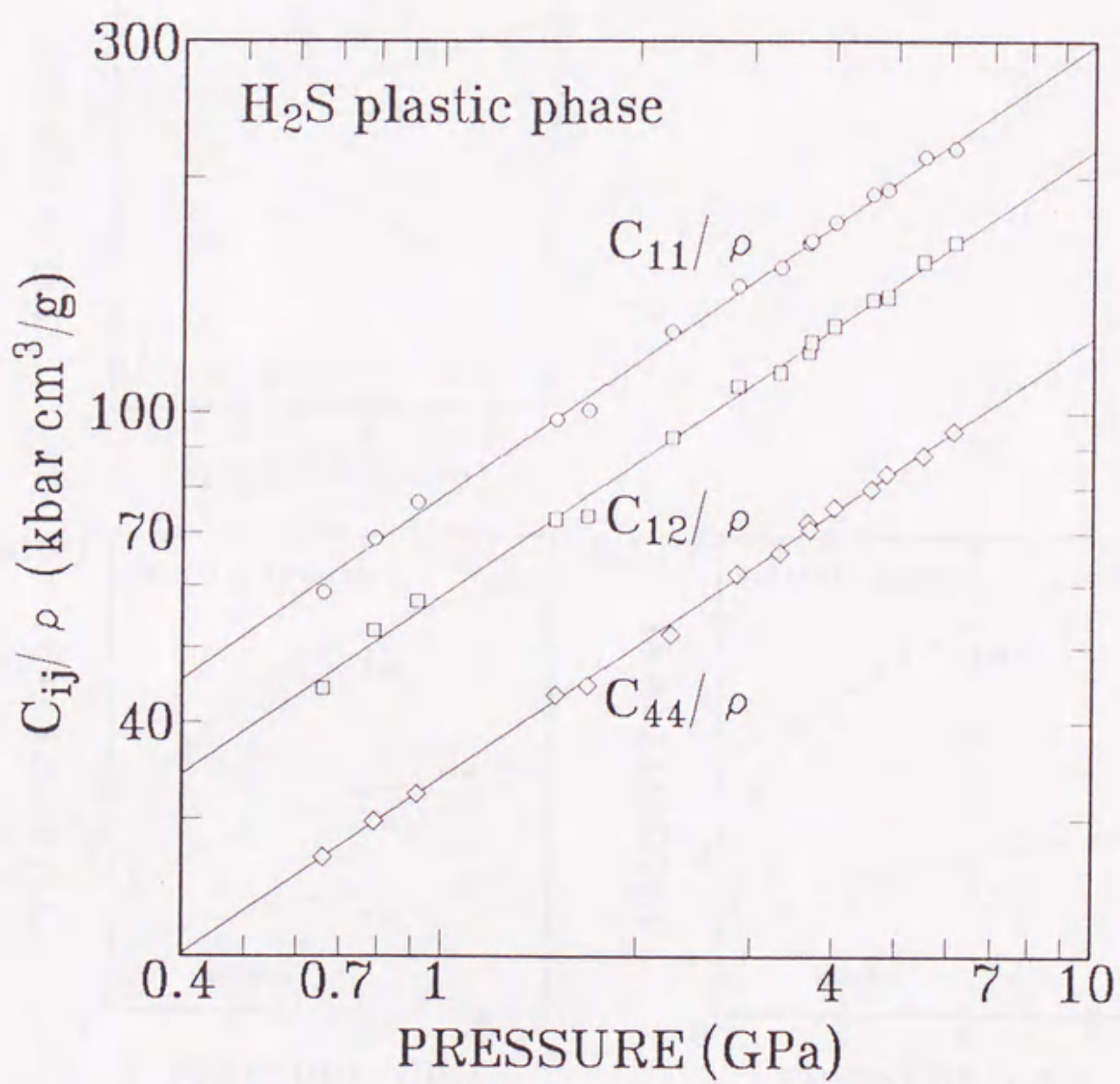


図2.2.16(b) H₂S (固体 I 相) の C_{ij}/ρ の圧力依存性 (両対数グラフ) .

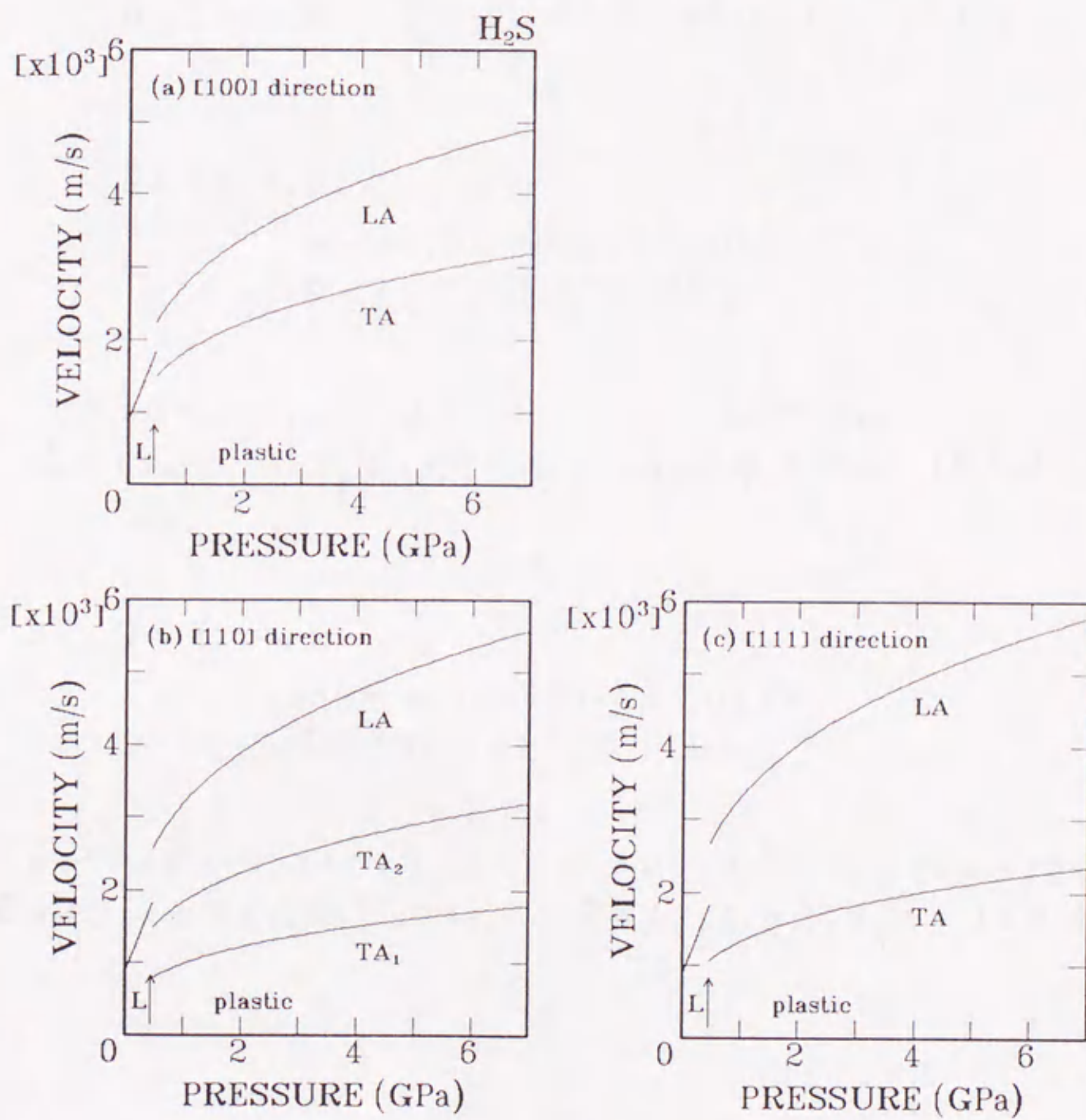


図2.2.17 H_2S の対称性のよい伝搬方向に対する音速の圧力依存性 (L : 液体) .

表2.2.3 立方晶系の音速と弾性定数の関係式

1. $\hat{q} = [1, 0, 0]$

$$\rho v^2 = C_{11}$$

$$\hat{u} = (1, 0, 0) \quad [\text{LA}]$$

$$\rho v^2 = C_{44}$$

$$\hat{u} = (0, 1, 0) \quad [\text{TA}_1]$$

$$\rho v^2 = C_{44}$$

$$\hat{u} = (0, 0, 1) \quad [\text{TA}_2]$$

2. $\hat{q} = [1, 1, 0]$

$$\rho v^2 = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) / 2$$

$$\hat{u} = (1, 1, 0) / \sqrt{2} \quad [\text{LA}]$$

$$\rho v^2 = (C_{11} - C_{12}) / 2$$

$$\hat{u} = (1, -1, 0) / \sqrt{2} \quad [\text{TA}_1]$$

$$\rho v^2 = C_{44}$$

$$\hat{u} = (0, 0, 1) \quad [\text{TA}_2]$$

3. $\hat{q} = [1, 1, 1]$

$$\rho v^2 = (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) / 3$$

$$\hat{u} = (1, 1, 1) / \sqrt{3} \quad [\text{LA}]$$

$$\rho v^2 = (C_{11} - C_{12} + C_{44}) / 3$$

$$\hat{u} = (1, -1, 0) / \sqrt{2} \quad [\text{TA}_1]$$

$$\rho v^2 = (C_{11} - C_{12} + C_{44}) / 3$$

$$\hat{u} = (1, 1, -2) / \sqrt{6} \quad [\text{TA}_2]$$

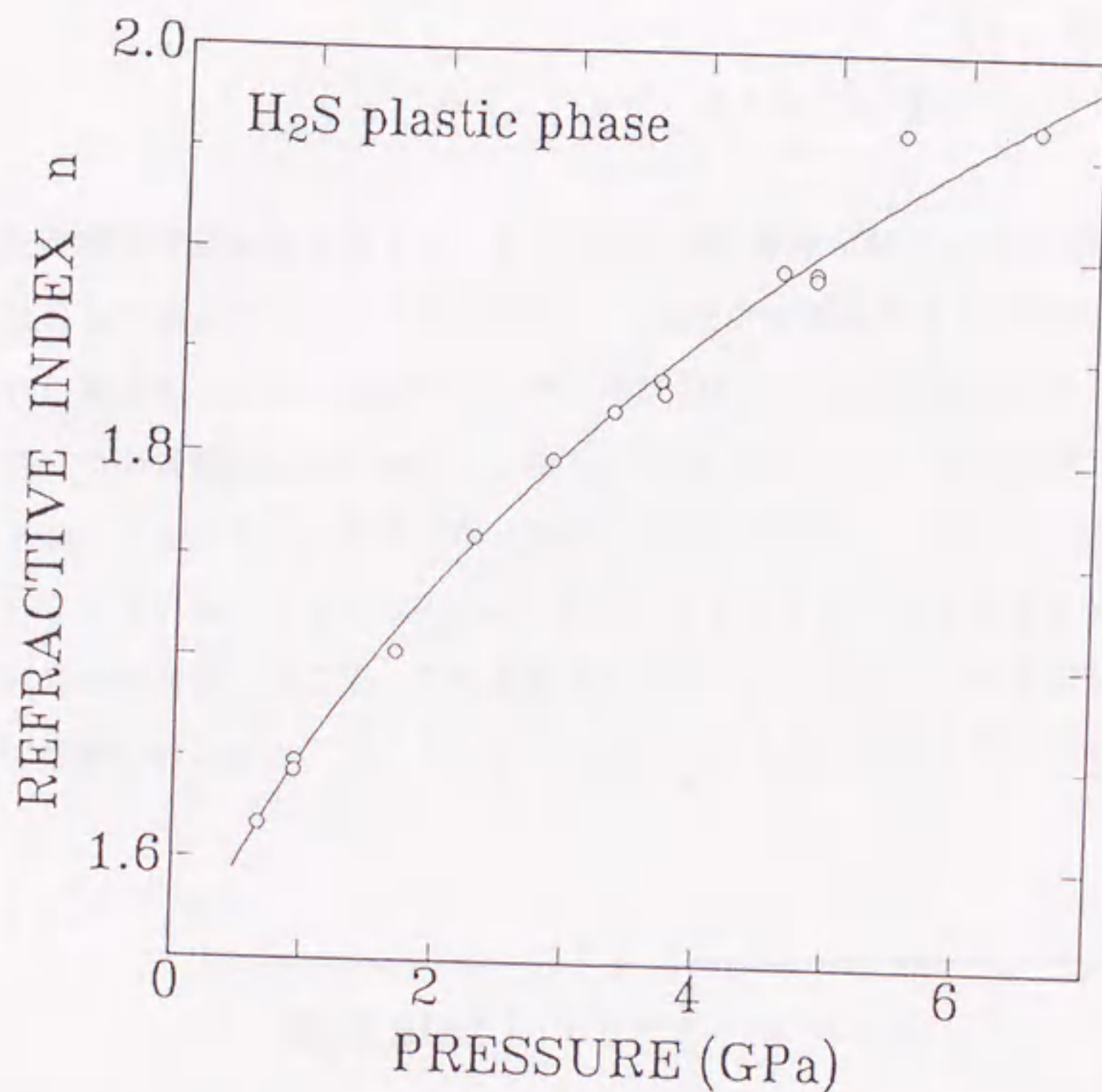


図2.2.18 H_2S (固体 I 相) の屈折率の圧力依存性.

次に屈折率の圧力依存性を図2.2.18に示す. この屈折率の圧力依存性のデータから (2.2.2) 式のローレンツ・ローレンスの式を用いて $\rho \alpha_m$ の圧力依存性 (図2.2.19) を求めることができる. また, $\alpha_m = 3.78 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ を圧力に対して一定と考えると, 密度 ρ の圧力依存性を決定することができ, これを図2.2.20に示す. 屈折率, 密度とも両対数グラフで直線には乗らなかったの図には次の形の関数でフィッティングした曲線が示されている. それぞれの関数は次の様になっている:

$$n = 0.872 + 0.745 \times (0.605 + 0.598 \times P)^{0.256}, \quad (2.2.10)$$

$$\rho = 1.25 \times (0.511 + 0.741 \times P)^{0.201} \quad \text{g/cm}^3. \quad (2.2.11)$$

$$[P(\text{GPa}) \geq 0.47 \text{ GPa}]$$

最後に弾性定数の決定であるが、1つの圧力点の弾性定数 C_{11} の決定には 90° または 60° 散乱ブリュアン周波数シフトの角度 α 依存性より得られる C_{11}/ρ とそれに加えて 180° 散乱ブリュアン周波数シフトの測定結果より得られる密度 ρ の2つの情報が必要である。しかし、しばしば 180° 散乱の測定の折にブリュアン・スペクトルの強度が弱く信号が測定できないことがあり、このとき密度 ρ が求められないため、 C_{11}/ρ が求められていても C_{11} を決定することができない場合がある。そこで、このようなケースによる C_{11} のデータの欠落を防ぐために密度の値には、(2.2.11)式で与えられた関数を用いて C_{11}/ρ よ

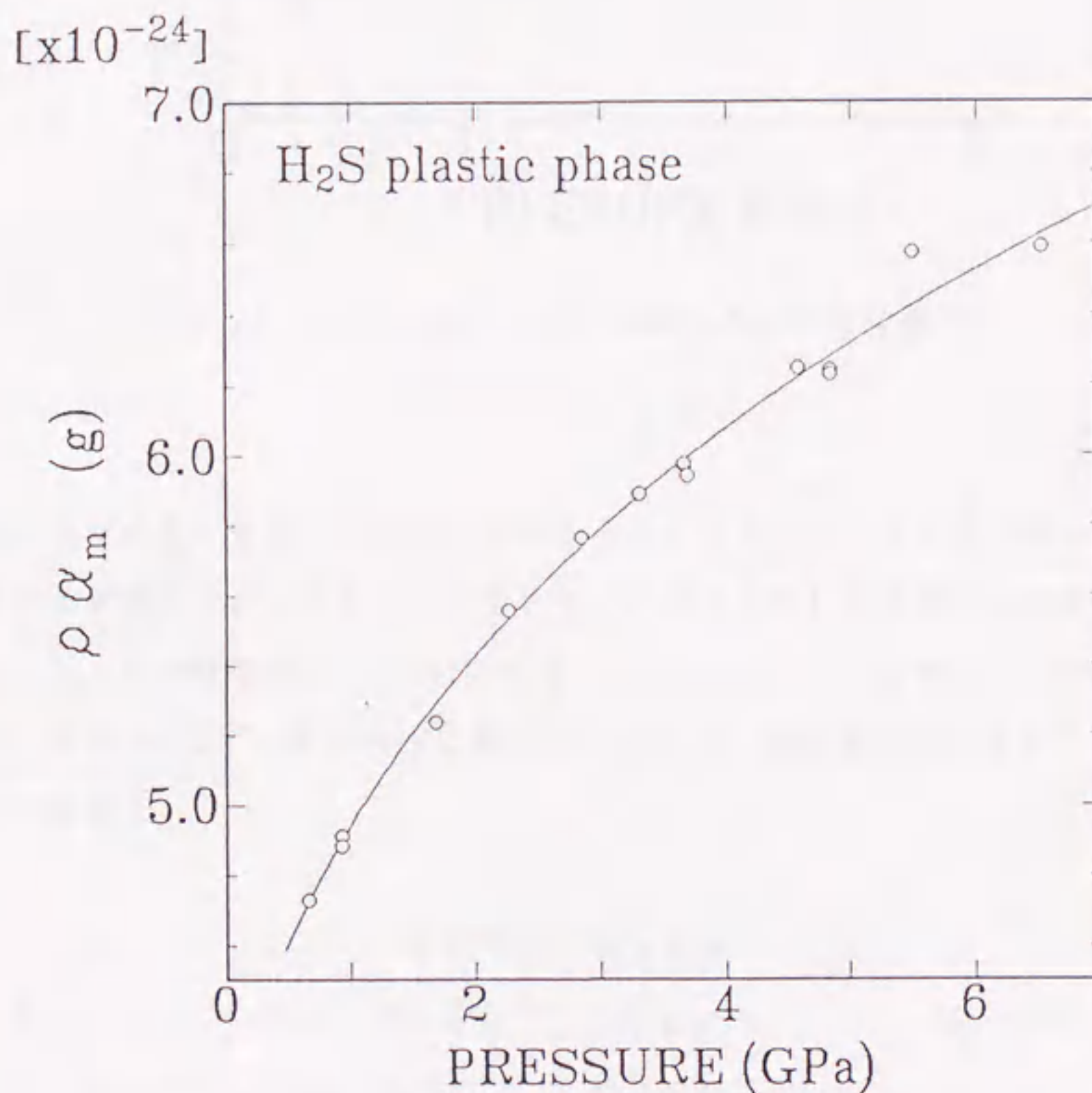


図2.2.19 H_2S (固体 I 相) の $\rho \alpha_m^2$ の圧力依存性.

