

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	六方晶ABX ₃ 型Jahn-Teller結晶の構造相転移の研究
Title(English)	
著者(和文)	田中秀数
Author(English)	HIDEKAZU TANAKA
出典(和文)	学位:理学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第1543号, 授与年月日:1986年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:永田一清
Citation(English)	Degree:Doctor of Science, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第1543号, Conferred date:1986/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

a-68

六方晶 ABX_3 型 Jahn-Teller 結晶の
構造相転移の研究

田中秀数

目 次

第一章 序 論

§ 1-1	初めに	1
§ 1-2	八面体 CrCl_6 及び CuCl_6 でのヤーン=テラー効果	7
§ 1-3	本論文の構成	12

第二章 結晶構造と従来の研究のまとめ

§ 2-1	結晶構造のまとめ	14
§ 2-2	従来の研究のまとめ	22

第三章 面を共有する八面体の結合と鎖内の基底状態

§ 3-1	面を共有する八面体の結合	34
§ 3-2	鎖内の基底状態	37

第四章 中間相の考察及び相転移の描像

§ 4-1	RbCrCl_3 の中間相	45
§ 4-2	RbCuCl_3 の中間相	49
§ 4-3	相転移の描像	52

第五章 分子場近似

§ 5-1	鎖間相互作用及び本章の序	53
§ 5-2	実効鎖間相互作用	55
§ 5-3	CsCuCl_3 の場合	59
§ 5-4	CsCrCl_3 と RbCrCl_3 の場合	64
§ 5-5	CsCrCl_3 と RbCrCl_3 での歪みと振動モードの結合	68
§ 5-6	RbCuCl_3 の場合	70

§ 5-7	鎖内擬スピン相互作用と鎖間相互作用が同程度の強さを有する場合	79
-------	--------------------------------	----

第六章	まとめ及び今後の問題	81
-----	------------	----

謝 辞		85
-----	--	----

付録 I	試料の作成法	86
------	--------	----

参考文献		88
------	--	----

第一章 序 論

§ 1-1 初めに

一価及び二価の陽イオン A^+ , B^{2+} とハロゲンイオン X^- とからなり、化学式 ABX_3 で表わされる化合物は数多く知られている。これらの化合物の多くは六方晶の $CsNiCl_3$ 型構造を有している。¹⁾ 図 1-1 はその $CsNiCl_3$ 型構造を図示したものである。二価の陽イオン B^{2+} を中心とする八面体 BX_6 が面を共有して結晶の c 軸方向に連なる鎖構造を形成していることが、この構造の特徴である。上の化学式 ABX_3 で表わされる化合物には、何らかの理由で $CsNiCl_3$ 型構造の少し変形した構造を有するものが幾つかある。ここでは、 $CsNiCl_3$ 型及びその変形した構造を有するものを総称して、「六方晶 ABX_3 型結晶」と呼ぶ。表 1-1 は、今日までに知られている六方晶 ABX_3 型結晶とその格子定数をまとめたものである。

この ABX_3 型結晶の物性の研究は、ここ十年間程、磁性を中心に活発に行われている。鎖間での B^{2+} イオン間の距離は鎖内のそれの約 2.4 倍である。その為、 B^{2+} イオンが Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} 等の磁性イオンの場合、鎖内と鎖間のスピンの間の交換相互作用の大きさの比は $1:10^{-2} \sim 10^{-3}$ となり、結晶は良い一次元磁性体となる。^{3, 4)} 結晶の c 軸に垂直な面、すなわち c 面内では B^{2+} イオンは三角格子を形成している。鎖間の交換相互作用は、知られている化合物全てで反強磁性的であるので、磁気相転移の振舞いは三角格子反強磁性体でのフラストレーションの問題と関連して、最近特に興味を持たれている。¹⁾

磁性イオンであり、且つヤーン=テラーイオンでもある Cr^{2+} イオン及び Cu^{2+} イオンが B^{2+} イオンの位置にあるとき、結晶は $CrCl_6$ 、或いは $CuCl_6$ 八面体の変形に起因する構造相転移を起こす。⁵⁻⁹⁾ 我々は今、この構造相転移に注目する。図 1-2 は、四種の化合物 $CsCuCl_3$, $CsCrCl_3$, $RbCrCl_3$ 及び $RbCuCl_3$ における相転移温度と各相での空間群を示したものである。高温相の構造はいずれも高対称の $CsNiCl_3$ 型構造であるが、温度を下げると相転

