

§1 はじめに

CsNiCl_3 型の hexagonal な結晶構造をもつ ABX_3 型の化合物では、2価の陽イオンであるBは、6個の陰イオンX (Cl^- , Br^- , I^-) のつくる八面体に囲まれており、それらの八面体は互いに1つの面を共有して、C軸に沿って連なり chain をつづけている。したがって、Bとして Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} などの磁性イオンが入ると、よく知られているように、これらの化合物は1次元磁性体となる。しかし、もし、このBイオンとして、 Cu^{2+} や Cr^{2+} のような Jahn-Teller 活性なイオンが入ると、八面体はそれらのイオンの電子状態と結合して変形し、chainに沿って、その変形の間に相互作用が生じる。したがって、そのような化合物は、近似的に“1次元 Jahn-Teller結晶”とみなすことができ、実際に、低温になると、八面体の変形が、ちょうど1次元磁性体におけるスピンのように、chainに沿って秩序配列をする。

このような、“1次元 Jahn-Teller結晶”としては、現在までに、図1に示す8つの化合物が知られている。いずれも、chain内の八面体の変形が秩序配列するために、1度または2度の構造相転移を示し、その相転移に伴って、そこで種々の物理量が連続的または不連続的な変化を示す。図1で

I相と表わされているものは、八面体の変形がまだ秩序配列していない、いわゆる高温相である。これに対して、八面体の変形がきちんと秩序配列する低温相には、hexagonal 構造のII相と、monoclinic 構造のIII相とがある。そして、この高温相から低温相へは、 CsCuCl_3 や CsCrCl_3 のように直接転移するものもあるが、多くの場合、八面体の変形が部分的に秩序配列した、いわゆる中間相(IV相またはV相)を経て移る。また、種々の物理量の変化の様子からみると、高温相および中間相から低温相への転移はいずれも1次であり、高温相から中間相への転移は2次である。

以下では、これらの“準1次元 Jahn-Teller結晶”にみられる構造相

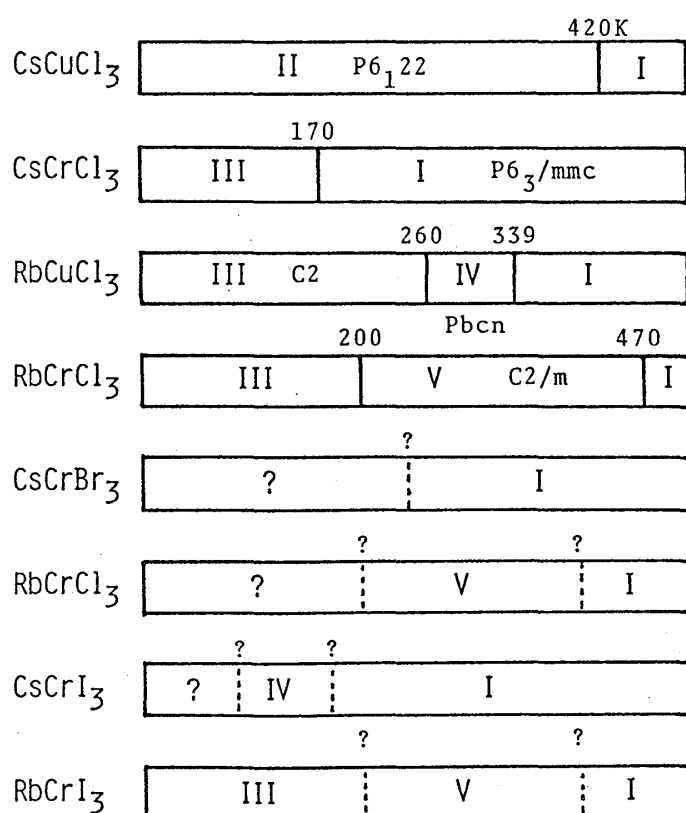


図 1

転移の、統一的な理解に対する1つの試みについて述べる。

§2 秩序相における八面体の変形と配列

相転移を考える前に、各秩序相における chain 内の八面体の変形の配列について述べておく。Bイオンを含む八面体、つまり BX_6 分子の変形と、Jahn-Teller 相互作用とを含むハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2}\mu(\dot{Q}_2^2 + \dot{Q}_3^2) + \frac{1}{2}\mu\omega^2(Q_2^2 + Q_3^2) + A\begin{bmatrix} -Q_3 & Q_2 \\ Q_2 & Q_3 \end{bmatrix} + BQ_3(Q_3^2 - 3Q_2^2) \quad (1)$$

