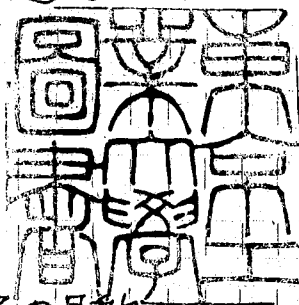


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	CsPbCl ₃ における構造的相転移の研究
Title(English)	
著者(和文)	弘津俊輔
Author(English)	SHUNSUKE HIROTSU
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第404号, 授与年月日:1972年1月19日, 学位の種別:論文博士, 審査員:沢田正三
Citation(English)	Degree:Doctor of Science, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第404号, Conferred date:1972/1/19, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

57
CsPaCl₃ における構造的相転移の研究

目次



第1章	序論	-----	1
§1.1	緒言および本研究の目的	-----	1
§1.2	CsPaCl ₃ に関する従来の研究の概要	-----	8
§1.3	本論文の概要	-----	16
第2章	CsPaCl ₃ の相転移の実験的研究 I	-----	18
	— 単結晶作成および巨視的物性量の測定 —		
§2.1	単結晶の作成	-----	18
§§2.1.1	緒言	-----	18
§§2.1.2	単結晶の作成方法	-----	18
§§2.1.3	単結晶のへき開性, 双晶構造, 色	---	26
§2.2	相転移に伴う構造変化に関する実験	-----	28
§§2.2.1	緒言	-----	28
§§2.2.2	ユースコーフ像および双晶構造の温度依存性の観察	-----	30
§§2.2.3	複屈折の温度依存性の測定	-----	38
§§2.2.4	粉末X線回折法による結晶系と超格子構造の吟味	-----	45
§2.3	双晶除去 (Detwinning) の方法	-----	56
§2.4	誘電測定	-----	61
§§2.4.1	緒言	-----	61
§§2.4.2	実験方法	-----	63

§§ 2.4.3	測定結果	64
§ 2.5	比熱測定	71
§§ 2.5.1	緒言	71
§§ 2.5.2	実験方法	73
§§ 2.5.3	測定結果	75
§ 2.6	弾性率の測定	78
§§ 2.6.1	緒言	78
§§ 2.6.2	実験方法	82
§§ 2.6.3	測定結果	87

第3章 CsPaCl_3 の相転移の実験的研究 II ----- 90

— ラマン散乱の測定 —

§ 3.1	緒言	90
§ 3.2	相転移とソフトモード	91
§ 3.3	CsPaCl_3 におけるソフトモードの実験的研究	100
§§ 3.3.1	緒言	100
§§ 3.3.2	ラマン散乱概説	101
§§ 3.3.3	実験方法	108
§§ 3.3.4	測定結果	116

第4章 考 察 ----- 123

§ 4.1	各実験結果の解析と考察	123
§§ 4.1.1	相転移に伴う構造変化および原子変位に 関する考察	123
§§ 4.1.2	誘電的性質に関する考察	136
§§ 4.1.3	転移エントロピーの考察	142

§§ 4.1.4	弾性異常の考察	-----	148
§§ 4.1.5	ラマン散乱の測定結果の考察	-----	162
§ 4.2	総体的考察	-----	166
§§ 4.2.1	はじめに	-----	166
§§ 4.2.2	相転移の型の考察	-----	166
§§ 4.2.3	各相転移を引き起こすソフトモードの対称性に関する考察	-----	169
§§ 4.2.4	ペロフスカイト型酸化物およびニオブ化物との差異の考察	-----	178
第5章	結論	-----	190
	結語	-----	193
	謝辞	-----	195
	参考文献	-----	197
	附録 変位型相転移の分類について	-----	204

第1章 序 論

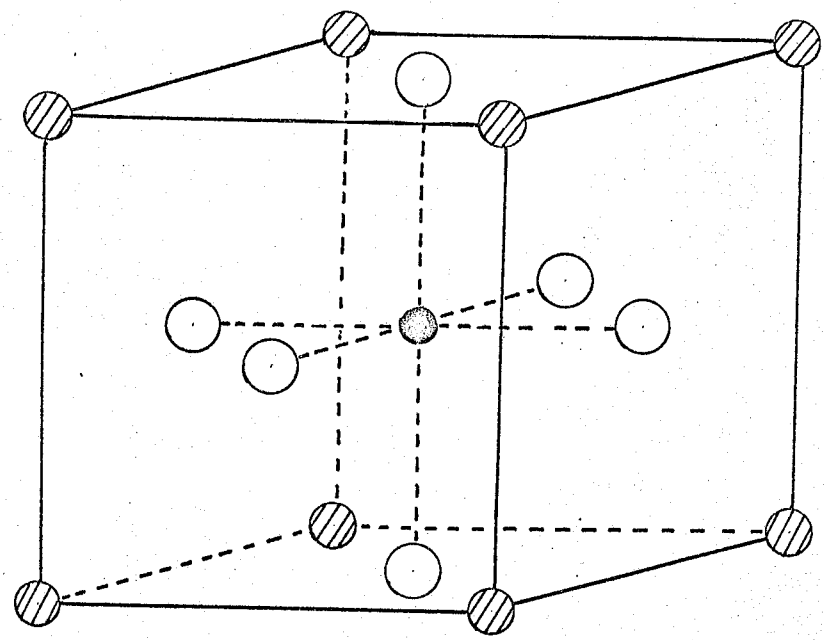
§ 1. 1 緒言および本研究の目的

ペロフスカイト型化合物は、一般に ABX_3 という化学式で表わされ、図1に示すような立方晶系、空間群 O_h に属する構造をもっている。その名は鉱物のペロフスカイト ($CaTiO_3$) から由来している。A, B に適当な陽イオンを, X に適当な陰イオンを組み合わせることにより, 非常に多くの化合物が合成され, その数は現在までに報告されているものだけでも, 総物質で150以上, 混晶をも入れると500以上にものぼる。¹⁾

ペロフスカイト型化合物の研究が特にさかんに行なわれるようになったのは, 1945年に $BaTiO_3$ の強誘電性が発見されて以来のことであり, そのうち, 主として誘電性, 圧電性に關して, 多くの研究がなされて来た。図1に示したものは理想的なペロフスカイト型構造であり, ペロフスカイト型化合物は, 最高温相でこの構造をとるが, 多くはより低温ではこれからわずかにひずんだ, より対称性の低い構造へと相転移を起す。⁺ 図1に示す構造からわずかにひずんだ, そのような構造をも, 広い意味でペロフスカイト型構造と呼ぶことが, 通例となっており, 本論文でもそれに従う。その相転移の様相は物質によってきわめて変化に富んでおり, そのことがペロフスカイト型化合物の物性研究を非常に魅力あるものになっている。

1960年前後に数人の研究者によっておのこの独立に提出された強誘電体の格子振動理論,^{2~4)} およびそれ以後この理論の示唆する方向に沿って行なわれた多くの実験的, 理論的研究は, 特にペロフスカイト型化合物の相転移を理解するうえで重要な意味を持っている。すなわち, そのうち数年のあいだに行なわれた遠赤外分光,^{5~7)} 中性子非弾性散乱⁸⁾ の実験によって, すくなくともペロフスカイト型の $SrTiO_3$,

十 融点直下でも, あるいは昇華するまで, なお立方晶系になっていないと思われる物質も例外的には存在する。 WO_3 は, その例である。



● A ● B ○ X

[図 1] ペロフスカイト型構造

KTaO₃ などについては、この理論が基本的には正しいことが、立証されて以来、従来なかな現象論的な段階にあった強誘電的相転移の理論が、より微視的な、格子振動を基礎としたものと進展することになったのである。そして、どのような進展は主としてペロブスカイト型化合物を舞台として行なわれるようになる。

この強誘電的相転移に対する格子振動理論のもっとも基本的な要氏は、つぎのように述べることができる。すなわち、常誘電相の格子振動の基準振動のうち、一つの光学的横波分枝が不安定になることによって、強誘電相への相転移が起こり、強誘電相におけるイオン変位はその不安定モードの凍結の結果生じたものと考えられる。換言すると、常誘電相の基準振動のうち、強誘電相のイオン変位に対する固有ベクトルと波数をもつ基準振動が、不安定になることになるから、強誘電的相転移は、常誘電相のブリルアンゾーンの中心（Γ点）で赤外活性な基準振動が不安定になる結果、起こったと考えられる。不安定となる基準振動をソフトモードと呼び、一般に、相転移を基準振動の不安定性によって説明する理論をソフトモード理論と呼ぶ。

このソフトモード理論をすこし一般化して考えると、すなわちどのようなことに気づくであろう。すなわち不安定になるモードの種類によって、さまざまなタイプの相転移が可能であり、しかも、それらがすべて基準振動の不安定性という点で統一されるであろうということである。たとえば、転移点以下での超格子構造は、高温相のブリルアンゾーンのΓ点以外で不安定性が起こった結果として、理解できるであろう。このような考えはすでに Cochran が反強誘電的相転移に対して示唆していたが、²⁾それが実験的に検証されたのは、SrTiO₃ の 105°K (103°K, 110°K などとする研究者もいる。) の相転移においてであった。^{9)~11)}この場合に

は、立方晶系相のブリルアンゾーンのR点 ($k = \pi/2a(1,1,1)$ 。ただし k は波数ベクトルを, a は格子常数を示す。) で3重に縮退した Γ_{25} モードのうちの一つが不安定になることで、相転移が起こり、不安定性がR点で起こったことに対応して、転移点以下では $2 \times 2 \times 2$ の超格子構造が実現する。

おなじくR点の Γ_{25} モードの不安定性によって、相転移が起こるものに、ペロブスカイト型の LaAlO_3 , ^(12,13) KMnF_3 ⁽¹⁴⁾ が知られている。これらの相転移は、一般に誘電的にはまったく異常を示さないうえ、顕著な弾性異常を伴うのが特徴であり、構造的相転移 (structural phase transition) と呼ばれている。[†] このような構造的相転移と強誘電的相転移との混合型ともいえるべきものが PbZrO_3 , PbHfO_3 などが示す反強誘電的相転移であって,^{††} この場合には、ブリルアンゾーンの Γ 点にも、 Γ 点以外の境界にもソフトモードが存在する。どうしてこれらの(二つ以上の)ソフトモードが、転移点で、同時に凍結して、相転移が起こるのである。これら以外にも、 Γ 点で赤外不活性なモードが不安定になって起こる相転移では、誘電異常も、転移点以下での超格子構造も現われないうであろうし、(石英の α - β 転移はその例である。⁽¹⁵⁾) 音響学的モードが Γ 点で不安定になると、著るしい弾性異常を伴う相転移となるであろう。($\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ の相転移⁽¹⁶⁾、および $\text{Ba}_2\text{NaNb}_2\text{O}_{15}$ における 300°C 附近の相転移⁽¹⁷⁾ は、その例であるといわれている。)

さて、このようにソフトモード理論は強誘電体以外にも多くの固体の相転移に適用できることが、明らかとなり、今後この方面の研究をさらに発展させることによって多くの異なったタイプの相転移を統一的な観点から取り扱えるようになることが期待される。しかし、現在のソフトモード理論が適用できないような相転移も数多く存在する。秩序・無秩序型相

† この名称の定義などについては附録を参照。

†† この名称についても附録を参照。

転移はその例であり、多くの強および反強誘電体がこの型の相転移を起こすが、これらではソフトモードが実験的に見出されていなりし、格子振動の基準振動がソフトモードになっていないのは、確実のようである。そこで、強、反強誘電的および構造的相転移を、格子の不安定性によって起こる変位型と、秩序・無秩序型とに分けることができる。この分類法は、相転移の微視的機構に基礎を置いていっているという点で妥当なものと考えられるが、実際には、非常に明確にどのいずれの型に属するかが決定できる物質と、実験事実がどのいずれのモデルによっても良く説明できる、いわば中間型の物質とがある。たとえば、 BaTiO_3 は後者の例であって、その転移機構はまた多くの議論の対象となっている。^{18~20)}

しかし、話をペロフスカイト型化合物の相転移に限ると、その多くが変位型であることは確実であり、格子振動がその相転移において支配的な役割を果たしていることは確かであろう。それにしても、現在までにその相転移機構が研究対象となって来たペロフスカイト型化合物は、2, 3の強誘電体および強誘電体類似物質、構造的相転移を起こす物質などにすぎない。うえに述べたように、ペロフスカイト型化合物では、不安定となる基準振動の種類によって多くの異なったタイプの相転移が可能であると考えられるので、研究対象を拡大することによって新しいタイプの相転移が見出される可能性は大きい。どうして、そのような研究がソフトモード理論の適用範囲を拡大するとともに、そのなかから既存の困難、たとえば BaTiO_3 に示されるような複雑さなどを解く鍵が見つかることは、おおいにありうることであろう。

本研究はどのような方向を意図するものであり、対象とする物質 CsPbCl_3 (Cesium lead trichloride) はペロフスカイト型塩化物である。この物質が冷却の際、 47°C で立方晶系から正方晶系へ相転移を起こすことは、Mullerによって報告されている。²¹⁾ 注目すべきことは、

かれが、X線による構造解析の結果²¹⁾と電気化学的方法による転移エントロピーの測定結果²²⁾とから、この相転移が秩序・無秩序型であるように述べている点である。このことは、うゑに述べたペロフスカイト型化合物における相転移の様相と比較すると興味深く、特に BaTiO_3 との関連を示唆するが、このような結論に対して疑問が残ることも事実である。なぜなら、 BaTiO_3 のようにその実験結果が変位型モデルでも秩序・無秩序型モデルでもともに説明される場合があって、このような結論を下すことは、きわめて慎重になされなければならぬからである。

Mphlerの研究は、いまから10年以上もまえになされたのであって、このような点に対する考察が充介ではなく、実験データもごく限られたものである。そのうち、 CsPbCl_3 の相転移に關していくつかの研究がなされたが、次節で述べるように、各研究者によって報告されている実験結果のあいだに不一致が多く、この物質が強または反強誘電性を示すのか否かさえ明らかでなく、その相転移の機構に關しては、なにも研究がなされていない状態である。以上の点を考慮すると、 CsPbCl_3 の相転移の様相を調べ、Mphlerの結論を再吟味するとともに、相転移機構を明らかにすることは、必要であり、また興味深いことでもあると思われる。このことが本研究の主要な目的である。

さて、 CsPbCl_3 の相転移の研究には、もうひとつやや別の意味で興味深いことがある。それは、この物質が塩化物であるということに關係している。すなわち、現在までにその特異な誘電性が研究対象となつて来たペロフスカイト型化合物は、すべて酸化物であつた。酸化物以外にはふつ化物に、ペロフスカイト型構造をもつ物質が多数存在するが、それらはすくなくとも現在までに知られているかぎり誘電的にはまったく異常を示さない。このことは、本論文の考察の章でも示すように、ローレンツ補正を加えた内部電場を考慮するSlater理論で考えると、

ふッ素の電子分極率が酸素のそれの約 $1/3$ であるため、ふッ素 8 面体に囲まれている陽イオン (Bイオン) のイオン分極に対する増幅作用が充分に行なわれないうことによるとして、説明される。しかし、同様に考えると、ペロフスカイト型の塩化物や臭化物では、塩素や臭素の電子分極率が酸素のそれより大きいために、むしろ、酸化物よりも強誘電性の出現には有利であることがわかる。

これに関して注目されるのは、ペロフスカイト型塩化物 CsGeCl_3 が強誘電性を示すことが報告されていることである。²³⁾ この物質は空気中では化学的に不安定であることもあって、その強誘電性を確認するに足るだけの完全なデータがまだ得られていないが、同様なペロフスカイト型塩化物や臭化物が強誘電性を示すことは、充分に考えられることである。このような新強誘電体の開発という観点から考えても、 CsPaCl_3 の研究は意義があるものである。もっとも、この目的のためには、 CsPaCl_3 だけでなく、ペロフスカイト型構造をもつ塩化物、臭化物を可能なかぎり数多く作成し、それらについて誘電測定を中心とした物性測定を行なうことが要求される。このことは、本研究開始時点においては一つの目的であったが、容易に想像できるように、非常に多くの時間と労力とを要するものであり、現段階では、このことに関してまとめるだけの成果が挙っていない。したがって、これについては本論文でも考察の章で述べるに止めることとする。

以上で、本研究の背景となる基礎的事項および本研究の目的を簡単に記したが、§1.2 では CsPaCl_3 に関する従来の研究を概観し、§1.3 では本論文の構成の概要を述べることにする。

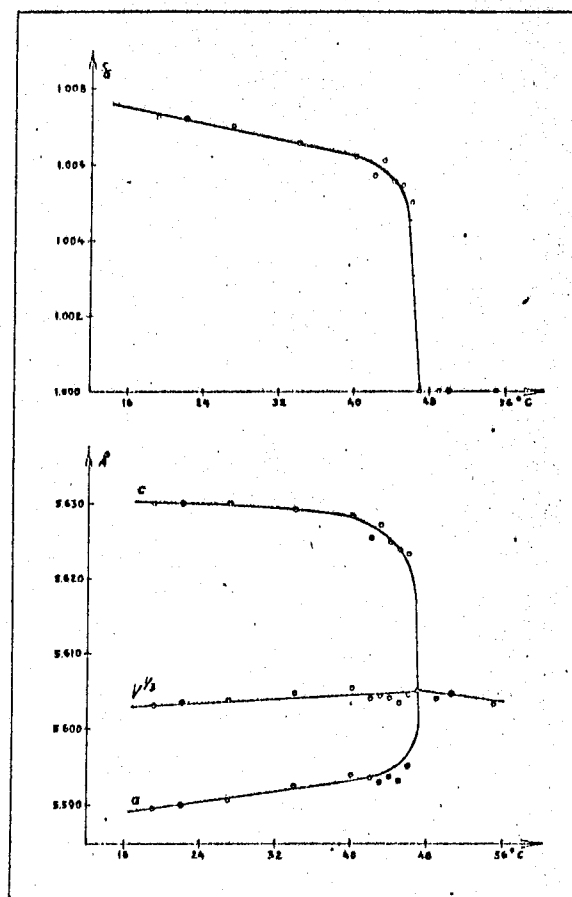
§ 1.2 CsPaCl_3 に関する従来の研究の概要

この節では、本研究以前に CsPaCl_3 の相転移について行なわれた研究についてその概要を記し、本研究の出発点を明確にする。

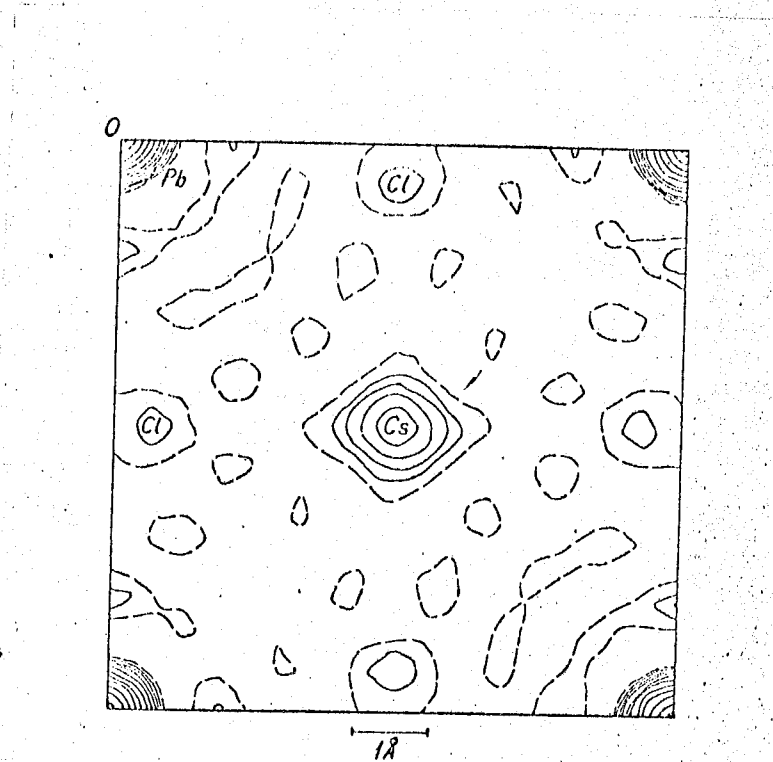
CsPaCl_3 ははじめて合成されたのは、古く1893年に Wells によってであった。²⁴⁾ そののち、この物質の物性的研究は、いまから約10年前に Møller がX線による構造解析その他2, 3の物性測定を行なうまで、まったく行なわれなかった。Møllerの研究はおおきく分けて一つあり、一つはX線による構造解析,²¹⁾ 他は転移エントロピーの測定である。²²⁾ 以下この順に、Møllerの研究について説明しよう。

かれはまず、粉末X線パターンとその温度依存性との解析から、 CsPaCl_3 が 47°C 以上で理想的ペロフスカイト型構造をもち、 47°C で一つの軸が伸び他の二軸が縮んで、正方晶系へ転移することを見出した。かれの測定した格子定数および格子歪 (c/a) の温度依存性を図2に示す。また、かれは室温で、超格子構造に相当する非常に強度の弱い回折線を見出し、強度が弱いために明確ではないが、おそらく $2 \times 2 \times 2$ の超格子構造が形成されているのであろうと述べている。

つぎに彼は、単結晶ワイゼンベルグ写真による強度測定を行ない、立方晶系相の指数で $\{100\}$ の面 (以下、これを立方 $\{100\}$ 面などと呼ぶ。) 上へのフーリエ投影図を求めた。これは転移点以上 (約 50°C) および室温において行なわれた。転移点以上のものを図3に示す。この図で非常に特徴的な点は、立方晶系相であるにもかかわらず、塩素原子の電子分布の中心が理想的ペロフスカイト型構造での位置からずれていることと、セシウム原子の電子分布が $\langle 100 \rangle$ 方向にはみ出していることとである。室温におけるフーリエ投影図を図3とほぼ同じであった。かれは、フーリエ投影図に現われる電子分布は多くの単位胞内でのそれを一平面上に投影したものであることを考慮して、つぎのようなモデル



〔図 2〕 Møller によって測定された CsPbCl_3 の格子定数 および格子
 比の温度依存性。(a) c/a の温度依存性,
 (b) c , a および $V^{1/3}$ の温度依存性。(参考文献 21)
 による。)



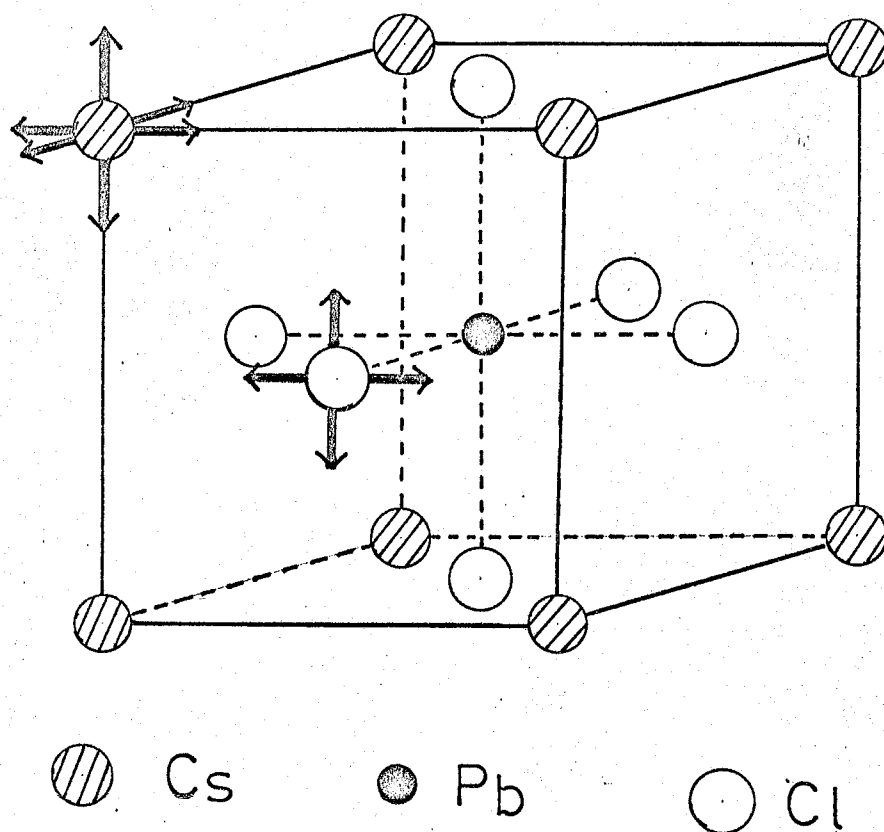
[図3] 立方晶系相における(100)面上へのフーリエ投影図。
(参考文献 21) による.)

を考えた。すなわち、セシウム原子と塩素原子とに対するポテンシャルエネルギーの極小位置は、正規のペロフスカイト構造の各格子点とは一致しないので、前者に対しては格子点から3軸方向に等間隔だけ離れた6個の位置にあり、後者に対しては単位胞を形づくる面内で2つの軸方向に4個の極小位置があるというモデルである。これを立方晶系での単位胞について示すと、図4のようになる。これは、正規のペロフスカイト構造の格子点とポテンシャルエネルギー極小位置とのあいだの距離として、上述のモデルによる構造因子の計算値と実験値との比較によって20℃で塩素原子に対しては0.42 Å, セシウム原子に対しては0.39 Åを得た。このことから、これは、このモデルが正しいことを結論し、47℃の相転移は秩序・無秩序型であろうと述べている。

つぎにこれは、この結論をさらに確認するため、転移エントロピーの測定を行なった。のちに本論文の考察でも述べるように、秩序・無秩序型相転移と変位型相転移とでは、転移エントロピーの値がかなり異なるはずであるから、その値は相転移の機構を判別するうえで重要な手掛りとなる。通常、転移エントロピーの値は比熱の温度依存性の測定結果から見積られるのであるが、Møllerは電気化学的方法を用いた。この方法は金属の酸化、還元反応における自由エネルギーやエントロピーの変化の測定には広く用いられるが、固体における転移エントロピーの測定に、この方法が用いられた例は、筆者の知る限り、他にはないようである。その原理はのちに考察の章で簡単に説明することとし、ここでは結果だけを述べると、Møllerの得た転移エントロピー ΔS の値は、

$$\Delta S = 4.0 \pm 0.3 \text{ cal/(mol} \cdot \text{deg)}$$

であった。この値は、



[図 4] Moller のモデル。各矢印の方向が、ポテンシャルエネルギーの極小位置の方向を示す。これらの位置の理想的ペロフスカイト型構造の格子点からの距離は、 20°C で Cl に対して $0.42\text{\AA}$ 、Cs に対して $0.39\text{\AA}$ である。図では、Cs および Cl 原子のうちそれぞれ一つだけについて、これらの極小位置の方向が示してある。

$$R \ln 8 = 4.11 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$$

に非常に近いが(ここに R は気体定数を表わす。), かれは, この 8 という数値は室温相の超格子構造, $2 \times 2 \times 2$ に対応しているとし, これから上述の秩序・無秩序転移というモデルがさらに支持されたと述べている。²²⁾

Møller は, さらにこの物質に光電導性があることを見出したが,²⁵⁾ 誘電性については報告していない。誘電測定はどのうち, いくつかのグループによって行われたが, これらの結果相互間の不一致は甚だしい。作道ら²⁶⁾ は熔融法で作成した単結晶を用いて(ただし軸方向は任意で)誘電測定を行なったが, 47°C の転移点で特に顕著な誘電異常は認められなかった。Ainger ら²⁷⁾ はやはり熔融法で作成した単結晶を用いて(ただし軸方向は任意) 1 kHz で誘電測定を行なった。その結果によると, 光照射下で測定する場合と暗黒中で測定する場合とで, 誘電的性質は大きく異なり, 前者の場合 -90°C 附近に誘電率, 誘電損失ともに大きな異常が認められるが, 後者の場合にはそれは消失し, そのかわりに, -150°C 近傍に巾の広い誘電異常が現われる。さらに, かれらによると室温以上では電気伝導率増大のため, 誘電測定は不可能であり, そのため, 47°C の転移点における誘電異常の有無は確かめられなかった。一方, Natarajan ら²⁸⁾ によると, 47°C に顕著な誘電率のピークが存在し, 室温相における超格子構造を考えると, この相転移は反強誘電的相転移であろうという。以上のように, 誘電的性質に関しては, 各研究者による報告が一致していないで, 信頼性の高いデータがなりのために, CsPbCl_3 が強または反強誘電体であるか否かについては, これらの測定のみからでは結論が下せない。

超格子構造に關して、作道ら²⁹⁾はワイゼンベルグ写真による研究から、室温相の超格子構造はMøllerの示唆した $2 \times 2 \times 2$ ではなく、C軸方向だけに2倍周期をもつものであると述べ、さらに、それが加熱の際 47°C で、ではなく 40°C 附近で消失すると述べている。

以上が本研究以前に CsPaCl_3 についてなされた研究の概略である。(もっとも文献²⁸⁾および²⁹⁾は本研究続行中に発表された。) これら以外にも、本研究続行中に筆者らの研究とは独立になされたいくつかの研究のなかには、注目すべきものがある。それはたとえば作道らによる音速の測定²⁹⁾、Jensenによる Cl^{35} のNQRの測定³⁰⁾、CapeらによるEPRの測定³¹⁾などである。しかし、これらの結果は本研究の成果とも密接に関連しているので、これらについてここで述べることは避け、本論文中の必要な箇所ではそれらを引用して詳しく説明することとする。最後に、この節で述べた、本研究以前に CsPaCl_3 についてなされた研究結果をまとめておく。

1. 相転移温度、次数

47°C ，2次？。 --- Møller²¹⁾

2. 結晶構造

47°C 以上で立方晶系，空間群 O_h' 。それ以下で(室温でも)正方晶系。ただし、そのいずれの相においても、CsおよびCl原子がともに、正規ペロブスカイト構造の格子点からずれている。 --- Møller²¹⁾

3. 室温相における超格子構造 (立方晶系相の単位胞を基準として)

・ $2 \times 2 \times 2$ 。 --- Møller²¹⁾

・ $1 \times 1 \times 2$ 。 --- 作道ら²⁹⁾

4. 誘電率

◦ 室温以上に顕著な異常はない。--- 作道²⁶⁾

◦ 光照射下で -90°C 附近に顕著な異常, 暗黒下で -150°C に異常がある。室温以上では測定不可能。--- Anger²⁷⁾

◦ 47°C の転移点で顕著なピークを示す。

--- Natarajan²⁸⁾

5. 転移エントロピー

$4.0 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{deg})$ 。--- Møller²²⁾

§ 1.3 本論文の概要

本節では本論文の概要とその構成とについて述べる。

§ 1.2でも述べたように、本研究以前には、 CsPbCl_3 の相転移に関して得られていた実験結果は非常に少なく、その巨視的物性量(たとえば誘電率、弾性率など)の転移に際しての振舞いさえも明確にはされていなかった。相転移の機構を追求するためには、巨視的物性量の温度依存性を正確に知ることが不可欠である。そうして、そのような正確なデータを得るためには、良質の単結晶を用いて実験を行なうことが必要であることは、いうまでもない。そこで、本研究は単結晶の作成法を研究するという、もっとも基礎的な段階から始められた。具体的な項目については以下に順を追って述べるが、この順序は、本論文に記載されてある順序であると同時に、本研究の進められて来た順序とも大体一致している。

第2章では、単結晶の作成方法と得られた単結晶を用いての巨視的物性諸量の測定方法およびそれらの結果について述べてある。§2.1は試料作成についての記述であり、単結晶作成方法が主として述べられ、作成した単結晶のへき面性、色、双晶構造などについても述べられている。§2.2は、相転移の確認とそれに伴う構造変化についての記述であり、偏光顕微鏡を用いたコロスコープ検鏡と複屈折の温度依存性の測定、および粉末X線回折法による結晶系と超格子構造の研究について述べられている。§2.3は双晶除去(*detwinning*)方法についての記述であり、強誘電体におけるポーリングと類似な方法である、機械的な双晶除去について述べられ、その検証としての線膨張の測定結果も述べられている。§2.4は誘電測定についての記述である。誘電測定については特に、従来の各研究者による測定結果相互の間に不一致が甚だしいが、これは、誤った測定結果に導くこの物質に特有な要因が存在することを、

示唆しているように思われる。そのような要因の検討とそれを避けるための測定法、測定結果について述べられている。多2.5には、比熱測定の方法と結果、およびそれから見積もられた転移エントロピーの値について述べてある。多2.6には、弾性測定の方法と結果とが述べられている。多3章には、相転移の格子振動の面からの研究が述べられている。多3.2で、相転移とソフトモードに関する一般的な解説が行なわれ、多3.3では、 CsPbCl_3 のソフトモードのラマン散乱による研究が述べられている。

多4章は考察の章であり、多4.1では、本論文でどれまでに述べて来た種々の実験結果同々の解析と考察とが述べられ、多4.2では、それらを総合した考察が主として格子振動の観点から述べられている。多5章には、本研究から得られた結論がまとめられている。

第 2 章 CsPaCl_3 の相転移の実験的研究 I

—— 単結晶作成および巨視的物性量の測定 ——

§ 2.1 単結晶の作成

§§ 2.1.1 緒言

本節では、 CsPaCl_3 の単結晶の作成方法およびそのへき開性、双晶構造、色などについて述べる。固体物理の実験では、どのほとんどの分野において、良質の単結晶を得ることが研究遂行上不可欠である。特に CsPaCl_3 では、種々の実験結果に対する従来の報告のあいだに多くの不一致が認められるので、試料の作成には特に注意を払うことが必要である。

§§ 2.1.2 単結晶の作成方法

CsPaCl_3 は、融点約 600°C と低いので、熔融状態からの単結晶作成法が適用できる。Møller は水溶法によって作成した微小な単結晶を用いて X 線回折の実験を行なったが、 CsPaCl_3 は溶解度が非常に小さい (20°C で 100 C.C. の水にせいぜい数分しか溶けない。) ので、通常の物性測定に供するような大きい単結晶を得る目的には、水溶法は不適当である。熔融状態からの単結晶作成法は、そのテクニックによって 2 種に大別できる。すなわち、ブリッジマン法および引き上げ法 (または チョクラルスキー法) である。これらのテクニックはよく知られているので、方法についての一般的な説明は省略する。

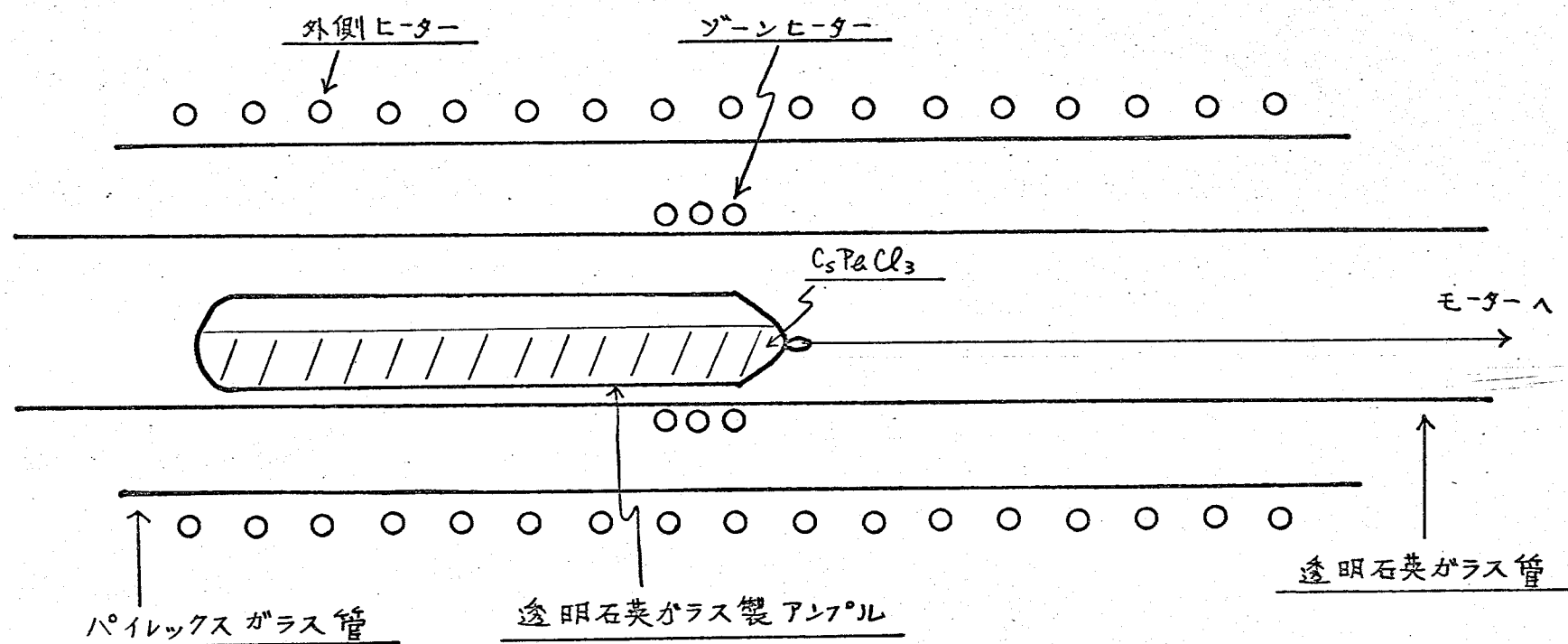
筆者は、上記の 2 方法をともに試みた。しかし、 CsPaCl_3 は熔融状態で非常に揮発性であり、大気中で熔融状態にしておくと、短時間で揮発してしまうため、大気中での引き上げ法は失敗に終わっ

た。加圧下での引き上げ法ならば、単結晶が得られるかも知れないが、そのような装置が使用できなかったのも、それは試みていない。一方、ブリッジマン法の場合には、封管中で溶融することが可能なので、揮発性の臭は問題とならない。封管の材料としては、硬質ガラス、パイレックスガラスは、溶融液に化学的に侵されるために使用できないので、石英ガラスを用いることが必要であった。また、石英ガラスのうちでも、不透明石英ガラスは透明のものに比して強度が劣るため、融液が固化する際に破損することがあり、また気密性においても劣るので、結局透明石英ガラスを用いることとした。単結晶の作成過程は二段階に分けられる。すなわち、高純度の CsPaCl_3 粉末を得ることと、それを用いて単結晶を得ることとである。順に従って前者から述べる。

原料は CsCl と PaCl_2 とである。もちろん原料は、できるかぎり高純度のものが望ましいが、 CsCl は、特に高純度のものはかなり高価であるので、筆者は Merck 社製の 99.5% のものを用いた。 PaCl_2 は市販の特級品（和光純薬製、99.9%）を用いた。等モル比の CsCl と PaCl_2 とを混合し、真空（約 10^{-3} mm Hg）に引きながら約 200°C に加熱して数時間保ち、充分に水分を除いたのち、透明石英管中に封入する。この際、真空封入するか、あるいはなんらかの気体をつめるかという臭が問題となる。筆者は真空封入、乾燥空気封入、 Cl_2 ガス封入、 HCl ガス封入の各場合を試みた。このような、ふん囲気の制御を試みたのは、多くのイオン結晶において、溶融状態からの結晶成長の際のふん囲気により、得られる結晶の電気的性質に大きな違いが見られるためである。たとえば、同じペロフスカイト型構造をもつ SrTiO_3 では、還元ふん囲気中で成長させた結晶は電子濃度が $10^{19} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ もある半導体となるが、酸素中で成長させた結晶は高い絶縁抵抗をもった絶縁体である。このことは、酸素の空孔

がアクセプターとして働くことを考えると説明できる。空气中で、単純固合法で作成された CsPaCl_3 はかなり電気伝導が良いが(室温での比抵抗が $10^6 \sim 10^7 \Omega/\text{cm}$ 。), ふん囲気の制御によって、絶縁抵抗のより高い結晶が得られないかと考えたわけである。しかしながら、上記4種のふん囲気中で溶融後固化した CsPaCl_3 の比抵抗は、いずれもほぼ同じであった。相違点は、 Cl_2 ガス中で作成したものでは、色がやや緑色を帯びているという点だけであり、転移温度にも差は見られなかった。このことから、筆者は、 CsPaCl_3 の電気伝導が比較的良いのは、この物質に固有の性質であろうと考える。このように、ふん囲気がスには特に気を配る必要がなくなったので、乾燥空気を封入することとした。

封入された CsCl と PaCl_2 との等モル混合物は、単に加熱溶融するだけでも大部分 CsPaCl_3 となる。しかし、この場合には、 Cs_4PaCl_6 という組成の化合物が約5%ほど生成し、そのためのストイキオメトリーからのずれによって、未反応の PaCl_2 も数%残ることが知られている^{21,27}。これらを除く目的で、筆者はゾーンメルティング法による精製を行なった。方法としては、特に変わった点はなく、普通半導体や有機物などに対して用いられる方法と同じであるが、結晶の熱膨張によって、石英ガラス管が破損することが、たびたびあったので、これを防ぐための工夫が必要であった。そのためには、結晶の急熱、急冷を避けることが必要であると思われたので、炉の部分を支重にし、固化している部分の温度も融点からあまり下がらないようにした。また、装置を水平にしたが、これは、そうする方が縦型にするよりも熱膨張に際しての体積緩和がスムーズに行なわれるためである。ゾーンメルティング装置の図を図5に示す。カプセルの移動速度は、 $1 \sim 2 \text{ cm/hr}$ であり、通過させたゾーンは約10個であった。



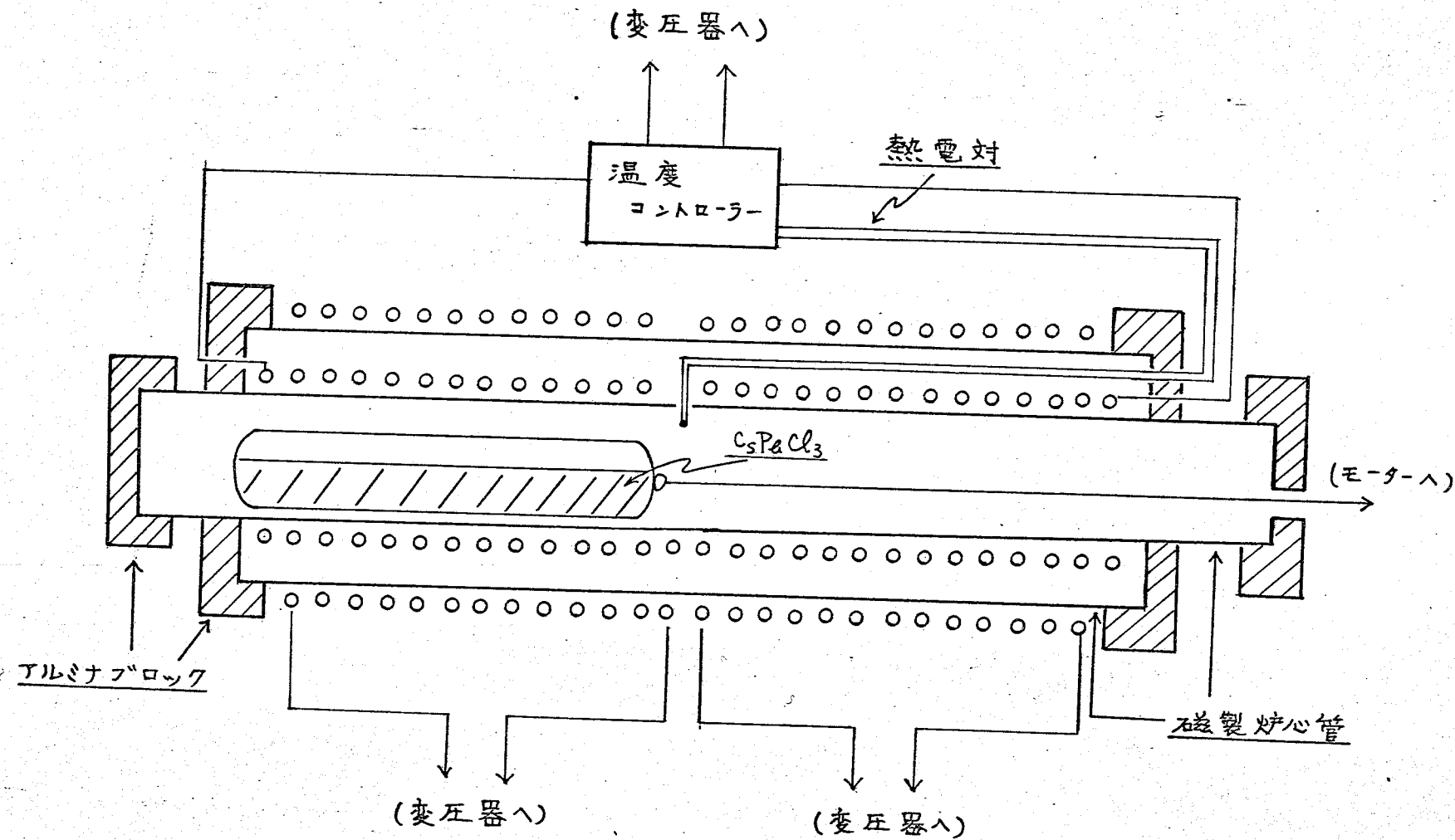
[図 5] ゾーンメルティング装置の概略図

ゾーンメルティングを終わったインゴットは、終端部が黒く濁り、そこに不純物が集まっていることがわかる。一方、始端部はやや白濁する傾向にある。これらの部分以外では、ゾーンメルティングを行なう以前に比較して非常に透明度が増し、いくつかの大きな単結晶に分かれている。このことは、ゾーンメルティングによって純度が良くなるにつれ、単結晶化しやすくなることを示している。このように、ゾーンメルティングだけでも、単結晶が得られるのであるが、もともとこの操作は、単結晶作成を目的としてはいいないので、アンプル移動速度が速く、冷却速度、温度制御にも特別な配慮はなされていない。そのため、インゴットにはクラックが多く、クラックの無い部分にでも、モザイク構造が甚だしいようである。このことはへき席面を見ると、よく分かる。すなわち、へき席面で光を反射させてみると、面が一様に平滑ではなく、波を打ったような凹凸があることがわかる。そのため、良質の単結晶を得るためには、Bridgman法を行なう必要がある。

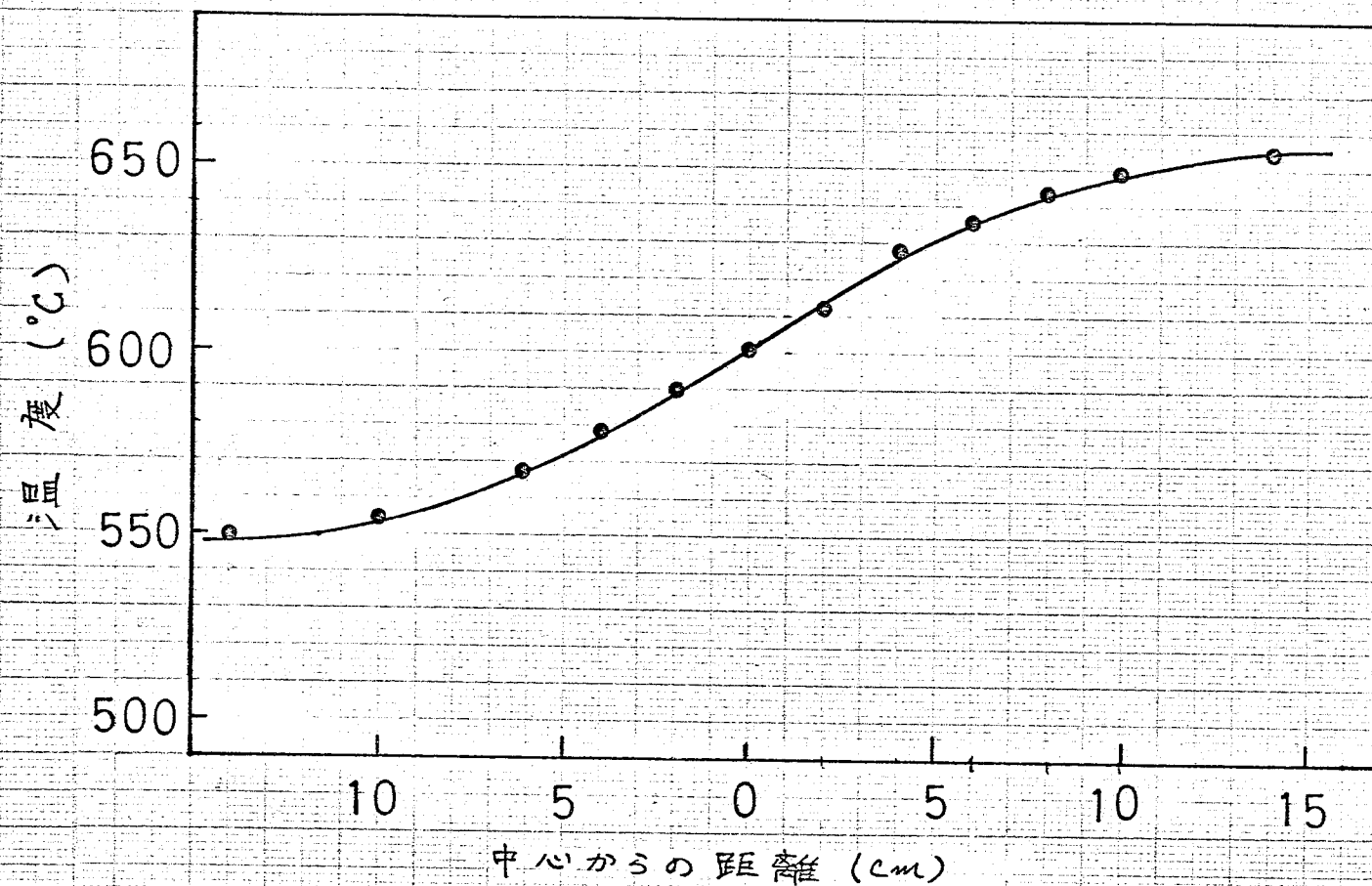
Bridgman法について述べるまえに、ゾーンメルティングの意義について触れておくことにする。ゾーンメルティングはいらまでもなく、Ge, Siなどの元素半導体、アントラセンなどの有機半導体、Pb, Snなどの金属の精製法としてもやめて有力なもので、アルカリハライドの精製などにも用いられている。その原理は偏析現象の利用であるから、有効偏析係数 K_{eff} が1より小である不純物は固化する終端に濃縮され、1より大である不純物は始端に濃縮される。 K_{eff} は一般に不純物と溶媒との組み合わせによって異なるが、 C_5PaCl_3 については、各不純物の K_{eff} の値などはもちろん不明であるので、ゾーンメルティングによってどのような不純物が有効に除去されるのかは不明である。しかしながら、ゾーンメルティングによって明らかに、インゴットの始端および終端に不純物が凝集してきて、それ以外の部分では透明度が増して単結晶化しやすく

なるのであるから、精製効果は確実にあがっていると見える。事実、のちに多し2.4で述べるX線回折の結果によると、Müller²¹⁾およびAinger²⁷⁾の得たX線パターンでは認められた Cs_4PaCl_6 、 PaCl_2 などの不純物による回折線は、われわれの結晶による回折パターンにはまったく認められなかった。ゾーンメルティングをした後の CsPaCl_3 の化学的純度については、化学分析を行っていないので不明であるが、もともと本研究は、たとえば半導体の電気伝導のように微量の不純物におおきく支配されるような現象を対象としてはいないので、化学的純度についてはある程度以上(光学的に透明で、一様な単結晶となる程度)になっていれば、さして問題とする必要はないであらう。したがって、ゾーンメルティングを行なったのも、化学的純度を上げることが直接の目的だったわけではなく、むしろそのことを通じて良質の単結晶を得ることが目的であったのであり、その目的は十分に達せられたといえよう。

つぎに、このように精製された CsPaCl_3 を用い、ブリッジマン法によって単結晶を作成する。ゾーンメルティングしたインゴットの終端から約 $\frac{1}{4}$ と始端部とを除去し、良質の部分だけを原料とする。これを再度、充分洗浄された透明石英ガラス管に乾燥空気と共に封入する。透明石英ガラス管は、内径約15mmのものを用い、1回の結晶作成に原料約70gを用いた。ブリッジマン炉の概略図を図6に示す。ゾーンメルティング装置の場合と同じ理由によって、炉は横型としてある。特にアルカリハライド系のイオン結晶のように熱膨張係数の大きい物質に対しては、横型炉が望ましい。³²⁾ 外側ヒーターが二つの部分に分かれ、それぞれによって温度こう配をつけてある。中央部分が、 CsPaCl_3 の融点である約600℃となるように、三つのヒーターの電流を調節する。長さ方向の温度こう配を図7に示す。温度制御は、本来は、高温部と低温部とをそれぞれ別々に行なうべきであるが、ここでは内側ヒーターによって



