

## 回折実験から見た構造相転移

野田幸男

千葉大学理学部物理

### 1.はじめに

強誘電体は巨視的な自発分極が発生し結晶に電場をかけるとD-Eヒステリシスループをえがくことが可能である。また、相転移温度直上では誘電率が発散的に大きくなる。同様に、強弾性体では巨視的な自発歪が発生し転移温度直上で弾性コンプライエンス定数が発散的に大きくなる。このように構造相転移はその転移に伴って種々の物性量が大きく変化するので理論物理のみでなく実験物理にとっても非常に魅力のある分野である。自発分極や自発歪のように物性量は多くの場合巨視的な量として測定されることが多く、またそのことが実用上でも大変重要である。実際、古くから電気石などが知られていたし、いまでも工業的に重要な部分をになっている。また、これらの相転移に対して「強誘電相転移」、「強弾性相転移」等と名前がつけられてきた。

一方、巨視的な電気特性に何か起こっているが誘電率の発散が途中で止まってしまう物質が色々見つかってきてこれらは「反強誘電相転移」と言う名前と呼ばれるようになった。また、誘電的性質に対してあまり顕著な特性を示さないがあきらかに巨視的性質が変化している物質も見付きこれらをひっくるめて「構造相転移」と以前は呼んでいた。最近では多くの種類の相転移が見つかってきており、時代と共に「improper、proper、ferro、ferri、antiferro、commensurate、incommensurate」等々の新しい概念と言葉で呼ばれるようになってきた。このままでは、出てきた現象すべてに新しい名前が必要になり、初めてこの分野を学ぶ人にとっては、人間の各部の骨の名前を覚える医学や組成ごとに固有名詞がついている金属学・鉱物学のように覚える苦勞が先だって理解するのが困難となるかもしれない。

本講義ではモードという概念で構造相転移を捉えればいかに見通しよく整理できるか、また、そのための実験は何が最適かを講義していく。また、対称性の理解が非常に重要であることを強調していく。

## 2. モードの凍結

構造相転移はなんらかの意味で原子変位を伴った転移であり、その原子変位は規準モードに結び付けられる。したがって、多かれ少なかれ構造相転移に伴って何らかのモードの異常が生じる。

問題にする原子変位の対象を便宜のために二つに分けよう。第一は個々の原子が微小変位しているときであり、この時は多くの場合、変位パターンが格子振動の基準モードになっている。このようなタイプの相転移を変位型と呼んでおこう。一方、分子基などが対称性によりいくつかの配向をとることが可能な場合があり、実際に熱的な運動にともなってこれらの等価な配置を飛び移っている物質がある。温度を下げていくとエントロピーの効果でこれらの配向のうちどれかをとって秩序化する。このような相転移を秩序・無秩序相転移と呼ぼう。もちろん、秩序・無秩序相転移でも、原子変位をフーリエ成分に分ければ格子振動の様に取り扱えるが通常は一塊として取り扱う。これらのモードの振る舞いをNO<sub>2</sub>分子の配向を例としてもう少し定量的に見てみよう。

分子の電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は図1で上向きの配置 $\rho_+(\mathbf{r})$ と下向きの配置 $\rho_-(\mathbf{r})$ が等確率でとっているときは平均値として

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = 1/2(\rho_+(\mathbf{r}) + \rho_-(\mathbf{r})) \quad (1)$$

と書き表される。あるいは、平均値からの差 $\Delta\rho(\mathbf{r})$ を

$$\rho_+(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle + \Delta\rho(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$$\rho_-(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle - \Delta\rho(\mathbf{r}) \quad (3)$$

と定義すれば、

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = 1/2(\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})) \quad (4)$$

となる。ここで、各unit cellでの電子密度は次のように書き表すと都合がよい。

$$\rho_j(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle + \sigma_j \Delta\rho(\mathbf{r}) \quad (5)$$

