

Title	準1次元Jahn-Teller結晶の構造相転移と格子ダイナミクス (秩序化過程における協力と乱れ-その動力的研究-(第 2回),科研費研究会報告)
Author(s)	永田, 一清; 田中, 秀数
Citation	物性研究 (1984), 43(2): 44-49
Issue Date	1984-11-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/91483">http://hdl.handle.net/2433/91483</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

# 準1次元 Jahn-Teller結晶の構造相転移と格子ダイナミクス

東工大理 永田一清 田中秀数

## §1 はじめに

$\text{CsNiCl}_3$  型の hexagonal な結晶構造をもつ  $\text{ABX}_3$  型の化合物では、2価の陽イオンである B は、6個の陰イオン X ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) のつくる八面体に囲まれており、それらの八面体は互いに1つの面を共有して、C軸に沿って連なり chain をつくりしている。したがって、Bとして  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  などの磁性イオンが入ると、よく知られているように、これらの化合物は1次元磁性体となる。しかし、もし、このBイオンとして、 $\text{Cu}^{2+}$  や  $\text{Cr}^{2+}$  のような Jahn-Teller 活性なイオンが入ると、八面体はそれらのイオンの電子状態と結合して変形し、chainに沿って、その変形の間相互作用が生じる。したがって、そのような化合物は、近似的に“1次元 Jahn-Teller結晶”とみなすことができ、実際に、低温になると、八面体の変形が、ちょうど1次元磁性体におけるスピンのように、chainに沿って秩序配列をする。

このような、“1次元 Jahn-Teller結晶”としては、現在までに、図1に示す8つの化合物が知られている。いずれも、chain内の八面体の変形が秩序配列するために、1度または2度の構造相転移を示し、その相転移に伴って、そこで種々の物理量が連続的または不連続的な変化を示す。図1でI相と表わされているものは、八面体の変形がまだ秩序配列していない、いわゆる高温相である。これに対して、八面体の変形がきちんと秩序配列する低温相には、hexagonal 構造のII相と、monoclinic 構造のIII相とがある。そして、この高温相から低温相へは、 $\text{CsCuCl}_3$  や  $\text{CsCrCl}_3$  のように直接転移するものもあるが、多くの場合、八面体の変形が部分的に秩序配列した、いわゆる中間相(IV相またはV相)を経て移る。また、種々の物理量の変化の様子からみると、高温相および中間相から低温相への転移はいずれも1次であり、高温相から中間相への転移は2次である。

