

34. Interface が関与する整合・不整合相転移

東北大・工

佐々木 一夫

Carnegie-Mellon大・物理

K.E. Bassler

§ 1. はじめに

固体の秩序相の中には、空間の一方向に周期的変調を受けた構造を示すものがある。たとえば、希土類元素を含む磁性体に見られるスピン配列のらせん構造、低次元導体に現れる電荷密度波、結晶表面に吸着された単原子層が示す周期構造など。変調の周期と結晶格子の周期との比が有理数のとき、これらの秩序相を整合相と呼び、そうでないときには不整合相と呼ぶ[1]。

温度などのパラメタを変えると、それにともなって変調の周期も変化するのが普通である。図1にその一例を示す[2]。希土類元素のエルビウムErは52K以下の温度でらせん構造に類似のスピン配列を示す。その変調波数の2倍 $2\tau_m$ の温度依存性をプロットしたのが図1である。グラフには、なめらかに変化する部分のほかに平坦な部分がいくつか見られ、有限の温度領域にわたって安定に存在する整合相 (τ_m が有理数) があることがわかる。変調波数のこのような複雑な変化はエルビウムに限ったことではなく、他の多くの物質でもみられる。また、簡単な理論モデルでも変調周波数の複雑な変化を示すものが多数知られている (ANNI モデルやFrenkel-Kontarova モデルなど)。図2は、Frenkel-Kontarova モデルのあるパラメタ γ を変えたときに、変調構造の波数 ω が変化する様子を示している[3]。このグラフには、いたるところに平坦部 (ステップ) がみられる。

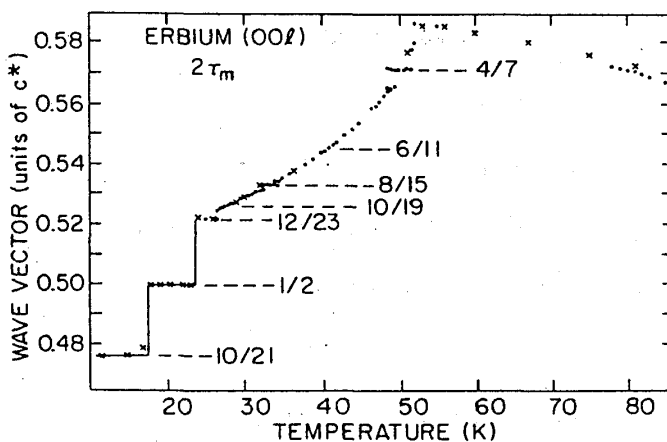


図1 (文献[2]より)

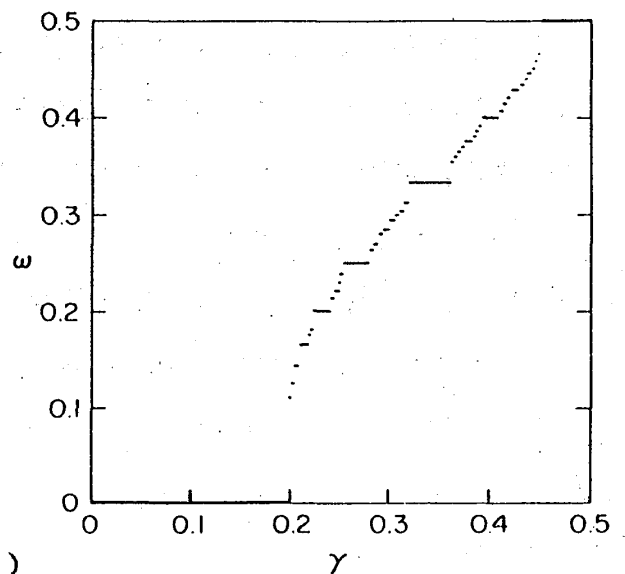


図2 (文献[3]より)