【図 6】 横型ブリッジマン炉の概略図。

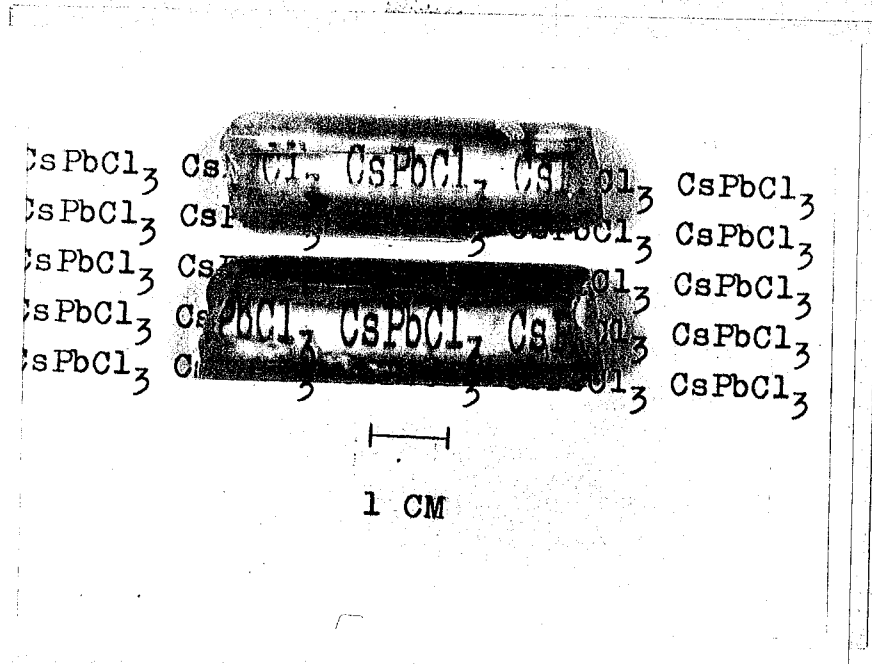


【図 7】 ブリッジマン炉の温度こう配

中心部の温度を制御している。温度制御の精度は $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内にはなっている。アンプルの移動速度は $3 \sim 5 \text{ mm/hr}$ であり、アンプルが全体として低温部へ移動してしまっただちに、炉の温度降下を開始する。温度降下速度は $2 \sim 5^\circ\text{C/hr}$ である。アンプルの移動速度がこれより速いと、結晶の内部ひずみやモザイク構造が増すようであり、炉の温度降下速度があまり速いと、クラックが入りやすい。このようにして得られた単結晶の1例を図8に示す。うまく行くと、 $10 \times 10 \times 20 \text{ mm}^3$ 程度の単結晶が得られる。

§2.1.3 単結晶のへき面性、双晶構造、色

以上のようにして得られた単結晶はかなり顕著なへき面性を示す。ラウエ写真によって、このへき面は立方晶系の構造を基準とした場合 $\{100\}$ 面（以下、これを立方 $\{100\}$ 面などを書く。）であることが分かった。へき面は結晶の成長方向と約 45° の角をなすことが多く、したがって成長方向は多くの場合立方 $\langle 110 \rangle$ 方向であった。へき面を偏光顕微鏡下で観察したところ、室温において2種類の双晶構造が認められた。その1つは立方 $\{110\}$ 面を双晶面とする双晶であり、これはMüller²¹⁾およびAngerer²²⁾も認めている。他方は、従来報告されていなかった、くさび型双晶である。ただし、くさび型双晶の見えるへき面を指で圧すなり、研磨するなりして面に垂直方向に力を加えると、くさび型双晶は消失して $\{110\}$ 双晶が見えるようになる。このことは、外部からの機械的な力によって、双晶構造が容易に変化することを示しており、 WO_3 、 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 LaAlO_3 などでもすでに同様な現象が認められている。このことを利用して双晶構造をなくする（強誘電体のパーリーグに相当する。）ことができるが、これについては§2.3で述べる。また双晶構造のより詳しい説明は§2.2で述べる。



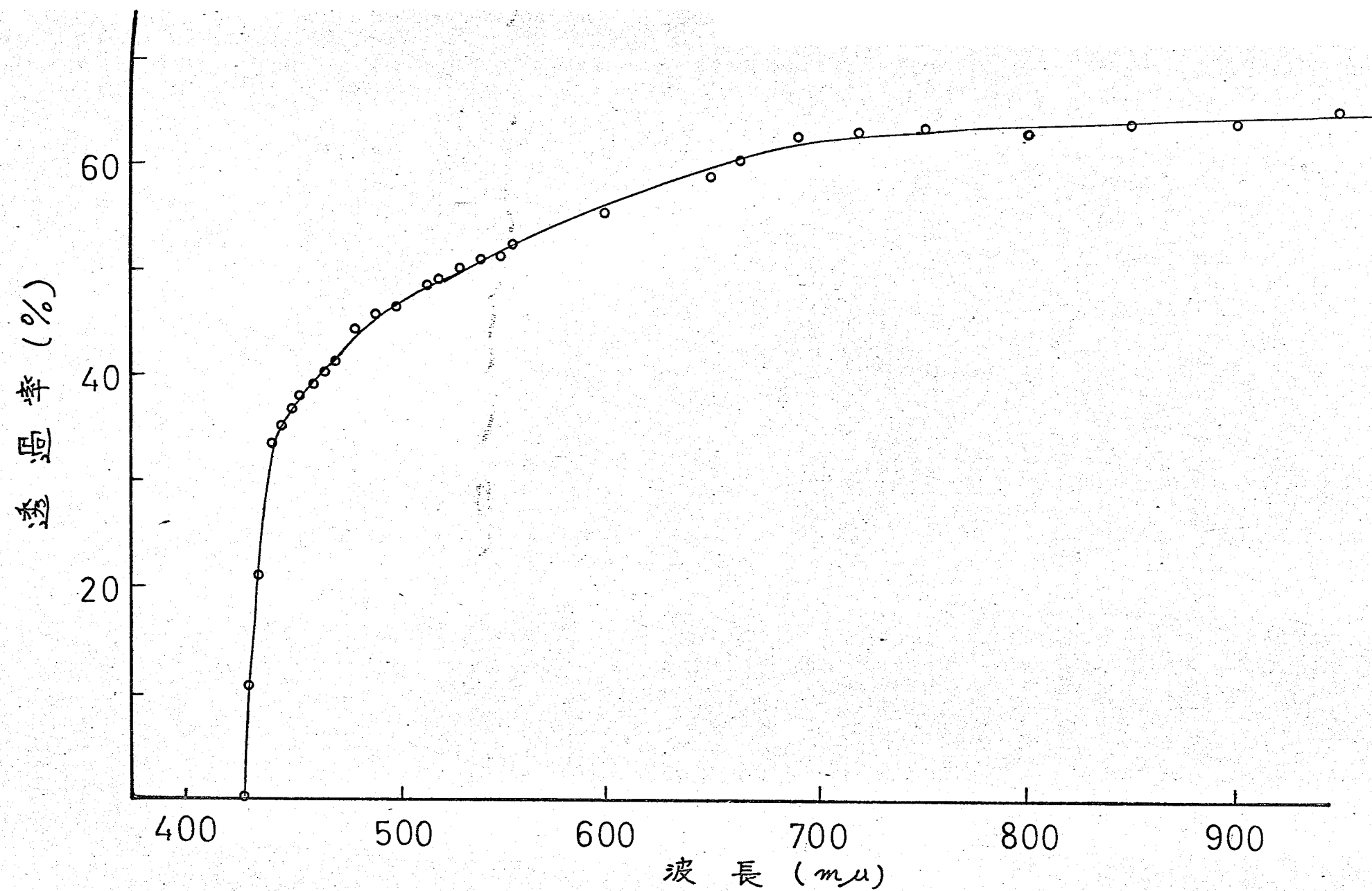
[図 8] CsPbCl_3 の単結晶

つぎに、結晶の色は図8からも分かるとおり淡黄色である。このことから、可視域に吸収があることが予想される。この吸収が、不純物イオンや格子欠陥などに関連した孤立した（たとえば、アルカリハライドのF中心のような）吸収帯である可能性もあるので、その実を確かめるために、可視部から紫外部にかけての吸収スペクトルを測定した。装置としては、島津製作所製のQV-50型分光光度計を用い、試料には、ヘキ南片を研磨して厚さ約0.2 mm程度としたものを用いた。測定は室温で行なわれ、また偏光測定は行なわれなかった。測定結果を図9に示す。もちろん、おおざっぱな測定であるからスペクトルの微細構造などについてはなにも分からないが、この物質の吸収端が約425 nmにあることがわかる。このことから、この物質の色は固有吸収によるものと考えられる。

2.2 相転移に伴う構造変化に関する実験

2.2.1 緒言

本節では、相転移の研究の第1段階として、相転移の確認と転移温度および転移の次数の決定、ならびに相転移に伴う結晶構造の変化に関する情報を得るための実験について述べる。実験手段としては、偏光顕微鏡を用いた光学的手段（コリスコープ像の観察と複屈折の測定）および粉末X線回折を用いた。前者は、結晶構造の微小な変化をきわめて鋭敏に検知し得る実験手段であるから、相転移の確認、転移温度、転移の次数の決定などには特に有効である。転移に伴う結晶構造の変化に關しても、コリスコープ像観察、複屈折測定は有用な情報を提供する。すなわち、この前者により結晶が光学的に1軸性か2軸性かの区別、結晶軸方位などが決められ、後者からは転移に伴う自発ひずみ（および、強誘電体の場合には自発分極）



[図 9] 室温における可視、近紫外域の透過率

の温度依存性についての情報が得られる。粉末X線回折法は、室温相の結晶系および超格子構造の決定のために用いられた。以下、これらの実験方法および得られた結果について述べる。

3.2.2 コノスコープ像および双晶構造の温度依存性の観察

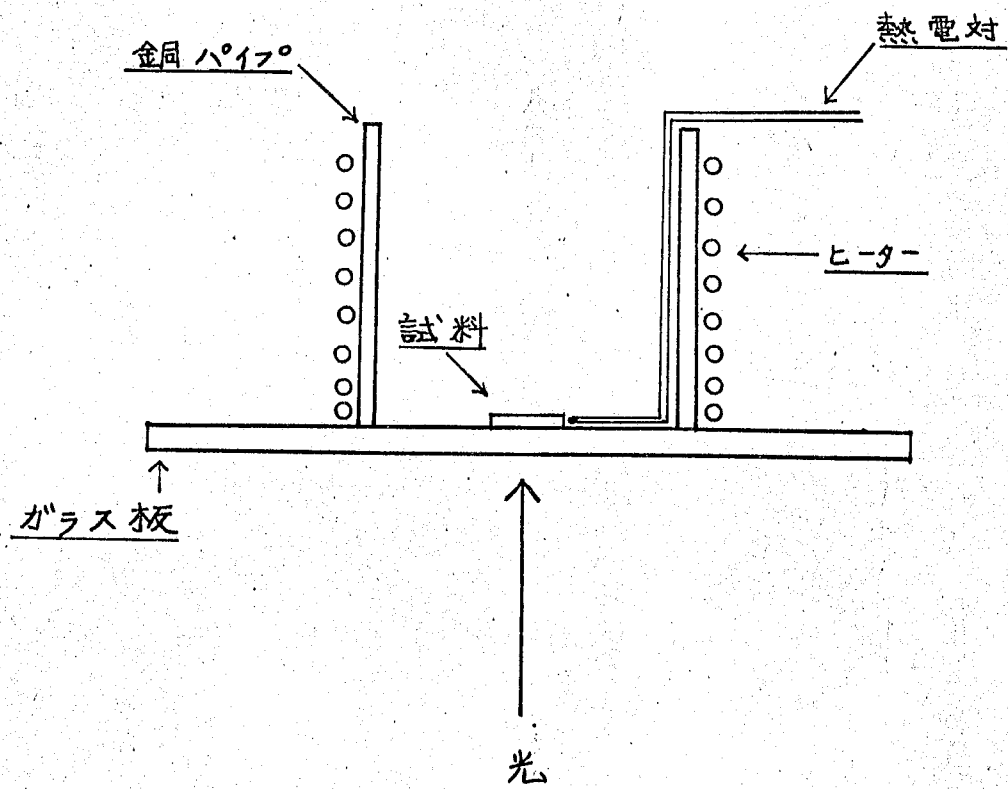
コノスコープ像は、良く知られているように、一つの像のなかに結晶のかなり広範な方向にわたっての光学的異方性についての情報を含んでいる。コノスコープ像を調べることにより、光学的1軸性結晶と2軸性結晶との区別、光軸の方位、光軸角などが決定でき、特に、結晶が単斜または三斜晶系以外の晶系に属する場合には、結晶学的軸の方位をも決めることができる。したがって、もしも相転移に際してのコノスコープ像の変化を逐次観察することができれば、対称性の変化、軸方向の変化などが他の実験手段、たとえばX線などによる場合に比してより簡単に決定できることになる。

しかしながら、コノスコープ像の温度依存性を観察することには、実験技術上の困難が伴う。というのは、コノスコープ像を作るためには、結晶板にかなり大きな角度をもって入射した光を集めることが必要であるから、高開口数の対物レンズを用いることが必要となり、このことはとりも直さず、試料と対物レンズとの間の距離がきわめて短くなることを意味する。たとえば、開口数0.65という40倍の対物レンズを用いた場合、試料とレンズとの間の距離を1mm以下にすることが必要であった。したがって、低温、高温いづれにしろ、室温からあまりに離れた温度でコノスコープ像を観察することは困難になる。 CsPaCl_3 の場合は、転移温度が室温直上にあるという偶然的な幸運のため、転移に際してのコノスコープ像の変化が観察できた

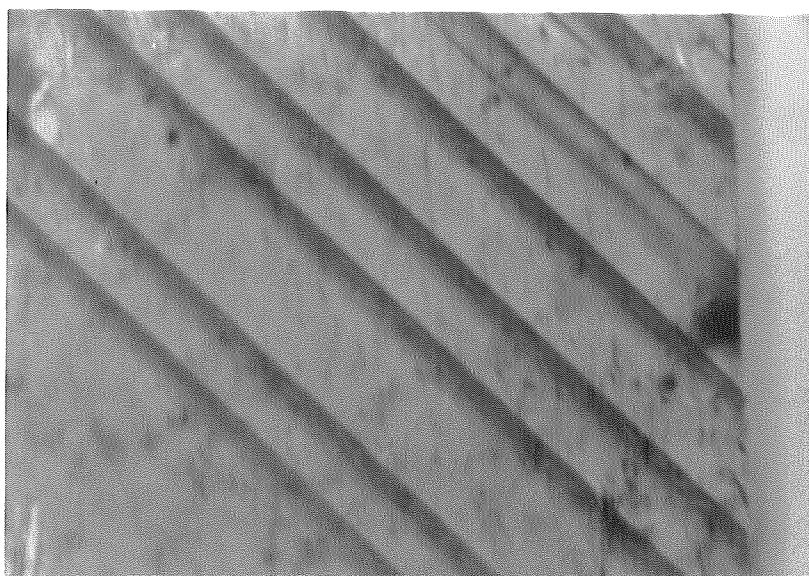
のである。

実験に用いた偏光顕微鏡はオリンパス光学社製 POM 型であり、加熱には図 10 に示すようなスライドガラスと銅パイプとから成る簡単な炉を用いた。炉の上ぶたはないが、温度が最高 50°C までなのでそれでも充分である。光源にはタングステンランプを用いた。試料としてはへき片を用いたが、これは多々 2.1.3 ですでに述べたように、立方 $\{100\}$ 面である。これも同じ箇所で述べたことであるが、室温でこの面は 2 種類に分かれる。すなわち、一つは立方 $\{110\}$ 双晶の見える面であり、他はくさび型双晶の見える面である。のちに、多々 2.2.4 で分かることであるが、室温の斜方晶系の指数では前者は (110) 面、後者は (001) 面である。それぞれをオルスコープにより、室温で観察した写真を図 11 (a), (a) に示す。ただし、双晶構造がより明瞭に見えるように、 $530\text{ m}\mu$ の鋭敏色検板を挿入してある。

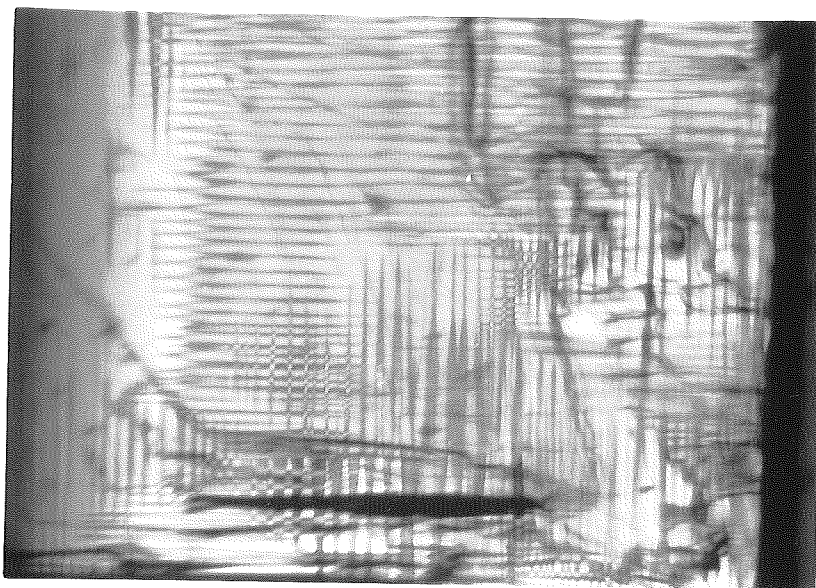
さて、これらの試料についてコリスコープ像を観察するわけであるが、室温相の斜方晶系の指数で (110) の面（以下、簡単のため、 α IV 相の (110) 面などという。ただし、 α IV 相などの定義については、本小節の終りの部分に述べてある。）では、なんら明瞭なコリスコープ像は観察されない。一方、 α IV 相の (001) 面では、 $[001]$ 方向すなわち面に垂直な方向を光軸角鋭等分線とする明瞭な 2 軸性のコリスコープ像が観察される。そうして、その光軸面は擬立方 (110) 面に一致している。また、くさび型双晶の内と外とでは、光軸面が互いに 90° 異なっている。試料を徐々に加熱しながら観察をつづけると、光軸角は徐々に減少するが、 37°C でコリスコープ像に変化が起こる。すなわち、それまで擬立方 (110) 面であった光軸面が擬立方 (100) 面と一致する。つまり、光軸面が光軸角鋭等分線を軸として 45° 回転する。さらに、加熱をつづけると、結晶は依然として 2 軸性で



【図 10】 コノスコフ像観察用炉



(a)



(a)

[図 11] 室温で観察される二種類の双晶構造。

- (a) 立方 $\{110\}$ 面を双晶面とする双晶。これは、 α IV 相の指数が (110) の面で見られる。
- (a) くさび型双晶。これは、 α IV 相の指数が (001) の面で見られる。

あるが、光軸角は急速に減少し、 42°C で結晶は1軸性となる。光軸角鋭等分線が1軸性結晶の光軸となるわけである。筆者の観察したかぎりにおいて、この変化は完全に連続的に起こった。さらに加熱をつづけると、 47°C で結晶は等軸晶系へ転移してコノスコープ像は消失する。以上、 β 相の(001)面で観察されたコノスコープ像の温度依存性を図で示すと、図12のようになる。

このようなコノスコープ像の温度依存性に対処して、双晶構造の温度依存性も観察される。この場合には、オルソスコープで観察する。双晶構造および消光方向の温度依存性を図13に示す。ここで注目すべきことは、 β 相の(110)面で観察される立方 $\{110\}$ 双晶(図13(a))は、 37°C 、 42°C の相転移に際してまったく変化を示さないことである。

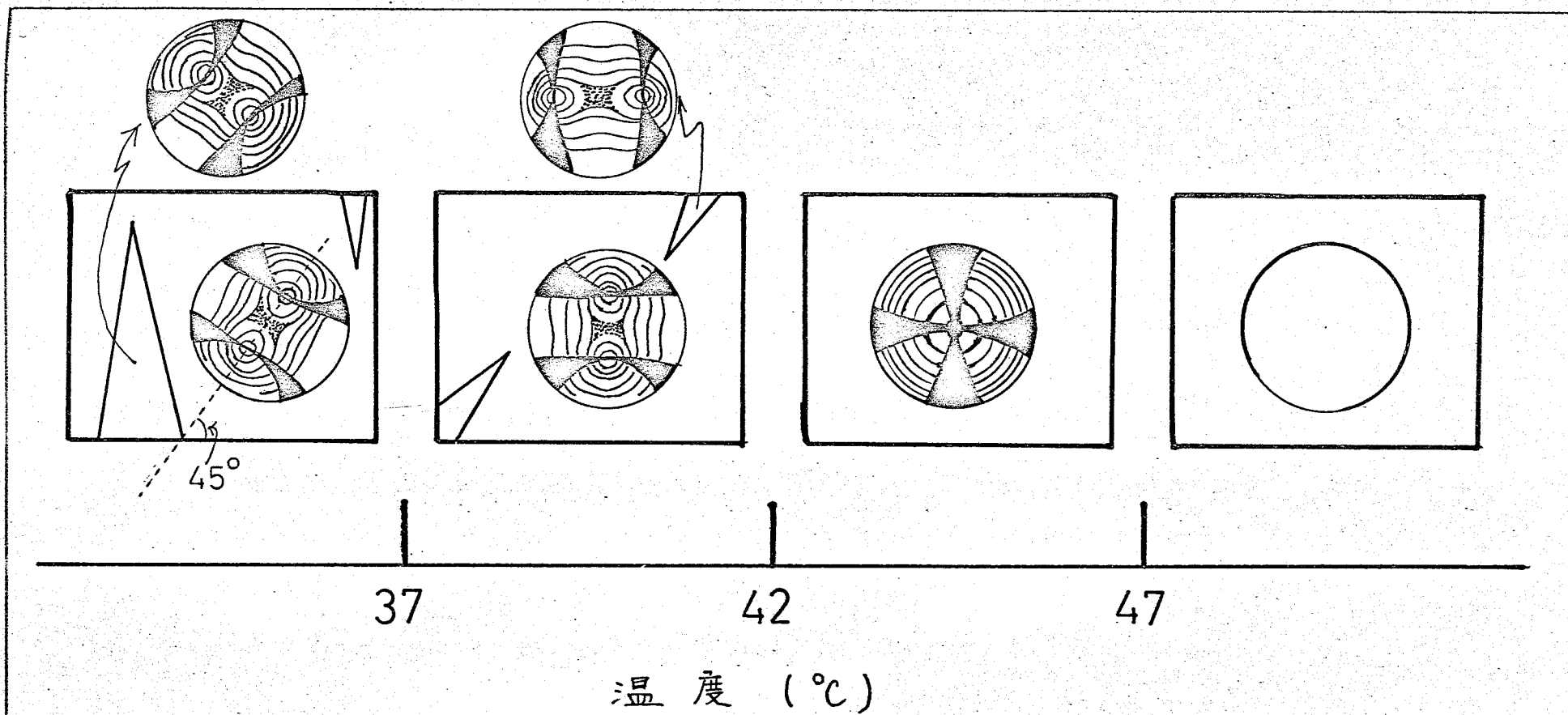
以下に、本小節で述べた偏光顕微鏡による観察によって明らかになった事をまとめておく。

1. 相転移は、室温以上に三つ存在し、Mphler²¹⁾によってすでに見出されていた 47°C の相転移の他に、 42°C および 37°C にも存在する。

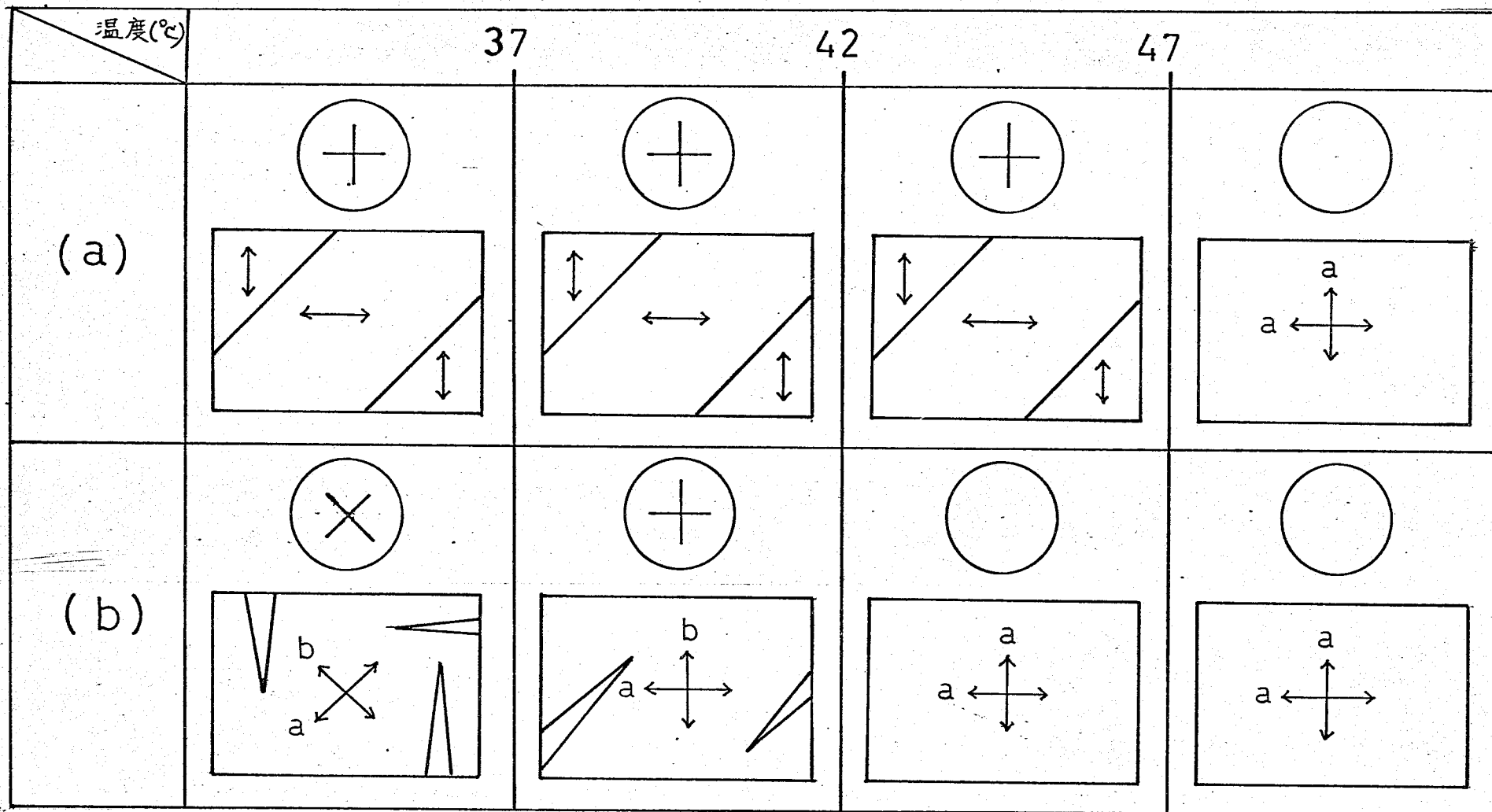
2. 結晶は、 47°C 以上で光学的等方性、 $47^{\circ}\text{C} \sim 42^{\circ}\text{C}$ で光学的1軸性、 42°C 以下室温まで光学的2軸性である。

3. 光学的弾性軸は、 $37^{\circ}\text{C} \sim 42^{\circ}\text{C}$ 、 $42^{\circ}\text{C} \sim 47^{\circ}\text{C}$ の各相では立方晶系相の結晶軸方向と一致する。 37°C 以下の相では、光軸角鋭等分線は立方晶系相の一つの結晶軸方向と一致するが、他の2軸はそれに垂直な面内で立方 $\langle 110 \rangle$ 方向(擬立方 $[110]$ および $[1\bar{1}0]$ 方向)に沿っている。

4. 結晶が 47°C 以上で理想的ペロブスカイト型構造をとることは、Mphlerの得た結果からも明らかであり、この実験の結



[図 12] α IV相の(001)面で観察されるコンスコープ像の温度依存性。
結晶板の各稜は立方 $\langle 100 \rangle$ 方向に沿っている。



[図 13] 双晶構造および消光方向の温度依存性。結晶板の各稜は立方 $\langle 100 \rangle$ 方向に沿ひ、丸の中の十字は消光方向を示す。(a) α IV相の (110) 面。矢印は特に指定されていないかぎり c 軸方向を示す。(b) α IV相の (001) 面。くさび型双晶内部では、 a, b 軸の方位が、図に示したものと逆になっている。なお、 a, b, c 軸の配向については、表2(P.55)を参照。

果とも矛盾しない。 $42^{\circ}\text{C} \sim 47^{\circ}\text{C}$ の相では、結晶系が正方晶系であることがつぎのような考察から分かる。すなわち、1軸性結晶には立方、三方、六方の各晶系があるが、理想的ペロフスカイト型構造から正方晶系へ相転移をする場合、光軸は立方晶系の指数で $\langle 100 \rangle$ 方向にあるはずであるから、現在問題としている場合と一致している。一方、三方晶系へ相転移をする場合には(LaAlO_3 などはその例である。)、光軸は立方晶系相の $\langle 111 \rangle$ 方向にあるはずであるから、現在問題としている場合とは一致しない。理想的ペロフスカイト型構造から六方晶系へ相転移をすることは、対称要素の点から考えると、ありともなりように思われるが、 BaTiO_3 では六方晶系に属する変態が知られているから、一次転移でなればどのような相転移もあり得ないことではないと思われる。しかし、その場合にも光軸は立方晶系相の $\langle 100 \rangle$ 方向にはなりと考えられる。以上のことから、 $42^{\circ}\text{C} \sim 47^{\circ}\text{C}$ の相は正方晶系に属することが明らかである。したがって、Møllerの報告²¹⁾のうち、室温における結晶系が正方晶系であるという点は誤りであるが、 47°C の転移が立方晶系—正方晶系の転移であるという点は、正しいことが分かった。 42°C 以下の結晶系については、本小節の実験結果だけからでは、確定的なことは言えない。

以下、本論文においては便宜のため、 CsPbCl_3 の各相をつぎのように番号をつけて呼ぶこととする。

$T > 47^{\circ}\text{C}$: Ⅰ相,
 $47^{\circ}\text{C} > T > 42^{\circ}\text{C}$: Ⅱ相,
 $42^{\circ}\text{C} > T > 37^{\circ}\text{C}$: Ⅲ相,
 $37^{\circ}\text{C} > T > -88^{\circ}\text{C}$: Ⅳ相,
 $-88^{\circ}\text{C} > T$: Ⅴ相.*

* -88°C に相転移が存在することは、最近、CapeらによるEPRの実験で見出された。³¹⁾

2.2.3 複屈折の温度依存性の測定

複屈折は、結晶のひずみを非常に鋭敏に反映するから、相転移を検出するプローブとして非常に有効である。そればかりでなく、複屈折の温度依存性から自発ひずみの温度依存性の様相がわかるので、それから相転移の次数を知ることができる場合が多い。

複屈折測定法としては、測定すべき試料によって生じたリターデーションを、補正器 (コンペンセイター) と呼ばれる装置で打ち消して、全体としてのリターデーションが 0 となるような点を見つける方法が、古くから用いられている。そのほか、最近では、偏光板、 $1/4$ 波長板、ファラデーセルなどを組み合わせ、検出部に光電子増倍管を用いた偏光計も、広く用いられている。この装置は非常に高感度であることが特徴であり、複屈折の値にして 10^{-8} の桁まで測定できる。しかし、発振器、増中器など電氣的装置まで含めると、かなり大がかりなものとなる。一方、偏光顕微鏡と補正器とを用いる方法は簡便なところが非常に利点であり、測定精度も複屈折の値にして 1×10^{-4} まで上げることもできるから、特に高い精度を必要とする実験以外にはこれでも充分である。本実験では、この方法を用い、偏光顕微鏡にはオリパス光学社製 POM 型を、補正器には同社製のベレック (Berek) 式補正器を用いた。

さてリターデーションとは、光学的異方体中を二つの偏光波が進む場合、遅い方の偏光波が速い方のそれに対して遅れる距離のことであり、光学的異方体の厚さを d 、速い偏光に対する屈折率を n_1 、遅い偏光に対するそれを n_2 とすると、リターデーション R は

$$R = d(n_2 - n_1)$$

で与えられる。一般に、偏光顕微鏡をクロスニールの状態にして、リターデーションが R_0 である物質を観察する場合、眼に達する光の強度 A'^2 は

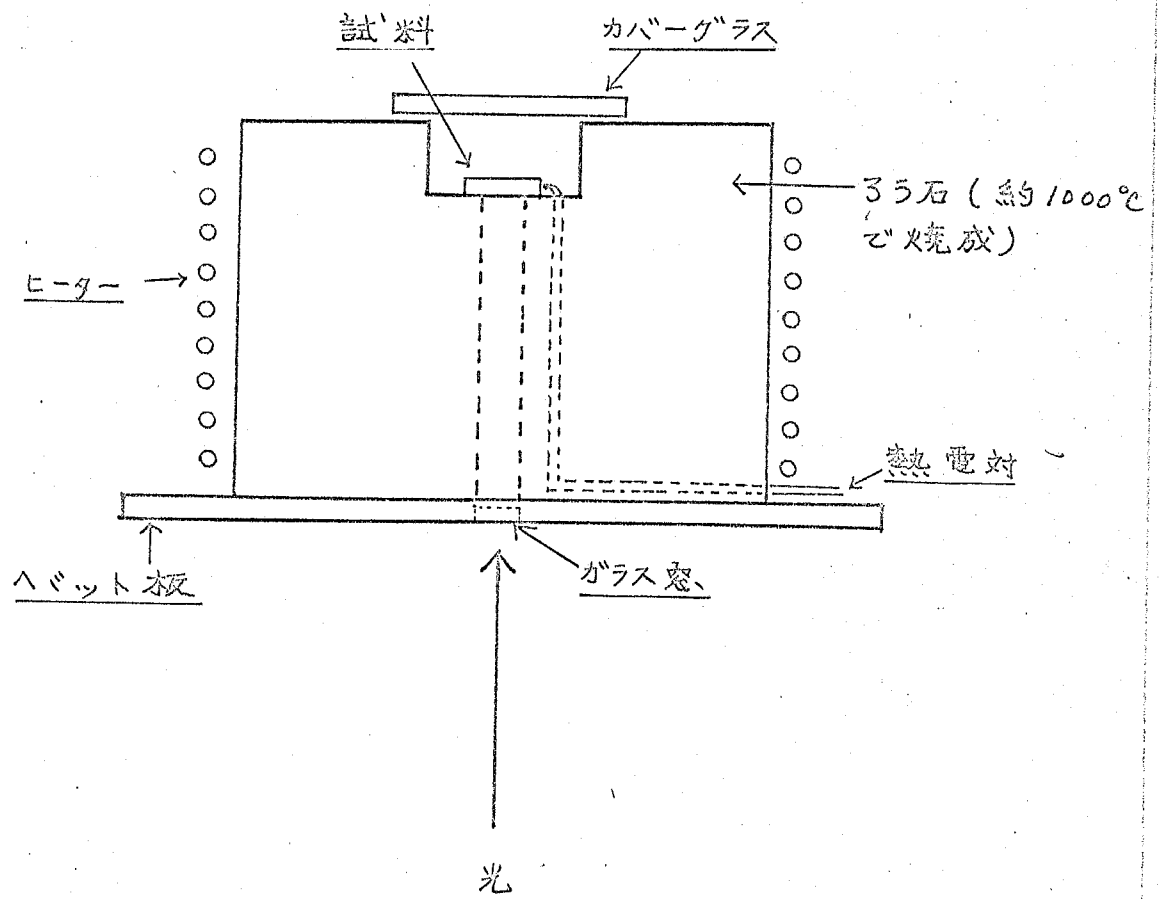
$$A'^2 = A^2 \sin^2 2\theta \sin^2 \pi R_0 / \lambda_0 \quad (1)$$

で与えられる。³³⁾ ただし A^2 は、ポラライザーを経て試料に投射される光の強度であり、 θ はポラライザーの振動方向と試料の光学的弾性軸 X' (速い方の偏光の振動方向) とのなす角、 λ_0 は光の波長である。補正器を装着した場合、補正器のリターデーションを R_c とすると、全体としてのリターデーション R_t は $R_t = R_0 - R_c$ で与えられるから、眼に達する光の強度は式(1)から、

$$A'^2 = A^2 \sin^2 2\theta \sin^2 \pi (R_0 - R_c) / \lambda_0 \quad (2)$$

となる。 R_c を変化させると、 $R_0 = R_c$ となるところで $A'^2 = 0$ となり、視野が暗黒となるから、このときの R_c の値から R_0 が求められ、試料結晶の複屈折が求められる。 $\theta = \pi/4, 3\pi/4, \dots$ のとき A'^2 は最大となるから、通常どのような配置で測定を行なう。つぎに、加熱用の炉であるが温度を正確に測定するために、コリスコープ像観察用の炉よりも保温の点に留意し、図14に示すような炉を作製し、使用した。

試料には、コリスコープ像観察の際と同様、 α IV相の指数で (110) および (001) の面をもつ薄片を使用した。厚さの測定はダイヤルゲージによって行なった。各相における結晶軸の配向は表2.2.4の表2にまとめであるが、これを参照すると、上記



[図 14] 複屈折測定用炉

2種の試料についての測定から得られる複屈折 Δn は、つぎのような量であることがわかる。

(a) α IV 相の指数で (110) の面

α IV 相 ($T < 37^\circ\text{C}$)

$$\Delta n = n_c \sim \sqrt{2} n_a n_a / (n_a^2 + n_a^2)^{1/2},$$

α III 相 ($37^\circ\text{C} < T < 42^\circ\text{C}$)

$$\Delta n = n_a \sim n_c \quad \text{または} \quad n_a \sim n_c,$$

α II 相 ($42^\circ\text{C} < T < 47^\circ\text{C}$)

$$\Delta n = n_a \sim n_c.$$

(a) α IV 相の指数で (001) の面

α IV 相 ($T < 37^\circ\text{C}$)

$$\Delta n = n_a \sim n_a,$$

α III 相 ($37^\circ\text{C} < T < 42^\circ\text{C}$)

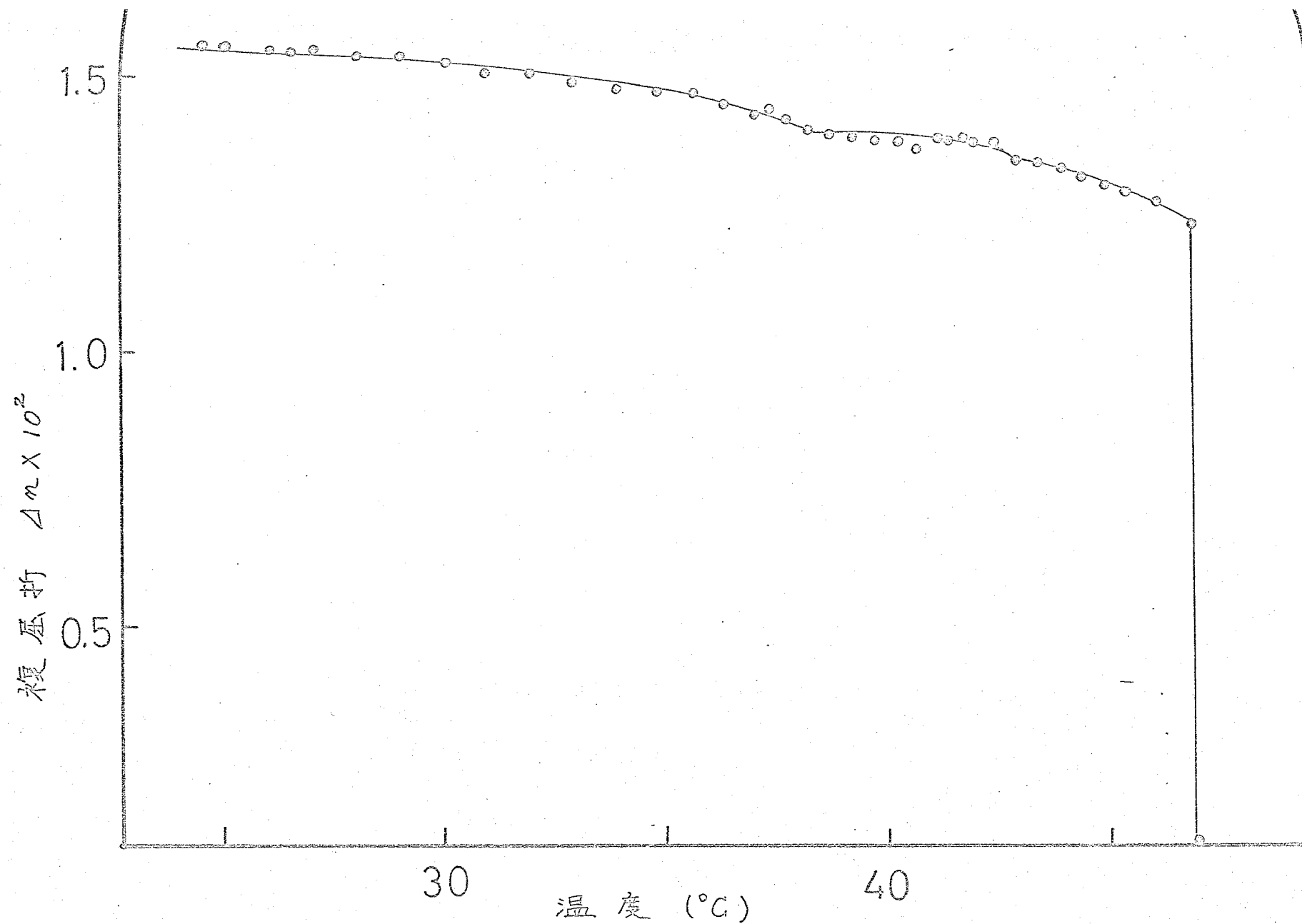
$$\Delta n = n_a \sim n_a,$$

α II 相 ($42^\circ\text{C} < T < 47^\circ\text{C}$)

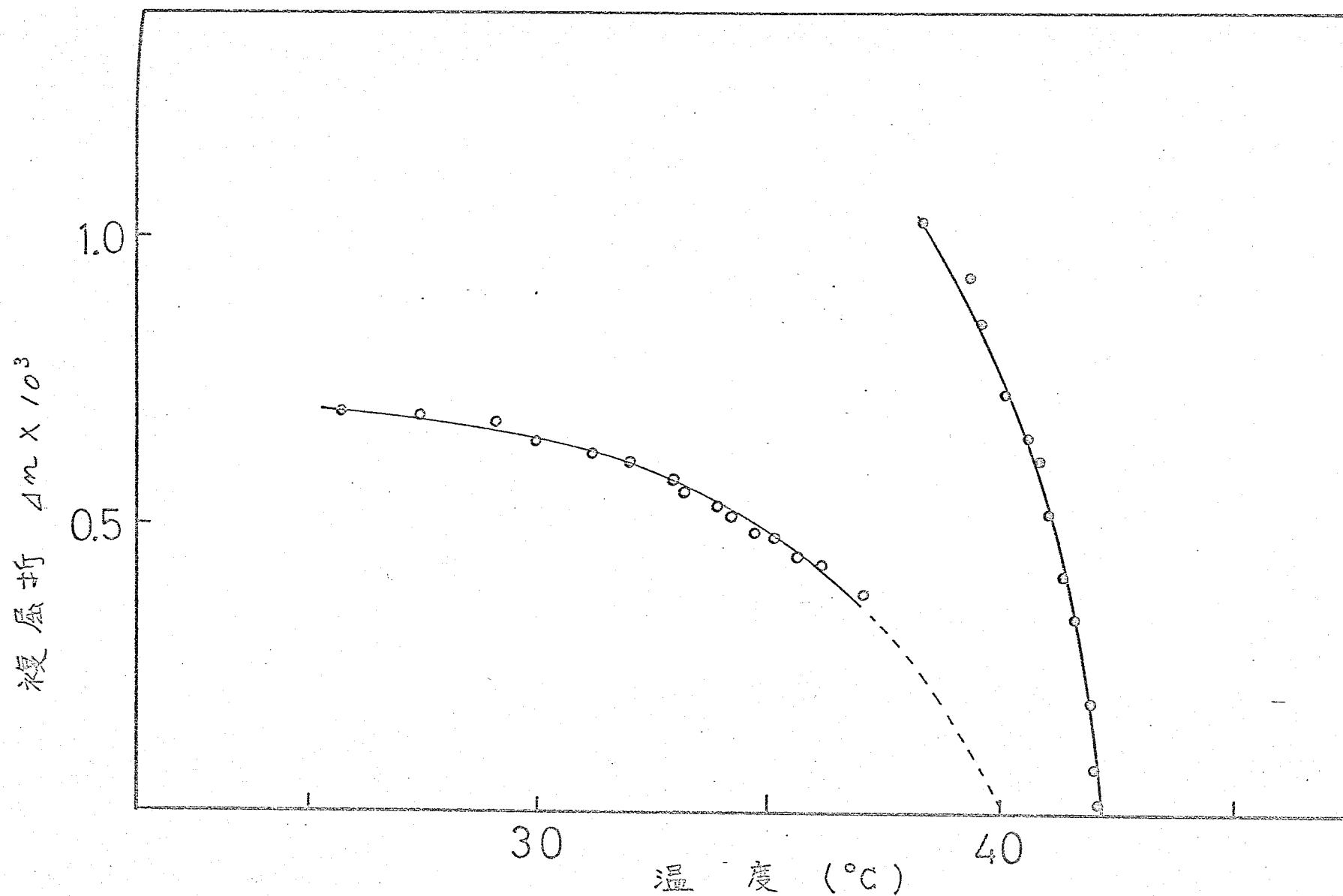
$$\Delta n = 0.$$

これらの表現中、差の記号がすべて $\sim$ になっているのは、測定される量はすべて複屈折の絶対値であるからである。また (a) の α II 相で $n_a \sim n_c$ または $n_a \sim n_c$ とあるのは、この相では c 軸に平行な面内で 2種の双晶構造が可能であり、それぞれは、それぞれ上記の複屈折を示すはずであるが、いまの場合それらを区別できなかったからである。

測定結果を図 15 (a), (a) に示す。図の (a), (a) はうえに述べた 2種の試料 (a), (a) にそれぞれ対応している。(a) で「測



[図 15] 複屈折の温度依存性。(a) Ⅳ相の指数で (110) の面。



(a) 第IV相の指数で(001)の面。白丸と黒丸および実線については、
本文を参照。

定臭が白丸と黒丸とで区別してあるのは、 37°C で消光位が変化するため、この温度を境として測定している量が異なるからである。うえに記したように、この量はともに $\Delta n = n_a \sim n_c$ であるが、 a , c 軸の方位が 37°C を境として 45° 変化するため、内容的には異なったものである。つまり、 π IV 相で、式 (1) に示した $\theta = \pi/4$ であるような配置で測定して来るのであるが、 π III 相へ転移すると $\theta = 0$ となるので R の値にかかわらず $A^2 = 0$ となり、複屈折が測定できなくなる。そこで試料を 45° 回転して測定を続行するわけである。したがって、 37°C で見られる不連続は一つの物理量の不連続を表わしているのではない臭に、注意すべきである。また、図 15(a) の臭線は測定値を表わすものではなく、これについては §4.1.1 で述べる。

さて、図 15(a), (b) から直観的に分かることは、 42°C の相転移が 2 次転移で、 47°C のそれは 1 次転移であることである。 37°C の相転移については、上述のような事情があって、直観的に云々することはできないが、光弾性効果 (elasto-optic effect) の観臭から複屈折と自発ひずみとの関係を調べることにより、それが 1 次転移であることが分かる。また、以上の結論は Jensen による NQR の実験結果³⁰⁾ と一致している。これらについては、考察のところで詳しく述べる。また、これらの図から分かるいま一つのことは、 $n_a \sim n_c$ が $n_a \sim n_c$ または $n_c \sim \sqrt{2} n_a n_a / (n_a^2 + n_c^2)^{1/2}$ に比較して 1 けた以上小さいことである。これは c 軸方向の格子ひずみ (正方晶系相では $\epsilon/a - 1$, 斜方晶系相では $\epsilon/a - 1$ および $\epsilon/a - 1$) に比較して、 42°C 以下で現われる a , c 面内での格子ひずみが非常に小さいことを示唆していると解釈され、従来の X 線回折では、室温においても正方晶系であると結論されていたのは、そ

のためであろうと考えられる。

§§ 2.2.4 粉末X線回折法による結晶系と超格子構造の吟味

§§ 2.2.2 で述べたように、 α I, II相の結晶系は明らかになったが、 α III, IV相についてはただそれらが、光学的に2軸性であるということ以外分かっていない。ここでは、粉末X線回折パターンの線分裂を調べることによって、 α IV相の結晶系を決める。さらに、超格子構造については、§ 1.2 で述べたように Møller²¹⁾ の得た結果と作道ら²⁹⁾ の得た結果との間に、大きな相異があるので、この実を明らかにするために粉末X線パターンの温度依存性を調べた。

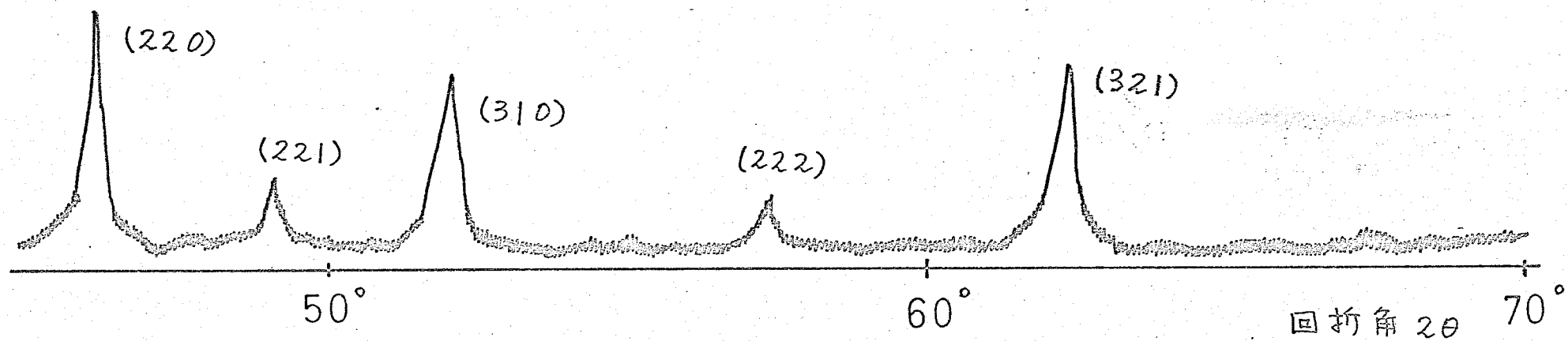
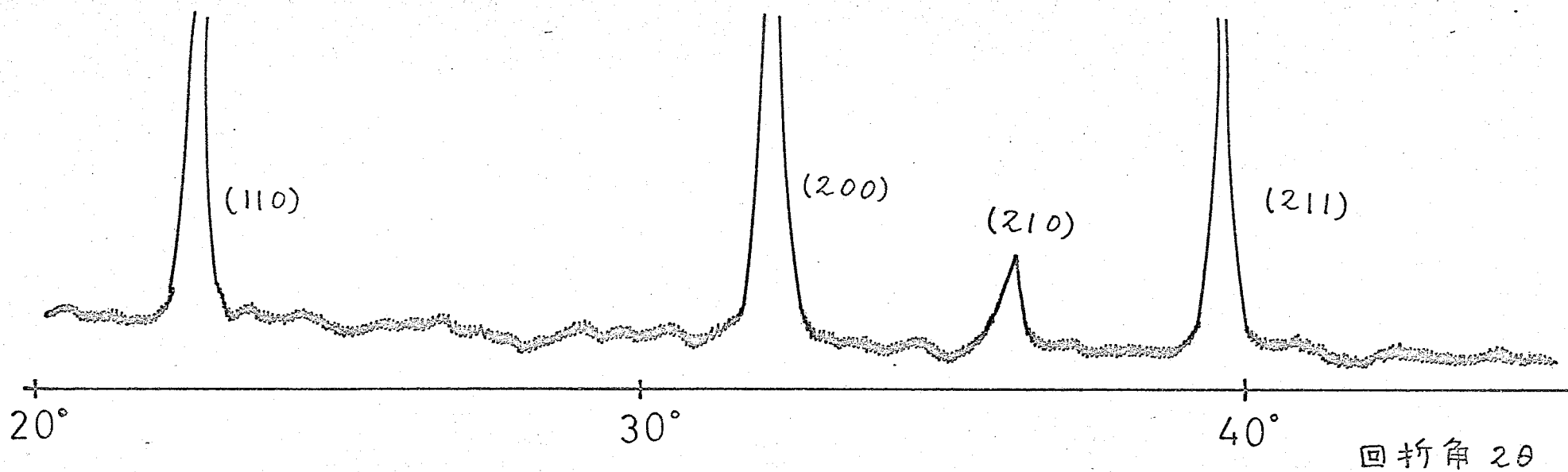
回折装置としては、理学電機社製の Geiger-Flex 回折装置を用い、低温における実験の際には、同社製の液体窒素用試料低温装置を使用した。試料粉末は単結晶の良質な部分を砕いて粉末としたものである。約 55°C におけるパターンを図 16 に示す。 50°C における格子定数は Møller によって、つぎのように報告されている。²¹⁾

$$a = b = c = 5.605 \text{ \AA},$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}.$$

この値を用いて、各ピークに指数づけした結果が同図に記入してある。

さて、つぎに α IV相におけるパターンを解析して結晶系を決めるのであるが、 α IV相は光学的2軸性であるから、可能性としては、斜方、単斜、三斜の各晶系が考えられる。しかし、§§ 2.2.2, §§ 2.2.3 で述べた実験結果から判断して、三斜の可能性は少なく、かりに三斜であったとしても、その程度は微弱であると考えられるので、可能性としては