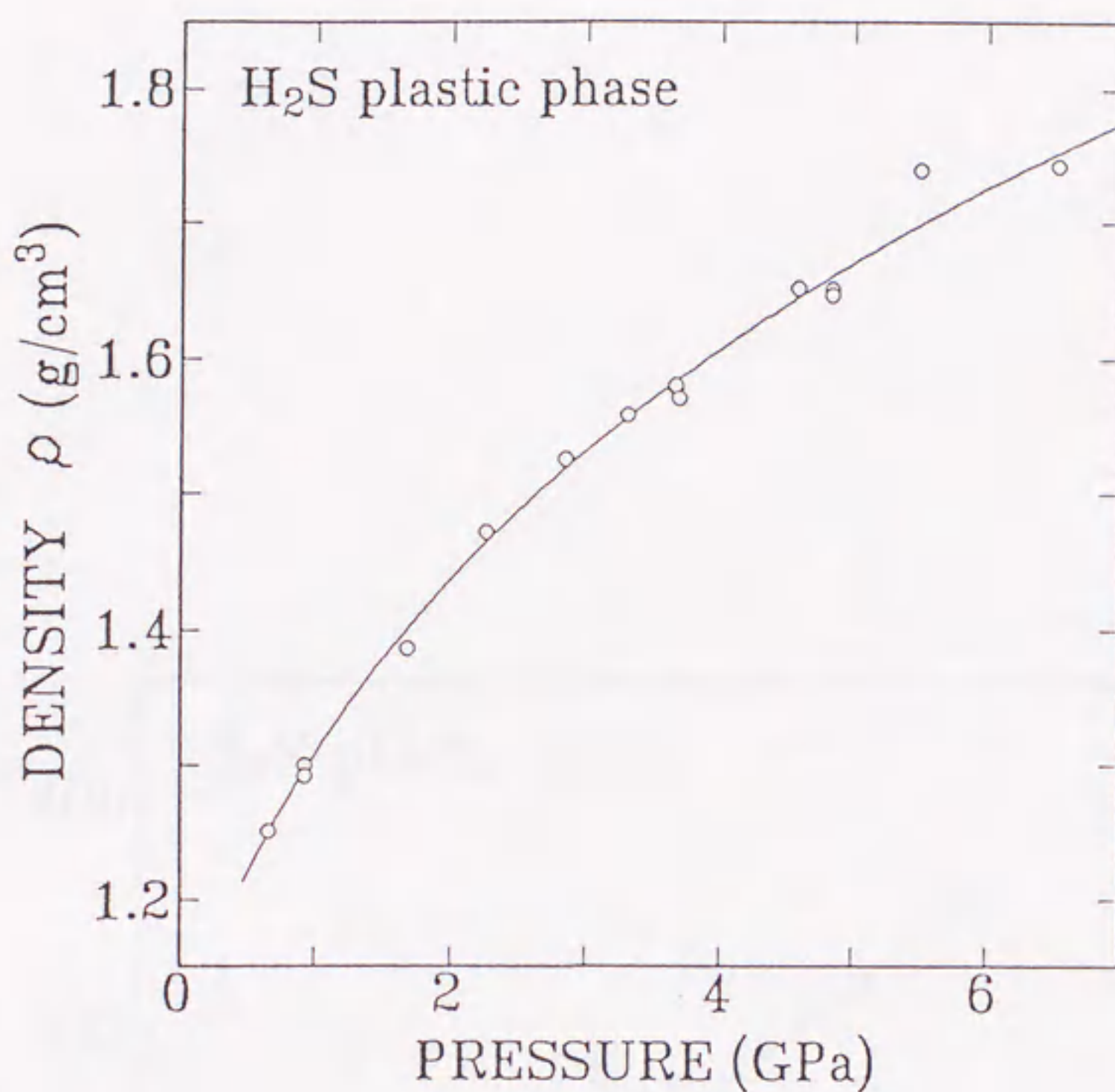


図2.2.20 H₂S (固体 I 相) の密度の圧力依存性.

り C_{11} を求めた. また, この方式を取ることで生データの掛け合わせによって生じる誤差を小さくすることができる. このようにして求められた弾性定数 C_{ij} の圧力依存性を図2.2.21(a)に示す. C_{ij}/ρ のデータと同じく, 両対数グラフ図2.2.21(b)でデータが直線に載っているため, 弾性定数は次式でフィッティングされる:

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= 101 \times P^{0.731} \text{ kbar} \\
 C_{12} &= 75.9 \times P^{0.721} \text{ kbar} \\
 C_{44} &= 44.3 \times P^{0.715} \text{ kbar} .
 \end{aligned}
 \tag{2.2.12}$$

[$P \text{ (GPa)} \geq 0.47 \text{ GPa}$]

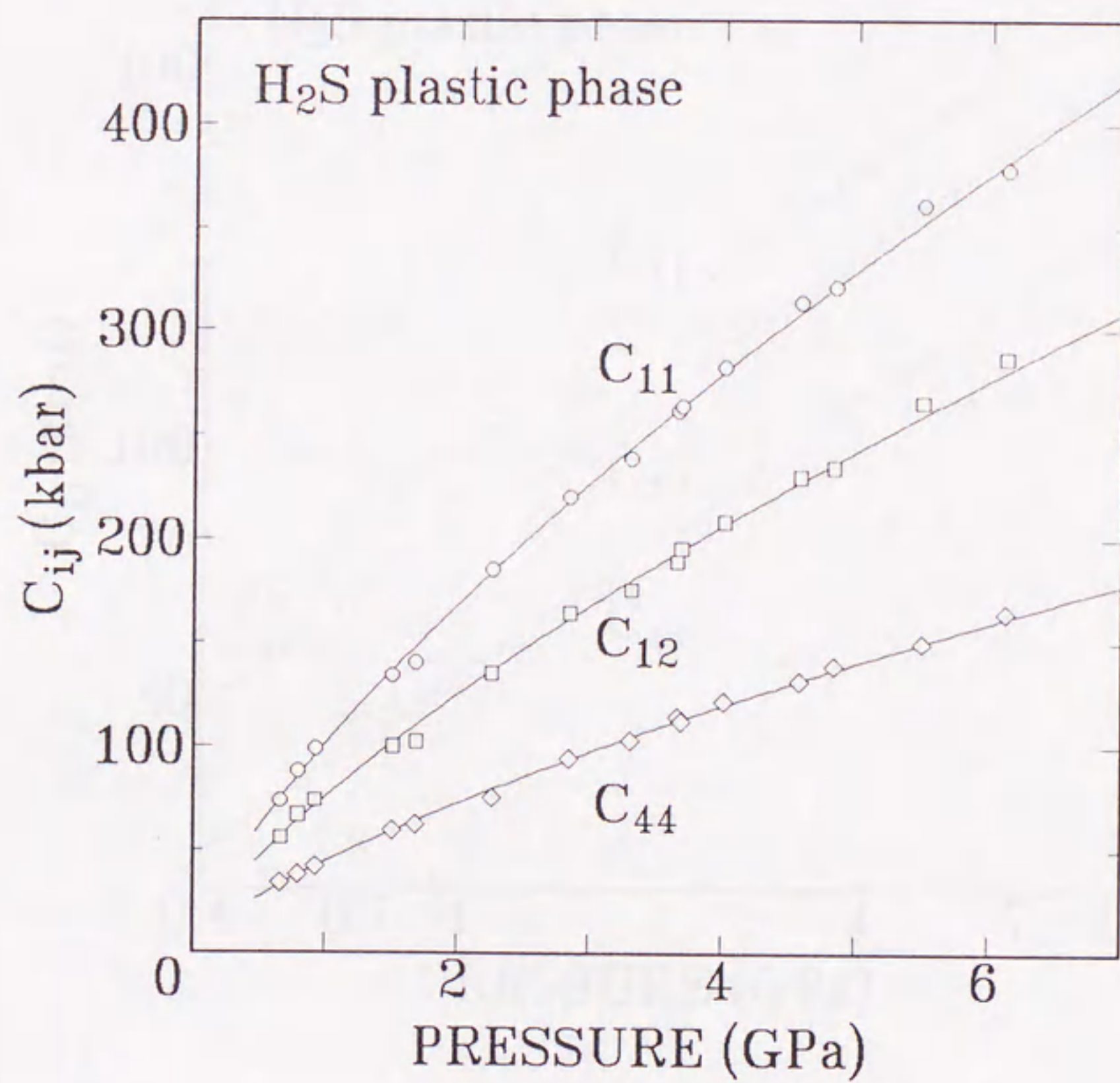


図2.2.21(a) H₂S (固体 I 相) の弾性定数の圧力依存性.

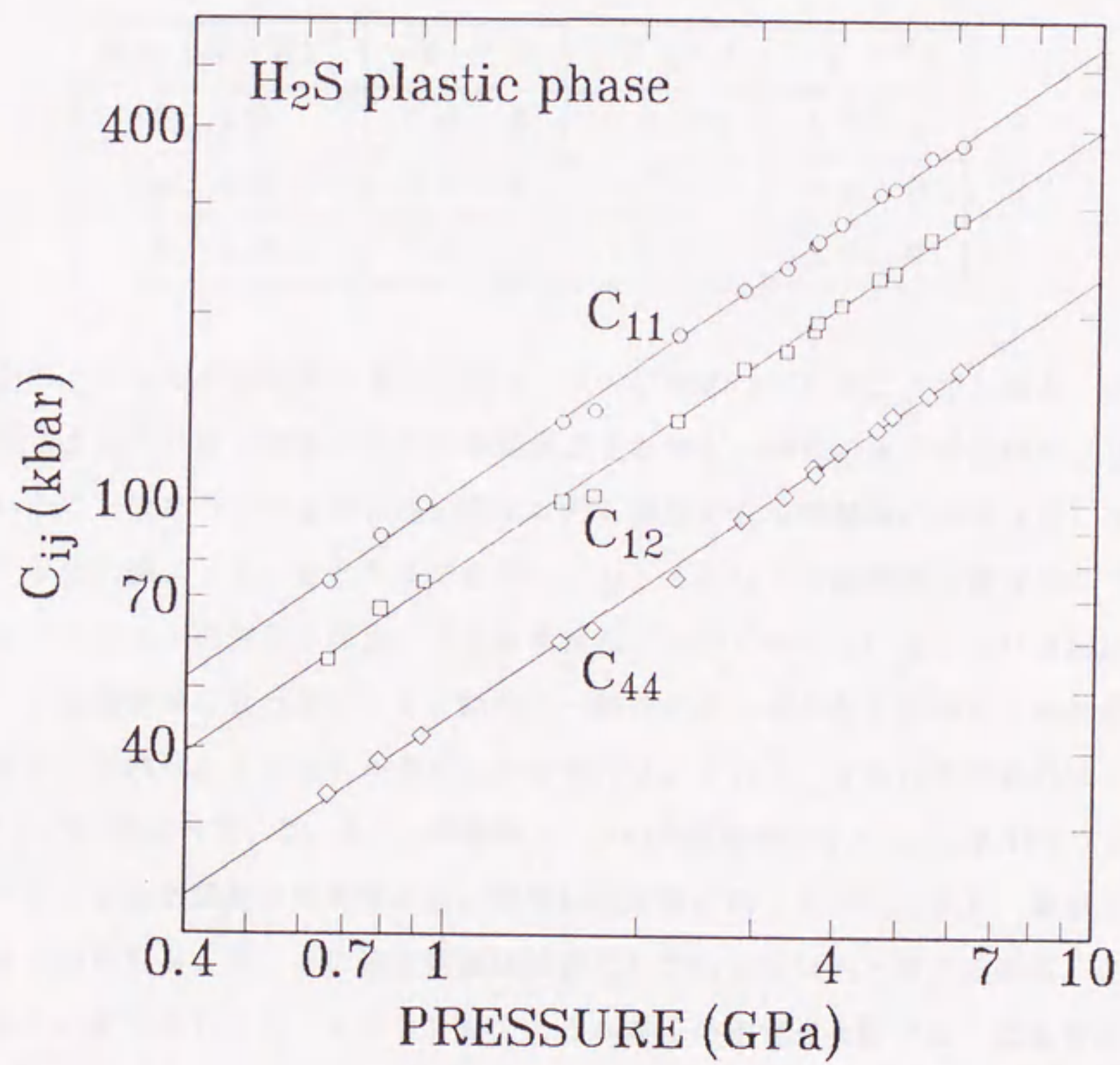


図2.2.21(b) H₂S (固体 I 相) の弾性定数の圧力依存性 (両対数グラフ) .

2. 4 考察

ブリュアン周波数シフトの角度依存性の測定によってどれくらいの精度で結晶軸方位を決定できるか，その評価はこのシステムの確立の重要な点の一つである．そこで，同じ単結晶に圧力をかけていったときその結晶軸方位がどのように変化しているのか調べてみる．表2.2.4にDACにおける結晶軸の方位を表わすオイラー角 (θ β χ) の圧力変化を，図2.2.22にそのブリュアン周波数シフトの角度 ϕ 依存のグラフを示す．

表2.2.4 圧力に対する結晶方位の変化

圧力 (GPa)	θ ($^{\circ}$)	β ($^{\circ}$)	χ ($^{\circ}$)
3.69	76.4	6.8	21.2
4.58	77.0	7.1	19.8
6.12	79.0	11.0	17.7

表から，それぞれの角度の変化は約 4° 以内に納まっていることがわかる．これから言えることは，加圧に対して単結晶がそれほど一軸性の圧力を受けていないということであり，同じ単結晶の測定に対し少なくとも結晶軸の傾き（歪）は 4° 以内に納まっていると考えても良い．6.12 GPa の角度依存性のグラフではスペクトルの強度が減衰したため測定点が少なくなっている．これは加圧によって結晶が薄くなったことと，結晶に一軸性の圧力がかかり始めたためと考えられる．この6.12 GPa のデータを除けば， θ ， β ， χ の角度の変化は $1 \sim 2^{\circ}$ 以内に納まっている．また，周波数シフトの角度依存性のグラフにおいてフィッティングされた関数と実測値の差の平均は測定値の約1%以内であり，最小2乗法からの角度 θ ， β ， χ の決定精度は誤差にして約1%以内と考えられる．これらのことを考慮し，6.12 GPa のような高圧の測定点を除けば，結晶方位の決定精度は測定系の誤差を考慮して $1 \sim 2^{\circ}$ 以内に納まっていると考えられる．また，6.12 GPa の圧力で単結晶が傾き（歪み）始めていることから考えて，常に結晶軸の方位と弾性定数を同時に捕らえる我々の測定法は，弾性的性質の正確な把握を行う上で非常に有効な測定法と考えられる．

