

低次元 Jahn-Teller 格子系 CsCuCl₃ のジャイロトロピック相転移

東京工業大学 理工学研究科 飯尾勝矩

§1 はじめに

結晶構造の相転移において、転移の主秩序パラメータがカイラリティとなるものを Gyrotropic 相転移(旋回相転移)と呼ぶ。[1] 鏡映対称性の破れに伴い旋光性がその特性を反映し、旋回テンソルが格子系のカイラリティの自由度と結びついている。旋光性を示す物質は数多く存在するが、旋回相転移を示す物質は、今までの所、標記の CsCuCl₃ と (C₅H₁₁NH₃)₂ZnCl₄ のみのようである。光学的に観ると後者は 2 軸性のため、複屈折の効果が偏光解析に重畳し、旋光性のみを素直に測定することには適していない。CsCuCl₃ は旋回相転移を研究する最適の物質と言える。この系は 1 次元鎖を構成する Cu²⁺ スピン間の交換相互作用が強磁性的で、鎖上の隣接スピン間に *D*-ベクトルの有効成分が *c* 軸に平行に配列する Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用が働き、また、スピンは弱い面内異方性を持つことから、反強磁性磁気秩序相で *c* 軸に沿ってプロパースクリュー構造を取ることが特徴である。カイラリティを持つ格子構造の上に、ヘリカル・スピン構造が秩序化する類まれな物質である。[2] しかし、残念ながら磁気相転移(10.4K)と格子相転移(423K)の温度が大幅に違うことから、スピン系と格子系の両カイラリティ間の相互作用に起因するような現象は観測されていない。スピン構造のカイラリティは格子構造により決まるので、そのカイラル秩序が内在するスピン自由度から発現するものではない。しかし、この系の構造相転移は典型的なカイラル秩序の相転移であり、その起源が Cu²⁺ 電子状態の Jahn-Teller 効果に起因し、しかも低次元的と考えられる一つの典型である。以前、このような興味から旋回相転移について光学的な旋光性及び複屈折の実験を行い、また、Cu²⁺ イオンを非 Jahn-Teller イオンの Mn²⁺ で希釈した系の転移点降下を調べたことがある。温故知新の立場から本稿を通して旋回相転移に関わる話題を提供する。なお、協力的 Jahn-Teller 相転移を秩序-無秩序型の 3 状態-Potts model で記述して希釈効果を検討した Moto and Ishikawa (1984) の仕事を併せて紹介したい。

§2 CsCuCl₃ の構造相転移の逐次性

示差熱その他の測定により、融点以下で構造的に 4 相あるのではないかと指摘されていた。[3] 旋回転移点(423K)以下の構造は図 1 に示すように *c* 軸に沿った Cu²⁺ はヘリカル配列をとる。すぐ上の相は 2 つの候補(P_{6₃/mmc} と P_{6₃cm})が挙げられている。P_{6₃cm} の場合、KNiCl₃ 系の最近の研究から構造相転移の逐次性が複雑になることが明らかにされているので、多相という点では附合するが、この対称性に特有な極性構造を確認した誘電性に関わる実験事実は得られていない。[4] Hirotsu は、P_{6₃/mmc} を高温相の対称性と見なし、この協力的 Jahn-Teller 転移につき、群論を用いヘリカル変位が高温相の波数 $\pm q_0 = (00 \pm 2\pi/c)$ の E₁ フォノンモードの線形結合で表されること、及び Landau 理論に基づき一次相転移についても説明している。[5]