のように書くことができる。ここで、 Q_2 、 Q_3 は図2に示すような X^- の E_g モードの振動の基準座標である。後の2項は Jahn-Teller 相互作用を表わし、とくに最後の項は異方性エネルギーに相当する項である。

いま、第1近似として、運動エネルギーを無視して、 Q_2 、 Q_3 を静的なパラメータとして扱うと、異方性を考えない場合のエネルギーは、よく知られた "Mexican hot potential" となり、その底は、図3に示すように、 Q_2 - Q_3 平面内で、半径

$$\rho = \frac{|A|}{\mu\omega^2} \quad (2)$$

の円周上にある。一方、 Cu^{2+} 、 Cr^{2+} の八面体の変形に基づく電子エネルギー準位の分裂が $10^{-4}cm$ 程度であることを考えると、八面体の状態は、常に断熱ポテンシャルの底つまり、図3の円周上にあると考えてよい。したがって、八面体の変形は、図3に示すように、 Q_2 - Q_3 平面の矢印で示すことができる。たとえば、図3の3つの矢印は、八面体がそれぞれ、x、y、z 軸方向に沿って伸びた変形を表わしている。そこで、chain に沿って隣り合った2つの八面体のx、y、z軸の関係を、図4のように定義しておく、図1の8つの1次元 Jahn-Teller 結晶にみられる中間相および低温相における chain の構造は、図5に示すように、平面表示によって表わすことができる。

図5から、たとえば、 $CsCuCl_3$ の低温相、つまりⅡ相の chain 構造は、伸びた八面体の連続であって、ただ、伸びる主軸方向が、chain に沿って、順に変化しているこ