[図 16] 才I相 (約 55°C) における粉末X線回折パターン。

斜方，単斜だけをとり上げることとする。いまの場合，基準となる構造が立方晶系の単位胞であるから，線分裂によってこの単位胞の変形を見出せばよい。a, c 軸がそれぞれ擬立方 [110] および [110] 方向にあり，c 軸が擬立方 [001] 方向にあるような軸の配置は，ペロフスカイト型化合物においてしばしば報告されている。^{35,36)} たとえば， BaTiO_3 の $5^\circ\text{C} \sim -90^\circ\text{C}$ の相， NaNbO_3 の 350°C 以下の相， PbZrO_3 の 250°C 以下の相， KNbO_3 の $225^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$ の相などである。これらではすべて，立方晶系の単位胞が c 軸の等しい単斜変形を示しており，変形は c 軸に垂直な面内で面对角線の一つが伸び，他方が縮んだようなものである。この場合，結晶系としては，擬立方 [110] および [110] 方向にそれぞれ a, c 軸を取って斜方晶系となる。a, c 軸の区別としては，伸びる方の面对角線に沿って a 軸を取るのが，慣例になっているようである。 CsPbCl_3 についてのユリスコフ観察の結果 (多々 2.2.2) は，このような変形と一致しているから，X 線のパターンもこの変形で説明できるかどうかを確かめる必要がある。

まず，指数 (h k l) を擬立方軸に準拠して取るときの面間隔 d_{hkl} を，斜方変形 および 上述の等軸単斜変形について列挙する。立方晶系の単位胞が斜方変形をしている場合には，

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + \left(\frac{a}{a}\right)^2 k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (3)$$

である。また，等軸単斜変形をしている場合には，

$$d_{hkl} = \frac{a \sin \gamma}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 \sin^2 \gamma \cdot l^2 - 2hk \cos \gamma}} \quad (4)$$

である。ただし，上式中，a, c は結晶軸の長さであり， γ は擬立方 [100] 軸と擬立方 [010] 軸とのなす角である。これから線分裂

に因して表1を得る。なお、表1には、比較のために正方変形の場合の線分裂の様相もつけ加えてある。

線分裂を調べる場合、誤差の莫から考えて、可能なかぎり高角度の回折線を調べることが望ましいが、 CsPaCl_3 の場合、高角度の回折線はきわめて強度が弱くなり、使用した装置では、 $2\theta = 100^\circ$ 以上の回折線は検出できなかった。同じことが、単結晶方位を定めるため背面ラウエ写真を取ったときにも、経験された。たとえば、 BaTiO_3 では30分間の露出で充分写真が取れたにもかかわらず、同一条件で CsPaCl_3 を3時間以上露出しても、ほとんど"なにも写らなかった。† 高角度の回折線を記録するためには、写真法できわめて長時間露出をすることが必要と思われるが、ここではそれは行なわなれず、低角度の回折線の分裂を調べた。

図17 (a) ~ (c) に室温における (200) 、 (220) 、 (310) の各パターンを示す。 (200) は明らかに非対称的な2重線であり、 (220) 、 (310) では明瞭ではないが、前者は3重線、後者は4重線と思われる。また (200) では、強度比は大略2:1となっている。また、 $c > a$ であると、式(4)から分かるように角度の高い方の線が強くなるはずであり、実際そうになっている。以上の結果と表1とから、 (220) 、 (310) については明確な結論は下せないが、 (200) に因するかぎり明らかに等軸単斜変形が支持されている。したがって、 α IV相の結晶系は、斜方晶系であると結論される。 α III相については、それが狭い温度範囲のことでもあり、回折装置に取りつけて使用できるような温度制御装置がなかったために、線分裂を調べることはしなかった。しかし、軸方向およびペロフスカイト型化合物における対称性低下の順序などを考えると、 α III相も斜方晶系であると考えるのが妥当であろう。ただし、 α III相では、立方晶系の単位胞がどの軸方向を変えることなく、斜方に

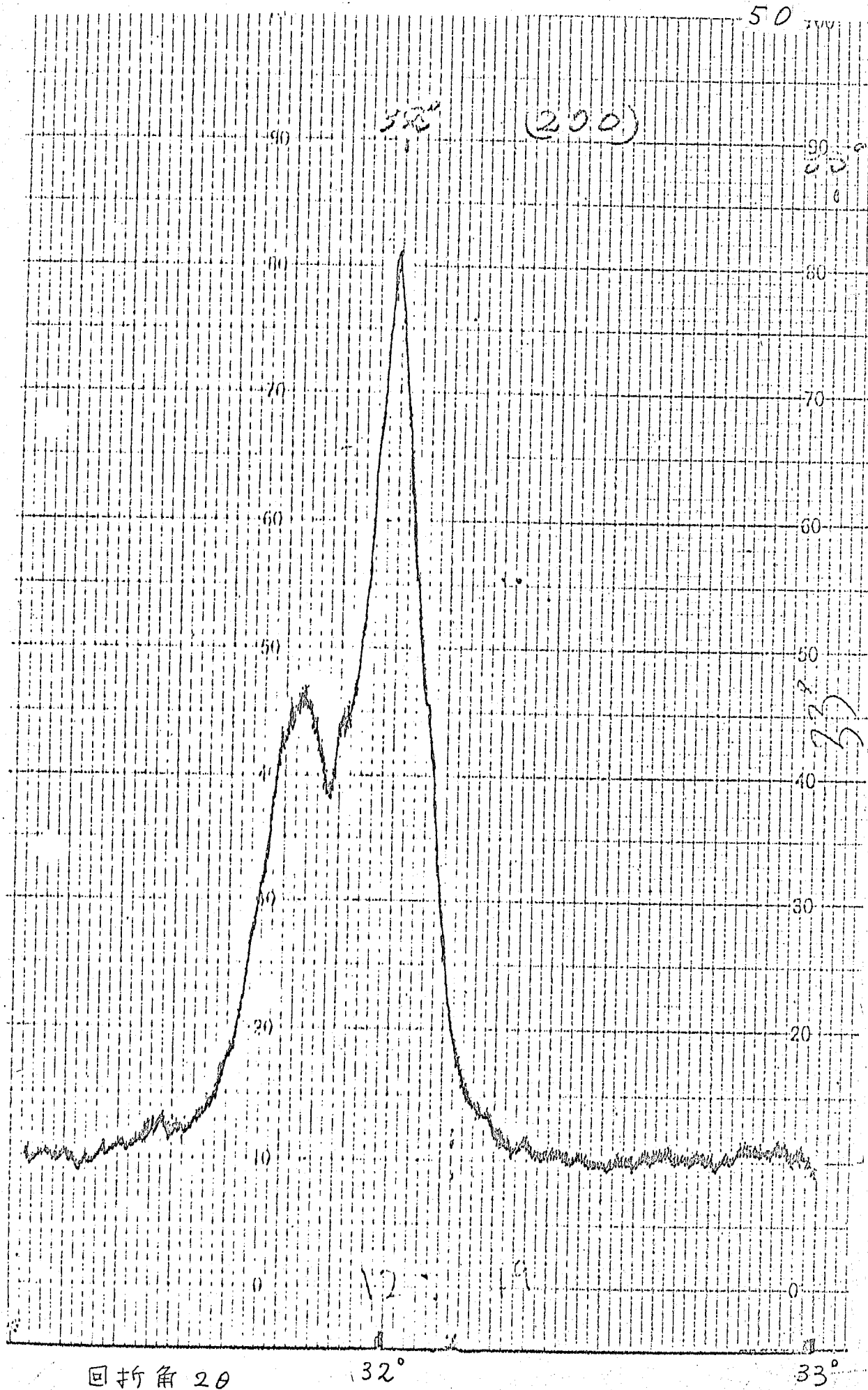
† このようなことは、分子の配向に乱れがある場合や、熱振動の振幅が非常に大きい場合などに起こることが知られている。たとえば、有機系粘性結晶といわれる物質群では、³⁴⁾ この二つが原因で、このようなことが起こる。 CsPaCl_3 の場合、3つの相転移が室温のごく近傍に存在するために、ソフトモード(いくつかのソフトモードが存在することは、のちに明らかになる。)の振幅が大きく、それが温度因子を通して回折強度に強く影響するために、このようなことが起こるのではないかとと思われる。

変形の 種類 指数	正 方	斜 方	等軸単斜
$(h00)$	2 本 $(00h),$ $(h00) + (0h0)$	3 本 $(h00),$ $(0h0),$ $(00h)$	2 本 $(00h),$ $(h00) + (0h0)$
強 度	非対称的	対 称 的	非対称的
$(h h 0)$	2 本 $(h h 0),$ $(0h h) + (h 0 h)$	3 本 $(h h 0),$ $(0h h),$ $(h 0 h)$	3 本 $(h h 0) + (\bar{h} \bar{h} 0),$ $(h 0 h) + (0 h \bar{h}) +$ $(\bar{h} 0 h) + (\bar{h} 0 \bar{h}) + \dots,$ $(\bar{h} h 0) + (h \bar{h} 0)$
強 度	非対称的	対 称 的	対 称 的
$(h k 0)$	3 本 $(h k 0) + (\bar{h} \bar{k} 0),$ $(h 0 k) + (0 h k),$ $(k 0 h) + (0 k h)$	6 本 $(h k 0), (\bar{h} \bar{k} 0),$ $(h 0 k), (\bar{h} 0 k),$ $(0 h k), (0 \bar{h} k)$	4 本 $(h k 0) + (\bar{h} \bar{k} 0) + \dots,$ $(h 0 k) + (\bar{h} 0 \bar{k}) +$ $(k 0 h) + (\bar{k} 0 \bar{h}) + \dots,$ $(k 0 h) + (\bar{k} 0 \bar{h}) +$ $(h 0 \bar{k}) + \dots,$ $(\bar{h} k 0) + (h \bar{k} 0) + \dots$
強 度	対 称 的	対 称 的	対 称 的

[表 1] 立方晶系の単位胞の変形とX線回折線の分裂との関係。

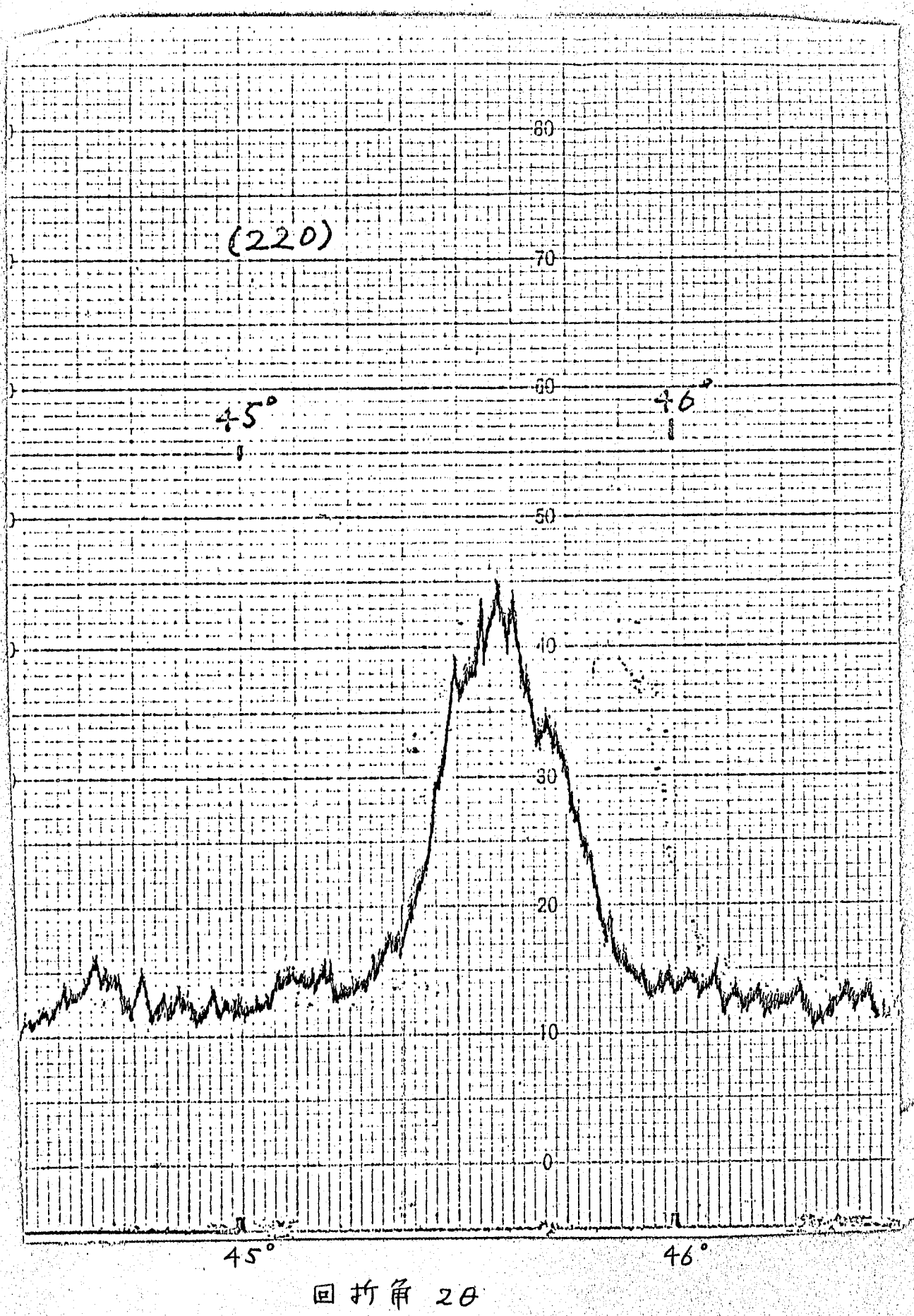
指数は擬立方軸に準拠してとってある。

回折強度 (任意尺度)



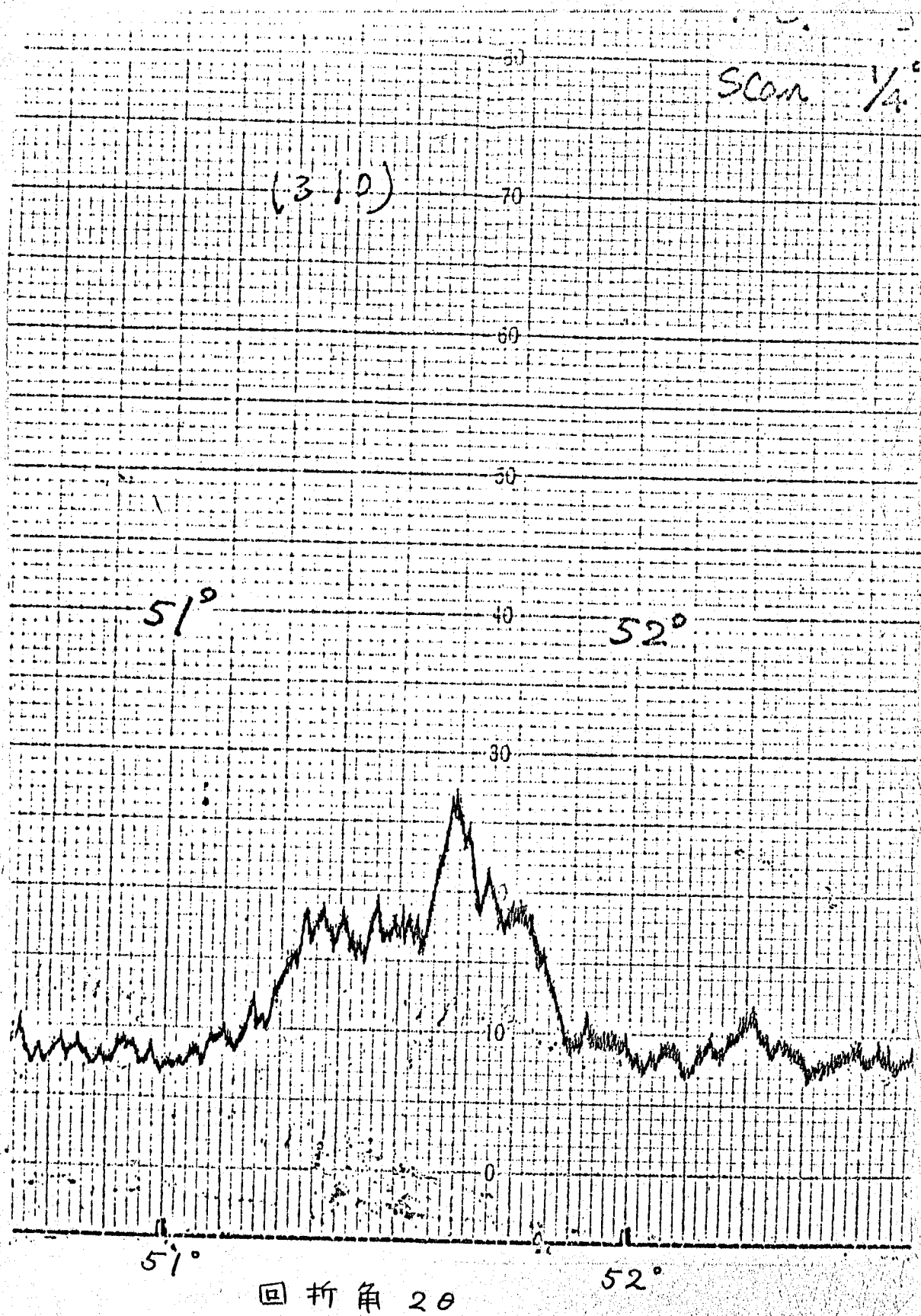
[図 17] 室温における回折線の分裂. (a) (200) .

回折強度 (任意尺度)



(a) (220).

回折強度 (任意尺度)



(C) (310).

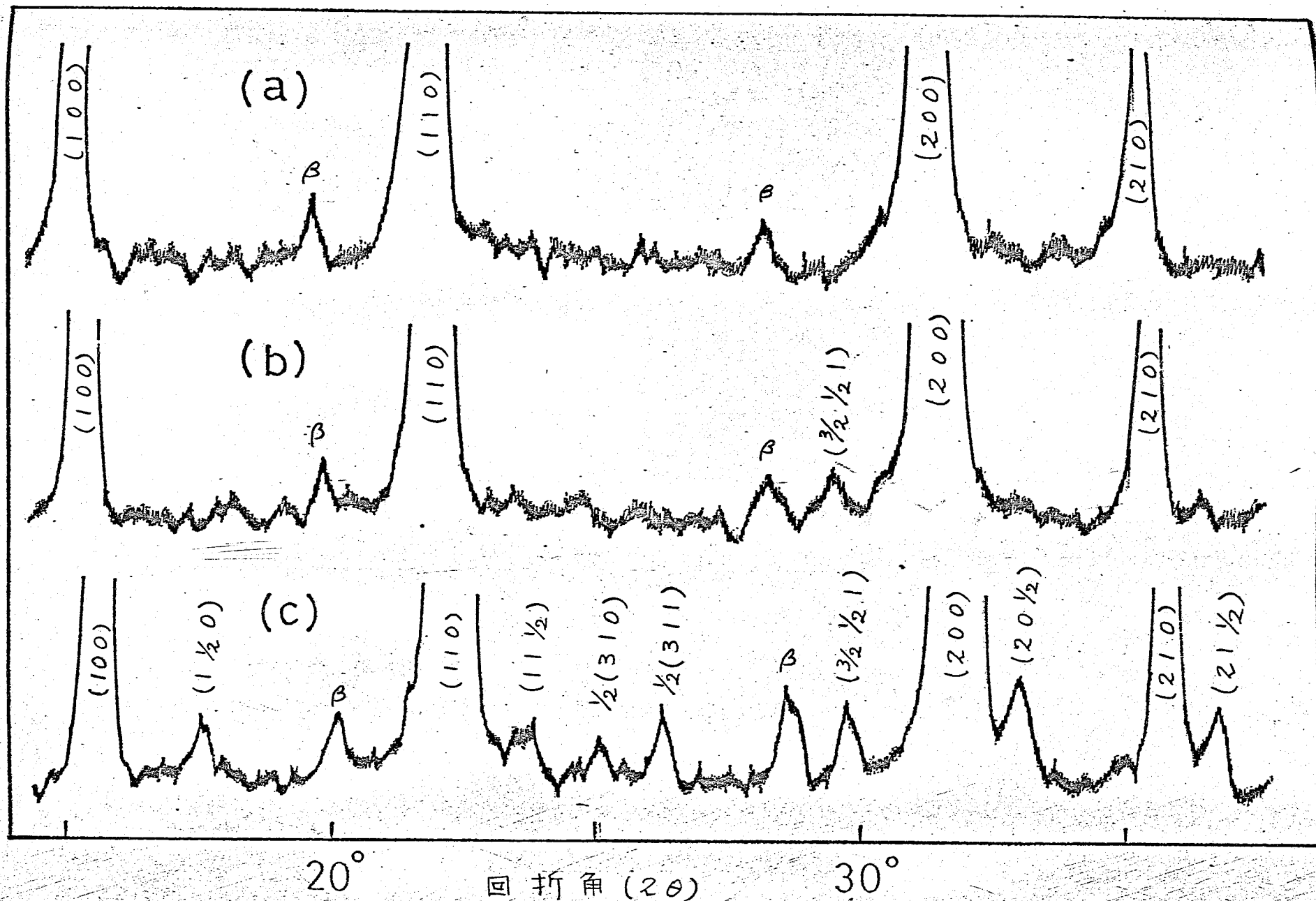
ずんでいると考えられる。

以上の結論は、§2.2.2 のコリスコープ観察 および §2.2.3 の消光方向の観察結果と一致しているが、そのほか Jensen によって報告された Ce^{35} の NQR の実験結果³⁰⁾とも一致している。この点に關しては、のちに考察のところで説明する。 CsPaCl_3 では、室温以上で、圧電性が検出されないと報告されているから、³¹⁾ Ⅲ、Ⅳ相の臭群は D_{2d} であろうということができる。

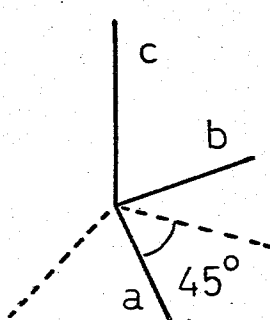
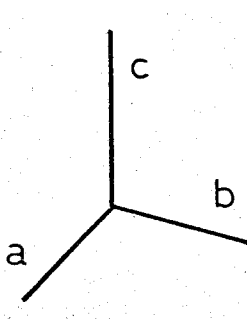
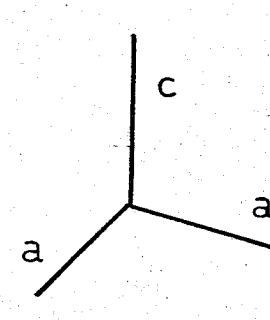
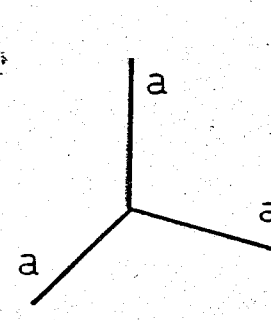
つぎに、超格子構造を調べるために、 $-100^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲で回折パターンの温度依存性を調べた。指数づけには、室温以下の相については、Møller が室温での結晶系を正方晶系であると仮定して決めた格子定数を用いている。したがって、特に低温では、計算されたピーク位置と測定されたピーク位置とのあいだに差が出るのであるが、それは、たかたか 2% 程度であって、指数づけをするうえでの障害とはならなかった。いくつかの温度におけるパターンを図 18 (a) ~ (c) に示す。この図から、Ⅲ相における超格子構造は立方晶系の単位胞を基準として $2 \times 2 \times 2$ であることが明らかである。また、低温ではきわめて明瞭に見える超格子構造のピークも、温度の上昇とともに弱くなり、室温ではそのほとんどが見えなくなる。したがって、Ⅲ相、Ⅳ相における超格子構造は、この方法によっては調べることはできなかった。また、 -88°C に存在すると報告されている 1 次転移³¹⁾ についても、この回折図形から、それを示唆するような明瞭な変化は見出されなかった。

以上、本節の研究から得られた転移温度、転移の次数、結晶構造などに關する結果を、表 2 にまとめておく。なお、Ⅲ相においては、擬立方単位胞の長い方の面対角線に沿って a 軸をとることにするが、これは、 BaTiO_3 などにおける軸のとり方に従ったものである。Ⅲ相については、本論文では特に a , b 軸の区別をつける必要はない。

回折強度 (任意尺度)



[図 18] X線粉末回折パターンの温度依存性。(a) 82°C, (b) 30°C, (c) -80°C。
指数は立方晶系祖の単位胞を基準として決められている。

転移温度 (°C)	37	42	47	
相	IV	III	II	I
転移の次数	1	2	1	
結晶系, 点群または空間群	斜方 (D_{2h})	斜方 (D_{2h})	正方	立方 O_h
超格子構造	$2 \times 2 \times 2$	?	?	なし
結晶軸の方位				

[表2] 相転移温度, 転移の次数, 結晶構造 および 結晶軸の方位。

§ 2.3 双晶除去 (Detwinning) の方法

§ 2.1.3 でも簡単に触れたように, CsPbCl_3 の双晶構造は外部からの圧力にきわめて敏感であり, 指で圧したりピンセットなどでつまみただけで, 双晶構造が変化してしまうことがある。このような現象は LaAlO_3 , WO_3 , $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ などでも観察されることであり, 強誘電体におけるポーリングと類似な操作が 1 軸性圧力によって行なわれることが期待される。このような操作を双晶除去 (detwinning) と呼ぶことにする。この事実は双晶をなくするという実用的な意味以外にも, 結晶の熱力学的性質を考える際に興味深いものである。

Devonshire の現象論³⁷⁾ と並行な考え方をすると, 結晶のヘルムホルツ自由エネルギーは, 相転移のオーダーパラメーター P_i とひずみ x_{ij} とで

$$F = F_0 + \frac{1}{2!} [\alpha_{mn} P_m P_n + C_{ijkl} x_{ij} x_{kl}] + \frac{1}{3!} [3 A_{ijmn} x_{ij} P_m P_n] + \frac{1}{4!} [B_{mnop} P_m P_n P_o P_p] \quad (5)$$

のように展開される。³⁸⁾ 3 次の項は電歪効果と類似なもので, ひずみとオーダーパラメーターとの結合を表わす。尤も x_{ij} は

$$x_{ij} = \frac{\partial F}{\partial x_{ij}} = C_{ijkl} x_{kl} + \frac{1}{2} A_{ijmn} P_m P_n \quad (6)$$

で与えられる。転移点以下で生ずる自発ひずみは式 (6) で $x_{ij} = 0$ とおいて

$$x_{kl} = -\frac{1}{2} (C_{ijkl})^{-1} A_{ijmn} P_m P_n \quad (7)$$

のように与えられる。式(7)から、式(5)中の結合項の存在によって転移エネルギー以下で自発ひずみが生ずることがわかる。

双晶除去とは、双晶構造のある結晶に外部から応力をかけてひずみを誘起すると、特定の種類の“分域”内では自由エネルギーが下がるが、他の種類の“分域”内ではそれが大きくなって遂に不安定となり、結晶全体が一つの安定な“分域”となる現象である。自由エネルギーのオーダーパラメーターについての2次微係数は“一般化されたスティフネス”を与えるが、系が不安定になることは、これが0になることと同等であるから³⁹⁾、系が不安定になる条件は

$$\frac{\partial^2 F}{\partial p_m \partial p_n} = \alpha_{mn} + A_{ijmn} x_{ij} + \frac{1}{2} [B_{mnop} p_o p_p] = 0 \quad (8)$$

で与えられる。あるひずみ x_{ij} に対して式(8)が成立するとき、その“分域”は、もはや安定ではなくなって安定な“分域”へと移り変わる。どのような臨界ひずみを起にさせるに要する応力は式(6)、(8)から得られる。

以上は一般的な説明であったが、実際に双晶除去を行なうことを考えると、 CsPbCl_3 では LaAlO_3 の場合におけるほど簡単ではない。それは、室温相で後者は光学的1軸性(三方晶系)であるのに対して、前者は2軸性(斜方晶系)であるためである。(いまは、室温相で双晶除去を行なう場合を考えている。どうではなくて、 CsPbCl_3 のオ正相で双晶除去を行なう場合は、以下に述べる SrTiO_3 の場合と同じである。) つまり、 LaAlO_3 の場合ならば、この結晶は室温で擬立方[111]方向にC軸をもつ三方晶系結晶であるから、立方<111>方向の内の一つに沿った長い棒をつくり、他の<111>方向に沿って圧力をかけることによって、C軸は棒の長さ方向

に揃い、結晶は“単分域”になる。また、 SrTiO_3 を105°K以下の相で双晶除去するのには、一つの立方<100>方向に沿った棒において、棒の長さ方向に垂直な面内にある立方<110>方向に圧力をかければよい。これらの場合に対し、 CsPbCl_3 は室温で斜方晶系に属するから、1方向に沿っての圧力だけでは完全な双晶除去ができない。結論をいうと、 CsPbCl_3 では、c軸がきわめて圧力に敏感であり、c軸はその方向に圧力をかけることによって容易に他の立方<100>方向に移り変わる。一方、a, b軸はc軸ほど圧力に敏感ではないが、c軸に垂直な面内で立方<110>方向に圧力をかけると、その方向にb軸が揃って“単分域”となる。(§2.2.4で述べたように、a軸は擬立方単位胞の長い方の面对角線に平行に、b軸は短い方のそれに平行に、取っている。)このような、2段階の操作によって、 $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ 程度の結晶は完全に“単分域”になし得る。これより大きい結晶においては、a, b軸の方向を完全に一方向に揃えることは困難であったがc軸だけを一方向に揃えることは可能であった。[†]

このような双晶除去の効果は、偏光顕微鏡による観察で確かめられるが、それと同時に熱膨張の測定によっても確かめられる。§2.6の弾性率測定で用いる試料は図26(p.86)に示したような角柱状であり、各稜は立方<100>方向に沿っている。角柱の長さ方向に圧力をかけると、c軸はこの方向に垂直な面内に寝るから、角柱の長さ方向はオIV相の指数で $[110]$ (又は $[\bar{1}\bar{1}0]$) 方向となる。これがどの程度実現されているかを熱膨張測定によってたしかめるため、角

[†] c軸の方向だけを揃えることは本来の意味からいえば“双晶除去”とはいえないであろうが、c軸についてはある規則性が実現されているのであるから、規則性がまったく存在しない結晶とも違うわけである。これは、いわば“部分的な双晶除去”というべきものである。本論文の以下の記述で、単に双晶除去という場合は、このような“部分的な双晶除去”をも含んでいるものとする。

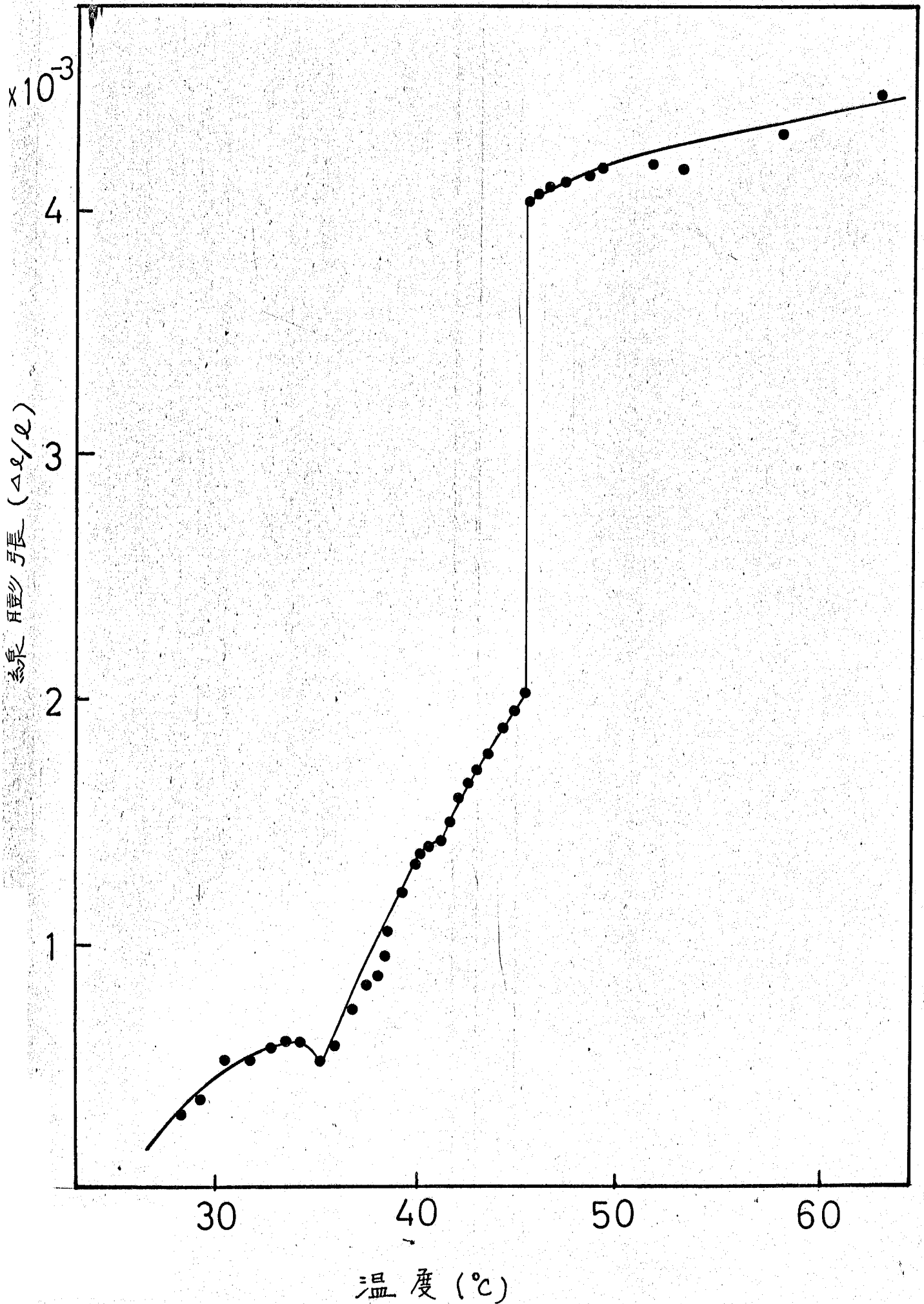
柱の長さ方向の線膨張 $\Delta l/l$ を膨張計によって測定した。その結果を図19に示す。ここに Δl は 20°C における試料の長さからの伸びで、分母の l は 20°C での長さである。

いま,

$$\delta \equiv \frac{l_c - l_t}{l_c} = \frac{D_c - D_t}{1 + D_c} \quad (9)$$

のような量 δ を定義しよう。ここに、 l_c, l_t はそれぞれ 47°C 直上(立方晶系相)および直下(正方晶系相)における試料の長さを表わし、 D_c, D_t はそれぞれそれぞれの温度における線膨張 $\Delta l/l$ を表わす。もしも C 軸が試料全体を通して角柱の長さ方向と垂直になっているならば、式(9)から得られる δ は 47°C の相転移における A 軸の相対的な伸びである。図19から得られる δ の値は 1.83×10^{-3} であり、一方格子定数の温度依存性²¹⁾から求めた A 軸の相対的な伸びは約 1.8×10^{-3} である。両者のこの良好な一致は、 β II 相で A 軸が完全に角柱の長さ方向に揃い、したがって C 軸はそれに垂直な面内にあることを示している。また、 C 軸の方向は各相転移に際して変化しないから、 C 軸は終始、角柱の軸と垂直をなしており、所期の双晶除去の効果が完全に実現されていることがわかる。

本論文中に述べる物性測定では、すでに述べたコリスコフ像の観察、複屈折測定においては、完全に“単分域”にした結晶が用いられ、これから述べる測定のうち、誘電測定、弾性率測定は“部分的双晶除去”によって C 軸の方向を指定した試料について行われた。ラマン散乱は、双晶除去をしていない試料について行われた。



[図 19] 氷IV相の指数で[110]方向の線膨張 $\Delta l/l$ の温度依存性。

§ 2.4 誘電測定

§§ 2.4.1 緒言

§ 1.2 で述べたように、 CsPaCl_3 の誘電的性質については、従来いくつかの研究がなされてきたが、それぞれの実験結果相互の不一致は著しい。このような事態が生じる原因としては、つぎのような諸点が考えられる。

1) 試料自体の問題（単結晶作成方法の問題）、

2) 測定する方位の問題、

3) 光誘電効果の影響、

4) 低周波における分散の影響。

1) については、誘電体の誘電的性質はたとえば半導体の輸送現象のように微量の不純物に大きく支配されることはない。しかし、 CsPaCl_3 は、誘電体としては導電性が良く（室温での比抵抗が $10^6 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。）また他のハロゲン化物イオン結晶からの類推によつて、イオン電導率が大きいと考えられるので、不純物や格子欠陥が電気伝導率に変化を与え、それが空間電荷分極などの機構を通して誘電的性質に見かけ上の変化を与えることは充分考えられる。2) については、従来の研究ではすべて方位を正しく決めていなかった。つまり、単結晶の任意の方位についての測定であった点に問題がある。

3) は、光電導性を示す物質において一般に認められる光照射による誘電率の変化という問題である。この現象は光誘電効果と呼ばれ、今世紀初頭から知られており、その原因については二つの説がある。一つは、トラップ準位にある電子が主役を演じるという、Garlick and Gibson⁴⁰⁾ によつて提出された説であり、これによると、光照射によつて、結晶の真の誘電的性質が変化を受ける。

他の一つは、Kallman ⁴¹⁾ によって提出された説であり、これによると、誘電率の変化は光電導によって誘起された見かけ上のものに過ぎないという。多くの実験事実、この二つのモデルのうちのどちらかで説明できるから、物質によってどちらか一方の機構が支配的に起こっていると考えるのが妥当であろう。しかし、光誘電効果は本論文の主題とは直接の関係がないので、これ以上詳しく論じることはいない。ただ、われわれが注意しなければならないのは、この効果の存在が誘電測定の結果を、その真の性質とはまったく異なったものにしてしまう可能性があるのである。Ainger ²⁷⁾ の測定結果にはこのことが典型的に現われていると思われるが、それについては考察のところで述べる。これを避けるため、測定中試料を暗黒中に置くのはもちろんのこと、光誘電効果は一般に余効を伴うものであることを考慮すると、測定前少くとも数時間は試料を暗黒中に保持して置く必要がある。

4) はよく知られたイオン結晶における低周波の誘電分散の問題である。これにも二つの考え方がある。一つは、Breckenridge によってはじめ提唱されたもので、イオン空孔の対またはイオン空孔と不純物イオンとの対で形成される双極子が外部電場によって方向を変える過程に伴う誘電分散である。^{42, 43)} 他の一つは、結晶と電極との接合面に生じる電荷層による分極の緩和現象であり、これは一般に界面分極 (interfacial polarization) 効果と呼ばれる。^{44, 45)} この二つの機構はともにデバイの式に従う緩和を示す。したがって、誘電測定の結果だけではどちらの機構が起こっているのかが判定できなくて、その判定には他の手段を併用することが必要である。物質によって異なるが、これらの機構による誘電分散の分散周波数は数百 KHz ~ 数 MHz にあることが多い。光誘電効果の

場合と同じく、この分散の機構を追求することは本研究の目的ではないが、注意すべき点は、このような分散の起っている周波数範囲での測定は、結晶の真の誘電的性質を示さなれりことである。したがって、それを求めるためには、分散周波数に比して高い周波数で測定を行なうことが必要である。

以上述べた 1) ~ 4) のうち、1) については、2.1.2 でも述べたように、本研究で用いられる単結晶が従来の研究で用いられていたものよりも良質であるという点は、確かであると思われる。2) についても、へき開面の方位、軸方向などが明らかにされたので、それに従って結晶を切り出せばよい。したがって、誘電測定においては、3)、4) の諸点に特に注意を払った。

2.4.2 実験方法

測定した周波数範囲は $100\text{ Hz} \sim 1\text{ MHz}$ である。この周波数範囲は誘電測定一般からいうと低周波領域に属し、この領域では通常のブリッジ法が使える。測定装置としては、安藤電気社製の誘電体損測定器 TR-1B を用いた。測定温度範囲は約 $-150^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ であった。測定は 2.3 で述べたように、C 軸の方位を揃えた 2 種類のへき開片について行なわれた。すなわち $\pi/4$ 相の指数で $[110]$ および $[001]$ という方向について測定を行なったわけである。電極には、銀ペーストまたは金を真空蒸着したものを用了。

測定用試料の保持法について注意すべき点は、 (001) 板に対しては、面に垂直に力を加えるはなれりことである。2.3 で説明した事情により、スプリングによる押しつけ式ホルダーはもちろん使用でもなり。したがって、細いリード線を銀ペーストによって試料の電極部分に接着し、このリード線で試料をつるして保持するよ

うにした。(110)板については、そのような配慮は不要である。また、試料を外部からの光から遮断することには充分注意を払い、測定中の試料を完全な暗黒中に置くことはもちろん、試料を測定前約半日ほど暗黒中に保存してから、測定するようにした。

§2.4.3 測定結果

いくつかの周波数で測定された誘電率の室温以上の温度における温度依存性を図20(a), (b)に示す。(a)はオIV相での[110]方向, (b)は[001]方向の誘電率である。したがって、各相で測定された量は以下のとおりである。

a)

$$\text{オIV相} : \sqrt{2} \epsilon_a \epsilon_a / (\epsilon_a^2 + \epsilon_b^2)^{1/2},$$

$$\text{オIII相} : \epsilon_a \text{ または } \epsilon_a,$$

$$\text{オII相} : \epsilon_a,$$

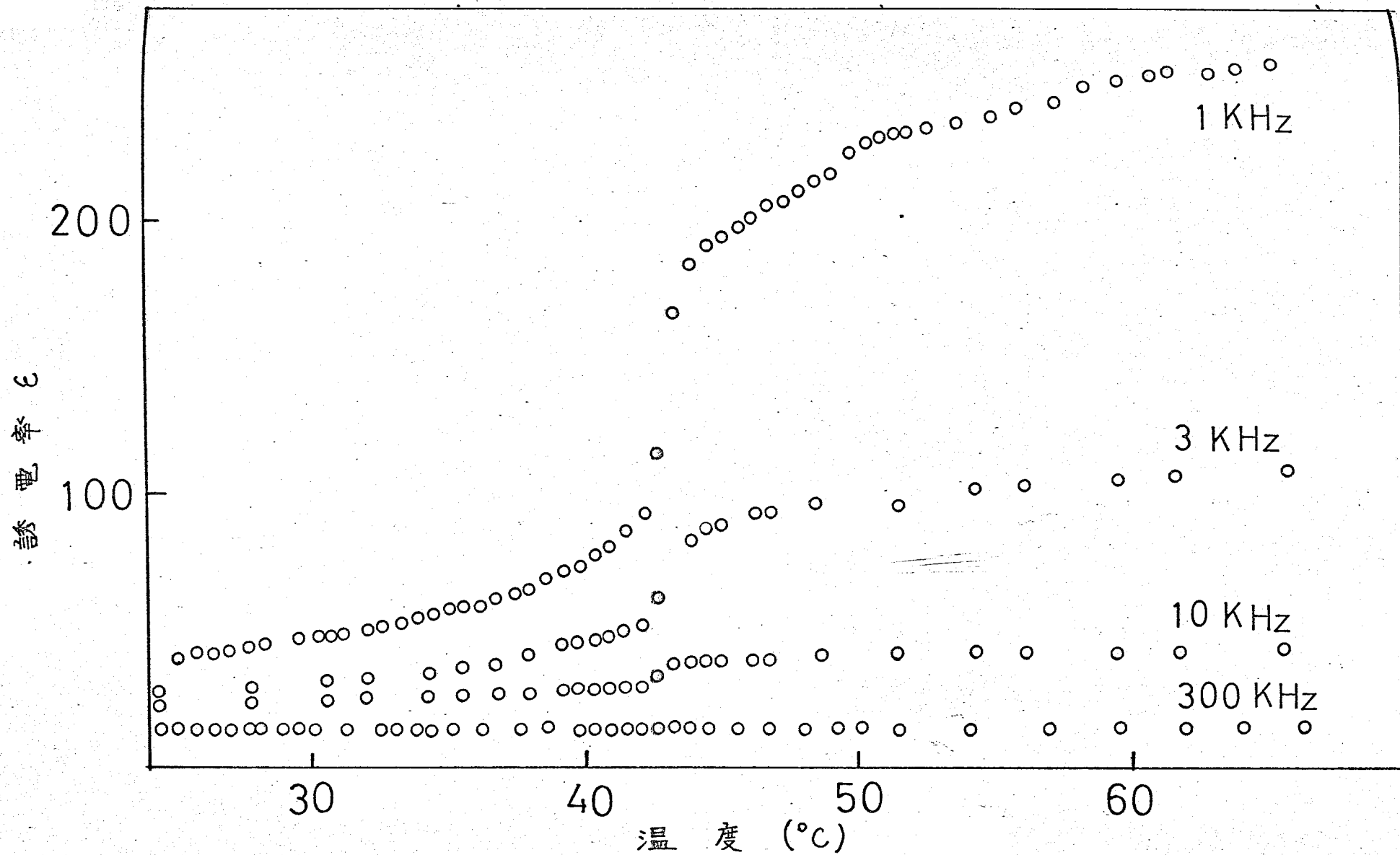
$$\text{オI相} : \epsilon_a.$$

b)

$$\text{オIV相} \sim \text{オII相} : \epsilon_c,$$

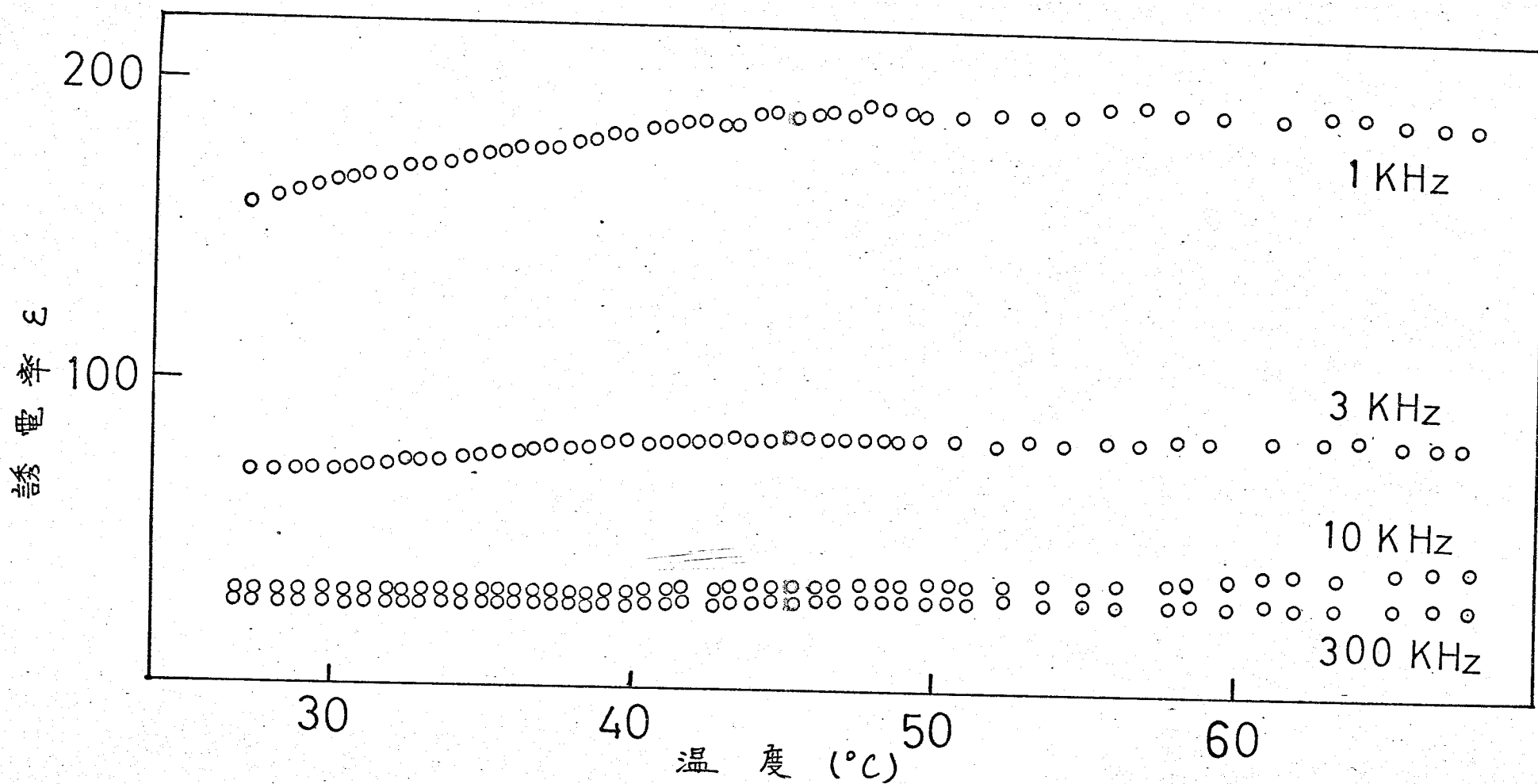
$$\text{オI相} : \epsilon_a.$$

図20(a), (b)には、§2.4.1で述べた低周波における誘電分散の存在が明瞭に示されている。そうして、この分散周波数以下の周波数領域における誘電率の温度依存性には、非常に明瞭な異方性が現われている。図から明らかなように、分散は300 KHzでは終わっていると見なせる。低周波の誘電分散は、§2.4.1で述べたように、格子欠陥、不純物イオン、空間電荷層などによるものと考えられ、いづれにしても物質に固有の性質ではないと思われる。したがって、相転移に際しての誘電異常の有無という点でわれわれ



[図 20] いくつかの周波数で測定された誘電率の温度依存性。

(a) Ⅳ相の指数で(110)の面。



(4) 才IV相の指数で(001)の面

に興味のある誘電率は、図20の300KHzにおけるものであり、これらは各転移点でまったく異常を示していない。このことから、 CsPbCl_3 の室温以上の三つの相転移が強または反強誘電性に関連したものでないことは明らかである。

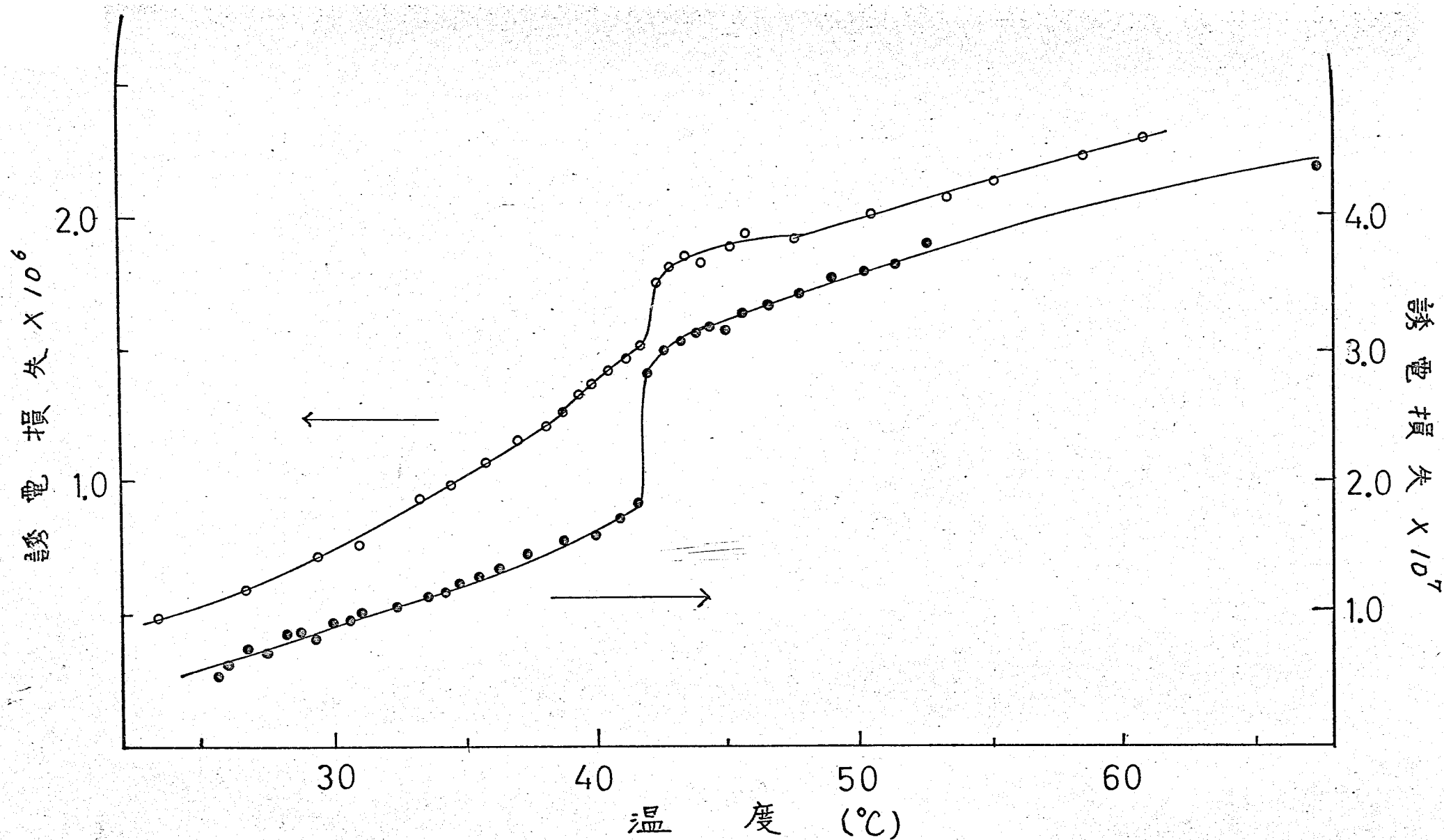
最近、ギ酸銅 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、亜硝酸銀・ナトリウム $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ などのように、強または反強誘電性に関連した誘電分散の周波数が、数十KHzという低い周波数領域にある物質が見出されている。このことを考慮するならば、単に分散周波数が低いというだけの理由で、図20に現われている分散を強または反強誘電性と無関係であるとは、結論できないであらう。しかし、のちに比熱測定およびラマン散乱の測定から明らかになるように、 CsPbCl_3 の相転移は変位型であると考えられるが、変位型の強または反強誘電的相転移においては、誘電分散周波数は遠赤外領域にあると考えられるから、このような低周波領域にそれが存在するとは思われない。また図18より明らかなように転移点以上における誘電率の温度依存性はキュリー・ワイス則から期待されるものとはまったく異なっている。以上の二つの理由から、この誘電分散は強または反強誘電性に関連したものでないと、結論できるのである。