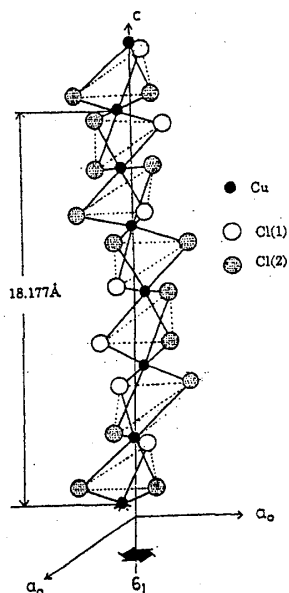


図1 CuCl₃鎖のヘリカル構造

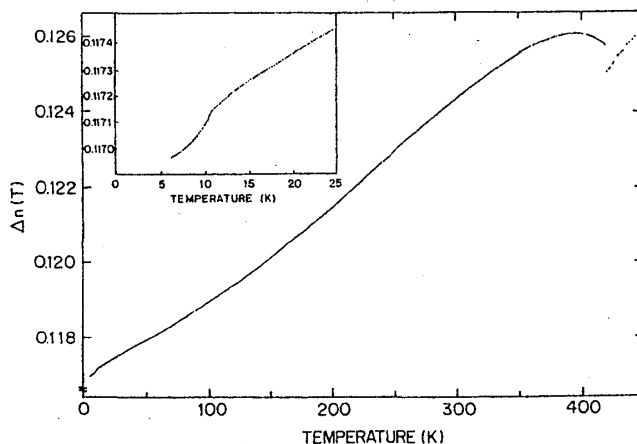


図2 波長 632.8nm に対する複屈折の温度依存性

§3 光測定

3-1 複屈折、旋光性の温度依存性

図2は複屈折 $\Delta n = n_c - n_o$ の磁気(10.4K)及び構造相転移(我々の測定では 147°C(420K)に昇温の転移が見られる)を含む全温度領域のデータを表す。両相転移の特徴が反映されている。1次元強磁性から3次元反強磁性のクロスオーバーが見られ、比熱の臨界指数が検討出来る。[6]、[7] 一般に、複屈折の格子部分の特徴として、高温では温度に比例して複屈折が変化するが、この系では温度上昇に伴いかなり低い温度から構造相転移の前駆現象が見られる。水溶法で作成した試料の昇温における旋光性の温度変化を図3に示す。1次転移で旋光性が消失する。高温側から転移点を通り過ぎて温度降下するとき、旋光性は回復せず、ラセミ化が起こる。([5]のデータと一致)カイラリティは秩序化しないとも解釈できる。特に、磁気相転移点の上下で旋光性を入念に測定したが有意な温度変化は見られなかった。この系ではヘリカル構造のピッチが変わらないから、旋光性の温度依存性は変調の振幅のみに依存する。

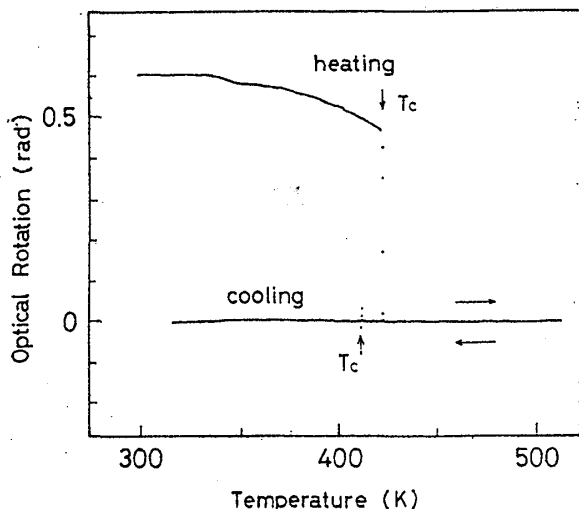


図3 水法で作成した試料の旋光性の温度依存性

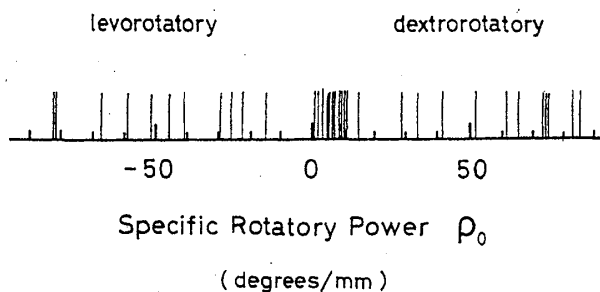


図4 右旋性、左旋性の判別 ($\rho_0 > 0$ は右旋性)

なお、温度降下で転移点を通過する際、右、左旋光性を選ぼうとしているようにデータが大きく揺らぐことが見みられて興味深い。この温度領域の旋光性の揺らぎは旋回転移に固有の現象であると考えられるが、1次転移なので深追いし難い。

