

## 構造的相転移の機構

関学大理 吉光浩二

ソフトフォノンは、変位型強誘電体や結晶構造転移などの格子の不安定性の問題に於いて、その存在を多くの実験によって明らかにされ、更に臨界現象、セントラルピークの問題へと発展している。

一方、ソフトモードの理論はもともと二つの側面を含んでいる。すなわち、

(1) 周波数の低い、或いは不安定なモードが存在する物理的起原は何か。

(2) 格子の非調和性による安定化の機構はどうなっているか。

従来(2)の非調和性の問題は、不安定モードの存在の仮定の上で、多くの議論がなされて来たが、(1)の格子の不安定性の物理的原因についての考察はあまりなされてこなかった。これは本質的に調和近似の範囲内の問題である。電子が直接格子の不安定性に関与している場合には、その機構が明らかなものがあり、一次元的金属に於ける Kohn Anomaly, Band Jahn Teller 及び局所的電子状態の関係している Cooperative Jahn Teller 等がその例である。しかし  $\text{SrTiO}_3$  の Brillouin zone corner の  $R_{25}$  ソフトフォノンによる  $110^\circ\text{K}$  構造転移のように、その格子不安定性の起原の不明確なものも多い。又電子状態がどの程度不安定性に直接関与しているかも明らかでない場合が多い。

ここでは、強誘電的ソフトモード(波数  $q=0$ ) について Cochran, Anderson らが明らかにした“displacive”な双極子-双極子長距離相互作用と“restoring”な短距離相互作用との“near cancellation”の考えを一般の波数  $q$  に拡張して、格子振動のわくの中で構造的相転移(具体的には  $\text{SrTiO}_3$  の場合)の不安定性の物理的原因を考察する。格子振動の分散関係を再現する種々の shell model があるが、不安定性の本質は rigid ion model の中にも含まれていると思われるので、 $\text{SrTiO}_3$  についての Cowley の rigid ion model を用いる。

波数  $q$  に関する系の格子振動の dynamical matrix を  $D$  とし、イオン間相互作用を通常のように双極子-双極子相互作用とその他の短距離相互作用に分け、各々からの  $D$  への寄与を  $D_d$ ,  $D_s$  とする。

$$D = D_d + D_s \quad (1)$$

$D_d$  の成分は格子和で求まり、有効電荷をパラメーターに含む。 $D_s$  は短距離力のパラメーターを含み、Cowley によると

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right) = \frac{e^2 A_i}{2v} \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right) = \frac{e^2 B_i}{2v} \quad (i=1, 2, 3) \quad (2)$$

ここに、 $V$  はイオン間ポテンシャルを、 $v$  は単位胞の体積を表わし、 $i=1, 2$  及び  $3$  は各々  $S_r-O$ ,  $T_i-O$ ,  $O-O$  イオン間の相互作用を意味する。

適当な変換  $U$  によって  $D$  を対角化すると

$$U D U^{-1} = (\omega_i^2 \delta_{ij}) \quad (3)$$

$\omega_i^2$  の実験と比較により  $D$  のパラメーターは Cowley によって決定されており、結局  $U$  も決定される。この  $U$  を用いて

$$\begin{aligned} U D_d U^{-1} &= (\omega_d^2(ij)) \\ U D_s U^{-1} &= (\omega_s^2(ij)) \end{aligned} \quad (4)$$

$$\omega_d^2(ij) + \omega_s^2(ij) = 0, \quad (i \neq j)$$

$$\omega_d^2(ii) + \omega_s^2(ii) = \omega_i^2, \quad (i = j)$$

ここに於ける行列の対角成分  $\omega_d^2(ii)$ ,  $\omega_s^2(ii)$  が正に Cochran らの "near cancellation" に於ける各相互作用からの寄与を表わしている。これらが  $D_d$ ,  $D_s$  を各々独立に対角化した成分でないことに注意が必要である。各  $q$  に対する  $\omega_i$ ,  $\omega_d$  及び  $\omega_s$  の値が図示してある。図 (a) はパラメーターが決定された  $[100]$  方向の分散関係を、図 (b) はその結果による  $[111]$  方向の分散関係を、図 (c), (d) は図 (b) を  $\omega_d$  と  $\omega_s$  へ分解したものである。 $\omega_d$ ,  $\omega_s$  の寄与は各々点線と実線で表わし、負の振動数は純虚数の不安定モードを表わす。