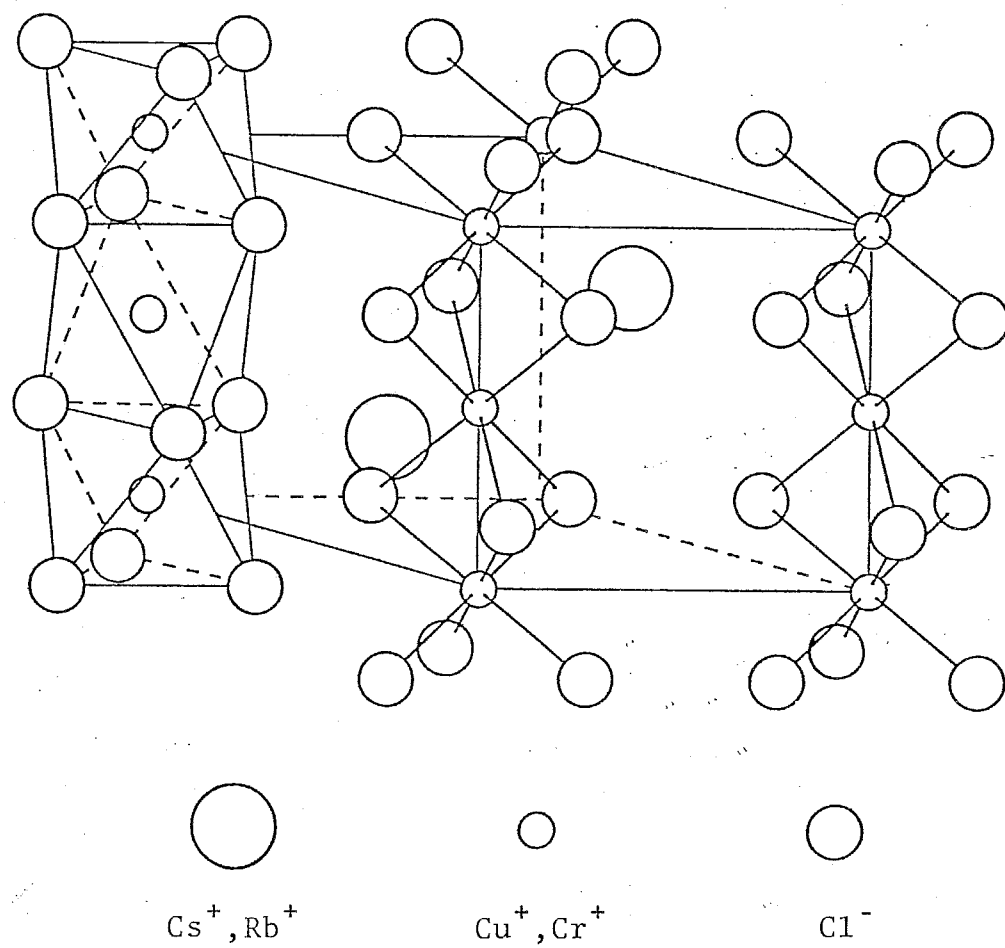


図 1-1 CsCuCl_3 , CsCrCl_3 , RbCrCl_3 , RbCuCl_3 の高温構造
(CsNiCl_3 構造)

表 1-1

物質名	格子定数		空間群	文献
	a (Å)	c (Å)		
CsMgCl ₃	7.27	6.19	P6 ₃ /mmc	1)
CsMgBr ₃	7.61	6.50	P6 ₃ /mmc	1)
CsMgI ₃	8.20	7.00	P6 ₃ /mmc	1)
CsVCl ₃	7.23	6.03	P6 ₃ /mmc	1)
CsVBr ₃	7.56	6.32	P6 ₃ /mmc	1)
CsVI ₃	8.21	6.81	P6 ₃ /mmc	1)
RbMnBr ₃	7.36	6.25	P6 ₃ /mmc	1)
CsMnBr ₃	7.61	6.52	P6 ₃ /mmc	1)
CsMnI ₃	8.20	6.96	P6 ₃ /mmc	1)
(CH ₃) ₄ NMnCl ₃	9.15	6.49	P6 ₃ /m	1)
(CH ₃) ₄ NMnBr ₃	9.41	6.78	P6 ₃ /m	1)
RbFeCl ₃	7.05	6.02	P6 ₃ /mmc	1)
CsFeCl ₃	7.25	6.05	P6 ₃ /mmc	1)
RbFeBr ₃	7.38	6.28	P6 ₃ /mmc	1)
CsFeBr ₃	7.51	6.31	P6 ₃ /mmc	1)
TlFeCl ₃	6.98	6.01	P6 ₃ mc	2) - (a)
(NH ₄)FeCl ₃	7.02	6.06	P6 ₃ mc	2) - (a)
RbCoCl ₃	7.00	6.00	P6 ₃ /mmc	1)
CsCoCl ₃	7.19	6.03	P6 ₃ /mmc	1)
RbCoBr ₃	7.29	6.19	P6 ₃ /mmc	1)
CsCoBr ₃	7.53	6.32	P6 ₃ /mmc	1)
TlCoCl ₃	6.91	5.98	P6 ₃ mc	2) - (a)
(NH ₄)CoCl ₃	6.97	6.01	P6 ₃ /mmc	2) - (a)
CsNiF ₃	6.23	6.22	P6 ₃ /mmc	1)
RbNiCl ₃	6.95	5.90	P6 ₃ /mmc	1)
CsNiCl ₃	7.18	5.93	P6 ₃ /mmc	1)
RbNiBr ₃	7.27	6.21	P6 ₃ /mmc	1)

