

§ 1 序

種々の誘電体に見られる相転移には現在多様なものが知られているが、その大部分について詳細な微視的理論はほとんど存在しない。その主要な理由は物質の構造が一般に複雑で単純明快な微視的モデルを作ることを妨げているからである。例えば強誘電体を考えてみても、最も簡単な組成の強誘電性物質としてまず単一元素から成るものはあり得ないし、二原子化合物で現在GeTeとSnTeが候補に挙げられるが、高い伝導度を示すので普通の意味の強誘電体ではない。結局最も単純なもので三元素から成るもの、例えばBaTiO₃とかSbSIなどになる。

以下では最近問題になっている少し変わった相転移についてその現象論と半現象論的な微視的理論を紹介する。

§ 2 Eucryptiteの相転移の現象論¹⁾

2.1 実験事実の概要

Eucryptite (LiAlSi₄O₁₀)は石英の結晶中のSi⁴⁺イオンの半分をAl³⁺で置換し、不足する正電荷を置換したSi⁴⁺と同数のLi⁺で補ってできる結晶である。その構造は第1図に示したようにSiO₄四面体とAlO₄四面体が交互につながってC軸の周りをスパイラル状に廻った網目構造を持ち、Li⁺イオンはC軸に沿って走るクォーツ・チャンネルと呼ばれる円筒状の孔に直線状に並列している。実験的に確かめられていることは、相当高温までLiイオンはほぼC/3の距離を保って並んだ次元鎖をつくっていて、その上下の位置関係はT₀ = 490°C以上の温度では異なる鎖間に相関がなく全く乱雑であるが、T₂ = 430°C以下の温度になると第2図に示したようにC軸に垂直な面内にある規則性を持った配列に変わる(C相)。そして430°C < T < 490°Cの間では鎖の位相関係にC軸に垂直な方向にあるIncommensurateな配置が現われる。他の物質と非常に異なる点はT₁ = 482.3°Cを境として482.3°C < T < 490°CでIC相だけが観測され、430°C < T < 482.3°CではC相とIC相の共存が見られる点である。

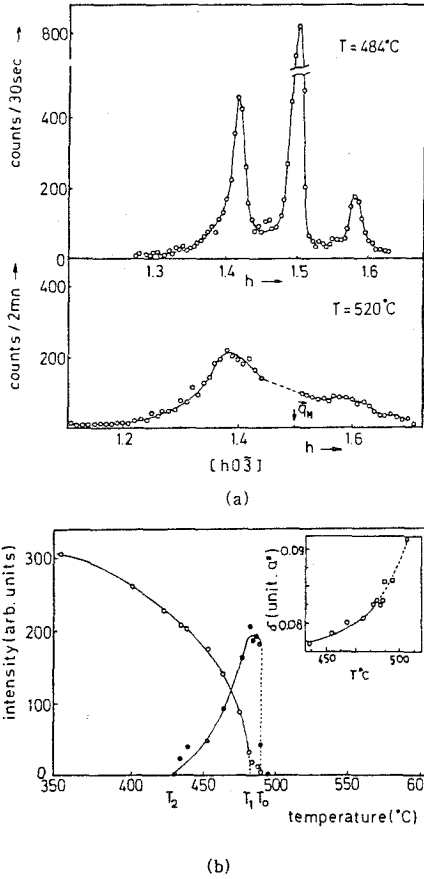
A 3D schematic diagram of the Eucryptite crystal structure. It shows a hexagonal prism unit cell. Inside, there are several tetrahedra representing SiO₄ and AlO₄ groups. Small circles represent Li⁺ ions located in channels along the C-axis. Dotted lines indicate the positions of the ions and the axes of the crystal.

第 1 図

A 2D schematic diagram showing the arrangement of Li⁺ ions in a plane perpendicular to the C-axis. The ions are represented by small circles arranged in a grid. Some circles are shaded, indicating different phases or configurations. The diagram illustrates the incommensurate nature of the configuration at intermediate temperatures.