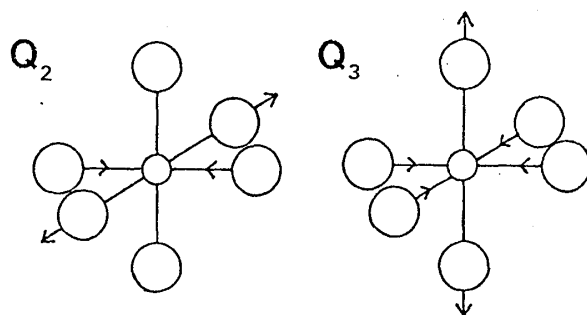


図 2

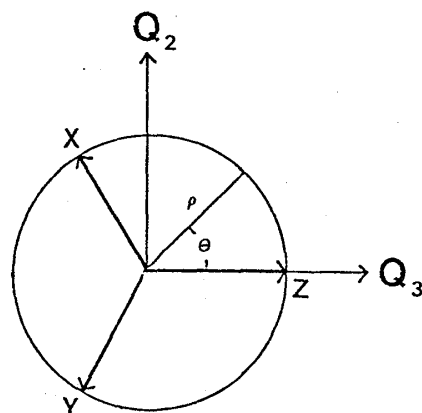


図 3

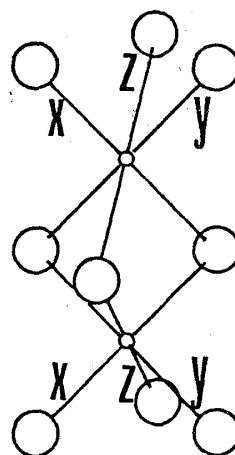
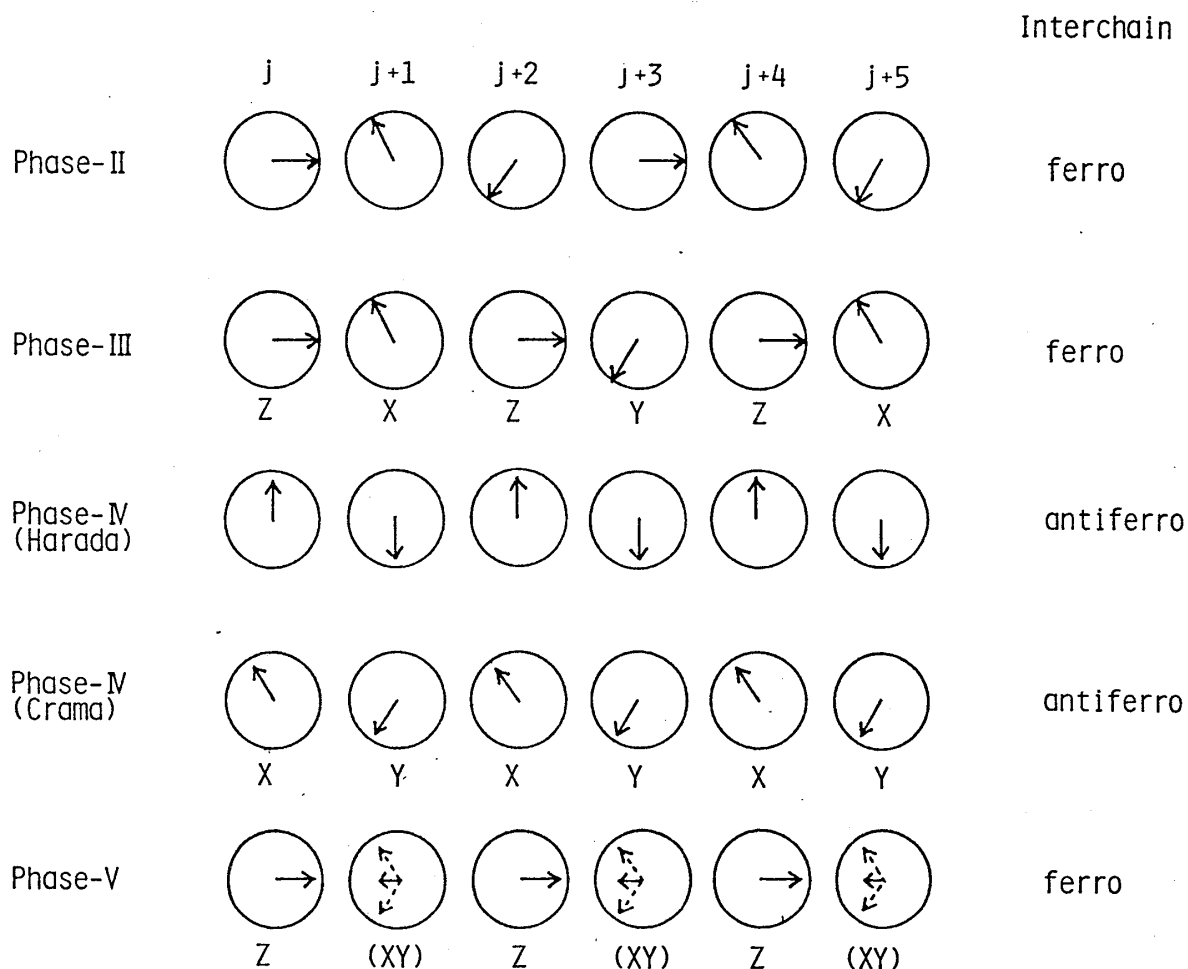


図 4

図 5



とがわかる。したがって、この構造はらせん型であって、右巻と左巻の2種類が現われる。実際に、低温相における CsCuCl_3 には右旋性のものと左旋性のものがある。

§3 八面体の結合と chain 内の基底状態

八面体の変形には、 Q_2 - Q_3 平面の円周上に同等なものが 120° ごとに現われる。そこで、隣り合った八面体の結合をエネルギーを、その位相差が $\pm 120^\circ$ のとき最低になると仮定してみると、そのような結合ポテンシャルは、基準座標 Q_2, Q_3 , 或いは平面極座標 ρ, θ を用いて表わすと

$$\begin{aligned}
 V(j, j+1) &= \frac{C}{2} \{ (Q_{j+13} Q_{j3} + Q_{j+12} Q_{j2}) - \sqrt{3} (Q_{j+12} Q_{j3} - Q_{j+13} Q_{j2}) \sigma_{jj+1} \} \\
 &= C \rho^2 \cos(\theta_{j+1} - \theta_j + \frac{\pi}{3} \sigma_{jj+1})
 \end{aligned} \quad (3)$$