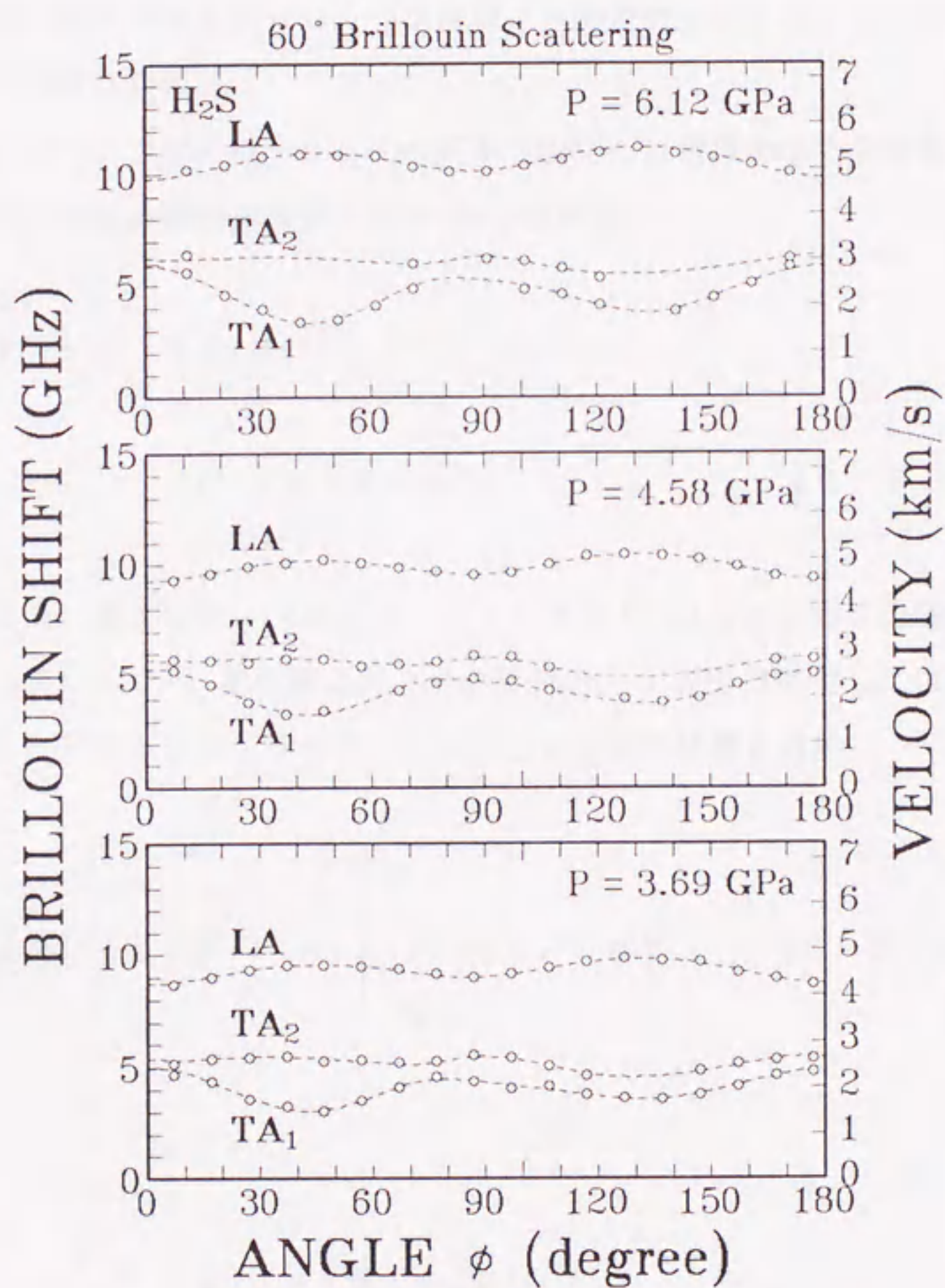


図2.2.22 H_2S のブリュアン周波数シフトの角度依存性の圧力変化.

6 GPa以上で歪みが入る兆候は、ブリュアンスペクトルによっても確認されている。この6 GPa以上でのブリュアンスペクトルは幅がブロードになりスペクトルの形も乱れている。これには次のような理由が考えられる。1つは、加圧によって結晶内の静水圧性が崩れ、単結晶が歪んでしまった場合、そしてもう1つは、加圧によって分子間の水素結合による相互作用が強くなり、部分的に分子の回転が等方的でなくなるか、または配向秩序相が部分的に形成している場合が考えられる。しかし、H₂Sのブリュアン散乱測定で10 GPaまでスペクトルが乱れずに測定された例もいくつかあり、一軸性の圧力によってスペクトルが乱れている可能性が強い。

次に、ローレンツ・ローレンスの式から決定した密度の圧力依存性の信頼性を確かめるために、断熱体積弾性率 B_s から導かれる

$$\gamma = v_B^2 (\partial \rho / \partial P), \quad (2.2.13)$$

$$v_B^2 = (C_{11}/\rho + 2C_{12}/\rho) / 3 \quad (2.2.14)$$

を用いて(2.2.9)、(2.2.11)式の C_{13}/ρ と ρ の圧力関数より、比熱比 $\gamma (=C_p/C_v)$ を計算した。その結果から γ が圧力に対してほぼ1を示していることが分かった。そこで、 $\gamma = 1$ として次の状態方程式

$$\rho(P) - \rho(P_0) = \int_{P_0}^P (\gamma / v_B^2) dP \quad (2.2.15)$$

$$\gamma = C_p / C_v$$

$$v_B^2 = (C_{11}/\rho + 2C_{12}/\rho) / 3$$

に(2.2.9)の関数で表わされる C_{13}/ρ を代入して密度 ρ の圧力依存性を計算した。その結果をローレンツ・ローレンスの式から得られた密度のデータの

グラフ上に実線で示したものが図2.2.23である． $\gamma = 1$ による計算結果が非常によく一致していることが分かる．以上の結果から H_2S のプラスチック相の比熱比 γ は 1 で矛盾なく状態を決定することができる．しかしながら，ローレンツ・ローレンスの式によって密度 ρ を計算するときに，分極率 α は圧力に対して一定という仮定を行っている．もし， α が圧力に対して増加した場合，高压側では図2.2.20の密度のデータより小さくなり，結果として γ が 1 より小さくなる．これは比熱比の $\gamma \geq 1$ の条件に反する．また α が圧力に対して減少する場合は，密度は高压側で大きくなり， γ は 1 よりも大きくなる．従って， α が圧力に対し減少する可能性は充分あり得る．水素 (H_2 , D_2) などは加圧によって分極率が減少することが知られている⁵¹⁾が， H_2S の分極率 α の圧力依存性については H_2 と異なる分子間相互作用であることを考えると未知数なので，これ以上の議論はできない．

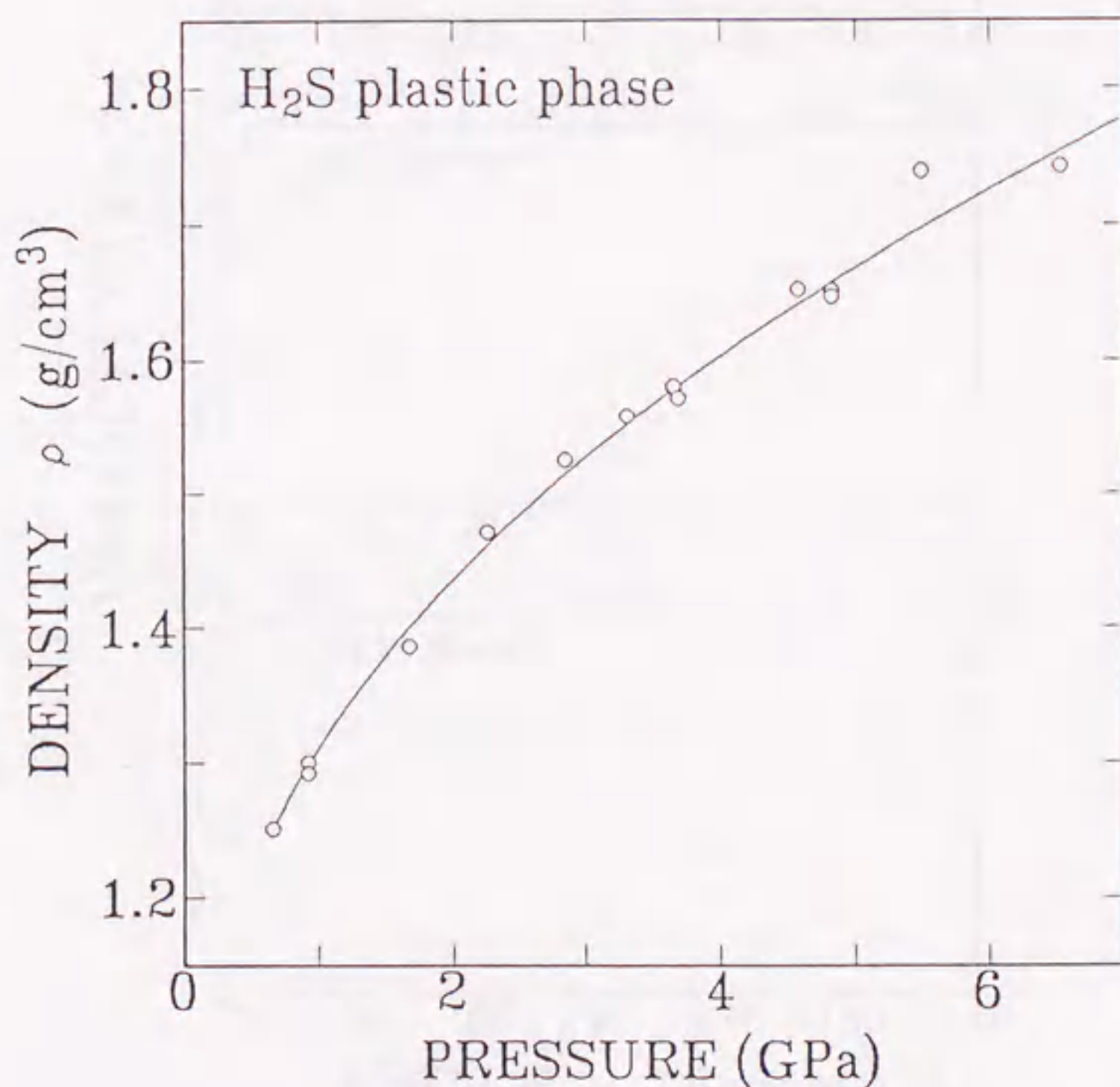


図2.2.23 H_2S (固体 I 相) の密度の圧力依存性 (実線は $\gamma = 1$ として C_{13}/ρ より計算) .

最後に、 H_2S のプラスチック相の弾性的性質について考察する．表2.2.1の圧力0.92 GPaの測定データから結晶面 $(1,0,0)$ ， $(1,1,0)$ ， $(1,1,1)$ のフォノンの音速の角度 ϕ 依存性を図2.2.24に示す．この図から音速の方位（角度）依存性が富んでいることが分かる．音速がフォノンの伝搬方向によって変化が大きいことは結晶の弾性的異方性が大きいことに対応する．そこ

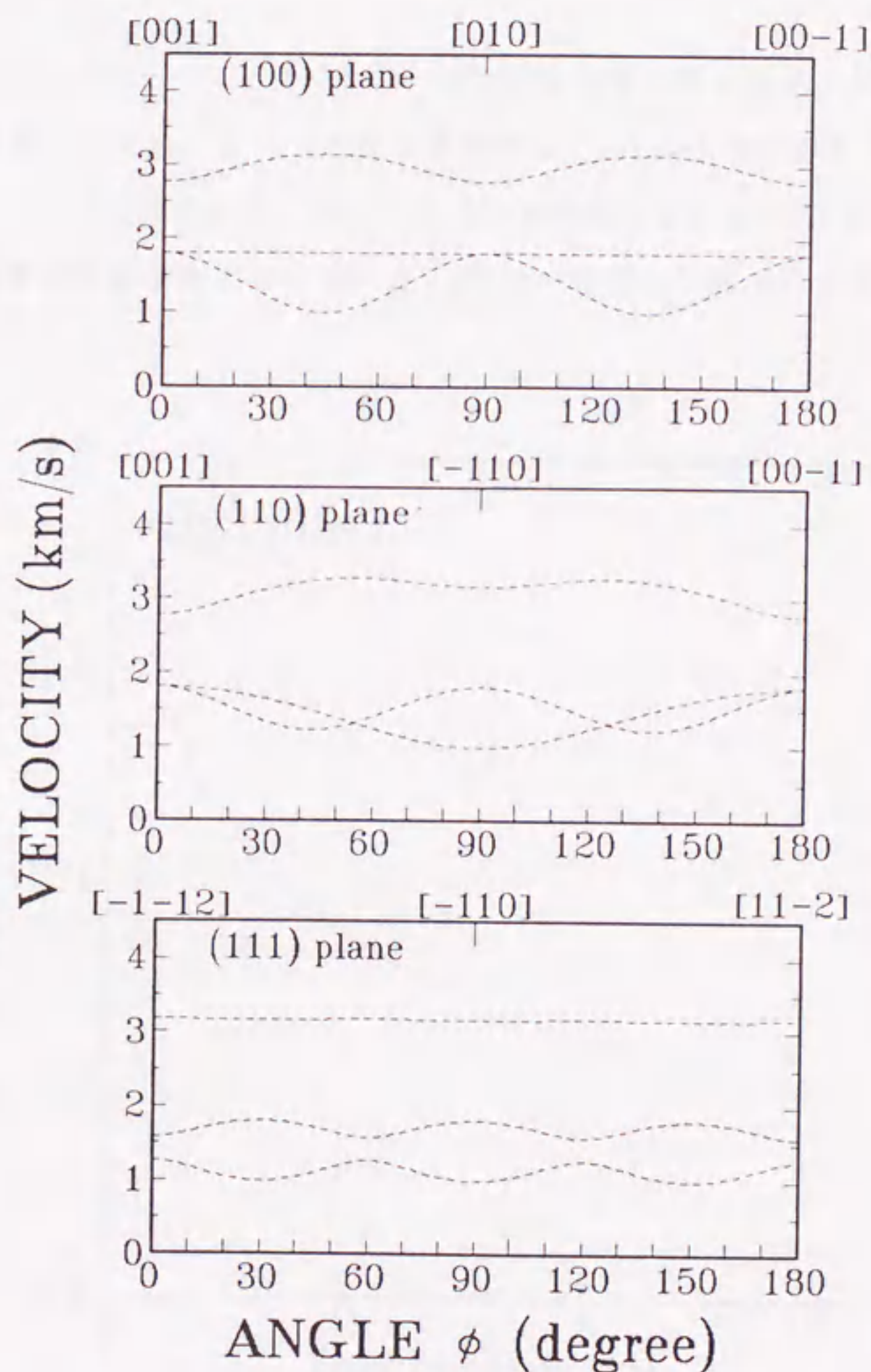


図2.2.24 H_2S の各結晶面における音速の角度依存性．

で、 H_2S の弾性的異方性を定量的に調べてみる．表2.2.3の立方晶の $[1, 0, 0]$ ， $[1, 1, 0]$ ， $[1, 1, 1]$ 方向に伝搬するフォノンの音速と弾性定数の関係式から， $[110]$ 方向の TA_1 ， TA_2 モードの音速が等しくなると弾性的等方体になることがわかる．すなわち，立方晶系の弾性的異方性 A は TA_1 ， TA_2 モードの弾性定数の比

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \quad (2.2.16)$$

によって定義され，⁵²⁾ $A = 1$ のときに弾性的等方体となる． H_2S の弾性的異方性を評価するため，この A の圧力依存性を C_{44}/ρ より計算すると図2.2.25の様に， A の値はだいたい3.6～3.2の値を示している．圧力に対して A の値は減少し異方性が小さくなっている．表2.2.5に示した他の分子性物質を見ると

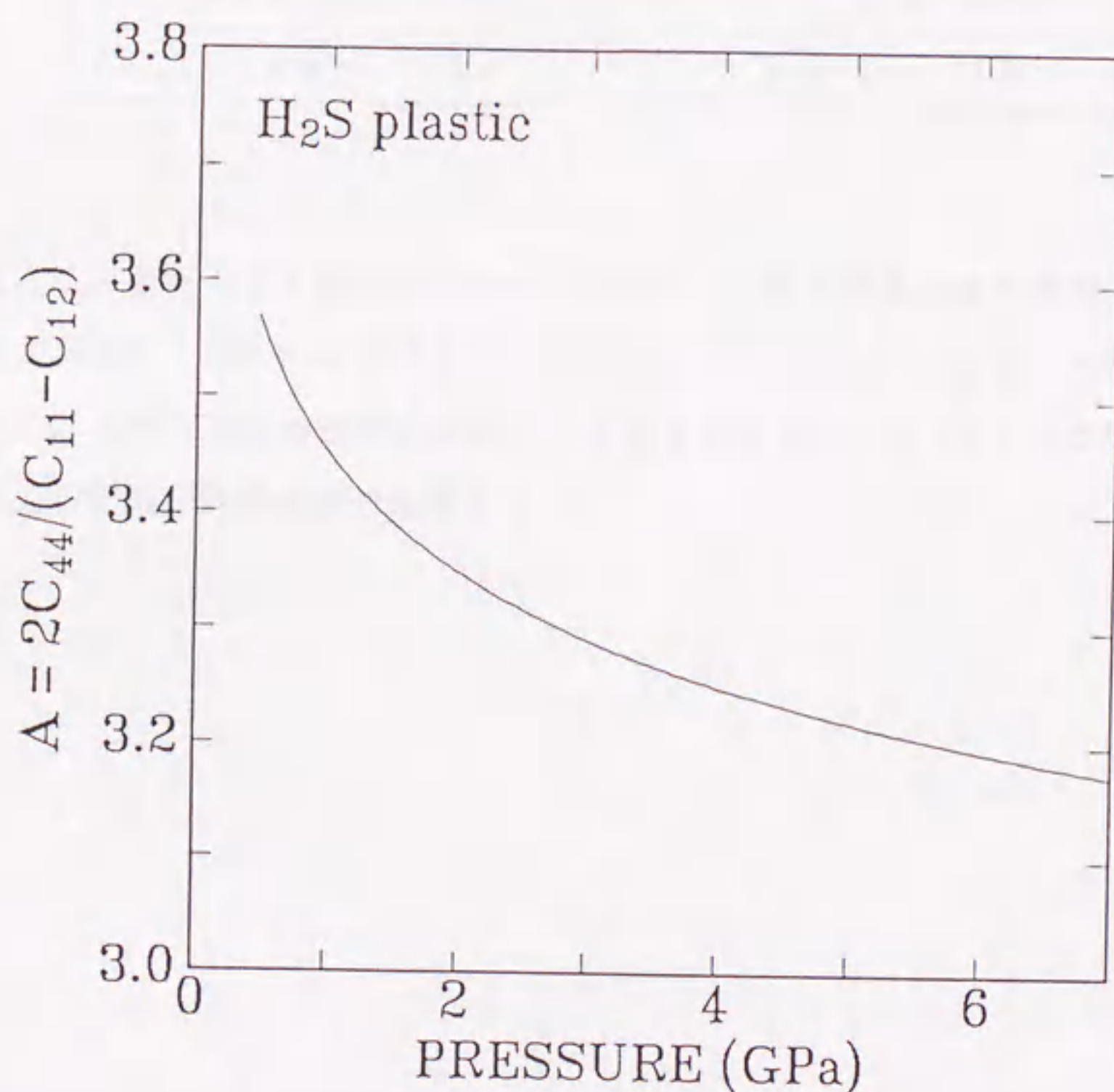


図2.2.25 H_2S （固体I相）の弾性的異方性 A の圧力依存性．

異方性の大きさは2.5付近と3.5付近の2つのグループがあり、 H_2S は異方性の大きい方のグループに属することが分かる。

表2.2.5 各分子性物質の弾性的異方性A（大気圧）。

分子性物質	A	構造
SF_6 (221 K) ⁵³⁾	2.22	bcc, plastic
NH_3 (196.0 K) ⁵⁴⁾	2.53	primitive cubic
Ne, Ar, Kr, Xe ⁵⁵⁾	2.70	fcc
H_2S (300 K, 1 GPa)	3.45	fcc, plastic
CH_4 (90.4 K) ⁵⁵⁾	3.60	fcc, plastic
CD_4 (89.2 K) ⁵⁵⁾	3.63	fcc, plastic
CBr_4 (333 K) ⁵⁶⁾	3.73	fcc, plastic
CCl_4 (244.1 K) ⁵⁷⁾	5.47	fcc, plastic