第 2 図

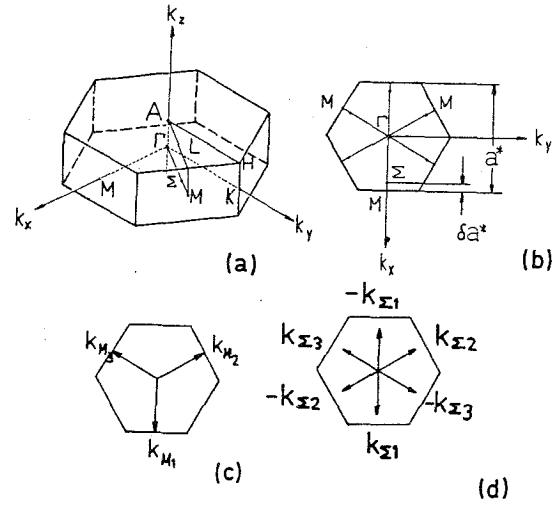
このことを実験的に示す中性子線散乱の一例を第3図(a)、(b)に示す。この図の(a)は中性子線散乱の超格子線強度をT₀ = 490°Cの上下で示したもので、T = 484°Cでは明らかにC相(中央のスポット)とIC相(中央の線の両側にあるスポット)の共存が見られ、T = 520°CではIC相に対する超格子線の方向にのみ散漫散乱が観測されることを示している。T = 520°Cで中央に散漫散乱が全然見られないのは不思議に思えるがこれについては後程触れる。(b)図は超格子線の強度の温度変化を示すもので、これが上述の異常なC相とIC相の共存の実験的根拠である。中性子線回折像の詳しい分析によれば、IC相はab面内のLi⁺イオンの密度波(または確率分布の波)で記述され、その波の波数ベクトルは第4図のブリルアン・ゾーンを用いると



第 3 図

(a)図の \$K_{\Sigma 1}\$, \$K_{\Sigma 2}\$, \$K_{\Sigma 3}\$ で与えられる。これに対して \$O\$ 相は \$M\$ 点の三つの波 \$K_{M i}\$ (\$i=1, 2, 3\$) が存在することと同等である。 \$I O\$ 相の \$I O\$ 波はその波長を温度と共に変化させるがその様子は第 4 図(b)に定義した \$\delta\$ を使って第 3 図(b)の右上図に示してある。

この相転移を説明しようと種々のモデルを考えたが \$O+O I\$ の共存相を導くことが容易にできなかった。そこで実験事実を Landau 流の現象論によって忠実に整理して、ミクロな像をとらえるための手がかりを得ることを試みた。



第 4 図

2. 2 現象論的自由エネルギー

この相転移を現象論的に説明するために、Landau 流の自由エネルギーの展開を考える。系を記述する秩序パラメータとして \$Li^+\$ イオン密度波を考え、自由エネルギーは密度のフーリエ成分の \$\Phi\$ 関数と見なす。ただし議論を簡単にするために実際に凝縮する密度の成分だけを取り第 4 図の \$M\$ 点と \$\Sigma\$ 点に対応する密度波

$$\Delta \rho_M(\mathbf{r}) = \bar{\Psi}_1 \exp(i\mathbf{k}_{M1} \cdot \mathbf{r}) + \bar{\Psi}_2 \exp(i\mathbf{k}_{M2} \cdot \mathbf{r}) + \bar{\Psi}_3 \exp(i\mathbf{k}_{M3} \cdot \mathbf{r}) \quad (1)$$

$$\Delta \rho_\Sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 [\bar{\Phi}_{\Sigma i} \exp(i\mathbf{k}_{\Sigma i} \cdot \mathbf{r}) + \bar{\Phi}_{\Sigma i} \exp(-i\mathbf{k}_{\Sigma i} \cdot \mathbf{r})]$$

を用いて対称性によって許される自由エネルギーの展開式を \$\bar{\Phi}\$ について 4 次の項まで求める。結局自由エネルギーは

$$\bar{\Psi}_1 = \bar{\Psi}_2 = \bar{\Psi}_3 = \Psi e^{i\theta}, \quad \bar{\Phi}_{\Sigma 1} = \bar{\Phi}_{\Sigma 2} = \bar{\Phi}_{\Sigma 3} = \bar{\Phi} e^{i\phi} \quad (2)$$