ここで、 $\sigma_j = \pm 1$ とする。jというunit cellで

上向きなら+をとるようにするし、下向きなら-をとるようにする。このように、擬スピン変数 $\sigma_j$ を使うと結晶中のすべての分子の配向が指定できる。次に、これらの、擬スピン変数間の相互作用を考えよう。例えばNO<sub>2</sub>分子なら永久双極子モーメントを持っているのでダイポール・ダイポール相互作用が存在する。相互作用ハミルトニアンは形式的にスピンの平行のときと反平行のときのエネルギー差をもちいて

$$H = 1/2 \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (6)$$

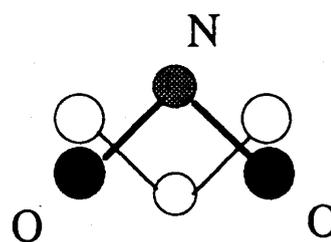


図1

NO<sub>2</sub>分子の配向

と書くことができる。ここで $\sigma_j$ のフーリエ変換を次のように導入する。

$$\sigma_j = 1/\sqrt{N} \sum \sigma(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (7)$$

このフーリエ逆変換は

$$\sigma(\mathbf{q}) = 1/\sqrt{N} \sum \sigma_j \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (8)$$

である。上記ハミルトニアンは簡単に式変形できて

$$H = 1/2 \sum_{\mathbf{q}} J_{\mathbf{q}} \sigma(\mathbf{q}) \sigma^*(\mathbf{q}) \quad (9)$$

となる。ここで、

$$J_{\mathbf{q}} = 1/N \sum_{ij} J_{ij} \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \quad (10)$$

と相互作用のフーリエ変換になっている。 $\sigma(\mathbf{q})$ は擬スピン変数 $\sigma_j$ のフーリエ級数の係数であるが、これは擬スピンの波の振幅と解釈してもよい。(9)式から分配関数を計算して振幅 $\sigma(\mathbf{q})$ の二乗平均をもとめると

$$\langle |\sigma(\mathbf{q})|^2 \rangle = k_B T / (k_B T + J_{\mathbf{q}}) \quad (11)$$

となる。この式から、 $k_B T + J_{\mathbf{q}} \rightarrow 0$ となる相転移温度( $T_c$ )を目指して $\langle |\sigma(\mathbf{q})|^2 \rangle$ が発散することになる。この量は一般化された感受率に対応している。 $T_c$ より低温では $\langle \sigma(\mathbf{q}) \rangle$ が有限となる。これらの振る舞いは低温で自発分極や自発歪が発生し、高温側で誘電率や弾性コンプライエンス定数が発散するのに対応している。実際、図1に対応する物質として $\text{NaNO}_2$ があり、低温では強誘電体である。ハミルトニアン(6)の代わりに変数が原子の微小変位するときにはフォノンの振幅が出てくるし、擬スピンとフォノンの結合した系など色々な場合が存在する。ここで注意してもらいたいのは、 $\langle \sigma(\mathbf{q}) \rangle$ や $\langle |\sigma(\mathbf{q})|^2 \rangle$ の足についている $\mathbf{q}$ が逆格子のブリルアーン境界内の任意の値をとれることである。例えば $\mathbf{q}=0$ なら空間的に一様な波であり、 $\mathbf{q}=1/2\mathbf{a}^*$ なら $\mathbf{a}^*$ 方向のゾーン境界の波であり一つおきに擬スピンの向きが逆転していることになる。前者は「強誘電体」に対応しており後者は「反強誘電体」に対応していることは容易に想像がつくであろう。実際の相転移では式(8)の無限にある $\mathbf{q}$ の和のうちの特別な $\mathbf{q}$ のみが効いてくる。つまり、その振幅 $\sigma(\mathbf{q})$ のみが飛び抜けて大きくなっておこるのである。このように相転移を捉えると $\mathbf{q}=1/3\mathbf{a}^*$ なら低温で三倍周期の構造となる相転移であり、どのような相転移でも統一的に記述できることとなる。さらに、 $\mathbf{q}=\mathbf{q}_0\mathbf{a}^*$ と $\mathbf{q}_0$ が無理数でも構わない。この時には、いわゆる「不整合相転移」と呼ばれているものとなる。すべての相転移が、ある $\mathbf{q}$ で起こり、高温では $\langle |\sigma(\mathbf{q})|^2 \rangle$ が $T_c$ で発散し、低温で秩序変数 $\langle \sigma(\mathbf{q}) \rangle$ が発生することとなる。このような現象を、擬スピンのモードがある $\mathbf{q}$ で凍結したと言う。この言葉は、格子振動のときには、変位が徐々にゆっくりした運動(ソフトフォノン)となりついには動

かなくなってしまう（凍結する）ことからきている。

実際の相転移ではもう少し複雑で次のような注意がいる。ランダウ流の自由エネルギーで書くと

$$F=1/2cu^2+1/2\alpha\sigma(\mathbf{q})^2+1/4\beta\sigma(\mathbf{q})^4+du\sigma(\mathbf{q})^2 \quad (12)$$