このモデルに関しては、厳密な理論により、 ω の値が有理数になるところには必ずステップが存在することが知られている（悪魔の階段）[4]。

本講演の主題は、具体的な物質や理論モデルの詳細に立ち入らずに、変調構造の変化（相転移）を解析するための方法について論じることである。こうした目的には、整合欠陥（ス波先生の提案[5]による discommensuration の訳語）に着目するやり方が有用であることが知られている。この方法は次の観察に基づいている：変調構造の多くは、比較的単純な構造を持つ整合相の中に、平面状の欠陥が規則正しく並んだものと見なすことができる。実際、図1において $2\tau_m$ の値が $12/23 \sim 4/7$ に対応するスピン構造は $2\tau_m = 1/2$ の相の中に整合欠陥が入ったものとみることができるし、図2の例では、 $\omega \neq 0$ の変調構造は $\omega = 0$ の相に欠陥が入ったものと見ることができる。このような見方をすると、異なる変調相のあいだの相転移は、整合欠陥の生成エネルギー（より正確には自由エネルギー）と欠陥どうしの相互作用の性質に基づいて理解できる。

以下、§2では整合欠陥の多体相互作用まで取り入れて相転移の振舞いを系統的に調べたFisherとSzpilkaの理論[6]を紹介する。§3では、整合欠陥ではなく、2つの異なる整合相を隔てる Interface（界面）に着目すると理解しやすいという相転移の例を示し、Fisher-Szpilkaの理論の拡張について述べる。

§2. 整合欠陥が関与する場合

比較的単純な構造を持つ整合相の中に平面状の整合欠陥が平行に並んだものと見なすことができるような変調相を考えよう。簡単のために整合欠陥は格子によってピン止めされていると仮定する。欠陥の数密度が小さく、ピン止めエネルギーに比べて欠陥どうしの相互作用エネルギーが小さいときにはこの仮定は妥当であろう。このような状況では、欠陥と欠陥の距離は離散的にしか変化しない。隣り合う欠陥の間にある格子面の数を欠陥の間の距離と定義する。

さて、このような変調相の自由エネルギーは、整合欠陥の生成（自由）エネルギー F_0 と欠陥どうしの相互作用の（自由）エネルギーを用いて表すことができる。2体相互作用 $W_2(l)$ は2つの欠陥の間の距離 l の関数であり、3体相互作用 $W_3(l_1, l_2)$ は2組の隣り合う欠陥間の距離 l_1 と l_2 の関数、・・・以下同様。

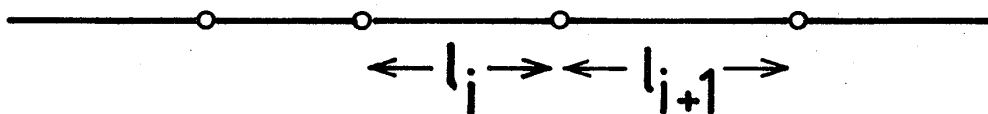


図3

図3のように整合欠陥（図の白丸）が $l_1, l_2, l_3, \dots$ の間隔で並んだ構造をもつ変調相の自由エネルギー F は、基本整合相の自由エネルギーを基準にして、

$$F = \sum_i [F_0 + W_2(l_i) + W_3(l_i, l_{i+1}) + W_4(l_i, l_{i+1}, l_{i+2}) + \dots] \quad (1)$$

で与えられる。全系の（整合欠陥に平行な）格子面の数を L とすると $L = \sum_i l_i$ が成り立つ。解くべき問題は、 F_0 と W_n ($n = 2, 3, \dots$)が与えられたときに、 $L \rightarrow \infty$ の極限で F/L を最小にする l の組 $\{l_i\}$ を求めることである。 F_0 が正で十分大きければ整合欠陥のない整合相が安定である。 F_0 が負ならば、有限の整合欠陥密度をもつ変調相が安定になる。パラメタを変えたときに F_0 が正から負へ変わるような領域に興味がある。