を仮定して

$$\Delta F = \frac{A_M}{2} \Psi^2 + \frac{B_M}{3} \Psi^3 \cos 3\theta + \frac{C_M}{4} \Psi^4 \quad (3)$$

$$+ \frac{A_\Sigma}{2} \Phi^2 + \frac{B_\Sigma}{3} \Phi^3 \cos 3\phi + \frac{C_\Sigma}{4} \Phi^4 + \frac{E}{2} \Psi^2 \Phi^2$$

の形に取る。ここで温度 T によるのは A_M , A_Σ と仮定する:

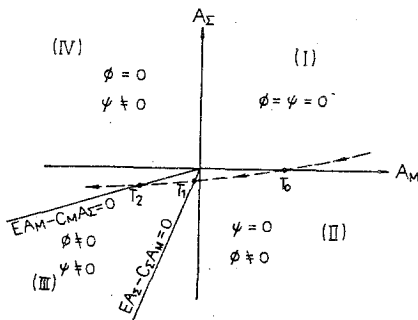
$$A_M = A_{M0} (T - T_M) \quad (4)$$

$$A_\Sigma = A_{\Sigma 0} (T - T_\Sigma) + G_0 (T - T_\Sigma) q + D(T) q^2.$$

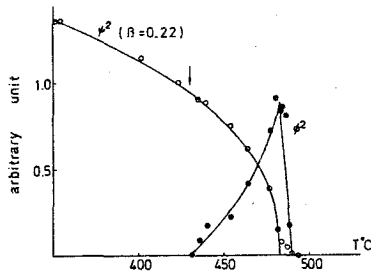
A_Σ に q 依存性を入れたのは第3図(b)に示した IO 相の波数ベクトルの温度依存性を説明するためであるが、ここではその詳細には立入らない。¹⁾ 第3図から転移はほとんど2次の転移に見えるので、まず $B_M = B_\Sigma = 0$ として自由エネルギー極小の条件から安定な相を調べて見ると次の4種類の場合が可能であることが容易に示される:

- (I) $\Psi = 0, \Phi = 0: A_M > 0, A_\Sigma > 0,$
 (II) $\Psi = 0, \Phi \neq 0: A_\Sigma < 0, C_\Sigma A_M - E A_\Sigma > 0,$
 (III) $\Psi \neq 0, \Phi \neq 0: E A_M - C_M A_\Sigma > 0, E A_\Sigma - C_\Sigma A_M > 0,$
 $C_M C_\Sigma - E^2 > 0,$
 (IV) $\Psi \neq 0, \Phi = 0: A_M < 0, C_M A_\Sigma - E A_M > 0.$ (5)

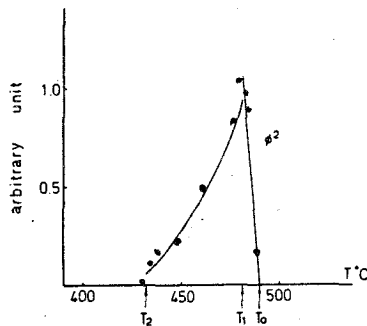
これがそれぞれ(I)ランダム相 (II) IO 相 (III) $IO+O$ 共存相 (IV) O 相に相当することは明らかである。(5)を第5図のような相図に示すのが一番わかり易い。というのは(4)によって A_M と A_Σ は温度の関数であるから、逆に温度を与えるとこの相図上にその温度に対応する点が一つきまるからである。温度を変えればそれに伴って状態の代表点が移動する。ゆえにもし第5図のような温度変化が起るように種々のパラメータを選べば(I) \rightarrow (II) \rightarrow (III) \rightarrow (IV)の順序に高温から順次相変化して、中性子線回折から知れている実験事実をよく説明できることになる。第6図(a)に適当にパラメータの値を選んで Ψ^2 と Φ^2 の温度変化を計算した結果の一例を示す。 Ψ^2 と Φ^2 はそれぞれ O 相、 IO 相の超格子線散乱強度に比例する量と考えてよいから、実験値を同じ図に示しておいた。理論的には Ψ^2 は T の線型関数であるはずであるが、この図では実験的に求まっている Ψ^2 に対する臨界指数をそのまま用いて画いてある。(b)は同様な計算を3次の係数 B_M, B_Σ が0でないとして、パラメータを適当に選び直して画いたもので、このときは転移は一次になっている。