また、この表からfcc構造をもつプラスチック相の弾性的異方性が一様に高いことが分かる。図2.2.24に見られる $[1, 1, 0]$ 方向の TA_2 モードの音速の減少は、 LA モードとの音速の比によってよく評価される。表2.2.6に他の分子性物質の各伝搬方向の音速の比を示す。

表2.2.6 各伝搬方向におけるLAモードとTAモードの音速の比（大気圧）。

分子性物質	[1,0,0] $V_{LA}/V_{TA2,TA1}$	[1,1,1] $V_{LA}/V_{TA1,TA2}$	[1,1,0] V_{LA}/V_{TA2}	[1,1,0] V_{LA}/V_{TA1}
SF ₆ (221K) ⁵³⁾	1.60	2.29	1.76	2.64
NH ₃ (196.0K) ⁵⁴⁾	1.29	2.04	1.51	2.40
Ne, Ar, Kr, Xe ⁵⁵⁾	1.44	2.24	1.65	2.71
H ₂ S(300K, 1GPa)	1.51	2.48	1.73	3.22
CH ₄ and CD ₄ (90K) ⁵⁵⁾	1.47	2.46	1.70	3.23
CBr ₄ (333K) ⁵⁶⁾	1.62	2.65	1.83	3.54
CCl ₄ (244.1K) ⁵⁷⁾	1.79	3.07	2.01	4.70

[1, 1, 0] 方向へ伝搬するTA₁モードに見られる音速の減少は、弾性的異方性の結果と同じようにfcc構造をもつプラスチック相に見られることがわかる。プラスチック相と異なりNe, Arなどの不活性ガスは単原子固体であるため回転構造をもたない。これら不活性ガスのfcc構造の結晶では、[1, 1, 0] 方向へ伝搬するTA₁モードの音速の減少はみられない。また、プラスチック相の様に分子の回転構造をもつ場合でも、1例ではあるがSF₆のようにbcc構造をとる場合には、[1, 1, 0] および[1, 1, 1] 方向のTA₁モードの音速の減少はみられない。プラスチック相は各格子点で分子が回転しているので分子を1つの大きな原子と考え、分子間に働く力は中心力によるものとして、ある原子とその最近接および第2近接原子間をそれぞれ異なったばねによって結び付けたモデルにより弾性定数を計算すると、 $C_{12} = C_{44}$ 、および弾性的異方性の最大値は $A = 2$ という結果を得る。（APPENDIX参照）これは不活性ガスなどに対しては比較的近い結果であるが、fcc構造をとるプラスチック相とは全く異なっている。すなわち、fcc構造のプラスチック相の場合には、単純に中心力のようなモデルではそのダイナミクスを表現することはできず、分子の回転に伴った何らかの相互作用を考慮する必要性があることが分かる。このような意味

で、fcc構造をとるプラスチック相をもつメタン系分子に対しては、分子の回転が並進運動にカップリングするような相互作用が導入され、 $[1, 1, 0]$ 方向へ伝搬する TA_1 モードの音速が減少することが、理論的、実験的に導出されている。⁵⁷⁻⁶¹⁾ メタン系分子に比べ、分子の対称性が低く、分子間の結合力も異なる H_2S 分子にも同じ TA_1 モードの減少が見られることから、上述の状況を踏まえ、分子の回転と並進のカップリングは、fcc構造をもつプラスチック相に共通の現象である可能性が強く、統一的な理論の展開が期待される。

2. 5 まとめ

圧力誘起の H_2S 固体I相（プラスチック相，fcc）に対して、ブリュアン散乱の周波数シフトの方位（角度）依存性を測定することによってダイヤモンドアンビルセル（DAC）の試料室における H_2S 単結晶の結晶軸方位を決定する手法を確立し、その結晶軸をオイラー角で表したとき、 $1 \sim 2^\circ$ 以内の誤差に充分おさまる精度で決定することができた。また、 H_2S 固体I相の単結晶軸の成長方向はDACの試料室中で全く無秩序で規則性はなかった。さらに、 180° ブリュアン散乱の測定結果を用いて、固体I相の屈折率 n ， $\rho\alpha_m$ ，密度 ρ ，弾性定数 C_{11} を求め、その圧力依存性を約7 GPaまで決定した。 H_2S 固体I相では弾性的異方性が比較的大きく、 $[1, 1, 0]$ 方向へ伝搬する TA_1 モードの音速が減少していることが分かった。これは H_2S 分子の回転と並進運動とのカップリングによるものと考えられ、fcc構造をもつプラスチック相に見られる現象である。

第3章 6フッ化硫黄の 超高压ブリュアン散乱

3.1 はじめに

室温において6フッ化硫黄 (SF_6) は次のような相転移を起こすことが第一部, 第3章の超高压ラマン散乱測定から分かっている.

液体 $\leftarrow 0.25 \text{ GPa} \rightarrow$ 固体 I 相 $\leftarrow 1.80 \text{ GPa} \rightarrow$ 固体 II 相
(プラスチック相, bcc) (単斜晶系, $C2/m$)

SF_6 のブリュアン散乱測定は, Kieft⁵³⁾ によって3重点近くの $221.0 \pm 0.5 \text{ K}$ で測定されている. 彼らは SF_6 プラスチック相の単結晶をX線ラウエ法により結晶方位を決定し, 90° 散乱配置によりブリュアン周波数シフトの角度依存性の測定を行っている. 彼らの測定により得られるデータは屈折率 n と音速 v の積 nv であり, 屈折率 $n = 1.29$ (221 K)⁶²⁾ を用いて3つの弾性定数を決定している. また, 彼らの得たブリュアンスペクトルはTAモードの強度がLAモードの数パーセントと非常に小さい値を示している. この章では, H_2S に引き続き超高压下における SF_6 のブリュアン周波数シフトの角度依存性を測定し, その弾性的性質の解析を試みる.

3.2 実験方法

第一部でも述べているがDACに封じられた試料 SF_6 は液体からプラスチック相へ単結晶成長させる. このとき, SF_6 に限らず試料の成長速度を速くすると単結晶ではなくなることが多い. このため, DAC内での試料の単結晶成長は結晶が歪まないようにゆっくり成長させている. 前章の硫化水素 (H_2S) のブリュアン周波数シフトの角度依存性の測定結果では, 単結晶の結晶軸の向きはD

A C の試料室の中で無秩序であった。S F₆の単結晶の形はH₂Sと同じく球状で結晶面が現れない。S F₆についても同様の結果が得られるか、注意して結晶成長および測定を行った。

D A C 内の試料のブリュアン周波数シフトおよびその角度依存性の測定方法については前章の実験方法と同じであるので省略する。励起用光源にはH₂Sの実験同様単一モード化したA r イオンレーザーの488 nm 線を用いて測定を行った。

3. 3 実験結果および考察

はじめに室温における液体および固体 I 相および II 相の90°と180°のブリュアン散乱周波数シフトの圧力依存性を図2.3.1に示す。90°散乱についてはダイヤモンドアンビルのキュレット面に平行な面内で任意の方向のフォノンを観測できるが、ここでは1方向に限定して測定した。液体の圧力領域は~0.25 GPaと小さいので挿入図に拡大して示してある。また、90°ブリュアン散乱に関しては直ちに音速を計算することができるので、グラフの右側の縦軸に音速のスケールを示した。液体においてはフォノンに横波は存在しないのでL Aモードのみ観測されている。液体は等方体であるため90°散乱と180°散乱の比から屈折率を計算することができるが、S F₆の液体相の圧力領域が小さく、圧力の測定誤差±0.05 GPaが液体相の圧力領域の5分の1と大きいので、屈折率の圧力依存性を求めることはできなかった。しかし、室温におけるS F₆の蒸気圧(2.6 MPa (26 atm.))では圧力測定をする必要がないので、屈折率は1.18と決定することができた。次にS F₆の固体相の典型的な90°ブリュアン散乱スペクトルを図2.3.2に示す。S F₆、固体 I 相(プラスチック相)の測定は種々の単結晶について行ったが、T Aモードは1度も観測できなかった。この理由としては、Kieft⁵³⁾の低温下でのブリュアン散乱測定の結果同様T Aモードが非常に弱かったことと、我々の測定試料のサイズ0.2 mm φ × 0.2 mmが、Kieftらの測定試料のサイズ3.0 mm φ × 10 mmに比べ非常に小さいため、散乱強度が下がり、T Aモードの測定が困難になったことが考えられる。ブリュアン散乱スペクトルは固体 I 相の領域では対称性の

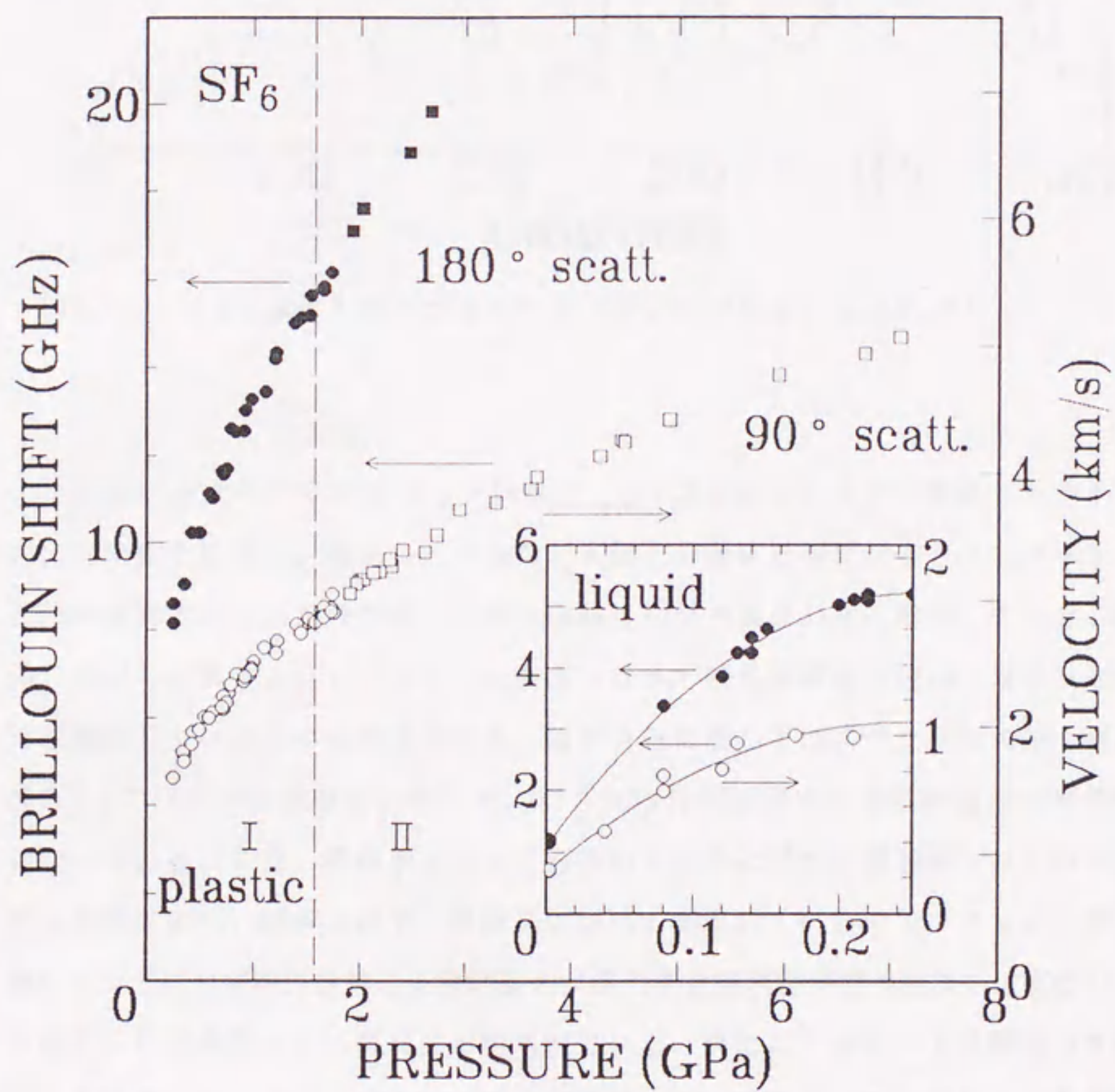


図2.3.1 SF_6 の液体および固体相のブリュアン周波数シフトの圧力依存性.

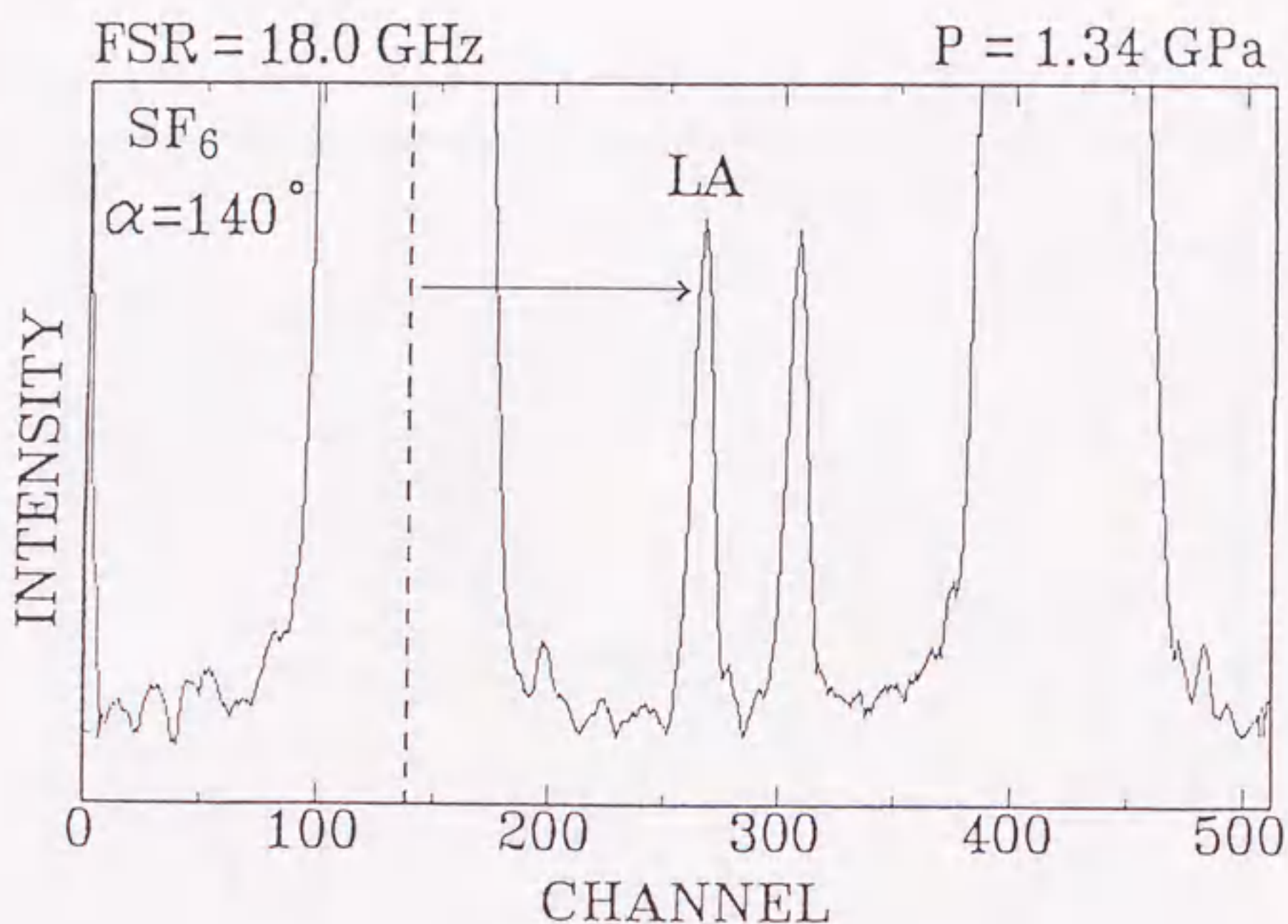


図2.3.2 SF₆固体I相（プラスチック相）のブリュアンスペクトル。

よいきれいなスペクトルを示しているが，図2.3.3のブリュアン散乱スペクトルの圧力変化を見ると，圧力1.80 GPa以上の固体II相になるとスペクトルの波形が乱れているのが分かる．これは固体I相から固体II相へ転移したとき，固体II相が多結晶となり，ブリュアン散乱によって様々な結晶方位のフォノンを同時に観測しているためと考えられる．固体II相に関してはスペクトルの中心値を図2.3.1のグラフに載せているため，得られる音速は様々な方位の音速の平均値になっている．また，平均値をとってあるので圧力に対する周波数シフトの再現性は非常によい．固体I相では単結晶について測定しているのでブリュアン周波数シフトの圧力依存性は異なる単結晶の測定の度に再現性が得られないはずだが，予想に反してかなりよい再現性が得られている．次に，TAモードは観測できなかったため，LAモードのみではあるが固体I相，圧力1.34 GPaの90°ブリュアン周波数シフトの角度依存性の測定例を図2.3.4に示す．90°ブリュアン周波数シフトから直ちに音速を求めることができるので，図の右側の縦軸に

