
講義ノート

中性子散乱と構造相転移

大阪大・基礎工 山 田 安 定

(1984年12月3日受理)

§1 Introduction

固体は、圧力、温度等の外部環境のきわめて広い範囲にわたって安定に存在する物質の状態であるが、ある特別の条件下では、突然原子配列の対称性が変化することがある。これが固体の相転移現象であるが、以下の観点から、この現象は固体物理学の中で中心的課題の位置を占めている。

物理的に見て、状態Aから状態Bへの「転移」の臨界点とは、両相の自由エネルギーが等しくなる点であり、そこでは物理量のゆらぎが非常に大きくなり、これに応じて種々の物質定数（一般的な感受率）が発散的に増大する。また、このような発散の性質は、通常は観測にかからない物質のミクロな性質をあらわに反映する。これはまさに社会における革命期（そこでは人心のゆらぎが大きくなり、人々の感受性が鋭くなる。また普通はおもてに現われない人間の深層心理が顕在化する。）と同じ種類の現象であり、この意味で、固体物理学における相転移研究とは、「固体の革命期」の研究である、と端的に位置づけられるであろう。

一方、そのような固体におこる臨界的ゆらぎの性質を観測する有効な手段として、中性子散乱がある。構造の相転移に関与するゆらぎとは、もともと原子の振動であるから、このような原子振動の波長や振動数とほぼ合致する中性子の波動としての性質が、実験的プローブとして特に有効となるわけである。

この講義では、固体からの中性子散乱の機構、構造相転移の現象論、およびミクロな理論を述べ、最後に、これらを合わせて種々の実例について、散乱実験によって構造相転移がどのようにに説明されたかについて説明する。

YAMADA, Yasusada

記録：京大・理 物理 松下栄子

§ 2. 中性子分光

(i) 中性子の性質・中性子源

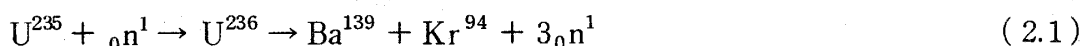
中性子は質量 $M_n \approx 1$ (m. u) で, decay time = 12.8 (min) と長く, 実験範囲内で安定である。中性子の de-Broglie 波としての波動的性質について, 光子や電子と比較してみると, 表 1 のようになる。ただし, 原子配列のオーダーである $1\text{\AA}$ の波長に対してまとめている。中性子はそのエネルギーに応じて呼び方が変わるが,

表 1 からわかるように, ここでは波長 λ がちょうど固体の原子間隔に相当する, 遅い中性子ないしは冷たい中性子と呼ばれる領域 ($E \sim \text{meV}$ 程度) のものが対象となる。

表 1

	$\lambda (\text{\AA})$	$v (\text{cm/sec})$	$E (\text{eV})$
光 子	1	3×10^{10}	12410
電 子	1	7.2×10^8	149.1
中 性 子	1	3.96×10^5	0.0819

中性子は原子炉において, U^{235} から次の反応式に従ってとり出せる。



単位時間, 単位面積当たりどれだけの中性子がとり出せるかは, 原子炉のパワーから反応の数を計算して,

$$j = \frac{\text{反応した数}}{N_0 \cdot \sigma} \quad (2.2)$$

の式から予想することができる。(ただし, N_0 は U^{235} の数, σ は反応の断面積である。) 従って, 中性子が流れ出てくる beam hole (断面積 A , 長さ L) での中性子束 ϕ の強度 I は

$$I = \frac{A^2}{4\pi L^2} \phi \quad (2.3)$$

で求められる。普通 $I \approx 5 \times 10^8$ neutron/sec 程度で, 光子の強度に比べると極端に弱い。

また, 速度分布をしらべると, Maxwell-Boltzmann 分布に従い, 速度 v をもつ中性子の確率 $n(v)$ は

$$n(v) \propto v^2 e^{-v^2/v_0^2} \quad (v_0 = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}) \quad (2.4)$$

となり, 得られる中性子は広い速度分布をもつことがわかる。つまり, そのエネルギー・スペクトルは, X線などとは異なり, 白色である。実際, 実験に必要な中性子は, このような広い分布の中で, ある限られたエネルギーをもつものだけとり出すことになるから, このことは, 先に述べた中性子線強度の弱さとあいまって2つの問題点となり, 相転移点近傍の物性研究に

好都合なはずの中性子散乱を困難なものにしている。

(ii) 中性子と原子との相互作用

(1) ポテンシャル散乱

中性子が平面波 $\psi_{\text{in}} = Ae^{ikz}$ の形で入射し、唯1コの原子と相互作用して、入射波とは異なる方向に ψ_{sc} で散乱される場合を考える。原子が小さいとき等方的散乱が容易に予想されるが、一般にもS波の散乱は期待される。なぜなら、粒子像に戻って考えてみるに、運動量 p をもつ量子化された波の衝突係数 r は

$$r = \frac{l\hbar}{p} = \frac{\lambda}{2\pi} l \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.5)$$

で与えられるが、例えば $\lambda = 1 \text{ \AA}$ の場合、 $l = 0$ 以外の波は $r \gtrsim 0(10^{-9} \text{ cm})$ であり、核の半径 $\sim 10^{-13} \text{ cm}$ に比べてはるかに大きいため、散乱に寄与する中性子は $l = 0$ の波だけとなるからである。つまり核のまわりに等方的に散乱されるS波のみ存在する。あとは、どれだけの振幅の散乱波であるかが問題である。

部分波の考え方によると、入射波と、衝突後の全体波は、遠方の極限で調和 Bessel 関数を用いて次式のようになる。

$$\psi_{\text{in}}(r \rightarrow \infty) = A \sum_l i^l (2l+1) \frac{\sin(kr - \frac{\pi}{2}l)}{kr} P_l(\cos\theta) \quad (2.6)$$

$$\psi_{\text{tot}}(r \rightarrow \infty) = \sum_l B_l \frac{\sin(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta_l)}{kr} P_l(\cos\theta) \quad (2.7)$$

ゆえに $l = 0$ の散乱波を計算すると、

$$\begin{aligned} \psi_{\text{sc}} &= (\psi_{\text{tot}} - \psi_{\text{in}})_{l=0} \\ &= (B_0 e^{i\delta_0} - A) \frac{e^{ikr}}{2ikr} - (B_0 e^{-i\delta_0} - A) \frac{e^{-ikr}}{2ikr} \end{aligned} \quad (2.8)$$

が得られる。ただし、 δ は位相差で、第1項が out-going wave、第2項が in-coming wave を表わしている。よって第2項を0とする条件から、散乱波の振幅は

$$B_0 = Ae^{i\delta_0} \quad (2.9)$$

と求まる。これを整理すると、散乱波は

$$\psi_{\text{sc}} = \frac{e^{ikr}}{r} Af \quad (2.10)$$

と書くことができ、入射波の振幅 A に依存する球面波であることがわかる。ここで f は、どれ

山田安定

だけが散乱に寄与しているかを示す因子であり、位相差のみ決まれば全ての情報がそろえることになる。

$$f = e^{i\delta_0} \frac{\sin \delta_0}{k} \quad (2.11)$$

この f を使うと、半径 r の球面を通して単位時間に単位立体角 Ω 当り出ていく散乱 flux の微分断面積 $\frac{d\sigma_{sc}}{d\Omega}$ は

$$\frac{d\sigma_{sc}}{d\Omega} = \frac{d}{d\Omega} \left(\frac{|\psi_{sc}|^2 \cdot 4\pi r^2 \cdot v}{|\psi_{in}|^2 \cdot v} \right) = f^2 \quad (2.12)$$