のように歪 $u$ と擬スピンの相互作用があるとしよう。係数 $c$ 、 $\beta$ 、 $d$ は温度変化しないとし $\alpha$ は $(T_c-T)$ と温度変化するとする。ここで、 $\mathbf{q}$ と $-\mathbf{q}$ が必ず存在するようにエネルギーは作られている。この式から安定条件を調べると

$$\langle\sigma(\mathbf{q})\rangle\propto(T_c-T)^{1/2} \quad (13)$$

$$u\propto(T_c-T) \quad (14)$$

となり、温度変化の様子は違いますが $\langle\sigma(\mathbf{q})\rangle$ と $u$ がともに秩序変数のように振る舞うこととなる。しかしながら、式(12)のなかで係数が温度変化しているのは $\sigma(\mathbf{q})$ であり $u$ の係数は温度変化していない。 $u$ が秩序変数のように振る舞うのは相互作用を通して $\langle\sigma(\mathbf{q})\rangle$ に引きずられる形で温度変化しているためである。このことは感受率を見れば良く分かる。 $\sigma(\mathbf{q})$ の感受率 $\chi$ と $u$ の感受率 $S$ はそれぞれ

$$\chi=1/\alpha \quad (15)$$

$$S=1/c \quad (16)$$

となって、 $\sigma(\mathbf{q})$ の感受率 $\chi$ のみが温度変化して $u$ の感受率 $S$ は温度変化しないことが分かる。このことと式(12)から、相転移の本当の起源となっている $\sigma(\mathbf{q})$ の方をprimary order parameter と呼び、温度変化しているが相互作用により引きずられて出てきたものを secondary order parameter と呼んでいる。したがって、相転移現象を理解するためには、何が本当の秩序変数であるかを見つけること、逆格子空間のどの $\mathbf{q}$ が重要かを調べる必要がある。

### 3.回折における構造因子

この講義ではモードの凍結をみるのに中性子散乱やX線回折実験が果たす役割について概観し、逆格子空間で相転移を眺めればいかに見通しがよいかを示す。特に、中性子散乱では、逆格子空間の任意の位置でのフォノンのエネルギーを測定することが出来る。このことは非常に重要で、様々な物性測定手段では長波長のフォノン、つまりゾーンセンターのフォノンしか測定できない。一方、構造相転移は様々な波数、つまり逆格子空間の様々な位置でおこる。このような一般的な意味での構造相転移を直接的に研究できるのは中性子散乱とX線散漫散乱だけであり、巨視的な量を主として

測定している分野の人はしばしばゾーンセンター以外での相転移をゾーン境界型とか非整合型とか特別の名前で呼ぶ。しかしながら、散乱実験からみると第2章で見たようにこれらの相転移はすべて統一的に取り扱われる。

ここでは再度擬スピンを例にとり説明しよう。式(7)で特別のモードのみが重要として

$$\sigma_j = \sigma(q_0) \exp(iq_0 \cdot r_j) \quad (17)$$

と表わされるとしよう。このような時にX線や中性子回折の散乱強度

$$F = \sum f_j \exp(-iQ \cdot r_j) \quad (18)$$

の式は次のようになる。図1のNO<sub>2</sub>分子より簡単なCN分子で考えて見よう。たとえば、KCNの様な物質を想像すればよい。図2で $\sigma_j=1$ に対応して炭素が $+\Delta r$ に有り、 $\sigma_j=-1$ に対応して炭素が $-\Delta r$ に有るとする。炭素の原子散乱因子を $f_1$ 、窒素の原子散乱因子を $f_2$ とする。完全に無秩序状態にあるとすると(18)式は

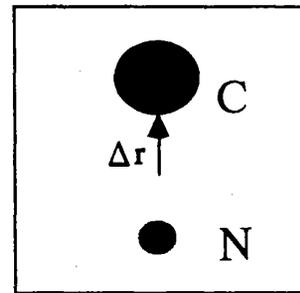


図2

CNのような棒上の分子の場合

$$F = \sum 1/2(f_1 \exp(-iQ \cdot \Delta r) + f_2 \exp(iQ \cdot \Delta r) + f_2 \exp(-iQ \cdot \Delta r) + f_1 \exp(iQ \cdot \Delta r)) \times \exp(-iQ \cdot r_j^0) \\ = \sum ((f_1 + f_2)/2 \exp(-iQ \cdot \Delta r) + (f_1 - f_2)/2 \exp(iQ \cdot \Delta r)) \times \exp(-iQ \cdot r_j^0) \quad (19)$$