イオン結晶における低周波の誘電分散の機構を決定することはおもしろい問題であり、誘電測定の数値だけをからずには、どれかできないことはすでに述べた。しかし、図20は次の二点で注目値する。一つは(a)で顕著な異常が42°Cの相転移でだけ現われている点である。もう一つは、この分散の示す異方性であり、 $[001]$ 方向に與しては、42°Cででも、まったく異常があるわけないという点、つまり42°C以下で、異方性が急激に顕著になるという点である。なお、誘電損失の温度依存性を10 KHz, 300 KHzの二つの周波数につき

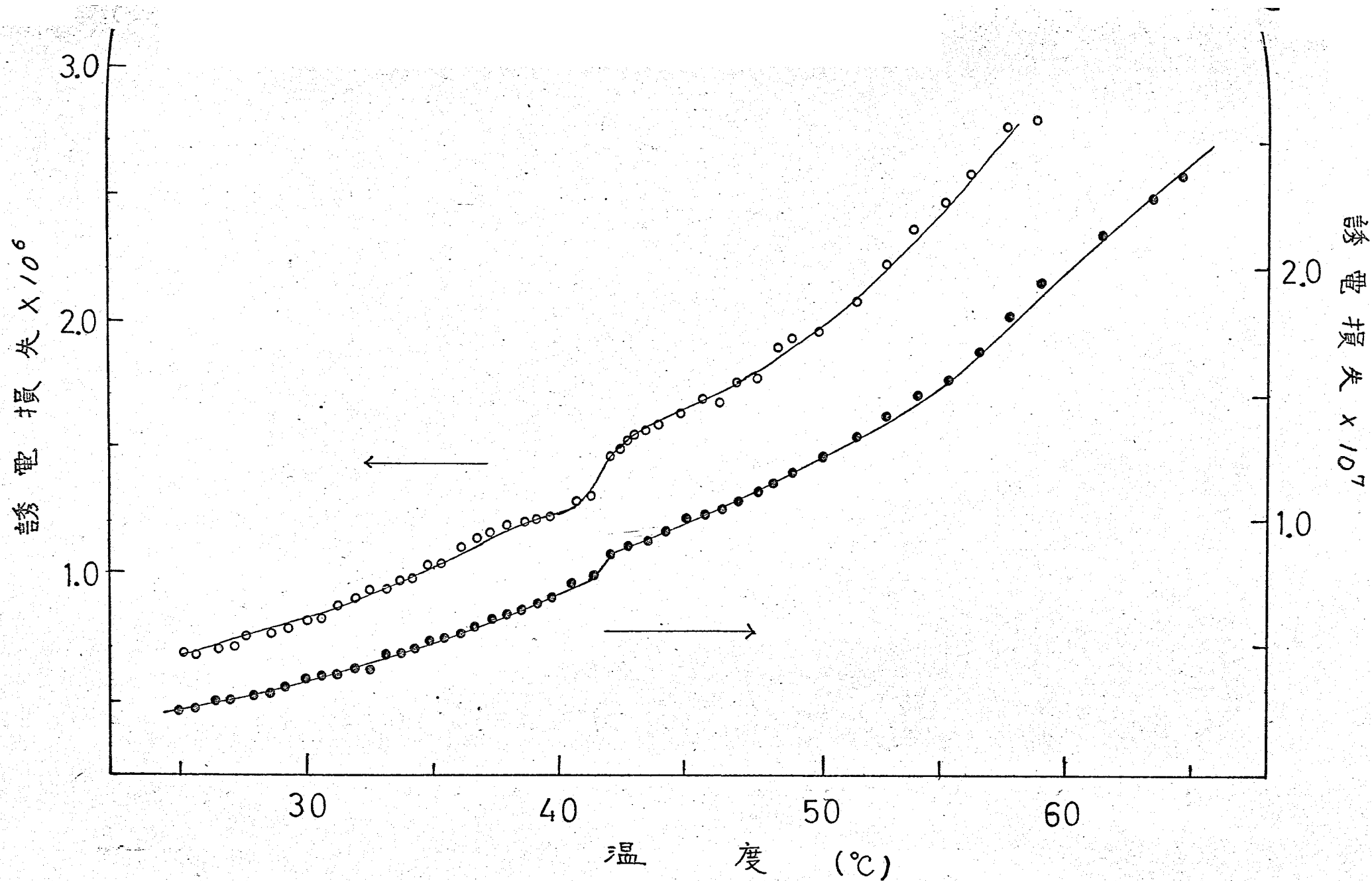
図21(a), (b)に示す。(a)においては, 300 KHzにおいてもなお, 42°Cの相転移に関連した異常が明らかに現われている。以上の諸点については, 考察のところで議論する。

ここで一言触れなければならぬことは, 分散を示す周波数領域における測定値の再現性の問題である。これについては, 定性的な傾向は再現性があるが, 定量的な再現性は乏しいというのが結論である。試料によって, 誘電率, 損失ともにかなり異なった値を示す。第I相では図20, 図21とも(a)と(b)とでは同じ値を与えるはずであるが, そうなっていないのは, このためである。また, 測定値には電極の種類も関係しているようでおり, 銀ペースト電極の際には, 42°Cの異常がおおきく現われ, 金蒸着電極の場合には, それに比してかなり小さな異常しか現われなかった。(図20, 21はすべて銀ペースト電極の場合の測定結果である。) また, 金ペーストを用いた際, 測定後, 試料内部に電極物質が侵入しているのが明瞭に認められた。これは, イオン電導によって, Ag⁺イオンが侵入したものであると思われる。金蒸着の場合には, このようなことは少くとも肉眼では認められなかった。

なお, 室温以下においては, [110], [001]方向ともに, 誘電異常はまったく認められず, -88°Cにおいても, なんら変化は認められなかった。



[図 217] 誘電損失の温度依存性。白丸は 10 KHz での測定値を、黒丸は 300 KHz での測定値を示す。(a) オIV相の指数で (110) の面。



(a) 才IV相の指数で(001)の面。

§ 2.5 比熱測定

§ 2.5.1 系者言

比熱は物質の熱的性質に関する基礎的な量であり、強および反強誘電体、磁性体などでは、相転移点をふくむ温度領域にわたって、比熱測定が行なわれ、その結果が相転移の議論をするうえで重要な寄与をなしている。そのような比熱の温度依存性の測定から得られる重要な情報のひとつは、転移エントロピーがある。

一般に結晶のエントロピー S は、格子振動エントロピー $S_{vib.}$ と配置エントロピー (configurational entropy) $S_{con.}$ との和と考えられる。すなわち

$$S = S_{vib.} + S_{con.} \quad (10)$$

である。格子振動エントロピーは、結晶の熱振動のエネルギーの各モードへの分配の仕方によって決まるものであり、周波数分配と関係している。配置エントロピーは、同一エネルギーでいくつかの異なる原子配置が可能であることによるものである。どのような結晶でも、格子欠陥が存在するから、それによる配置エントロピーを考える必要があるが、特に秩序・無秩序相転移をするような物質ではそれ以外に、原子位置または基の配置に関連した配置エントロピーを考える必要がある。

ボルツマンの関係式

$$S = k \ln W(E) \quad (11)$$

によって、秩序・無秩序相転移に伴う転移エントロピーの値を見積もることができる。ただし、上式中 k はボルツマンの定数、 $W(E)$ は与えられたエネルギー E の値に対して可能な微視的状態の総数である。秩序相において、系の安定状態が単一の原子配置に対応していた

のが、完全無秩序状態において、 n とおりの異なる原子配置が等確率で実現されるようになったものとする、この秩序・無秩序相転移における転移エントロピーのうち、秩序・無秩序過程に原因するものは、 1 mol あたり

$$\Delta S = R \ln n \quad (12)$$

である。ただし R は気体定数である。もちろん、実験的に求められる転移エントロピーの値には他の寄与も入っていて、それは正確にはこの値と一致しない場合が多いが、式(12)から計算される ΔS は、他の寄与に比して大きいため、秩序・無秩序相転移における転移エントロピーの値は変位型相転移におけるそれよりもかなり大きく、その値は式(12)で計算される値に近いという一般則が、成立すると言ってよいであろう。したがって、転移エントロピーの値から、その相転移が変位型に属するのか秩序・無秩序型に属するのかという点についての有かな手掛りを得ることができるのである。[†]

§1.2でも述べたように、 CsPbCl_3 の 47°C の相転移の転移エントロピーは Møller によって測定され、²²⁾ その値が式(12)で $n=8$ とおいたものにきわめて近いことが、この相転移に対して彼が提出した秩序・無秩序モデルを支持する有力な証拠とされたのであった。しかし、ここでも述べたように、彼の用いた測定方法はきわめて特殊なものであって、その妥当性についてはかならずしも自明でなく、しかも彼の得た値が、ペロフスカイト型化合物の転移エントロピーとしては異常に大きな値であることなどを考慮すると、比熱測定によって転移エントロピーを求めるという一般的な方法によってもう一度これを求め、

† 最近、Lambert and Cornès は、秩序・無秩序相転移においても、原子変位間に相関が存在するならば、転移エントロピーは式(12)から計算される値よりもかなり小さくなることを示し、 BaTiO_3 、 KNbO_3 などの相転移に対して秩序・無秩序モデルを提出した。²⁰⁾ この点については、考察で述べる。

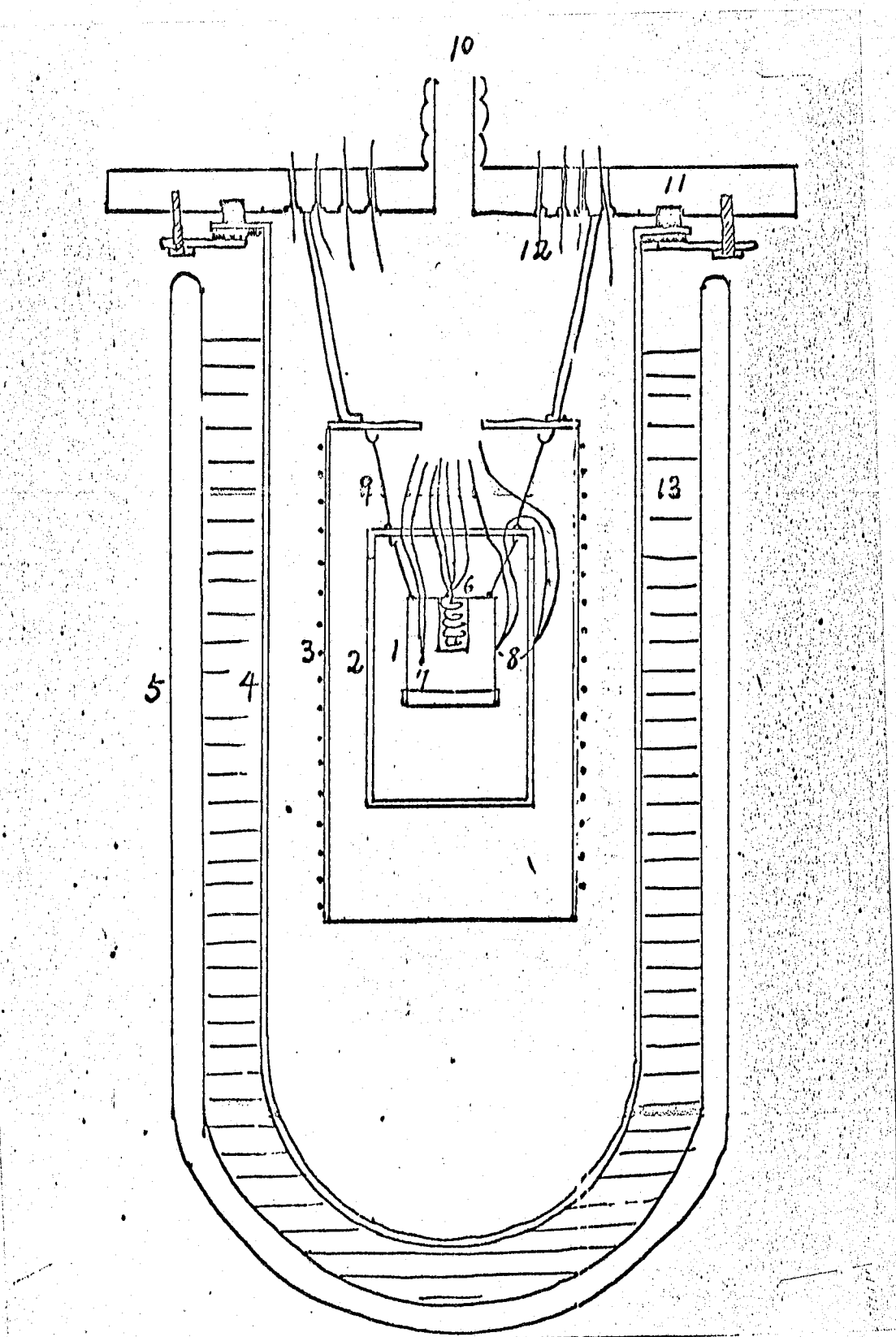
Mollerの得た値と比較することが必要であると思われる。この理由により、筆者は、比熱の温度依存性を測定し、それから転移エントロピーを求めた。つぎに、実験方法と結果を示す。

2.5.2 実験方法

比熱の絶対測定に用いられる熱量計には、断熱型と伝熱型との2種類があるが、本実験では前者を用いた。その原理は、試料を外部から熱的に断絶し、試料内部に挿入した発熱コイルによって発生する熱量だけで試料を加熱し、試料の温度上昇とそれに要した熱量とから試料の熱容量を求めるものである。

本実験の対象は室温よりわずかにうえに存在する三つの相転移であるが、このような温度領域における比熱の測定はかえってやりにくいものである。それは、低温用の熱量計を用いるのには、やや温度が高すぎるし、高温用のそれを用いるのには温度が低すぎるからである。本実験では、低温用の熱量計を用いて、 -30°C ~ 70°C の温度範囲で測定を行なった。低温用熱量計の概略を図2.5.2に示す。

寒剤としては、ドライアイスエチルアルコールに浸したものをを用いた。液体窒素を用いると、室温附近になって断熱の効果が悪くなる。これは、装置の動径方向および上下方向の温度こう配が非常に大きくなるためと思われる。ドライアイスの場合には、室温との温度差が液体窒素の場合ほど大きくはないので、その事情が緩和される。本装置の細かい点についてはすでに述べられているので、^{46, 47)} ここでは触れないが、最大の問題は上述の室温附近における断熱条件の悪化ということであった。アルミナ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)についても本装置での測定値を標準値と考えられているFurukawaら⁴⁸⁾の値と比較すると、 -50°C 以下ではその差が2%以内に入っているにもかかわらず、温度上昇



〔図 22〕 低温用断熱型熱量計

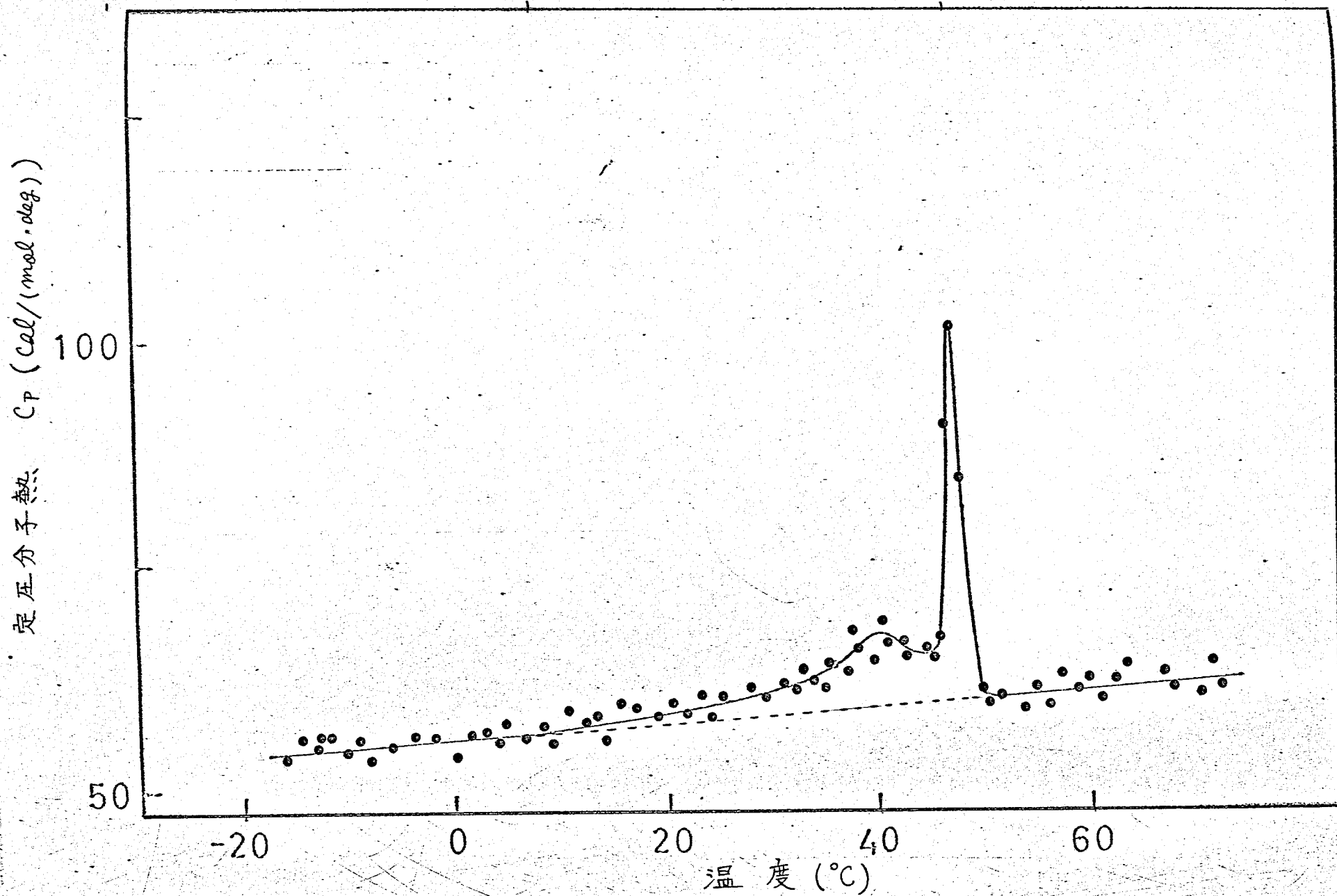
- 1: 試料容器(銅製), 2: 断熱容器(銅製),
 3: 外筒(銅製)と断熱制御用ヒーター, 4: ガラス容器
 5: デュワー, 6: 内部ヒーター, 7: 熱電対,
 8: 示差熱電対, 9: ナイロン糸, 10: 排気口,
 11: フランジ(真ちゅう製), 12: ハーメチックシール, 13: 寒剤。

とともにその差は漸次大きくなり、 50°C 附近では5~8名程度標準値よりも大き目に出る。これは主として上下方向に出来る温度こう配によるものと考えられ、これを無くするためには、上下方向にも独立に断熱制御用のヒーターをつけるなどの改良が必要であらう。

CsPdCl_3 の比熱測定の際には、寒剤をはじめからなるべく少量として、室温附近では寒剤がなくなるようにしたり、装置全体をデューワーからうえに持ち上げて寒剤から隔離するなどして、温度こう配を少なくするように工夫したので、アルミナの場合よりは断熱条件は良好であったと思われる。もっとも、本測定の目的は比熱の絶対値を求めることよりもむしろ相転移に伴う異常熱量を求めることにある。熱が外部へ逃げることによって、比熱自体が大き目に出たとしても、その誤差がそのまま異常熱量に効くことはないのであらう。熱の逃げによって、全体のベースラインが移動したと考ええると、異常熱量自体に生じる誤差は比熱の絶対値の誤差よりは小さいと考えられる。

2.5.3 測定結果

測定は、そのたびごとに試料を新しくして3回行なったが、いずれの結果も測定値のバラツキの範囲内で一致した。図23に、それらの結果のうちの一つを示す。縦軸は分子熱を表わしている。 47°C に鋭いピークがあり、 40°C 附近にもなだらかで、やや広いピークがある。後者は、より精密な測定を行なうと、 42°C と 37°C の相転移に対応した二つのピークに分裂するものと考えられるが、この図ではそれが明瞭でない。異常熱量を求めるには、正常な格子熱容量の部分を差し引くのであるが、これはグラフィカルに行なわれる。つまり、図23の真線が正常な格子熱容量であるとみなすのである。二つのピークについて見積もった異常熱量 ΔQ は、それぞれつぎのようになった。



[図 23] 定圧分子熱の温度依存性。

47°Cのピークについて : $\Delta Q = 80 \text{ cal/mol}$,

40°C附近のピークについて : $\Delta Q = 110 \text{ cal/mol}$ 。

転移エントロピー ΔS は, 転移熱を T_0 とすると, 近似的に

$$\Delta S \simeq \frac{\Delta Q}{T_0} \quad (13)$$

で与えられるから, この式に ΔQ と T_0 とを代入すると, 各ピークに対する転移エントロピーはつぎのようになる。

47°Cのピークについて : $\Delta S \simeq 0.25 \text{ cal/(mol} \cdot \text{deg)}$,

40°C附近のピークについて : $\Delta S \simeq 0.35 \text{ cal/(mol} \cdot \text{deg)}$ 。

これらの値は, Moller が 47°C の相転移に対して得た値, $4.0 \text{ cal/(mol} \cdot \text{deg)}$ に比して 1/16 以上小さく, 上の二つの値を加え合わせても, なお 1/16 近く小さい。測定誤差を考慮に入れても, この結論にはほとんど変わりがないといえる。

§ 2.6 弾性率の測定

§ 2.6.1 緒言

相転移に関連した弾性的性質の研究は近年特に盛んになって来た。通常、弾性的性質という場合には、それは音速および音波の減衰の二つを意味する。吸収のある媒質中を伝播する音波は、減衰のある進行波で表わされる。つまり、その振幅が

$$\exp [i \{ \omega t - (\frac{\omega}{V} - i\alpha) x \}] \quad (14)$$

に比例する形で表わされる。ここに、 ω は角振動数を、 t は時刻を、 V は音速を、 α は減衰係数を、 x は音波の進行方向の座標をそれぞれ表わす。

$$q^* \equiv \frac{\omega}{V} - i\alpha \quad (15)$$

および

$$V^* \equiv \frac{\omega}{q^*} \quad (16)$$

によって、複素波数 q^* および複素音速 V^* を定義する。音波の吸収を起こす緩和過程が単一緩和時間 τ で表わされるような場合、 V^{*2} に対しては、複素誘電率に対するデバイの式とまったく同等な式

$$V^{*2} = V_\infty^2 - [(V_\infty^2 - V_0^2) / (1 + i\omega\tau)] \quad (17)$$

が成立する。ここに、 V_∞ 、 V_0 はそれぞれ $\omega \rightarrow \infty$ および $\omega \rightarrow 0$ の極限における音速を意味する。通常 $(\alpha V / \omega)^2 \ll 1$ が成立し、

その場合には、式(17)と式(15)、(16)とから音速、減衰に対してそれぞれ

$$V^2 = V_\infty^2 - \frac{V_\infty^2 - V_0^2}{1 + \omega^2 \tau^2} = V_0^2 + \frac{(V_\infty^2 - V_0^2) \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{V_\infty^2 - V_0^2}{2 V^3} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (19)$$

が得られる。

系の弾性的挙動は複素弾性率

$$C^* = \rho V^{*2} \quad (20)$$

で決められる。式(15)、(16)を用いると、

$$\rho V^2 = \text{Re}(C^*) \quad (21)$$

および

$$\frac{2\rho V^3 \alpha}{\omega} = \text{Im}(C^*) \quad (22)$$

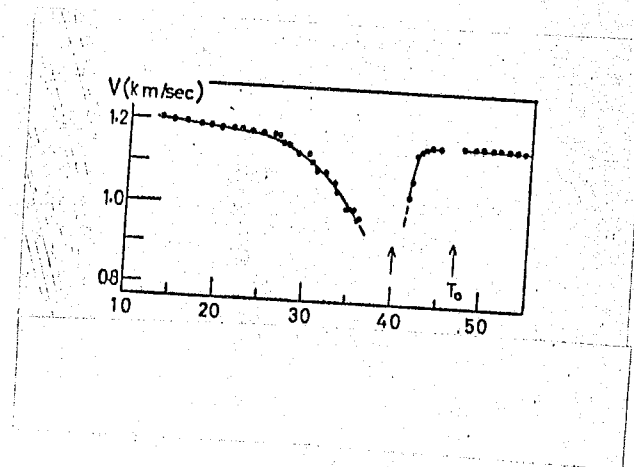
という関係があることが分かる。

ほとんどすべての相転移に際して、弾性的性質は異常を示すが、その様相は個々の場合について異なる。このことは、式(18)、(19)から分かるように、系の弾性的性質を支配するものはおおよそ $V_\infty^2 - V_0^2$ であるが、これらの温度依存性が個々の場合について異なるものとして、説明される。たとえば、強誘電体に限っても、常誘電相が圧電活性であるか否かによって、転移点における弾性異常の起こり方が異なる。それは、前者では圧電相互作用を通じて異常が起こるのに対し、後者では電歪相互作用を通じてそれが起こる

からである。これは、相転移が分極と関連したオーダーパラメーターで記述される場合であるが、分極が(ミクロな意味ででも)生じないような相転移でも、弾性異常が起こることがある。ペロフスカイト型化合物の構造的相転移はその1例であり、 SrTiO_3 , KMnF_3 については、弾性測定が行なわれているが、細かい点については不明な点が少ない。これらについては考察で説明する。

CsPbCl_3 については、その相転移が SrTiO_3 などにおける構造的相転移と類似したものであるという推定のもとに、作道らが音速²⁹⁾ および吸収⁴⁹⁾ を測定した。これらの得た音速の温度依存性を図24に示す。同図は擬立方[100]方向に伝播する縦波の音速の温度依存性を示し、測定周波数は15 MHzである。試料には、筆者の作成した単結晶が用いられている。図24では、各転移点近傍での音速変化の様相が明らかでないが、これは転移点近傍で、吸収が増大するために、反射波の減衰が著しくなって音速測定が不可能になるからである。このため、47°Cでは異常が見られず、40°C附近の大きな異常が42°Cと37°Cとの二つの相転移のうちのどちらで起こっているのかも明らかでない。

筆者は、主としてこれらの点を明らかにすることを目的として、弾性コンプライアンスの測定を行なった。もちろん弾性測定の観測点から見るときは、吸収の測定も不可欠であり、それは転移点近傍における系の動的な挙動を調べるうえで重要なものである。どこまで行わなかったという点で、本測定は弾性測定としては不完全なものであるが、この測定を行なう段階では、基礎的物性量としての低周波の弾性率にすら明らかでない点が多かったためであり、それらを明らかにすることが本測定の目的だったわけである。



【図24】 擬立方[100]方向に伝播する縦波の音速 V の温度依存性。(参考文献 29) による。

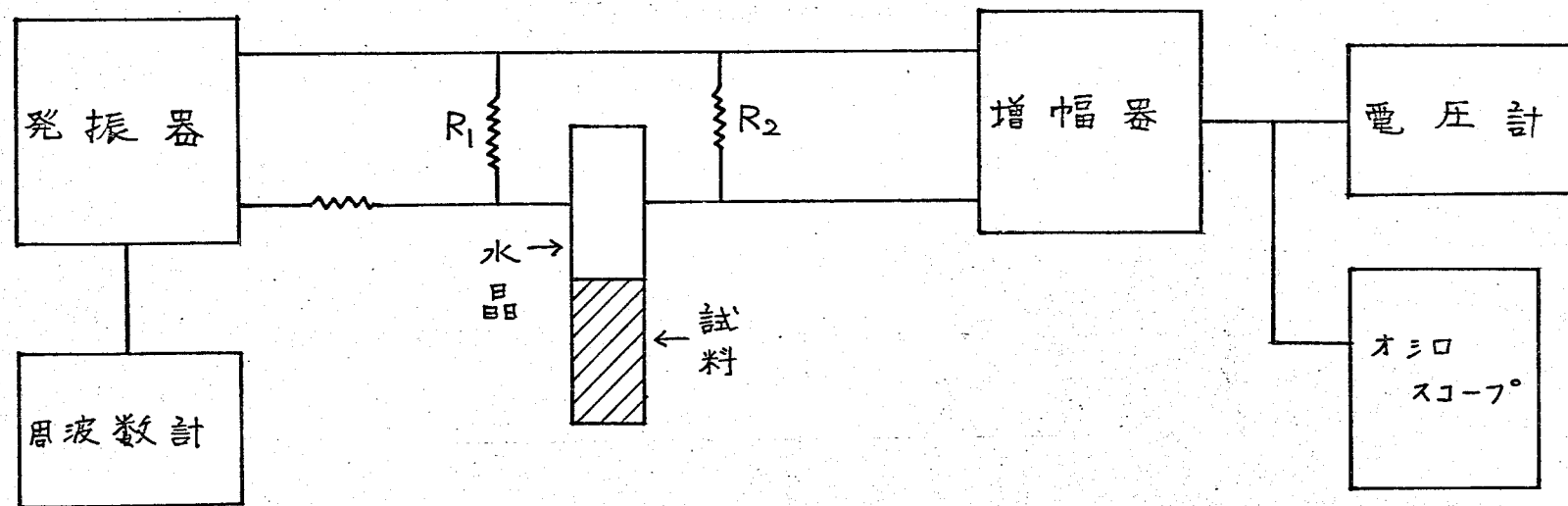
2.6.2 実験方法

弾性測定には、測定周波数に応じていくつかの方法が用いられる。数十～数百 KHz の領域では共振法が、1 MHz ～ 数百 MHz では超音波パルス法が、1 GHz 以上ではブリルアン散乱が、それぞれ有効である。式(19)からわかるように、分散周波数より低い周波数領域では、減衰係数 α は $\alpha \sim \omega^2$ のような周波数依存性を示すから、転移点のごく近傍まで音速 V の変化を追跡した場合には、なるべく低周波で測定を行なう方がよい。すなわち、高周波では転移点近傍での大きな吸収が特に著しくなるので、音速測定が困難になるからである。このような事情を考慮して、本測定では共振周波数が 100 KHz 附近 および 120 KHz 附近にあるような複合振動子法を用いた。この方法は、よく知られたものでもあり、種々の書物に解説されているので、ここでは簡単に説明するにとどめる。⁵⁰⁾

その原理は、励振子(通常、水晶を用いる。)と試料とを接着して作った一つの複合振動子の共振周波数を電氣的に測定し、それによって試料自体の共振周波数を求め、それから弾性率を算出するのである。装置のブロック図を図 25 に示す。この図で、 R_1, R_2 はそれぞれ電源のインピーダンスおよび試料の共振抵抗に比して充分低い抵抗である。発振器からの一定電圧を複合振動子に加えながら、周波数を変化させて、試料を流れる電流がそれぞれ極大、極小となる周波数を求める。それらをそれぞれ f_1, f_2 とすると、複合振動子の共振周波数 f_0 は

$$f_0 = f_1 + \frac{(f_2 - f_1) I_2}{I_1 + I_2} \quad (23)$$

で与えられる。ただし、 I_1, I_2 はそれぞれ電流の極大値、極



[図 25] 複合振動子法のブロック図。

小値である。また、励振子自体の共振周波数を f_g 、試料自体の共振周波数を f_s とし、両者の質量をそれぞれ m_g, m_s とすると、これらのあいだに

$$m_s f_s \tan \frac{\pi f_0}{f_s} + m_g f_g \tan \frac{\pi f_0}{f_g} = 0 \quad (24)$$

という関係があり、

$$f_s \simeq f_g \quad (25)$$

の関係が満足されると、式 (24) は

$$f_s = f_0 + \frac{m_g}{m_s} (f_g - f_0) \quad (26)$$

となる。試料の長さを l 、密度を ρ とすると、試料の長さ方向のヤング率 E は

$$E = \rho (2lf_s)^2 \quad (27)$$

で与えられる。式 (25) は試料と励振子との接着面でのロスを最小とすするために必要な条件であって、実際の測定にあたっては、試料の長さを調節してこれが成立するようにするのであるが、式 (25) が $\pm 10\%$ の範囲で成立しているならば充分である（接着面の効果は無視できる）という。⁵⁾

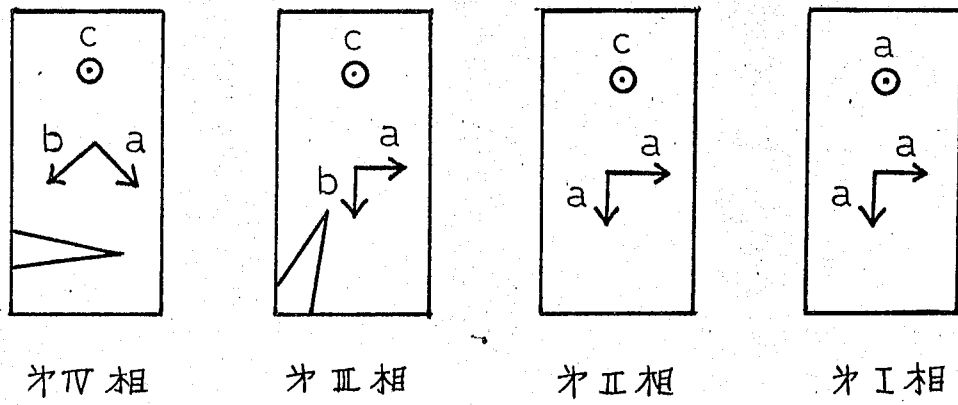
なお、この方法でヤング率のほかにも剛性率の測定も可能であって、前者の場合は励振子に縦振動を、後者の場合にはねじり振動を起こさせる。本測定では、縦振動によるヤング率の測定

だけを行なった。

縦振動の場合、励振子には 18.5° カットの水晶角棒を用い、試料の形状もそれに合わせる。本測定で使用した水晶振動子は、周波数が 100 KHz および 120 KHz で、断面は $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ および $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ であった。試料には、多々3 (P. 58) で述べてたように、“部分的双晶除去”によってC軸を棒の軸に垂直に寝かせたようなものであり、a, b軸に関しては揃っていない。各相における試料内部の軸の配向を図26に示す。この図のオIII, IV相で、くさび型双晶が描いてあるのは、a, b軸の方位が揃っていないためであり、このくさび型双晶内部ではa, b軸方位が逆にになっている。

一般に、方向余弦が l_i である方向のヤング率を各晶系について求め、⁵²⁾ それを図26の各場合について適用すると、各相で求められるヤング率の逆数 (S' と書く) を各相における弾性コンプライアンス S_{ij} で表わしたものは、つぎのようなものである。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{オIV相} & : S' = \frac{1}{4} (S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2S_{12}), \\ \text{オIII相} & : S' = (S_{11} \text{ と } S_{22} \text{ との平均的な量}), \\ \text{オII相} & : S' = S_{11}, \\ \text{オI相} & : S' = S_{11}. \end{array} \right\} (28)$$



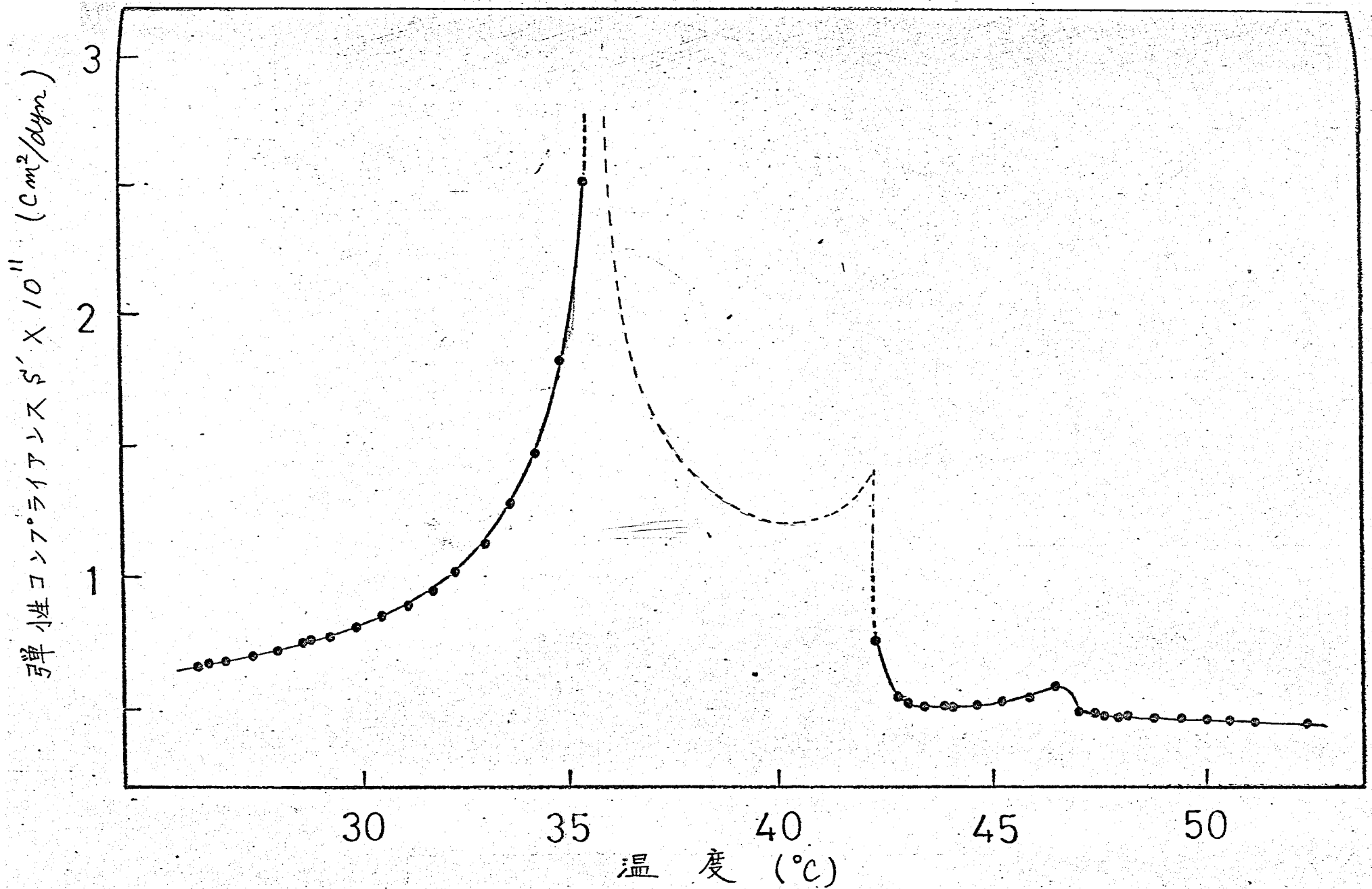
[図 26] 弾性率測定用試料における結晶軸の配向。

2.6.3 測定結果

測定されたヤング率の逆数 S' の温度依存性を図 27 に示す。 47°C 、 42°C および 37°C の各転移点で異常が見られる。とり分け、 37°C でのそれが顕著である。オIII相 ($42^{\circ}\text{C} \sim 37^{\circ}\text{C}$) でグラフが直線で描かれているのは、この相では、他の相と異なり振動の減衰が非常に大きく、信号が弱くなって共振、反共振の周波数を決めるのが困難になるからである。室温から徐々に温度を上げて行くと、 37°C に近づくに伴い、共振周波数の急激な (しかし連続的な) 変化が起こり、それに引き続いて突然共振が鈍くなる。このことから、減衰のこの異常な増加は、結晶が相転移を起こしてオIII相に入ったことによって生ずると見なしてよい。

この現象の原因は図 26 によって説明できる。オIII相では、 a 軸または b 軸が振動方向に沿っている。 a 、 b 軸はともに、 c 軸ほどは圧かに敏感ではないが、それでも圧力によって a 、 b 軸をたがいに変化させることができる。(2.3 参照) したがってオIII相では、双晶面が振動によって移動すると考えられる。そのため、オIII相でだけ減衰が異常に大きくなるわけである。しかも、 a 、 b 軸の配向の割合は試料によって異なるであろうから、測定される値はその都度異なるはずである。式 (28) で、 S_{11} と S_{22} との平均的な量とあるのは、そのためである。事実、測定値の再現性はオIII相では満足なものではなかった。しかし、定性的にはつねに図 27 の直線で示したような傾向を示したので、その例を図 27 に描いてある。

一方、オIV相でも、双晶面の移動は起こると思われるが、 a 、 b 軸がともに振動方向に対して 45° の角度をなしているか



[図 27] 弾性コンプライアンス S' の温度依存性, S' の表式については, 本文参照。

ら、その効果はオII相に比して、ずっと小さいはずである。そして、この相では双晶の割合に関係なく、測定される S' はつねに式(28)に示した量である。オII相では、双晶の動きは考えなくてもよい。

オIV相における測定値の再現性は、同一試料を用いて繰り返し測定を行なった場合、優に±0.5%以内に入っているから、その点では問題がないと思われるが、双晶面の運動がどの程度測定値に影響しているのかは不明である。容易に想像できるように、双晶境界の運動は測定されるコンプライアンスを実際の値より大きくする効果を持つから、図27に示されている37℃近傍のきわめて顕著な異常がはたしてどの程度真の異常であるのかは、本測定からは分らないわけである。このような場合に真の異常を求める方法としては、ブリルアン散乱によるのがもっとも有効であると考えられるが、それについては考察で触れる。47℃における異常は S_{11} の真の異常である。双晶除去によってC軸を振動子の軸方向に揃えた試料で測定するならば、オI相からオIV相まで S_{33} の変化が求められるはずである。しかし、C軸をすべてどのように揃えても、振動させているあいだに、C軸が軸に垂直な方向に変化してしまうため、これは実行できなかった。

第3章 CsPaCl_3 の相転移の実験的研究 II

——ラマン散乱の測定——

3.1 緒言

第2章で述べたいくつかの測定によって、 CsPaCl_3 の相転移に関連したいくつかの巨視的物性量の変化の様相が明らかとなり、また結晶系、結晶軸の方位、超格子構造なども明らかになった。本研究の主要な目的は CsPaCl_3 の相転移の機構を明らかにすることであったが、そのためには第2章における研究に加えて、格子振動の研究を行なうことが必要であると考えられる。それは、格子振動スペクトラムの温度依存性を調べることによって、その相転移が変位型相転移であるかどうかを決定する有力な手掛りが、得られるからである。本研究では、そのためにラマン散乱の測定を行なったが、測定について述べる前に、格子振動を研究することの意義をより明確にするために、相転移と格子振動について概説し、さらに、特に最近発展が著しい格子振動研究のための実験技術について、概要を述べることにする。

§3.2. 相転移とソフトモード

ソフトモードによる相転移という概念は、最初強誘電的相転移について提出された。^{2~4)} これは、Born and Huang⁵³⁾ によって示された「結晶格子がすべての微小変形にたいして安定であるためには、すべての基準振動の振動数が実数でなければならぬ。」ということと、Lydane, Sachs and Tellerによって導かれたいわゆるL.S.T.関係式

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_{L0}^2}{\omega_{T0}^2} \quad (29)$$

とに、基礎を置いている。ここに、 ϵ_0 , ϵ_∞ はそれぞれ、静的および光学的振動数領域における誘電率、 ω_{L0} , ω_{T0} はそれぞれ光学的縦波および横波分枝の振動数をあらわす。式(29)は多モードの場合にも拡張されて、

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \prod_j \frac{\omega_{L0j}^2}{\omega_{T0j}^2} \quad (30)$$

となる。ただし、 j は光学的分枝についてだけとる。

強誘電体では、 ϵ_0 はキュリー-ワイスの法則に従う。つまり、常誘電相で

$$\epsilon_0 = \frac{C}{T - T_0} \quad (31)$$

が成立する。ただし、 C はキュリー定数、 T_0 は常誘電性キュリー温度である。一方、相転移は転移点で結晶格子が不安定になったものと考え、これは常誘電相における基準振動のうちの一つの周波数が転移点に近づくにしたがって0に近づく結果、引き起こされたもの

と考えることができる。これらのことから、光学的横波分枝の周波数のうちの一つ、 ω_{LT0} について、

$$\omega_{LT0}^2 \sim T - T_0 \quad (32)$$

が導かれる。

さて、ソフトモードの概念をもう少し一般的に導いてみよう。⁵⁴⁾ 系(たとえば結晶)を構成している個々の単位(たとえば単位胞)を考える。この単位間の相互作用が無いとした仮想的状態を単粒子状態(single particle state)と呼ぶことにする。[†] 外部から与えられた擾動 ω に対する単粒子状態の応答 α は一般化された感受率 $\chi_s(\omega)$ によって

$$\alpha = \chi_s(\omega) f \quad (33)$$

のように表わされる。ここに、 ω は擾動 f の角周波数である。 $\chi_s(\omega)$ は単粒子状態の動的な様相を特徴づける量であるが、典型的な二つの場合として、共鳴型と緩和型とがある。前者は一般に減衰のある調和振動として表わされ、 $\chi_s(\omega)$ は

$$\chi_s(\omega) = \chi_s(0) \left[\frac{\Omega_s^2}{\Omega_s^2 - 2i\beta\omega - \omega^2} \right] \quad (34)$$

で与えられる。ここに、 Ω_s は減衰がない場合の共鳴角周波数、

[†] この場合、文字通りまったく相互作用がないならば、そもそも考えている系が存在しなくなってしまう。したがって、ここでないとは仮定した相互作用とは、相転移を起こす直接の原因となっているような相互作用を指すものとする。たとえば強誘電体の場合ならば、クーロン相互作用が、強磁性体の場合ならばスピンの間の相互作用がそれに当たる。

2 Γ_s は減衰率である。一方、緩和型の場合には、 $\chi_s(\omega)$ は

$$\chi_s(\omega) = \chi_s(0) \frac{\Gamma_s}{\Gamma_s - i\omega} \quad (35)$$

で与えられる。ここに Γ_s は減衰率である。

つぎに、うえてなりと仮定した相互作用を考慮することによ
う。分子場近似によってそれを入れることにすると、 i 番目の単位に
働く力は i 番目以外の単位の応答からの寄与を含めから式 (33) は i 番目の
単位につき

$$x_i = \chi_s(\omega) \left[f_i + \sum_{j \neq i} v_{ij} x_j \right] \quad (36)$$

と書ける。ただし、 v_{ij} は分子場を与える行列である。式 (36) を系の
基準座標について書けば

$$x_g = \chi_s(\omega) \left[f_g + v_g x_g \right] \quad (37)$$

となる。ただし、 g は波数をあらわし、 x_g は系の基準座標であって、
 x_g, f_g, v_g はそれぞれ x_i, f_i, v_{ij} の空間的フーリエ変換で与えら
れる。系の集団的挙動は式 (33) に対して

$$x_g = \chi_g(\omega) f_g \quad (38)$$

で与えられ、式 (37), (38) から、

$$\chi_g(\omega) = \frac{\chi_s(\omega)}{1 - v_g \chi_s(\omega)} \quad (39)$$

が得られる。

式(39)から明らかなように,

$$v_g \chi_s(\omega) = 1 \quad (40)$$

が成立するとき, $\chi_g(\omega) \rightarrow \infty$ となるから, 系は無限小の外力に対して有限の応答を示す。つまり, そのとき, 系はその基準振動 x_g に対して不安定になる。ところで, 熱力学的平衡状態にある系では, 不安定性はつねに $\omega = 0$ で起こる。ゆえに, 熱力学的平衡下で系が不安定になるのは,

$$v_g \chi_s(0) = 1 \quad (41)$$

が成立するときである。[†] 式(39)を考慮すると, 式(41)が成立することは, $\chi_g(\omega)$ が $\omega = 0$ に極をもつことと同等であることが分かる。系の集団的応答を表わす $\chi_g(\omega)$ は, 単粒子の応答を表わす $\chi_s(\omega)$ から式(39)を用いて導かれる。共鳴型と緩和型の二つの場合について, それぞれ $\chi_g(\omega)$ の極を調べてみよう。

1) 共鳴型: 式(34)に対応して,

$$\chi_g(\omega) = \chi_g(0) \left(\frac{\Omega_g^2}{\Omega_g^2 - 2i\beta_g\omega - \omega^2} \right) \quad (42)$$

が成立する。ここに, Ω_g は減衰がない場合の集団運動の共鳴角周波数を表わし, $\Omega_g, \Omega_s, \chi_g(0), \chi_s(0), v_g$ の間に次の関係式が成立する。

$$\frac{\Omega_g^2}{\Omega_s^2} = \frac{\chi_s(0)}{\chi_g(0)} = 1 - v_g \chi_s(0) \quad (43)$$

[†] 熱力学的議論において, 自由エネルギーをオーダーパラメーターで展開した場合, 2次の項の係数が $1/\chi_g(0)$ である。一方, これが0となる場合に系が不安定となることは, 熱力学的議論から示される。⁵⁹⁾

$\chi_g(\omega)$ の極はつき"のようである。

(a) $\Gamma_s \leq \Omega_g$ の場合：

$$\omega = (\Omega_g^2 - \Gamma_s^2)^{1/2} - i\Gamma_s. \quad (44)$$

(b) $\Gamma_s \geq \Omega_g$ の場合：

$$\omega = -i(\Gamma_s \pm \sqrt{\Gamma_s^2 - \Omega_g^2}). \quad (45)$$

2) 緩和型：式(35)に対して

$$\chi_g(\omega) = \chi_g(0) \left(\frac{\Gamma_g}{\Gamma_g - i\omega} \right) \quad (46)$$

が成立する。ここに Γ_g は、集田運動の減衰率であり、 $\Gamma_g, \Gamma_s, \chi_g(0), \chi_s(0), v_g$ の間に、つぎの関係式が成立する。

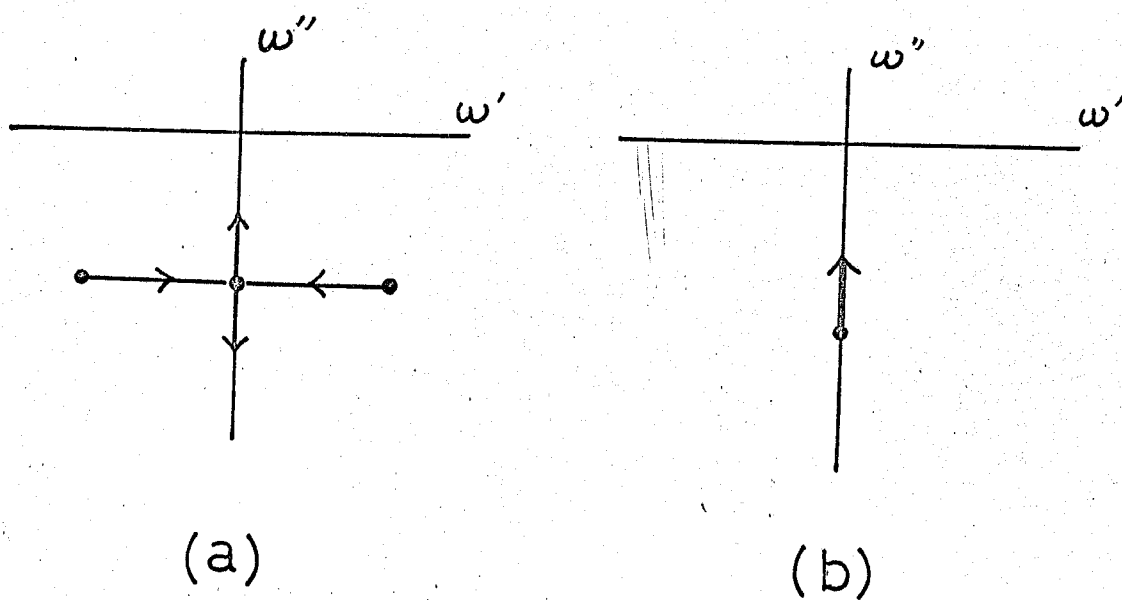
$$\frac{\Gamma_g}{\Gamma_s} = \frac{\chi_s(0)}{\chi_g(0)} = 1 - v_g \chi_s(0). \quad (47)$$

$\chi_g(\omega)$ の極は

$$\omega = -i\Gamma_g \quad (48)$$

にある。

不安定性の起こる条件 $\chi_g(0) \rightarrow \infty$ は、これらの極が ω の複素平面内を移動して原点に来ることと同等である。共鳴型、緩和型の各場合について、その様相を図示したのが図28である。(a)は共鳴型の場合、(b)は緩和型の場合である。共鳴型で $\Gamma_s \geq \Omega_g$ の場合、そのモードは過減衰 (overdamping) であると言われる。