で与えられ、実験にかかわることになる。

そこで、 δ_0 の決め方であるが、核を半径 R の剛体球とみなす近似を用いると、境界条件 $\psi_{tot}(R) = 0$ から

$$\delta_0 = -kR \quad (2.13)$$

が得られる。 $|\delta_0| \ll 1$ となるので、散乱断面積は近似的に

$$\sigma_{sc} \sim 4\pi R^2 \quad (2.14)$$

と書ける。ただし、さまざまな原子番号をもつ原子に対して、実測した σ_{sc} をプロットすると、(2.14)式のまわりに大変なちがひのあることがわかる。つまり実際には中性子は核の中にめり込んで複合核を作り、単純な剛体球近似では不十分なのである。

(2) 共鳴散乱

次に、衝突の際、原子核が入射中性子と共鳴していったん複合核を作る場合を考える。中性子の吸収がおこると、核自身は γ 線を出して基底状態に移り、再び中性子は散乱される。散乱断面積を、これまで同様、部分波近似で

$$\sigma_{sc} = 4\pi b^2 \quad (2.15)$$

と書くと、有効半径 b は散乱長と呼ばれるもので、実験的に与えられる。

さて今の場合、微分散乱断面積を Born 近似により次のように表わしてみる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{M^2}{(2\pi\hbar^2)^2} |(f|V|i)|^2 \quad (2.16)$$

つまり、波数ベクトル $\mathbf{k}_0$ で入射した平面波 $|i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}$ が原子と衝突し、弱いポテンシャル V により散乱されると、遠くでは $\mathbf{k}_0$ とは違った平面波 $|f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ となって観測されるというものである。この Born 近似が上述の部分波近似の結果と一致するためには、一コ

原子核による有効な散乱ポテンシャルは,

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{M} b \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N) \quad (\mathbf{r}_N : \text{中性子の座標}) \quad (2.17)$$

という, Fermi の凝ポテンシャルで表わしておけばよいことになる。

(iii) 中性子と固体との相互作用

— 粒子密度のゆらぎと散乱断面積 —

衝突相手が多くの原子核をもつ固体の場合は, 熱振動のため, フォノンとのやりとりが問題になる。 i 番目の原子核の座標を $\mathbf{r}_i$ とし, (2.17) 式を固体に拡張して散乱ポテンシャルを表わすと

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{M} \sum_i b_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_N) \quad (2.18)$$

と書けるから, 散乱のマトリックス要素は

$$\begin{aligned} \langle f | V | i \rangle &= \frac{2\pi\hbar^2}{M} \int \sum_i b_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_N) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_N} d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{M} \sum_i b_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} \end{aligned} \quad (2.19)$$

となる。 $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ は散乱ベクトルである。従って散乱断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \sum_{ij} b_i b_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \right|^2, \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (2.20)$$

と書ける。

結晶の場合には, 一定の並進周期をもつので, 仮に単位胞に 1 コの原子が存在する結晶を仮定すると, 原子の位置 $\mathbf{r}_i$ を, 単位格子ベクトル $\mathbf{a}$ を用いて

$$\mathbf{r}_i = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (n_1, n_2, n_3 : \text{整数}) \quad (2.21)$$

と表わした場合, (2.20) は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto b^2 \delta(\mathbf{K} - \mathbf{K}_h) \delta(E - E_0) \quad (2.22)$$

となる。ここで, $E_0 (= \frac{\hbar^2 k_0^2}{2M})$ は弾性散乱のエネルギーに相当し, 運動量空間でのスペクトルは $\mathbf{K} = \mathbf{K}_h$ で鋭いピークをもつ。

$$\mathbf{K}_h = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^* \quad (2.23)$$

つまり, 逆格子点の所でだけピークをもつことになり, これがよく知られた Bragg 散乱である。

山田安定

ところが実際には、他の固体の内部自由度を含むため非弾性散乱となり、エネルギー保存則は、(固体+中性子)の全系において成立っている。すなわち、固体の終状態と始状態との差

$$E_f - E_i = \frac{\hbar}{2M} (k_0^2 - k^2) \equiv \hbar\omega \quad (2.24)$$

が、中性子散乱過程での中性子のエネルギー損失となる。このときの微分断面積は、単位立体角、単位周波数当りの散乱強度で表わされ、Born近似

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{M^2}{(2\pi\hbar^2)^2} \langle | \langle f, \mathbf{k} | V | i, \mathbf{k}_0 \rangle |^2 \rangle \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \quad (2.25)$$

と書ける。ただし、固体と中性子の始状態と終状態を、それぞれ $|i, \mathbf{k}_0\rangle = |i\rangle \cdot e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_N}$, $|f, \mathbf{k}\rangle = |f\rangle \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_N}$ で示してあり、 $\langle \dots \rangle$ は熱平均を表わす。ここで、

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt \quad (2.26)$$

の関係を用いて

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \int \sum_{ij} \langle b_i b_j (i | e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} | f) (f | e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} | i) \rangle e^{i(\omega - \frac{E_f}{\hbar} + \frac{E_i}{\hbar})t} dt \quad (2.27)$$

と書く。右辺の $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j}$ は時間に依存する演算子であるから、Heisenberg 表示により表わすと、(2.27)は

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \int \sum_{ij} \langle b_i b_j (i | e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} | f) (f | e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j(t)} | i) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (2.28)$$

となる。ここで、中性子から見たときの有効な粒子密度分布関数

$$\rho_N(\mathbf{r}) = \sum_i b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (2.29)$$

を導入すると、(2.28)は

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \iint \langle \rho_N(\mathbf{r}, 0) \rho_N(\mathbf{r}', t) \rangle e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') + i\omega t} d\mathbf{r}' dt \quad (2.30)$$

と書ける。つまり、中性子の散乱断面積は、固体内の粒子密度分布関数についての2体相関関数の、時間的、空間的Fourier変換で与えられるということになる。もし、同じ時刻における空間的相関を求めたいなら、単位立体角当りの散乱断面積に直せばよい。

$$\int \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} d\omega = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \langle \rho_N(\mathbf{r}, 0) \rho_N(\mathbf{r}', 0) \rangle e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d\mathbf{r}' \quad (2.31)$$

以上のことを、phonon spectroscopyの立場から考えてみる。

固体中での粒子の運動の性質は、並進対称性とわずかな熱的ゆらぎとで書けるから、一般に、ある時刻での原子の位置は

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_k + \mathbf{u}_{ik}(t) \quad (2.32)$$

で表わされる。 $\mathbf{r}_i$ は i 番目の単位胞の原点、 $\mathbf{r}_k$ はその単位胞中での k 番目の原子の座標を示す。 $\mathbf{u}_{ik}(t)$ はその原子の平衡点のまわりの変位、つまり熱的ゆらぎを示し、これのみ陽に時間に依存する。(2.29) で定義した $\rho_N(\mathbf{r})$ は

$$\rho_N(\mathbf{r}) = \sum_{ik} b_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k - \mathbf{u}_{ik}(t)) \quad (2.33)$$