表 1-1

物質名	格子定数		空間群	文献
	a(A)	c(A)		
CsNiBr ₃	7.60	6.50	P6 ₃ /mmc	1)
CsNiI ₃	8.00	6.77	P6 ₃ /mmc	2) - (b)
(NH ₃) ₄ NNiCl ₃	9.02	6.11	P6 ₃ /m	1)
(NH ₃) ₄ NNiBr ₃	9.35	6.35	P6 ₃ /m	1)
TlNiCl ₃	6.86	5.88	P6 ₃ mc	2) - (a)
NH ₄ NiCl ₃	6.92	5.92	P6 ₃ /mmc	2) - (a)
CsCdCl ₃	7.42	6.13 × 3	P6 ₃ /mmc	2) - (a)
CsCdBr ₃	7.68	6.72	P6 ₃ /mmc	1)
(CH ₃) ₄ NCdCl ₃	9.14	6.72	P6 ₃ /m	1)
RbCuCl ₃	a=11.93 b=6.97	6.16	Pbcn	7)
CsCuCl ₃	7.22	6.03 × 3	P6 ₁ 22	35)
(CH ₃) ₄ NCuCl ₃	a=9.08 b=9.09	6.48 × 5	P2 ₁	2) - (c)
RbCrCl ₃	a=12.22 b=7.04	6.25	C2/m	6)
CsCrCl ₃	7.26	6.22	P6 ₃ /mmc	6)
RbCrBr ₃	a=12.89 b=7.43	6.59	C2/m	6)
CsCrBr ₃	7.59	6.51	P6 ₃ mc	2) - (d)
RbCrI ₃	a=13.77 b=8.00	7.07	C2/m	2) - (e)
CsCrI ₃	8.11	6.92	P6 ₃ /mmc	2) - (f)
(CH ₃) ₄ NCrCl ₃	9.13	6.51	P6 ₃ /m	2) - (g)

表 1-1 六方晶 ABX₃ 型結晶とその格子定数, 及び空間群(室温)。
結晶が斜方晶系、或いは単斜晶系の場合は、a、b両軸方向の格子定数を
記入してある。記号(×3)と(×5)はC軸方向の周期がCsNiCl₃型
構造での周期の3倍と5倍であることを意味する。

CsCuCl_3	$P6_122$ or $P6_522$		$P6_3/\text{mmc}$
	六方晶系	420K	六方晶系
CsCrCl_3	C2	$P6_3/\text{mmc}$	
	单斜晶系 170K	六方晶系	
RbCrCl_3	C2	$C2/m$	$P6_3/\text{mmc}$
	单斜晶系 197K	单斜晶系 469K	六方晶系
RbCuCl_3	C2	Pbcn	$P6_3/\text{mmc}$
	单斜晶系 260K	斜方晶系 339K	六方晶系

図 1-2 相転移温度と空間群。

移し対称性の低い構造に移る。 Rb Cr Cl_3 と Rb Cu Cl_3 では逐次相転移が起こり、高温相と低温相の間に中間相が存在する。高温相では八面体 Cr Cl_6 或いは Cu Cl_6 は僅かに三方対称に変形しているが、ほぼ正八面体をしている。中間相、低温相では八面体は正方対称や斜方対称に変形し、一次元鎖内でその変形した八面体は独特な配列をしている。各相での構造の特徴は次章で詳しく述べることにする。

Cs Cu Cl_3 の構造相転移は Kroese 等によって初めに発見された。⁵⁾ 単結晶が比較的容易に得られること、そして低温相で大変にめずらしい螺旋状の鎖構造が現われることで、 Cs Cu Cl_3 の構造相転移は実験的に、また理論的に数多くの研究がなされている。¹⁰⁻¹⁹⁾