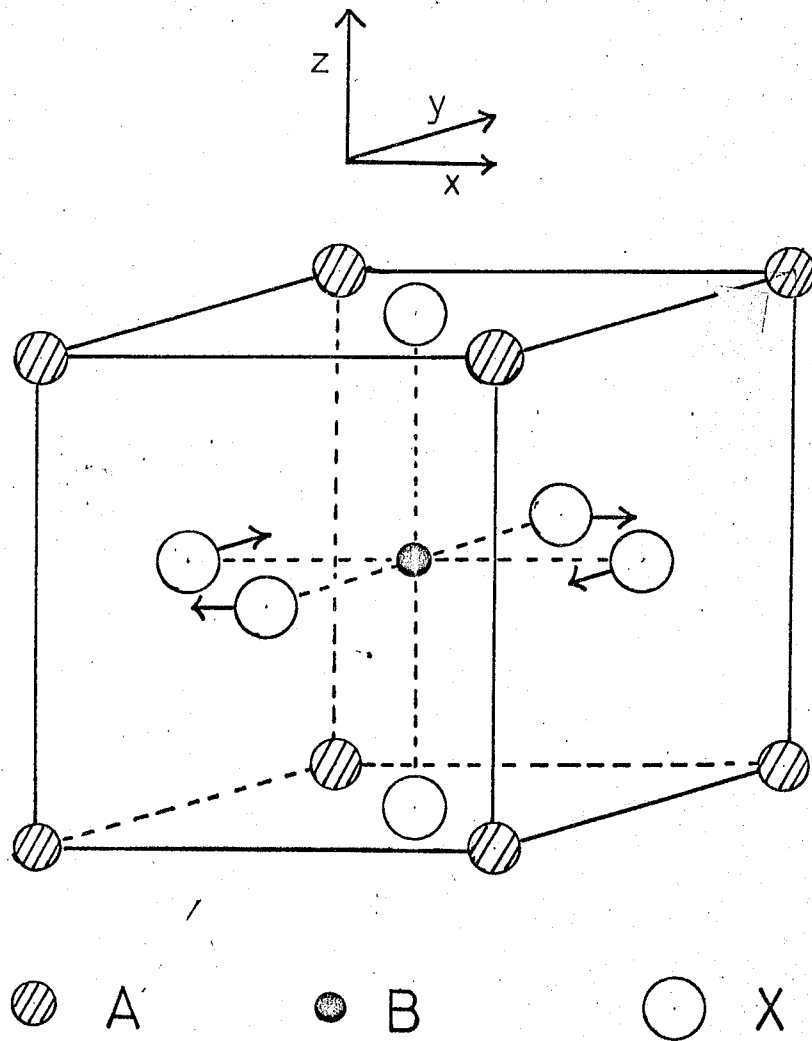
[図 28] $\chi_g(0) \rightarrow \infty$ に伴う $\chi_g(\omega)$ の極の ω 複素平面上での運動。(a) 共鳴型の場合。(b) 緩和型の場合。

その場合には、式(45)から明らかなように、 $\chi_g(\omega)$ の極は純虚軸上にある。

なお、式(43)は、L.S.T. 関係式(29)の一般化と考えられ、 $\chi_g \rightarrow \infty$ に伴って $\Omega_g \rightarrow 0$ となることを示している。すなわち、 Ω_g がソフトモードの周波数であることを表わしている。緩和型の場合には、式(47)によって、 Ω_g に対応するものが減衰率 Γ_g であることがわかる。すなわち、緩和型の場合、系の不安定性とともに0になるのは、モードの周波数ではなくて減衰率であり、換言すると緩和時間が無限大になるのである。

さて、強誘電体の場合、ソフトモードは赤外活性な光学的横波分枝であり、 α は分極、 f は電場、 $\chi_g(\omega)$ は複素帯電率にそれぞれ対応する。ペロフスカイト型化合物の構造的相転移のうち、現在までによく研究され、その機構がかなり明らかにされている SrTiO_3 , KMnF_3 , LaAlO_3 などの相転移では、§1.1でも述べたように、ソフトモードは立方晶系相のブリルアンゾーンのR点にある3重に縮退した Γ_{25} モードであり、そのモードパターンは図29に示したようなものである。(§4.2の表5参照) この変位のパターンはX(酸素またはふっ素)8面体の一つの軸(図29の場合はZ軸)を軸とする回転と見なし得る。相転移のオーダーパラメーターはこの回転角である。これが α に対応するが、 f , $\chi_g(\omega)$ に対応するものは巨視的な物理量としては存在しない。これは、図29に示されるような変位は分極のような巨視的な物理量を誘起しないからである。ペロフスカイト型構造では、図29に示したものの以外にも非常に多くの、さまざまなモードパターンが存在するが、それらのうちのどれかがソフトモードになって起こる構造的相転移でも、事情は同じである。そのほか、もしも音響学的分枝がブリルアンゾーンのΓ点で不安定になった結果、相転移が起こるとすれば[†] 弾性スティフ

† このような相転移が実際に存在するか否かについては、現在のところ、明かではない。GMO ($\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$) や BNN ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_2\text{O}_{15}$) の相転移に対して、このような解釈が提出されているが、これについては§4.1.4で触れることにする。



[図 29] R 点 Γ_{25} モード。

ネスが $\chi_g(\omega)$ に対応する。これら以外にも石英の α - β 転移では、赤外不活性なモードが Γ 点で不安定になっており、 VO_2 、 NiS のような半導体-金属相転移、 GaAs のGunn不安定性などの議論にも、ソフトモードの考え方が提出されている。

ところで、これらのソフトモードの起源は何々の場合についておおいに異なるであろうことは明らかである。強または反強誘電的相転移や構造的相転移では、本来調和項だけでは不安定なモードが、非調和項の存在によってある温度以上で安定に存在し得るようになったと考えられるが、その非調和項の本質については不明な点が多い。これらを解明することが、今後のソフトモード理論の課題であると思われる。

§ 3.3 CsPbCl_3 におけるソフトモードの実験的研究

§§ 3.3.1 緒言

格子振動に関連した実験手段は数多くあるが、それらのうち、光学的分枝の振動数、減衰などを直接測定する実験手段としては現在のところ、つぎの三つがある。すなわち、中性子非弾性散乱、ラマン散乱、遠赤外分光である。中性子非弾性散乱では、各フォノン分枝の分散関係を特定の波数ベクトル方向に沿ってブリルアンゾーン全体にわたって追跡できるから、これは格子振動研究の手段としては理想的なものと言える。しかしこの実験は、どこでも行なえるものではなく、現在世界でも活発にデータを出しているのは一、三の研究グループに過ぎない。これに対し、ラマン散乱、遠赤外分光はそれほど大規模な装置を必要とするわけではない。しかし、これらの実験によって観測できるのはブリルアンゾーンのΓ点のごく近傍のフォノンであり、[†] それも光学的分枝のうちでそれぞれの選抜則を満足するものに限られる。しかし、系の巨視的な物性を決定するのは主としてΓ点におけるフォノンであるから、ラマン散乱、遠赤外分光によっても、相転移に関する有効な情報を得ることができ。強誘電体およびその関連物質において、ソフトモードの存在がはじめて確認されたのは遠赤外分光によってであったし、^{5,6)} 構造的相転移におけるソフトモードがはじめて見出されたのはラマン散乱によってであった。¹⁰⁾ 中性

[†] ラマン散乱、遠赤外分光で観測されるフォノンの波数が、ブリルアンゾーンの大きさと比較してどの程度のものであるかを考えてみよう。

観測されるフォノンの波数を q_0 、光の波長を λ_0 とすると、
 ラマン散乱 (可視光を光源とする) : $q_0 = 2\pi/\lambda_0 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$,
 遠赤外分光 : $q_0 = 2\pi/\lambda_0 \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$.
 一方、ブリルアンゾーンの大きさは $\pi/a \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ (但し a は格子定数) であるから、ラマン散乱で観測されるフォノンの波数は、ブリルアンゾーンの大きさの 10^{-3} 、遠赤外分光の場合には 10^{-5} である。

子非弾性散乱は、これらの測定が行なわれて、ソフトモードの対称性など"が明らかにされたのちに、より完全なデータを得るために行なわれるというのが現在までの経過であり、今後もこの傾向は変わらないと思われる。したがって、今後も格子振動の研究には、この3種の実験技術をその長所、短所を加味し、観測対象であるフォノンの対称性などに応じて使い分けることが要求されよう。

本研究では、ラマン散乱によって CsPaCl_3 のソフトモードを調べた。以下、ラマン散乱についての概説と実際の測定方法および結果について述べる。なお、ラマン散乱と並行して遠赤外反射測定をも行なったが、当然予想されるように、後者は CsPaCl_3 の相転移に直接関係するような情報はもたらさない。もちろん、別の意味で、 CsPaCl_3 の遠赤外分光には興味深い点もあるのであるが、これは本論文の主題からはやや外れることである。したがって、遠赤外分光については、考察において「点における光学的分枝を議論する際に、その結果を引用するに止めることとする。

§ 3.3.2 ラマン散乱概説

本小節では、ラマン散乱の原理と測定の際の留意点、結果の解釈法などについて概略を述べる。説明は、実験手段としての面に重点を置き、理論的な面は必要最小限に止める。特に相補的な実験手段である遠赤外分光と比較対照しながら両者の長所、短所などを説明する。

ラマン散乱は、1928年に V. Raman によって発見されて以来、主として分子構造研究の分野で赤外吸収と並んで多くの研究がなされて来た。しかし、第2次大戦後は、赤外分光技術の発展が著しく、それに比して特に光源に難点のあったラマン散乱の実験

的研究はあまり盛んではなかった。ところが1960年代に入り、レーザーがラマン散乱の理想的な光源であり得ることが確認されて以来、この方面の研究の進展には眼覚ましいものがある。

ラマン散乱はフォトンのフォノンによる非弾性散乱である。古典的に考えると、つぎのように説明される。入射電磁波(入射光)

$$E(\omega_0) = \hat{e}_0 E_0 \exp\{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0 - \omega_0 t)\}$$

が物質内に入射するとする。ただし、 $\hat{e}_0$ は電場方向の単位ベクトル、 E_0 は電磁波の振幅、 $\mathbf{k}_0$ は波数ベクトル、 ω_0 は角振動数である。このとき、散乱中心の電子分極によって、双極子

$$M = \alpha E_0(\omega_0) \quad (49)$$

が誘起される。ここに、 α は散乱中心の電子分極率テンソルを示す。 α を格子振動の基準座標で展開すると、

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{(0)} + \sum_{\mathbf{K}} C_{ij\mathbf{K}} Q_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{K}'} C_{ij\mathbf{K}\mathbf{K}'} Q_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \times Q_{\mathbf{K}'}(\mathbf{r}') + \dots \quad (50)$$

となる。ただし、 $Q_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ などは格子振動の基準座標を示し、 $\mathbf{r}$ は波数、 $\mathbf{K}$ は分枝を区別する記号であり、 $C_{ij\mathbf{K}}$ などは定数である。この式中、第2項は格子振動の振動数 $\omega_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ で振動する。したがって、式(49)から、この項から生じる双極子 $M^{(1)}$ は

$$M^{(1)} \sim \exp\{-i(\omega_0 \pm \omega_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}))t\} \quad (51)$$

のように書け、この振動双極子が放射する光 $E_s(\omega_s)$ は、

$$E_s(\omega_s) = \hat{e}_s E_s \exp\{i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - \omega_s t)\} \quad (52)$$

と書ける。ここで、 $\hat{e}_s$ は電場方向の単位ベクトル、 E_s は振幅、 $\mathbf{k}_s$ および ω_s はそれぞれ散乱波の波数ベクトルおよび角振動数であって、これらは、それぞれ次の関係を満足する。

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_0 \pm \mathbf{k}, \quad (53)$$

$$\omega_s = \omega_0 \pm \omega_k(\mathbf{k}) \quad (54)$$

式(53)、(54)はそれぞれ運動量保存則、エネルギー保存則に対応する条件である。式(54)において、+符号のものを Stokes 光、-符号のものを anti-Stokes 光という。

フォノンという概念で考えても、うたとまったく同様である。式(50)の各項の遷移確率を考えると、第2項はフォノンの座標を一つだけ含むから、これによつては一つのフォノンが関与する過程だけが許されるわけで、式(54)が導かれるのである。同様に考えて、式(50)の第1項はフォノンがまったく関与しない過程を与え、これはレーレイ散乱である。第3項は2次のラマン散乱を与える。1次のラマン散乱には、すでに述べたように (P. 100 脚注)、ブリルアーンゾーンのP点のごく近傍のフォノンが関与するだけであり、また、このことは運動量保存則 (式(53)) から也容易に分かることである。しかし、2次のラマン散乱に対する運動量保存則は

$$\mathbf{q}_s = \mathbf{q}_0 \pm \mathbf{q}_1 \pm \mathbf{q}_2 \pm N\mathbf{K} \quad (55)$$

であり、これを満足する波数ベクトル $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$ をもったフォノンがすべて関与し得るから、ブリルアンゾーン全域のフォノンがこれに寄与する。ただし、式(55)で $\mathbf{K}$ は逆格子ベクトルであり、 N は0または1である。2次の散乱光は或る周波数範囲で連続したスペクトルを示すが、一般にフォノンの状態数の特異点でピークを示す。これは、結晶によっては1次のピークと同じ位強いので、1次の効果と誤認されることも多い。このうえ、2次の効果にはラマン不活性なフォノンも、また音響学的フォノンさえも関与する。これらの理由により、ラマン散乱のピークの解釈は一般に難かしい。

ラマン散乱において重要な点のひとつに、散乱光の偏光特性がある。これは、電子分極率テンソルの異方性に由来するものであり、入射光および散乱光の偏光方向を変化させて測定することによって、フォノンの対称性に関する多くの情報を得ることが出来る。結晶の基準振動を群論によって分類すると、それぞれがその結晶の点群の既約表現に属するわけであるが、電子分極率テンソルの各成分もまたその座標変換に対する変換性に従って各既約表現に属する。したがって、ある基準振動が一つの既約表現に属すると、その基準振動はそれと同じ既約表現に属する電子分極率テンソルを通してラマン散乱に寄与する。このことから、観測されたラマン線の帰属を決定するうえでの手がかりが得られるのである。

さて、実験技術的に見ると、ラマン散乱は他の実験技術(中性子非弾性散乱、遠赤外分光)に比較して多くの長所を持っている。それを列挙してみると、つぎのようになる。

(1) 偏光測定、および入射光、散乱光の方向を変化させることによっ

て、得られる情報が多いこと。

偏光測定についてはうゑに述べた。後者については、式(53)の8の方向を変化させることになり、偏光測定と組み合わせて横波、縦波の区別なども知ることが可能である。

(2) 試料が小さくてもよいこと。

$2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ 程度の試料でも測定可能である。一方、中性子非弾性散乱の場合には、最小 $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ 程度は必要であり、分散型の遠赤外分光の場合には、最小 $10 \times 15 \text{ mm}^2$ 程度の表面積が必要である。試料が小さくてもよいということは、単に試料調整が容易であるというだけでなく、試料の温度制御の点でも有利であり、転移点近傍におけるソフトモードの温度依存性を研究するような目的には特に有利である。

(3) 測定に要する時間が短いこと。

このことは決して軽視できない。筆者の経験によると、 $10 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のスペクトラムを得るのに、ラマン散乱の場合には20~30分間で充分であったが、分散型の遠赤外分光装置による反射測定では、25~30時間もかかった。解析に要する時間を入れると、この差はよりはなはたしくなる。

(4) 単一の装置によって、広範囲の波長域での測定ができること。

ダブルモノクロメーター(§3.3.3 参照)の進歩によって、長波長領域での測定が容易になり、 $10 \sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲での測定が一つの装置で行なえる。赤外分光の場合、この範囲を測定するためにはすくなくとも2台の装置を必要とする。

(5) 電場、圧力などを加えて測定することが容易であること。

これは、試料が小さくて済むこととも関連している。特に、電場印加によってラマン不活性であったモードがラマン活性となるこ

とが多い。この方法は SrTiO_3 , KTaO_3 の強誘電的ソフトモードの研究に適用された。⁵⁵⁾ 遠赤外反射測定の場合、試料が大ききこともあって、このような実験はラマン散乱における場合ほど簡単ではない。

(6) 装置が比較的簡単であること。

§3.3.3 で説明するように、それほど大規模な装置を必要とするわけではなく、場所、価格的にも遠赤外分光の装置と大差がない。

(7) 水分の存在によって測定が妨害されることがない。

水溶液中の分子のスペクトルや含水結晶の格子振動スペクトルをも容易に得ることができる。遠赤外分光法でこれらのスペクトルを得ることは、一般に困難である。[†]

以上に反し、実験技術的な短所としては、つぎのようないくつかある。

(1) 観測されたピークに対するモードの帰属決定が容易ではないこと。

これは、ラマン散乱においては、2次の効果が1次の効果と同じくらい強く現われる場合があり、そのためにスペクトルが複雑になることが主な原因である。たとえば、 SrTiO_3 は室温では尖晶石 O_h に属するから、ラマン活性なモードはないはずであるが、実験ではいくつかの強いラマン線が観測される。このことから、室温相の結晶構造が O_h であることに疑問を表明する研究者もいた。⁵⁶⁾ また、 BaTiO_3 のラマン散乱については、いくつかのグループによってかなり綿密な測定が行なわれたが、観測されたピークの説明に関しては互いに食い違いがある。^{57~59)} したがって、一般にラマン散乱

† 含水結晶の格子振動スペクトルを遠赤外分光法で得ることが困難であるのは、つぎのような理由による。すなわち、遠赤外分光法では水蒸気による吸収を妨ぐため、装置全体を真空にする必要がある。ところが含水結晶を長時間真空中に置くと、水分が抜けて風化してしまうことが多い。したがって、ごく短時間で測定できる場合は別として、一般に含水結晶では、遠赤外分光は困難である。

の結果だけからでは、正しいモードの帰属決定は行なえないで、遠赤外分光、中性子散乱などの結果とつき合わせてそれを行なうことが必要であるといえる。一方、遠赤外分光の場合は、2次の効果は一般に小さく、1次の効果と混同することはまずあり得ないから、スペクトルの解釈はラマン散乱の場合に比べて簡単であるといえる。

(2) 強く着色している物質については、測定がむづかしいこと。

これは一般に励起光源に可視光を用いるためである。特に赤外レーザーを用いるならば、この点は解決される。

以上に述べたように、短所を上まわる多くの長所があるので、今後ラマン散乱が現在より以上に普及することは確実であろう。

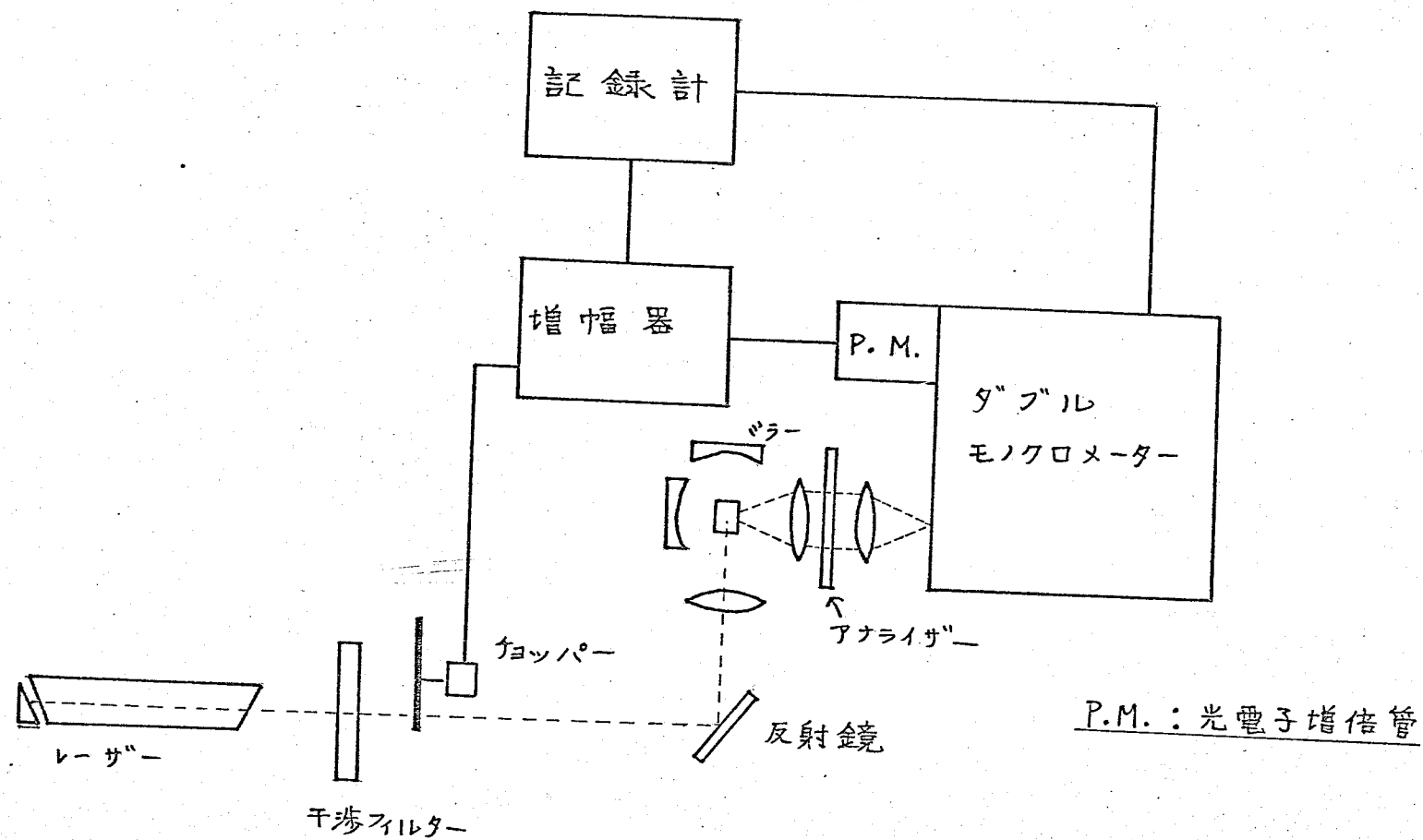
遠赤外分光については、ここでは詳しくは述べないが、これはラマン散乱と類似な（得られる情報が類似であるという意味である。）実験手段であるから、両者を比較する意味でこれにも簡単に触れてみよう。遠赤外分光では、現在二つの異なる分光手段が用いられている。一つは回折格子分光器を用いる分散型分光法であり、他は特に最近発達して来た干渉分光法である。前者は、可視、紫外域で用いられる方法と同じであるが、ただ、遠赤外域では光源のエネルギーが格段に弱くなるので、高次の回折光を取り除くために、複雑なフィルター系を必要とする。この型の分光法では、分解能を向上させるために、スリット巾を狭める必要があるが、それは必然的に利用する光エネルギーを少なくすることを意味し、光源のエネルギーの弱い遠赤外域では、それを補うために大きな試料を必要とし、しかも測定に長時間を要するという結果をもたらす。後者の干渉分光法は、このような欠点を克服するために考案された方法であり、測定すべき全波長域の光を同時に測光し、それをフーリエ変換によってスペクトル分解するものである。この方法ではスリットを用いる必要がないので、光

学系を明るくすることができ、試料も比較的小さくてよい。また、最近では電子計算機の進歩によってフーリエ変換もきわめて早くできるようになった。(全遠赤外域が、10分以内に測定、解析できるという。⁶⁰⁾)

遠赤外分光法の長所、短所には、丁度ラマン散乱の長所、短所と表裏の関係にあるものが多い。大局的に見て、ラマン散乱の方が実験技術的困難は少なく、得られる情報は多いといえる。しかし、遠赤外分光のデータが、ラマン散乱のピークを解釈するうえで重要な役割をもつことはすでに述べた。一般に、赤外分光とラマン散乱とは相補的关系にあると言われる。確かに、選択則のうえからはそうである場合が多い。しかし、すでに述べたように、電場を印加することによって選択則を破ることができるから、このことは、まったく字義通りに解釈する必要はない。遠赤外分光法の二つの方法のうちでは、特に 50 cm^{-1} 以下の長波長領域では、干渉分光法が有利である。分散型分光法はこの領域では技術的に限界に来ている感があるので、今後、上述のような欠点を克服するためには、強度のきわめて強い光源とか、格段に感度の高い検知器の開発というような、画期的な進歩が必要であると思われる。

§3.3.3 実験方法

実験装置のブロック図を図30に示す。特に重要なのは分光器である。これは迷光の存在と関係しており、特にソフトモードのような低周波のモードを研究する場合には、迷光は非常に邪魔になる。迷光は一般に結晶表面での乱反射、レンズ表面での乱反射などに起因しているが、励起光の強度を I_0 とすると、通常の分光器では分散後でも $10^{-5} \sim 10^{-7} I_0$ 程度の迷光レベルが残る。迷光のスペ



【図 30】 ラマン散乱の実験装置のブロック図.

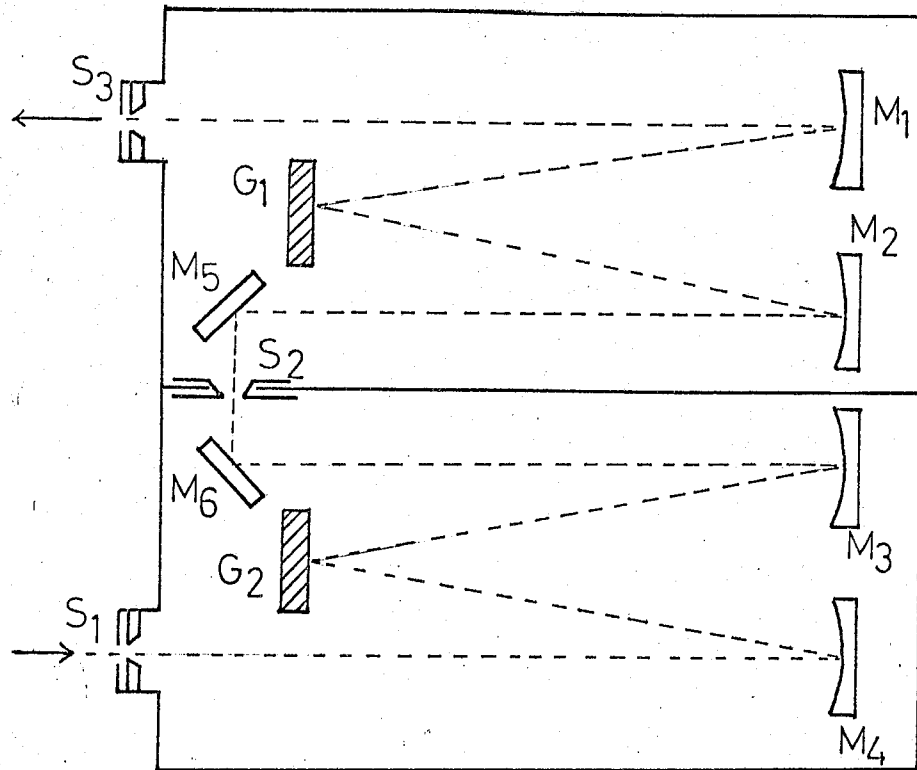
クトル分布は、励起光に近りとこほど強く、そこから離れると次第に弱くなる。固体の場合、ラマン散乱強度は最低 10^{-10} 程度の弱いものであるから、特に低周波のピークは迷光に隠されて、観測できなくなるのである。これを克服するために考察されたのがダブルモノクロメーターであり、これは中間スリットをはさんで2枚の回折格子を連動させ、2回分散を起こさせることによってスペクトルを純化する。本実験で使用したダブルモノクロメーターは Splex 1400 型（米国、Splex 社製）であり、その内部機構略図を図 3/1 に示す。この装置は、励起線から $10 \text{ \AA}$ 離れた位置での迷光レベルが 10^{-10} I_0 以下に押えられるという優れた性能を持っている。ダブルモノクロメーターを使用するうえで注意すべきことは、2枚の回折格子の連動機構の調整が非常に微妙であって、僅かな機械的振動などによっても狂いやすいことである。調整が狂うと、強度の減少、スペクトルの変形などを招く。したがって、精密な測定を行なう際には、あらかじめこの点をチェックしておくことが必要である。照射系、集光系については、特別な点はない。レーザーとしては、通常 He-Ne レーザー または アルゴンイオンレーザーが用いられる。また、レーザーからの自然放出線を除去するために干渉フィルターを挿入する。

つぎに、検知器であるが、これには光電子増倍管が一般に用いられる。その出力を増幅して記録計に入れるが、増幅の方法としては、通常、下記の3種類が考えられる。

a) 直流増幅法、

b) 位相弁別検出法 (P.S.D 法)、

c) フォトンカウンティング法。



【図 31】 Spex 1400 型 ダブルモノクロメーターの概略図。

S_1 : 入射スリット。

S_2 : 中間スリット。

S_3 : 出射スリット。

$M_1 \sim M_4$: 凹面鏡。

G_1, G_2 : 回折格子。

M_5, M_6 : 平面鏡。

a)では、光電子増倍管からの出力を単に直流アンプで増やすだけである。b)は入射光をチョッパーで断続し、光電子増倍管からの出力をロックインアンプで増やす方法である。c)は、原理的にはX線、 γ 線などの強度測定に使われる方法と同じもので、入射光をチョッパーで断続し、光電子増倍管からの出力をパルスシェーパで整形し、リバーシブルカウンタで計数するものである。ゲートオフのとき(チョッパーによって光が断たれたとき)の計数はノイズに相当し、ゲートオンのとき(試料からの散乱光が入るとき)の計数は、信号+ノイズに相当するから、統計的に両者の差を取ると、信号だけを取り出さう。このほか、ショットノイズ法というものもあるが、⁶¹⁾これは上記の方法ほど一般的ではない。一般に、SN比はa), b), c)の順に良好となる。しかし、強いラマン線の測定には、a)で充分であることが多い。本実験ではa)およびb)を用いたがSN比はb)の方が良好になるとはいえ、得られた結論にはまったく差がなかった。記録計はX-Y記録計であり、分光器で波長スキャンを行なうから、得られるパターンは波数(波長)対散乱強度のパターンである。

さて、以上はラマン散乱測定の一般的な方法についての記述であったが、つぎに筆者が行なった測定について、具体的ないくつかの点を述べる。

光源には35 mW He-Neレーザーを用い、分光器としてはSplex 1400 ダブルモノクロメーターを、光電子増倍管としてはEMI 9558Bを、増中器には大倉 AM 1002 マイクロボルトメーターを直流アンプとして使用した。この装置で一応のデータを得たのちに、より感度を上げるために、光源に200 mW Ar⁺レーザーを、増中器にPAR 122 ロックインアンプを用いて測定したが得られた結果には、

まったく差がなかった。したがって大部分の実験は前者の装置で行なわれた。

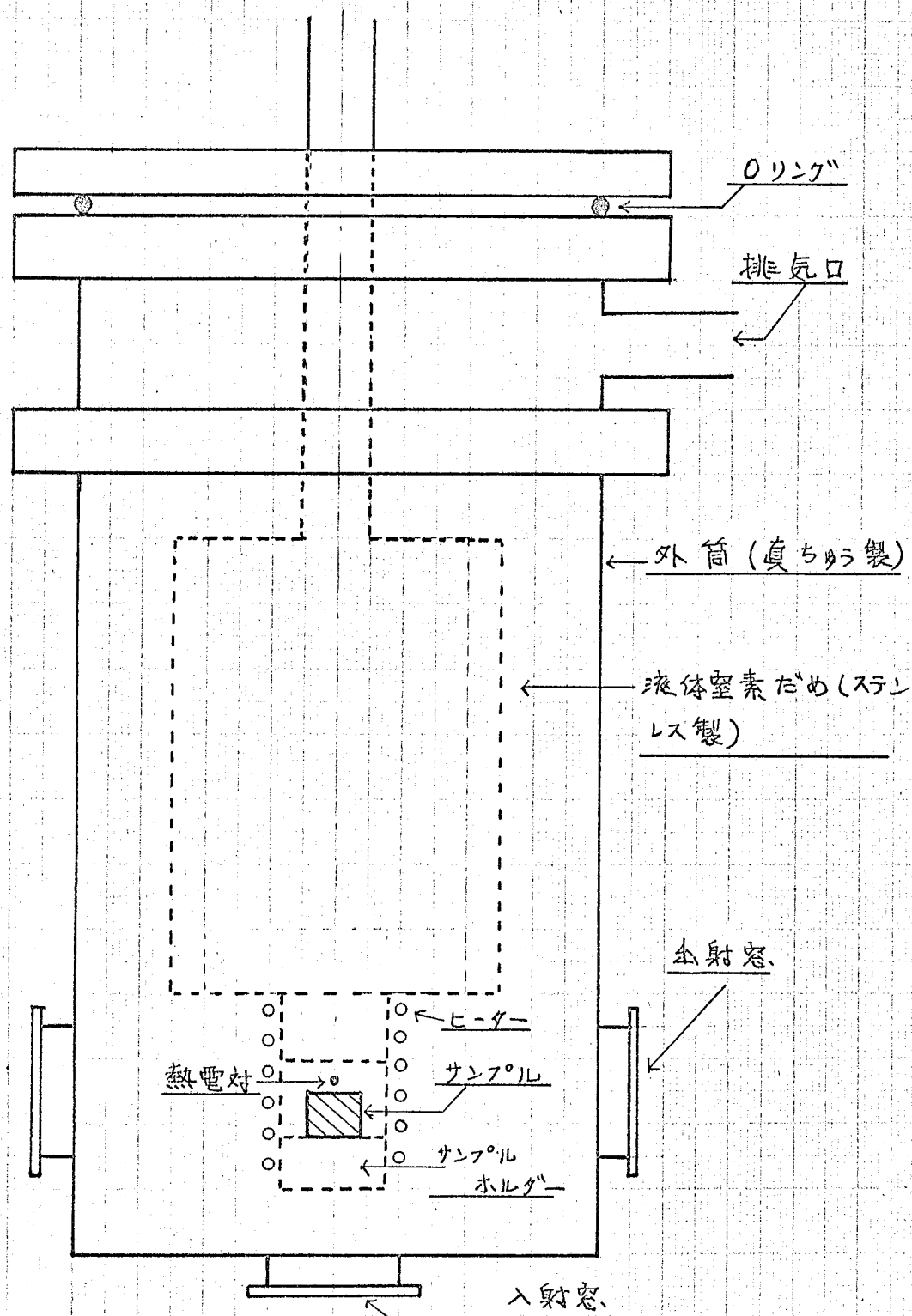
Ⅰ相では、対称性からラマン活性モードは存在しなことが分かる。(§4.2の表5参照) Ⅱ, Ⅲ相では、ラマン活性モードが存在すると思われるが、結果から分かるように約 -10°C 以上の温度でソフトモードが過減衰であるために、励起線のすどがきわめて大きくなり(これは、うえで述べた迷光とは異なる。)、個々のソフトモードの転移近傍における挙動は分からなくなってしまう。以上の理由により、測定は室温以下(ⅣおよびⅤ相)でだけ行なわれた。

測定には、液体窒素用のクライオスタットを製作し使用した。図32にそれを示す。結晶は、真ちゅう製のサンプルホルダーに銀ペーストによって接着されており、熱伝導で冷却される。温度測定用の熱電対も直接結晶に銀ペーストによって接着されている。ラマン散乱の実験では、強いレーザー光をさるにレンズで集光しているから、実際に散乱光を出している部分はそれ以外の部分に比していく分温度が高くなっていると思われる。そのためにも、結晶はなるべく小さいものを用い、熱電対を直接試料に接着することが必要であらう。

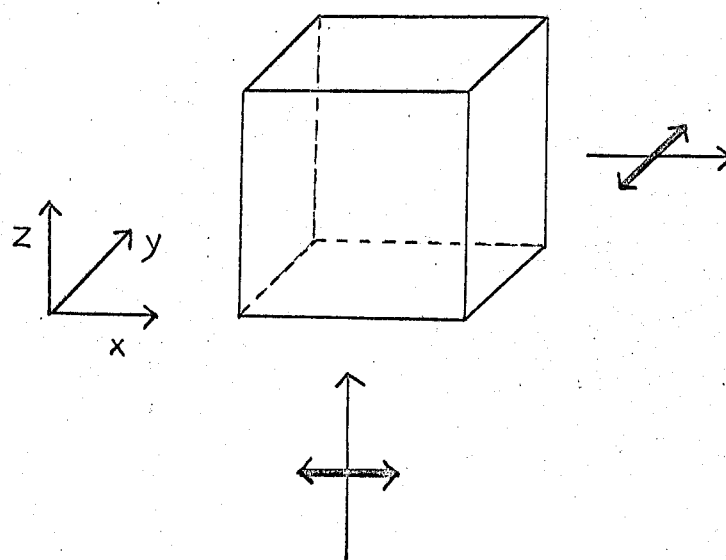
試料は $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3 \sim 5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ の立方形の結晶で、その各稜は、立方晶系の $\langle 100 \rangle$ 方向に沿っている。研磨は、数種類のエメリー(600番 $\sim$ 2,000番)によってかなりの程度にまで行なり、最後にピッチ板上で光學研磨用の CeO_2 をエタノールで溶いたものによって仕上げた。また、研磨する際、結晶は厚目の平面性の良好なガラス板に接着し、パラフィンなどのヤトイをつけた。

入射、散乱方向および偏光方向は図33に示したようなものであった。同図から、得られるスペクトルは $Z(x, y)X$ であることが分かる。⁺

⁺ このような記法は、ラマン散乱スペクトルを指定するために用いられている。たとえば $Z(x, y)X$ と書いた場合、大文字の Z, X はそれぞれ入射光、散乱光の進行方向を示し、小文字の x, y はそれぞれの偏光方向を指定する。



[図 32] 光散乱実験用液体窒素温度クライオスタット



[図 33] 入射, 散乱光の進行方向と偏光方向。太い矢印は, 偏光方向を示す。

ただし、 X, Y, Z, x, y, z はすべて立方晶系相の $\langle 100 \rangle$ 方向と一致する。
したがって、まったく双晶除去をしていない試料の場合、 γ IV 相の結晶軸で書いて、

$C(a_b, a_b)AB$, $AB(a_b, C)AB$, $AB(C, a_b)C$
というスペクトルがすべて現われる。ただし、 A, B, C, a, b, c は γ IV 相における結晶軸を意味する。

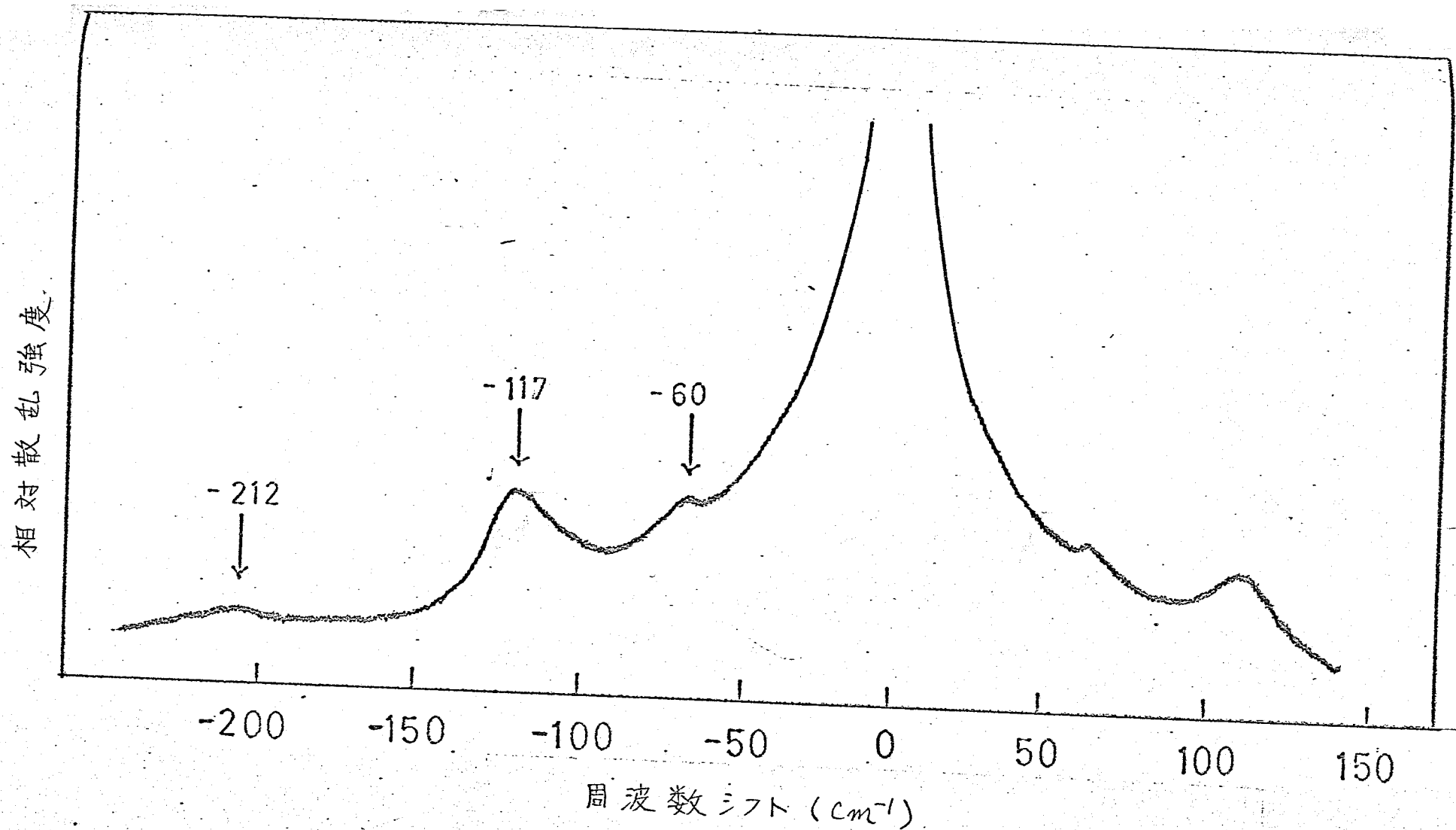
§ 2.2.4 で述べたように、 γ IV 相の属する点群は D_{2h} であると思われるので、その立場に立って考察してみる。 D_{2h} の指標表 (character table) を表 3 に示す。ラマン活性な既約表現は 4 種類あり、うち A_g が分極率テンソルの対角成分に、 B_{1g}, B_{2g}, B_{3g} が非対角成分に対応する。上記 3 種のスペクトルは、対角および非対角成分をともに含むから、まったく双晶除去をしていない試料によっては、偏光特性は求められない。そこで、完全に双晶除去を行なった“単領域”結晶について、さまざまな配置によって偏光測定を行なえばよりわけであるが、本測定ではソフトモードの有無を確かめ、もしどれかあったならば、その数と温度依存性を求めることが γ I の目的であったために、それは行なわなかった。しかし、もしも偏光測定を行なったとしても、 γ IV 相では各位置の持つ点対称が不明であるから因子群解析 (factor group analysis) が行なえない。そのために、偏光測定の結果から得られる情報も限られたものである。

§ 3.3.4 測定結果

§ 2.3 で述べたように、実験は双晶除去をしていない結晶について行なわれた。室温におけるスペクトルを図 34 に示す。このスペクトルで非常に特徴的なことは、中心線のすばが非常に大きいことと、ピークの数少なく、しかもそれらはすべて非常に巾が広いことと

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_x	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_z	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	x	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	z	

[表 3] 点群 D_{2h} の指標表 (character table).

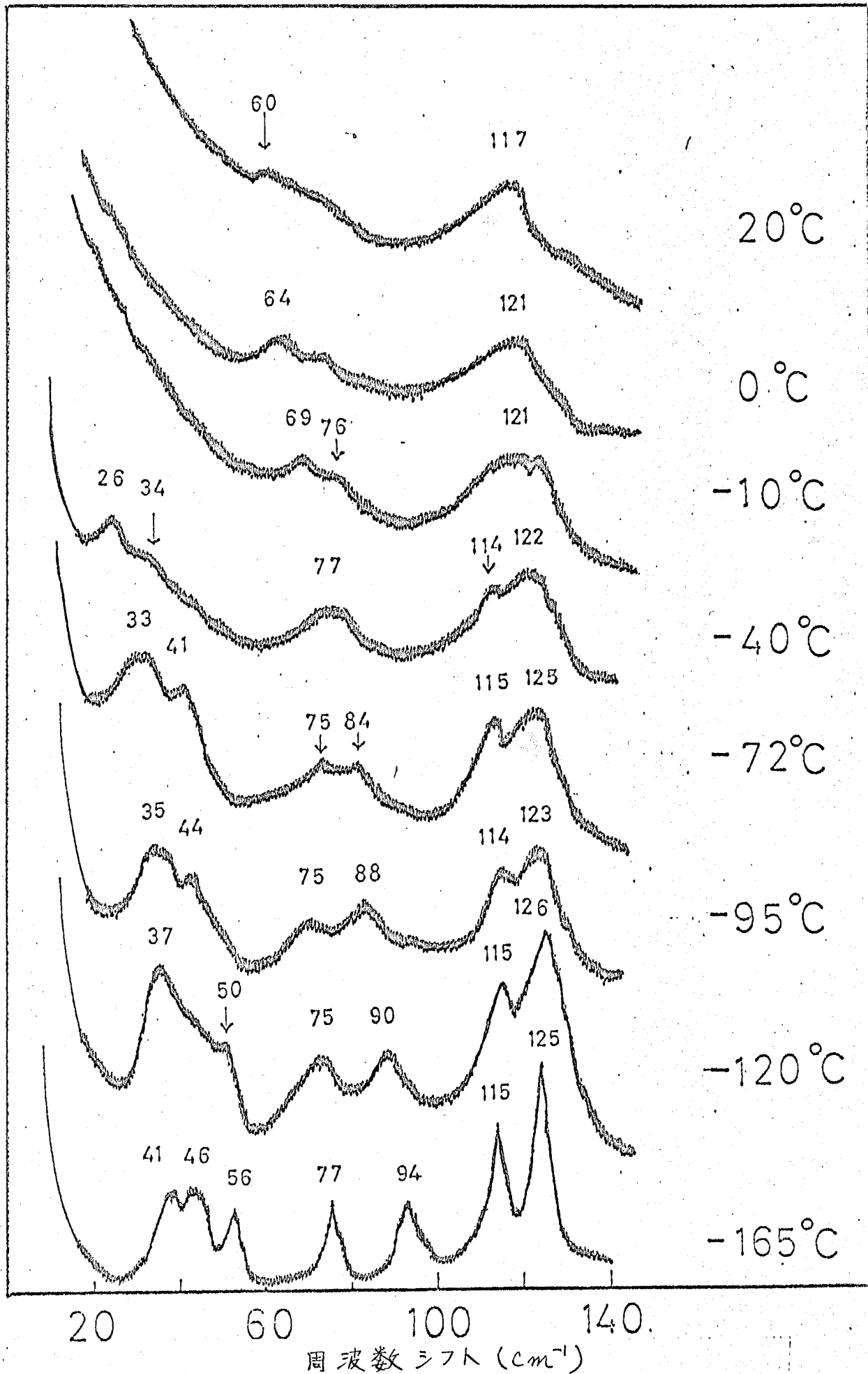


[図 34] 室温におけるラマンスペクトル。

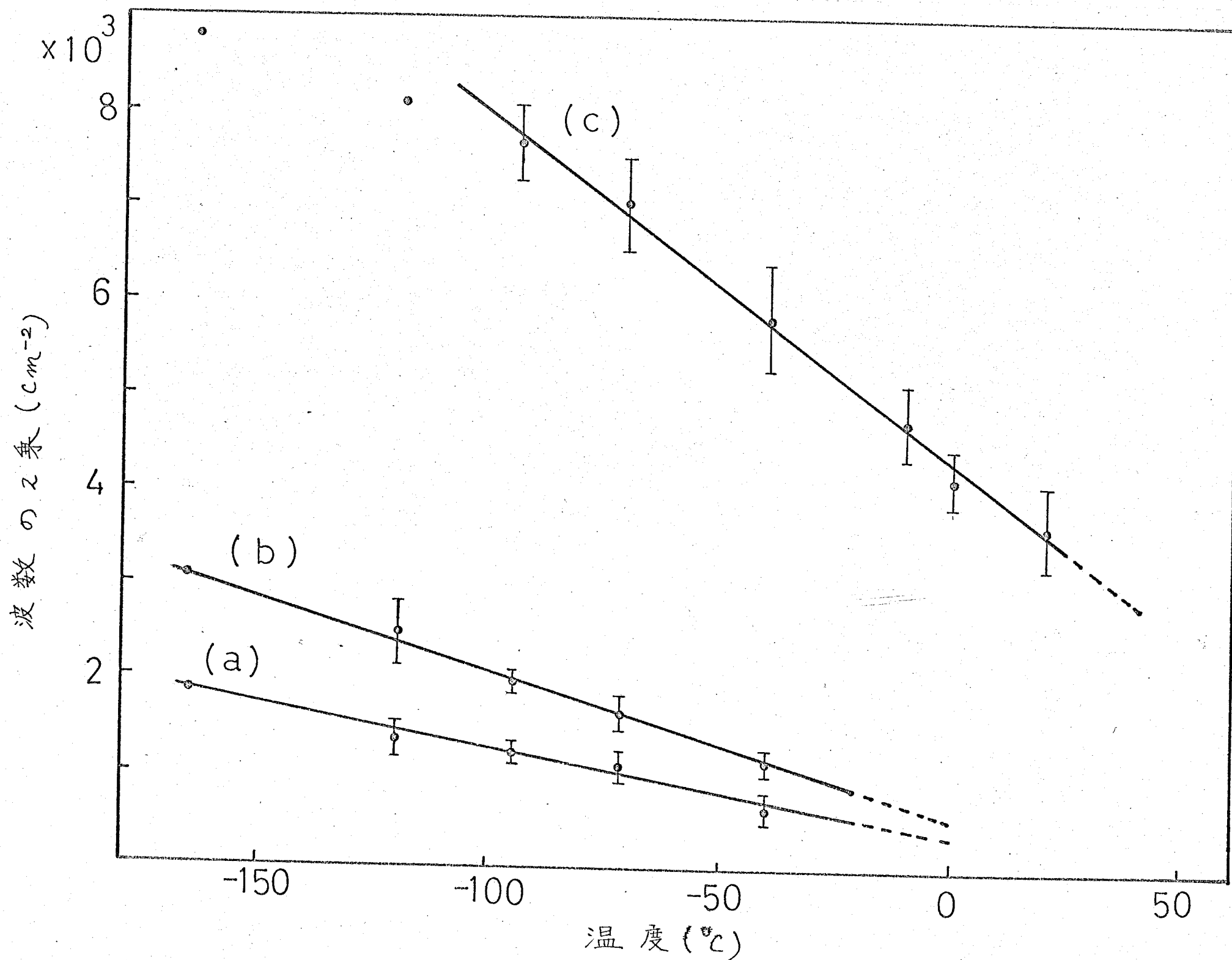
である。図には約 250 cm^{-1} までしか示されていないが、測定は 600 cm^{-1} まで行われ、その間になんら別のピークが存在しないことが確かめられた。つぎにスペクトルの温度依存性を図35に示す。温度の低下とともに、中心線のすそが小さくなり、それとともにすその中から新しいピークが現われて、それらが次第に高波数側に移動して行くことが分かる。これは典型的なソフトモードの挙動と解釈できるが、そのようなソフトモードはこのスペクトルでは四つ観測された。すなわち、 -165°C での波数が $41, 46, 56, 94\text{ cm}^{-1}$ のモードである。これら以外に、同じ温度での波数が $77, 115, 125\text{ cm}^{-1}$ にも明らかなピークが存在する。これらはどのピークの鋭どさから判断すると1次のラマン線であると思われるが、温度上昇と共にその巾が広くなるだけで周波数はほとんど変化しない。四つのソフトモードの波数の2乗を温度に対してプロットしたものが図36に示してある。各モードについて、直線的な関係がほぼ完全に成立していることが分かる。ただし、 41 cm^{-1} のモードと 46 cm^{-1} のモードとは、図35でも明らかなように、 -120°C 以上でたがいに重なり合い、一つのピークとして現われる。そのため、このピークの波数を両モードの波数の平均値と解釈してプロットしたのが図36の(a)である。図の黒丸は図35に記入した各ピークの波数を示し、縦線はチャート上での読み取り誤差を表す。

考察においても説明することであるが、 -10°C 以上の温度で見られる中心線の大きなすそは、ソフトモードが過減衰(§3.2参照)になった結果であると解釈できる。過減衰になったモードのピークは $\omega=0$ のところに存在するから(擬弾性散乱)、そのモードの周波数は、ラマン散乱のパターンからは求められない。図28(a) (P.96) から分かるように、すべての変位型相転移において、すくなくとも転移点のごく近傍では、ソフトモードは過減衰になっているはずである。このこ