と、平均の分子が存在するとして計算すればよい。ここで $r_j^0$ は分子の中心にとっている。 (19)式を形式的に次のように書き表わして見る。

$$= \sum [((f_1 + f_2)/2 + (f_1 - f_2)/2 \sigma_j) \exp(-iQ \cdot \Delta r) + ((f_1 + f_2)/2 - (f_1 - f_2)/2 \sigma_j) \exp(iQ \cdot \Delta r)] \times \exp(-iQ \cdot r_j^0) \quad (20)$$

このように書くと、 $\sigma_j=0$ なら(19)の平均の構造を、また $\sigma_j=+1$ と $\sigma_j=-1$ ならそれぞれ上向きと下向きの状態の構造因子Fを正しく表現していることが分かる。(20)式を変形して

$$F = \sum [(f_1 + f_2)/2 (\exp(-iQ \cdot \Delta r) + \exp(iQ \cdot \Delta r)) + (f_1 - f_2)/2 (\exp(-iQ \cdot \Delta r) - \exp(iQ \cdot \Delta r)) \sigma_j] \times \exp(-iQ \cdot r_j^0) \\ = \sum [ \langle F(Q) \rangle + \Delta F(Q) \sigma_j ] \times \exp(-iQ \cdot r_j^0) \quad (21)$$

と書ける。ここで擬スピンのモード式(17)を代入すると、

$$F = \langle F(Q) \rangle \delta(Q - Q_0) + \Delta F(Q) \sigma(q_0) \delta(Q - q_0 - Q_0) \quad (22)$$

となる。ここで、 $Q_0$ は $h a^* + k b^* + l c^*$ と表わされる逆格子の格子点である。第一項は無秩序状態の平均の構造因子であり第二項が相転移にともなって新しく発生するブラッグ

反射に対応する。つまり、式(17)で表わされる擬スピンのモードが凍結すると式(22)に従って $Q=Q_b+q_0$ に新しい反射が出現するのが観測される。式(22)の $\Delta F(Q)$ は

$$\Delta F(Q)=2i \sin((Q_b+q_0) \cdot \Delta r)$$

となり、もし $\Delta r$ が小さければ

$$\Delta F(Q)\sim 2i((Q_b+q_0) \cdot \Delta r)$$

となる。

以上の取扱は、原子の微小変位の時も同様であり、格子振動あるいはフォノンの振幅が $\sigma(q_0)$ の代わりに出てくる。以上のことより、少なくとも回折実験を行えば相転移を引き起こしているモードの周期 $q_0$ が直接的に見えてくるのが理解できるであろう。それではモードが凍結する前、つまりまだ運動しているときはどうなるであろうか。この時は、フォノンの例のほうが分かりやすい。ここでは詳しく書かないが、フォノンの振幅を $U(q_0)$ と書けば同様の議論でエネルギーの項も入れて

$$F=\langle F(Q) \rangle \delta(Q-Q_b) + \Delta F(Q) U(q_0) \delta(Q-q_0-Q_b) \delta(\omega-\omega_0) \quad (23)$$

と書ける。ここで、フォノンのエネルギーを $\omega_0$ とした。従って、第二項は動的な構造因子となっている。もし、 $\omega_0 \rightarrow 0$ となればこれは静的な構造因子となり新しいブラッグ反射が出現することになる。じっさい、 $\omega_0$ が徐々にソフトになりついには $\omega_0 \rightarrow 0$ となる現象が見つかっている。この実験を行うには、逆格子空間( $Q$ )とエネルギー空間( $\omega$ )を同時に測定できる中性子散乱の実験が有効である。

#### 4. 実験装置と結果

以上示した散乱の式を実際に応用するにはいくつかのノウハウが必要である。特に、構造相転移が高温や低温あるいは高圧などの極端条件化で起こるためであり、対称性の変化に対応する新しいブラッグ反射がどこに現われるかをまちがいに探し出す必要があるからである。講義では中性子散乱の装置、2軸X線回折装置とクライオスタット、イメージングプレートを使用した低温写真法、低温用4軸回折装置の例とともに多くの物質での測定例を示す予定である。