のようになる。ここで、 C は正の結合定数で、 σ_{jj+1} は ± 1 の値をとる擬スピンである。(3)式で、 $V(j, j+1)$ は $\sigma_{jj+1} = 1$ ならば、 $\theta_{j+1} - \theta_j = \frac{2}{3}\pi$ で、 $\sigma_{jj+1} = -1$ ならば $\theta_{j+1} - \theta_j = -\frac{2}{3}\pi$ でそれぞれ最小値をとる。

一方、 $\text{Cu}^{2+}, \text{Cr}^{2+}$ の場合、ハミルトニアン(1)のオ4項の係数 B はいずれも負である。したがって系の基底状態では、各八面体は x, y, z 軸に沿って伸びている。こ

の八面体の伸びの連続は, σ_{jj+1} を決めれば一意的に決めることができる。そこで, σ_{jj+1} 間に次のような相互作用を仮定してみよう

$$U(i, j) = -J_{ij} \sigma_{ii+1} \sigma_{jj+1} \quad (5)$$

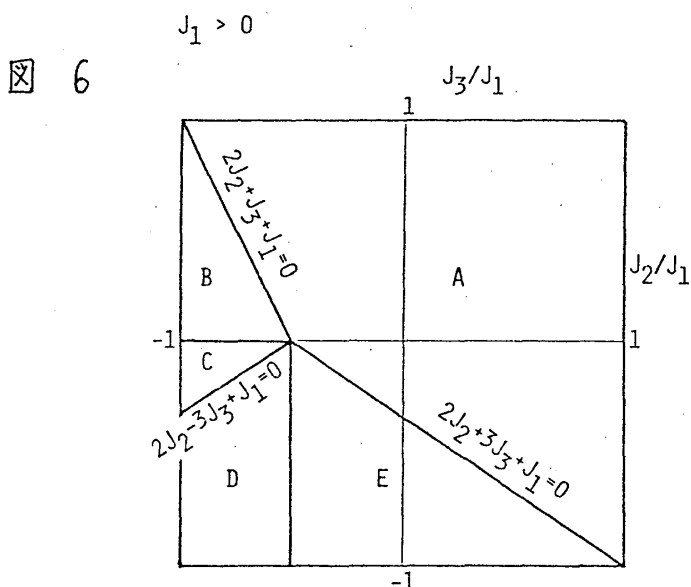
これは, j と $j+1$ の組と i と $i+1$ の組との間に, 基準座標に関して次の形の相互作用があればよい。

$$U(i, j) = -U_{ij} \{ (Q_{i3} Q_{i+13} - Q_{i2} Q_{i+12}) (Q_{j3} Q_{j+13} - Q_{j2} Q_{j+12}) - \tau_{ij} (Q_{i2} Q_{i+13} - Q_{i3} Q_{i+12}) (Q_{j2} Q_{j+13} - Q_{j3} Q_{j+12}) \} \quad (6)$$

ここで, U_{ij} は結合係数で正, τ_{ij} は ± 1 をとり, $+1$ なら相互作用が斥力, -1 なら引力を表わす。(5)式の J_{ij} と (6)式 U_{ij} , τ_{ij} との関係は

$$J_{ij} = -U_{ij} p^4 \left(\frac{2\pi}{3} \right)^2 \tau_{ij} \quad (7)$$

で与えられる。したがって, 擬スピン σ の基底配列は, 1次元 Ising スピン系の基底配列に他ならない。オ3近接相互作用をとり入れた1次元 Ising スピン系の基準状態は, すでに Narita-Katsura および Kaburagi-Karamori によって調べられている。いま, $J_1 = J_{jj+1}$, $J_2 = J_{jj+2}$, $J_3 = J_{jj+3}$ とおいて, Kaburagi-Karamori の結果を用いると, 図6に示すように, 5つの領域に分れて, 4種類の基底配列が現われる。図の右の端の欄は, その基底スピン配列を, 八面体の伸びの配列によりみかえたものである。準1次元 Jahn-Teller 結晶の低温相 (Ⅱ相, Ⅲ相) にみられる chain 構造は, その4種類のうちの2つに相当していることがわかる。また, RbCuCl_3 の中間相 (Ⅳ相) に対し Crama が