第 5 図



第 6 図 (a)



第 7 図 (b)

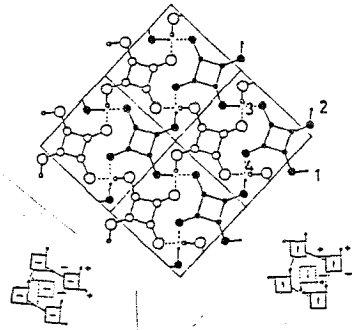
2.3 問題点

上に述べた現象論は実験事実を非常によく説明しているように見えるが、それでは微視的な理論を作ろうとすると直ちにいくつかの問題点が現われる。第6図の結果を得るために選んだパラメータの値を調べて見ると、一番問題になるのは $c_M/c_\Sigma = 6.8$ という途方もなく大きい比に選ぶ必要があることである。逆格子空間においてM点と Σ 点はそんなに離れていないから、密度波のフーリエ成分で自由エネルギーを展開したとき c_M と c_Σ がそんなに大きく異なるとは少し考えにくい。また Ising 模型を使ってこの相転移を扱う試みではスピン間のどんな対相互作用を採用しても $0+10$ 共存相の出現する条件であった不等式 $c_M c_\Sigma - E^2 > 0$ はどうしても満たすことができないことが知っている。(微視的モデルに基づいて Landau 型の自由エネルギーの展開を作ると、係数の間に必然的にある種の間係が生ずることに関係している)。これらのことは微視的モデルによって基礎づけようとするとき非常に特殊な鎖間の相互作用を仮定する必要があるかもしれないことを示唆している。しかし一方 c_M/c_Σ が非常に大きいことは、第3図に見られた、 $T > T_0$ における散漫散乱が 0 相の超格子線に相当するところに現われず、サテライトの位置だけに現われることを説明するには都合がよいことを示すことができる。

§3 Squaric Acid の強弾性相転移³⁾

3.1 実験事実

Squaric Acid ($H_2C_4O_4$, 以下 H_2SQ と略記する) は第7図に示したような正方形板状のラジカル C_4O_4 が、水素結合でつながって2次元網目を作り、それが層状に積み重なってできた結晶である。 $T_c = 317^\circ K$ で構造相転移して正方晶形の高温相から斜方晶形の低温相へ移る。この相転移は水素結合系のプロトンの秩序無秩序型転移であると信じられているが、他の水素結合系結晶と異なって次の特徴を持っている。

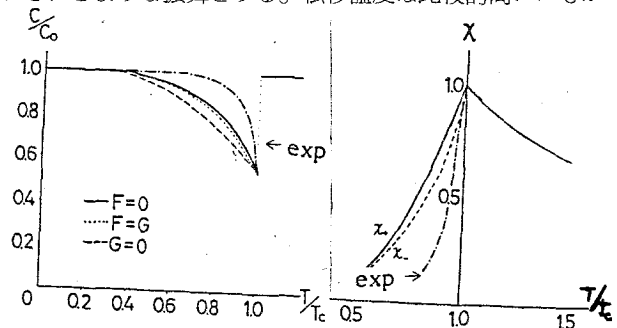


第7図

- (1) 2次元性が著しく、実験的に決められた秩序パラメータの臨界指数は2次元 Ising モデルのそれに非常に近い。
- (2) 自発ひずみを伴い、しかも外力によってこの自発ひずみの向きを反転させることができる。
- (3) 誘電的には T_c で典型的な反強誘電体の特性を示す。 $T < T_c$ で外力とひずみの間に履歴曲線が画かれ、そのため強弾性体と見なされている。このことは7図の下部に示したような