Fisher と Szpilka は、まず(1)式で3体以上の項を無視して、 W_2 の性質によってどんな相転移が起こるかを調べる。次に、この近似で得られた相図が、3体相互作用（もちろん2体相作用より弱いと仮定している）の影響によって変化を受けるかどうか、受けるとすれば W_3 がどんな条件を満たすときかを議論する。以下、4体、5体・・・と高次の相互作用の効果を順次調べる。

Fisher-Szpilkaの結果をまとめると次のようになる。 W_2 がある l の値(l_m とする)に対して負の最小値を取る場合には整合相から変調相への1次相転移が起こる。このときの変調相は整合欠陥が距離 l_m で等間隔に並んだ構造である。この相転移の定性的振舞は高次の相互作用によって影響されない。 W_2 がすべての $l < \infty$ に対して正の場合には、ちょうど $F_0 = 0$ になるところで整合相から変調相への相転移が起こる。変調相では整合欠陥が等間隔に並ぶ。 F_0 が0から減少するにしたがって間隔 l は ∞ から階段状に減少する。 $1/l$ を F_0 の関数としてプロットすると l が大きいほどステップの幅は小さく、 $l \rightarrow \infty$ ($F_0 \rightarrow 0$)に向かって無限個のステップが集積する。この相転移は3体相互作用によって定性的変化を受ける可能性がある。大まかに言うと W_3 が負ならば2体近似の結果は変化を受けず、この場合にはさらに高次の相互作用によっても変化がない。 W_3 が正ならば、新しい変調相が出現する（整合欠陥の並びかたは等間隔ではなく、2種類の間隔 l と l' が交互にくり返す配列となる）。この場合には4体の効果によって相図が定性的変化を受ける可能性がある。もし、すべての相互作用エネルギーが正ならば、高次の多体効果によって、より複雑な構造の変調相が次々に現れ、図2に示すような悪魔の階段状の相図が得られるだろう。

§ 3. 界面が関与する場合

整合欠陥を用いた記述がいつもうまくいくとは限らない。図 4 に示す相図がその一例である。これは強誘電体の構造相転移を記述する 1 次元モデルについて、Aubry たち [7] が計算した（古典的）基底状態の相図（厳密解）である。縦軸 E は電場で、横軸 μ は圧力に対応するようなパラメタ。水平な相境界線は全て 1 次相転移のライン（2 相共存線）である。他の境界線の近くを拡大すると、無数の境界線がぎっしり並んでおり、悪魔の階段的な様子を見ることができる。ここで問題にするのは、2 相共存線の終点近くの相図の構造である。これに似たような相図の構造は他のモデルでも見られる。

結論から言おう。注目する 2 相共存線を境にして相図上で隣り合っている 2 つの整合相を基本相と考えると、共存線の終点の近くに現れる相はこの 2 つの基本相が適当に混合した状態と見なすことができる。混合相は、図 5 に示すように 2 つの基本相（ α と β ）の領域が界面（図の白丸）で隔てられて交互に並んだ構造になっている。§ 2 で整合欠陥について考えたときと同じように、界面の生成エネルギーと界面どうしの相互作用の性質を調べることによって、2 相共存線の終点近傍の相転移を調べることができて、すべての界面相互作用が斥力の場合に図 4 のような相図になることがわかる。

一般に図 5 のような変調相の自由エネルギーは、界面の生成エネルギー（表面張力） σ と界面間の相互作用エネルギー及び基本相 α と β における格子面 1 枚当