と書くことができ、

$$\langle \rho_N(\mathbf{r}, 0) \rho_N(\mathbf{r}, t) \rangle = \sum_{i,i',k,k'} b_k b_{k'} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'})} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'})} \langle e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{u}_{ik} - \mathbf{u}_{i'k'}(t))} \rangle \quad (2.34)$$

を得る。ここで、当然、 $|\mathbf{u}_{ik}(t)| \ll |\mathbf{r}_k|$ であるから、右辺の平均の部分は近似できて、

$$\langle e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{u}_{ik} - \mathbf{u}_{i'k'}(t))} \rangle \sim 1 + \langle (\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_{ik}) (\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_{i'k'}(t)) \rangle \quad (2.35)$$

となり、(2.34) は2つの主な項で表わすことができる。(2.35) の第1項による部分は、原子配位が平行に並んでいることからくる。

(2.30) も、次式のように2つの項からの寄与に分けることができる。

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} &= |F_B|^2 \delta(\mathbf{K} - \mathbf{K}_h) \delta(\omega) \\ &+ \sum_{\mathbf{q}, s} |F_p|^2 \delta(\mathbf{K} - \mathbf{K}_h \pm \mathbf{q}) \delta(\omega \pm \omega_{\mathbf{q}, s}) \end{aligned} \quad (2.36)$$

ただし、

$$F_B(\mathbf{K}) = \sum_k b_k e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_k} \quad (2.37)$$

は構造因子と呼ばれるもので、原子の配列を知ることができる。(2.36) の第1項は、 $\omega = 0$ に鋭いピークをもつ弾性散乱で、先に述べた、平均構造を決める Bragg 散乱に相当する。

(2.36) の第2項は、フォノンのやりとりを含む散乱で、(2.35) の第2項からくるものであるが、 $\mathbf{u}_{ik}(t)$ を、フォノンで記述されるものとして、 k 原子の振動についての偏りのベクトル $\mathbf{e}_k(\mathbf{q}, s)$ を用いて

$$\mathbf{u}_{ik}(t) = \sum_{\mathbf{q}, s} \frac{1}{\sqrt{2Nm_k}} \mathbf{e}_k(\mathbf{q}, s) (Q_{\mathbf{q}, s} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i - i\omega_{\mathbf{q}, s} t} + c.c.) \quad (2.38)$$

で表わして得られるものである。 $Q_{\mathbf{q}, s}$ は波数 $\mathbf{q}$ 、振動モード s をもつフォノンの振幅であり、

$\omega_{q,s}$ が特性振動数を示している。つまり問題とするゆらぎのモードで記述される。

$$F_D(\mathbf{K}) = \sum_k b_k \mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_k(\mathbf{q}, s) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_k} \quad (2.39)$$

は、(2.37)に対応させて、動的構造因子と呼ばれるもので、フォノンのモードを知ることができる。 $\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_k(\mathbf{q}, s)$ が内積であることから、方向を選択できることになり、縦波あるいは横波のみの観測が可能になる。散乱が強く起こる所は、フォノンを含んだ全系の運動量やエネルギーが保存されるところである。以上から

わかるように、 $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ は、図1のように、

$\omega=0$ の弾性散乱の強いピークを中心に、
 $\pm \omega_{q,s}$ の所にモードの数だけスペクトルが

現われることになる。任意のフォノンの波数に対する振動数 ω_q が決まると、それから、

中性子散乱の一つの重要な応用である、フ

ォノンの分散関係 $\omega_q(q)$ を描くことができる。

(IV) ゆらぎの時間・空間的相関と一般化感受率

物性物理では、巨視的外力 X を加えたとき、それに対する応答 x が生ずるが、このときの線型応答の関係式

$$x = \chi \cdot X \quad (2.40)$$

において、 χ のことを感受率と呼ぶ。例えば、磁場や電場をかけたときの帯磁率や帯電率、応力に対する弾性定数などがそれである。外力も一般には、時間的、空間的に変動しているので

$$X(\mathbf{r}, t) = X \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t} \quad (2.41)$$

と表わされ、これに対する応答も

$$x(\mathbf{r}, t) = \chi(\mathbf{k}, \omega) X e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t} \quad (2.42)$$

と書ける。このときの $\chi(\mathbf{k}, \omega)$ を、一般化された感受率と呼び、複素誘電率などが例にあげられる。この感受率が、今問題にしているゆらぎと密接な関係にある。

まず外力のないとき、ある巨視的変数 x に依存する巨視的な自由エネルギー $F(x)$ を、図2に実線のように $\Delta F(x) = \alpha x^2$ の形で描いてある ($\alpha > 0$) が、このときでも、 x は $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$ を満たす平衡値 x_0 のまわりに $\sim k_B T$ から決まる振幅でゆらいでいる。つまり、ゆらぎの確率は

$$W \propto e^{-\frac{\Delta F}{k_B T}} \quad (2.43)$$

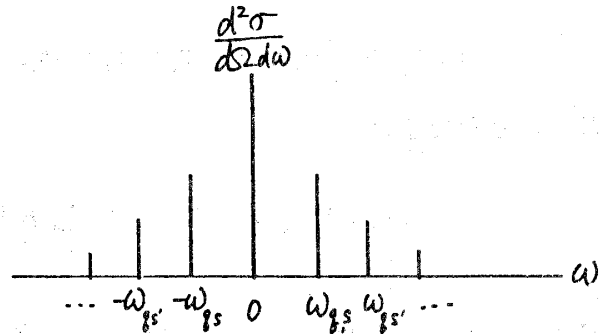


図1

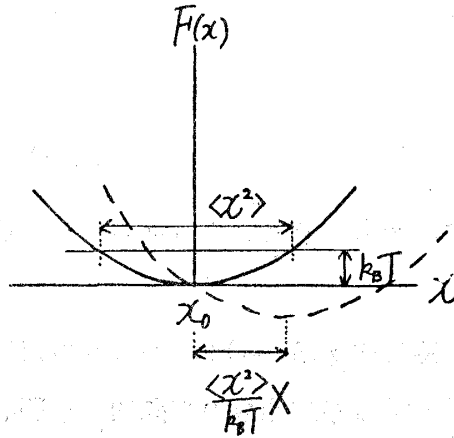


図 2

で与えられ、ゆらぎの大きさ $\langle x^2 \rangle$ は $k_B T / \alpha$ という有限の値をもつことになる。

一方、外力 X が働いているときには、自由エネルギーは

$$F = \alpha x^2 - xX \quad (2.44)$$

となり、 $\langle x \rangle$ を計算すると x_0 とは異なり、

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int x e^{-\frac{\alpha x^2 - xX}{k_B T}} dx \\ &= \frac{\langle x^2 \rangle}{k_B T} \cdot X \end{aligned} \quad (2.45)$$

を得る。ただし、外力は小さいとして展開してあり、今、外力は空間的、時間的に変動しないと想定している。このときの様子は図 2 に破線で示してあり、ポテンシャルがかしいでいることに相当する。よって、ゆらぎと感受率との間には

$$\chi = \frac{\langle x^2 \rangle}{k_B T} \quad (2.46)$$

の関係があることがわかる。 χ はポテンシャルの底の曲率に依存することになり、ゆらぎ易い物理量の場合は、当然、応答も大きい。

次に、外力に空間的ゆらぎのある場合を考える。

$$X(\mathbf{r}) = X \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.47)$$

で表わされる外力に対して

$$x(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{k}) \cdot X \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.48)$$