以下では、これらの“準1次元 Jahn-Teller結晶”にみられる構造相

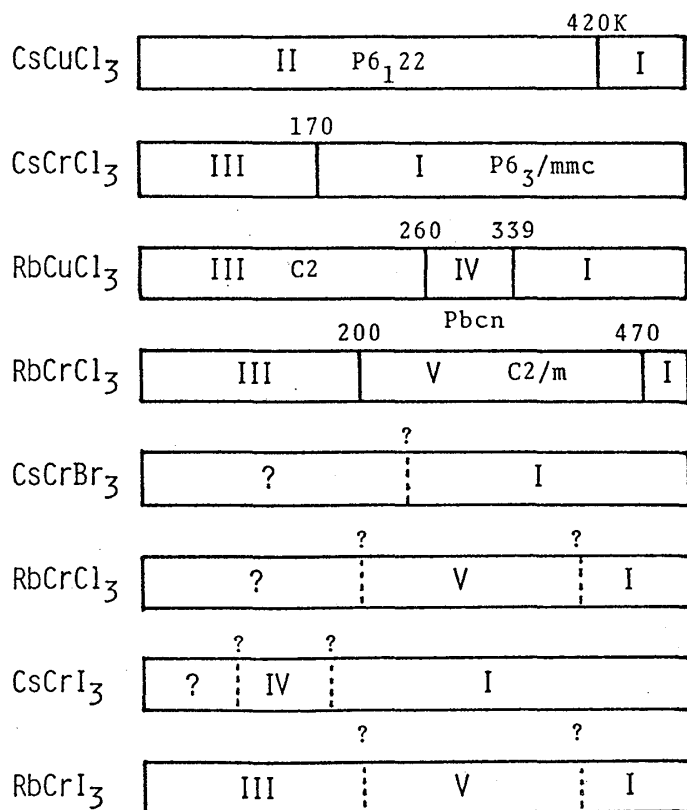


図 1

転移の、統一的な理解に対する1つの試みについて述べる。

## §2 秩序相における八面体の変形と配列

相転移を考える前に、各秩序相における chain 内の八面体の変形の配列について述べておく。Bイオンを含む八面体、つまり  $BX_6$  分子の変形と、Jahn-Teller 相互作用とを含むハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2}\mu(\dot{Q}_2^2 + \dot{Q}_3^2) + \frac{1}{2}\mu\omega^2(Q_2^2 + Q_3^2) + A \begin{bmatrix} -Q_3 & Q_2 \\ Q_2 & Q_3 \end{bmatrix} + BQ_3(Q_3^2 - 3Q_2^2) \quad (1)$$

のように書くことができる。ここで、 $Q_2$ 、 $Q_3$  は図2に示すような  $X^-$  の  $E_g$  モードの振動の基準座標である。後の2項は Jahn-Teller 相互作用を表わし、とくに最後の項は異方性エネルギーに相当する項である。

いま、第1近似として、運動エネルギーを無視して、 $Q_2$ 、 $Q_3$  を静的なパラメータとして扱うと、異方性を考えない場合のエネルギーは、よく知られた "Mexican hot potential" となり、その底は、図3に示すように、 $Q_2$ - $Q_3$  平面内、半径

$$\rho = \frac{|A|}{\mu\omega^2} \quad (2)$$

の円周上にある。一方、 $Cu^{2+}$ 、 $Cr^{2+}$  の八面体の変形に基く電子エネルギー準位の分裂が  $10^{-4} cm$  程度であることを考えると、八面体の状態は、常に断熱ポテンシャルの底つまり、図3の円周上にあると考えてよい。したがって、八面体の変形は、図3に示すように、 $Q_2$ - $Q_3$  平面の矢印で示すことができる。たとえば、図3の3つの矢印は、八面体がそれぞれ、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  軸方向に沿って伸びた変形を表わしている。そこで、chain に沿って隣り合った2つの八面体の  $x$ 、 $y$ 、 $z$  軸の関係を、図4のように定義しておく、図1の8つの1次元 Jahn-Teller 結晶にみられる中間相および低温相における chain の構造は、図5に示すように、平面表示によって表わすことができる。

図5から、たとえば、 $CsCuCl_3$  の低温相、つまり II 相の chain 構造は、伸びた八面体の連続であって、ただ、伸びる主軸方向が、chain に沿って、順に変化しているこ