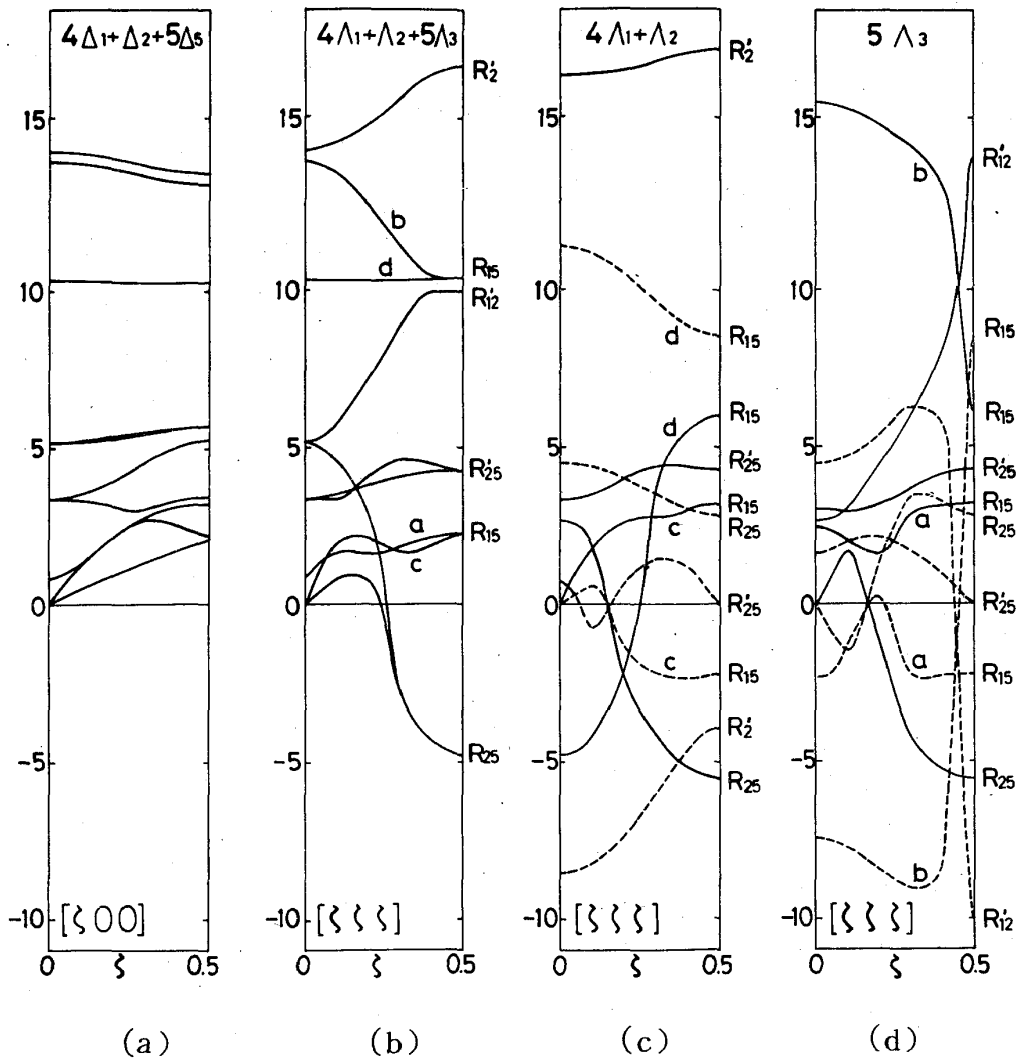
この図から得られる結論として

- (1) 二つの力の相補性

例えば、図 (b) の  $R'_2$ -branch は図 (c) によると短距離力で安定化され、双極子相互作用で不安定化されている。これに対して図 (b) の  $R_{15}$  - d - branch では二力の役割が逆になっている。

(2) 強誘電的ソフトモード

図 (b) の  $R_{15}$  - a - branch の波数  $\zeta=0$  のモードは Cochran らの結論の如く、図 (d) に於いて、短距離力で安定化され、双極子相互作用で不安定化されている。



第 1 図

(3)  $R_{25}$  ソフトモード

図 (b) の  $R_{25}$  モードは図 (c) 或いは図 (d) の  $R_{25}$  モードに示される如く、双極子相互作用は安定化に働き、短距離力が不安定化を引き起している。これは強誘電的ソフトモードの場合と不安定化の起原が逆になっている。

これらの結晶が主として静電的 Coulomb 引力と短距離の反撥力で構成されていることを考えるとよく理解出来るように思われる。

とくに  $R_{25}$  モードの振動数は容易に求まり

$$\omega^2 = [A_1 + B_1 + B_2 + 4B_3 + Z_3^2 (H-G)] / m_3 \quad (5)$$

ここに  $m_3$ ,  $Z_3$  は酸素の質料及び有効電荷であり、 $H, G$  は  $D_d$  の行列要素で  $H-G > 0$  となっている。 $B_2 < 0$  を考慮すると、 $SrTiO_3$  の結晶に於いては、 $Ti-O-Ti$  の鎖に垂直な  $O$  或いは  $Ti$  の動きは不安定であることが推測され、 $R_{25}$  モードでの  $O$  の動きは  $O$  を囲む  $Sr$  と、 $O$  の変位による双極子の配列によるエネルギーの高まりとで安定化されている可能性がある。

この様なことは、他の Perovskite の構造転移や反強誘電体ではどのようになっているのであろうか。又、これらの格子不安定性は電子状態とどの程度本質的に関係しているのだろうか。これらは今後の問題である。

### $C_s P_b X_3$ の構造的相転移

東工大 弘津俊輔  
 名大 原田仁平  
 原研 飯泉 仁

#### § 1. 序

$C_s P_b X_3$  ( $X=Cl, Br$ ) はペロフスカイト型構造をもち、室温附近でいくつかの相転移を起す。これらの転移点で誘電率は異常を示さない。ここでは、まず転移におけ