なる応答が起こるときの感受率は

$$\chi(\mathbf{k}) \propto \int \langle x(\mathbf{r}) \cdot x(\mathbf{r}') \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d\mathbf{r}' \quad (2.49)$$

のように、近接した点 $\mathbf{r}$, $\mathbf{r}'$ での空間的に変動する x についての相関関数を使って与えられる。先程と同様に $\langle x(\mathbf{r}) \rangle$ を計算すると、 $\chi(\mathbf{k})$ は、異なった場所における相関で記述されることがわかる。

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{1}{k_B T} \int x(\mathbf{r}) x(\mathbf{r}') e^{-\frac{\Delta F}{k_B T}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (2.50)$$

また、外力に時間的ゆらぎのある場合も

$$X(t) = X \cdot e^{i\omega t} \quad (2.51)$$

に対する応答

$$x(t) = X(\omega) \cdot X \cdot e^{i\omega t} \quad (2.52)$$

を考えれば同様に議論できる。ただし、時間変化に関しては、過去と未来とで対称的でない点に注意すべきである。

このようにして、時間的、空間的に変化する外力に対する感受率 $\chi(\mathbf{k}, \omega)$ は、ゆらぎの相関関数と密接に結びついていることがわかる。特に、 $x(\mathbf{r}, t)$ の 2 体相関関数の時間的、空間的 Fourier 変換は、 $\chi(\mathbf{k}, \omega)$ の虚数部と次の式で関係づけられる。

$$\frac{\text{Im}\chi(\mathbf{k}, \omega)}{\omega} = \frac{1}{k_B T} \iint \langle x(\mathbf{r}, 0) x(\mathbf{r}', t) \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{i\omega t}} d\mathbf{r}' dt \quad (2.53)$$

実数部は、虚数部がわかれば、Kramers-Kronig の関係式から求めることができる。故に、(iii) で述べたように、粒子密度のゆらぎに起因する中性子散乱の微分断面積から (2.53) の右辺の情報が得られれば、即、一般化感受率を知ることができるのである。このことを次章で示そう。

§ 3 構造相転移

(i) 相転移と対称性

物質は、同じく固相の中でも、外部条件を変えるとその対称性が変化することがしばしば見られる。例えば、平均の粒子密度分布 $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ をとりあげても、固体の対称性の変化を伴うような状態の変化、すなわち相転移が起こりうる。しかも、相転移点 T_c では、いかなる微小な $\rho(\mathbf{r})$ の変化に対しても、対称性変化の有無は不連続的であり、あいまいさのない点に注意すべきである。このことを空間群を用いて説明してみる。

相転移に際して、低対称相の空間群 G_L は、高対称相の空間群 G_H の部分群になっている。つまり

$$G_L \in G_H \quad (3.1)$$

の関係が成立つ。従って、低対称相での $\rho_L(\mathbf{r})$ は、次式のように、高対称相での情報で書くことができる。

$$\rho_L(\mathbf{r}) = \rho_H(\mathbf{r}) + \sum' c_{nk} \phi_{nk}(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

第 1 項 ρ_H は、群 G_H の全対称表現の基底で表わされるもので、第 2 項はそれ以外の部分を示し、 G_H の既約表現の基底関数 $\phi_{nk}(\mathbf{r})$ を用いて 1 次結合で表わすことができる。 c_{nk} は振幅に相当

する。ただし、 n は既約表現の番号、 k は n に属する直交ベクトルの個数である。ここで、 (n, k) の組が唯一つと仮定する。つまり 1 次元の場合を考えると、(3.2) は

$$\rho_L(\mathbf{r}) = \rho_H(\mathbf{r}) + \eta \cdot \phi(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

となる。 $\phi(\mathbf{r})$ は対称性の変化のモードを指定するもので、配列の仕方を与える。振幅 η は、高対称相では当然 0 となるべきもので、低対称相の秩序度を示し、“秩序変数” と呼ばれる重要な量である。振幅に空間的変調がある場合は $\eta(\mathbf{r})$ となるが、この変化は、 $\phi(\mathbf{r})$ とは異なりゆっくりしたものであり、粗視化された領域で定義される巨視的変数である。以下に、構造相転移の秩序変数の例をあげる。

(1) 配置の秩序

これは、合金の秩序・無秩序型転移や、分子が 2 つの同等な配向をもつ場合の転移がその例である。こういう場合、Ising 変数

$$\sigma_i = \pm 1 \quad (3.4)$$

を用いて、A, B いずれの状態をとるかを定義するのが都合がよい。(3.2) は次のように書ける。

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \sum_i \sigma_i \Delta\rho(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

ρ_0 は無秩序相での $\rho(\mathbf{r})$ を意味し、A, B の各状態にあるときの i -サイトでの電子密度関数を使って

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i [\rho_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \rho_B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)] \quad (3.6)$$

と表わせる。また同様に、第 2 項は反対称成分で表わされる。

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (\rho_A - \rho_B) \quad (3.7)$$

今、

$$\sigma_i(\mathbf{r}) \sim \sigma_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (3.8)$$

の形で変動の仕方を仮定すると、(3.5) は

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \sigma_k \hat{\phi}(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

$$\hat{\phi}(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{2} [\rho_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) - \rho_B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (3.10)$$

と書き換えられる。この場合、 σ_k の熱平均が秩序変数に相当している。

(2) 原子の微小変位

例えば、Jahn-Teller 転移のように、高対称相での原子の位置がわずかにずれて低対称相へ

移ることにより、電子状態の縮退が解けるような相転移があげられる。この場合、特定のフォノン・モードが凍結したものと考えられる。

§ 2 の (iii) 節で述べたように、原子変位を、その特定のフォノン・モードで表わすと

$$\mathbf{u}_{ik} = \frac{1}{\sqrt{2m_k}} \mathbf{e}_k(\mathbf{K}, s) (Q_{\mathbf{K},s} + c.c.) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (3.11)$$

となる。低対称相での電荷密度 ρ_L は、変位をおこす前の高対称相での原子の座標 $\mathbf{r}_{ik}^0$ を用いて

$$\rho_L(\mathbf{r}) = \sum_{ik} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ik}^0 - \mathbf{u}_{ik}) \quad (3.12)$$

と書き、変位が小さいとして展開すると、次式を得る。

$$\rho_L(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + Q_{\mathbf{K},s} \cdot \hat{\phi}(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{ik} \frac{1}{\sqrt{2m_k}} \nabla \rho \cdot \mathbf{e}_k(\mathbf{K}, s) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (3.14)$$