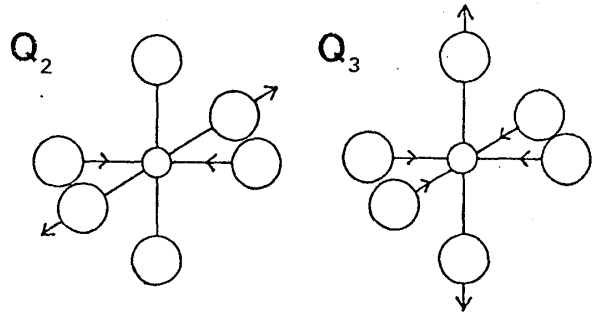


図 2

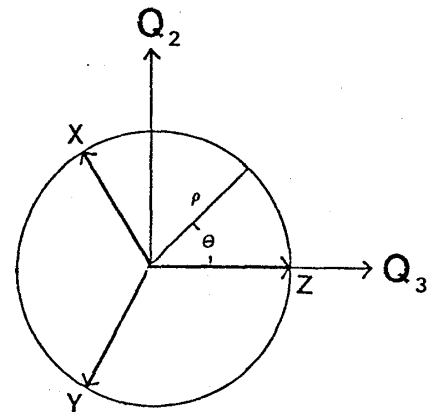


図 3

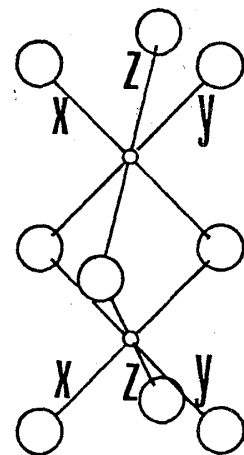
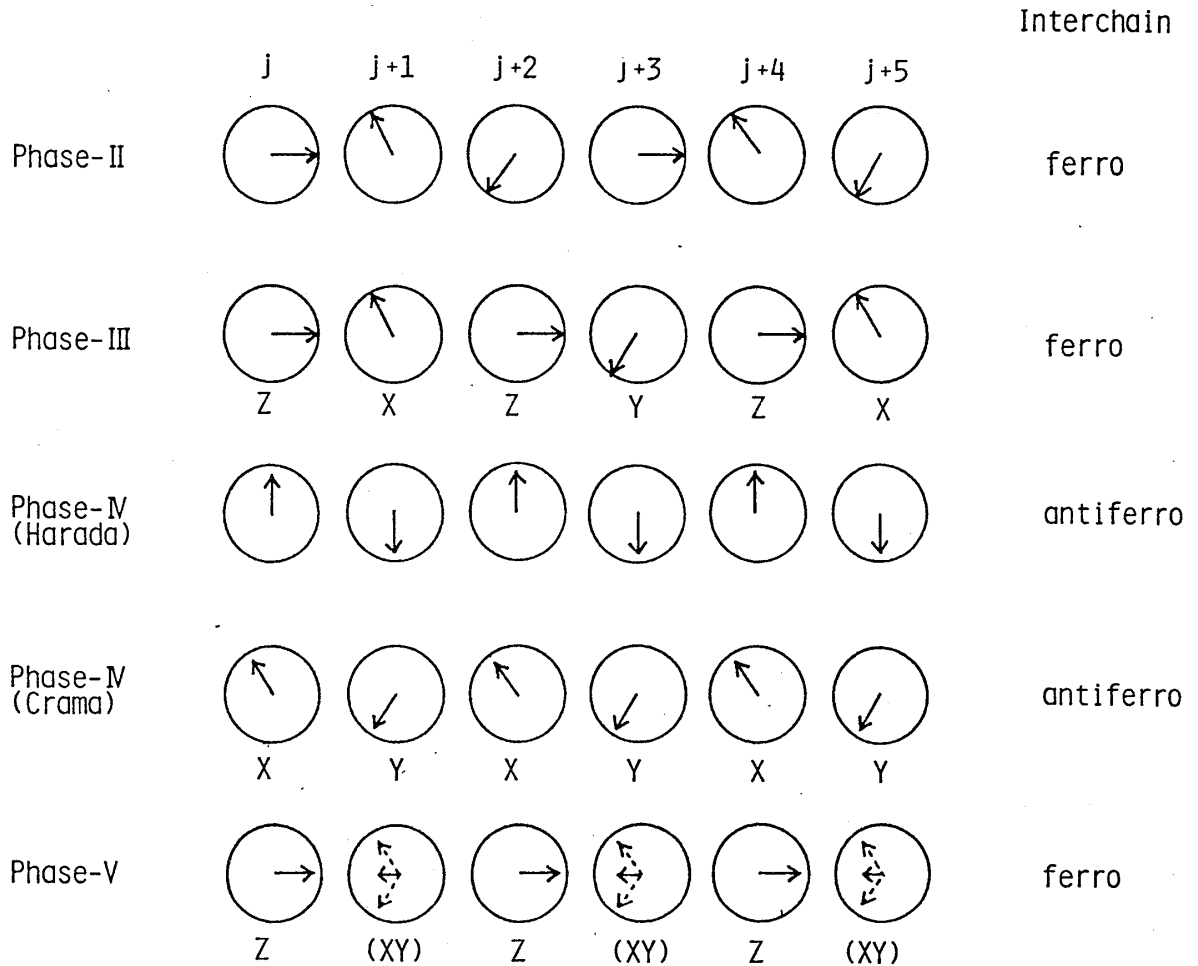