A	↑↑↑↑↑↑↑↑	ZXYZXYZ
	↓↓↓↓↓↓↓↓	ZYXZYXZ
B	↑↑↓↓↑↑↓↑	ZXZYXZY
C	↑↑↓↓↑↑↓↑	ZXZYXZY
	↑↑↑↓↓↑↑↓	ZXYXZXYX
D	↑↑↑↓↓↑↑↓	ZXYXZXYX
	↑↑↑↓↓↑↑↑	ZXYXZYZXY
E	↑↑↑↓↓↑↑↑	ZXYXZYZXY

与えた構造は、ここにはみられないが、 $J_1 < 0$ の場合に現われる。しかし、中間相と低温相で J_1 の符号が変わるということは考えにくく、Cramaの構造は誤りであるものと思われる。

§4 準1次元 Jahn-Teller結晶の相転移

準1次元磁性体の場合にならって、chain間の短距離秩序は十分に発達しているものとして、面内の秩序のみを分子場理論によって議論してみよう。ただし、ここで云う短距離秩序とは、擬スピン σ の秩序だけを意味する。ハミルトニアン(1)のオ4項がそれ程大きくない場合には、八面体は必ずしも、伸びた状態になくてもよい。

さて、chain間の相互作用として、基準座標間に

$$V(l, m) = -V_{lm}(Q_{j3}^l Q_{j3}^m + Q_{j2}^l Q_{j2}^m), \quad V_{lm} > 0 \quad (8)$$

のような等方的な相互作用を考える。これが等方的であることは、結晶が六方晶系であることから要請される。しかし、結晶に自発歪が入ると chain間の相互作用は異方的となり、その場合は中間相が出現する。

以下、 CsCuCl_3 の場合について考える。 CsCuCl_3 は連続する3種類の異なる面から成るので、簡単のためにそれを1枚の面 j に平均化して考えると、chain間の相互作用は

$$V(l, m) = -\frac{V_{lm}}{2} \{ (Q_{j3}^l Q_{j3}^m + Q_{j2}^l Q_{j2}^m) + (Q_{j3}^l Q_{j3}^m + Q_{j2}^l Q_{j2}^m) \sigma^l \sigma^m \} \quad (9)$$

と表わされる。ここで、さらに、 σ^l と σ^m の間に

$$-J_{lm} \sigma^l \sigma^m, \quad J_{lm} > 0 \quad (10)$$

の形の相互作用も考慮しておく。

j 面では $\langle Q_2 \rangle = 0$ となるので、 Q_3 のみを考えると、 Q_3 および σ に働く分子場は、それぞれ

$$3V_{lm}(\langle Q_{j3} \rangle + \langle Q_{j3} \rangle \langle \sigma \rangle^2), \quad (11)$$

$$6(J_{lm} \langle \sigma \rangle + \frac{1}{2} V_{lm} \langle Q_{j3} \rangle^2 \langle \sigma \rangle) \quad (12)$$

となる。したがって、 $\langle Q_3 \rangle$ 、 $\langle \sigma \rangle$ は、それぞれ

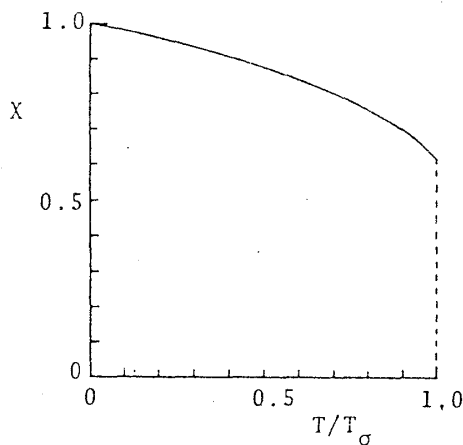
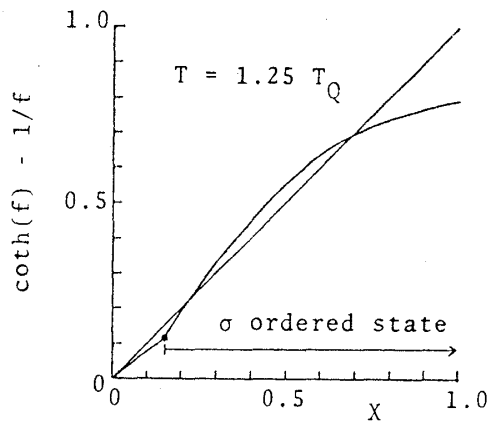
$$x \equiv \frac{\langle Q_3 \rangle}{Q_0} = \coth f - \frac{1}{f},$$