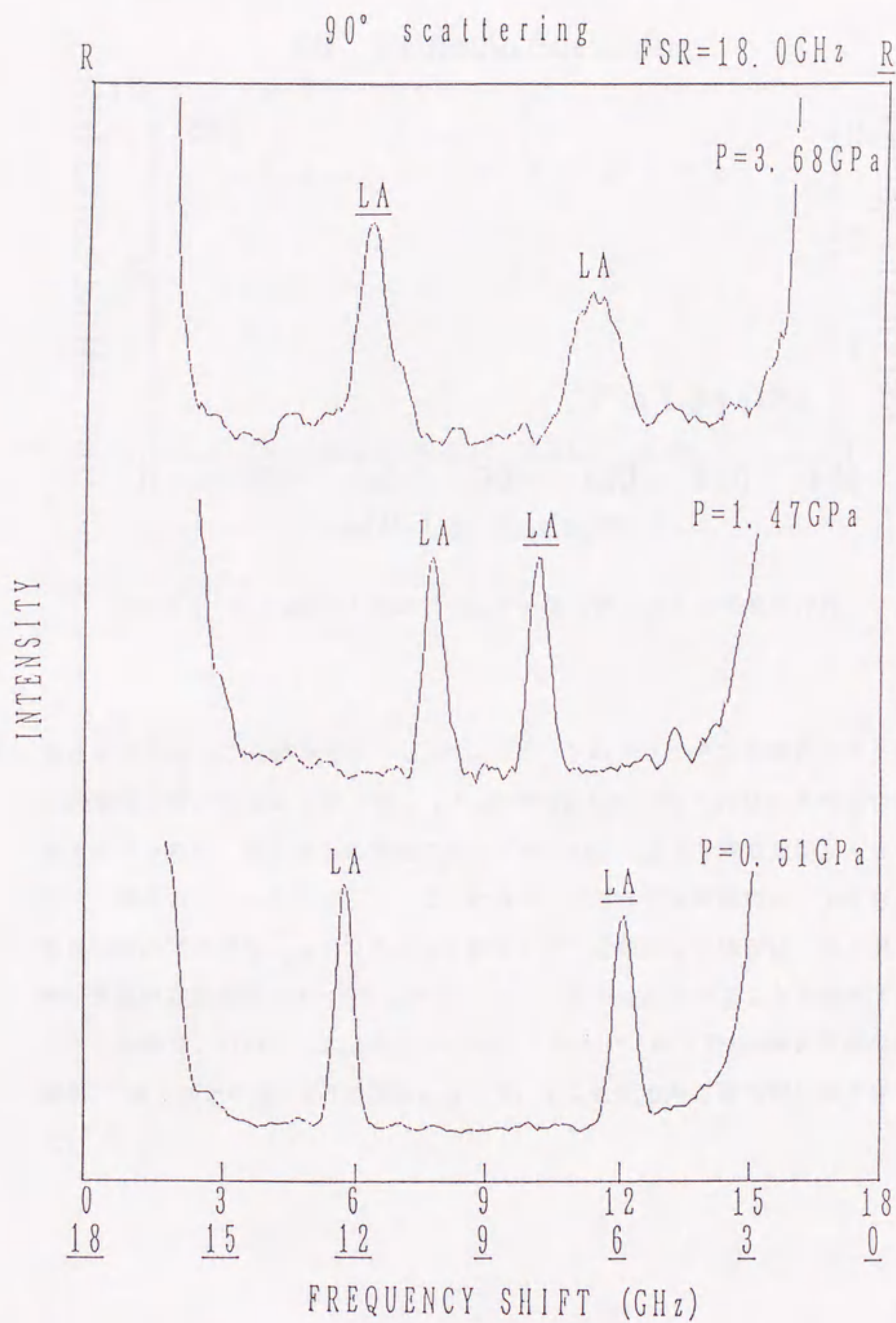


図2.3.3 SF₆の圧力誘起固体相におけるブリュアンスペクトル.

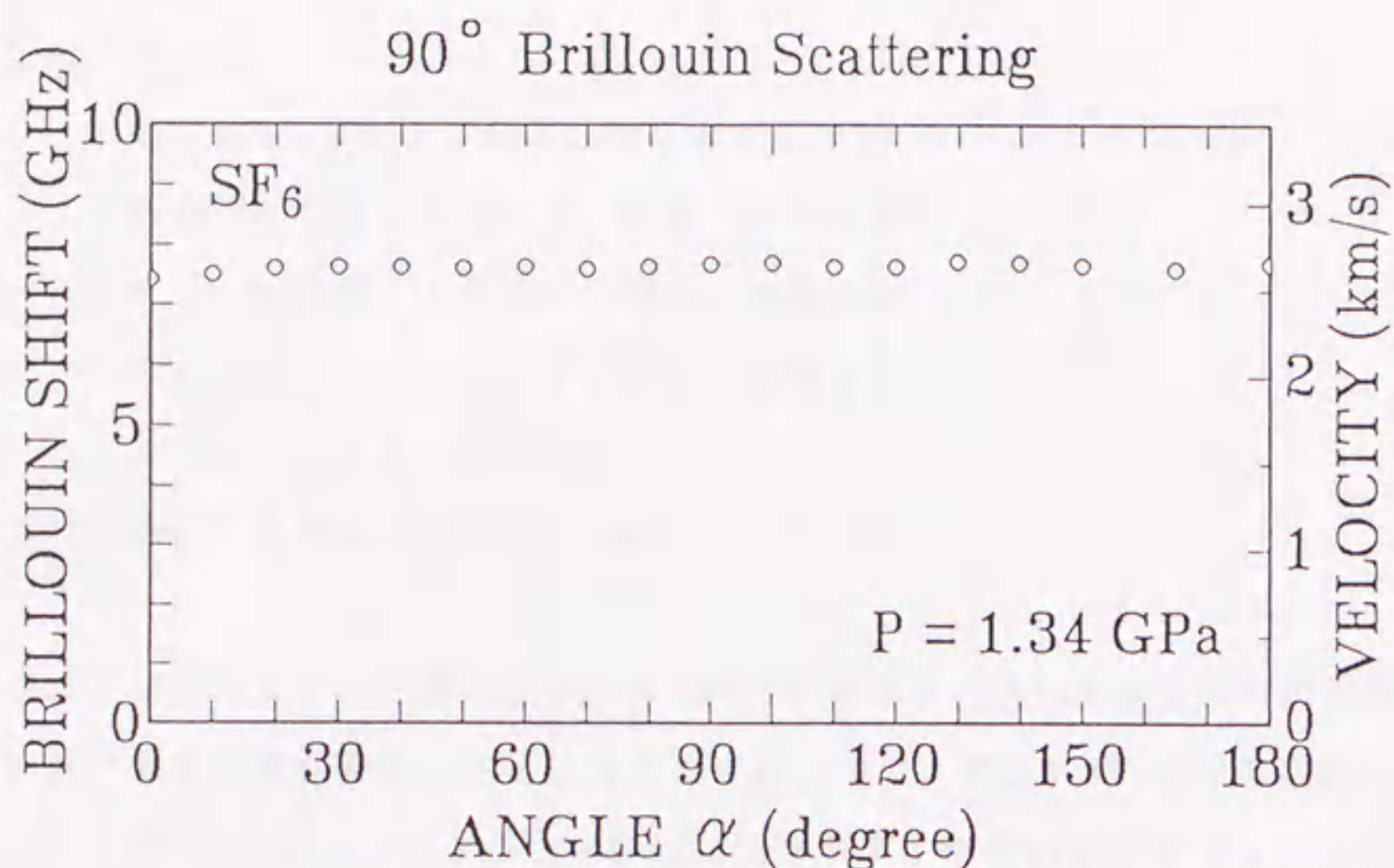


図2.3.4 SF₆固体 I 相のブリュアン周波数シフトの角度依存性.

音速を示した. この図からはSF₆のLAモードのブリュアン周波数シフトは全く角度依存性が見られない. 他のSF₆の単結晶についても同様の角度依存性の測定を行ったが, 同じように角度に対して一定のブリュアン周波数シフトを示す結果が得られた. 一般には, このように90°ブリュアン周波数シフトすなわち音速が結晶におけるフォノンの方位に依存せず一定値を示す場合は, その測定物質が弾性的に等方的 ($A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) = 1$) であることを意味する. しかしながら, Kiefteらによる221 K, 1 barでのSF₆の弾性定数の測定結果⁵³⁾は, 以下の表2.3.1の様に, $A = 2.22$ と明らかに弾性的に等方体ではない.

表2.3.1 Kieftら⁵³⁾によるSF₆の弾性定数.

SF₆, 221.0 K, 1 bar

$C_{11} = 34.09 \pm 0.05$ kbar

$C_{12} = 22.18 \pm 0.05$ kbar

$C_{44} = 13.23 \pm 0.03$ kbar

$\rho = 2.28$ g/cm³

$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) = 2.22$

低温下と高圧力下という違いはあるが、同じプラスチック相である限り異方性にこれだけ大きな変化が生じるとは考えにくい。では、表2.3.1の様な弾性的異方性がある場合、図2.3.4のような角度依存性を示すような結晶面が存在するのか考えなければならない。そこで検討した結果、(1, 1, 1)面内のLAモードの音速(90°ブリュアン周波数シフト)の角度依存性がほとんど一定値を示すことが分かった。表2.3.1のデータを用いて(1, 1, 1)面の音速(90°ブリュアン周波数シフト)の角度依存性を求めた結果を図2.3.5に示す。この角度依存

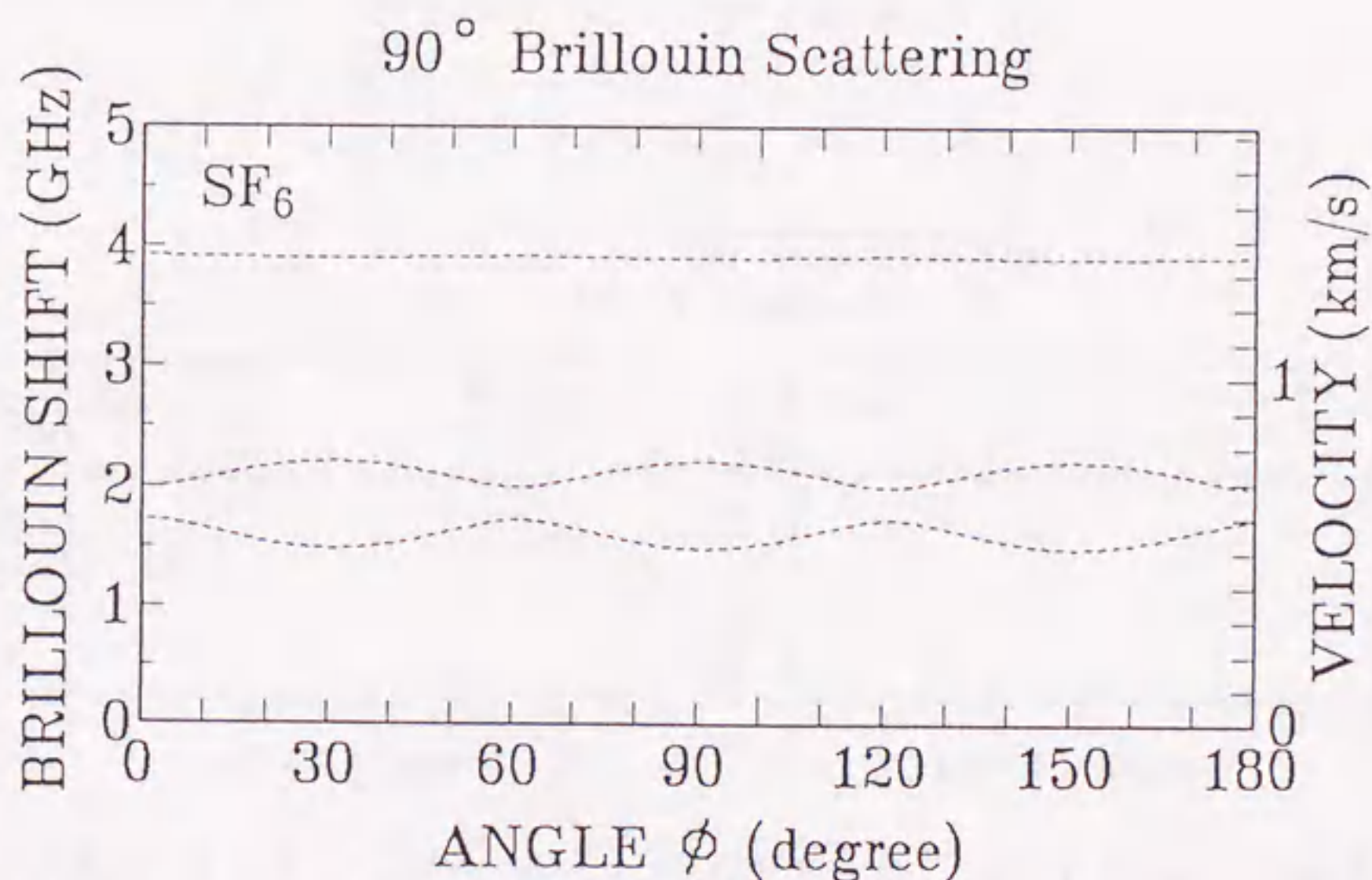


図2.3.5 SF₆の221 Kでの弾性定数のデータ⁵³⁾より求めたブリュアン周波数シフト(488 nmの場合)の(1, 1, 1)面の角度依存性.