相対散乱強度



[図 35] ラマンスペクトルの温度依存性。



[図 36] ソフトモードの振動数の2乗と温度との関係。

(a) 41 および 46 cm^{-1} モードの平均値。

(b) 56 cm^{-1} モード。

(c) 94 cm^{-1} モード。

ただし、振動数は -165°C におけるものである。

とは変位型相転移を起こす種々の物質について実験的にも確認されている。ラマン散乱のパターンから過減衰モードの振動数、減衰定数などを求めるのには、観測された擬弾性散乱ピークの形に合うように古典的振動子のパラメーターを変化させて求める方法が採用できる。事実、 BaTiO_3 ,⁵⁹⁾ KH_2PO_4 ⁶²⁾ においてはそれが行なわれて、ソフトモードの振動数が転移点近傍でも求められている。しかし、後に考察で説明する理由によって、現在の場合については、その方法を適用することができない。したがって図36の(a), (b)については、 -10°C 以上でモードの周波数が求められないのである。しかし、この図で直線的関係がほぼ完全に成立していることから、この温度以上ででも、この直線を延長することは許される。

延長を行なうと、(a), (b)は約 40°C で横軸を切り($\omega = 0$ となり)、(c)は 100°C 付近で横軸を切ることが分かる。これから、(a), (b)は 37°C または 42°C の相転移を引き起こすソフトモードであり、(c)は 37°C または 47°C の1次転移を引き起こすソフトモードであるということができる。(c)では約 -100°C 以下で、測定点が直線から外れて来る。このような現象は他の物質のソフトモードについても見出されることであるが、^{13, 70)} その原因についてはまだ説明されていない。

第4章 考察

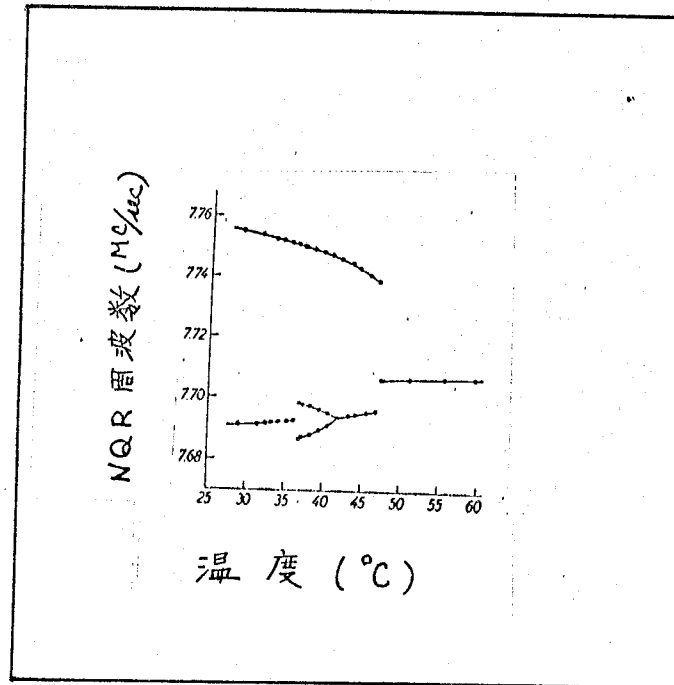
§4.1 各実験結果の解析と考察

§§4.1.1 相転移に伴う構造変化および原子変位に関する考察

のちの議論に必要であるから、§1.2で述べた、Møllerがフーリエ投影図より推定した原子位置に関してはじめに考察する。図3は立方晶系相におけるフーリエ投影図であるが、Møllerによると室温相（これは室温相は正方晶系であると考えていたのであったが。）におけるフーリエ投影図も図3とほとんど同じで、両者の差は、室温相の方がClの変位がわずかに大きいことと、Csの山の高さがわずかに高いこととであった。²¹⁾ この事実からかれが、室温相においても立方晶系相においても、ClおよびCsがペロフスカイト構造の理想位置から変位しているとして結論したことは、すでに§1.2で述べた。しかし、のちに議論するよう、立方晶系相において静的な原子変位を仮定する必要はないと筆者は考える。ここでは、室温相における変位に注目しよう。これは図4の矢印の方向に一致する。しかし、ふたたび注意すべきことは、図4の矢印は単に可能な変位の方向を示しているにすぎなりということである。換言すると、フーリエ投影図に矛盾しない変位の方向が図4に示したものであり、したがって、実際に起こっている変位は、これらのうちの一部かもしれないわけである。以上のことを念頭に置いて本題に入ろう。

相転移温度、転移の次数、結晶系、結晶軸の方位などにつき§2.2で明らかになった諸氏は表2にまとめられている。

これらの結果と関連して興味深いのは、Jensenによる Cl^{35} のNQRの実験結果である。³⁰⁾ 図37にそれを示す。試料には粉末が用いられている。47°C以上でただ一つの共鳴が見られるのは、すべて



[図 37] Cs_2PdCl_3 における Cl^{35} の NQR 周波数の温度依存性。(参考文献 30) による。

の塩素原子が結晶学的に等価な位置にあることを示し、これは理想的ペロフスカイト型構造と一致する。各転移点で線の分裂が起こるが、転移温度は本論文に記したものと完全に一致し、転移の次数も、線分裂の様相から、37°C、47°Cの相転移が1次、42°Cのそれが2次ということが分かり、本論文での結論と一致している。

核4重極と局所電場こう配との相互作用は、

$$H_Q = \frac{eQq}{4I(2I-1)} \left[(3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2}\eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (56)$$

のような4重極ハミルトニアンで表わされる。ここで、 I は核スピンを、 I_x, I_y, I_z はその成分を、 Q は核4重極モーメントを、 e は電気素量を、 q は z 軸方向の電場こう配を、 η は xy 平面内での非対称パラメーターをそれぞれ表わす。 Cl^{35} は $I=1/2$ であるから、一つの q の値に対して一つの共鳴があるはずであり、図37に現われている共鳴線の分裂はそれぞれ q の異なる値に対応している。点 (r_e, θ_e) にある電荷 $\rho(r_e)d\tau_e$ によって原点に作られる q は、

$$q \equiv -\frac{\partial E_z}{\partial z} = \int \frac{\rho(r_e)(3\cos^2\theta_e - 1)}{r_e^3} d\tau_e \quad (57)$$

で表わされる。

さて、 $CsPaCl_3$ の場合、塩素原子の最近接原子は鉛原子であるから、塩素原子の位置の電場こう配に主として寄与するのは鉛原子の持つ電子であろう。したがって図37に示されている分裂した線の数は、 $Pa-Cl$ 間の異なる間隔の数に対応しているということができるであろう。さらにTensenは図37の共鳴線の強度についてつぎのよう

な興味ある報告をしている。すなわち、冷却の際 47°C で2本に分裂した線のうち、低周波がわに現われる線の強度が高周波がわに現われる線のそれに比して約2倍強いということである。このことから、高周波がわの線が4回軸上に並ぶ塩素原子から発生し、低周波がわのそれが2回軸上に並ぶ塩素原子から発生していることが分かる。しかし、各原子がペロフスカイト構造の理想位置にいたまま、C軸が伸び、a軸が縮んで正方晶系になったものとする、この順序は逆になるはずである。すなわち、短い方の $\text{Pa}-\text{Cl}$ の方向では δ が大きく、これに相当する共鳴線は高周波がわにでるはずであるから、2回軸上にある塩素原子から発生する線の方が高周波がわに現われねばならない。この点について Jensen は、それ以上述べていないが、筆者は、このことは図4に示した原子変位を考えることにより理解できると考える。以下、それを説明しよう。

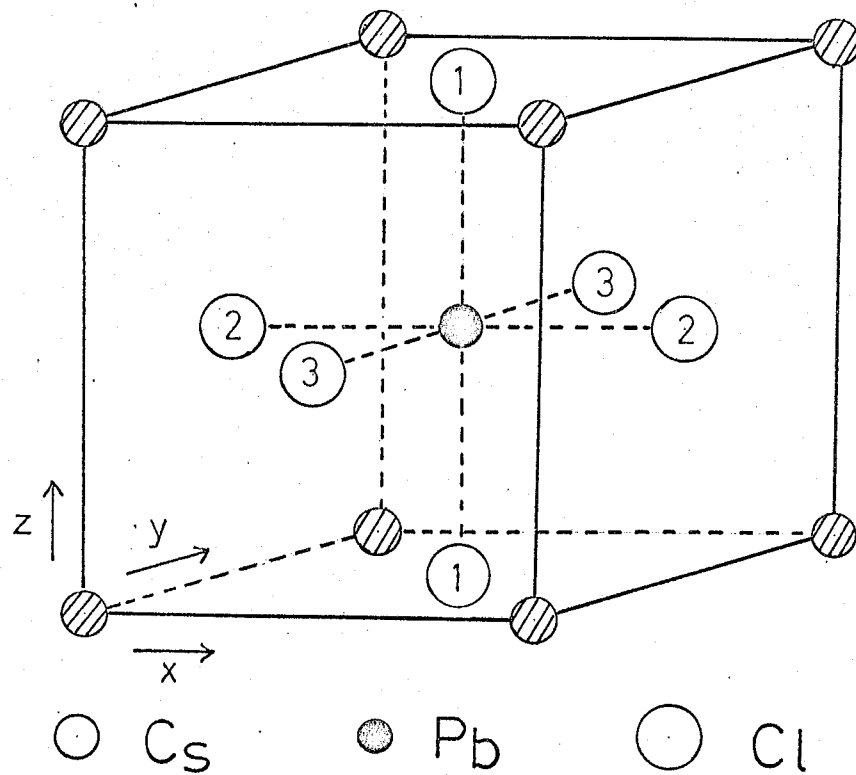
オI相ではすべてのClは結晶学的に等価な位置にあるが、オII相以下では単位胞(オI相での単位胞)の変形によって、それらの位置が等価ではなくなるのであるから、それらを区別するのに図38に示した記号によることにする。つまり、正方晶系相でC軸となる軸に沿って並ぶClを Cl_1 とし、a軸に沿うClをそれぞれ Cl_2 , Cl_3 とする。オII相での格子定数の正確な値は測定されていないので、Møller が室温で晶系を正方晶系であると仮定して得た値²¹⁾

$$a = 5.590 \text{ \AA},$$

$$c = 5.630 \text{ \AA}$$

を用いる。 Pa と Cl_1 とのあいだの距離(以下、これを $\overline{\text{Pa}-\text{Cl}_1}$ などと書く。)は、もしも Cl_1 がC面内で変位しないものとする、

$$\overline{\text{Pa}-\text{Cl}_1} = \frac{c}{2} = 2.815 \text{ \AA}$$



[図 38] 塩素原子の区別。図は立方晶系相を示すが、転移を起こしたのちは、図の z 方向が、 α II ~ α IV 相における c 軸方向と一致するものとする。

であり、同様に Cl_1 , Cl_2 もそれぞれの面内で変位してゐないならば、

$$\overline{Pa-Cl_2} = \overline{Pa-Cl_3} = \frac{a}{2} = 2.795 \text{ \AA}$$

である。ゆえに、この場合には、

$$\overline{Pa-Cl_1} > \overline{Pa-Cl_2} = \overline{Pa-Cl_3} \quad (58)$$

となって、NQRの実験結果と矛盾することは、うえで述べたとおりである。

NQRの結果と矛盾しないためには、 Cl の変位の結果、式(58)の不等号の向きが逆になっていねばよい。 Cl が面内で変位すると、 Pa とのあいだの距離は長くなるから、式(58)の不等号の向きが逆になるためには、 Cl_1 は変位しないで Cl_2 と Cl_3 とが変位するとよいことはただちに分かる。実際、変位量としてMollerの得た値 $0.42 \text{ \AA}$ をとって計算すると、この場合には、

$$\overline{Pa-Cl_1} = 2.815 \text{ \AA} ,$$

$$\overline{Pa-Cl_2} = \overline{Pa-Cl_3} = 2.826 \text{ \AA}$$

となって式(58)の不等号の向きは逆転し、図35に示したNQRの実験結果は説明される。したがって、冷却の際、 47°C で立方晶系から正方晶系へ相転移を起こす際の Cl の変位についてはつぎのように言うことができる。すなわち、

「 47°C で立方晶系から正方晶系へ相転移を起こす際、 Cl_1 は変位しないで Cl_2 , Cl_3 が図4に示したような方向に変位する。」

さてつぎに、 42°C および 37°C の相転移に眼を移そう。その
 点に関して図 37 が特徴的なことは、 Cl_1 による共鳴線（もっとも周波数
 の高い共鳴線）はこれらの転移点でなんら異常を示さないうことである。
 これは Cl_1 が、これらの転移点においても変位しないことを示している。
 §2.2.4 の結論によると、これらの転移点での擬立方単位胞の変形は
 もっぱら C 面内でだけ起こるが、図 37 から明らかなように、これらの変形
 は Cl_1 の電場配置を変化させないようなものである。換言すると、それ
 らの変形は $\overline{\text{Pa}-\text{Cl}_1}$ を変えないようなものである。図 37 において、 CIII
 相で下の共鳴線が 2 本に分裂することおよび CIV 相でそれらがふたたび 1
 本になることは、§2.2.4 で決められた擬立方単位胞の変形を考える
 ことによつて説明できる。すなわち、 CIII 相の擬立方単位胞は立方単位胞
 が斜方にひずんだものであるから、 $\overline{\text{Pa}-\text{Cl}_2}$ と $\overline{\text{Pa}-\text{Cl}_3}$ とが等しくなく
 なる。 CIV 相では、それが 2 軸の等しい単斜変形であるために、 Cl_2 と
 Cl_3 とは Pa に関して等価に位置に来るから、共鳴線の分裂はふたたび消
 失するのである。 Cl_2, Cl_3 の変位については、 47°C の相転移の場合とは
 異なつて、図 37 から特別の情報はいずれもない。一方、Mayer によると、 CIV
 相では Cs も変位しているはずであるが、 Cs の変位については §4.1.2
 で述べるように、誘電測定の結果の解釈から、一つの情報がいられる。
 それらの情報を総合し、格子振動の群論による解析を用いて、各相転移に
 おける原子変位と相転移を引き起こすソフトモードの対称性について、やや
 立ち入った議論ができるのであるが、それは §4.2 で行なうことにする。

つぎに、§2.2.3 で述べた複屈折の温度依存性の解析に
 移ろう。結晶の屈折率は外部から加えられた電場、圧力などによつて変化
 する。それらはそれぞれ、電気光学効果 (electro-optic effect) お
 よび光弾性効果 (photo-elastic effect) と呼ばれているが、結晶が
 相転移を起こすときには、転移点以下で自発的なひずみが発生することが多

いし、特に強誘電的相転移の場合には、それとともに自発分極も発生するから、これらの効果が自発的に起こることとなる。したがって、転移点近傍における屈折率の温度依存性を精密に測定することにより、逆に自発ひずみや自分分極の温度依存性に関する情報が得られる。しかし、実験的には、屈折率の絶対値の温度依存性を高精度で測定することは、複屈折の場合に比べてむづかしいので、通常はもっぱら複屈折の測定結果を解析することが行なわれる。

結晶の屈折率異方性を表現するのには、さまざまな方法があるが、電気光学効果や光弾性効果の議論には屈折率テン体によって表現するのがもっとも適切である。⁵²⁾ いま、逆相対帯電率テンソル (relative dielectric impermeability tensor) B_{ij} を

$$B_{ij} = \epsilon_0 \frac{\partial E_i}{\partial D_j} \quad (59)$$

で定義する。ただし、 E_i 、 D_j はそれぞれ電場、電気変位の成分であり、 ϵ_0 は真空の誘電率である。屈折率テン体は

$$B_{ij} \alpha_i \alpha_j = 1 \quad (60)$$

と書かれる。テン体の主軸を座標軸に選ぶと、これは

$$\sum_{i=1}^3 B_i \alpha_i^2 = 1 \quad (61)$$

となり、 n_i を屈折率主値とすると、

$$B_i = \left(\frac{1}{n_i} \right)^2 \quad (62)$$

である。

電気光学効果および光弾性効果は、 B_{ij} の変化として

$$\Delta B_{ij} = \sum_{ijk} E_k + T_{ijrs} E_{rs} \quad (63)$$

のように定式化される。ここに E_k , E_{rs} はそれぞれ電場、ひずみの成分を表わし、 $\sum_{ijk}$, T_{ijrs} は電気光学係数 (electro-optic coefficient) および光弾性係数 (photo-elastic coefficient) である。圧電性を示さない結晶では、 $\sum_{ijk} \equiv 0$ である。 CsPaCl_3 は、I ~ IV 相で圧電性を示さないと報告されているので、³¹⁾ この結晶では式 (63) の第一項だけを考えればよい。以下に、 CsPaCl_3 の自発ひずみの特徴を備えた簡単なモデルによって、複屈折の温度依存性を解析する。

表 2 に示してあるとおり、47°C で結晶は立方晶系から正方晶系になるが、このとき C 軸は伸び、二つの A 軸は縮む。これは図 2 からも明らかである。これは相転移によって自発ひずみ ϵ_{33} および $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$ が発生したものと考えられる。42°C では二つの A 軸の長さに差が生じて斜方晶系へ転移するのであるから、この温度以下で $\epsilon_{11} \neq \epsilon_{22}$ となると考えられる。37°C 以下では、 $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$ であり、あうたに ϵ_{12} が発生する。以上から、立方晶系構造を基準とした場合の、各相におけるひずみの成分は以下のようにあると考えられる。

Ⅰ相 : $\epsilon_{ij} = 0 \quad (i, j = 1, 2, 3) ;$

Ⅱ相 : $\epsilon_{33}, \epsilon_{11} = \epsilon_{22}, \text{他は } 0 ;$

Ⅲ相 : $\epsilon_{33}, \epsilon_{11}, \epsilon_{22}, \text{他は } 0 ;$

Ⅳ相 : $\epsilon_{33}, \epsilon_{11} = \epsilon_{22}, \epsilon_{12}, \text{他は } 0 .$

立方晶系相は点群 O_h に属するから、光弾性マトリックスは

$$\begin{pmatrix} P_{11} & P_{21} & P_{21} & \cdot & \cdot & \cdot \\ P_{21} & P_{11} & P_{21} & \cdot & \cdot & \cdot \\ P_{21} & P_{21} & P_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & P_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & P_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & P_{44} \end{pmatrix}$$

である。⁵²⁾ ただしテンソル記法からマトリックス記法への変換は通常の規則に従う。以下 B , ϵ に対してもマトリックス記法に従うことにする。すなわち,

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} B_1 & B_6 & B_5 \\ B_6 & B_2 & B_4 \\ B_5 & B_4 & B_3 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \frac{1}{2}\epsilon_6 & \frac{1}{2}\epsilon_5 \\ \frac{1}{2}\epsilon_6 & \epsilon_2 & \frac{1}{2}\epsilon_4 \\ \frac{1}{2}\epsilon_5 & \frac{1}{2}\epsilon_4 & \epsilon_3 \end{pmatrix}$$

のように変換する。ひずみによる屈折率変化量 ΔB_m は式(63)から

$$\Delta B_m = P_{mn} \epsilon_n \quad (64)$$

と表わされる。

以上に述べたことを用いて、 CsPbCl_3 の各相における複屈折を

立方晶系相の光弾性係数と各相における自発ひずみとを用いて表わしてみる。
以下の表式中、 B_i , n_i の添字 i は各相における結晶軸を示し、 $i=1, 2, 3$
はそれぞれ a , b , c 軸を表わすものとする。立方晶系相の光弾性係数
 P_{ij} および各相における自発ひずみ ϵ_i は、ともに上に与えてある。

(1) 単正相

式 (64) から

$$\Delta B_1 = P_{11} \epsilon_1 + P_{21} \epsilon_1 + P_{21} \epsilon_3,$$

$$\Delta B_3 = P_{21} \epsilon_1 + P_{21} \epsilon_1 + P_{11} \epsilon_3$$

が得られる。ゆえに

$$\Delta B_1 \sim \Delta B_3 = (P_{11} - P_{21}) (\epsilon_1 \sim \epsilon_3)$$

であるが、式 (62) から

$$B_1 = \frac{1}{n_1^2},$$

$$B_3 = \frac{1}{n_3^2}$$

であるから、

$$\Delta B_1 = -\frac{2}{n_1^3} \Delta n_1,$$

(65)

$$\Delta B_3 = -\frac{2}{n_3^3} \Delta n_3$$

となる。実際に測定された量は 2.2.3 で述べたように、

$\Delta n = n_1 \sim n_3$ であったが、これは (65) を用いて

$$\Delta n = n_1 \sim n_3 = \left(\frac{n_0^3}{2}\right) \Delta B_3 \sim \left(\frac{n_0^3}{2}\right) \Delta B_1 \quad (66)$$

と表わされる。式 (66) の中で分子の n_1, n_3 を ネI相 における等方的な屈折率 n_0 で置きかえることは充分に良い近似である。ゆえに式 (66) は

$$\Delta n = \left(\frac{n_0^3}{2}\right) (\Delta B_3 \sim \Delta B_1) = \left(\frac{n_0^3}{2}\right) (P_{11} - P_{21}) (\epsilon_3 \sim \epsilon_1) \quad (67)$$

となる。光弾性係数は温度に依存しないとしてよいため、結局、 Δn は ϵ_3 と ϵ_1 との差に比例することが分かる。

(2) ネIII相

この相で興味深いのは C 軸に垂直な面内における複屈折である。屈折率を円体の a, b 面による切り口は式 (60) から、一般に

$$B_1 x_1^2 + B_2 x_2^2 + 2B_6 x_1 x_2 = 1 \quad (68)$$

と書けるが、 x_1, x_2 をこの相での a, b 軸の方向にとると $B_6 = 0$ となる。ネII相の場合と同様にして実験された複屈折 $n_1 \sim n_2$ を表わせば、

$$\Delta n = n_1 \sim n_2 = \left(\frac{n_0^3}{2}\right) (P_{11} - P_{21}) (\epsilon_1 \sim \epsilon_2) \quad (69)$$

が得られる。 Δn は ϵ_1 と ϵ_2 との差に比例することが分かる。

(3) ネIV相

この相でも、興味深いのは C 軸に垂直な面内における複屈折

である。オI, II, III相では屈折率だ円体の主軸方向は、すべて立方晶系の $\langle 100 \rangle$ 方向と一致していた。しかし、オIV相では、 a, b 軸が擬立方 $[110]$ および $[1\bar{1}0]$ 方向に沿っているから、屈折率だ円体の主軸もこの方向にある。そのような主軸を X_1, X_2 と書き、それを基準として決められる逆相対帯電率を B_1', B_2' と書くことにすると、屈折率だ円体の ab 面による切り口は、

$$B_1' X_1^2 + B_2' X_2^2 = 1$$

と書ける。 B_1', B_2' をオIII相までの主軸方向で定義される B_z を用いて表わすと

$$B_1' = B_1 + B_6,$$

$$B_2' = B_1 - B_6$$

となることが式(68)の座標変換から導かれる。ただし、オIV相における対称性によって $B_1 = B_2$ であることを用いている。したがって、実験された複屈折 $n_1 \sim n_2$ は、オII, III相の場合と同様にして

$$\Delta n = n_1 \sim n_2 = (n_0^3) P_{44} E_6 \quad (70)$$

であることが分かる。すなわち、この相では Δn は E_6 に比例する。

式(67), (69), (70)の各表式と複屈折の実測値とを比較してみよう。図15(a)で、 $n_1 \sim n_3$ は 47°C で不連続な変化を示すが、これは式(67)から $E_3 \sim E_1$ の不連続に由来するものであることが分かり、この相転移が1次転移であることが明らかである。これはMphl $_{0.2}$ による格子定数の温度依存性の測定結果とも一致している。(図2参照。)

図15(a)で $n_1 \sim n_2$ は 42°C で連続的に0になっている。このことと式(69)とから、 $\epsilon_1 \sim \epsilon_2$ は VI 相から VII 相への転移に際し連続的に0になることが分かり、この相転移が2次相転移であることが結論される。また、同図から分かるように、 VII 相で $n_1 \sim n_2$ は 37°C の転移点をではなく、それより上の約 40°C 付近で0になることを目指しているかのような温度依存性を示している。(同図の実線はこれを示したものである。) このことは、 37°C の相転移が1次転移であることを示している。

最後に、超格子構造について考察する。 VII 相での超格子構造に関するかぎり、本研究の結論は、それが $2 \times 2 \times 2$ の超格子構造であるということであり、Møller の示唆²¹⁾ と一致し、作道らの報告²⁹⁾ とは食い違っている。(§1.2 参照。) この不一致の原因がなにによるものであるかは不明であるが、 c 軸方向だけに2倍周期という作道らの結論は、本研究における実験結果(図18)からは出て来る余地がない。いづれにしろ、超格子構造の決定は相転移の機構を解明するうえで重要であり、特に変位型相転移のソフトモードの決定(または帰属ともいわれる。モードがブリルアンゾーンの中のどの点の、いかなる既約表現に属しているかを定めることである。)には不可欠であるから、将来の研究によって、 $\text{VI} \sim \text{VII}$ 相の超格子構造がすべて解明されることが望まれる。

§§ 4.1.2 誘電的性質に関する考察

図20(a), (b) より明らかのように、低周波の分散周波数より上では、誘電率は転移に際してなんら異常を示さないから、誘電的性質に関しては注目すべき点は少ない。

§1.2 で述べたように、Amger ら²⁷⁾ は -150°C 付近に、

そうして Natarajan²⁸⁾ は 47°C の相転移点において誘電異常が存在することを報告している。

Ainger³⁾ は特に光照射下での誘電的性質と暗黒下でのそれとを比較している。しかし、このような測定を行なう際には、多々 2.4.1 で述べた光誘電効果の余効に充分注意を払う必要がある。すなわち、特に、低温で一度光照射された結晶はすくなくとも数時間では元の状態に戻らない。筆者の測定によると、⁶³⁾ 低温で試料に光を照射したのち、光を消してそのままの温度に保って置くと、数十分～1時間後には、試料の誘電率はほぼ元の値に戻るが、それを除々に加熱しながら誘電率の温度依存性を測定すると、光照射を行なわなかった試料とはまったく異なる振舞いを示し、ある温度で誘電率のピークを示すのが見られた。この現象は、熱発光 (thermo-luminescence) を思い起こさせ、電子のトラップレベルが関与しているものと思われる。Ainger³⁾ が実際の測定をどのように行なったのかは不明であるが、これらの論文には特に上記のような点については何も触れられていないから、これらの暗黒下で測定して得たデータに、実は光誘電効果の余効が現われているのではないかと考えられる。また、これらの誘電測定は 1 kHz で行なわれているので、室温以上では、低周波の分散の効果が顕著になっていると思われる。

Natarajan³⁾ の報告には、これらの用いた試料が単結晶であったのか否か、また単結晶であったとしたならば方位はどうであったのかという点、および測定周波数などが書かれていないので、これらの言うピークがどのような原因で現われたのかは不明である。しかし、これらのデータを見ると、誘電率のピークとは違って、測定点が一つだけとび離れているというだけなので、本当に誘電異常があるのか否かは疑わしい。どのようなわけで、これらのデータの信頼度は低いと言って

もよいであろう。

つぎに、図20(a)および図21(a)に現われている42°Cにおける誘電率および誘電損失の異常について考察する。多々2.4.1で述べたように、イオン結晶における低周波の誘電分散は、どのようなモデルにしろデバイの式で表わされるから、⁶⁴⁾ CsPbCl_3 の誘電率の実部 ϵ_1 、虚部 ϵ_2 も

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \\ \epsilon_2 &= \frac{4\pi\sigma}{\omega} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}\end{aligned}\quad (71)$$

に従うはずである。ここに τ は緩和時間、 σ は直流電気伝導率、 ϵ_s 、 ϵ_∞ はそれぞれ静的および光学領域での誘電率である。図20(a)と式(71)の第1式とから、300 KHzでは、 $\omega\tau \gg 1$ と考えるとよいことがわかる。また、[110]方向に於ては、42°Cで τ に急激な変化が起きていることがわかる。

多々2.4.1で述べたように、イオン結晶の単結晶において観測される低周波の誘電分散の機構としては、二つのものが考えられる。すなわち、イオン空孔の対、不純物イオンと空孔の対などから形成される双極子によるもの、および界面分極によるものである。前者において、双極子が外部電場に追隨してその方向を変えることは、イオンが空の格子点にとび移るといふ過程によって行なわれる。イオンが、空格子点にとび移るために越えなければならないポテンシャル障壁を ΔE とすると、この過程が起る確率 w は

$$w \propto \exp(-\Delta E/kT)$$

のように表わされ、誘電分散の緩和時間 τ は

$$\tau \propto \exp(\Delta E/RT)$$

のように書ける。

一方、界面分極による分散は、電気伝導によって電荷が電極と結晶表面との接合面に集積し、それによって双極子層が形成されることによる。 CsPaCl_3 の電気伝導機構としては、電子による伝導およびイオン伝導の両方が考えられ、本研究の結果だけからでは、そのどちらが支配的であるかを断定することは無理であろう。しかし、一般にアルカリハライドおよび鉛ハライドにおいては、電気伝導はイオンによると考えてよい。⁶⁵⁾

CsPaCl_3 においても、図2.4.3において述べたように、電極物質(銀ペーストの Ag^+ イオンと考えられる。)が結晶内に侵入して行く現象が見られたが、このような現象はイオン伝導体において通常観測され、しかもこのことが、電荷の担体がイオンであることの一つの証拠と考えられている。⁶⁵⁾ これらのことから、 CsPaCl_3 においては、イオン伝導がかなり大きいと考えられる。

イオン伝導は、良く知られているように、イオンが空格子点にとび移る過程によって生じる。この点は、うえで述べたイオン空孔対などによる誘電分散とおなじである。そして、電気伝導がイオン伝導である場合には、界面分極による誘電分散の緩和時間 τ は、うえで定義したポテンシャル障壁 ΔE を用いて

$$\tau \propto \exp(\Delta E/RT)$$

のように表わされる。

さて、つぎにうえで述べたような“イオンのとび移り”の運動が、 CsPaCl_3 においては、どのイオンによって行なわれているのかを考えてみよう。これを考える際に考慮すべき点は、 τ の異常すなわち ΔE の異常

が42℃の転移点でのみ起こるということ、および“とび移り”を行なっているイオン自身の位置の変位は、 ΔE に大きく影響を与えるだろうということである。これらのことから考えて、“とび移り”を行なっているのは、 Pa^{2+} または Cl^- イオンではないと考えられる。なぜなら、 Cl^- イオンは47℃の転移点で変位を起こすが、(§4.1.1), この温度では ϵ は異常を示さないからであり、 Pa^{2+} は、いずれの転移においても変位を起こさないからである。すると、残る可能性は Cs^+ イオンであるが、実際、 Cs^+ イオンの変位が(冷却の際)42℃の相転移ではじめて生ずると考えれば、この温度における ϵ の異常が理解できる。そして図21(a), (b)に示されている分散の異方性から考えて、 Cs^+ の変位は、 Cs 自身がC軸に垂直な面内で“とび移る”運動に対するポテンシャル障壁を増加させ、C軸方向に対するそれには、わずかな影響しか与えないようなものであるということができる。

図22(a)に示したように、 $\tan \delta$ は300 KHzにおいてもなお、42℃で異常を示す。この異常には、式(71)のオ2式の右辺のいずれの項がより大きく寄与しているのか、本実験の結果からだけでは結論できないが、42℃で ΔE に変化があればイオン伝導率も当然変化するから、オ1, 2項のいずれもがこの温度で異常を示すことは確かであろう。

イオンの“とび移り”の運動に対するポテンシャル障壁の定量的な計算などは、アルカリハライドにおいては、いくつかの研究があるが、それより構造が複雑なペロブスカイト型化合物でしかも原子変位が関係する場合などには、非常にむづかしいと思われる。そのようなわけで、42℃における低周波の誘電異常は、相転移と関連して興味深いものではあるが、現段階においては、これ以上の議論はできない。そして以上の議論も、可能な一つの解釈ではあるが、これ以外の解釈の可能性がまったくないということは、できない。

であらう。

以上の考察から得られた結論をまとめると、つぎのようになる。

1) 低い周波数(10 kHz以下)で見られる42°Cにおける[110]方向の誘電異常は、この温度でイオンの“とび移り”運動に対するポテンシャル障壁が変化する結果、誘電分散の緩和時間が変化するることによるものと考えられる。

2) “とび移り”運動を行なっているイオンは C_s^+ イオンであると考えるのが自然である。そして誘電測定の結果は、冷却のさい42°Cの相転移で C_s がはじめて変位を起し、その変位はC軸に垂直な面内での“とび移り”運動に対するポテンシャル障壁を増大させ、C軸方向へのそれには影響を与えない(あるいは、非常に小さな影響しか与えない)ようなものであるというモデルによって、定性的には説明できる。

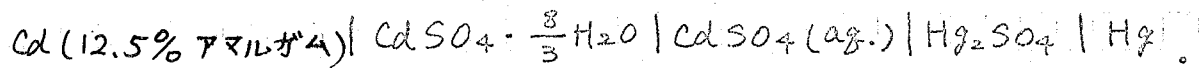
§4.1.3 転移エントロピーの考察

本研究で測定された比熱の温度依存性から見積られた転移エントロピーの値から考えて、Mollerの提出した簡単な秩序・無秩序相転移モデル^{21,22)}は、 CsFeCl_3 の相転移には適用できないことが明らかである。Mollerが電気化学的方法によって得た転移エントロピーの値は $4.0 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{deg})$ であったが、この値はペロフスカイト型化合物の転移エントロピーの値としては異常に大きい。比較のために、ペロフスカイト型構造および他の構造をもつ代表的な強および反強誘電体の転移エントロピーの値を表4に挙げておく。これを見ても、Mollerの報告した値が異常に大きいことが分かるであろう。本研究で得られた値とMollerの得た値との大きな相違の原因については、一概には断定できないが、Mollerの用いた方法が、電気化学的方法という固体の転移エントロピーを求める方法としては、きわめて特殊な方法であったという点は、考慮する必要がある。この方法が固体の転移エントロピー測定に適用できるか否かの実験的なチェックは、まだなされていないのである。つぎに、Mollerの用いた電気化学的方法について簡単に説明しよう。²²⁾

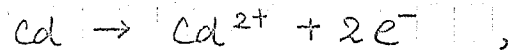
一般に、電解質に金属電極を浸すと半電池ができるが、このような半電池を二つ連結すると電池ができる。電池の十の極では電極金属が還元され、一の極では反対に酸化反応が行なわれる。このような簡単な電池はオ1種の電池と呼ばれるが、これ以外に、電極金属と電解質とのあいだにその金属のイオンを含む難溶塩が入っているような電池はオ2種の電池と呼ばれる。たとえば、標準電池としてよく用いられているウェストン電池は、つぎのような構造を持っている。

物質名	転移点(°C)	転移エントロピー (cal/mol·deg)
BaTiO ₃	120	0.125
	5	0.076
	-70	0.04
KNbO ₃	435	0.28
	225	0.17
	-10	0.12
PbTiO ₃	490	1.6
PbZrO ₃	230	0.88
SbSI	20	0.2
KH ₂ PO ₄	-150	0.47
NaNO ₂	163.4, 164.7	1.26
(NH ₄) ₂ SO ₄	-49.5	2.27

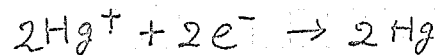
[表 4] パロフスカイト型構造 および他の構造をもつ
 代表的強または反強誘電体の転移エントロピー。
 (これらの値は, 主として参考文献 36) による.)



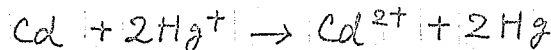
ただし, $\text{Cd (12.5\% アマルガム)}$ は, Cd のアマルガムを意味し, $\text{CdSO}_4 (\text{aq.})$ は CdSO_4 の飽和水溶液を意味する。電池反応は, Cd 極 (一極) では



Hg 極 (十極) では



であるから, 全体として



であり, この反応の起電力は 20°C で 1.01810 ボルトである。

電池反応に伴うエントロピーの変化を ΔS , ギブスの自由エネルギーの変化分を ΔG とすると, これらのあいだにギブス-ヘルムホルツの式

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S \quad (72)$$

が成立する。一方, 電池の起電力を $\mathcal{E}$, 当該物質の 1 モルあたりの当量数を Σ , ファラデー定数を F とすると,

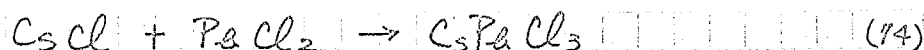
$$\Delta G = \Sigma \mathcal{E} F$$

であるから, これを式(72)に代入して

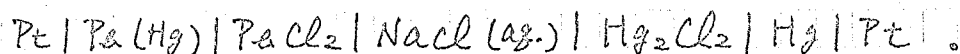
$$\Delta S = \sum_i \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_P \quad (73)$$

が得られる。すなわち、定圧力下での電池の起電力の温度依存性から、エントロピーの変化量が得られる。

$CsPaCl_3$ は



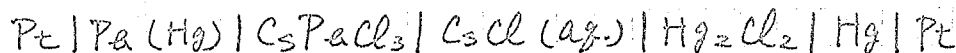
という反応によって生成する。ここで、つぎのような電池を考える。



ただし、 $Pa(Hg)$ は Pa で飽和したアマルガムである。この電池の電池反応は



である。この反応の起電力を ϵ_1 とする。同様に、電池



の電池反応は



であり、この反応の起電力を ϵ_2 とする。式 (74) ~ (76) を比較することにより、 $\epsilon_1 - \epsilon_2$ が反応 (74) の起電力を与えることが分かる。

したがって、

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

とおくと、 ε_0 の温度依存性を測定することにより、反応(74)に対するエントロピー変化が求められる。また、固相における転移温度 T_0 の上下でこの量を測定すると、転移に際してのエントロピー変化が求められる。すなわち、転移に際してのエントロピー変化を ΔS_0 とすると、これは

$$\Delta S_0 = R \ln \left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} \right)_{T > T_0} - \left(\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} \right)_{T < T_0} \right\} \quad (77)$$

で与えられる。

以上が、Møllerの用いた電気化学的方法の概略である。筆者には、この方法の妥当性について断定的なことをいうことはできないが、上述の方法中、多分もっとも問題となる点は、 CsCl と PaCl_2 との反応生成物が単に CsPaCl_3 だけではなく、 Cs_4PaCl_6 （この物質が生成することは確認されている。^{21, 22, 27}）や、その他にも類似な化合物が生成する可能性があることであろう。もしそのようなことがあると、式(77)で与えられるエントロピー変化は、他の化合物からの寄与をも含むことになるので、正しい値を与えないことになる。もちろん、Møllerは、その点にも注意して CsPaCl_3 が安定に存在しうる水溶液中の成分濃度比を決めるなどの予備実験を行なっているのであるが、上記の疑問がまったく不必要なものであるとはい切れないようである。

さて、つぎに、転移エントロピー一般について少し考察してみよう。秩序・無秩序型相転移において、完全秩序状態と完全無秩序状態とのエントロピーの差が簡単な熱力学的考察によって式(12)（P. 72）で表わされることは、§2.5.1ですでに述べた。 BaTiO_3

における相転移を T_2 の秩序・無秩序過程で説明しようとした Mason-Matthias の理論⁶⁶⁾ の最大の欠点は、実験される転移エントロピーが表4に示したように $0.1 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{deg})$ の位であるのに対し、この理論から予想されるそれが $R \ln 6 = 3.6 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{deg})$ であるという、この大きな食い違いにあった。

ところが最近、Lambert and Combs は、原子変位のあいだに相関が存在すると仮定すると、秩序・無秩序モデルででも、小さな転移エントロピーが説明できることを示した。²⁰⁾ かれらは、 BaTiO_3 , KNbO_3 の X 線散漫散乱の測定結果を解釈するに際して、一種の秩序・無秩序相転移のモデルを提唱した。⁶⁷⁾ ただし、このモデルは、Mason らの提出した単純なそれとは異なり、単位胞内の相関のために、 N 個の単位胞 (N は整数) がムとカたまりになって秩序・無秩序過程に参加するものである。そのため、転移エントロピーは、そのような相関を考えない通常の秩序・無秩序相転移から期待される値 $R \ln n$ の $1/N$ となるはずである。 N の値として、彼らは $10 \sim 25$ と見積っているから、転移エントロピーの値としては、実験値とほぼ同程度のものが予想されるという。たしかに、このように考えるときは、秩序・無秩序相転移ででも、転移エントロピーは非常に小さくなるから、単に実験された転移エントロピーの値が式(12)の値に比して非常に小さいからという理由だけで、その相転移が秩序・無秩序型ではなりと断定することはできなからである。

しかし、かれらのモデルに関して、それと実験結果との必然的関連性がないということは指摘しうる。すなわち、かれらのモデルはかれらの実験結果に対する一つの可能な解釈ではあっても、それは決して他の解釈、つまりソフトモードによる解釈を排除することにはならないのである。また、かれらのモデルにおいては、かれらの X 線散漫散乱

の実験以外の実験結果，たとえば遠赤外分光や中性子非弾性散乱などの測定結果が考慮されていないで，それらとの関連が明らかではない。現在までに知られている多くの実験結果を総合して考察するならば， BaTiO_3 の相転移は，これらの主張するような静的な原子変位による秩序・無秩序相転移ではなくて，過減衰となったソフトモードによって引き起こされる変位型相転移であると解釈するのが妥当であると言えよう。しかし，現段階では，これらのモデルが完全に否定されたということはいえないし，またかりに BaTiO_3 や KNbO_3 ではそれが否定されたとしても，原理的には，これらの提唱するような原子変位面の相関は，存在しうるものであると思われるから，一般に転移エントロピーを解釈する際には，そのことを考慮に入れる必要があると考えられる。

§§ 4.1.4 弾性的性質に関する考察

本研究で行なわれた弾性測定はヤング率の測定だけであったが，その結果によると，図27に示すように各転移点で弾性異常が存在することが明らかである。47°Cにおける異常は，37°C，42°Cにおけるそれらに比べると非常に小さいように見えるが，異常の相対的な大きさは約7%であり， SrTiO_3 の105°Kの相転移におけるそれとほぼ同程度である。^{73, 74)}このことを考慮すると，図27に示されている37°Cおよび42°Cにおける異常がいかに大きいものであるかが分かるであろう。真の弾性的性質にこのような大きな異常が起っているのならば，それは非常に興味深いが，§§ 2.6.3で述べたように，Ⅲ，Ⅳ相では双晶境界の運動の効果を考えなければならぬから，その厳密な大きさについては，本測定の結果からは不明である。

誘電体の相転移における弾性異常の研究は従来主として強誘電体について行なわれて来た。強誘電体の場合，相転移の

秩序度は分極であり、これと結合するひずみを誘起するような音波の速度および減衰に、異常が現われることが期待される。その場合、常誘電相が圧電性であるか否かによって、異常の起こり方が異なる。転移点以上の温度で、ひずみと分極とは、前者では圧電相互作用を通して結合しているか、後者では電気的相互作用だけで結合している。したがって、前者では、転移点以上でも弾性率の変化が大きく起こるが、後者においてはそれは非常に小さい。 $KDP^{68)}$ および $TGS^{76)}$ についての弾性測定の結果は、このような予想を裏づけている。分極というものが考えられない構造的相転移においても、顕著な弾性異常が存在することは、 $SrTiO_3^{73, 74, 77-79)}$ 、 $KMnF_3^{72)}$ などにおける実験結果から明らかとなったが、以下このような場合について考えてみよう。

このような場合の弾性異常は、現象論的には、2.3で述べたような自由エネルギーの秩序度による展開式を用いて議論できる。双晶除欠という現象は、式(5)(P.56)中の第3項で示されるような秩序度とひずみとの結合の存在によって起こることは2.3で述べたが、相転移に伴う弾性異常もこの項によって生じる。[†] 一般に、構造的相転移の秩序度である単位胞内の原子変位は、かなり複雑である。そうして、 $CsPaCl_3$ においては、すでに4.1.1でも述べたように、原子変位についてある程度の推定はできるが、厳密なことは分かっていない。そのため、ここでは、 $CsPaCl_3$ の実際の結晶対称を考慮して自由エネルギーを書き、それについて議論することはできない。

そこで、非常に簡単なモデルによって議論することにする。単位胞中の一つの原子が一方向(ε方向とする。)へだけ変位することによって、相転移が起こる場合を考えよう。原子の変位量を秩序度と考え、これと結合するひずみをεとする。(εはε方向に沿った縦方向のひずみと

[†] ここでの議論には秩序度の臨界揺動の効果が考慮されていない。この効果を考慮すると、ここで導かれる弾性異常とは別の型の弾性異常が導かれるが、これについてはすぐあとで述べる。

考えてよい。) いま、ギプスの自由エネルギー G を

$$G = G_0 + \frac{1}{2} C^0 \varepsilon^2 + \frac{1}{2} \alpha u^2 + A u^2 \varepsilon + \frac{1}{4} \beta u^4 \quad (78)$$

と書くことにする。 G は原子の変位量 u に関して極小値をとるはずであるから

$$\frac{\partial G}{\partial u} = u \{ (2A\varepsilon + \alpha) + \beta u^2 \} = 0 \quad (79)$$

が成立するか、これから

$$\left. \begin{aligned} u &= 0, \\ u &= \pm \sqrt{\frac{-(2A\varepsilon + \alpha)}{\beta}} \end{aligned} \right\} \quad (80)$$

の二つの解が得られる。明らかに、上の解は、転移点 T_c 以上の相に、下の解は転移点以下の相に対応し、したがって、これらをそれぞれ (78) へ代入することによって、 G は

$$\left. \begin{aligned} G &= G_0 + \frac{1}{2} C^0 \varepsilon^2 \quad (T \geq T_c), \\ G &= G_0 + \frac{1}{2} C^0 \varepsilon^2 - \frac{1}{4\beta} (2A\varepsilon + \alpha)^2 \quad (T \leq T_c) \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

で与えられることが分かる。弾性率 C は、応力を X として、

$$C = \frac{\partial X}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \quad (82)$$

で与えられる。自発ひずみを ε^0 とするとき、[†] この微分係数としては $\varepsilon = \varepsilon^0$ における値をとるべきであるが、式(81)の形から分かるように、ただいまは、 C は ε によらない。式(81), (82) から、 C は

$$\left. \begin{aligned} C &= C^0 & (T \geq T_c), \\ C &= C^0 - \frac{2A^2}{\beta} & (T < T_c) \end{aligned} \right\} \quad (83)$$

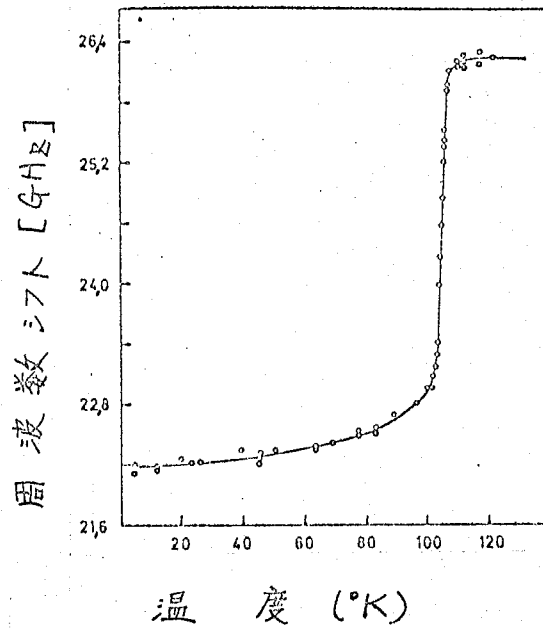
となって、転移点で階段状の変化を示すことが分かる。2次相転移の場合は、 $\beta > 0$ であるから、転移点以下で弾性率はかならず減少する。

実際の相転移に対しても、項の数や係数の数は増加するが、うえに述べたのと並行的な取り扱いができる。その場合には、式(83)とは逆に、転移点以下で増大するような弾性率成分も存在する。うえで説明したような議論は Slonczewski らによって SrTiO_3 の 105°K の相転移における弾性異常の解析に適用された。⁷⁵⁾ また、TGS の強誘電的相転移における音速および超音波吸収の異常も、これと類似な議論で説明されている。⁷⁶⁾

SrTiO_3 については、超音波パルス法、ブリルアン散乱および共振法の各方法によって、音速(または、弾性コンプライアンス)の温度依存性が測定されている。それらの結果の一部を、図 39 (a) ~ (d) に示す。(a) は Lauderan らによって、ブリルアン散乱で測定された正方晶系 $[001]$ 方向に進む横波音波の速度の温度依存性であり、縦軸はブリルアンシフトで表わしてある。⁷⁷⁾ (b) は Lüthi らにより、超音波パルス法で測定された立方晶系 $[111]$ 方向の縦波の音速の温度依存性である。⁷⁴⁾ この両図とも、転移点で階段状の異常が存在す

[†] 自発ひずみ ε^0 は、式(78)を用いて $0 = X = \partial G / \partial \varepsilon$ から得られる式を、式(80)の第2式と組み合わせることによって得られるが、ただいまは、その表式は必要でない。

(a)



(b)

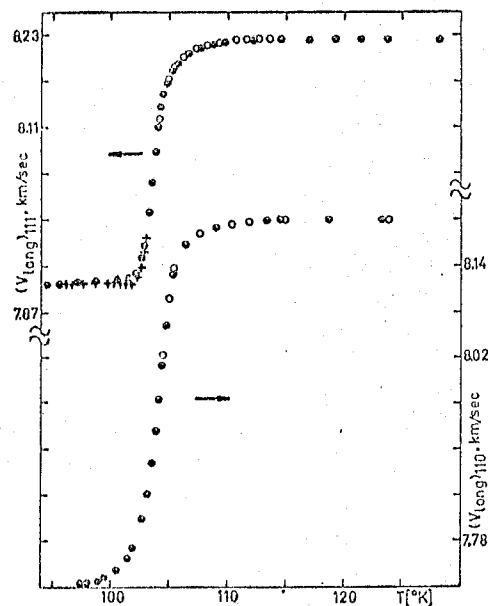
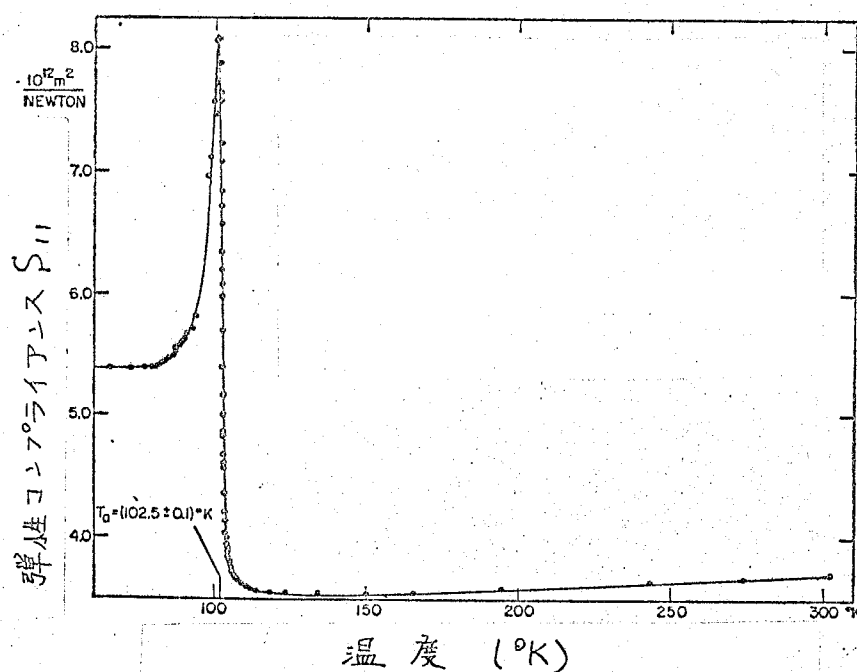


図 39] 種々の方法によって測定された SrTiO_3 の 105°K の相転移における音速 (および弾性コンプライアンス) の変化。(a) Lambereau らにより測定された正方晶系相の $[001]$ 方向に進む横波によるブリルアンシフトの温度依存性。(参考文献 77)。(b) Lüthi らによって、超音波パルス法で測定された $[111]$ 方向に進む縦波の音速の温度依存性。(参考文献 74)。

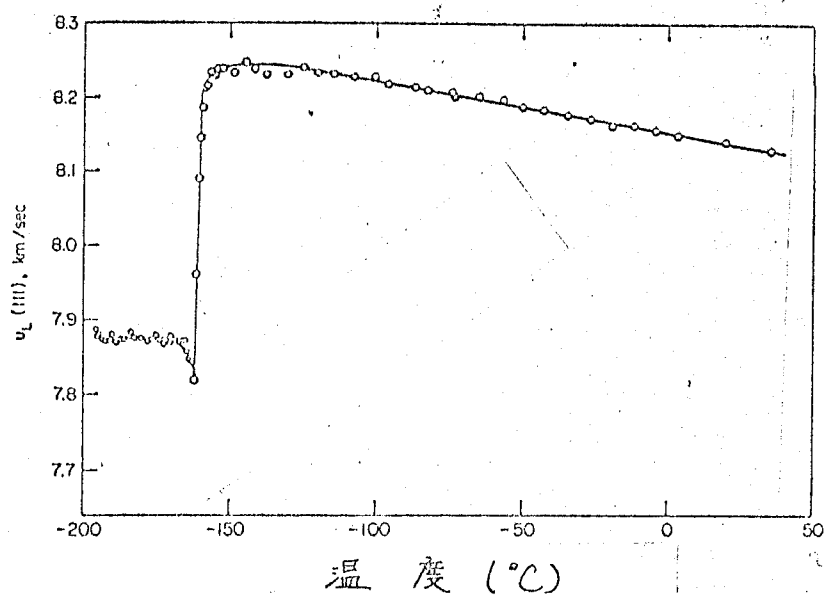
ることを明らかに示している。また、異常の相対的な大きさが、理論から予想されるものと同一オーダーであることも示される。⁷⁵⁾しかし、一方、より低周波で共振法によって測定された弾性率は、これらとは明らかに異なった温度依存性を示す。(c)は Ruppel たちが外部電場によって圧電性を誘起して圧電共振周波数から求めた β_{11} の温度依存性を示す。⁷⁸⁾ 単なる階段状の変化に加え、転移点で、非常に鋭いピーク（音速に直すとディップ）が認められる。転移点における音速のディップは Bell たちにより、超音波パルス法で測定された立方晶系 [111] 方向の縦波の音速にも現われている。⁷⁹⁾ これを (d) に示す。これらの測定の周波数は、Lauberau たちのブリルアン散乱の場合は、約 25 GHz、Lüthi たちの超音波法では 10 MHz ~ 50 MHz、Ruppel たちの共振法では約 250 KHz、Bell たちの超音波法では 10 MHz ~ 30 MHz である。

このような転移点近傍における音速のディップがもし真に存在するとしても、これはうえで述べたような議論では説明できないことが明らかである。しかし、 SrTeO_3 の場合に限っていうと、この現象は結晶の真の性質ではなくて、双晶境界の運動に起因する見かけ上の効果であると思われる。というのは、外部から圧力をかけて、双晶境界の運動が起こらないような状態で測定した Lüthi たちの結果には、それが現われないで、そのような注意を払わないで測定した Bell たちおよび Ruppel たちの結果には、それが現われているからである。しかし、転移点の近傍では、秩序度の熱揺動のあいだの相関距離が異常に長くなり、長波長の揺動が異常に大きくなって、いわゆる臨界揺動が起こる。臨界揺動と音波との相互作用によって、音速には、うえで述べた階段状の異常に加えて、臨界的な異常が起こることが期待される。 SrTeO_3 の場合には、そのような臨界効果がもともと小さいのか、あるいは、単結

(C)



(d)



(C) Rupprechtらによって、共振法で測定された弾性コンプライアンス S_{11} (立方晶系相での) の温度依存性。(参考文献 78.) (d) Bellらにより、超音波パルス法で測定された $[111]$ 方向に進む縦波の音速の温度依存性。(参考文献 79.)

