

ヘリウム温度附近における誘電率は各面とも60~70程度である。最近報告された10Kでの比熱の異常に関連して誘電率も10Kで異常を示した。しかしその再現性は悪く更に研究を続ける必要がある。

7. 重水素核磁気共鳴及びラマン散乱による強誘電体亜セレン酸三水素ルビジウムの相転移の研究

酒 井 彰

1. 序

亜セレン酸三水素ルビジウム $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$ は -120°C 近くに相転移点を持つ間接型強誘電体である。相転移の際にキューリー・ワイス則に従わない非常に小さな誘電率の異常が現われる。強誘電相で、単位格子は結晶の c 軸方向に沿って、常誘電相の2倍になる。重水素置換しても、転移点が変わらない事と、熱的・弾性的性質が変わらない事から、 $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$ と $\text{RbD}_3(\text{SeO}_3)_2$ は相転移の機構が同じと考えられる。常誘電相と強誘電相との間に中間相(不整合相)が存在するらしい事が報告されている。相転移の機構を調べる目的で $\text{RbD}_3(\text{SeO}_3)_2$ の重水素核磁気共鳴と $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$ のラマン散乱の研究を行なった。

2. $\text{RbD}_3(\text{SeO}_3)_2$ の重水素核磁気共鳴

実験は、磁場掃引法で共鳴周波数 8 MHz, 磁場変調 2 Oe, 温度範囲 $14^\circ\text{C} \sim -165^\circ\text{C}$, 温度制御 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 試料の上下の温度差 0.5°C 以内, で行なった。常誘電相で重水素核磁気共鳴より、3種の共鳴線が得られた。これは単位格子中に等価でない位置にいる重水素が3種ある事と対応している。常誘電相で a, b, c 軸及び結晶軸と平行でない軸の回転パターンから電場勾配テンソルと四重極結合定数を求めた。水素結合中の重水素核磁気共鳴に関する経験則を用いて、重水素はすでに常誘電相で規則構造をしている事が確かめられた。磁場を c 軸方向にかけて共鳴線の温度変化を調べると、中間相と思われる領域では共鳴線を実験的に観測することができなかった。しかし、 -123°C 付近から相転移による共鳴線の分離が現われた。相転移の機構が $\text{Se}(2)\text{O}_3$ 四面体のみ剛体的な回転運動に起因していると考えられる事で、強誘電相における3種の重水素共鳴線の振舞(図1)は、説明できる。

3. $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$ のラマン散乱

実験は、光源として Ar^+ レーザー 5145 Å, 試料に当たるレーザーパワー $\sim 40\text{mW}$, 分解

能 1.4 cm^{-1} 又は 2.0 cm^{-1} , 温度範囲 $23^\circ\text{C} \sim -178^\circ\text{C}$, 温度制御 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 試料の温度の一様性 $2^\circ\text{C}/\text{cm}$ で行なった。図 2 に A 対称性 $y(zz)x$ で観測された光学的振動モードの周波数の温度依存性を示す。強誘電相で新しく現われる振動モードは常誘電相においてブリルアンゾーン境界の Z 点に存在していた振動モードと思われる。 28 cm^{-1} のモードはソフト化の傾向を示