性ではLAモードの音速はほとんど一定値を示し、 TA_1 、 TA_2 モードもあまり角度に対して変化しない。以上のことから、 SF_6 の単結晶がダイヤモンドアンビルのキュレット面に対して平行に $(1,1,1)$ 面が成長している可能性があることがわかる。しかし、これだけの情報では弾性定数などの解析にはまだ不十分である。図2.3.6の角度依存性は $A=2$ の場合の任意の弾性定数に対する音速の角度依存性と測定データを比較したグラフである。結晶面はそれぞれ $(1,1,1)$ 面と $(1,1,1)$ 面から 10° 傾いた面であり、それでも大体LAモードが一定値をとることが分かる。つまり、図2.3.1、図2.3.4のデータから直ちに

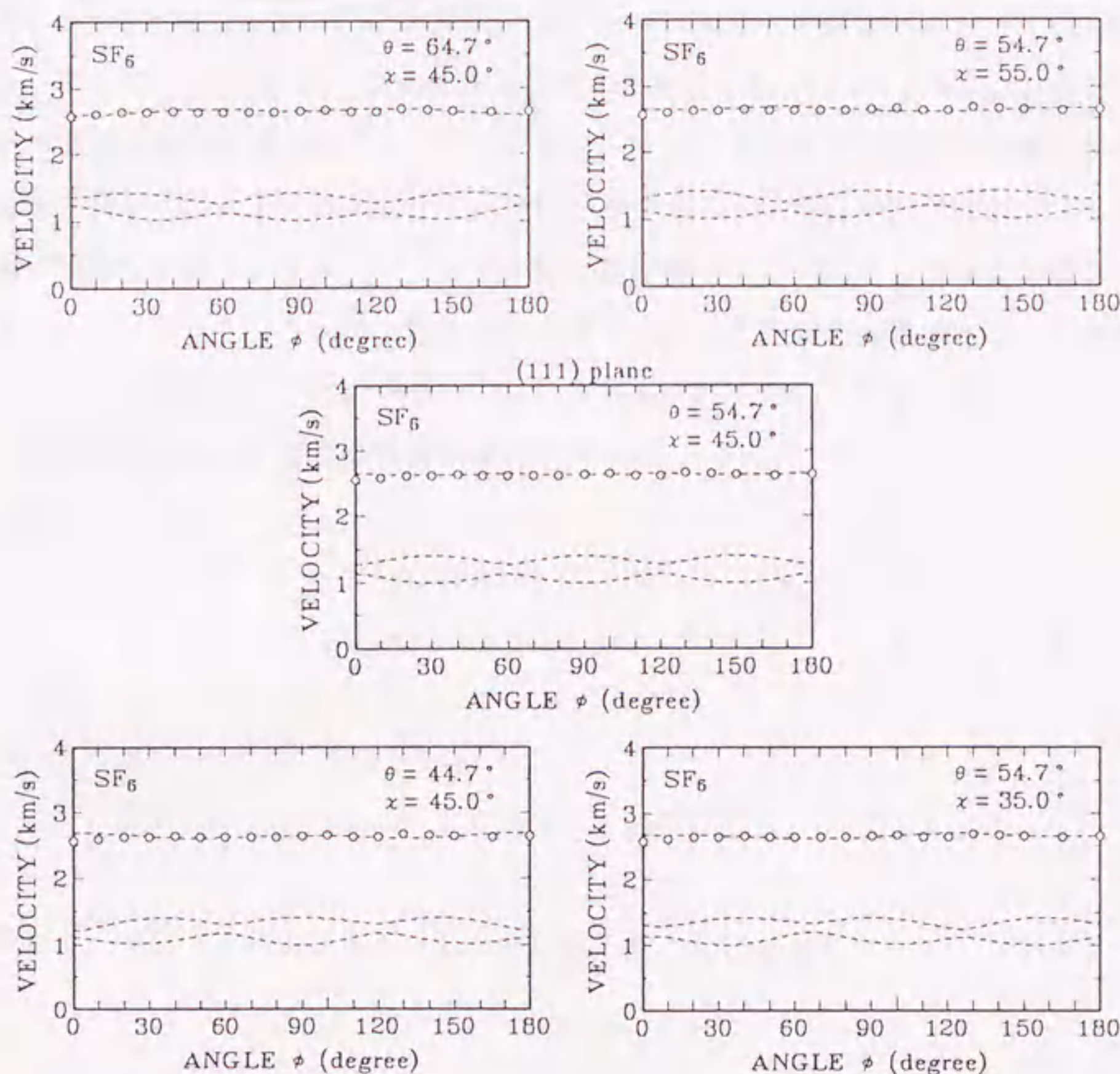


図2.3.6 $A=2$ ($C_{11}/\rho=60$, $C_{12}/\rho=40$, $C_{44}/\rho=20$) の場合のブリュアン周波数シフトの角度依存性 (破線) と $P=1.34$ GPa の測定データ (白丸)。

(1, 1, 1) 面がキュレット面に平行であると決定するのは困難である。しかも、TAモードが観測されていないため、弾性方程式の解によってフィッティングする手法で結晶方位を求めることはできず、残念ながら、弾性定数を決定することはできない。実際、無理をしてフィッティングしても比較的等方的な解がでてくることが分かった。

これまでの議論でこれ以上の解析が困難であることが分かった。しかしあくまでも仮定であるが、SF₆の固体I相（プラスチック相，bcc）の単結晶がダイヤモンド・アンピルのキュレット面に対して（1, 1, 1）面が平行に成長していると考えて、SF₆固体I相の屈折率の圧力依存性を推測することを試みる。図2.3.5のとおり（1, 1, 1）面のフォノンのLAモードはほとんど一定値である。そこで、（1, 1, 1）面内にある対称性のよい[1, -1, 0]方向のLAモードの音速の弾性方程式を（1, 1, 1）面のLAモードの音速の弾性方程式の代表として用いることとする。よって、単結晶がキュレット面に平行に（1, 1, 1）面が成長した場合、90°ブリュアン散乱測定は[1, -1, 0]方向の音響フォノンを、180°ブリュアン散乱測定は[1, 1, 1]方向の音響フォノンを測定していると仮定する。この場合、90°散乱および180°散乱の周波数シフトと音速の関係式と、音速と弾性定数の関係式は、

$$\Delta v_{90} = \sqrt{2} v_{90} / \lambda_1 \quad (2.3.1)$$

$$\rho v_{90}^2 = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) / 2 \quad (2.3.2)$$

$$\Delta v_{180} = 2n v_{180} / \lambda_1 \quad (2.3.3)$$

$$\rho v_{180}^2 = (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) / 3 \quad (2.3.4)$$

である。（2.3.1）式と（2.3.3）式の比をとると

$$n = \frac{\Delta v_{180}}{2^{1/2} \Delta v_{90}} \cdot \frac{v_{90}}{v_{180}} \quad (2.3.5)$$

となる。ここで屈折率を求めるためには、 Δv_{180} と Δv_{90} の測定データの他に、

v_{90}/v_{180} の音速の比が必要となる。しかし、 v_{90} の音速についてはブリュアン散乱測定より得ることができるが v_{180} については直接測定することはできない。そこで、 H_2S の弾性的異方性が圧力に対して極端に大きく変化していない（6 GPaで約10%の変化）ことを考慮して、 SF_6 の低温221 K，1 barでの弾性的異方性が室温，圧力下でも大きく変わらないと考える。よって，低温下での弾性定数を用いて， v_{90}/v_{180} の比を計算し，（2.3.5）式にその値を代入して屈折率 n を求めることができる。（2.3.2）式と（2.3.4）式により

$$\frac{v_{90}}{v_{180}} = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}} \cdot \frac{3}{2} \quad (2.3.6)$$

表2.3.1の弾性定数を用いて，（2.3.6）式より v_{90}/v_{180} の比を計算すると

$$v_{90}/v_{180} = 0.9719 \quad (2.3.7)$$

となる。図2.3.1のブリュアン周波数シフトの圧力依存性のグラフの固体I相の測定圧力領域を拡大したものを図2.3.7に，図2.3.8にその両対数グラフを示す。図2.3.8のグラフを見ると，90°散乱，180°散乱共にきれいに直線に乗っているのが分かる。この直線の関数はそれぞれ

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{90} &= 7.16 \times P^{0.317} \text{ GHz} \\ \Delta\nu_{180} &= 13.3 \times P^{0.344} \text{ GHz} \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

[0.25 ≤ P (GPa) ≤ 1.80]

である。（2.3.7）と（2.3.8）を（2.3.5）式に代入することにより，屈折率の圧力依存性は

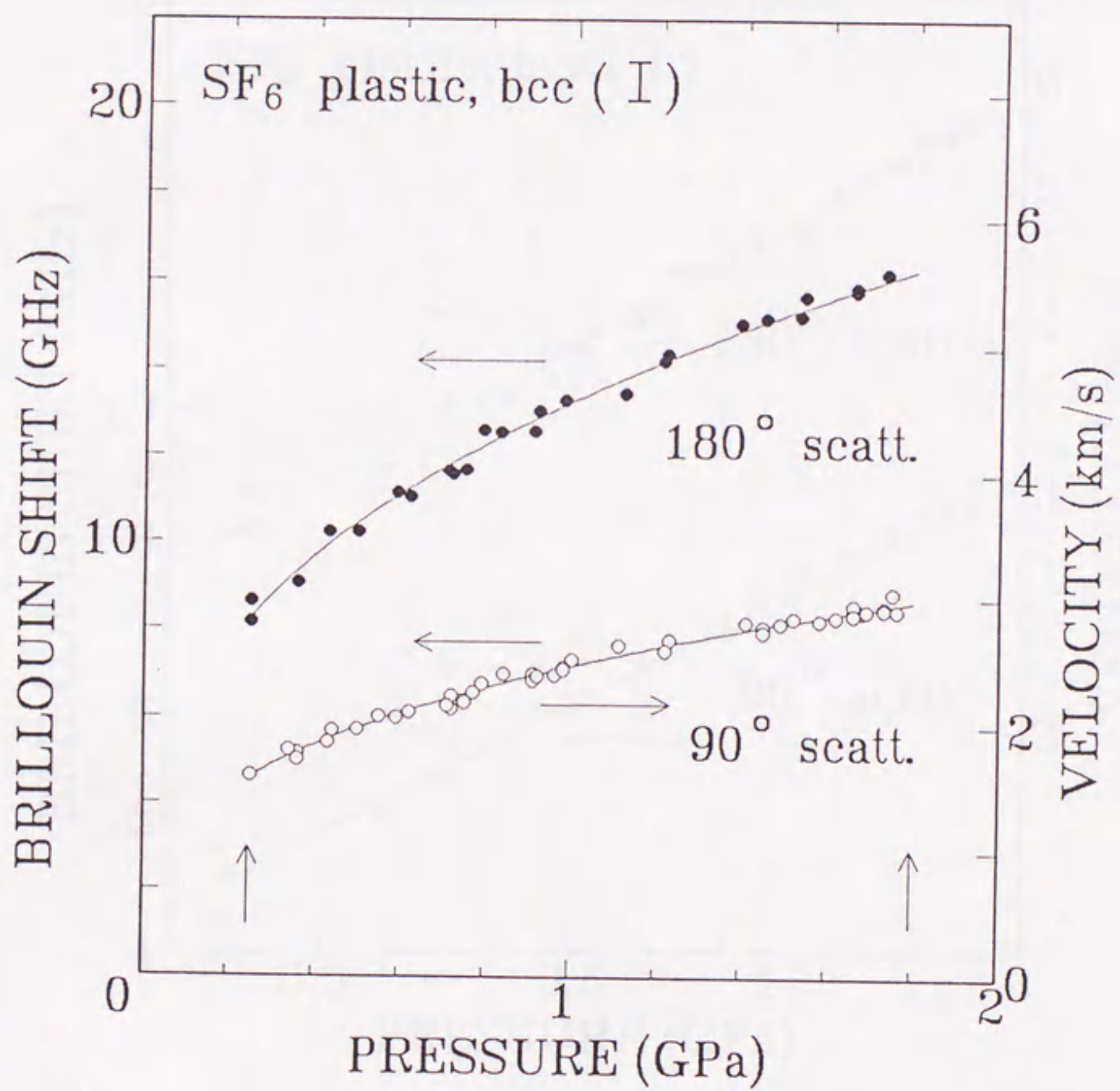


図2.3.7 SF_6 固体I相の 90° および 180° ブリュアン周波数シフトの圧力依存性.

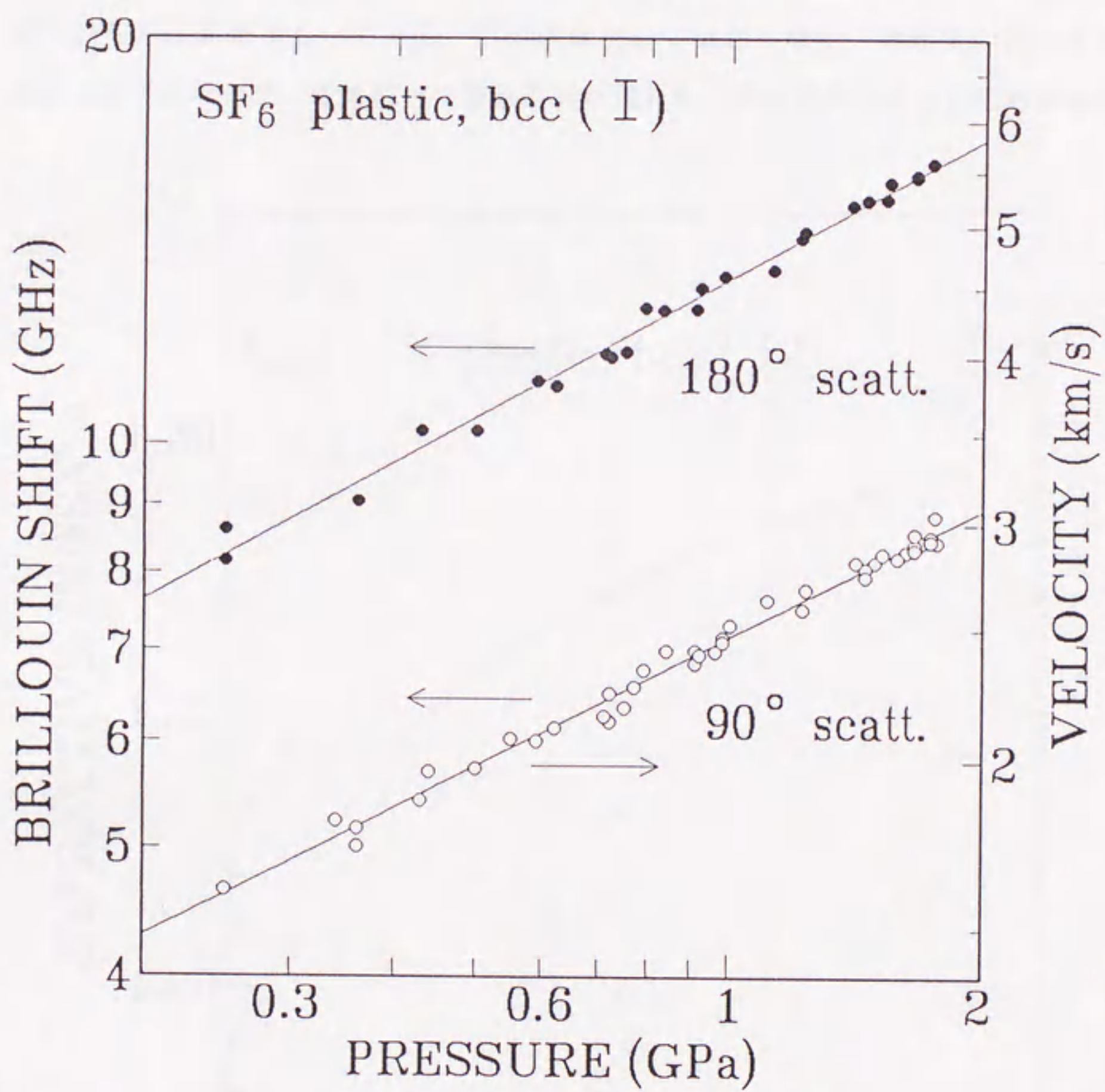


図2.3.8 SF_6 固体 I 相の 90° および 180° ブリュアン周波数シフトの圧力依存性 (両対数グラフ) .

$$n = 1.27 \times P^{0.0269} \quad (2.3.9)$$

$$[0.25 \leq P(\text{GPa}) \leq 1.80]$$

となり，図2.3.9のようなグラフになる．このグラフには我々の実験より得られた液体の室温，蒸気圧（2.6 MPa（26 atm.））での屈折率の値を黒丸で載せておいた．このSF₆の屈折率の圧力依存性は，DAC試料室での単結晶の成長方向の問題や，圧力下での結晶の弾性的異方性の問題，すなわち低温下と圧力下および加圧による弾性的異方性の変化などの誤差要因を含み，精度としては10%強の誤差をもっている．この値は決して小さくなく，物理量の決定をすることはできないが，今後新たな実験事実が現れたときの参考となると思われる．

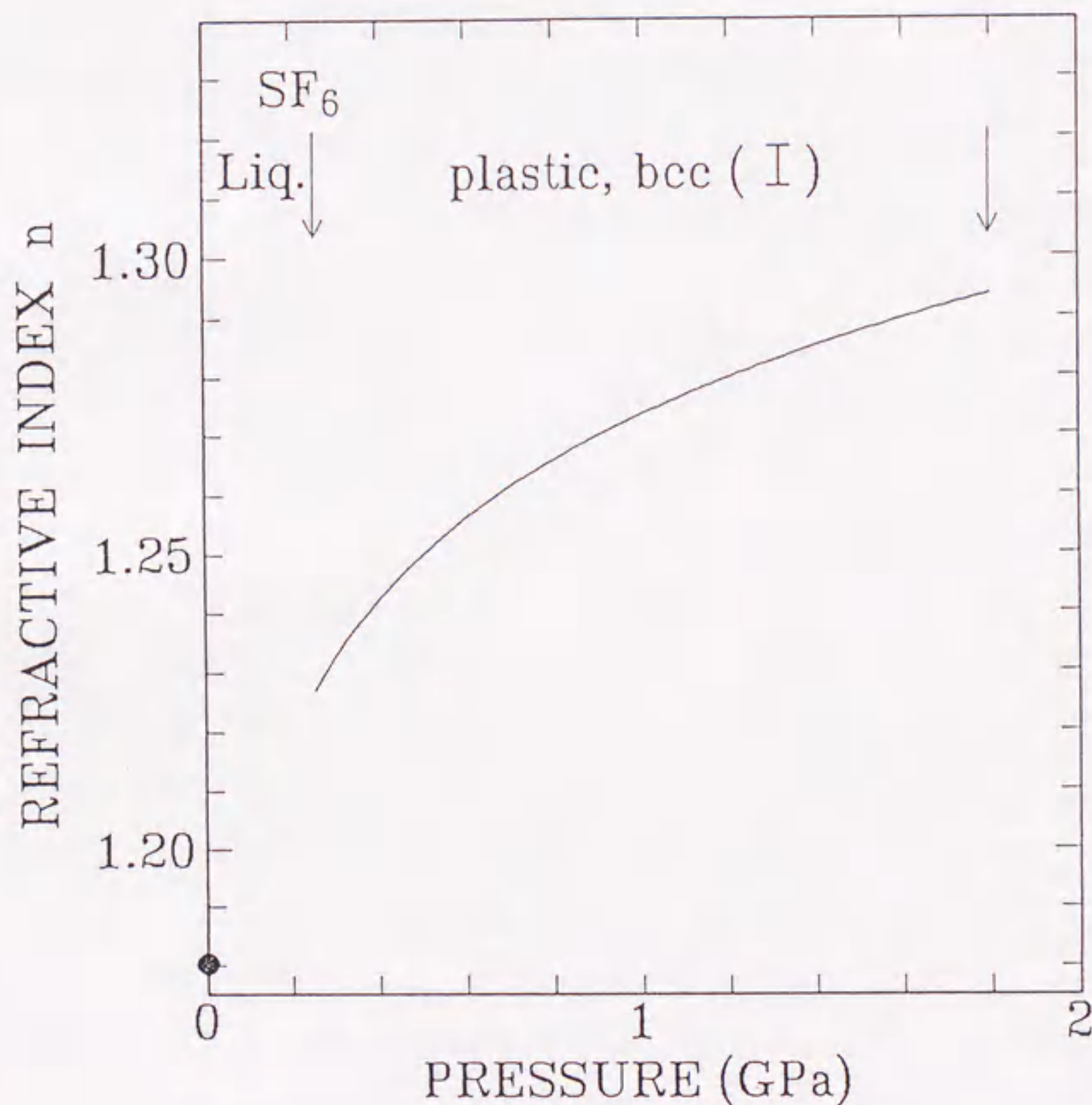


図2.3.9 SF₆固体I相の屈折率の圧力依存性（参考）．

3. 4 まとめ

SF₆の液体および固体I相、固体II相の超高圧ブリュアン散乱を行い、LAモードの周波数シフトを90°および180°散乱配置で約7 GPaまで測定した。TAモードに関しては強度が弱く観測されなかった。DAC中のSF₆固体I相単結晶のLAモードのブリュアン周波数シフトの方位（角度）依存性はほとんどなく、ダイヤモンド・アンビルのキュレット面に(1, 1, 1)面が成長している可能性があることが分かった。また、これを仮定してSF₆固体I相の屈折率の圧力依存性を低温下、221 Kでの弾性定数を用いて推測した。