3-2 右旋性、左旋性の検討

以前から水溶法で育成した結晶は右ネジ構造が多いとの通説があるので多数の試料で旋光性を確かめた。ただし旋光角の測定には 180° の不確定が生じるので、1枚のc板を光路に対して回転させて path-length を変えて偏光解析する手法を開発した。[8] その詳細は省くが、図4のように、右旋性と左旋性が $\pm 85^\circ$ 上限、下限として分布していることが判った。最大値を持つ結晶は単分域にあると考えられる。それ以外の試料は鎖内でヘリシティが途切れいているのか、鎖内は途切れていないが鎖間に相関がないのか不明である。右旋性の頻度は68.4%(23/34)であった。右旋性と右巻き構造の対応は光り波長にも依存するので、X線、中性子回折などの手法で絶対構造を決める必要がある。Cs吸収端のX線の異常分散を利用して右ネジのヘリカル構造が優位であることを測定した報告が、その後、なされている。[9]

3-3 旋光性制御の試みと超イオン導電性

旋回相転移の共役場は電場と応力に依存する electro-mechanical force で、 $P6_3/mmc$ を原型相としたとき、 $CsCuCl_3$ の場合は、 $E_x\sigma_{xz} - E_y\sigma_{zx}$ である。[1] 高温相で対応する場を工夫し、ヘリカル構造の単分域化を試みた。しかし、図5に示すように432Kより高温側の約 $190^\circ C$ で超イオン導電性が起こり高圧電場を印加することが困難なことが判った。高温側で指摘されている複数の構造はこの超イオン導電性の発現と絡んでいる可能性が高い。

§4 希釈効果による転移温度降下と3状態-反強磁性 Potts Model

Cu を Mn に置換するとかなり大きく転移点が降下することが見出された。Jahn-Teller イオンの1次元鎖内の相関が置換により途切れる効果と想定した。なお、 $CsCu_{1-p}Mn_pCl_3$ ($p < 0.04$) のX線 powder pattern は $CsCuCl_3$ の pattern と位置、強度ともに良く一致していた。図1の Cl_3 面を共有する歪んだ八面体の連鎖（互いに平行でない八面体の面對の連鎖）は積み木細工の重なりと理解できる。八面体の等価な3方向の主軸の1つが Jahn-Teller 歪みで伸びていることに注目すると、転移温度以下ではc軸に沿って3種類の歪みが排他的に秩序化し、転移点以上では秩序性が失われている。1つの八面体の歪みが周囲の八面体の歪みに与える影響を八面体間相互作用の3状態 Potts Model として表現すると、相互作用は鎖内で反強磁性的になっている。このような描像に立ち、Moto 等は $CsCuCl_3$ の Jahn-Teller 転移は秩序-無秩序型として準1次元的3状態-反強磁性 Potts Model で記述し、不純物は相互作用を持たないサイトとし、希釈系 $CsCu_{1-p}Mn_pCl_3$ の転移をクエンチ・サイトモデルに基づき理論的に扱った。[10] なお、鎖内では長距離的な可能性を配慮して、n.n.及び n.n.n は反強磁性的な J_1 、 J_2 、最近接鎖間に強磁性的な $2J_3/z$ があると置き、 J_3 を分子場で扱っている。図6は相互作用パラメータの値を妥当な範囲で取り、クラスター近似、pair 近似により「転移温度の濃度依存性」を計算し実験結果と比較したものである。彼らは、このモデル計算程には転移点降下がないことから、Jahn-Teller 効果の弾性的相互作用はもっと長距離的ではないかと指摘している。