晶の質の悪さのために、そのような効果が隠されてしまっているのかの、いずれかであろうと解釈されている。⁷⁴⁾

PyzTe は、構造的相転移における秩序度の熱揺動と音波との相互作用によってもたらされる弾性異常を、グリーン関数の方法によって解析した。⁸⁰⁾ その結果を簡単に述べよう。かれが取り扱ったのは、 SrTiO_3 の 105°K の相転移とおなじく、立方晶系相のブリルアインゾーンの R 点にある Γ_{25} モードのうちの 하나가、ソフトモードになっているような相転移である。この場合には、多分.2で述べたように、相転移の秩序度は、結晶軸の一つを回転軸とする陰イオン8面体の回転角とみなすことができる(図29参照。)。その大きさが回転角に比例し、方向が回転軸方向を向いているベクトル R を定義し、その成分を R_λ であらわす。⁷¹⁾ ($\lambda=1, 2, 3$ はそれぞれ x, y, z に対応する。) 立方晶系相の単位胞を l で区別すると、転移点の上, 下で $R_\lambda(l)$ は,

$$R_\lambda(l) = \langle R_\lambda(l) \rangle + r_\lambda(l) \quad (84)$$

のように表わされる。ここに $\langle \rangle$ は熱平均を表わし、 $r_\lambda(l)$ はその平均値のまわりの熱揺動を表わす。転移点以上では $\langle R_\lambda(l) \rangle = 0$ である。結晶のひずみ $e_{ij}(l)$ も同様に

$$e_{ij}(l) = \langle e_{ij}(l) \rangle + u_{ij}(l) \quad (85)$$

と書かれる。ここに、左辺の 1, 2 項は、それぞれ式(84)の対応する項とおなじく、ひずみの成分の熱平均および熱揺動である。

$r_\lambda(l)$ のフーリエ変換に対する運動方程式を対角化するように、[†]

† そのように対角化された運動方程式から、ソフトモードの周波数が計算できる。⁷¹⁾

つぎのユニタリ変換

$$r_{\lambda}(l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\lambda', \mathbf{g}} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}(l)} b_{\lambda\lambda'}(\mathbf{g}) S_{\lambda'}(\mathbf{g}) \quad (86)$$

を行なう。ただし、 N は結晶に含まれる単位胞の数、 $\mathbf{g}$ は波数ベクトル、 $\mathbf{x}(l)$ は l 番目の単位胞の位置ベクトル、 $b_{\lambda\lambda'}(\mathbf{g})$ は定数、 $S_{\lambda'}(\mathbf{g})$ は新たな規格座標である。 $u_{ij}(l)$ に対しても同様に、 μ 番目の音響学的分枝の規格座標、 $Q(\mu, \mathbf{g})$ を用いて

$$u_{ij}(l) = \frac{1}{2} i \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \right) \sum_{\mu, \mathbf{g}} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}(l)} \left[g_z e_{\mathbf{g}}(\mu, \mathbf{g}) + g_{\mathbf{g}} e_z(\mu, \mathbf{g}) \right] Q(\mu, \mathbf{g}) \quad (87)$$

のような展開を行なう。ここに $e(\mu, \mathbf{g})$ は、かたよりの方向を示すベクトルである。

秩序度とゆずみとの相互作用（または、音響学的分枝とソフトモードとの相互作用と言いかえても、おなじである。）は、いま考えているモデルの場合は

$$H_{int} = \sum_{l, l'} G_{\alpha\beta\gamma\delta\lambda\lambda'} [e_{\alpha\beta}(l) + e_{\alpha\beta}(l')] \gamma_{\gamma\delta}(l, l') \times [R_{\lambda}(l) R_{\lambda'}(l') + R_{\lambda}(l') R_{\lambda'}(l)] \quad (88)$$

のように書けることが分かる。⁸¹⁾ ただし、 $G_{\alpha\beta\gamma\delta\lambda\lambda'}$ 、 $\gamma_{\gamma\delta}(l, l')$ はともに結合係数である。 H_{int} の各項は、原子の変位座標二つと、ゆずみの成分二つとの積の形になっていて、電荷の相互作用と類似のもの

であることが分かる。式(84) ~ (87) を式(88) に代入することによって、さまざまな型の相互作用が得られるが、現在問題となるのは、二つの一つである。すなわち、一つは共鳴相互作用 (resonant interaction) H_R であって、それは

$$H_R = \sum_{\lambda \mu \beta} |R(\lambda)| f_{\lambda}(\mu \beta) Q(\mu \beta) S_{\lambda}(\beta_R - \beta) \quad (89)$$

のように書ける。ここに、 $f_{\lambda}(\mu \beta)$ は結合係数であり、 β_R は立方晶系相のブリルアンゾーン R 点の波数ベクトル $(2\pi/a)(1, 1, 1)$ である。他の一つは、散乱相互作用 (scattering interaction) H_S であって、それは

$$H_S = \sum_{k \beta \lambda \lambda'} h_{\lambda \lambda'}(\mu k \beta) Q(\mu \beta) S_{\lambda}(-k) S_{\lambda'}(k - \beta) \quad (90)$$

のように書ける。 $h_{\lambda \lambda'}(\mu k \beta)$ は、結合係数である。

これらの相互作用を考慮して、全系に対するハミルトニアンを書き、それを用いて音響フォノンのグリーン関数に対する運動方程式を立てる。その自己エネルギーの実部から音速が、虚部から吸収が、それぞれ求められて、弾性的性質に対する H_R および H_S の効果が分かる。その結果、 H_R の存在によって音速は転移点で $\propto \mu$ を示すことが導かれる。これは、式(78) の第4項による効果とおなじである。また、 H_S の存在によって、音速には (2次) 転移点 T_0 の近傍で $|T - T_0|^{-1/2}$ に比例する異常が生じることが導かれる。これは、転移点における音速のディップに相当する。

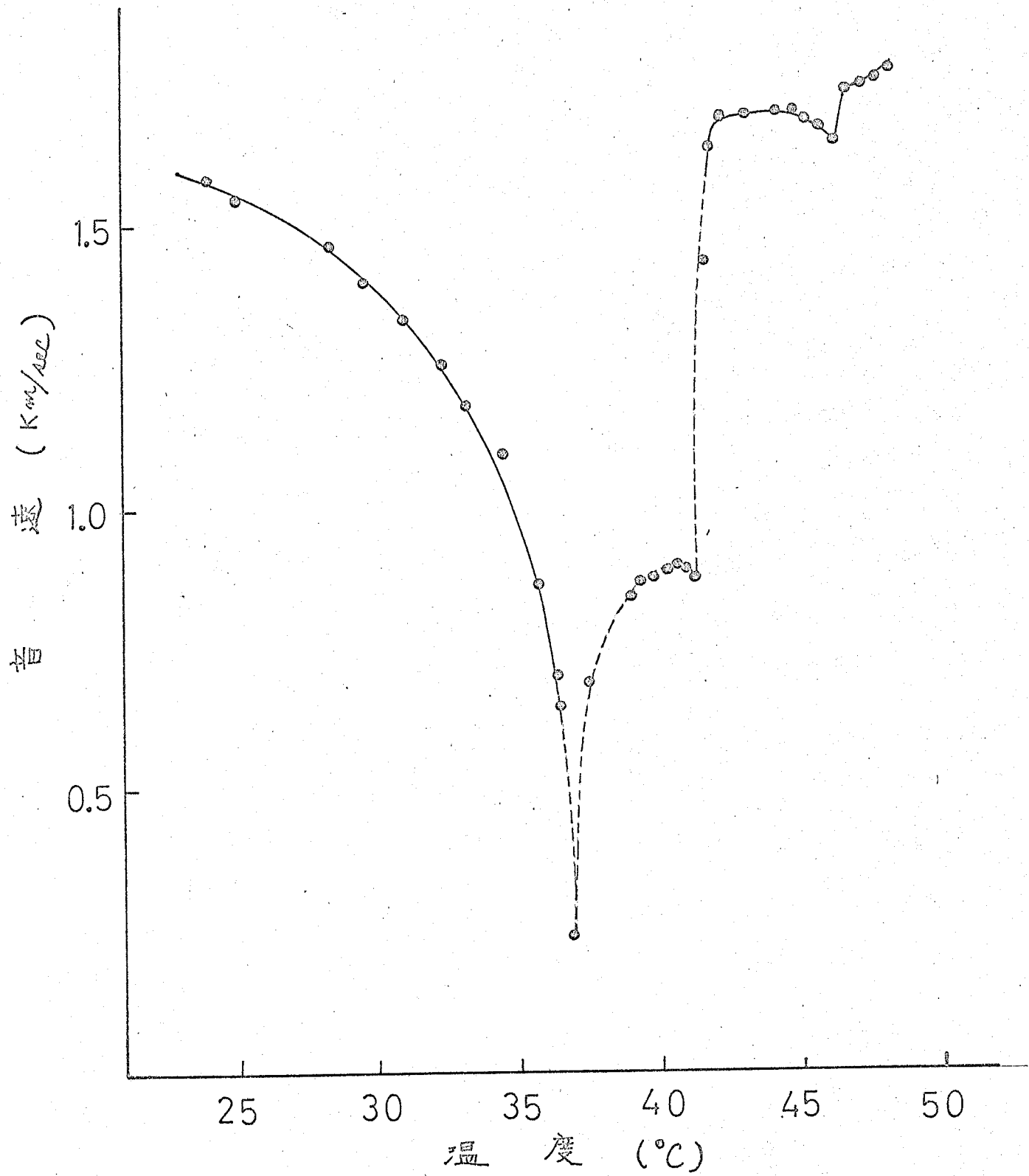
つぎに、 CsPbCl_3 についての実験結果について考えてみよう。

図27の縦軸はヤング率の逆数 S' であるが、試料棒の長さ方向に進む縦波の周波数ゼロにおける音速を V_0 とすると、

$$s' = \frac{1}{\rho V_0^2}$$

と書ける。ここに、 ρ は密度を表わす。ここで、音速として V_0 を取ってもよいのは、一般に変位型相転移をする物質では、分散周波数が高く、本測定の間波数は、式(18)(P. 79)の $\omega \ll 1$ の領域に相当するからである。(CsPaCl₃の、室温以上の三つの相転移を、変位型であると考えることが妥当であることについては、§4.2.2で述べる。) V_0 の温度依存性を図40に示す。47°Cの異常は、SrTiO₃の105°Kの転移点におけるそれと似ているが、転移点でデップが見られるところは、Bellらによる結果(図39(d))に似ている。しかし、Bellらの実験は、立方<111>方向に進む縦波音波に対して行なわれたのであるから、これらの測定値には、転移点以下では、双晶境界の運動の影響が含まれるが、本実験においては、図26からわかるように、その影響はないはずである。したがって、図40に示されている47°Cの転移点における音速のデップはうえに述べた臨界効果によるものであると考えられるが、部分的双晶除去が完全でなかったり、棒状試料の軸方向の結晶軸方向からのずれがあったりすると、多少は双晶境界の運動が起こると思われるから、うえのことを確かめるためには、これらの点に注意して、より詳細な実験を行なうことが必要であると考えられる。その方法としては、双晶境界の運動を抑えるために、外部から1軸性の圧力をかけた状態での超音波パルス法か、あるいはブリルアン散乱による測定が適している。

つぎに42°Cの相転移における異常について考察する。§2.6.3の測定結果のところでも述べたように、才皿相における測定値(図27, 図40で、ともに実線で示してある。)に、どの程度信頼性があるのかは、不明である。しかし、CsPaCl₃では、室温以上の各相において圧電効果



[圖40] 音速 (V_0) の温度依存性。

が検出されなかったと報告されている³¹⁾から、弾性異常を起こす機構としては、やはり 47°C の相転移における場合とおなじく、うえに述べたようなものである。図 40 から明らかなように、 42°C の相転移では、音速の値が 47°C の相転移におけるそれよりも顕著に現われているが、これには β III 相における双晶境界の運動の影響も多分に含まれているものと思われる。

37°C における音速の異常は、大きな谷型のものであり、転移点から (低温側に) 10°C 以上も離れた温度でも、なお顕著な温度依存性を示している。この異常の原因としては、以下に述べる三つのことが考えられる。一つは、うえて述べた臨界揺動による効果である。転移点から 10°C 以上も離れた点において揺動の効果が現われることは、一寸考えにくい気がするが、しかし、散乱相互作用の係数 (式 (90) の $k_{xx}(\text{MK})$ に相当するもの) が非常に大きい場合には、そのようなことが起こるかもしれない。二番目は、双晶境界の運動の効果である。この点に関しては、多々 2.6.3 で述べたように、 β IV 相においては、この効果は、 β III 相におけるよりも小さいと考えられるが、それでも双晶境界が運動する可能性はある。しかし、観測された尖鳴、反尖鳴が、双晶の存在しない β I 相とおなじくらいシャープであること、および測定値の再現性が良好であることから考えて、 37°C の相転移における (低温側の) 異常をすべて双晶境界の運動の効果に帰することはできなると考えられる。

三番目は、音響学的分枝の不安定性ということである。もしもこのことが起こるならば、弾性コンプライアンスが、強誘電的相転移における誘電率と同じ振舞いをするはずであるから (多々 3.2 参照。) 弾性異常は非常に大きなものとなるはずである。もしも 37°C の相転移が、音響学的分枝の不安定性によって起こっているものとする、 S_{66} が

キュリー-ワイスの法則に従うはずである。というのは、相転移の秩序度が ϵ_0 に直接的に反映すると考えられるからである。(§4.1.1 参照)しかし、音響学的分枝が Γ 点で不安定になる結果引き起こされるような相転移が、現実是否存在するか否かについては、現在のところ明らかではない。

この点と関連して興味深いのは、最近、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_2\text{O}_{15}$ の 300°C 附近の相転移において、この弾性異常と種々な点で類似した弾性異常が見出され、それが音響学的分枝の不安定性によって起こるものであると、報告されていることである。¹⁷⁾ この相転移と、 CsPbCl_3 の 37°C の相転移との類似性は、誘電異常をまったく伴わない相転移であること、弾性コンプライアンスが転移点で顕著なピークを示すこと、転移に際して a 、 b 軸が c 軸のまわりに 45° 回転し、転移点以下での自発ひずみが ϵ_0 であることなどであるが、特に3番目の点は注目値する。いずれにしても、これらの場合に見られるような顕著な弾性率の異常の原因を追求することは興味のある問題であり、今後の研究に期待がもたれる。その場合、本測定でも問題となったように、双晶の存在が測定結果をありまいにすることが、しばしば起こるから、うえて、 47°C の異常を考察したときに述べたように、双晶境界の運動が起こるような実験方法を採用することが必要であると思われる。

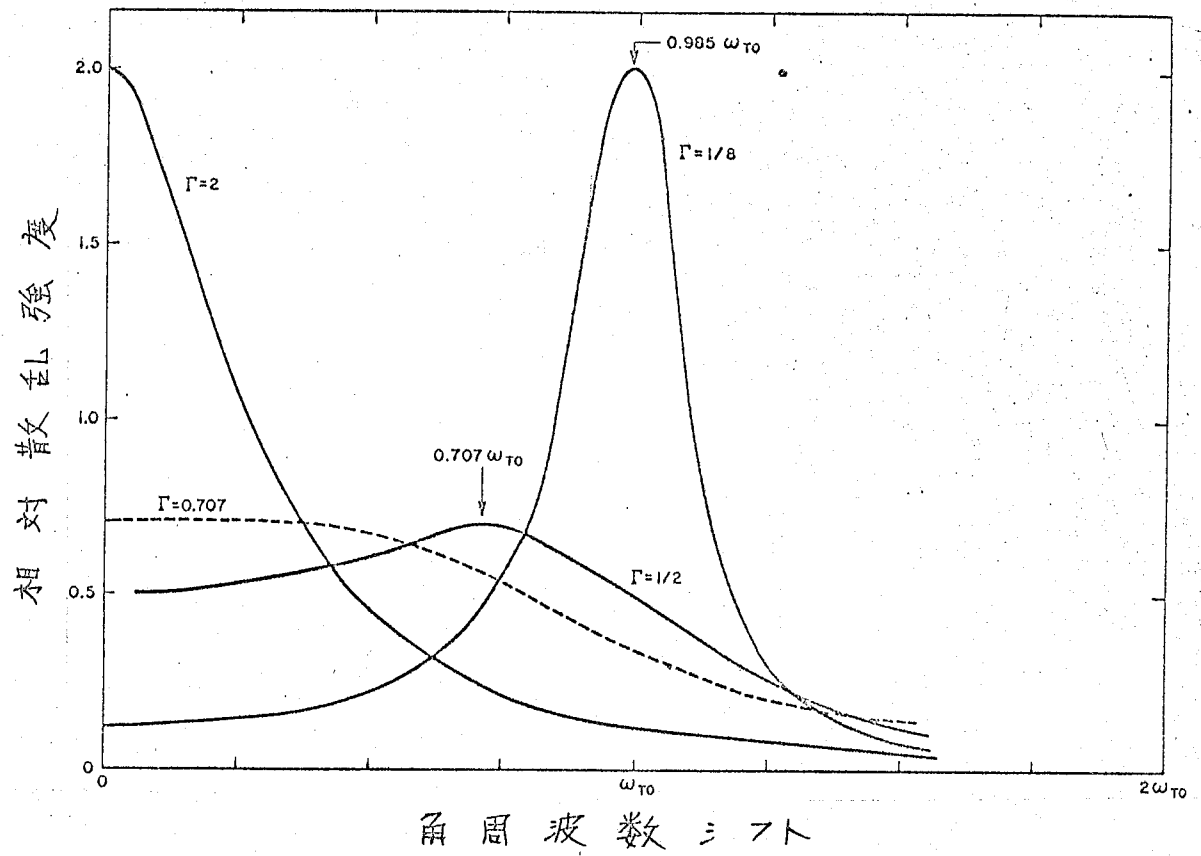
§4.1.5 ラマン散乱の考察

ラマン散乱の温度依存性の測定から、 α - TiO_2 相には、室温以上の相転移を引き起こすソフトモードが存在することが示された。図35の -10°C 以上のスペクトルは、ソフトモードが過減衰になっていることを示している。これについて説明しよう。減衰のない調和的フォノンの場合、その角振動数 ω_0 はラマン散乱（中性子非弾性散乱の場合においても同様。）のピークの位置で与えられる。しかし、減衰がある場合には、 ω_0 とピークの位置とは一般に一致しない。このことは、つぎの例によってはっきり分かる。

簡単のため、ただ一つのモードによる散乱を考える。レーザー光の強度を I_L 、散乱強度を I_S 、減衰のない場合の振動子の角振動数（横波）を ω_{T0} 、速度に比例する減衰率を $2\Gamma\omega_{T0}$ 、レーザー光（中心線）からの角振動数のずれを $\Delta\omega$ とすると、散乱強度は

$$\frac{dI_S}{d\omega} \propto \frac{I_L \Gamma \omega_{T0}^3}{(\omega_{T0}^2 - \Delta\omega^2)^2 + 4\Gamma^2 \omega_{T0}^2 \Delta\omega^2} \quad (91)$$

のように表わされる。⁵⁹⁾ この式で ω_{T0} を一定とし、 Γ を変化させて、ラマン散乱のパターンを描いてみると、図41のようになる。これから分かるように、 Γ が小さいときは、ピークの位置はほぼ ω_{T0} の位置に等しいが、（ $\Gamma = 1/8$ の曲線参照。）、 Γ が大きくなるにつれて、ピークの位置は中心線に向かって移動し、 $\Gamma = 0.707$ 以上では、ピークの位置は $\omega = 0$ のところにある。 $\Gamma = 2$ では、図34に見られたような大きなすそが現われている。したがって、図34に示されるような、すそを引いた擬弾性散乱のピークから ω_{T0} 、 Γ を求めるには、式(91)の ω_{T0} 、 Γ に適当な値を代入して曲線を描き、それが観測されたピークの形に丁度一致するような ω_{T0} 、 Γ を求めればよい。実際、 BaTi_2O_3 ⁵⁹⁾、 KH_2PO_4 ⁶²⁾ では、



〔図 41〕 ラマン散乱のピークの形と減衰率 $2\Gamma\omega_{T0}$ との関係。
(参考文献' 59) による。)

この方法によって、ソフトモードの周波数と減衰率とが求められた。しかし、この場合、パラメーターは ω_{T0} , Γ と二つあるから、その決定には任意性がある。すなわち、二つ以上の異なる ω_{T0} と Γ との組み合わせによって、ほぼ同じ曲線が得られる可能性がある。CsPaCl₃ の場合、図35から、明らかに二つ以上のソフトモードが擬弾性散乱に参与していると考えられるから、パラメーターは四つ以上となり、実際上、このような方法で ω_{T0} , Γ を決めることはできない。そのために、本研究では -10°C 以上で、ソフトモードの周波数は決められなかったのである。

モードが過減衰であるか否かは、 Γ が1より大であるか否かによって決まる。系の集団運動のモードが共鳴型の式で記述できる場合、単粒子状態の減衰率がそのままそのモードの減衰率となるから(式(42)(P.94)参照。), 集団運動モードの減衰率は温度に依存しなるとしてよい。転移点に近づくにつれ、 $\omega_{T0} \rightarrow 0$ となるから、転移点のごく近傍ではかならず $\Gamma > 1$ となるはずであり、ソフトモードは過減衰となっている。実際、減衰率 ($2\Gamma\omega_{T0}$) が小さいために、ソフトモードが転移点のごく近くでも過減衰とならないものは、SrTiO₃ の 105°K の相転移に伴うソフトモードなど、例外的に少数のものだけである。CsPaCl₃ では、転移点から $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ も離れた温度で、ソフトモードはすでに過減衰になっている。

つぎに、観測されたソフトモードがどの相転移に対応しているのかという点について考察しよう。これについてはすでに、図36の直線の外挿から、ソフトモード (a), (b) (§3.3.4 で述べたように、(a) は二つのソフトモードの平均周波数を表わす。) は、 37°C または 42°C の相転移を引き起こし、(c) は 37°C または 47°C の相転移に対応するものであることを述べた。図36に示されるような ω^2 と T との直線関係は、

† 式(42)においては、減衰率は 2Γ であるが、式(91)を導いた際には、便宜上、減衰率を $2\Gamma\omega_{T0}$ と書いたことに注意されたい。

BaTiO_3 , SrTiO_3 のような強誘電体および強誘電体類似物質のソフトモードについて成立することが、実験的に確認されており、^{6~8, 55)} また、 SrTiO_3 , LaAlO_3 などの構造的相転移を引き起こすソフトモードについても成立することが実験的に分かっている。^{12, 13, 69, 70)} 理論的には、分子場近似の成立する範囲で、この関係が導かれることが示される。⁷¹⁾ したがって図36の直線を外挿することは許されることである。

うえの結論にはまだ任意性が残っているが、つきのような考察によって、任意性をもう少し減らすことができる。Slonczewski の解析⁷⁵⁾ によると、 SrTiO_3 の 105°K の相転移の場合、転移点以下におけるソフトモードの周波数の2乗と自発ひずみとがほぼ比例することから、式(78)と類似な自由エネルギーを用いた議論によって導かれる。 CsPbCl_3 においてもこの議論が適用できるとするならば、複雑折の温度依存性から推定される自発ひずみの温度依存性(§4.1.1参照。)を考慮して、図36の(c)は、 37°C の相転移ではなく、 47°C の相転移に伴うソフトモードであろうと考えられる。したがって、本実験では、少くとも二つの異なる相転移に対するソフトモードが観測されていることになる。§4.1.4でその可能性を示唆したように、もしも 37°C の相転移が音響学的分枝の不安定性によって引き起こされているものならば、その音響学的ソフトモードは、ラマン不活性であるから、図36の(a), (b)はともに 42°C の相転移を引き起こすものであるということができる。

いずれにしても、 CsPbCl_3 のように、 10°C という狭い温度範囲で三つの相転移があらいついで起こるような物質では、転移点近傍におけるソフトモードの研究は、ラマン散乱によっても、中性子非弾性散乱によってもむずかしいと思われる。その困難さを補うためには、構造解析や弾性測定 of データをも活用して、総合的に解析することが必要であろう。

§ 4.2 総体的考察

§§ 4.2.1 はじめに

§ 4.1 で各実験結果の解析と考察とを行なった。ここでは、それらを総括し、それら相互の関係を考慮しながら、 $CsPaCl_3$ の相転移について総体的に考察することとする。

§§ 4.2.2 相転移の型の考察

ここでは、相転移が変位型であるか秩序・無秩序型であるかという点について考えよう。転移エントロピーの値とラマン散乱の温度依存性の測定結果とは、室温以上の三つの相転移がいずれも変位型であることを示していると解釈される。しかし、以下に述べる理由によって、本研究の結果だけからでは、三つの相転移がすべて変位型であると断定することはできない。

転移エントロピーに関しては、§§ 4.1.3 ですでに述べたように、転移エントロピーの値が $R \ln 2$ に比して非常に小さいからという理由だけで、ただちにどのような秩序・無秩序モデルも成り立たないということとはできない。BaTeO₃ においては、他の種々の実験結果から考えて、Lambert たちが提出したモデル^{20, 67)} は正しくなりように思われるが、しかし、 $CsPaCl_3$ についても、なんらかの実験手段によって、そのようなモデルが具体的に否定されたりうちは、それはすくなくとも可能性としては残っているわけである。

ラマン散乱の測定結果から、 ν_{IV} 相でソフトモードが存在することは確認されたものの、 $37^\circ\text{C} \sim 47^\circ\text{C}$ という狭い温度範囲に相転移が三つも存在し、しかも過減衰効果のために、転移点近傍でソフトモードの周波数が実験的に決定できないことが事情を

複雑にしている。すなわち、低温でその存在が確認されたいくつかのソフトモードと、一つ一つの相転移とのあいだの対応が確実にはつけられないために、何々の相転移が実際にソフトモードによって引き起こされているという結論が下せないのである。結晶構造に關する実験データが不完全であるために、三つの相転移がすべて変位型であるとした場合に亦IV相で、ソフトモードがいくつ観測されるはずなのかも不明である。結論できることは、§4.1.5で述べたように、図36の(a), (b)の各三つのソフトモードは37℃または42℃の相転移を引き起こし、ソフトモード(c)は47℃のそれを引き起こすということである。

しかしながら、本研究では、これらの相転移が秩序・無秩序型であることを示唆するような結果は一つとして得られなかった。Møllerが秩序・無秩序型モデルを支持する実験事実として挙げたのが、立方晶系相における電子分布と転移エントロピーとの二つであったことは、すでに述べた(§1.2)。それらのうち、後者については、§4.1.3で述べたように、これらの実験値をそれほど重視する必要はないと思われる。前者については、図3に示した電子分布図を解釈するに際して、これは原子の静的変位を仮定したわけであるが、このことはかならずしも必要ではない。

事実、Møllerは図3の説明に際してつぎのように述べている。²¹⁾ “立方晶系相においてさえも、(c)の(電子分布の)ピーク位置が理想的ペロフスカイト型構造の格子点からずれていることは、熱振動の影響であるか、または実際に静的な原子変位が起こっているかの、いずれかであろう。(c)については、これらの実験における分解能が不十分であるために、尾を引いているような形になっているが、事情は(c)の場合と同じである。上の二つの可能性のうちいずれが正しいかは、本実験の結果だけでは分からない。しかし、

われわれは静的な原子変位が(立方晶系相においても)起きているというモデルを採用する。その理由は、(電子分布の)ピーク位置のずれが通常の格子振動の振幅に比して大きすぎると思われるからである。

しかし、ソフトモードは特に転移点近傍では通常の格子振動よりはるかに大きい振幅をもつ。そして、特にそれが過減衰である場合には、それは、振動というよりも、原子が格子点に隣して対称的な二つの位置のあいだをとり移っているという秩序・無秩序モデルの無秩序相における原子の運動に近くなるであろう。図3は54°Cにおけるものであるから、その温度ではソフトモードは過減衰であり、上述のようなことが起きていると考える方が、むしろ自然であろう。つまり、Mullerの提出した立方晶系相における原子の静的な変位は、かれ自身が認めているように、決して必然的な結論ではなく、むしろ、転移点以下でソフトモードの存在が確認された現在では、図3に現われている原子変位はソフトモードの大きな振幅による見かけ上のものであると解釈する方が、より自然であると思われる。

このように、 CsPbCl_3 の室温以上の三つの相転移がすべて変位型であると断定するのに十分な実験事実は、現段階では得られていないが、せりとて、この三つのうちの一つでも秩序・無秩序型のものがあるということを積極的に示唆する実験事実はないといつてよい。一方、ラマン散乱の測定により、三つのうちのすくなくとも二つに対応するソフトモードは観測された。そこで、以下では、三つの相転移がすべて変位型であるという仮定に立って考察を行なうこととするが、この仮定は上に述べたような理由によつて、決して不合理なものではないのである。

§4.2.3 各相転移を引き起こすソフトモードの対称性に與する考察

ここではソフトモードがどのようなモードであるかについて考察する。この物質のように、いくつかの相転移を起こすものでは、もっとも対称性の高い最高温相におけるソフトモードについて考察するのが適當である。たとえば、 KMnF_3 は、 184°K および 88°K で構造的相転移を起こすか、中性子非弾性散乱の実験^{14, 82)}によると、立方晶系相には2種のそれぞれ異なった既約表現に属するソフトモードが存在している。一つはブリルアゾーンのR点($\frac{\pi}{2a}(1, 1, 1)$)にある Γ_{25} モードであり、他の一つはM点($\frac{\pi}{2a}(1, 1, 0)$)にある M_3 モードである。そうして、これらのモードの周波数の温度依存性と逆格子点のブラッグ反射強度の温度依存性から、前者が 184°K の、後者が 88°K の相転移を引き起こすことが明らかにされた。このように考えると、 CsPbCl_3 においては立方晶系相ですくなくとも3種のそれぞれ異なった既約表現に属するソフトモードがあることになる。

ここで、“すくなくとも3種”と言ったのは、つぎのような理由による。すなわち、Landauの2次相転移理論の群論的考察により、ある変位型相転移が2次転移であるためには、その相転移が(対称性が高い相の点群の)単一の既約表現に属するソフトモードによって引き起こされているのでなければならぬということが証明される。⁸³⁾ 1次転移の場合には、このような制限はなから、それぞれ異なった既約表現に属する二つ以上のソフトモードが一つの相転移を引き起こすこともありうる。いま考察している CsPbCl_3 の三つの相転移のうち、二つは1次転移なのであるから、立方晶系相にはすくなくとも3種の既約表現に属するソフトモードが存在することになる。

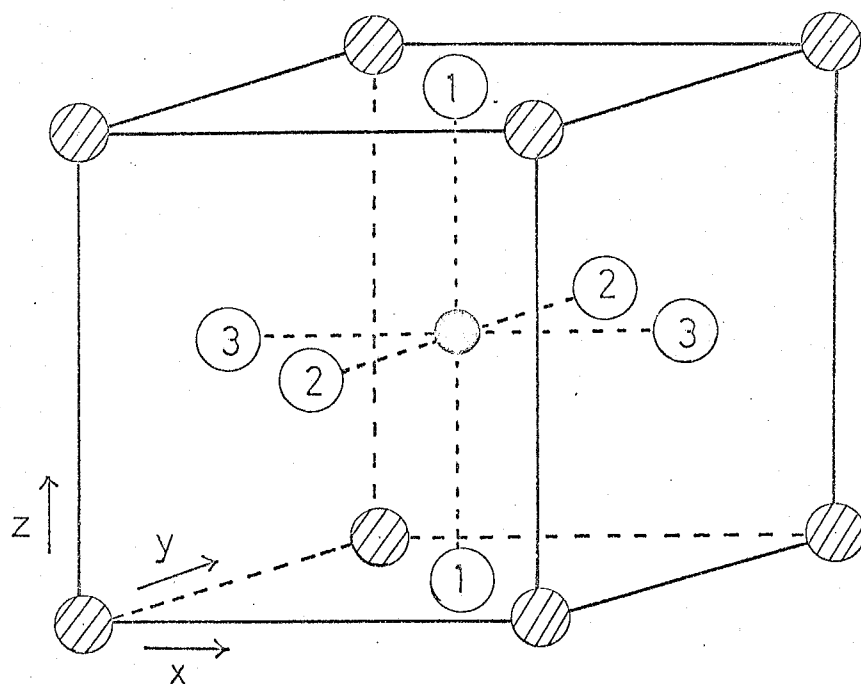
Cochran and Zia⁸³⁾ は、ペロフスカイト型酸化物の

相転移に関与するソフトモードを詳細な構造解析の結果をもとにして解析しているか、それによると、1次転移である PbTeO_3 の相転移には4種の、そして CdTeO_3 の相転移には実に7種のソフトモードが関与していると推定されている。そうして、このような考察を行なうためには、各原子の変位が $0.01 \text{ \AA}$ の位まで正しく求められていることが必要であるが、 CsPbCl_3 については、このようなデータは得られていない。そのため、 CsPbCl_3 のソフトモードに関しては、かろうの行なったような詳細な議論は、現段階では不可能である。しかし、かろうの解析を参照すると、一つの1次相転移に複数のソフトモードが関与している場合でも、転移直以下での原子変位に主として寄与する主要なモードが一つあり、他のモードはそれに比較して小さな寄与しか与えないという場合が多い。つまり、複数のソフトモードが関与しているとは言っても、原子変位の主要な特徴は一つのソフトモードで説明できる場合が多いのである。 CsPbCl_3 の場合、原子変位はきわめておおざっぱにしか分かっていないのであるが、それをよく説明するソフトモードはどのようなものであるかを、以下で考察してみよう。

具体的な議論に入るまえに、表5に理想的ペロフスカイト型構造のブリルアンゾーンの各点における基準振動の群論的分類を示しておく。この表は、Cowley の SnTeO_3 の格子振動に関する論文⁸⁾ に含まれているものであるが、表中の Sn , Te , O をそれぞれ Cs , Pb , Cl と置きかえると、 CsPbCl_3 の基準振動を表わすものとなる。この表中で使われている軸のとり方と酸素原子の番号のつけ方とを図42に示す。これは、 CsPbCl_3 について本論文で採用したものと同一である。(図38参照。) なお、 Γ 点における基準振動は Cowley の表には含まれていないので、筆者がつけ加えた。

さて、 CsPbCl_3 について考えてみる。47°Cの相転移にお

既約表現 原子変位		既約表現 原子変位	
$\zeta = (0,0,\delta)$		$\zeta = (\delta,\delta,\delta)$	
Δ_1	$Sr_x, Ti_y, O_{1x}, O_{11x} = O_{111x}$	Λ_3	$O_{11x} = -(O_{1y} + O_{11z}),$ $Ti_z = -Ti_y, Sr_z = -Sr_y,$ $O_{1x} = -O_{11y}, O_{11z}$ $= -O_{111y}, O_{111z} = -O_{1y}.$
Δ_2	$O_{11x} = -O_{111x}$	$\zeta = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (R 点)	
Δ_6	$Sr_x, Ti_z, O_{1x}, O_{11x}, O_{111x},$ $Sr_y, Ti_y, O_{1y}, O_{11y}, O_{111y}.$	Γ_2'	$O_{1z} = O_{11y} = O_{111x}.$
$\zeta = (0,0,\delta)$ (X 点)		Γ_{12}'	$O_{1z} = O_{11y} = -\frac{1}{2}O_{111x}.$ $O_{1x} = -O_{11y}.$
M_1	$Ti_z, O_{11x} = O_{111x}.$	Γ_{25}	$O_{1y} = -O_{11z}.$ $O_{1x} = -O_{111z}.$ $O_{11x} = -O_{111y}.$
M_2'	$Sr_x, O_{1x}.$	Γ_{26}'	$Ti_x.$ $Ti_y.$ $Ti_z.$
M_3	$O_{11x} = -O_{111x}.$	Γ_{18}	$Sr_x, O_{1y} = O_{11x}.$ $Sr_y, O_{1z} = O_{111x}.$ $Sr_z, O_{11x} = O_{111y}.$
M_6	$Ti_x, O_{11x}, O_{111x}.$ $Ti_y, O_{11y}, O_{111y}.$	$\zeta = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \delta)$	
M_6'	$Sr_x, O_{1x}.$ $Sr_y, O_{1y}.$	Δ_1'	$Sr_x, O_{11x} = O_{111y}.$
$\zeta = (\delta,\delta,0)$		Δ_1'	$O_{111x} = -O_{11y}.$
Σ_1	$Ti_x = Ti_y, Sr_x = Sr_y, O_{1x} = O_{11y},$ $O_{11x} = O_{111y}, O_{111x} = O_{111y}.$	Δ_2	$O_{11x} = -O_{111y}.$
Σ_2	$O_{11x} = -O_{111x}.$	Δ_2'	$Ti_z, O_{111x} = O_{111y}, O_{1x}.$
Σ_3	$Ti_x = -Ti_y, Sr_x = -Sr_y, O_{1x} = -O_{11y},$ $O_{11x} = -O_{111y}, O_{111x} = -O_{111y}.$	Δ_6	$Ti_x, Sr_y, O_{1x}, O_{111x}.$ $Ti_y, Sr_x, O_{1y}, O_{11x}.$
Σ_4	$Ti_x, Sr_x, O_{1x}, O_{11x} = O_{111x}.$	$\zeta = (\delta,\delta,\frac{1}{2})$	
$\zeta = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ (M 点)		Σ_1	$Ti_x, Sr_x = Sr_y, O_{111x} = O_{111z},$ $O_{1y} = O_{1x}.$
M_1	$O_{11x} = O_{111y}.$	Σ_3	$Sr_x = -Sr_y, O_{111x} = -O_{111z},$ $O_{1y} = -O_{1x}.$
M_2	$O_{111x} = -O_{111y}.$	Σ_4	$Ti_x = Ti_y, Sr_x, O_{1x}, O_{11y} = O_{111z},$ $O_{11x} = O_{111y}.$
M_3	$O_{11x} = -O_{111y}.$	Σ_2	$Ti_x = -Ti_y, O_{111x} = -O_{111y},$ $O_{11z} = -O_{111y}.$
M_4	$O_{111x} = O_{111y}.$	$\zeta = (\frac{1}{2}, 0, \delta)$	
M_2'	$Sr_x.$	Σ_1	$Ti_x, Sr_x, O_{1x}, O_{11x}, O_{111x}.$
M_3'	$Ti_x, O_{1x}.$	Σ_4	$Sr_y, O_{111y}.$
M_6	$O_{11x}.$ $O_{111x}.$	Σ_3	$Ti_x, Sr_x, O_{111x}, O_{11z}, O_{1x}.$
M_6'	$Ti_x, Sr_y, O_{1x}.$ $Ti_y, Sr_x, O_{1y}.$	Σ_2	$Ti_y, O_{1y}, O_{11y}.$
$\zeta = (\delta,\delta,\delta)$		$\zeta = (\frac{1}{2}, 0, \delta)$	
Λ_1	$Sr_x = Sr_y = Sr_z, Ti_x = Ti_y = Ti_z,$ $O_{111x} = O_{111y} = O_{111z}, O_{111y} = O_{111z},$ $= O_{111x} = O_{111z} = O_{1x} = O_{1y}.$	Σ_1	$Ti_x, Sr_x, O_{1x}, O_{11x}, O_{111x}.$
Λ_2	$O_{1x} = O_{11x} = O_{111y} = -O_{11y}$ $= -O_{11x} = -O_{111x}.$	Σ_4	$Sr_y, O_{111y}.$
Λ_3	$Ti_x = -(Ti_y + Ti_z), Sr_x = -(Sr_y + Sr_z),$ $O_{111x} = -(O_{111y} + O_{111z}), O_{1x} = -(O_{111y} + O_{111z}),$	Σ_3	$Ti_x, Sr_x, O_{111x}, O_{11z}, O_{1x}.$
$\zeta = (0,0,0)$ (Γ 点)		Σ_2	$Ti_y, O_{1y}, O_{11y}.$
Γ_{15} (音響学的)		$\zeta = (0,0,0)$ (Γ 点)	
Γ_{15} (赤外活性)	$O_{1z} = O_{11z} = O_{111z}, T_{1z} z$ $O_{1z} = O_{11z} = O_{111z} = T_{1z} z, B_{1z} z$ $O_{11z} = -2O_{111z} = -2O_{111z}$	Γ_{15} (音響学的)	
Γ_{25} (赤外, ラマンともに不活性)	$O_{11z} = -O_{111z}$	Γ_{15} (赤外活性)	$O_{1z} = O_{11z} = O_{111z}, T_{1z} z$ $O_{1z} = O_{11z} = O_{111z} = T_{1z} z, B_{1z} z$ $O_{11z} = -2O_{111z} = -2O_{111z}$



Sr

 $(0, 0, 0)$ 

Ti

 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 

O

1. $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 2. $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 3. $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

[図 42] 表5に用いられている軸の取り方と、酸素原子の番号のつけ方。

いて変位するのは Cl_2 および Cl_3 だけであり、その方向は図4に示したようなものであることは、§4.1.1で述べた。 Cl_2 , Cl_3 の原子変位としては、C軸方向への変位とa軸(そのClが存在する面内にあるa軸)方向への変位との二種類が可能であることになる。Ⅱ相における超格子構造の有無も、またそれが存在したとしてもその形式も分かっていないから、47℃の相転移を引き起こすソフトモードが立方晶系相のブリルアンゾーンのとどこにあるのかは不明である。しかし、Ⅳ相の超格子構造は $2 \times 2 \times 2$ であるから、それは Γ 点、X点、M点、R点のいずれかにあると考えてよいであろう。表5から、これらの各点に属する基準振動のうち、47℃の相転移における上述の原子変位と矛盾しない原子変位を持つモードは、つぎのようなものであることが分かる。

a) Cl_2 , Cl_3 がC方向に変位する場合

Γ 点: Γ_{25} ,

X 点: M_3 ,

M 点: M_5 ,

R 点: なし。

これを図示すると図43のようになる。ただし、図43で Γ 点 Γ_{25} と X 点 M_3 とがまったくおなじに描いてあるのは、この図が一つの立方単位胞について描いてあるためであって、全体として見るときは、前者ではすべての単位胞で同じ変位が起こるのに対し、後者ではC方向に隣り合う二つの単位胞ではたがいに逆向きの変位が起こるわけである。

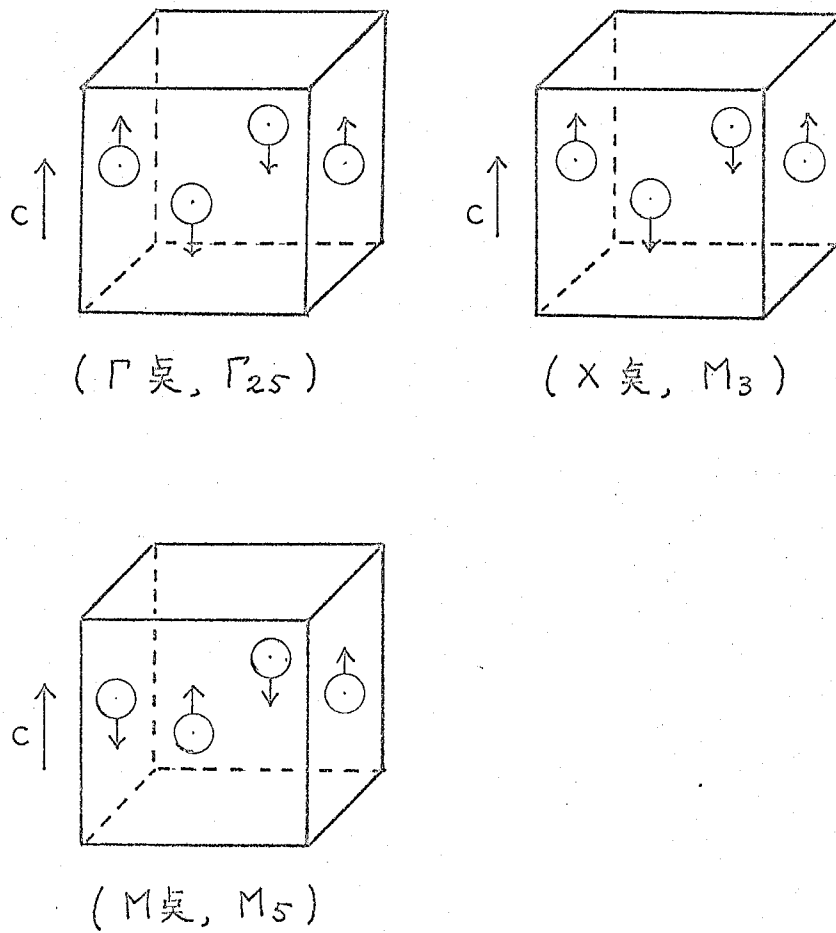
b) Cl_2 , Cl_3 がa方向に変位する場合

Γ 点: なし,

X 点: なし,

M 点: M_1 , M_3 ,

R 点: Γ_{25} 。



[図 43] 47°C の相転移を引き起こすソフトモードの候補。

ただし、変位は $\mathcal{C}_2$, $\mathcal{C}_3$ についてだけ起こるから、それ
 だけを示してある。この図は、変位が C 方向に沿っ
 て起こる場合のものである。変位の相対的な大きさにつ
 いては表 5 (P.171) 参照。

これを図示すると図44のようになる。この図で M 点 M_3 と R 点 Γ_{25} とがおなじに描いてあるが、これは図43における Γ 点 Γ_{25} と X 点 M_3 の場合と同じ理由による。

もしも α II 相の超格子構造が実験的に決められると、これらのリストを参照して 47°C の相転移を引き起こすソフトモードが決定できる。ただし、超格子構造が $2 \times 2 \times 1$ である場合だけ、その決定には任意性が残る。

つぎに、 42°C の相転移では、 C_5 が変位すると推定される（§4.1.2 参照。）。そのようなモードのうち、図4と予値しなりモードは、つぎのようなものである。

Γ 点： なし，

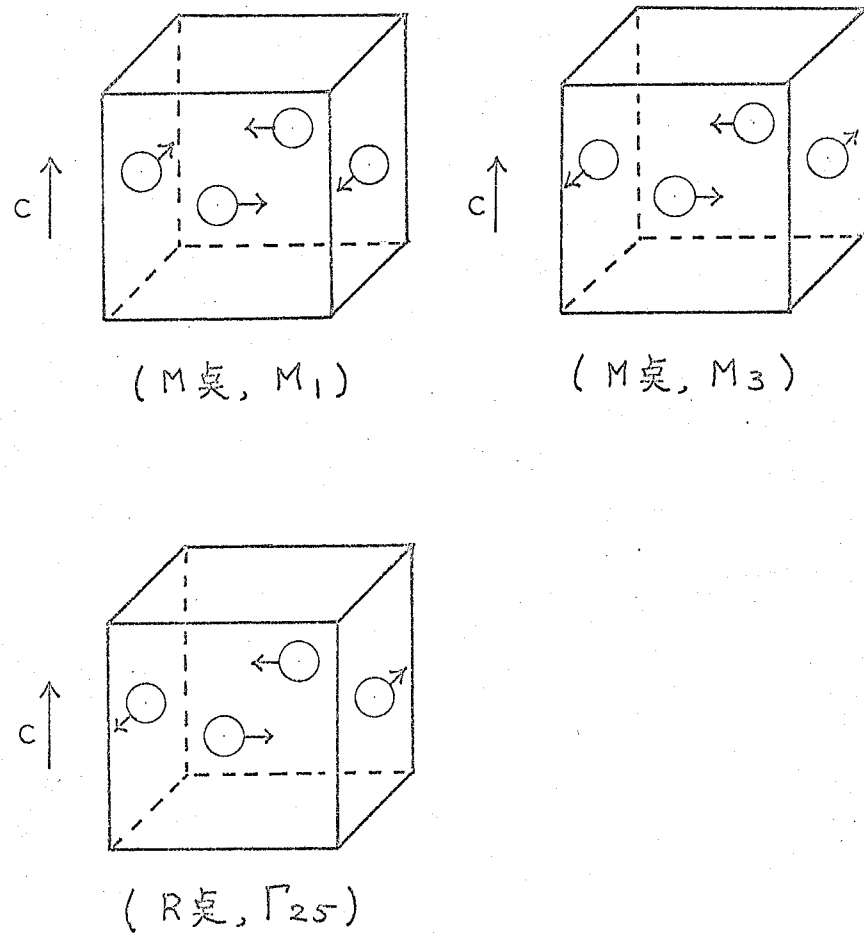
X 点： M_5' ，

M 点： M_2' ，

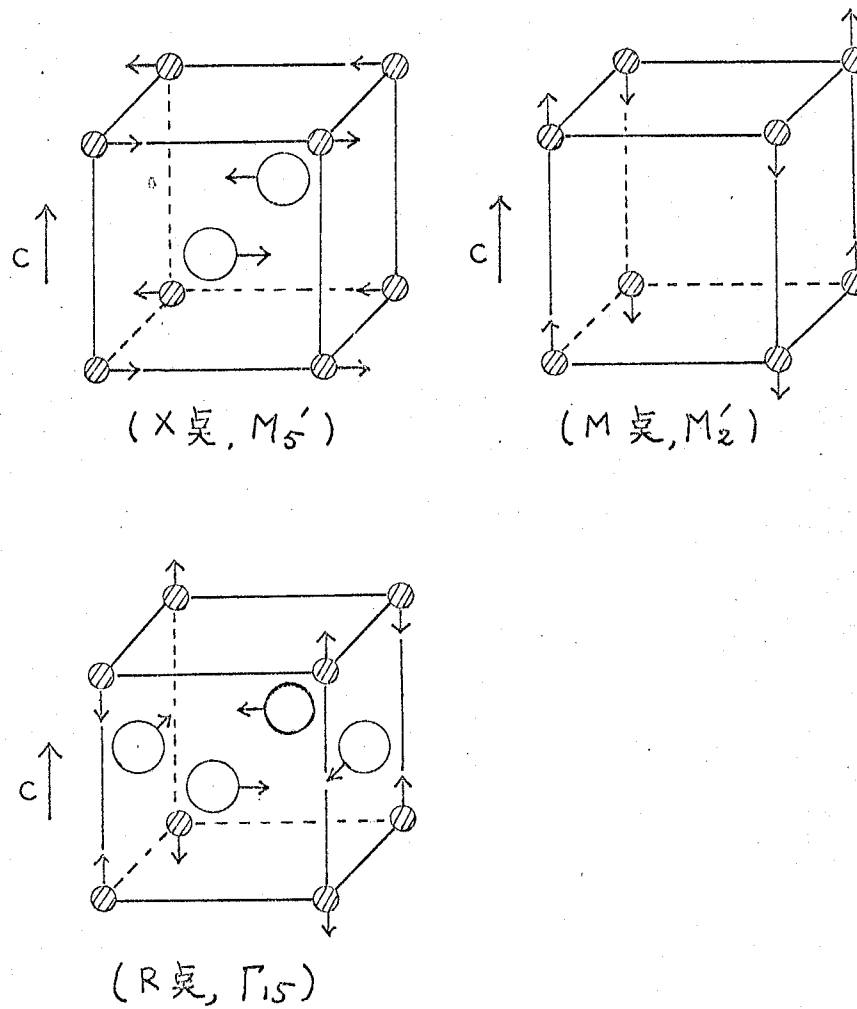
R 点： Γ_{15} 。

これを図示すると図45のようになる。ただし、 X 点 M_5' については、二つの可能なパターンのうちの一つだけを示してある。なお、 42°C の相転移は2次転移と考えられるので、まえに述べた群論的考察の結果⁸³⁾により、ソフトモードは単一の既約表現に属するただ一つのモードであるはずである。

