

14. 高分解能X線回折法による $\{N(CH_3)_4\}_2MnCl_4$ の  
圧力誘起整合-不整合相転移の研究

下村 晋

誘電体 $\{N(CH_3)_4\}_2MX_4$  ( $M=Mn, Fe, Co, Ni, Zn; X=Cl, Br$ ) は、温度、圧力、電場等の外的変化によりc軸方向に数多くの長周期構造を持つことが知られている。この物質群の圧力-温度相図は、幾何学的類似性から $1/2, 1/3, 2/5, 3/7$ 整合相と不整合相を含む一つの相図にまとめられた(一般化相図)。しかし、この一般化は各化合物について完全に当てはまるわけではなく、例えば $\{N(CH_3)_4\}_2MnCl_4$ では $2/5, 3/7$ 整合相が見いだされていない。一方理論的には、このような変調構造の出現機構は、競合する相互作用を持つモデル(例えばANNNIモデル)で理解されている。このようなモデルでは、競合の微妙なバランスのために無限数の整合相が現れる("Devil's staircase")が、現実の結晶でこの現象が実現されるか否かに興味をもたれている。

我々は、 $\{N(CH_3)_4\}_2MnCl_4$ について、 $2/5, 3/7$ 及びさらに理論が予言している長周期の整合相を探索することを目的とし、精密な温度、圧力制御のもとで、 $T=16.0\sim 23.0$  °C及び $P=150$ MPaまでの温度-圧力領域で、変調構造の振舞いを高分解能X線回折法により調べた。その結果、 $\{N(CH_3)_4\}_2MnCl_4$ について今まで見つかっていなかった $2/5, 3/7$ 整合相が存在することを明らかにし、 $\{N(CH_3)_4\}_2MnCl_4$ も一般化相図に含まれることを示した。さらに、 $5/11, 4/9, 7/16, 5/12, 8/19, 7/17$ 整合相をもこの物質で初めて見いだした。これらの長周期構造は他の化合物を含めても初めて見いだされたものである。以上の結果から、 $\{N(CH_3)_4\}_2MnCl_4$ の圧力-温度相図を作成した。今回得られた整合相は、簡単な関係から作られる階層構造によって統一的に理解でき、変調波数の圧力依存性は、次々と整合相に逐次相転移をする"Devil's staircase"的様相を示すことがわかった。実験的に得られた「圧力-温度相図」は、多数の整合相と不整合相を含む複雑な様相を呈し、ANNNIモデルにおける「相互作用-温度相図」と非常に類似していることがわかった。いままでこのような簡単なモデルによく対応する物質がなかったことから、この物質群は実験的、理論的対象として重要な系であるといえる。