この場合の秩序変数は、凍結したフォノン・モードの振幅 $Q_{\mathbf{K},s}$ の熱平均である。

(ii) 相転移の現象論

ここでは、相転移点 T_c があらかじめ与えられているとして、その前後での様子を知るために、Landau による現象論の立場で相転移を考えてみる。

一般に、系の自由エネルギーは、温度 T と秩序変数 η の関数として書くことができる。

$$F(T, \eta) = -k_B T \ln Z(\eta) \quad (3.15)$$

$Z(\eta)$ は分配関数で、(3.15) は η を決めたときの自由エネルギーを意味している。よく知られたように、Landau 理論では、 $F(T, \eta)$ は η のべきで展開される。

$$F(T, \eta) = F_0 + \frac{1}{2} \alpha(T) \eta^2 + \frac{1}{4} B \eta^4 + \dots \quad (3.16)$$

ここで、 η の 3 次の項は対称性から落としてある。温度は η^2 の係数 α に陽に含まれており、

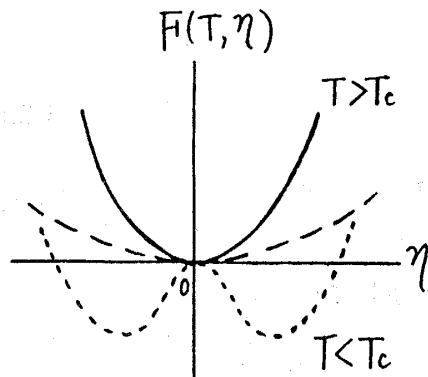


図 3

$$\alpha(T) = A(T - T_c) \quad (3.17)$$

と書くことにすると、 $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$ から明らかに

$$\eta(T) \propto (T_c - T)^{\frac{1}{2}} \quad (3.18)$$

となり、 $T \leq T_c$ では、秩序変数はルートの形で発生する。これが 2 次相転移の現象論である。

$F(T, \eta)$ の様子は図 3 に示してある。 $T > T_c$

では、実線のように $\eta = 0$ を平衡状態とするが、 T_c に近づくにつれて、破線のようにゆらぎが大きくなる。なぜなら、 $T > T_c$ で $\langle \eta^2 \rangle$ を計算すると、

$$\langle \eta^2 \rangle = \frac{\int \eta^2 e^{-\frac{F}{k_B T}} d\eta}{\int e^{-\frac{F}{k_B T}} d\eta} \simeq \frac{k_B T}{A(T - T_c)} \quad (3.19)$$

が得られ、 $T \rightarrow T_c$ において、特定のモードのゆらぎは発散することになるが、§2の(iv)節で示したように、 $\langle \eta^2 \rangle$ は感受率 $\chi(T)$ と直接結びつくので、それに対応する感受率も T_c で発散する。これが、いわゆる臨界現象と呼ばれるもので、ゆらぎの臨界緩和が起こる。つまり、非平衡状態から出発して、勾配に比例した力で元に戻ろうとするとき、

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\Gamma \frac{\partial F}{\partial \eta} \quad (3.20)$$

を解いて、

$$\eta(t) \simeq \eta_0 e^{-\Gamma \alpha t} \quad (3.21)$$

を得るが、時間相関を計算してみると

$$\langle \eta(0) \eta(t) \rangle = \eta_0^2 e^{-t/t_0} \quad (3.22)$$

$$t_0 = \frac{1}{\Gamma A(T - T_c)}$$

となり、ゆらぎが時間と共に減衰する様子は、 $T \rightarrow T_c$ につれて明らかに長くなり、ついに緩和時間 ∞ を要することになる。 $T < T_c$ では、 $F(T, \eta)$ は図3の点線のようになり、 $\eta \neq 0$ の所に平衡位置が移る。

以上のLandauの現象論で不足している点としては、秩序変数 η が陽に $\mathbf{r}$ -依存性をもつ場合があげられる。

$$\eta(\mathbf{r}) = \eta_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.23)$$

と書き、自由エネルギーも空間的に変化することになるので、

$$F = \int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.24)$$

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \alpha \eta^2 + \frac{1}{4} B \eta^4 + \kappa (\nabla \eta)^2 + \lambda (\nabla \cdot \nabla \eta)^2 + \dots$$

$$(\kappa < 0, \lambda > 0)$$

と表わせる。仮に、 x 方向にのみ変調されている場合を解くと、

$$\eta(x) = \eta_0 \cos k_0 x$$

$$k_0^2 = \frac{-\kappa \pm \sqrt{\kappa^2 - 4\lambda A(T - T_0)}}{2\lambda} \quad (3.25)$$

となる。従って

$$A(T_c - T_0) = \frac{\kappa^2}{4\lambda} \quad (3.26)$$

を満足する T_c 以下の温度では、波数 k_0 をもつ秩序変数の構造が安定となる。

$T = T_c$ では

$$k_0^2 = -\frac{\kappa}{2\lambda} (\neq 0) \quad (3.27)$$

であるが、変調を表わすこの波数は、元の結晶格子の周期性とは全く無関係なものであり、しかも温度と共に変化する。これが不整合構造と称せられるものである。(3.24)の形は、 $T > T_c$ ではもちろん必要なものであり、空間相関の Fourier 変換を計算して、波数成分のゆらぎを考察することができる。

$$\langle |\eta_k|^2 \rangle \propto \frac{1}{\Gamma^2 + k^2} \quad (3.28)$$

$$\Gamma = \sqrt{\frac{A}{\kappa}(T - T_c)}$$

これは、 $k = 0$ を中心とし、半値巾 Γ をもった Lorentz 分布と考えられ、 $T \rightarrow T_c$ につれて、分布はシャープになり、特定の波数をもつモードのみ発達することになる。空間的な相関距離に直すと、やはり $(T - T_c)^{\frac{1}{2}}$ の形で伸びることがわかる。

(iii) 相転移の微視的理論

上述のように、現象論は、相転移現象を整理し、直観的に理解するには便利であるが、特定の物質について、相転移の有無や T_c 、秩序構造などを予言することは全く不可能である。そこで、この節では、微視的立場から議論することにする。相転移とは、違った場所での $\eta(\mathbf{r})$ と $\eta(\mathbf{r}')$ との間に相互作用 $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ があって、これがフィード・バック効果として協力現象を起こすことであると言える。つまり、局所的秩序の発生のなだれ現象である。この場合の感受率は、相互作用のないときの感受率 χ_0 から

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 - V(\mathbf{k})\chi_0(T)} \chi_0(T) \quad (3.29)$$

の形で修正される。 $1/(1-V(\mathbf{k})\chi_0(T))$ は増幅因子と呼ばれ、電子スピン交換をもつ系などでよく現われる因子である。なぜなら、§2での記述に戻って考えると、本来の外力 X^{ext} の他に、

$$X^{\text{int}} = V_{ij} \langle x_j \rangle \quad (3.30)$$

をとりこんだときの応答であるとも言える。Fourier変換して、

$$\begin{aligned} \langle x_{\mathbf{k}} \rangle &= \chi_0 \left[\sum_j V_{ij} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \langle x_j \rangle d\mathbf{r}_j + X^{\text{ext}}(\mathbf{k}) \right] \\ &= \chi_0 [V_{\mathbf{k}} \cdot \langle x_{\mathbf{k}} \rangle + X_{\mathbf{k}}^{\text{ext}}] \end{aligned} \quad (3.31)$$

が求められる。よって

$$\langle x_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{\chi_0}{1 - V_{\mathbf{k}} \chi_0} X_{\mathbf{k}} \quad (3.32)$$

