

## 2. 結晶内原子の電子顕微鏡像

結晶の場合、入射電子は結晶内でブラッグ反射をし、このブラッグ反射波がレンズを通りぬけて結像する。結晶内での電子の振舞を記述する理論としては、次のものがこれまでに提案されてきた。

1. 位相格子近似
2. 電子回折運動学的理論による近似
3. Multi-Slice 法による近似
4. Projected Charge Density 法による近似
5. 電子回折動力学理論による近似

これらの近似法を実際に適用する場合には、試料の厚さ、その他の因子を考慮した上で適当なものを選ばねばならない。上のような方法で記述された波が、収差と有限な絞りをもちレンズを通りぬけて像面に現われる。像コントラストを論ずるには、焦点外れ量を含めこれらを考慮しなければならない。アノサイト長石に対する計算例を見ても分かるように、像は試料の厚さ、焦点外れ量に対して大きく変化し、非常に限られた条件下においてのみ実際の原子配列に対応した像コントラストが得られる。

なお、講義では、電子顕微鏡内でタングステン等の酸化物を気相成長させ、直接観察録画した興味深いフィルムの上映も行なわれた。 (文責 山本直紀)

## 誘電体結晶における逐次相転移

講師 東工大・理 弘 津 俊 輔

ある結晶において、温度の変化に伴い2つ以上の相転移が次々と起こるような場合、その結晶は逐次相転移を起こすという。誘電体分野においては、近年特に、このような“逐次性”を持つ相転移の研究が盛んになって来ている。そこで、 $\text{CsPbCl}_3$ 、 $\text{CsPbBr}_3$ などを始め、種々の誘電体結晶における逐次相転移を実験的・理論的に研究して来られた、東工大・理：弘津俊輔氏を講師にお招きして、逐次相転移を取り扱う上で特徴的な概念や手法などについて講義して載いた。以下講義の概要について報告する。(全体講

義テキスト参照のこと。)

### § 1. 逐次相転移の観点と分類

逐次相転移の研究にはどのような特徴・問題点があるのか、また特に逐次性を導入しなければならない必然性や逐次相転移に特徴的な概念(原型など)などが、ロッシェル塩,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  などを例として説明された。また、逐次相転移はその起因の差異によって、

- (1) homophone 系列,
- (2) non-homophone 系列,
  - (a) compatibility related case,
  - (b) general case,
- (3) two sublattice model による系列

に分類できることが示された。この分類法によれば、逐次相転移系列を統一的に見透すことが出来ると考えられる。

### § 2. 逐次相転移の実例

逐次相転移とする物質について、実際にどのような研究手段で逐次相転移の研究がなされているのか、またどのように逐次性が理解されているのか、などが具体的に論じられた。例えば homophone 系列の例としては  $\text{BaTiO}_3$  が論じられ、3重縮退の  $T_{1u}$  モードからどのように各相への逐次相転移が記述されるのかが示された。また、弘津氏が長年研究して来られた  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{CsPbBr}_3$  が compatibility related case の例として掲げられ、 $M_3$ ,  $R_{25}$  の2つのモードがどのように逐次凍結して相転移していくのか、また両物質における相転移の様相の差異は現象論的にはどのように理解できるのか、などが具体的に説明された。

### § 3. 対象性の考察

逐次相転移を現象論的に理解する上で重要な役割をする熱力学ポテンシャルが、群論的にどのようにして組み立てられるかについて、空間群の基礎的な概念から出発して簡潔に説明された。その応用例として、2重縮退モードが凍結する際に、可能な逐次相転

移の型がすべて議論され、またオーダーパラメータと歪との結合様式を群論的に考察することにより、弾性率の相転移に伴う異常の有無が理解できることが示された。これらの考察は、実験結果を統一的に整理する際に有効であろう。

#### § 4. Lattice dynamics と逐次相転移

逐次相転移がなぜ起こるのか、といった問題に対して、dynamical matrix を用いて格子力学的な立場からの考察がなされた。特にペロブカイト型の格子では、 $R_{25}-T_2-M_3$  という compatibility relation で結ばれたフォノン分枝が全性的にソフトになり得ることが示され、さらに  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{CsPbX}_3$  などにおける相転移が統一的にこの考え方で理解できることが示された。

#### § 5. Two sublattice model と逐次相転移

これまでLandau流の議論で homophone, non-homophone な逐次相転移を取り扱い得ることが示されたが、ロッシェル塩などのように特殊な結晶構造を持つ物質については two sublattice model で議論すべきことが示された。

#### § 6. Incommensurate phase.

最後にトピック的な話題として、逐次相転移と incommensurate phase との関係が議論された。磁性の分野では、 $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}$ , 希土類金属などで unit cell が相転移に伴って非整数倍の変化をするという incommensurate phase transition は良く知られているが、誘電体分野でも  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  などでのこのような相転移が見出されて来ており、話題となって来た。特に、Peierls transition をするKCP, TCNQ-TTF,  $\text{TaSe}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{Se}_2$  などの実例と、 $\text{K}_2\text{SeO}_4$  に関する現象論的考察が加えられ、これらの物質では incommensurate phase から commensurate phase へとさらに逐次相転移することが議論された。

以上のように広範囲にわたる講義であった。特に、相転移を研究している若手にとって、たいへん興味深い内容であり、活発な討論が行なわれたことを付記しておく。

(文責 城石芳博)