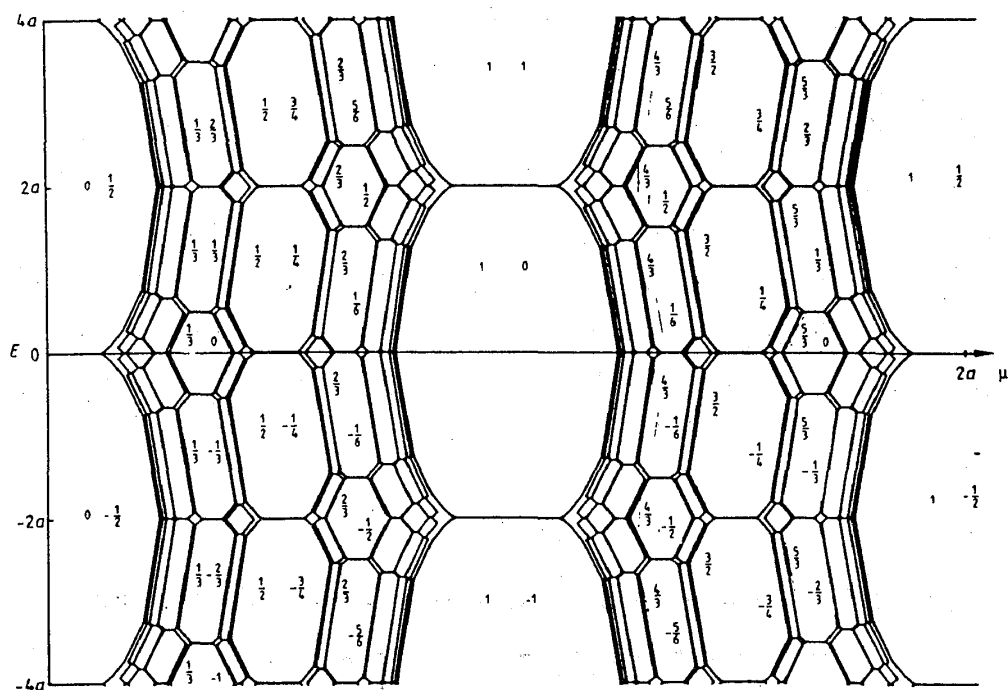


図 4
(文献 [7] より)

りの自由エネルギー f_α と f_β によって表すことができる。整合欠陥の場合と違って、界面間の N 体相互作用には 2 種類ある。2 体相互作用を例にとると、隣り合う界面の間にある基本相が α であるか β であるかによって相互作用の性格が違ふことは容易に想像できよう。3 体以上の相互作用を無視すると、混合相の自由エネルギーは

$$F = \sum_i [f_\alpha l_i + f_\beta m_i + 2\sigma + \phi_\alpha(l_i) + \phi_\beta(m_i)] \quad (2)$$

で与えられる。ここで l_i は混合相を形成している α 相の大きさ（格子面の数）、 m_i は β 相の大きさである（図 5 参照）。 ϕ_α (ϕ_β) は界面間に α 相 (β 相) があるときの 2 体相互作用を表す。全系の格子面の数を L とすると $L = \sum_i (l_i + m_i)$ が成り立つ。問題は、 f_α と f_β , σ , ϕ_α , ϕ_β が与えられたときに F/L を最小にする l_i と m_i の組を見つけることである。2 次元パラメタ空間で α 相と β 相の共存曲線が途切れる点の近くでの相図に興味がある。それは界面のエネルギーが正から負へ変わるようなパラメタ領域である。

2 体相互作用の性質によって、2 相共存線の終点近くの相図の構造を 3 つのタイプに分類できる（図 6）。 ϕ_α と ϕ_β がともに正ならば A のタイプに、両方とも負の最小値を持つならば B のタイプに、片方がつねに正でもう一方が負の最小値をもつときには C のタイプになる（図に示したのは $\phi_\beta > 0$ の場合）。B の場合には共存線の終点は 3 重点になり、ただ一つの混合相しか現れない。これに対して、A と C では共存線の終点近傍に無数の混合相が出現し、これらの終点は相図上の特異点となる。 α 相と β 相の境界線の形状から、A タイプの特異点を T （ウプシロン）点、C タイプの特異点を γ （ガンマ）点と名付ける。