となり、感受率として(3.29)式を得る。従って、相転移は

$$1 - V(\mathbf{k}_0) \chi_0(T_c) = 0 \quad (3.33)$$

を満足する温度 T_c で起こり、波数 $\mathbf{k}_0$ をもつモードが秩序変数となる。もちろん、実際の相転移は、高温側から見たとき、その中で最高の T_c をもつ $\mathbf{k}_0$ に対して起こることになる。

(3.29)を書き直して、

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{1}{\left(\frac{1}{\chi_0(T)} - \frac{1}{\chi_0(T_c)} \right) - (V(\mathbf{k}) - V(\mathbf{k}_0))} \quad (3.34)$$

とすると、現象論による(3.28)の表式

$$\chi(\mathbf{k}) \propto \frac{1}{A(T - T_c) + \kappa k^2} \quad (3.35)$$

との対応が明瞭になる。

(iv) 時間変化を含む場合の微視的理論

例えば、ブラウン運動をする粒子のように、ランダムな力 $\mathbf{f}(t)$ を受ける系の運動方程式には、よく知られたランジュバン方程式

$$\dot{\mathbf{P}} = -r\mathbf{P} + \mathbf{f}(t) \quad (3.36)$$

を用いる。(一般的にはグリーン関数法がよく用いられる。)

$\mathbf{P}$ は粒子の運動量、 r は拡散の運動の係数で、揺動散逸定理から

$$r = (f(0) \cdot f(\tau)) \quad (3.37)$$

山田安定

という相関で表わされる。

さらに、さまざまな物理量をベクトル $\mathbf{A} = (A_1, A_2, \dots)$ で表わすと、その時間変化は、一般化されたランジュバン方程式

$$\dot{\mathbf{A}}(t) = i\mathcal{Q} \cdot \mathbf{A} - \int_0^t \phi(t-\tau) \cdot \mathbf{A} d\tau + \mathbf{f}(t) \quad (3.38)$$

で記述される。右辺第1項はエネルギー保存則の成立つ運動、第2項が、エネルギー散逸を伴う緩和過程を示す。ただし、

$$i\mathcal{Q} = -\langle \dot{\mathbf{A}}, \mathbf{A} \rangle \cdot \chi^{-1} \quad (3.39)$$

$$\phi(t) = \langle \mathbf{f}(0) \cdot \mathbf{f}(t) \rangle \cdot \chi^{-1} \quad (3.40)$$

である。(3.40)が γ に相当する。これから一般化感受率の虚数部は

$$\frac{\text{Im} \chi(\mathbf{k}, \omega)}{\omega} = \text{Re} \{ [i\omega \mathbf{1} - (\mathcal{Q} + i\phi(\omega))]^{-1} \cdot \chi(\mathbf{k}, 0) \} \quad (3.41)$$

のように表わされ、中性子散乱の断面積と直接結びつくことになる。

(1) ゆらぎの slowing down

(3.38)の $\mathbf{A}$ として唯一つの秩序変数 η のみを考える。今、

$$\langle f(0) f(\tau) \rangle = r_0 \delta(\tau) \quad (3.42)$$

という、白色雑音を仮定すると、緩和関数は

$$\phi(\omega) = r_0 \chi^{-1}(\mathbf{k}) \equiv r(\mathbf{k}) \quad (3.43)$$

となり、感受率の虚数部は

$$\frac{\chi''(\mathbf{k}, \omega)}{\omega} = \text{Re} \left\{ \frac{1}{i\omega - r(\mathbf{k})} \chi(\mathbf{k}) \right\} = \frac{r(\mathbf{k})}{\omega^2 + r^2(\mathbf{k})} \chi(\mathbf{k}) \quad (3.44)$$

で与えられ、やはり ω に関して Lorentz 型の分布をもつ。この場合、Debye型緩和過程となり、ゆらぎの緩和時間は

$$\tau \equiv r^{-1} = \frac{r_0^{-1}}{A(T - T_c)} \quad (3.45)$$

で表わされる。明らかに $T \rightarrow T_c$ で緩和時間の発散が見られる。

(2) 励起のソフト化

$\mathbf{A}$ として振動子を取り、相転移に関与する1つのフォノンを特別視して、それを巨視的変数とすることを考える。その振動数は、非調和項をくりこんだ「有効振動数」 $\omega_0(T)$ で、一定の

減衰を伴うものである。

振動子の運動量を P 、座標を Q とすると、 $A = (P, Q)$ から、感受率は

$$\chi(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \chi_{PP} & \chi_{PQ} \\ \chi_{QP} & \chi_{QQ} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \omega_0^{-2} \end{pmatrix} \quad (3.46)$$

という2階のテンソルで表わされる。この系に働くランダム力を白色雑音とすると、

$$-i\mathcal{D} + \phi = \begin{pmatrix} r & -\omega_0^2 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.47)$$

を得るが、これから求めたランジュバン方程式は、減衰を伴う振動子の見慣れた式にすぎないことがわかる。従って、減受率テンソルの Q - Q 成分は

$$\frac{\chi''_{QQ}(\mathbf{k}, \omega)}{\omega} = \frac{r\omega_0^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 r^2} \chi_{QQ}(\mathbf{k}) \quad (3.48)$$

ただし、

$$\chi_{QQ}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\omega_0^2} \quad (3.49)$$

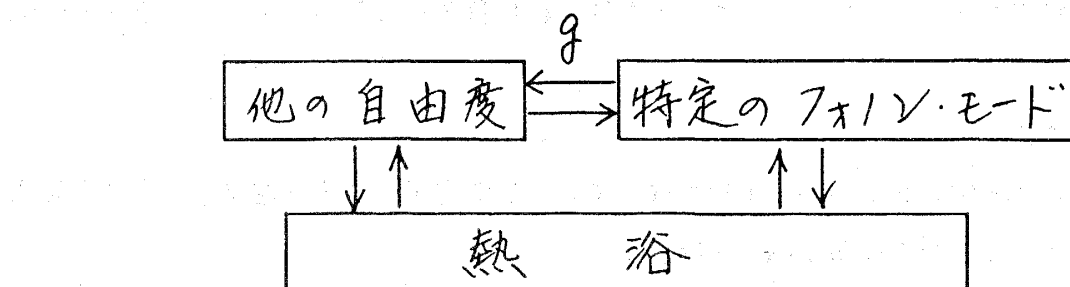
であり、図4のように、 $\omega \sim \pm \omega_0$ に巾 Γ の Lorentz 型のピークをもつ。この場合の秩序変数は Q で、特性振動数は

$$\omega_0^2 \propto (T - T_c) \quad (3.50)$$

と表わされ、 $T \rightarrow T_c$ では $\omega_0 \rightarrow 0$ 、つまり相転移点では、特定のフォノン・モードのソフト化という現象が起こることになる。

§4 種々の構造相転移と散乱実験

今、最も興味をもっているのは構造相転移であるが、これまでの章での記述からすると、秩序変数が格子の微小変形である場合に相当する。多くのフォノンのうち、低対称相につながる



特定のモードを特別扱いし、これを巨視的変数とみなし、Langevin 方程式から出発する。ここで、この特定モードは、他の運動の自由度（例えば電子系）と相互作用していることが必要で、そのことにより、振動のソフト化、すなわち相転移が起こりうるのである。