Cs Cr Cl_3 、 Rb Cr Cl_3 及び Rb Cu Cl_3 の構造相転移は最近発見され、⁶⁻⁹⁾ Rb Cr Cl_3 と Rb Cu Cl_3 では逐次相転移が起こることが分かった。上の三つの化合物の研究は、結晶の作成が容易ではないこともあり、 Cs Cu Cl_3 ほどに多くはないが、幾つかの物理量が相転移点で異常を示すことが分っている。²⁰⁻²²⁾

構造相転移の理論的説明は何人かの人が試みている。まず Landau の現象論の立場から Kroese と Maaskant²³⁾ そして Hirotsu¹¹⁾ が Cs Cu Cl_3 について、Perez-Mato 等²⁴⁾ と Mañes 等²⁵⁾ が Cs Cr Cl_3 及び Rb Cr Cl_3 について論じている。また微視的立場(擬スピン-フォノン相互作用²⁶⁾の立場)から Khomskii¹³⁾ と Lee¹⁴⁾ が Cs Cu Cl_3 について、Harada²⁷⁾ が Rb Cu Cl_3 について論じている。最近 Crama と Maaskant²⁸⁾ は、Höcne 等の理論²⁹⁾ に基づく Potts 模型の立場よりここで扱っている四種のヤーン=テラー結晶の構造相転移を論じている。

我々は本論文においてこれらとは違った観点より構造相転移を論じ、微視的立場より、その相転移の統一的描像を作ることを試みる。そこでまず次節において八面体配位子場中の Cr^{2+} イオン及び Cu^{2+} イオンの電子状態と八面体 Cr Cl_6 及び Cu Cl_6 の示すヤーン=テラー効果について簡単に復習し、その八面体のエネルギー状態について考察する。

§ 1-2 八面体 CrCl_6 及び CuCl_6 でのヤーン=テラー効果

八面体配位子場中での Cr^{2+} イオンと Cu^{2+} イオンの $3d$ 電子のエネルギー準位は同等であって、図 1-3 に示されたようになる。 Cu^{2+} イオンの $3d$ 電子状態 d^9 は Cr^{2+} イオンの $3d$ 電子状態 d^4 に球対称である電子配置 d^5 を加えたものであるので、結晶場中での Cr^{2+} イオンと Cu^{2+} イオンの $3d$ 電子のエネルギー準位は同等なものとなる。図 1-3 (a) にあるように三方対称場中では、 T_{2g} 状態が E_g 状態と A_{1g} 状態に分裂するものの、基底状態である E_g 状態は分裂せず、二重縮退はそのまま残る。一方 (b) 図にあるように正方対称、或いは斜方対称場中では E_g 状態は A_{1g} と B_{1g} の縮退のない状態に分裂、基底状態 (A_{1g} 状態) のエネルギーは下がる。この為には八面体は正方対称、或いは斜方対称に変形した方がエネルギー的に安定である。

このような性質を持つ八面体 CrCl_6 及び CuCl_6 のポテンシャルエネルギーは、図 1-4 にある八面体の E_g 振動モードの基準座標 Q_2 、 Q_3 を用いて

$$V(Q_2, Q_3) = \frac{1}{2} K (Q_2^2 + Q_3^2) + A \begin{bmatrix} -Q_3 & Q_2 \\ Q_2 & Q_3 \end{bmatrix} \quad (1-1)$$

のように表わせる。³⁰⁾ 第一項は E_g モードの振動ポテンシャルで K は力定数である。第二項は二重縮退した電子状態 (E_g 状態) と八面体の E_g 振動モードとの一次の結合を表わしており、 A はその結合定数である。電子の E_g 状態と八面体の E_g モードの相互作用を H_{en} とし、 E_g 状態の電子の波動関数を $\Psi_{Eg\mu}$ 、 $\Psi_{Eg\nu}$ としたとき、第二項の各行列要素は $\langle \Psi_{Eg\gamma} | H_{\text{en}} | \Psi_{Eg\gamma'} \rangle$ ($\gamma, \gamma' = \mu, \nu$) で与えられる。ここで平面極座標