T 点および γ 点近傍の相図は (2) 式で無視した 3 体以上の相互作用によって変化を受ける可能性がある。こうした高次の相互作用の効果については、現在準備中の論文で詳しく議論する。その結果によると、図 4 の 2 相共存線（水平な相境界線）の終点はすべて T 点の特別な場合であることがわかる（この例では、任意の T 点は他の無数の T 点の集積点になっている）。また、ANNI モデル [8] や他のモデル [9, 10] の相図のある部分にみられる微細構造は γ 点として解釈できそうだ。

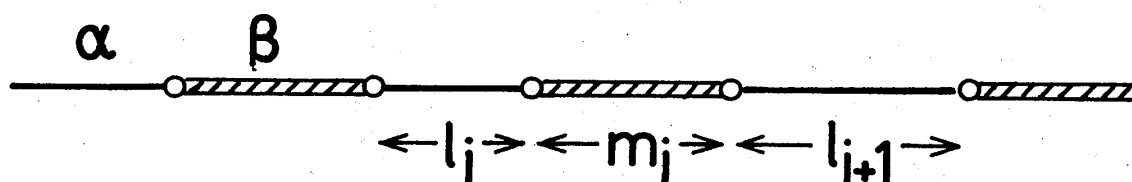


図 5

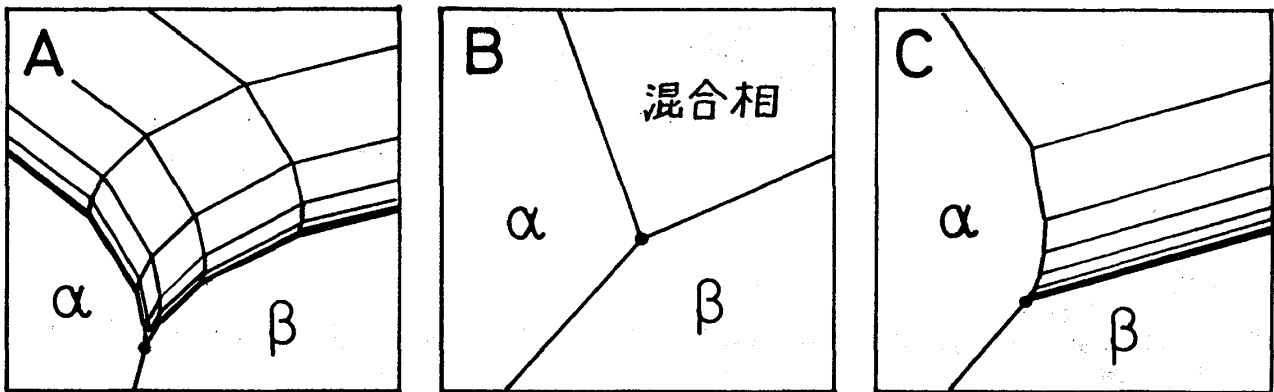


図 6

§ 4. おわりに

整合欠陥や界面に着目することによって、多くの物質やモデルに共通する相図の特徴を、統一的に理解することが可能となった。ただし、具体的なモデルが与えられたときに、そのモデルの相図全体をこの方法で計算するという訳にはいかない。大まかな相図がなんらかの方法で得られる場合には、相図の一部分の構造を詳細に調べるといった目的には役立つ。

引用文献

- [1] P. Bak, Rep. Prog. Phys. 45, 587 (1982).
- [2] D. Gibbs et al., Phys. Rev. B34, 8182 (1986).
- [3] W. Chou and R.B. Griffiths, Phys. Rev. B34, 6219 (1986).
- [4] S. Aubry, Physica 7D, 240 (1983).
- [5] 斯波弘行, 日本物理学会誌 40, 766 (1985).
- [6] M.E. Fisher and Szpilka, Phys. Rev. B36, 644 (1987).
- [7] S. Aubry et al., J. Phys. C18, 753 (1985).
- [8] W. Selke and P.M. Duxbury, Z. Phys. B57, 49 (1984).
- [9] M. Marchand et al., Phys. Rev. B37, 1898 (1988).
- [10] C.S.O. Yokoi et al., Phys. Rev. B37, 2173 (1988).