結言

序論にも述べたがプラスチック相を有する分子性物質は分子の対称性が比較的高いものが多い。これは結晶中において分子の回転に対するポテンシャルの障壁が、対称性の高い分子の方が小さいことに起因する。このような意味では分子が点群 O_h に属する六フッ化硫黄(SF_6)はプラスチック相をもつ代表的な物質といえる。これに対して硫化水素(H_2S)は分子の対称性も点群 C_{2v} と低く分子間の結合力も分子間力に比べ強い水素結合によるもので、一見してプラスチック相を持たない物質である。このような分子がどのような状態でプラスチック相を形成しているのか非常に興味ある点である。これまで、これらプラスチック相の光散乱測定は低温下で行われている。低温下での測定では試料の体積の変化による回転の束縛だけではなく熱振動エネルギーの減少による回転の束縛がある。これに対し、我々の超高压力下の実験では熱的な変化はないため、純粋に体積の変化に対する回転の束縛状態を観察することができた。

第一部の超高压ラマン散乱実験の結果から H_2S の固体I相(プラスチック相, fcc)が室温下0.47~11 GPaのかなり広い圧力領域にわたって存在することが分かった。固体I相については低温下でラマン散乱測定¹⁷⁾が行われているが、ラマンシフトの温度依存性について測定を行っていないため、水素結合によるラマンシフトおよびスペクトル幅の変化については調べられていない。しかし、NMR測定¹⁸⁾によって分子の配向の自由度については調べられている。我々の測定結果から、固体I相において ν_1 対称伸縮モードの圧力に対して大きな負の依存性とスペクトル幅の異常な圧力依存性が得られた。これらの結果は通常の分子の回転による振動回転スペクトルや水素結合による格子振動と分子内振動のカップリングでは説明できず、固体I相(プラスチック相)において H_2S 分子が水素結合を形成したり、切ったりしながら配向していることがわかった。また、11 GPaで見いだされた固体IV相はスペクトルの幅から秩序相であることが分かる。この相が25 Kでの高压相と同一のものか判断するには今後の低温高压下でのラマンおよびX線回折測定に期待される。

SF₆についてはラマンスペクトルの半値幅の温度依存性が測定されており、液体からプラスチック相にかけて温度の低下とともに半値幅が減少することが分かっている。我々の測定では圧力0.25~1.80 GPaの領域でプラスチック相が存在し、圧力依存性において低温下での実験と同じような現象が期待されたが、圧力領域が狭いために明確な圧力依存性は確認できず、相転移時の半値幅の変化のみ確認された。通常のプラスチック相であるため分子の回転によるスペクトルの半値幅の増加はH₂Sに比べ非常に小さく、H₂Sの半値幅の圧力依存性の機構が全く異なっていることがわかる。

第二部の超高压ブリュアン散乱では、DAC中で単結晶成長した試料の結晶方位が、ブリュアン周波数シフトの角度依存性から決定され、結晶中の任意の方位の音速、そして屈折率、密度、弾性定数を導出することが可能となった。これは我々が新たに開発したDACによる結果である。また、各測定圧力点で結晶方位を決定しているため各物理量の決定誤差は極力抑えられており、結晶方位の決定精度も1~2°以内（計算上の決定精度は0.1°以内）に納まっている。さらに、加圧によって試料がそれほど歪みを受けていないことがわかった。この測定法によりH₂Sのプラスチック固体I相の超高压力下の弾性的性質を解析した結果、メタン系分子が有するプラスチック相（fcc構造）がもつ大きな弾性的異方性や[1,1,0]方向へ伝搬するTA₁モードの減衰などと非常によく似た性質を示した。プラスチック相における分子の回転と並進のカップリングはこれまで主にメタン系分子に対して議論されているが、分子間のポテンシャル関数の異なるH₂Sに同じ効果が現れたことと、1例ではあるがプラスチック相であってもbcc構造をもつSF₆は上述の回転と並進のカップリングによる効果が現れていないことから、fcc構造をとるプラスチック相に共通の現象である可能性がある。この意味でも、H₂Sの弾性的異方性の解明は今後の課題の1つとなる。

SF₆のブリュアン散乱実験は残念ながらTA₁、TA₂モードが観測されなかったため弾性的性質の異方性を調べることはできなかったが、ブリュアン周波数シフトが単結晶の成長の度に非常によい再現性を示す結果が得られた。我々の解析の結果では(1,1,1)面が常にダイヤモンドのキュレット面に平行に成長している可能性を示した。我々は通常試料の単結晶成長を行う際、単結晶性を高

めるためゆっくりと時間をかけて成長させる（数10分～数時間）。試料によっては（例えば4塩化炭素）ゆっくり成長させるとダイヤモンドのキュレット面に結晶面が揃うものがあり，SF₆の場合もその可能性は否定されない。しかし，低温下でプラスチック相に弾性的異方性があることが示されているとはいえ，高圧力でプラスチック相が異方性を必ずもっているという根拠はなく，もし弾性等方体であった場合上述の再現性は当然起こる。したがって，SF₆の弾性的解析にはS/N比の高いブリュアン散乱測定装置によってTAモードの測定を行うか，DAC中の試料の結晶方位をX線回折測定によって決定するか，いずれかの方法が必要である。

今回，我々はプラスチック相における超高压ブリュアン散乱測定によって，分子性物質における立方晶系の結晶に対して弾性的性質を解析する新たな手段を確立し，超高压下の弾性的物性研究の新たな道を開いた。今後，立方晶以外の結晶系に対してもこの解析法を展開し，さらに超高压ブリュアン散乱の物性解析の適用範囲を広げることが課題となる

引用文献

- 1) 関集三：科学，33 (1963) 424.
- 2) 菅宏：化学と工業，29 (1976) 805.
- 3) A.Jayaraman: Rev.Mod.Phys. 55 (1983) 65.
- 4) H.Shimizu, E.M.Brody, H.K.Mao and P.M.Bell: Phys.Rev.Lett. 47 (1981) 128.
- 5) P.Hebert, A.Polian, P.Loubeyre and R.Le Toullec: Phy.Rev. B 36 (1987) 9196.
- 6) M.Gauthier, Ph.Pruzan, J.C.Chervin and A.Polian: Solid State Commun. 68 (1988) 149.
- 7) H.K.Mao, A.P.Jephcoat, R.J.Hemley, L.W.Finger, C.S.Zha, R.M.Hazen and D.E.Cox: Science 239 (1988) 1131.
- 8) 水島三一郎，島内武彦：赤外吸収とラマン効果，共立全書（1958）.
- 9) 工藤恵栄：光物性の基礎（改定2版），オーム社（1990）.
- 10) 竹村謙一，下村理，青木勝敏，浅海勝征，箕村茂，辻清雄：固体物理，12 (1977) 527.
- 11) G.J.Piermarini, S.Block, J.D.Barnet and R.A.Forman: J.Appl.Phys. 46 (1975) 2774.
- 12) M.K.Mao, P.M.Bell, J.W.Shaner and D.J.Steinberg: J.Appl.Phys. 49 (1978) 3276.
- 13) E.Sandor and S.O.Ogunade: Nature, 224 (1969) 905.
- 14) A.N.Fitch and J.K.Cockcroft: J.Chem.Soc.,Chem.Comm. (1990) 515.
- 15) J.K.Cockcroft and A.N.Fitch: Z.Kristallogr. 193 (1990) 1.
- 16) M.J.Collins, C.I.Ratcliffe and J.A.Ripmeester: J.Phys.Chem. 93 (1989) 7495.
- 17) R.E.Miller and G.E.Leroi: J.Chem.Phys. 49 (1968) 2789.
- 18) A.Anderson, O.S.Binbrek and H.C.Tang: J.Raman Spectrosc. 6 (1977) 213.

- 19) A.Anderson, S.Demoor and R.C.Hanson: Chem.Phys.Lett. 140 (1987) 471.
- 20) E.R.Lippincott and R.Schroeder: J.Chem.Phys. 23 (1955) 1099.
- 21) K.R.Hirsch and W.B.Holzapfel: J.Chem.Phys. 84 (1986) 2771.
- 22) Ph.Pruzan, J.C.Chervin and M.Gauthier: Europhys.Lett. 13 (1990) 81.
- 23) H.Shimizu, K.Nagata and S.Sasaki: J.Chem.Phys. 89 (1988) 2743.
- 24) S.H.Moon and H.G.Drickamer: J.Chem.Phys. 61 (1974) 48.
- 25) D.A.Pinnick, A.I.Katz and R.C.Hanson: Phys.Rev. B 39 (1989) 8677.
- 26) R.C.Hanson and A.I.Katz, in High Pressure in Science and Technology, edited by C.Homan, R.K.MacCrone and E.Whalley (North-Holland, NewYork, 1984), Part I, p.99.
- 27) M.B.Kruger, Q.Williams and R.Jeanloz: J.Chem.Phys. 91 (1989) 5910.
- 28) S.E.Babb, Jr.: J.Chem.Phys. 51 (1969) 847.
- 29) J.W.Stewart: J.Chem.Phys. 33 (1960) 128.
- 30) J.C.Taylor and A.B.Waugh: J.Solid State Chem. 18 (1976) 241.
- 31) G.Dolling, B.M.Powell and V.F.Sears: Mol.Phys. 37 (1979) 1859
- 32) J.Michel M.Drifford and P.Rigny: J.Chim.Phys. 67 (1970) 31.
- 33) S.K.Garg: J.Chem.Phys. 66 (1977) 2517.
- 34) G.Raynerd, G.J.Tatlock and J.A.Venables: Acta.Cryst. B 38 (1982) 1896.
- 35) B.M.Powell, M.T.Dove, G.S.Pawley and L.S.Bartell: Mol.Phys. 62 (1987) 1127.
- 36) M.T.Dove, B.M.Powell, G.S.Pawley and L.S.Bartell: Mol.Phys. 65 (1988) 353.
- 37) H.F.Shurvell and H.J.Bernstein: J.Mol.Spectrosc. 30 (1969) 153.
- 38) M.Gilbert and M.Drifford: Adv.Raman Spectrosc. 1 (1972) 204.
- 39) M.Gilbert and M.Drifford: J.Chem.Phys. 65 (1976) 923.
- 40) J.W.Stewart: J.Chem.Phys. 36 (1962) 400.
- 41) R.E.D.McClung: J.Chem.Phys. 51 (1969) 3842.
- 42) F.N.Masri and W.H.Fletcher: J.Chem.Phys. 52 (1970) 5759.

- 43) G.Benedek and T.Greytak: Proc.IEEE 53 (1965) 1623.
- 44) G.Benedek and K.Fritsch: Phys.Rev. 149 (1966) 647.
- 45) エリ・デ・ランダウ, イエ・エム・リフシッツ著, 佐藤常三, 石橋善弘
訳: 弾性理論 (増補新版) (ランダウ・リフシッツ理論物理学教程),
東京図書, (1989) p.44.
- 46) A.G.Every: Phys.Rev.Lett. 42 (1979) 1065.
- 47) S.A.Lee, D.A.Pinnick, S.M.Lindsay and R.C.Hanson: Phys.Rev. B 34
(1986) 2799.
- 48) E.M.Brody, H.Shimizu, H.K.Mao, P.M.Bell and Wm.A.Bassett: J.Appl.
Phys. 52 (1981) 3583.
- 49) 化学便覧、基礎編II、日本化学会編、(1984) pp.558.
- 50) 化学便覧、基礎編II、日本化学会編、(1984) pp.553.
- 51) H.Shimizu, E.M.Brody, H.K.Mao and P.M.Bell: Advances in Earth and
Planetary Science, Vol.12, High-Pressure Research in Geophysics,
edited by S.Akimoto, M.H.Manghnani, 135.
- 52) C.Kittel: Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons.
- 53) H.Kiefte, R.Penney and M.J.Clouter: J.Chem.Phys. 88 (1988) 5846.
- 54) H.J.Kiefte, R.Penney, S.W.Breckon and M.J.Clouter: J.Chem.Phys.
86 (1987) 662.
- 55) S.C.Rand and B.P.Stoicheff: Can.J.Phys. 60 (1982) 287.
- 56) J.Zuk, D.M.Brake, H.Kiefte and M.J.Clouter: J.Chem.Phys. 91
(1989) 5285.
- 57) J.Zuk, H.Kiefte and M.J.Clouter: J.Chem.Phys 92 (1990) 917.
- 58) S.Wonneberger and A.Huller: Z.Phys. B 66 (1987) 191.
- 59) I.R.McDonald, D.G.Bounds and M.L.Klein: Mol.Phys. 45 (1982) 521.
- 60) G.Coulon and M.Descamps: J.Phys. C 13 (1980) 2847.
- 61) K.H.Michel and J.Naudts: J.Chem.Phys. 68 (1978) 216.
- 62) J.K.Tison and E.R.Hunt: J.Chem.Phys. 54 (1971) 1526.