$$Q_2 = Q \sin \theta, \quad Q_3 = Q \cos \theta \quad (1-2)$$

を用いて (1-1) 式を対角化すると、その固有値 $V^{\pm}(Q, \theta)$ は

$$V^{+}(Q, \theta) = \frac{1}{2} K Q^2 + |A| Q, \quad (1-3)$$

$$V^{-}(Q, \theta) = \frac{1}{2} K Q^2 - |A| Q \quad (1-4)$$

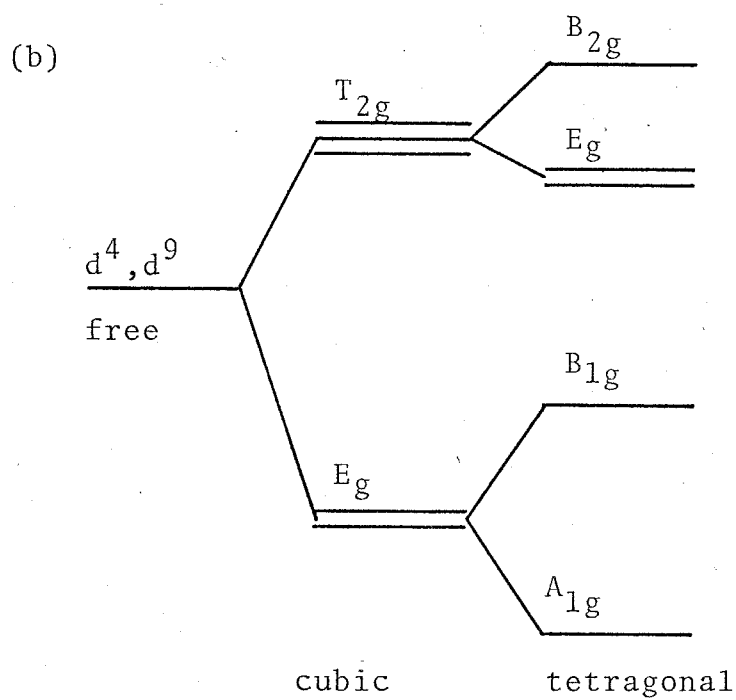
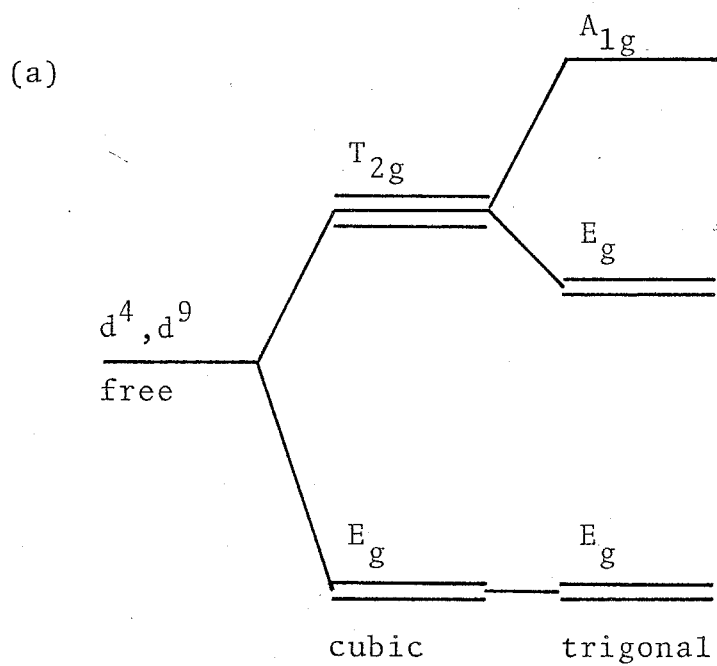