図 4

図 5



とがわかる。したがって、この構造はらせん型であって、右巻と左巻の2種類が現われる。実際に、低温相における  $\text{CsCuCl}_3$  には右旋性のものと左旋性のものがある。

### §3 八面体の結合と chain 内の基底状態

八面体の変形には、 $Q_2$ - $Q_3$  平面の円周上に同等なものが  $120^\circ$  ごとに現われる。そこで、隣り合った八面体の結合をエネルギーを、その位相差が  $\pm 120^\circ$  のとき最低になると仮定してみると、そのような結合ポテンシャルは、基準座標  $Q_2, Q_3$ , 或いは平面極座標  $\rho, \theta$  を用いて表わすと

$$\begin{aligned}
 V(j, j+1) &= \frac{C}{2} \{ (Q_{j+13} Q_{j3} + Q_{j+12} Q_{j2}) - \sqrt{3} (Q_{j+12} Q_{j3} - Q_{j+13} Q_{j2}) \sigma_{jj+1} \} \\
 &= C \rho^2 \cos(\theta_{j+1} - \theta_j + \frac{\pi}{3} \sigma_{jj+1}) \quad (3)
 \end{aligned}$$

のようになる。ここで、 $C$  は正の結合定数で、 $\sigma_{jj+1}$  は  $\pm 1$  の値をとる擬スピンである。(3)式で、 $V(j, j+1)$  は  $\sigma_{jj+1} = 1$  ならば、 $\theta_{j+1} - \theta_j = \frac{2}{3}\pi$  で、 $\sigma_{jj+1} = -1$  ならば  $\theta_{j+1} - \theta_j = -\frac{2}{3}\pi$  でそれぞれ最小値をとる。

一方、 $\text{Cu}^{2+}, \text{Cr}^{2+}$  の場合、ハミルトニアン(1)のオ4項の係数  $B$  はいずれも負である。したがって系の基底状態では、各八面体は  $x, y, z$  軸に沿って伸びている。こ

の八面体の伸びの連続は、 $\sigma_{jj+1}$  を決めれば一意的に決めることができる。そこで、 $\sigma_{jj+1}$  間に次のような相互作用を仮定してみよう