謝辞

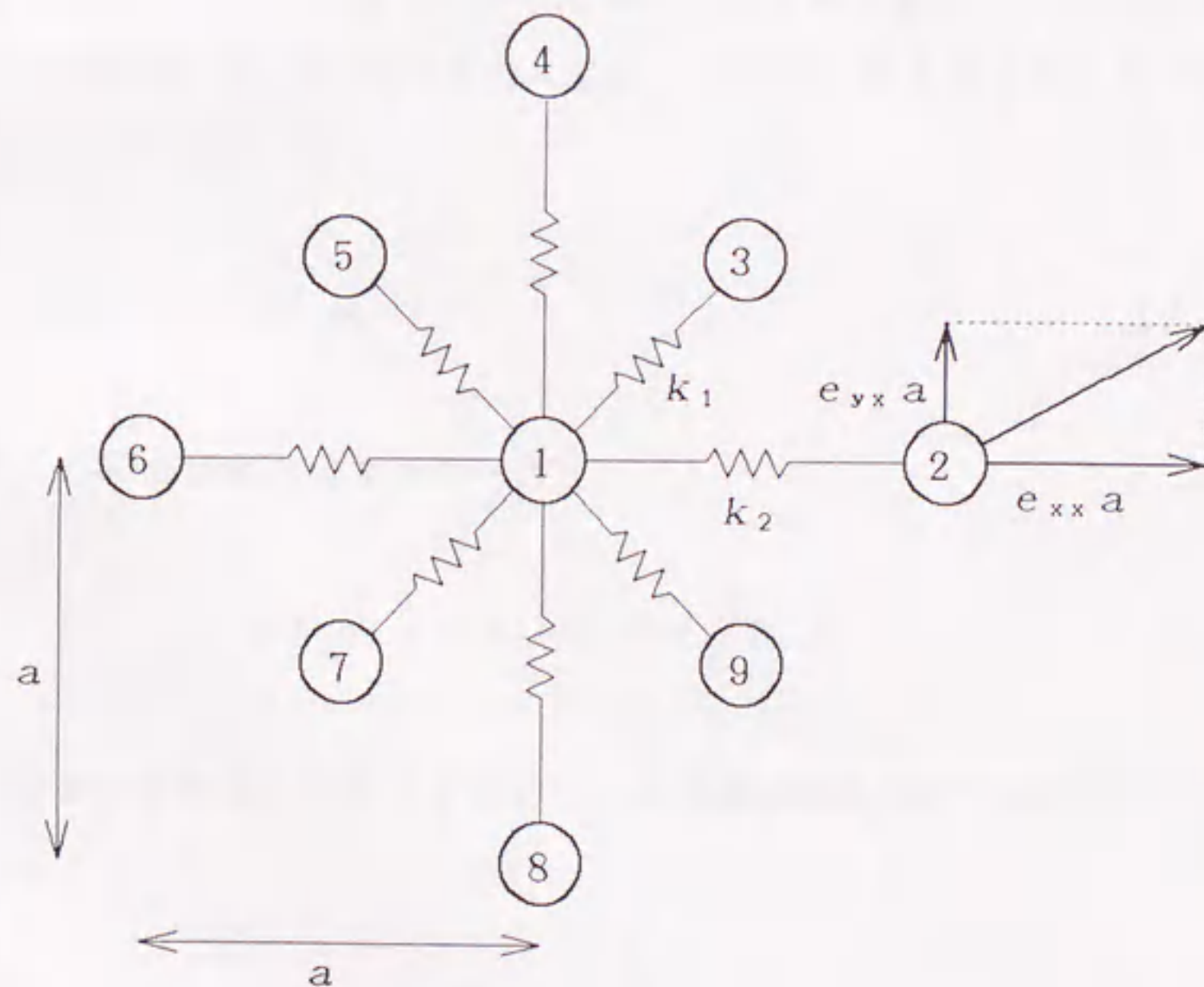
本研究は，名古屋大学工学部石橋善弘教授の御指導のもとに遂行されたものであり，終始御親切な御教示と御鞭撻を賜りました．ここに深甚なる感謝の意を表する次第です．また，本研究の遂行，論文作成にあたって細部にわたり有益な御助言をいただいた名古屋大学工学部八田一郎教授および折原宏助教授に深く感謝の意を表します．

本研究の全過程を通じ，御指導，御鞭撻を賜った岐阜大学工学部清水宏晏教授に心より感謝いたします．また，御激励と御援助を賜った岐阜大学工学部安田直彦教授に感謝の意を表します．

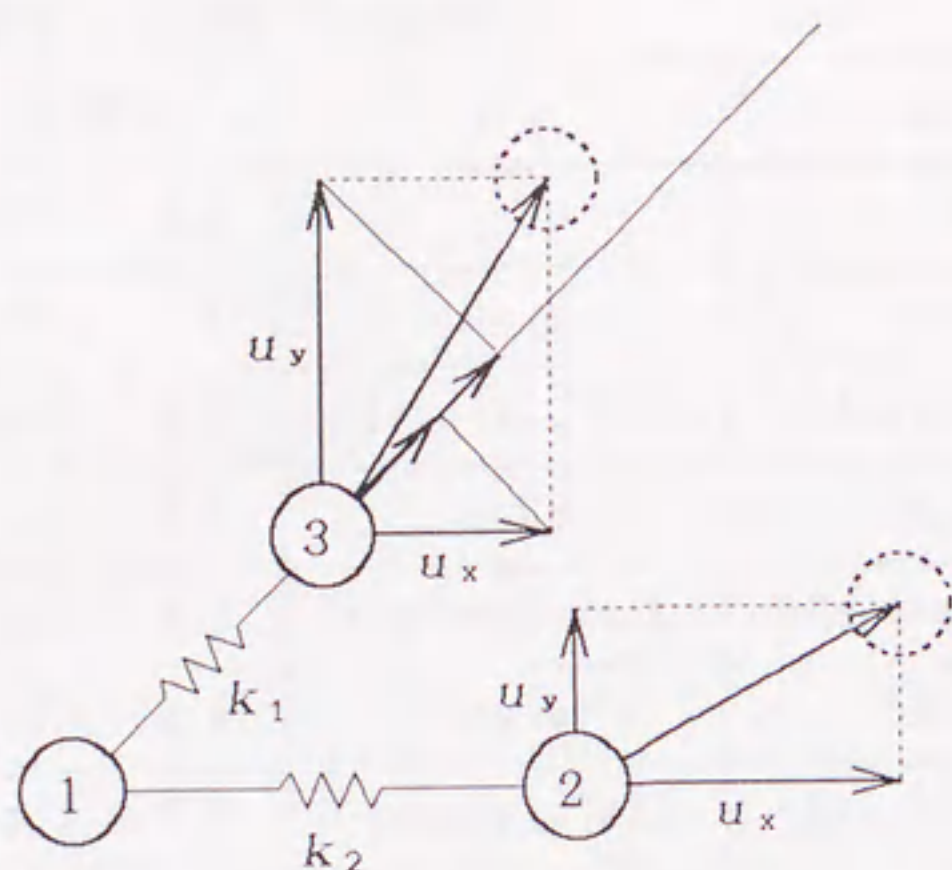
岐阜大学工学部学生諸君には実験，討論，データ整理等に御協力いただきました．ここに深く感謝いたします．

APPENDIX

面心立方格子のある格子点の原子とその最近接および第2近接原子との間に働く力が中心力である場合を考える。すなわち，原子間を結ぶ直線上に力が働いていると考える。（それ以外の原子間の力は無視する） 原子間の力をばね定数 k_1 , k_2 の2種類のばねによって表現すると，例えば，格子定数 a の面心立方格子の $(1, 0, 0)$ 面の様子は図A.1の様になる。以上の条件下で，面心立方格子の弾性定数がばね定数によってどのように表わされるか考えてみる。いま，図A.1の原子1を原点とすると，各最近接および第2近接原子の変位 u_x , u_y , u_z は歪テンソルによって表A.1のように表わされる。



図A.1 面心立方格子のばねモデル。



図A.2 ばねモデル.

ここで，ばねの方向に対して垂直への変位によるばねの長さの変化は小さいとし，無視することにする．つまり，ばねに蓄えられるエネルギーは原子間を結ぶ直線上でのばねの長さの変化だけを考えることにする．例えば，図A.2の原子1，2間のばねのエネルギーは

$$U = (1/2) k_2 u_x^2 \quad (\text{A. 1})$$

原子1，3間のばねのエネルギーは

$$U = (1/2) k_1 ((u_x + u_y) / \sqrt{2})^2 \quad (\text{A. 2})$$

のように表わされる．このようにして，18個のばね全てによる全エネルギーを求めると

表A.1 歪による各原子の変位

原子 (位置)	u_x	u_y	u_z
(0 , 0 , 0)	0	0	0
(a , 0 , 0)	$e_{xx}a$	$e_{yx}a$	$e_{zx}a$
(a/2, a/2, 0)	$(e_{xx}+e_{xy})a/2$	$(e_{yx}+e_{yy})a/2$	$(e_{zx}+e_{zy})a/2$
(0 , a , 0)	$e_{xy}a$	$e_{yy}a$	$e_{zy}a$
(-a/2, a/2, 0)	$(-e_{xx}+e_{xy})a/2$	$(-e_{yx}+e_{yy})a/2$	$(-e_{zx}+e_{zy})a/2$
(-a , 0 , 0)	$-e_{xx}a$	$-e_{yx}a$	$-e_{zx}a$
(-a/2,-a/2, 0)	$-(e_{xx}+e_{xy})a/2$	$-(e_{yx}+e_{yy})a/2$	$-(e_{zx}+e_{zy})a/2$
(0 , -a , 0)	$-e_{xy}a$	$-e_{yy}a$	$-e_{zy}a$
(a/2,-a/2, 0)	$(e_{xx}-e_{xy})a/2$	$(e_{yx}-e_{yy})a/2$	$(e_{zx}-e_{zy})a/2$
(a/2, 0 , a/2)	$(e_{xx}+e_{xz})a/2$	$(e_{yx}+e_{yz})a/2$	$(e_{zx}+e_{zz})a/2$
(0 , a/2, a/2)	$(e_{xy}+e_{xz})a/2$	$(e_{yy}+e_{yz})a/2$	$(e_{zy}+e_{zz})a/2$
(-a/2, 0 , a/2)	$(-e_{xx}+e_{xz})a/2$	$(-e_{yx}+e_{yz})a/2$	$(-e_{zx}+e_{zz})a/2$
(0 ,-a/2, a/2)	$(-e_{xy}+e_{xz})a/2$	$(-e_{yy}+e_{yz})a/2$	$(-e_{zy}+e_{zz})a/2$
(a/2, 0 ,-a/2)	$(e_{xx}-e_{xz})a/2$	$(e_{yx}-e_{yz})a/2$	$(e_{zx}-e_{zz})a/2$
(0 , a/2,-a/2)	$(e_{xy}-e_{xz})a/2$	$(e_{yy}-e_{yz})a/2$	$(e_{zy}-e_{zz})a/2$
(-a/2, 0 ,-a/2)	$-(e_{xx}+e_{xz})a/2$	$-(e_{yx}+e_{yz})a/2$	$-(e_{zx}+e_{zz})a/2$
(0 ,-a/2,-a/2)	$-(e_{xy}+e_{xz})a/2$	$-(e_{yy}+e_{yz})a/2$	$-(e_{zy}+e_{zz})a/2$
(0 , 0 , a)	$e_{xz}a$	$e_{yz}a$	$e_{zz}a$
(0 , 0 , -a)	$-e_{xz}a$	$-e_{yz}a$	$-e_{zz}a$

$$\begin{aligned}
 U_0 = & (a^2/2) \{ 2k_2 (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) \\
 & + (1/4) k_1 (e_{xx} + e_{xy} + e_{yx} + e_{yy})^2 \\
 & + (1/4) k_1 (e_{xx} - e_{xy} - e_{yx} + e_{yy})^2 \\
 & + (1/4) k_1 (e_{yy} + e_{yz} + e_{zy} + e_{zz})^2 \\
 & + (1/4) k_1 (e_{yy} - e_{yz} - e_{zy} + e_{zz})^2 \\
 & + (1/4) k_1 (e_{xx} + e_{xz} + e_{zx} + e_{zz})^2 \\
 & + (1/4) k_1 (e_{xx} - e_{xz} - e_{zx} + e_{zz})^2 \} \quad (A. 3)
 \end{aligned}$$

となる．弾性定数は，単位体積あたりのエネルギー（エネルギー密度） w と次の式によって関係付けられる．

$$w = (1/2) \sum_{ijkl} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \quad (\text{A. 4})$$

弾性定数を求めるには，（A. 3）式のエネルギーを単位体積あたりに直す必要がある．ばねは2個の原子を結び付けているので，（A. 3）式のエネルギーは1個の原子あたりのばねのエネルギーの2倍になっている．また，面心立方格子の場合には単位体積あたりに $4/a^3$ 個の原子があるので，単位体積あたりのエネルギー w は

$$w = (1/2) \times (4/a^3) \times U_0 \quad (\text{A. 5})$$

で表わすことができる．よって（A. 5）式に（A. 3）式を代入して次式を得る．

$$\begin{aligned} w = \{ 1/(2a) \} \cdot \{ & 4k_2(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) \\ & + k_1(e_{xx}^2 + e_{xy}^2 + e_{yx}^2 + e_{yy}^2 + 2e_{xy}e_{yx} + 2e_{xx}e_{yy}) \\ & + k_1(e_{yy}^2 + e_{yz}^2 + e_{zy}^2 + e_{zz}^2 + 2e_{yz}e_{zy} + 2e_{yy}e_{zz}) \\ & + k_1(e_{zz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xz}^2 + e_{xx}^2 + 2e_{zx}e_{xz} + 2e_{zz}e_{xx}) \} \end{aligned} \quad (\text{A. 6})$$

（A. 6）式と（A. 4）を比較することによって

$$\begin{aligned} C_{xxxx} &= C_{yyyy} = C_{zzzz} = (4k_2 + 2k_1)/a \\ C_{xxyy} + C_{yyxx} &= C_{yyzz} + C_{zzyy} = C_{zzxx} + C_{xxzz} = 2k_1/a \\ C_{xyyx} + C_{yxyx} &= C_{yzzz} + C_{zyyz} = C_{zxzx} + C_{zxzx} = 2k_1/a \\ C_{xyxy} &= C_{yxyx} = C_{yzyz} = C_{zyzy} = C_{zxzx} = C_{zxzx} = k_1/a \end{aligned} \quad (\text{A. 7})$$

となる．また，結晶の対称性より

$$\begin{aligned} C_{xxyy} &= C_{yyxx} \\ &\dots\dots\dots \\ C_{xyyx} &= C_{yxyx} \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \tag{A. 8}$$

であること，および通常

$$\begin{aligned} C_{xxxx} &= C_{11} \\ C_{xxyy} &= C_{12} \\ C_{xyxy} &= C_{44} \end{aligned} \tag{A. 9}$$

と記すことから，結果をまとめると

$$\begin{aligned} C_{11} &= (4k_2 + 2k_1) / a \\ C_{12} &= k_1 / a \\ C_{44} &= k_1 / a \end{aligned} \tag{A. 10}$$

となる．この結果から

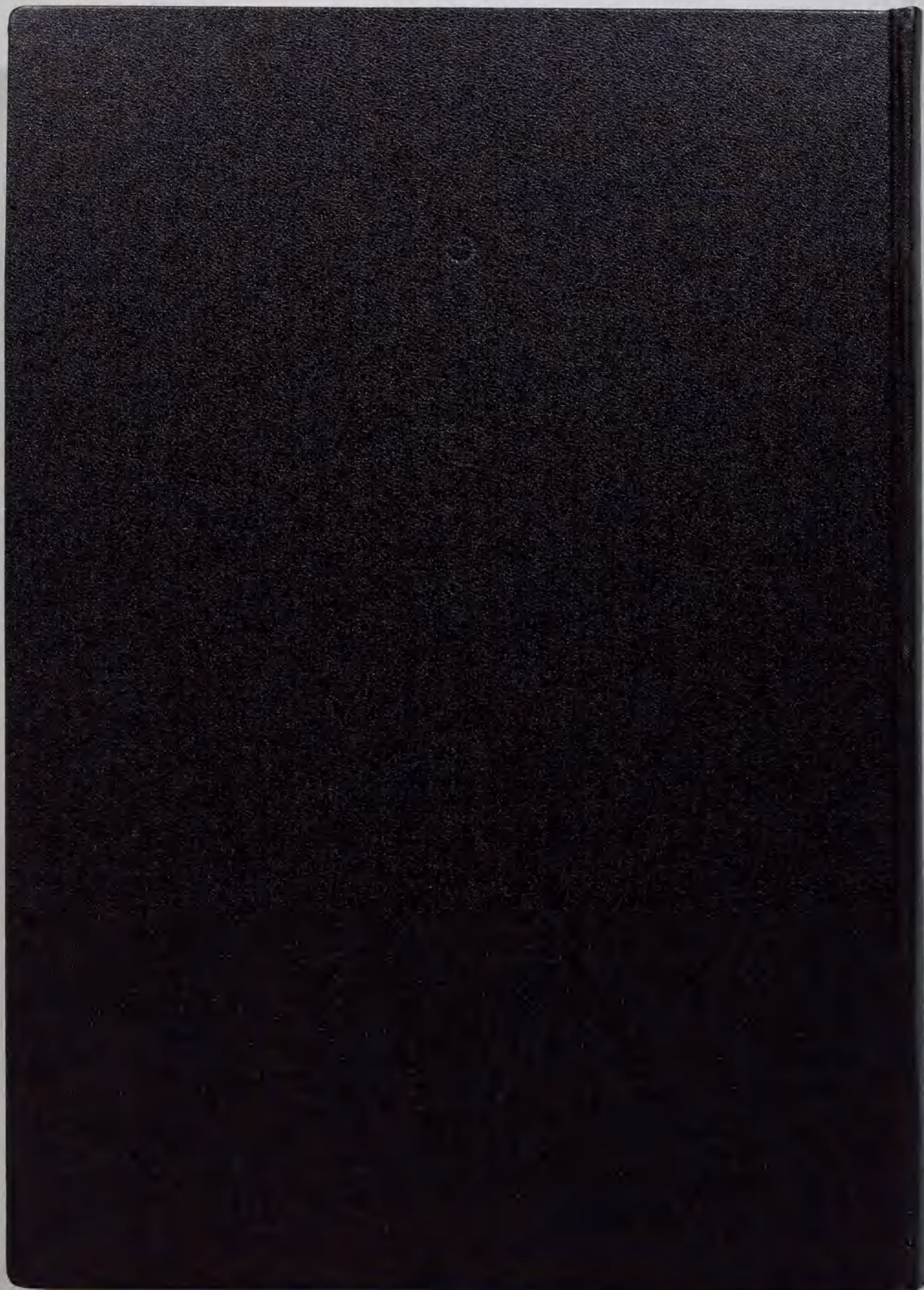
$$C_{12} = C_{44} \tag{A. 11}$$

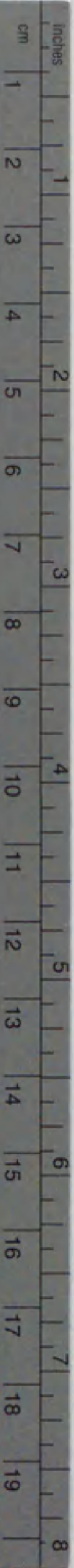
となっていることが分かる．この関係（コーシーの関係）は，中心力によって結晶を形成する場合に通常成り立つ．また（A. 10）式より弾性的異方性を計算すると

$$A = 2k_1 / (k_1 + 4k_2) \tag{A. 12}$$

となり， $k_1/k_2 = 4$ のとき弾性的等方体に，また異方性は最大で $A = 2$ となる

ことが分かる。





Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black
								

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