つぎに 37°C の相転移であるが、これに關しては現段階では、原子変位についての情報はなにも得られていない。しかし、Müllerが得た α IV 相における可能な原子変位（図4）に予値しなりモードは、表5のうち、すでにうえで 42°C 、 47°C の相転移のソフトモードの候補として列挙したもので、すべて尽くされているから、 37°C の相転移が立方晶系相のブリルアンゾーンの X 、 M 、 R 点のモードかまたは、ゾーン中心の光學的モードの不安定性によって引き起こされているものなら



[図 44] 図 43 と同じ。ただし、この図は、変位が c 方向に垂直な方向に沿って起こる場合のものである。



[図 45] 42°C の相転移を引き起こすソフトモードの候補。
 ただし、変位は C_5 だけまたは C_5 と Cl_2 , Cl_3 について
 だけ起こるから、それらだけを示してある。変位
 の相対的な大きさについては表5を参照。

ば、この相転移のソフトモードはそれらのうちのいずれかである。しかしながら、§4.1.4で述べたように、37°Cの相転移は、音響学的モードの不安定性によるという可能性も考えられる。その場合には、この相転移に伴う自発ひずみが ϵ_0 であることから、ソフトモードは Γ 点の音響学的横波分枝(Γ 点 Γ_{15} モード)である。この点は、§4.1.4でも述べたように、将来の研究によって確かめられるべきである。

以上 CsPbCl_3 の三つの相転移を引き起こすソフトモードについて述べた議論には、推定の域を出でない点もあるが、より詳細な議論を行なうためには、なによりもまずより完全な構造解析のデータが必要である。すくなくともⅡ, Ⅲ相における超格子構造の決定はそのために不可欠であり、さらに各相における原子位置が $0.01\text{\AA}$ の精度まで(参考文献83)参照。)決められれば、各相転移に伴うソフトモードが決定できるであろう。

§4.2.4 ペロフスカイト型酸化物およびハロゲン化物との差異の考察

本研究の結果から、 CsPbCl_3 は強または反強誘電体ではないことが確認されたわけであるが、§1.1でも述べたように、ペロフスカイト型化合物では、従来、酸化物にしか強または反強誘電性が確認されていなかった。† このことが、単に陰イオンの電子分極率の違いを考えることだけで説明されるものかどうかについて、少し考察してみよう。

ペロフスカイト型酸化物の強誘電性は、その発見以来多くの理論的考察の対象となって来た。それらのうちでも、Slaterによる内部電場の理論⁸⁴⁾は、非常に簡単化されたモデルに基づいているし、またイオン分極率というようなあいまいな概念を含んでいるか、問題の本

† §1.1でも述べたように、酸化物以外のペロフスカイト型化合物では、 CsGeCl_3 が強誘電体であると報告されている。²³⁾しかし、その実験データは限られたものであるから、现阶段では、その強誘電性が確認されたとは言えない。

質的な点を捉えていると思われる。それは、ペロフスカイト型化合物 ABX_3 において、一つの結晶軸方向（立方晶系相の $\langle 100 \rangle$ 方向）に並ぶ B イオンと X イオンとの、その方向の双極子相互作用が異常に大きく、それが $4\pi/3$ 破局をもたらすという考えである。Cochran らによって提出されたソフトモード理論もこのような考えと一致することが示される。²⁾

結晶中の各イオン位置での内部電場がローレンツ場で正しく与えられる場合には、結晶の静的誘電率 ϵ はクラウジウスーモソティの式

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi \sum \left(\frac{\alpha_{el}}{v} + \frac{\alpha_{ion}}{v} \right)}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum \left(\frac{\alpha_{el}}{v} + \frac{\alpha_{ion}}{v} \right)} \quad (92)$$

で与えられる。ただし、 α_{el} はイオンの電子分極率、 α_{ion} はイオンのイオン分極率、 v は単位胞の体積であり、総和は単位胞内全イオンについて取る。ペロフスカイト型構造で、ローレンツ補正を計算し、正しい内部電場を用いて ϵ を求めると、 $BaTiO_3$ の場合には、

$$\epsilon = 1 + \frac{1.93}{1 - 5.39 \left(\frac{4\pi \alpha_{ion}}{v} \right)} \quad (93)$$

となることを Slater は示した。³⁴⁾ ただし式(93)を導く際、電子分極はすべてのイオンについて考慮しているが、イオン分極は Ti だけにしか考えていない。つまり式(93)中の α_{ion} は Ti のイオン分極率である。式(92)と式(93)とを比較すると、 $4\pi/3$ 破局が起こるためには、式(92)の場合は

$$\frac{4\pi}{3} \sum \frac{\alpha_{ion}}{v} = 0.39 \quad (94)$$

であることが必要であるが、式(93)の場合には

$$\frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_{ion}}{v} = 0.062 \quad (95)$$

でよいことが分かる。式(94), (95)を比較すると分かるように, ペロフスカイト型構造に特有な内部電場によって, イオン分極の効果がいちじるしく増幅されて, 強誘電性の出現に有利な条件が実現している。

つぎに, Slater が BaTiO_3 について行なったと同じ計算を, CsPbCl_3 を含む二, 三のペロフスカイト型化合物について行なってみよう。静的誘電率 ϵ は

$$\epsilon = 1 + \frac{C_2}{C_4} + \frac{\frac{C_1}{C_3} - \frac{C_2}{C_4}}{1 + \left(\frac{C_4}{C_3}\right) X'_B} \quad (96)$$

で与えられる。ただし, X'_B , $C_1 \sim C_4$ は

$$X'_B = 4\pi\alpha'_B/v,$$

$$C_1 = X_B + X_A + 3X_X + PX_B X_X + 3PX_X^2 - (3/2)(P+8)^2 X_A X_B X_X - \frac{1}{2}(38-P)^2 X_B X_X^2 - 8P^2 X_A X_X,$$

$$C_2 = 1 + PX_X - (3/2)(P+8)^2 X_A X_X - \frac{1}{2}(38-P)^2 X_X^2,$$

$$C_3 = 1 - \frac{1}{3}(X_B + X_A) + (P-1)X_X - \left(\frac{1}{3}P + \frac{3}{2}8^2\right)X_X X_B - P\left(\frac{1}{3} + \frac{3}{2}P\right)X_A X_X - P\left(1 + \frac{1}{2}P\right)X_X^2 + \frac{1}{8}(38-P)^2 X_B X_X^2 + \left(\frac{8}{3}\right)P^2 X_A X_X^2 + \frac{1}{2}(P+8)^2 X_A X_B X_X,$$

$$C_4 = -\frac{1}{3} - \left(\frac{1}{3}P + \frac{3}{2}8^2\right)X_X + \frac{1}{8}(38-P)^2 X_X^2 + \frac{1}{2}(P+8)^2 X_A X_X$$

で表わされる。⁸⁴⁾ ここで

α'_B : Bイオンのイオン分極率,

X_A : $4\pi\alpha_A/v$,

X_B, X_X も同様,

α_A : Aイオンの電子分極率,

α_B, α_X も同様,

v : 単位胞の体積,

P : 0.690 ($=8.668/4\pi$),

g : 2.394 ($=30.080/4\pi$)

である。

$CsPaCl_3$ の場合, 各イオンの電子分極率として Tessman の値⁸⁵⁾ を採用し, v には Moller の得た値²¹⁾ を用いると,

$$\alpha_{Cs^+} = 3.34 \times 10^{-24} \text{ cm}^3,$$

$$\alpha_{Pa^{2+}} = 4.90 \times 10^{-24} \text{ cm}^3,$$

$$\alpha_{Cl^-} = 2.97 \times 10^{-24} \text{ cm}^3,$$

$$v = 176.1 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

であり, 式(96)は

$$\epsilon = 1.32 + \frac{3.36}{1 - 8.13 X'_{Pb}} \quad (97)$$

となる。同様にして, $CsPaBr_3$ については,

$$\alpha_{Br^-} = 4.16 \times 10^{-24} \text{ cm}^3,$$

$$v = 202.7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

であり,^{21, 85)}

$$\epsilon = 1.52 + \frac{3.68}{1 - 10.3 X'_{Pb}} \quad (98)$$

となる。また, $KCoF_3$ については,

$$\alpha_{K^+} = 1.33 \times 10^{-24} \text{ cm}^3,$$

$$\alpha_{Co^{2+}} = 0.34 \times 10^{-24} \text{ cm}^3,$$

$$\alpha_{F^-} = 0.79 \times 10^{-24} \text{ cm}^3,$$

$$\nu = 64.0 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

であって,⁸⁶⁾

$$\epsilon = 1.02 + \frac{1.03}{1 - 1.86 X'_{Co}} \quad (99)$$

となる。

式(93)と式(97)~(99)とを比較すると明らかなように、イオン分極に対する増幅作用は、 $KCoF_3$ では $BaTiO_3$ の約 $1/3$ にすぎないが、 $CsPbCl_3$ では $BaTiO_3$ におけるよりもむしろ大きく、 $CsPbBr_3$ では $BaTiO_3$ における場合の約2倍である。これらの相違は、 C_3 のなかの第4項の $-\{(1/3)P + (3/2)g^2\}X_A X_B$ の値から主として生じるものであり、 $KCoF_3$ (他のペロブスカイト型化合物でも事情はおなじである。)では X_{Co} , X_F が小さいためにこの項の絶対値が小さく、したがって C_3 は $BaTiO_3$ の場合よりも大きくなるが、 $CsPbCl_3$, $CsPbBr_3$ では、 X_{Pb} , X_{Cl} , X_{Br} が大きいために C_3 が $BaTiO_3$ の場合よりも小さくなって、イオン分極に対する増幅作用が大きくなるのである。したがって Slater の理論で考えるかぎり、 $CsPbCl_3$, $CsPbBr_3$ では、 $BaTiO_3$ におけるよりも強誘電性の出現に有利な条件が実現していること

になるが、実際にはこの両物質とも強誘電を示さないし、静的誘電率も BaTiO_3 のそれに比してはるかに小さい。[†] このことは、真双極子模型による強誘電性の議論の一つの限界を示していると考えることが出来る。

これと関連して興味深いことは、現在までに強誘電性が確認されているペロフスカイト型化合物は、すべて BiO が閉殻構造を取るようなものであるということである。このことは、ペロフスカイト型化合物の強誘電性の起源には、 BiO の電子状態が重要な役割を荷っていることを、示唆していると思われる。Slater 理論に現われる BiO 分極率は、電場による BiO のずれやすさを表わす量であるが、ペロフスカイト型構造をもつ結晶においては、この量は明確には定義できない。²⁾ このような量を用いて議論を行なうところに、真双極子模型の重大な欠点があるのであるが、電場による BiO のずれやすさが強誘電性の出現に大きな役割を果たすであろうことは、明らかである。そして、このずれやすさが BiO の電子状態に密接に関連しているであろうことも、確かである。 CsPbCl_3 , CsPbBr_3 およびほとんどすべてのふっ化物では、 BiO は閉殻構造を持っていない。このことが、これらの物質が強誘電性を示さないことと関連しているのかもしれない。 BiO の電子状態から強誘電性の起源を説明しようとする観点に立った議論が、従来も二、三なされているが、^{88, 89)} 強誘電性の本質をより深く理解するためには、このような方向を目指した研究は非常に重要なものであると思われる。

§ 1.1 で述べたように、 CsPbCl_3 は従来研究されてきた多くのペロフスカイト型化合物とは異なって、塩化物であるという点に特色があった。したがって、酸化物やふっ化物とは異なるこの物質特有

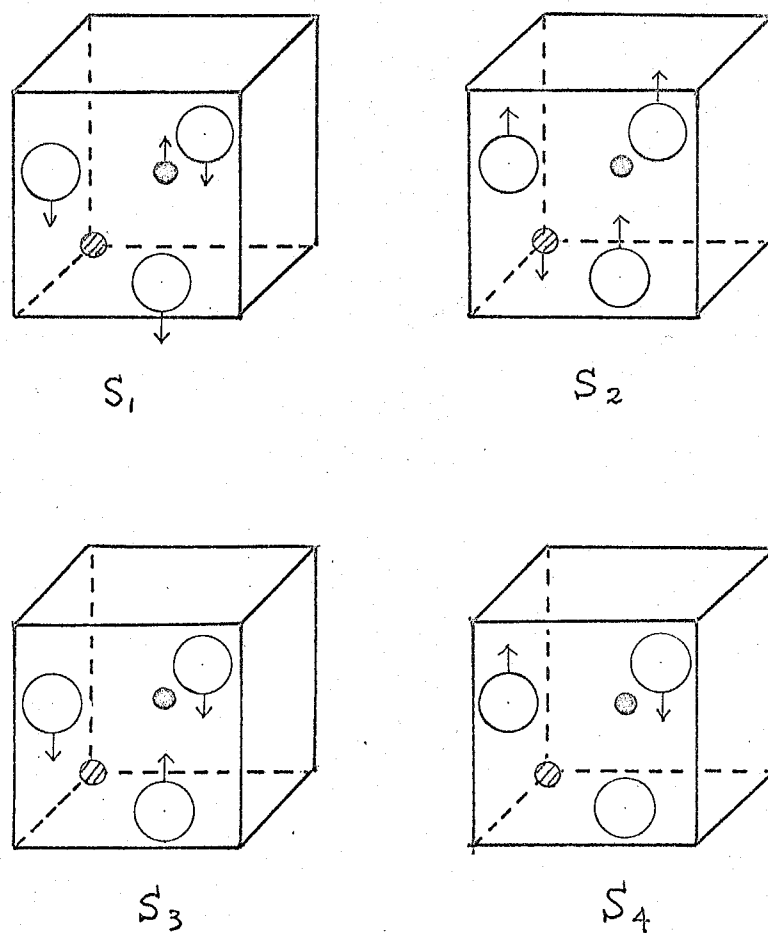
† CsPbBr_3 の誘電測定は筆者によって行なわれ、⁸⁷⁾ ここに述べたことが確かめられている。

の現象が見出されれば、興味深い。本研究の実験結果だけからでは、どのような特別な現象は明らかではないか、最近筆者が行なった CsPaCl_3 , CsPaBr_3 の遠赤外反射測定の結果には、それが現われていると思われる。⁹⁰⁾ もっとも、この測定は現在続行中であり、また完全な結果は得られていないので、詳しく説明することは避けるが、うゑに述べた構造的相転移を引き起こすソフトモードを考察するうえで、一つの示唆を含んでいると考えられるので、簡単に説明する。

遠赤外分光で測定されるモードは、 Γ 点のモード（厳密に言うならば、 Γ 点のごく近傍のモードである。P. 100 参照。）であり、立方晶系相では表 5 に示した Γ_{15} モードである。このモードにおける原子の運動を図 46 に示す。この図で、 $\delta_1 \sim \delta_3$ は赤外活性な Γ_{15} モードである。図には、 Γ 点におけるもう一つのモードである Γ_{25} モード（赤外、ラマンともに不活性）も δ_4 として示してある。実際の結晶においては、ここに示した変位 $\delta_1 \sim \delta_3$ がそれぞれ独立に一つのモードとして存在する必要はなく、一般には、これらの一次結合から成る三つのモードが存在する。したがって、その混じり合い方を決定することは興味のある問題である。特に BaTiO_3 のソフトモードがどのような原子変位による振動であらうかということは、以前から多くの論議を呼んでいる。もちろん、強誘電性相における原子変位から推定して、 S_1 成分が支配的であらうことは予想される。

最近、X 線散漫散乱⁹¹⁾ および中性子非弾性散乱⁹²⁾ の実験によって、この点が明らかにされた。中性子非弾性散乱の結果によると、 SrTiO_3 と KTaO_3 の最低波数のモードにおける混じり合い方の割合は、前者については

$$S_1 : S_2 : S_3 = 1.0 : 0.3 : 0.01$$



[図 46] 立方晶系相のバリルアンゾーン Γ 点の光学的分枝における、原子の振動方向。 $S_1 \sim S_3$ は Γ_{15} に属し、 S_4 は Γ_{25} に属する。(表 5 参照。)

であり、後者については

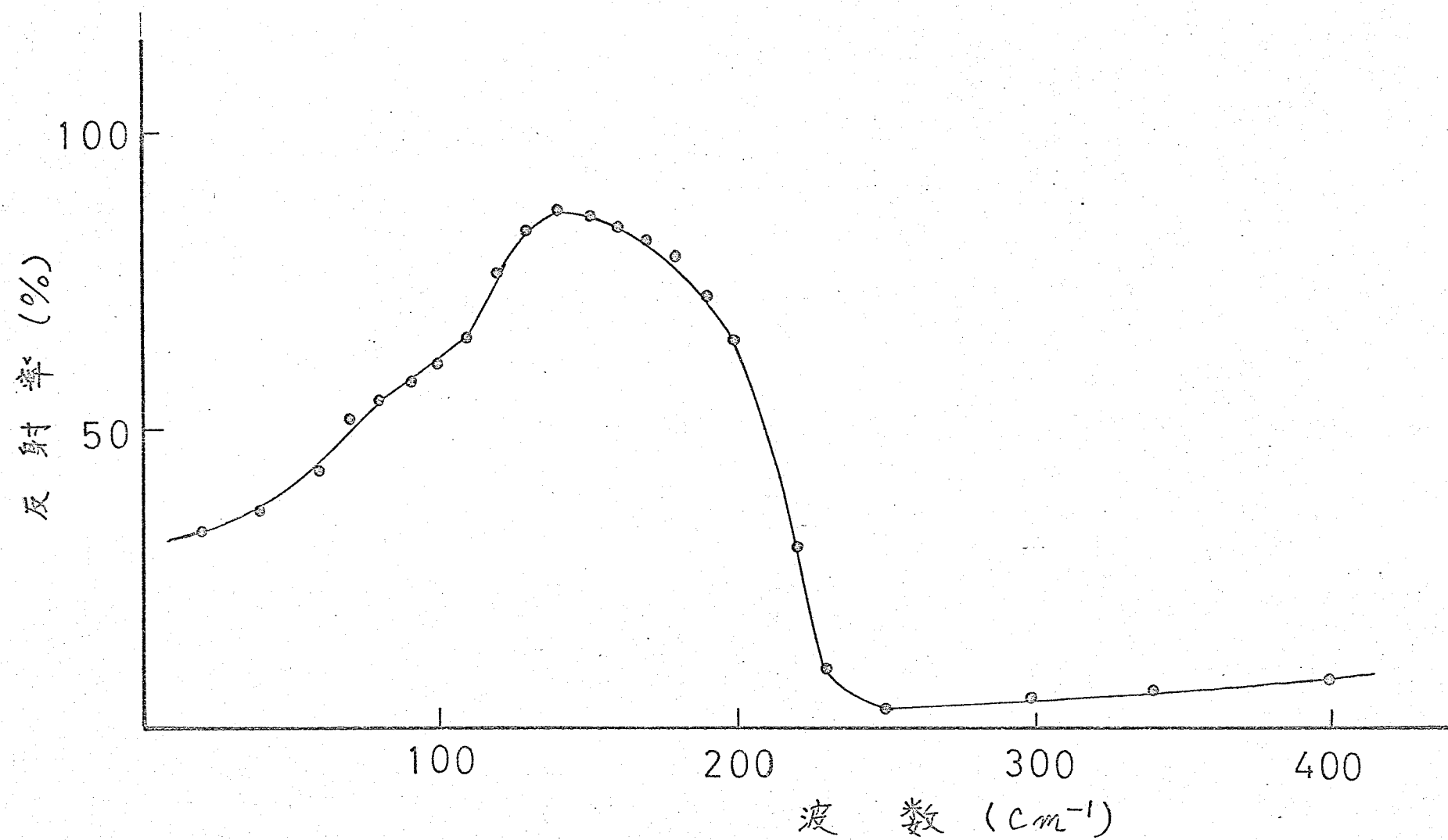
$$S_1 : S_2 : S_3 = 1.0 : 0.02 : 0.06$$

であった。BaTiO₃についても、これらとほぼ同様であることが予想される。⁸⁶⁾ ところが、同じペロブスカイト型構造をもつ化合物 RbMnF₃ では、これとはまったく事情が異なっており、

$$S_1 : S_2 : S_3 = 0.28 : 1.0 : 0.09$$

であって、S₂モードが支配的である。酸化物でS₁モードが最低振動数となるのは、すでに述べたように、BイオンとO₁イオン(図42参照。)とのあいだの内部電場による強い結合が短距離力とほぼ釣り合うような状況にあるためであり、塩化物では、前者がそれほど強くはない。これらの実を、うえで述べた点双極子模型による議論とまったく並行に考えることができる。うえで述べた三つの物質に共通な点は、S₃モードが最も高い振動数をもつことである。これは直接実験によって確かめられたことではないが、Cowleyにより殻模型(shell model)を用いて行なわれた計算⁸⁾、Joseph and Silvermanによるばねのモデルによる計算⁹³⁾はともにこの結論になっており、Axeによる遠赤外反射率の半定量的解析⁸⁶⁾においてもそれが支持されている。

さて、CsPbCl₃の立方晶系相における遠赤外反射率の筆者による測定結果を図47に示す。この図できわめて特徴的な点は、本来Γ₁₅に対応する三つのピークが観測されるはずであるにもかかわらず、一つのピークしか観測されないことである。このことは、



[図 47] I 相 (55°C) における遠赤外反射率。

三つの Γ_5 モードがほとんど同じ振動数をもつことを意味し、混じり合いの割合が

$$S_1 : S_2 : S_3 = 1 : 1 : 1$$

に近いものであることを示唆している。このことは他のペロフスカイト型化合物には見られない特色であり、特に S_3 モードがこのように低い振動数をもつことは注目に値する。もともと、酸化物やふっ化物で、 S_3 モードがもっとも高い振動数をもつことは、陰イオン間の結合力が他のイオン間の結合力に比して強いことの結果であると考えられる。つまり、これらの化合物においては、陰イオンの8面体が一つの固い単位として考えられる。このような観点を支持する証拠の一つに、つぎのような事実がある。つまり、酸化物やふっ化物では相転移に際して、陰イオン8面体は、その形をゆがめることがない。[†] 強誘電的ソフトモードである図46の S_1 も、また SrTiO_3 , LaAlO_3 , KMnF_3 などの構造的相転移に伴う R 臭 Γ_{25} , M 臭 M_3 (図44参照。)も、陰イオン8面体全体としての移動や回転に対応するモードである。ところが、 CsPbCl_3 においては、上述のように、 S_3 は他のモードとほぼ同じ振動数をもつから、陰イオン同志の結合が特に強いとは考えられない。したがって、この物質では、相転移に際して陰イオン8面体自体の形がゆがむような状況が起こることは充分考えられる。事実、 CsPbCl_3 のソフトモードの候補として列挙したモード (P.173 ~ P.178 参照。)のうち、つぎのものは陰イオン8面体の変形を伴うモードである。

Γ 臭 : Γ_{25} ,

X 臭 : M_3 , M'_5 ,

M 臭 : M_1 , M_5 ,

R 臭 : Γ_{15} 。

† ただし、 WO_3 ではそのようなことが起こる。しかし、 WO_3 は A イオンが欠けているペロフスカイト型構造をとり、通常のペロフスカイト型化合物と同列に論ずることはできないと考えられる。

実際に陰イオン8面体のゆがみが存在するか否かは、構造解析の結果によって判断されなければならないが、このような観
点から、 $CsPaCl_3$ の精密な構造解析を行なうことは興味深い。
また、中性子非弾性散乱によって、うねに挙げたようなモードの温度
依存性を調べることも、 Γ_5 近傍における Γ_5 モードの挙動を
調べることは、ともに他のパロフスカイト型化合物の格子振動との
関連から考えて興味深いと思われる。

第5章 結 論

前章までが本研究の内容であるが、最後に、本研究で得られた結論をまとめておこう。

(1) 単結晶作成法について

ブリッジマン法により、良質の大きな単結晶が作成できるが、それ以前に原料粉末をゾーンメルティングによって精製することが、単結晶作成上非常に有効である。

(2) 相転移温度、次数について

室温以上に三つの相転移が存在し、その転移温度および次数は、それぞれ、 47°C (1次)、 42°C (2次)、 37°C (1次) である。

(3) 結晶構造について

室温以上の四つの相を高温がわから順にⅠ相、Ⅱ相、Ⅲ相およびⅣ相と名づけるとき、Ⅰ相は立方晶系に、Ⅱ相は正方晶系に、Ⅲ、Ⅳ相は斜方晶系にそれぞれ属する。結晶軸方向は、Ⅱ、Ⅲ相では立方晶系の軸方向と一致し、Ⅳ相ではC軸はそれに一致するが、a、b軸はそれに対して 45° 傾いている。Ⅲ、Ⅳ相の点群は D_{2h} であると考えられる。また、Ⅳ相では、立方晶系の単位胞を基準として、 $2 \times 2 \times 2$ の超格子構造が存在している。

(4) 双晶除去 (Detwinning) について

C軸は特に外部からの圧力に敏感であり、そのことを利用して軸方向を揃えることができる。 $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ 程度の結晶は、Ⅳ相においても“単分域”にすることができる。

(5) 誘電性について

三つの相転移点で、誘電率は異常を示さなから、これらの相転移は強または反強誘電的相転移ではない。 10 KHz 以下の周波数では、誘電緩和現象が見られるが、これはイオン空孔、不純物、空間電荷分極

などによるものと考えられる。誘電測定の結果は、 42°C の相転移において Cs^{+} イオンの“とび移り”運動に対するエネルギー障壁が、 c 軸に垂直な方向に亘って急激に変化するというモデルで、説明できる。

(6) イオンの変位について

Jensen による NQR の測定結果と, Müller による構造解析の結果とから、 47°C の相転移では、 Cl_1 は変位しないで、 Cl_2, Cl_3 (図38参照)が図4に示した方向に変位を起すことがわかる。また、誘電測定の結果の解析から、 42°C の相転移では、 Cs が変位を起すものと考えられる。

(7) 転移エントロピーについて

比熱測定の結果から得られた転移エントロピーは、 47°C の相転移については $0.25 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{deg})$ 、 42°C と 37°C の相転移に伴うものの和としては、 $0.35 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{deg})$ であった。

(8) 弾性異常について

複合振動子法によって測定された擬立法 $[100]$ 方向のヤング率の逆数は、各転移点で異常を示す。 47°C 、 42°C の転移点においては、階段状の変化に加えて小さなピークが見られる。前者は相転移の秩序度とひずみとの“電歪的”な結合によって説明できると考えられる。後者については、 47°C のそれは臨界揺動の効果であると考えられるが、 42°C のそれについては、 α III相で双晶境界の運動が起ることを考慮すると、その原因について、本測定の結果だけからでは、明確な答が得られない。 37°C では、大きなピークが観測されるが、その原因としては、臨界揺動、双晶境界の運動、音響学的分枝の不安定性などが考えられる。

(9) ラマン散乱について

α IV相におけるラマン散乱の温度依存性の測定により、この相で四つのソフトモードが見出たされた。これらの周波数の2乗は、温度

とともに直線的に変化する。四つのソフトモードのうち、三つは 37°C または 42°C の相転移を、残りの一つは 47°C の相転移を、それぞれ引き起こすものと解釈される。ソフトモードのうちのいくつかは、約 -10°C 以上で過減衰となる。

(10) 相転移の型について

オIV相でいくつかのソフトモードが観測されたことと、転移エントロピーの値とから考えて、三つの相転移はすべて変位型であると考えるのが、妥当であると思われる。しかし、現段階では、このことを断定することはできない。

(11) ソフトモードの対称性について

Tensen による NQR の実験結果、Møller による X 線回折の実験結果と本研究の結論とを総合して考察することにより、相転移に伴う原子変位についていくつかの情報が得られ、可能なソフトモードの範囲をかなり限定することができる。それらは、 47°C の相転移については、 Γ 対 Γ_{25} 、 X 対 M_3 、 M 対 M_1 、 M_3 、 M_5 、 R 対 Γ_{25} であり、 42°C の相転移については、 X 対 M'_5 、 M 対 M'_2 、 R 対 Γ_{15} である。

(12) ペロフスカイト型酸化物およびふっ化物との差異について

従来研究されてきたペロフスカイト型酸化物、ふっ化物と比較すると、この物質の特異性（の一つ）は、陰イオン間の結合力がこれらの物質におけるほど強くはないということである。このことは、遠赤外分光の結果からも推定される。そのために、この物質のソフトモードは、酸化物やふっ化物のそれとは異なって陰イオン 8 面体自体が必ずあるようなものである可能性がある。(9) で述べたモードのうちの多くのものは、そのような原子変位のパターンを持っている。

結 語

以上で CsPaCl_3 の相転移に関する筆者の研究の記述を終える。考察の章においてもしばしば述べたように、この物質についての構造解析のデータが非常に少ないために、相転移について不明な点が多々ある。この物質が、 Cs 、 Pa という重原子を含むために、X線による精密な構造解析はかなりむづかしいと思われるので、将来は中性子回折による構造解析がなされることが望ましい。また、考察の章で説明したように、この物質の格子振動には興味深い点がいくつか存在するから、中性子非弾性散乱による格子振動の研究もなされるべきである。また、相転移に関連した弾性的性質の吟味を深めることも興味深く特に、3K°Cにおける顕著な弾性異常の原因を明らかにすることは是非なされるべきである。

§1.2でも述べたように、本研究の開始時点において、この物質に関する物性測定データが非常に少なかったし、また研究を進めて行くうちに、既存のデータの誤りが数多く発見されたりしたために、いそお、かなり数多くの、種々の実験をみずから行なわなければならなくなった。このことは、時間的にも能力的にもかなりの負担であつたし、またそのために、何々の測定をつきつめて行なうことも、興味深い現象をより深く追求することもできなかったことは残念であつた。

もちろん、どのような研究にも、その研究特有の困難があることは言うまでもないが、本研究のように新しい物質（従来あまり研究対象として採り上げられなかった物質）を研究するうえにも、むづかしい問題が多い。うえに述べたような点はその一例であるが、それよりも、より根本的には、人があまり手をつけない物質に手をつけるのはなぜなのか、どうして、なぜそれがこの物質でなければならぬのかという点を、自分自身で納得の行くまで理解することは、よりむづかしい問題であつた。本研究を開始した意図は大体§1.1に述べたような点にあつたが、すくなく

とも現段階においては、その意図が充分に実現されたとは言いがたい。しかし、うえに述べたような問題を否定的につきつめて考える機会を与えてくれたという点で、本研究は自分自身にとってより勉強になったと思っている。新物質の研究は、ある意味で冒険であり、いかにエネルギーを注入しても、見るべき成果がほとんど挙がらないという事態にもなる危険を食んでいるが、しかしとも角、なんらかの意図をもって（その意図はかならずしも、理論的な言葉で記述できるものであるとは限らないし、ただちに他人を納得せしめうるものではない場合もあるだろう）、従来研究されていなかった物質に手を付けてみようということがなりなれば、物性物理のある面での進歩はないと言ってよいであろう。しかし、つくづく感じたことは、新物質の開発、研究というものは一人の力には余る問題であり、大きな成果を挙げるためには、何人かの人達が組織的に協力して研究を進めるのでなければならぬという点であった。新物質に手を付けるということは、個人的な趣味の問題とも関連しており、筆者もさまざまなタイプの物質が存在するということ自体に興味を抱いているので、今後も機会があれば新物質の開発をやってみたいと思っている。その際には、本研究から学んだ教訓を生かして、もうすこしは要領よく行ないたいものだと考えている。

ともあれ、本研究は CsPaCl_3 に関する研究の基礎的段階でのまとめであり、個々の問題についての突込んだ議論はこれからのことである。この物質のように誘電的にはまったく異常を示さない物質は、従来あまり注目されなかったし、相転移の研究という点からは、実験手段も限定されるため、不利であったが、実験技術の進歩に伴って、このようなタイプの物質も最近では研究対象として採り上げられるようになって来ており、今後ますますそれが発展するものと思われる。

謝 辞

本論文を終えるにあたり、本研究に対してつねに興味を寄せられ、御指導、御鞭撻くださいました沢田正三教授に心から感謝いたします。

本研究の種々の測定、議論におきましては、きわめて多数の方々が、こころよく御指導、御協力くださいました。

通産省電子総合研究所基礎部長、作道恒太郎博士、同研究員、鶴本博海氏は、特に本研究に関心を寄せられ、再三有益な討論をしてください、また、本論文には載せませんでした、 CsPdCl_3 のEPRの測定を御指導くださいました。ラマン散乱の測定に際しましては、東北大理学部伊藤光男教授、日本電子K.K.横山達博士、電気通信大学物理工学科重成武助教授、同高木康成助手、東京大学薬学部坪井正道教授、住友金属工業K.K.寺田実博士の諸氏の御好意により、測定装置を使用させていただき、また測定方法を御指導いただきました。電気通信大学材料科学科丸山信義助教授は、熱膨張測定を指導していただいたほか、多くの有益な討論をしてくださいました。

東京工業大学理学部、浜野勝美助教授は主として弾性率の測定法と結果の解釈について有益な御教示をしてくださいました。同助手八田一郎博士は、とくに弾性的性質、誘電的性質に関する多くの意義深い討論をしてくださいました。また、本研究中の比熱測定は、現在日本電気K.K.に雇われる金子幸雄氏が東工大での卒業研究の一環として筆着との協同研究で行なったものであります。東工大沢田、浜野研究室の大学院のかたかたには、つねつねこころよい御協力をいただきましたし、東京工業大学理学部柳武敏助教授、同助手飯尾勝矩博士を始めとする柳研究室のかたかたにも、実験装置のことなどで、つねに御協力いただきました。

デンマーク工科大学のN. T. Jensen 教授は、筆者の知らなかった CsPaCl_3 に関する同教授の研究について教えてくださり、その論文を送ってくださいました。また、デンマーク Odense 大学の C. K. Møller 教授は転移エントロピーの測定値における、同教授の発表された値と筆者の得た値との大きな相異についての考察を送ってくださいました。この場を借り、以上のかたがたに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) F. S. Galasso: "Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds" (Pergamon Press, Oxford, 1969).
- 2) W. Cochran: Phys. Rev. Letters 3, 412 (1959),
Adv. in Phys. 9, 387 (1960),
Adv. in Phys. 10, 401 (1961).
- 3) P. W. Anderson: Fizika dielektrikov (Akademiya Nauk S. S. S. R. Fizicheskii Inst., im P. N. Lebedeva, Moscow, 1960). [日本語訳は, 日本物理学会編 物理学論文選集 134 P.135.]
- 4) R. Landauer and L. H. Thomas: Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II 4, 424 (1959).
- 5) W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleinman and L. E. Howarth: Phys. Rev. 126, 1710 (1962).
- 6) A. S. Barker, Jr. and M. Tinkham: Phys. Rev. 125, 1527 (1962).
- 7) A. S. Barker, Jr.: "Ferroelectricity" ed. E. F. Weller (Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1967) p. 213.
- 8) R. A. Cowley: Phys. Rev. 134, A981 (1964).
- 9) H. Unoki and T. Sakudo: J. Phys. Soc. Japan 23, 546 (1967).
- 10) P. A. Fleury, J. F. Scott and J. M. Worlock: Phys. Rev. Letters 21, 16 (1968).
- 11) G. Shirane and Y. Yamada: Phys. Rev. 177, 858 (1969).

- 12) J. D. Axe, G. Shirane and K. A. Muller: Phys. Rev. 183, 820 (1969).
- 13) J. F. Scott: Phys. Rev. 183, 823 (1969).
- 14) V. J. Minkiewicz and G. Shirane: J. Phys. Soc. Japan 26, 674 (1969).
- 15) J. D. Axe and G. Shirane: Phys. Rev. B1, 342 (1970).
- 16) L. E. Cross, A. Fouskova and S. E. Cummins: Phys. Rev. Letters 21, 812 (1968).
- 17) T. Yamada, H. Iwasaki and N. Niizeki: J. appl. Phys. 41, 4141 (1970).
- 18) Y. Yamada, G. Shirane and A. Linz: Phys. Rev. 177, 848 (1969).
- 19) 山田安定: 日本物理学会誌 25, 355 (1970).
- 20) M. Lambert and R. Comes: Solid State Commun. 7, 305 (1969).
- 21) C. K. Møller: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 32, No.2 (1960).
- 22) C. K. Møller: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 32, No.15 (1960).
- 23) A. N. Christensen and S. E. Rasmussen: Acta Chem. Scandinavica 19, 421 (1965).
- 24) H. L. Wells: Z. anorg. Chem. 3, 195 (1893).
- 25) C. K. Møller: Nature 22, 1436 (1958).
- 26) 作道恒太郎: 私信.

- 27) F. W. Ainger, C. C. Clark, A. Marsh and P. Waterworth:
Proc. Intern. Meeting on Ferroelectricity, Prague,
1966, Vol.1, p. 295.
- 28) M. Natarajan, S. Ramdas and C. N. R. Rao: Phys.
Letters 29A, 528 (1969).
- 29) T. Sakudo, H. Unoki, Y. Fujii, J. Kobayashi and M.
Yamada: Phys. Letters 28A, 542 (1969).
- 30) N. T. Jensen: J. chem. Phys. 50, 559 (1969).
- 31) J. A. Cape, R. L. White and R. S. Feigelson: J. appl.
Phys. 40, 5001 (1969).
- 32) 神前 熙: 日本物理学会編 "単結晶作成法" (朝倉書
店, 1966年) P. 54.
- 33) 坪井誠太郎: "偏光顕微鏡" (岩波書店, 1959年).
- 34) 小田 孜, 田口 稻男: "X線結晶学" (仁田勇編, 丸善 K.K.,
1959年) P. 458.
- 35) H. D. Megaw: "Ferroelectricity in Crystals" (Methuen
& Co., London, 1957).
- 36) F. Jona and G. Shirane: "Ferroelectric Crystals"
(Pergamon Press, Oxford, 1962).
- 37) A. F. Devonshire: Adv. in Phys. 3, 85 (1954).
- 38) H. Fay and C. D. Brandle: J. appl. Phys. 38, 3405
(1967).
- 39) L. Tisza: "Phase Transformations in Solids" (John
Wiley & Sons Inc., New York, 1951), chap. 1.
- 40) G. F. J. Garlick and A. F. Gibson: Proc. Roy. Soc.
(London) 60, 574 (1948).

- 41) H. Kallman, B. Kramer and A. Permuter: Phys. Rev. 89, 700 (1953).
- 42) R. G. Breckenridge: J. chem. Phys. 16, 959 (1945).
- 43) J. S. Dryden and R. J. Meakins: Disc. Faraday Soc. 23, 39 (1957).
- 44) A. R. Allnatt and P. W. M. Jacobs: J. Phys. Chem. Solids 19, 281 (1961).
- 45) R. J. Friauf: J. chem. Phys. 22, 1329 (1954).
- 46) 中川雄彦: 修士論文(東京工業大学, 1964年).
- 47) 金子幸雄: 卒業論文(東京工業大学, 1969年).
- 48) G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. McCoskey and D. C. Ginnings: J. Res. NBS 57, 67 (1956).
- 49) 作道恒太郎, 鶴木博海: 私信.
- 50) たとえば 生嶋 明: "電気的測定" (飯田修一他編, 朝倉書店, 1966年) P. 278.
- 51) L. Balamuth: Phys. Rev. 45, 715 (1934).
- 52) J. F. Nye: "Physical Properties of Crystals" (Oxford Univ. Press, London, 1957).
- 53) M. Born and K. Huang: "Dynamical Theory of Crystal Lattices" (Oxford Univ. Press, London, 1954).
- 54) H. Thomas: IEEE Trans. Magnetism Mag-5, 874 (1969).
- 55) P. A. Fleury and J. M. Worlock: Phys. Rev. 174, 613 (1968).
- 56) L. Rimai and J. L. Parsons: Solid State Commun. 5, 387 (1967).

- 57) A. Pinczuk, W. Taylor, E. Burstein and I. Lefkowitz:
Solid State Commun. 5, 429 (1967).
- 58) L. Rimai, J. L. Parsons, J. Y. Hickmott and T. Nakamura:
Phys. Rev. 168, 623 (1967).
- 59) M. DiDomenico, Jr., S. H. Wemple, S. P. S. Porto
and R. P. Bauman: Phys. Rev. 174, 522 (1968).
- 60) 吉永 弘 : 日本物理学会誌, 24, 346 (1969).
- 61) Y. H. Pao and J. E. Griffiths: J. Opt. Soc. America
56, 8 (1966); ibid 56, 1679 (1966).
- 62) I. P. Kaminow and T. C. Damen: Phys. Rev. Letters
20, 1105 (1968).
- 63) 弘 津 俊 輔 ; 未発表.
- 64) 岡 小 天, 中 田 修 : "固体誘電体論" (岩波書店, 1960年).
- 65) N. F. Mott and R. W. Gurney: "Electronic Processes
in Ionic Crystals" (Dover Pub. Inc., New York, 1964).
- 66) W. P. Mason and B. T. Matthias: Phys. Rev. 74, 1622
(1948).
- 67) R. Comès, M. Lambert and A. Guinier: Solid State
Commun. 6, 715 (1968).
- 68) E. M. Brody and H. Z. Cummins: Phys. Rev. Letters
21, 1263 (1968).
- 69) R. A. Cowley, W. J. L. Buyers and G. Dolling: Solid
State Commun. 7, 181 (1969).
- 70) J. F. Scott and J. P. Remeika: Phys. Rev. B1, 4182
(1970).

- 71) E. Pytte and J. Feder: Phys. Rev. 187, 1077 (1969).
- 72) K. S. Aleksandrov, L. M. Reshchikova and B. V. Beznosikov: Soviet Phys.—Solid State 8, 2904 (1967).
- 73) W. Rehwald: Solid State Commun. 8, 607 (1970).
- 74) B. Lüthi and T. J. Moran: Phys. Rev. B2, 1211 (1970).
- 75) J. C. Slonczewski and H. Thomas: Phys. Rev. B1, 3599 (1970).
- 76) E. J. O'Brien and T. A. Litovitz: J. appl. Phys. 35, 180 (1964).
- 77) A. Laubereau and R. Zurek: Z. Naturforsch. 25a, 391 (1970).
- 78) G. Rupprecht and W. H. Winter: Phys. Rev. 155, 1019 (1967).
- 79) R. O. Bell and G. Rupprecht: Phys. Rev. 129, 90 (1963).
- 80) E. Pytte: Phys. Rev. B1, 924 (1970).
- 81) J. Feder and E. Pytte: Phys. Rev. B1, 4803 (1970).
- 82) G. Shirane, V. J. Minkiewicz and A. Linz: Preprint (to be published).
- 83) W. Cochran and A. Zia: Phys. Status Solidi 25, 273 (1968).
- 84) J. C. Slater: Phys. Rev. 78, 748 (1950).
- 85) J. R. Tessman, A. H. Kahn and W. Shockley: Phys. Rev. 92, 890 (1953).
- 86) J. D. Axe: Phys. Rev. 157, 429 (1967).
- 87) 弘津俊輔: 未発表.

- 88) I. B. Bersuker : Phys. Letters 20, 589 (1966).
- 89) B. D. Silverman: Proc. Int. Meeting on Ferroelectricity, Prague, 1966.
- 90) 弘津俊輔 : 日本物理学会第25回年会講演 (1970年 10月).
- 91) J. Harada and G. Honjo: J. Phys. Soc. Japan 22, 45 (1967).
- 92) J. Harada, J. D. Axe and G. Shirane: Preprint (to be published).
- 93) R. I. Joseph and B. D. Silverman: J. Phys. Chem. Solids 24, 1349 (1963).

附 録

変位型相転移の分類について

SrTiO_3 における 105°K の相転移が新しいタイプの変位型相転移であることが見出されて以来、^{A-1 ~ A-3)} この相転移は構造的相転移と呼ばれているが、なかにはこれを反強誘電的相転移と呼ぶ研究者もいて、^{A-4 ~ A-7)} その名称に關しては混乱を示している。以前は、反強誘電体に対しては、すくなくとも強誘電体と同程度に厳密なくここでは厳密という言葉は相対的な尺度として使っている。強誘電体の定義が、それ自体として厳密なものであるかどうかは、別の問題である。) 定義が存在した。従来の強誘電性(および反強誘電性)についての成書によると、それはつぎのようなものである。^{A-8, A-9)} 「反強誘電相は、反極性構造をもち、全体としては分極を示さないが外部電場によって極性構造に移り変わるようなものである。どうして、そのような相を持つものが、反強誘電体である。」外部電場によって極性構造に移り変わるということは、外部電場によって強誘電相が誘起されるということであり、反強誘電体においては反強誘電相と強誘電相とが、エネルギー的にきわめてわずかに違わないということを意味している。

反強誘電的相転移において、誘電率は強誘電的相転移におけると同様にキュリー-フイスの式に従うような温度依存性を示すが、このことはソフトモード理論ではつぎのように説明されている。(以下、変位型の反強誘電体についてだけ考える。) 変位型の反強誘電体では、高温相のブリルアンゾーンを中心(Γ点)および、それ以外の点(ゾーン境界または、Γ点以外のゾーン内部の点)に、ともにソフトモードがある。それらの振動数をそれぞれ ω_f , ω_a とすると、それらは

$$\omega_{\pm}^2(0, \bar{\alpha}_1) = A_1 (T - T_1),$$

(A-1)

$$\omega_a^2(\bar{\beta}_2, \bar{\gamma}_2) = A_2 (T - T_2)$$

のような温度依存性を示す。ここに、 α は分枝を区別する番号を、 β は波数を示し、 A_1, A_2 は定数であり、一般に $T_1 \neq T_2$ である。反強誘電的相転移は、この二つのソフトモードが同じ温度で凍結することによって引き起こされる。誘電率のキュリー-ワイス則は Γ 点にあるソフトモードによる効果であり、転移点以下での超格子構造は Γ 点以外の場所にあるソフトモードによって生じる。

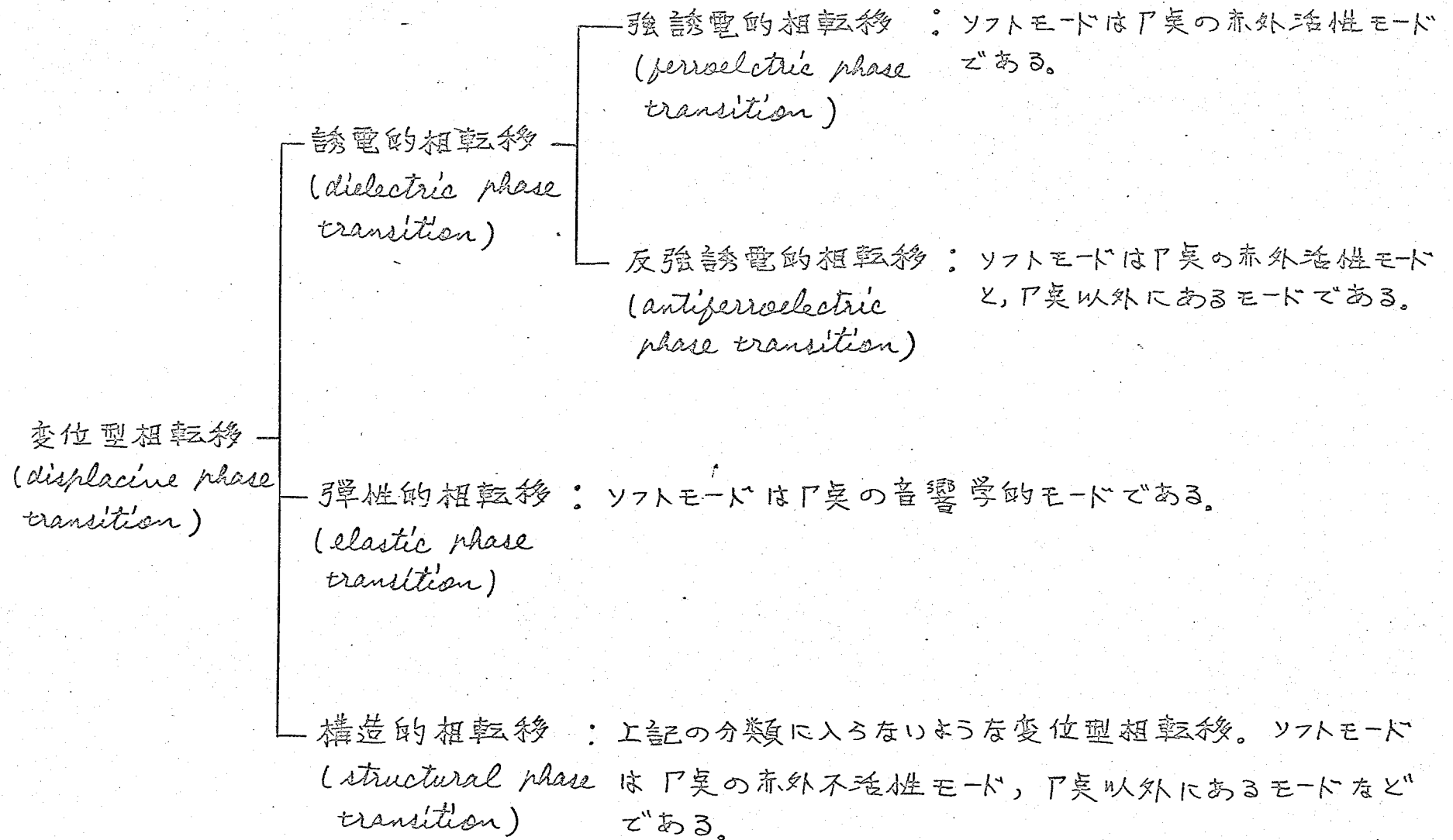
SrTiO_3 の 105°K の相転移を反強誘電的相転移と呼ぶことは、すくなくとも従来の定義からははずれていることは、上述のことから明らかである。この場合には、ソフトモードは R 点にしか存在しないから、誘電率のキュリー-ワイス則はもちろん成立しない。反強誘電的相転移との類似点はソフトモードがゾーン境界に存在するために、転移点以下で超格子構造が現われるという点だけである。したがって、このような相転移を反強誘電的相転移と呼ぶためには、反強誘電的相転移の定義をつむのように変更しなければならない。すなわち、「ソフトモードが Γ 点以外に存在するために、(Γ 点にソフトモードが存在するかしないかは問わない。) 転移点以下で、超格子構造が現われるような相転移を、反強誘電的相転移という。」というようにである。しかし、 SrTiO_3 の相転移と、たとえば PbZrO_3 のそれとを同じ反強誘電的相転移として統一することは、適当でないと思われる。というのは、 PbZrO_3 で、 Γ 点のソフトモードと Γ 点以外の場所に存在するそれとが同じ温度で凍結するということは、これらのモード間に、 SrTiO_3 には存在しないような特殊な相互作用が働いている結果であるうと、考えられるからである。事実、 SrTiO_3 でも、

「真にソフトモードが存在しているか、これは 105°K の相転移とはまったく無関係である。そのような相互作用が存在するために、 PaZrO_3 の相転移では誘電率に対してキュリー-ワイス則が成立し、それがその相転移の大きな特徴となっているのであるから、このような挙動をまったく示さないようなものとは別のカテゴリーに分類する方が、すくなくとも現在ではより適切であろう。

以上のような観測から、本論文では、 CsPaCl_3 の相転移を構造的相転移と呼んで反強誘電的相転移と区別したわけであるが、前者は現在よく使われている術語であるとはいえ、あまり適切なものではない。というのは、固体の相転移はすべて、なんらかの意味で構造変化を伴うものであるからである。もともとこの言葉は、ソフトモードによって起こる相転移でありながら、誘電的にはまったく異常を示さないうえ、構造変化しか起こらないという点を強調する意味で使われたものであろう。

本論文中、§ 1.1 および § 3.2 ででも述べたように、変位型相転移ではそのソフトモードの種類によって、多くの異なったタイプの相転移が起こる。それらを、格子振動の立場から分類してみると、表 A-1 のようになる。ただしこの分類は、ごく簡単な、概念的なものであって、実際にはこれらのうちの二つの複合型なども可能であるとし、また、この表には含まれていないような新しいタイプの相転移が将来見つかることも考えられる。

内容が明確になってさえいるならば、分類や呼び名はそれほど重要ではないと考える人がいるかもしれないが、すくなくとも無用の混乱や誤解を避けるに必要な程度には、学術用語の定義を確立しておくことが必要であると思われる。



[表A-1] 変位型相転移の分類

参考文献 (附録)

- A-1) H. Unoki and T. Sakudo: J. Phys. Soc. Japan 23,
546 (1967).
- A-2) P. A. Fleury, J. F. Scott and J. M. Worlock: Phys.
Rev. Letters 21, 16 (1968).
- A-3) G. Shirane and Y. Yamada: Phys. Rev. 177, 858 (1969).
- A-4) R. A. Cowley, W. J. L. Buyers and G. Dolling: Solid
State Commun. 7, 181 (1969).
- A-5) P. B. Miller and P. C. Kwok: Solid State Commun.
5, 57 (1967).
- A-6) G. Shirane: J. Phys. Soc. Japan 28, Supple., 21
(1970).
- A-7) W. J. L. Buyers, R. A. Cowley and G. L. Paul: J.
Phys. Soc. Japan 28, Supple., 242 (1970).
- A-8) F. Jona and G. Shirane: "Ferroelectric Crystals"
(Pergamon Press, Oxford, 1962).
- A-9) W. Kanzig: "Ferroelectrics and Antiferroelectrics"
in "Solid State Physics" ed. F. Seitz and D. Turnbull
(Academic Press, London, 1957) Vol. 4, p.1.