図1-3 結晶場中の3d電子($Cr^{2+}: d^4$, $Cu^{2+}: d^9$)のエネルギー準位。

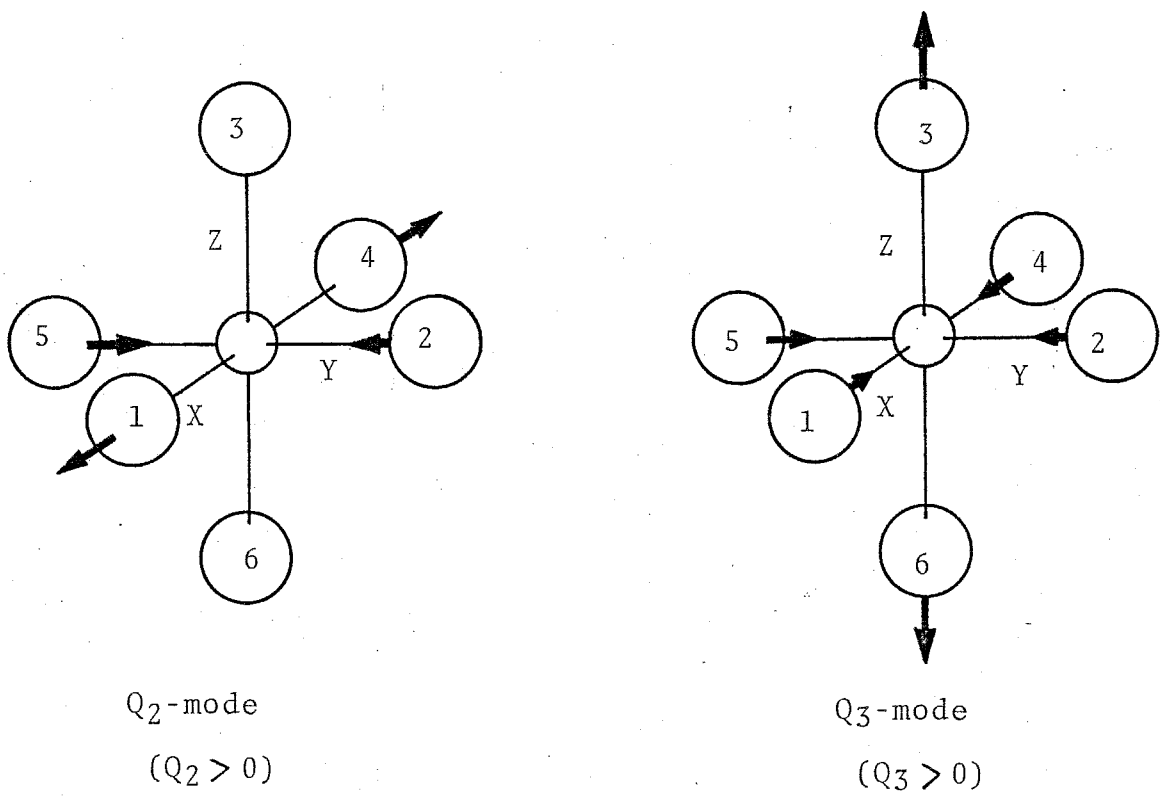


図1-4 ハ面体の E_g 振動モード Q_2 及び Q_3 。 Q_2 -, Q_3 -モードはそれぞれ

$$Q_2 = (1/2) (X_1 - X_4 - Y_2 + Y_5)$$

$$Q_3 = (1/\sqrt{12}) (2Z_3 - 2Z_6 - X_1 + X_4 - Y_2 + Y_5)$$

で与えられる。

と求まる。³¹⁾ 固有値 $V^{\pm}(Q, \theta)$ は図1-5にある「メキシカンハット」と呼ばれるポテンシャル面を形成する。そして八面体を形作る Cl^- イオンはこの上を運動することになる。低い方のポテンシャル $V^-(Q, \theta)$ は $Q = Q_0 = |A|/K$ で最小値

$$V^-(Q_0, \theta) = -\frac{1}{2} A^2/K \quad (1-5)$$

をとる。(1-5)式の右辺の絶対値はヤーン=テラー エネルギー (E_{JT}) と呼ばれる。すなわち $E_{JT} = A^2/2K$ 。 $Q = Q_0$ における $V^+(Q, \theta)$ と $V^-(Q, \theta)$ の値の差 (ΔE) とヤーン=テラー エネルギー E_{JT} との間には $\Delta E = 4E_{JT}$ という関係がある。 ΔE は図1-3(b)にある A_{1g} と B_{1g} 状態間のエネルギー差に対応するので、光吸収の実験よりヤーン=テラー エネルギーを見積ることが出来る。 Cs Cu Cl_3 については Laiho 等のデータ¹⁰⁾ より E_{JT} は温度に1て $E_{JT}/k_B \simeq 3000 \text{ K}$ と見積られ、また Cs Cr Cl_3 と Rb Cr Cl_3 については Alcocer 等のデータ³³⁾ より $E_{JT}/k_B \simeq 2400 \text{ K}$ と見積られる。実際の結晶では八面体は孤立してはいないので、実測された ΔE には、八面体間の相互作用の寄与が含まれていると思われる。しかし、上で見積った値は真のヤーン=テラー エネルギーの目安とはなる。これらの値から、今扱っている四種の化合物でのヤーン=テラー エネルギーは、相転移温度に比べ大変高いことが分かる。従って、それぞれの八面体のエネルギー状態は興味ある温度範囲においてポテンシャル $V^-(Q, \theta)$ の底付近に限られる。これは、電子の E_g 状態の二重縮退は低温相や中間相においてだけでなく高温相においても解けていることを意味する。我々は高温相での高対称の八面体は変形した八面体の統計的平均状態であるところでは考える。八面体の変形の振幅 Q は $Q = Q_0$ に固定され、その自由度は無くなっているが、位相 θ に関する自由度は残っている。故に、相転移は位相の固定によって起こるものと解釈される。