(i) 電子-格子結合系

ここでは、他の自由度が電子系の場合を扱う。巨視的変数としては、特定の波数 $\mathbf{k}$ をもつフォノンの座標 $Q(\mathbf{k})$ と運動量 $P(\mathbf{k})$ に、電子密度のゆらぎ $\delta\rho(\mathbf{k})$ を合わせて3変数をとる。

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} P(\mathbf{k}) \\ Q(\mathbf{k}) \\ \delta\rho(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

電子系とフォノン系との相互作用ハミルトニアンは、 $g(\mathbf{k})$ を結合定数として

$$H_{\text{int}} = g(\mathbf{k}) \omega_0(\mathbf{k}) \delta\rho(\mathbf{k}) Q(-\mathbf{k}) \quad (4.2)$$

という双一次形式に書けると仮定する。 ω_0 は元のフォノンの振動数である。(4.2) が、フォノンに対するポテンシャルと考えられ、フォノンの振動数は、電子系と結合したことにより、次のように renormalize される。

$$\hat{\omega}_0^2 = \omega_0^2 (1 + g^2 \chi_{ee})^{-1} \quad (4.3)$$

ここで χ_{ee} は電子系の感受率であり、(3.29) 式同様、電子間相関がなくフォノンとの結合もないときの感受率 χ_{ee}^0 に enhancement factor を掛けた式で表わされる。

$$\chi_{ee} = \frac{1}{1 - (V(\mathbf{k}) + g^2(\mathbf{k})) \chi_{ee}^0} \chi_{ee}^0 \quad (4.4)$$

故に(4.3)は

$$\hat{\omega}_0^2 = \omega_0^2 \left(1 - \frac{g^2 \chi_{ee}^0}{1 - V(\mathbf{k}) \chi_{ee}^0} \right) \quad (4.5)$$

となる。

renormalize されたフォノンが0になるのは、(4.5) 式のカッコ内が0という状況が起こるときで、このとき特定モードのソフト化、すなわち構造相転移が起こるのである。以下にその例をあげる。

(1) 1次元伝導体

フォノンと結合する電子系が、バンドを形成している伝導電子、つまり遍歴型の場合を考える。感受率は、フェルミ分布関数 $f(\mathbf{k})$ を使って

$$\chi_{ee}^0(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}'} \frac{f(\mathbf{k}-\mathbf{k}') - f(\mathbf{k})}{\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (4.6)$$

と表わされる。

ところで、 $\chi_{ee}^0(\mathbf{k})$ はフェルミ面に非常に敏感で、フェルミ面が“nesting”の条件を満足するときには、対数発散を示す。その好例は1次元系の場合である。このとき、フェルミ面は $2k_F$ だけ離れた、 $\mathbf{k}$ 方向に垂直な2枚の平面であるから、 $k = 2k_F$ のところで χ_{ee}^0 は発散する。

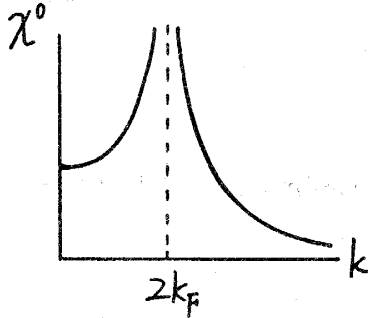


図5

このように1次元金属の格子は、 $k = 2k_F$ のモードに対して絶対的に不安定である。これがパイエルス不安定性として知られているものである。

具体例として $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Br}_{0.3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (略してKCP) があげられるが、 CN^- 基に囲まれたPtの鎖がZ軸方向にのみ広がった電子分布をもち、 $\text{Br}_{0.3}$ が電子の受容体の役目をするため、Ptの5d_zバンドにホールができる。こうして1次元的電気伝導

度を示すのである。KCPのフォノンについては、中性子散乱でしらべられ、分散関係におけるLAフォノンの深いくぼみは $2k_F$ とよく一致している。KCPがパイエルス不安定性の現実の証拠となったのである。

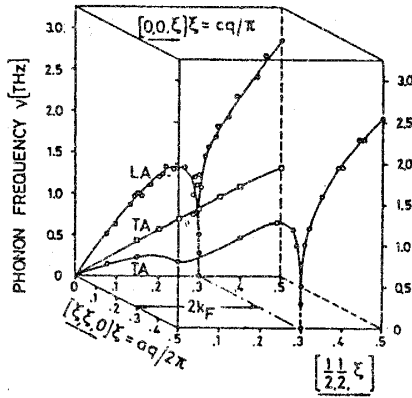


図6

一方、電子については、 $k = 2k_F$ のところで $\delta\rho(\mathbf{r})$ に異常が現われる。 $\delta\rho$ の空間的変調構造をつくることは、電荷密度波(CDW)と呼ばれ、最近盛んに研究されている。

(2) ヤーン・テラー系

次に局在電子の場合をとりあげる。このときは波数 k の代わりに、局在している電子のサイトとエネルギー固有状態で指定される。簡単のために、各サイトのエネルギー固有状態が2つだけとする、2準位系を考え、そのエネルギー差を ϵ とする。このときのエネルギーはマトリックス表

示で

$$H = \frac{\epsilon}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\epsilon}{2} \sigma^z \quad (4.7)$$

のように書け、Pauli スピンの z 成分で表わされる。このようにスピン系におきかえると便利で、フォノン系との結合を示すマトリックスは、非対角成分をもつ場合、

$$H_{\text{int}} = g \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = g\sigma^x \quad (4.8)$$

と書ける。この表示を選ぶことにより，電子-格子系に対するベクトルは

$$A = \begin{pmatrix} P(\mathbf{k}) \\ Q(\mathbf{k}) \\ \sigma^x(\mathbf{k}) \\ \sigma^y(\mathbf{k}) \\ \sigma^z(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

の5成分で考えることになる。 $\sigma^x(\mathbf{k})$ は σ_i^x のFourier変換である。renormalizeされたフォノンの振動数は(4.5)から

$$\hat{\omega}_0^2 = \omega_0^2 (1 - g^2 \chi_{xx}^0) \quad (4.10)$$

で， x 方向に磁場をかけたときの帯磁率の x 成分 χ_{xx}^0 は

$$\chi_{xx}^0 = \frac{1}{2\varepsilon} \tanh \frac{\varepsilon}{2k_B T} \quad (4.11)$$

と求められる。 $\varepsilon/k_B T \ll 1$ のときには

$$\chi_{xx}^0 \sim \frac{1}{4k_B T} \quad (4.12)$$

と近似でき，フォノンの振動数は

$$\hat{\omega}_0^2 = \omega_0^2 \frac{1}{T} (T - T_c) \quad (4.13)$$

$$T_c = \frac{g^2}{4k_B}$$

に従ってソフト化する。

具体例として PrAlO_3 を取りあげる。この物質はペロブスカイト構造をもち，体心にある Pr^{3+} の4f電子は，Oによって正八面体的に囲まれた立方対称の結晶場により準位分裂する。励起準位をしらべると，4f電子系は事実上，2準位系とみなせることがわかる。 PrAlO_3 は， $T_c = 151\text{K}$ で構造相転移して，正方晶系から単斜晶系に移る。秩序変数は巨視的歪みであり，これが ε と同じ温