双晶構造が存在することと密接に関係している。弾性定数、誘電定数の T_c 附近の異常は第8図、第9図の exp という記号で示したもので表わされるような振舞をする。転移温度は比較的高いにもかゝ

わらず大きな同位元素効果があり、 $T_c(D) = 516^\circ K$ にも達する。この結晶の水素結合の配置はその著しい2次元性を別にすると、 KH_2PO_4 のプロトン系の配置を2次元平面に投影したものに非常に似ている。ゆえにその相転移を扱うのに KH_2PO_4 で成功をおさめた Pseudo Spin モデルを出発点に選ぶのが適当であろう。⁴⁾



第8図

第9図

3. 2 Pseudo Spin モデル

一の水素結合中の水素の可能な二の位置を表わすのにスピン変数 s を導入して、 s のとり得る二の値 ± 1 を対応させる。二の位置の間のトンネル効果を考慮するときはさらにスピン変数の x 成分 s^x を導入する。すべての水素結合に適当に番号を打って s_1, s_1^x を定義すれば、プロトン系のエネルギーは

$$H_s = -\sum_{ij} J_{ij} S_i S_j - \Omega \sum_i S_i^x \quad (6)$$

の形に表わされる。 J_{ij} をうまく選べば一つのラジカルに平均として水素2個がその近くに付くという条件 (いわゆる“氷の条件”) を満たすことができる。例えば7図のように番号を打ったとき

$$J_{12} = J_{23} = J_{34} = J_{41} = -V \quad J_{13} = J_{24} = -U. \quad (7)$$

のように選ぶことができる。自発ひずみを説明するためには、ひずみの変数 θ を導入しひずみによる弾性エネルギー $\frac{1}{2} c_0 \theta^2$ と、ひずみとスピンの間の相互作用を考慮する必要がある。対称性から後者は

$$H_{sl} = -g\theta(S_1 S_2 - S_2 S_3 + S_3 S_4 - S_4 S_1) - f\theta(S_1 S_3 - S_2 S_4) \quad (8)$$

の形をもつものが一番簡単な相互作用である。この他に異なる相の間の反強誘電的相互作用 w をスピン間に仮定しなければならない。

まず定性的な系の振舞を知るために、 $\Omega = 0$ として分子場近似でスピン系を扱う。双晶構造を取入れるには、最低2種のパラメータが必要なので、分子場近似の下で最も簡単な有効ハミルトニアンは

$$H_{\text{eff}} = C_0 e^2 / 2 - M_1 S_1 - M_2 S_2 \quad (9)$$

となる。ただし M_1 (M_2) はスピン s_1 (s_2) に作用する分子場で次で与えられるものである。

$$\begin{aligned} M_1 &= (J+K)\langle S_1 \rangle + \theta(G\langle S_2 \rangle + F\langle S_1 \rangle) & J &= 2U, \quad K = 2W, \\ M_2 &= (J+K)\langle S_2 \rangle + \theta(G\langle S_1 \rangle - F\langle S_2 \rangle), & G &= 2g, \quad F = -f. \end{aligned} \quad (10)$$

$\langle S_i \rangle$ は秩序パラメータで

$$\langle S_i \rangle = \tanh[M_i / k_B T] \quad (11)$$

によって温度の関数として与えられる。この近似のもとで弾性定数、誘電定数を計算することは容易でその結果の一例は第8図第9図に与えてある。トンネル効果を入れるときは上の $\langle S_j \rangle$ に対する方程式の代りに

$$\langle S_i \rangle = M_i / (M_i^2 + \Omega^2)^{1/2} \tanh[(M_i^2 + \Omega^2)^{1/2} / k_B T] \quad (i = 1, 2) \quad (12)$$