(1-3) と (1-4) 式の右辺は位相 θ を含まないので図1-5のポテンシヤ

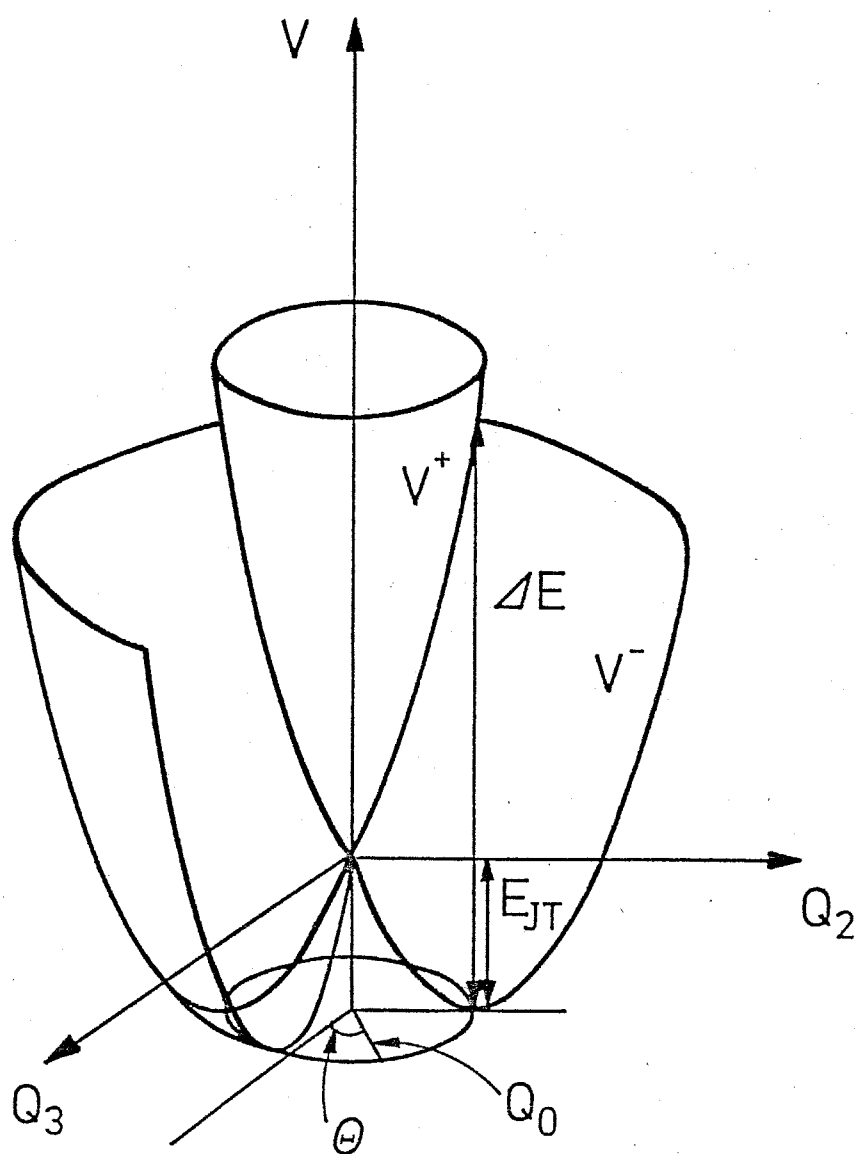


図1-5 ポテンシャル曲面 $V^+(Q, \theta)$ と $V^-(Q, \theta)$ 。文献32)より。

ル面は θ に依存しない。しかし、八面体の E_g 振動モードの非調和項

$$B Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2) \quad (1-6)$$

と電子状態と八面体の E_g 振動モード間の高次の結合

$$C \begin{bmatrix} -(Q_2^2 - Q_3^2) & 2 Q_2 Q_3 \\ 2 Q_2 Q_3 & (Q_2^2 - Q_3^2) \end{bmatrix} \quad (1-7)$$

を考慮すると、 $V^\pm(Q, \theta)$ は、

$$V^+(Q, \theta) = \frac{1}{2} K Q^2 + |A| Q + (B Q - \frac{|A|}{A} C) Q^2 \cos 3\theta, \quad (1-8)$$

$$V^-(Q, \theta) = \frac{1}{2} K Q^2 - |A| Q + (B Q + \frac{|A|}{A} C) Q^2 \cos 3\theta \quad (1-9)$$