$$f(x, \langle \sigma \rangle, T) = \frac{3V_{lm}Q_0^2}{kT} x(1 + \langle \sigma \rangle^2) \quad (13)$$

および

$$\langle \sigma \rangle = \tanh g$$

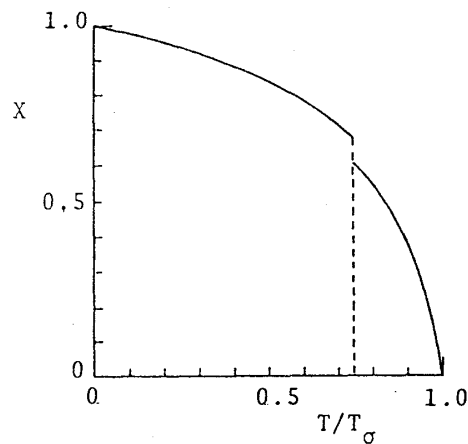
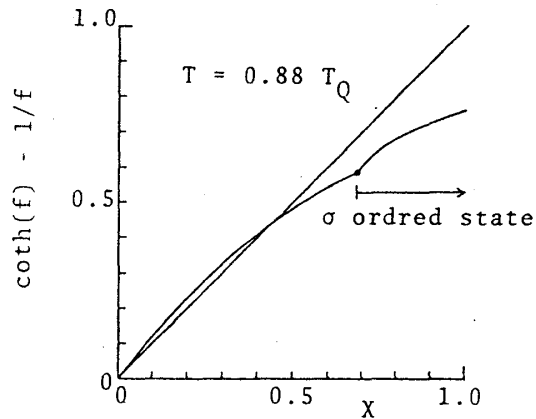
$$g(x, \langle \sigma \rangle, T) = \frac{3V_{lm}Q_0^2}{kT} \left(\frac{2J_{lm}}{V_{lm}Q_0^2} + x^2 \right) \langle \sigma \rangle \quad (14)$$



$$J_{1m} = 0.2 V_{1m} Q_0^2$$

$$T_\sigma = 1.34 T_Q$$

図 7



$$J_{1m} = 0.1 \tilde{V}_{1m} Q_0^2$$

$$T_\sigma = 0.64 T_Q$$

$$\alpha = 1/2$$

図 8

で与えられる。そこで、各温度について図7(上)のようなグラフを描くと、同図(下)のように、 $\langle Q_3 \rangle$ を温度の関数として求められる。ここで、 T_Q は $\langle \sigma \rangle \equiv 0$ としたとき2次転移の起る温度であって、 $V_{1m} Q_0^2 / k$ で与えられる。また、転移の起る温度 T_σ は図7(上)の $\coth f - 1/f$ の曲線と $y=x$ とが接する温度よりも低い。この転移は1次であって、秩序相は σ が秩序配列していることから“ σ 秩序相”と呼ぶことができる。

CsCuCl_3 を除く他のJahn-Teller結晶は、低温相で単斜晶系に歪んでいる。そのような場合は、結晶の自発歪と Q_2, Q_3 とが結合するため、Chain間の相互作用が異方的になる。とくに、 RbCuCl_3 や RbCrCl_3 のようにその異方性が大きい場合には、図8にみられるように、 σ の秩序が起る前に、 Q_2 または Q_3 が秩序状態に入って、中間相が現われる。したがって、この中間相は“ Q 秩序相”とみることができる。また、図から明らかなように、高温相から Q 秩序相への転移は2次転移で、 Q 秩序相から低温相への転移は1次転移となるが、これは実際に高温相から中間相が2次で、中間相から低温相への転移が1次であることを一致している。