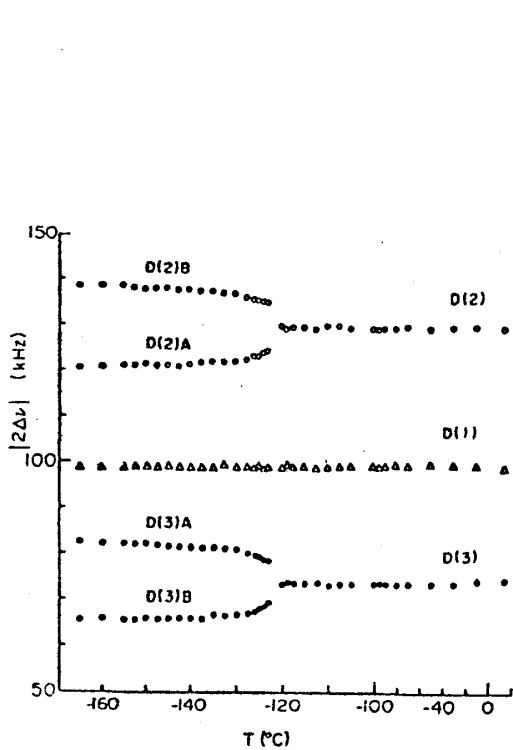


図 1

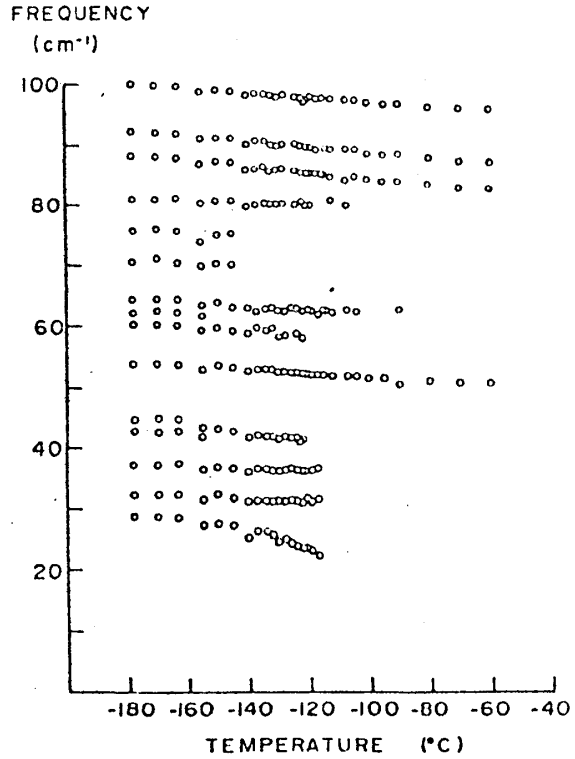


図 2

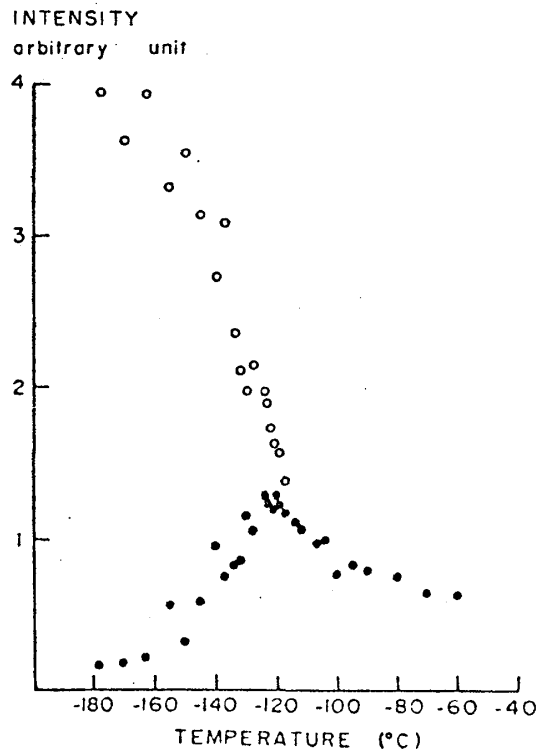


図 3

し転移点付近で $0 \sim 28 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に現われる台地状のモードと強く結合する。図 3 に 28 cm^{-1} のモード (○) と台地 (・, 15 cm^{-1} で測定) の強度の温度依存性を示す。他の対称性 $z(yz)y$ でもソフト化の傾向を示す 32 cm^{-1} のモードと台地状のモードが観測された。 28 cm^{-1} 及び 32 cm^{-1} のモードは、ソフトモードと思われるが、台地状のモードはどのような機構によるか明らかではない。常誘電相と強誘電相において HSeO_3^- と H_2SeO_3 の分子内振動が区別して観測された。

このことは、常誘電相で水素が規則構造をしている事を示しており、重水素核磁気共鳴から得られた結果と一致している。強誘電相で転移点付近から分子内振動のスペクトルの分離が現われた。単位格子が強誘電相で 2 倍になる事で、この分離が説明できる。温度を下げていくと転移点から急激に強度を増す分子内振動モードが観測されたけれども、詳しい解析は今後の課題である。