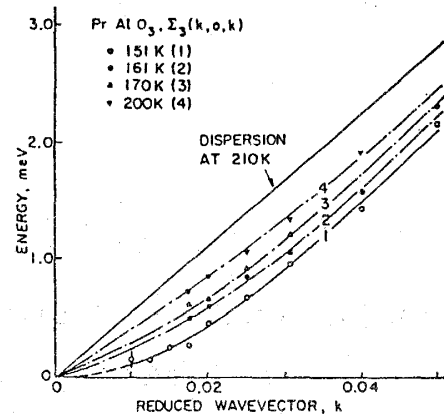


図 7

度依存性を示すので、 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ の TA フォノンが電子系と結合したことがわかる。これは、2 準位系の電子との結合の好例である。

(ii) イジング・スピン-格子系

原子配置に対する局所的なポテンシャルが double minimum potential で表わされる場合を考える。原子は、熱励起によって右の極小値から左の極小値へととび移るが、この2つの離散的な状態を指定するのに、イジング・スピン変数 σ_i を導入する。

$$\sigma_i = \begin{cases} +1 \\ -1 \end{cases} \quad (4.14)$$

実際の原子の微小変位は

$$\mathbf{u}_i(t) = \mathbf{u}_0 \sigma_i(t) + \mathbf{u}'_i(t) \quad (4.15)$$

というように表わせ、2つの自由度をもつ系として考えることができる。全体としてイジング・スピン-フォノンの結合系とみることができ、状態ベクトルは次の3成分をもつ。

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} P(\mathbf{k}) \\ Q(\mathbf{k}) \\ \sigma(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

スピン-フォノン相互作用は、(4.2) 同様双一次形式で書けるとし、スピンに働くランダム力は白色と仮定する。フォノン・スペクトルは

$$\frac{\chi''_{QQ}(\mathbf{k}, \omega)}{\omega} = \frac{\delta^2/r}{(\hat{\omega}_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}{r^2}} \quad (4.17)$$

$$\hat{\omega}_0^2 = \omega_0^2 (1 - g^2 \chi_{\sigma\sigma}^0)$$

$$\delta^2 = \omega_0^2 g^2 \chi_{\sigma\sigma}^0$$

と求められる。 r はスピンが flip する緩和定数を表わす。スペクトルは、次の2つの領域に分けることができる。

① $r \ll \omega_0$

図8の $k \geq 1$ の場合に相当し、スペクトル強度は、 $\omega = 0, \pm \omega_0$ にピークをもつ。 $\omega = 0$ のセントラル・ピークは、スピンの flipping に引きつられたフォノンに対するスペクトルで、緩和過程に相当する Debye 型の応答を示す。

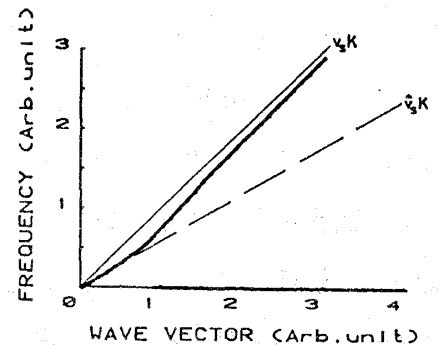


図8

② $r \gg \omega_0$

図8の $k < 1$ の場合に相当し、 $\omega = \pm \hat{\omega}_0$ にピークをもつ double peak となる。 $\hat{\omega}_0$ は renormalize された振動数で、元のフォノン ω_0 よりソフト化している。フォノンはゆっくり振動し、スピンは早く flip できる場合に相当する。

イジング・スピン-格子系の具体例として NH_4Br と KCN をとりあげる。

NH_4Br は、常温では単純立方格子で、その体心にある正四面体の NH_4^+ の配向に2つの自由度がある。これが σ_i で記述されることになる。この物質は $T_c = 215\text{K}$ で、それ以下になると、イジング・スピンの反強誘電的な配列と、 Br^- イオンの変位に対するある特別のモードの凍結とが同時に起こる。このモードは $[110]$ 方向のゾーン境界モードであり、 $\mathbf{k}_0 = [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ でのフォノンのスペクトルを T_c 近傍でしらべればよい。中性子散乱の結果から、 NH_4^+ の再配向の緩和時間は、このTAフォノンの振動周期よりはるかに遅く、セントラル・ピークの増大の形で臨界現象が現われる、①の例である。

(図9参照)

KCN の場合は、結晶構造は同じであるが、永久双極子をもつ棒状の polar molecule CN^- 基があり、そのとりうる向きにスピン変数を導入する。この場合は、等価な配向が2コではないが、離散的な複数個の状態をとるので、同様にスピン-フォノン系で記述できる。 $T_c = 168\text{K}$ であり、 $T < T_c$ では、 CN^- 基の向きに関する秩序ができ、格子が一様に変形して

斜方相に移る。したがって、スピン系と結合しているのは巨視的歪みで、 $k \rightarrow 0$ のモードである。この場合も、 $T > T_c$ での中性子散乱スペクトルから、 $k \sim (0.1, 0, 0)$ でのピークを見ると、あくまで double peak を保ちながら、 $T \rightarrow T_c$ になるにつれ、ピークの間隔がせばまっていくのがわかる。つまり、 CN^- 基の再配向の緩和時間は、TAフォノンの振動周期よりはるかに早く、臨界現象はフォノンのソフト化の形で起こる。まさに②の例である。(図10参照)

確かに、解析して、 CN^- 基の再配向の緩和時間を求めると、 $\tau = 0.73 \times 10^{-12} \text{sec}^{-1}$ となり、普通のフォノンの振動数程度の非常に早いものであることがわかる。

以上、中性子散乱からの実例を述べた。

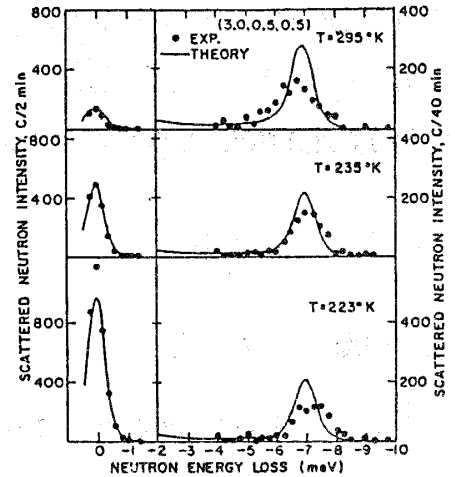


図9

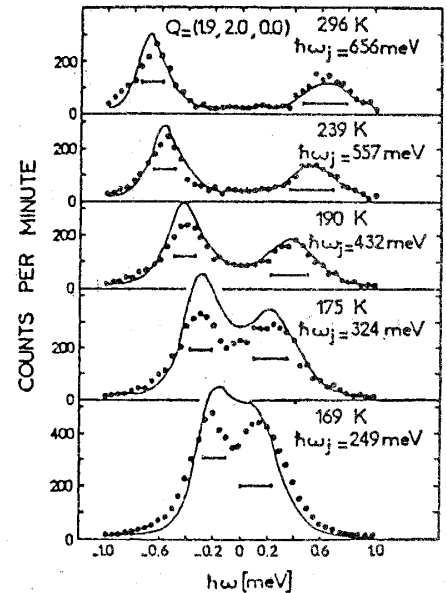


図10