を用いればよい。明らかに転移温度は Ω に従って水素あるいは重水素の質量に依存し同位元素効果が期待される。

分子場近似で計算した弾性定数や誘電体定数の温度変化は定性的には実験事実を説明するが、詳細に見ると相当大きいくいちがいが見られる。特に転移点近傍での急激な温度変化は分子場近似では実現できない。しかしこの点は近似を少し進めて、例えば4個のスピンからなるクラスターの内部の相互作用を正しく考慮する近似を用いると、格段に結果が改良される。しかしその詳細にはここでは立入らない。⁵⁾

5.3 同位元素効果再考

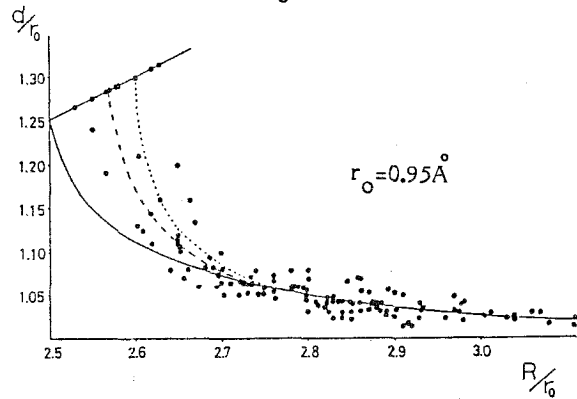
以上の議論は H_2SQ の強弾性転移の理論として一応成功しているように思える。しかし最近その同位元素効果について実験側から疑問が投げられ新しい問題が提起されている。それは転移温度の圧力効果が H_2SQ と KH_2PO_4 とで非常に違っていることに基づくもので、 KH_2PO_4 の場合水素と重水素とで圧力効果に著しい差があり、トンネル効果の相異によってよく説明されたが、 H_2SQ の場合 dT_c/dp にはほとんど同位元素効果が見られない。 $T_c(H)$ と $T_c(D)$ の大きな相異は、むしろともとも H_2SQ と D_2SQ とで水素結合の長さが少し異なっている為だと解釈すべきだという説である。しかしそれでは何故水素結合の長さに同位元素効果が現われるのだろうか？

われわれはこの新しい別の同位元素効果の問題を水素結合の簡単なモデルに基づいて研究した。⁷⁾

第10図は結晶中の水素結合 $O \cdots H \cdots O$ の $O \cdots O$ 距離 R と $O-H$ 距離 d の間にある強い相関があることを示す図で、多数の水素結合型結晶の構造解析のデータから抽出されたものである。⁸⁾ この図から d と R の間にある普遍的な関係が存在することが予想される。この関係を理論的に導くために、距離 R をへだてた2個の酸素の間にある水素に対するポテンシャルとして

$$V = 2D[\exp\{-2a(R/2 - r_0)\} \cosh(2ax) - 2\exp\{-a(R/2 - r_0)\} \cosh(ax)] \quad (13)$$

を仮定し、この中で運動する H (または D) の確率分布を古典的または量子論的に計算した。その詳細は原論文にゆずるが $H(D)$ の最も確からしい位置は、古典近似では10図の実線で示したように、また R の小さいところではトンネル効果がきいて点線(H)または破線(D)のようになることが示された。この結果はある R の範囲内では水素結合の幾何学配置が同位元素によって異なりうる可能性を示唆している。



第 10 図

References

- 1) S. Nara, K. Yoshimitsu and T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. **66**, (1981) 1143.
- 2) W. Press, B. Renker, H. Schulz and H. Bohm, Phys. Rev. **B21**, (1980) 1250.
- 3) E. Matsushita, K. Yoshimitsu and T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. **64**, (1980) 1176
- 4) M. Tokunaga and T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. **35**, (1966) 581
- 5) E. Matsushita and T. Matsubara, Ferroelectrics **39**, (1981), 1095
- 6) G. A. Samara and D. Semmingsen, J. Chem. Phys. **71** (1979) 1401
- 7) E. Matsushita and T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. **65** (1982) No.1
- 8) M. Ichikawa, Acta Cryst. **B 34**, (1978) 2074.