このテキストでは $K_3D(SO_4)_2$ の例だけを示しておくこととする。この物質はD塩だと84Kで相転移するがH塩だと相転移しないという大きな同位元素効果を示す物質である。最初のころは構造相転移ではないという意見もあったが、次のような実験で何が起きているか明確になった。15Kで振動写真とワイセンベルグ写真をとると様々な位置に超格子反射が現われていることが分かった。主として現われるのは $(0 \ k \pm 1/2 \ l \pm 1/2)$ とい

ラゾーン境界のV点と呼ばれる場所である。つまり(+ +)の点 $q_1$ と(+ -)の点 $q_2$ の2カ所が同時凍結したこととなる。それ以外に $q_1+q_2$ のZ点にも超格子反射が現われていた。この点は室温相の空間群 $A2/a$ のうちA-格子のために消えていたところであり基本単位格子を取ればゾーン境界になっている。それ以外に $q_1-q_1$ とでも表わせる $\Gamma$ 点にも新しい反射が現われる。これはa-glideで消えていた点である。これらの新しく発生するブラッグ反射の強度と室温相でも出ている反射の強度を比較すると次のようになる。それぞれイメージングプレートに写っている反射で一番強そうなもので比較すると0,0,6、0,2.5,21.5、0,0,21、19,0,-16反射の強度比で63000、81、2.8、0.3となり(カウンターで測定した値でcps)、実に $10^5$ のダイナミックレンジとなる。最後の0.3は実際はS/Nで1以下なので限界といってもよく、カウンター法で最終的に確認しないと自信をもてないものである。これらの反射で代表的な点の温度変化を図3に示す。上がV点、下がZ点での超格子反射の温度変化を示している。共に秩序変数のように振る舞うが温度変化の様子は違ってV点の強度の二乗がZ点の強度の温度変化と一致している。この点は式(13)、(14)で説明した通りになっている。また、相転移温度以上で散漫散乱の有無を調べて見ると、Z点では見つからなかったがV点では図4に示すように散漫散乱が観測され、式(15)、(16)で説明した通りになっている。このような例はいくらでもあり講義では様々な例を紹介する。

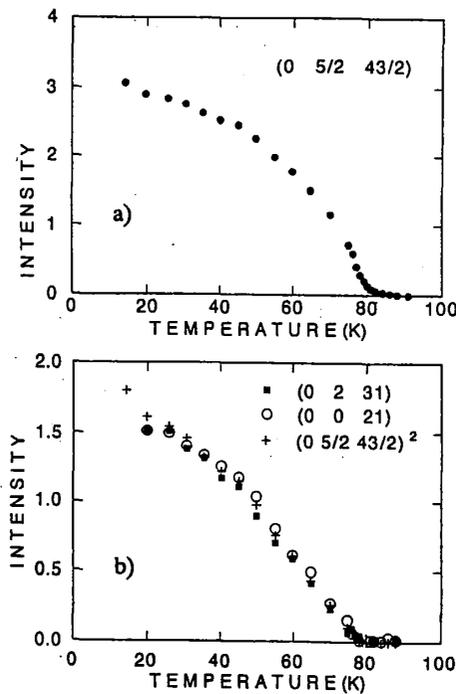


図3

$K_3D(SO_4)_2$ の超格子反射の温度変化

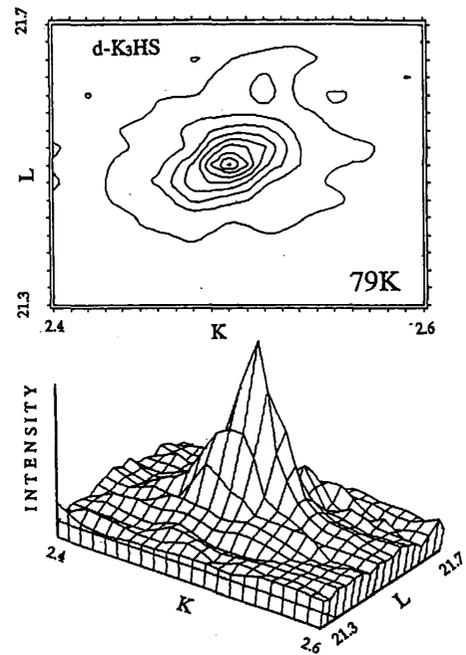


図4

$K_3D(SO_4)_2$ の散漫散乱