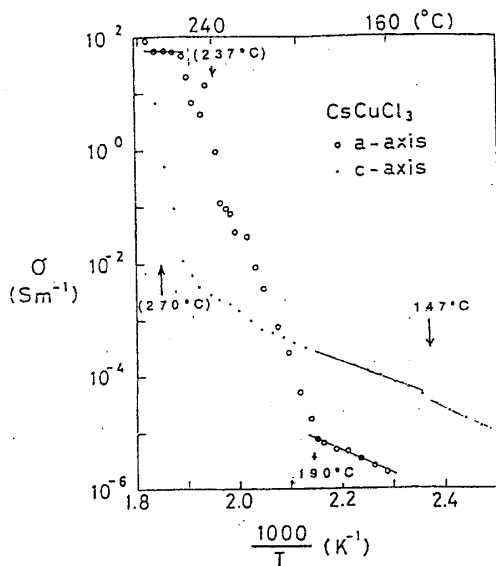


図5 電気伝導度の温度依存性

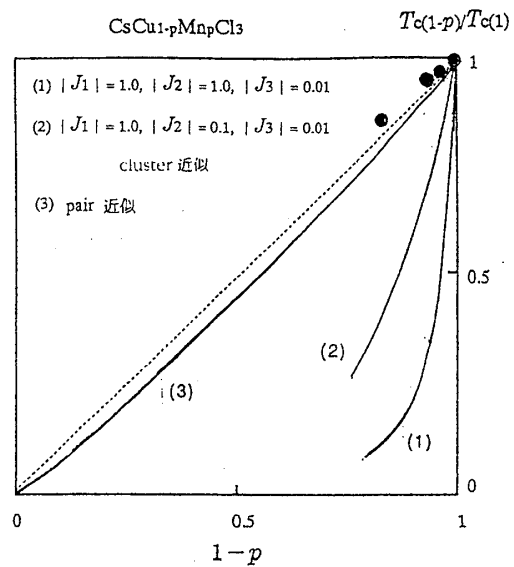


図6 3状態-反強磁性 Potts Model に基づく
転移温度の非 Jahn-Teller イオン濃度依存性

§4 協力的 Jahn-Teller 効果と次元性

このように、CsCuCl₃ の構造相転移が擬 1 次元 Jahn-Teller 効果で特徴付けられるのか否かは未解決である。他にも Cu²⁺ の協力的 Jahn-Teller 相転移(c-JT)に関連して興味深い系がある。例えば、2 次元 Jahn-Teller 系とみなせる Rb₂CuCl₄ 系と K₂CuF₄ 系である。それぞれの仲間には、Rb₂CuCl₄ 系では、Rb₂CuCl₄ (T_{c-JT} = 496K, T_N = 13.7K)、Rb₂CuCl₂Br₂ (T_{c-JT} = 498K, T_N = 17.2K)、(NH₄)₂CuCl₄ (T_{c-JT} = (533)K, T_N = 11.2K)、K₂CuF₄ 系では、K₂CuF₄ (T_{c-JT} = 943K*, T_c = 6.25K *) Rb₂CuF₄ (T_{c-JT} = 906K*, T_c = 6.05K *)、Cs₂CuF₄ (T_{c-JT} = 838K*, T_c = 4.2K *)がある。3 次元 Jahn-Teller 系と考えられる結晶は KCuF₃ (T_{c-JT} = 943K*, T_N = 39.8K)である。(*I.Yamada: 私信)

これらの T_{c-JT} の起源について、回転モードが凍結する変位型なのか、軌道整列の秩序-無秩序型なのかを確かめる実験は有意である。まずは、誘電的、圧電的物性を明らかにする必要がある。いずれの T_{c-JT} もかなりの高温であるが、このような視点からの実験が待たれる。

Reference

- [1] C. Konak, V. Kopsky and F. Smutny: J. Phys.C.Solid State Phys.11(1978)2493.
- [2] K.Adachi, N.Achiwa and M. Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 545.
- [3] J. Fernandez M.J.Tello, J.Peraza, and E.H.Bocanegra: Mat.Res.Bull. 11(1978)1161.
- [4] K.Morishita, N.Nakano, T.Kato, K.Iio and T. Mitsui: Ferroelectrics 217 (1998)207.
- [5] S.Hirotsu: J. Phys. C8(1975)L12. J. Phys.10(1977)967.
- [6] H.Hyodo, K. Iio and K. Nagata: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 1545.
- [7] T. Kato, K. Iio and H.Tanaka: Read at the annual meeting of Phys. Soc. of Jpn. Tokyo 1990.
- [8] M.Sano, K. Iio and K.Nagata: Jpn. J.Appl.Phys. 25[4](1986)627.
- [9] Y.Hata, K. Koiso, K. Yamamoto, Y. Takahashi, E. Kita, F. P. Okamura, K. Oshima and A. Tasaki: Read at the annual meeting of Phys. Soc. of Jpn. Kanazawa 1996.
- [10] A.Moto and T.Ishikawa (1984):unpublished.
A.Moto: Master thesis Dept. of Physics, Tokyo Institute of Technology (1984).