$$U(i, j) = -J_{ij} \sigma_{ii+1} \sigma_{jj+1} \quad (5)$$

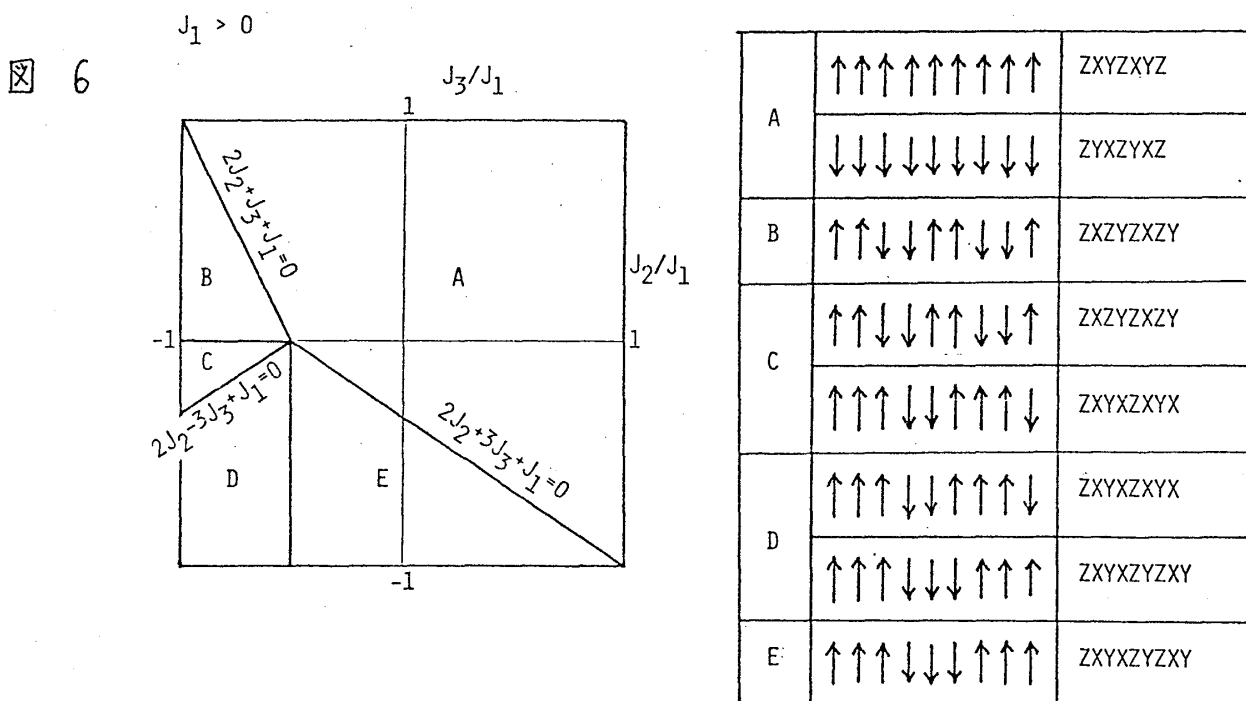
これは、 $j$  と  $j+1$  の組と  $i$  と  $i+1$  の組との間に、基準座標に関して次の形の相互作用があればよい。

$$U(i, j) = -U_{ij} \{ (Q_{i3} Q_{i+13} - Q_{i2} Q_{i+12}) (Q_{j3} Q_{j+13} - Q_{j2} Q_{j+12}) - \tau_{ij} (Q_{i2} Q_{i+13} - Q_{i3} Q_{i+12}) (Q_{j2} Q_{j+13} - Q_{j3} Q_{j+12}) \} \quad (6)$$

ここで、 $U_{ij}$  は結合係数で正、 $\tau_{ij}$  は  $\pm 1$  をとり、 $+1$  なら相互作用が斥力、 $-1$  なら引力を表わす。(5)式の  $J_{ij}$  と (6)式  $U_{ij}$ ,  $\tau_{ij}$  との関係は

$$J_{ij} = -U_{ij} p^4 \left(\frac{2\pi}{3}\right)^2 \tau_{ij} \quad (7)$$

で与えられる。したがって、擬スピン  $\sigma$  の基底配列は、1次元 Ising スピン系の基底配列に他ならない。オ3近接相互作用をとり入れた1次元 Ising スピン系の基準状態は、すでに Narita-Katsura および Kaburagi-Karamori によって調べられている。いま、 $J_1 = J_{jj+1}$ ,  $J_2 = J_{jj+2}$ ,  $J_3 = J_{jj+3}$  とおいて、Kaburagi-Karamori の結果を用いると、図6に示すように、5つの領域に分れて、4種類の基底配列が現われる。図の右の端の欄は、その基底スピン配列を、八面体の伸びの配列によりみかえたものである。準1次元 Jahn-Teller 結晶の低温相 (II相, III相) にみられる chain 構造は、その4種類のうちの2つに相当していることがわかる。また、 $\text{RbCuCl}_3$  の中間相 (IV相) に対し Crama が



与えた構造は、ここにはみられないが、 $J_1 < 0$  の場合に現われる。しかし、中間相と低温相で  $J_1$  の符号が変わるといふことは考えにくく、Cramaの構造は誤りであるものと思われる。

#### §4 準1次元 Jahn-Teller結晶の相転移

準1次元磁性体の場合にならって、chain間の短距離秩序は十分に発達しているものとして、面内の秩序のみを分子場理論によって議論してみよう。ただし、ここで云う短距離秩序とは、擬スピンの秩序だけを意味する。ハミルトニアン(1)のオ4項がそれ程大きくない場合には、八面体は必ずしも、伸びた状態になくてもよい。

さて、chain間の相互作用として、基準座標間に

$$V(l, m) = -V_{em}(Q_{j3}^l Q_{j3}^m + Q_{j2}^l Q_{j2}^m), \quad V_{em} > 0 \quad (8)$$

のような等方的な相互作用を考える。これが等方的であることは、結晶が六方晶系であることから要請される。しかし、結晶に自発歪が入ると chain間の相互作用は異方的となり、その場合は中間相が出現する。

以下、 $\text{CsCuCl}_3$  の場合について考える。 $\text{CsCuCl}_3$  は連続する3種類の異なる面から成るので、簡単のためにそれを1枚の面  $j$  に平均化して考えると、chain間の相互作用は

$$V(l, m) = -\frac{V_{em}}{2} \{ (Q_{j3}^l Q_{j3}^m + Q_{j2}^l Q_{j2}^m) + (Q_{j3}^l Q_{j3}^m + Q_{j2}^l Q_{j2}^m) \sigma^l \sigma^m \} \quad (9)$$

と表わされる。ここで、さらに、 $\sigma^l$  と  $\sigma^m$  の間に

$$-J_{em} \sigma^l \sigma^m, \quad J_{em} > 0 \quad (10)$$

の形の相互作用も考慮しておく。

$j$  面では  $\langle Q_2 \rangle = 0$  となるので、 $Q_3$  のみを考えると、 $Q_3$  および  $\sigma$  に働く分子場は、それぞれ

$$3V_{em}(\langle Q_{j3} \rangle + \langle Q_{j3} \rangle \langle \sigma \rangle^2), \quad (11)$$

$$6(J_{em} \langle \sigma \rangle + \frac{1}{2} V_{em} \langle Q_{j3} \rangle^2 \langle \sigma \rangle) \quad (12)$$

となる。したがって、 $\langle Q_3 \rangle$ ,  $\langle \sigma \rangle$  は、それぞれ

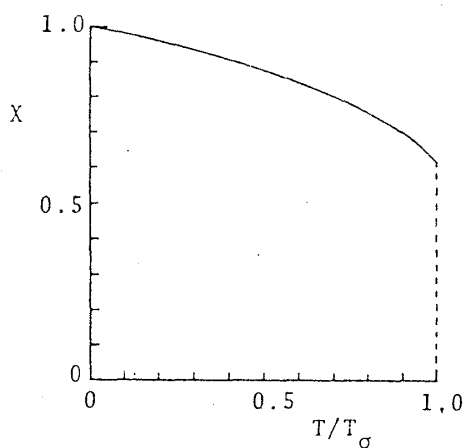
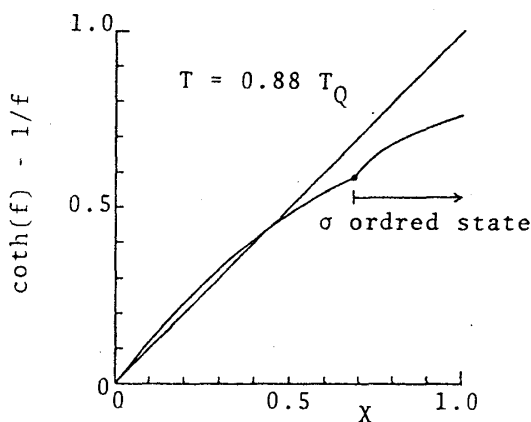
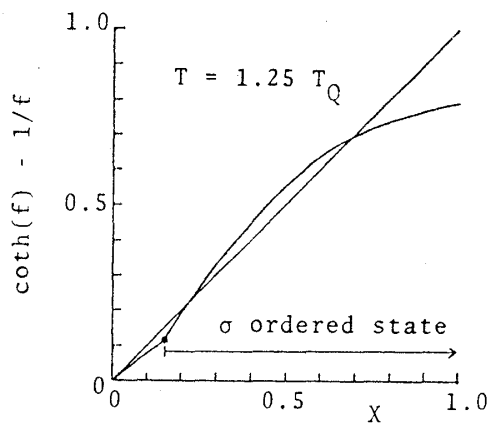
$$x \equiv \frac{\langle Q_3 \rangle}{Q_0} = \coth f - \frac{1}{f},$$

および

$$f(x, \langle \sigma \rangle, T) = \frac{3V_{em} Q_0^2}{kT} x(1 + \langle \sigma \rangle^2) \quad (13)$$

$$\langle \sigma \rangle = \tanh g$$

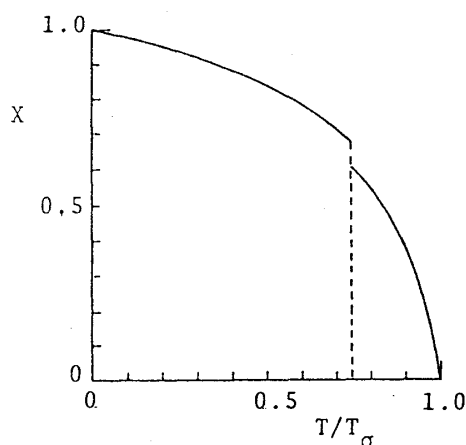
$$g(x, \langle \sigma \rangle, T) = \frac{3V_{em} Q_0^2}{kT} \left( \frac{2J_{em}}{V_{em} Q_0^2} + x^2 \right) \langle \sigma \rangle \quad (14)$$



$$J_{1m} = 0.2 V_{1m} Q_0^2$$

$$T_\sigma = 1.34 T_Q$$

図 7



$$J_{1m} = 0.1 \tilde{V}_{1m} Q_0^2$$

$$T_\sigma = 0.64 T_Q$$

$$\alpha = 1/2$$

図 8

で与えられる。そこで、各温度について図7(上)のようなグラフを描くと、同図(下)のように、 $\langle Q_3 \rangle$ を温度の関数として求められる。ここで、 $T_Q$ は $\langle \sigma \rangle \equiv 0$ としたとき2次転移の起る温度であって、 $V_{1m} Q_0^2 / k$ で与えられる。また、転移の起る温度 $T_\sigma$ は図7(上)の $\coth f - 1/f$ の曲線と $y=x$ とが接する温度よりも低い。この転移は1次であって、秩序相は $\sigma$ が秩序配列していることから“ $\sigma$ 秩序相”と呼ぶことができる。

$\text{CsCuCl}_3$ を除く他のJahn-Teller結晶は、低温相で単斜晶系に歪んでいる。そのような場合は、結晶の自発歪と $Q_2, Q_3$ とが結合するため、Chain間の相互作用が異方的になる。とくに、 $\text{RbCuCl}_3$ や $\text{RbCrCl}_3$ のようにその異方性が大きい場合には、図8にみられるように、 $\sigma$ の秩序が起る前に、 $Q_2$ または $Q_3$ が秩序状態に入って、中間相が現われる。したがって、この中間相は“ $Q$ 秩序相”とみることができる。また、図から明らかのように、高温相から $Q$ 秩序相への転移は2次転移で、 $Q$ 秩序相から低温相への転移は1次転移となるが、これは実際に高温相から中間相が2次で、中間相から低温相への転移が1次であることを一致している。