となり、ポテンシャル $V^\pm(Q, \theta)$ の底に三つの安定な点が出る。^{31, 34)} 上の式で B と C はそれぞれ力定数と結合定数である。(1-9)式の第三項は「ワーピング項」と呼ばれる。係数 $(B Q + |A| C / A)$ が負であれば $\theta = 0, 2\pi/3, 4\pi/3$ が安定となる。この三つの点は八面体がそれぞれ z 軸、 x 軸、 y 軸に沿って正方対称に伸びた場合に相当する。一方その係数が正であれば $\theta = \pi/3, \pi, 5\pi/3$ で安定となる。すなわち八面体が、三軸のどれかに沿って縮んだ方が安定である。ここで取り上げている四種の化合物では全ての八面体が低温相で正方対称に伸びているので、先の係数はこれらの化合物では負であると思われる。

§ 1-3 本論文の構成

我々は本論文において CsCuCl_3 , CsCrCl_3 , RbCrCl_3 として RbCuCl_3 でのヤーン=テラー効果に起因した構造相転移を微視的立場より論じ、相転移の統一的描像を作ることを試みる。本論文の構成は以下のようなものである。

まず第二章において各相の構造の特徴をまとめ、 Q_3 - Q_2 平面上に構造を記

述する。また四種のヤーン＝テラー結晶に関する実験的研究のまとめを行なう。

第三章では面を共有する八面体の結合を考察し、擬スピン σ_j を用いて八面体間の結合を表わす。すなわち、二つの八面体間の位相差 $\Delta\theta_{j,j+1}$ を $\Delta\theta_{j,j+1} = (2\pi/3)\sigma_{j,j+1}$ と記述する。そして鎖内の擬スピン間に Ising 模型を適用して一次元鎖の基底状態を調べる。

第四章では、 RbCrCl_3 と RbCuCl_3 で見られる中間相を考察し、低温相に矛盾なく無理なくつながる中間相の構造を微視的立場より考える。そして各相の模型と相転移の描像を示す。

第五章において、鎖間の相互作用を導入し、分子場近似を用いて統計力学的に四章で提出した相転移の描像を調べる。また歪と振動モードの結合が相転移に及ぼす影響を調べる。

最後に第六章において全体のまとめを行なう。

第二章 結晶構造と従来の研究のまとめ

§ 2-1 結晶構造のまとめ

この節では四種のヤーン=テラー結晶 Cs Cu Cl_3 、 Cs Cr Cl_3 、 Rb Cr Cl_3 及び Rb Cu Cl_3 *) の各相での結晶構造のまとめを行なう。中間相、低温相では特に変形した八面体の配列の仕方に注目する。一般に Q_2 モードと Q_3 モードの線型結合で与えられる変形を有した二つの八面体を面を共有させ予備なく結合することは出来ない。それ故、実際の結晶中では八面体の変形に他のモードが関与するが、ここでは、議論を簡潔にする為に最も重要な Q_2 モードと Q_3 モードのみを考慮する。従って八面体の変形は Q_3 - Q_2 平面上の半径 Q_0 の円周上の一点で指定される。例えば、 z 軸、 x 軸及び y 軸に沿った伸び変形は、それぞれ円周上の $\theta = 0, 2\pi/3, -2\pi/3$ の点に対応する。またその三軸に沿う縮んだ変形は $\theta = \pi, -\pi/3, \pi/3$ に対応する。

Cs Ni Cl_3 型構造には単位胞に二つの八面体が含まれているので、八面体の変形を記述するための座標の採り方に少々問題が残る。ここでは、その座標を図 2-1 にあるように採ることとする。同種の主軸 x 、 y 、 z は C 軸に沿って互いにつながっている。 Q_2 モードと Q_3 モードは共にゲラーデのモードなので、座標を右手系、或いは左手系のどちらに採っても問題はない。

(A) Cs Cu Cl_3

Cs Cu Cl_3 は 420 K で高対称の Cs Ni Cl_3 型構造から、同じ六方晶系であるが複雑な構造へ相転移する。⁵⁾ 高温相の空間群は $P6_3/mmc$ であり、低温相の空間群は $P6_122$ 或いは $P6_522$ である。^{5, 35-37)} 相転移は一次転移で、転移点以下では C 軸方向の格子の周期は三倍になる。低温相では全ての八面体はほぼ正方対称に伸びており、伸びた軸は C 軸に沿って螺旋状に配置している(図 2-2 参照)。低温相の空間群 $P6_122$ と $P6_522$ との違いは、結晶が右螺旋構造か左螺旋構造かの違いだけであり、両者の間に本質的な違いはない。図

*) これら四種の結晶の作成法は付録 I に記されている。

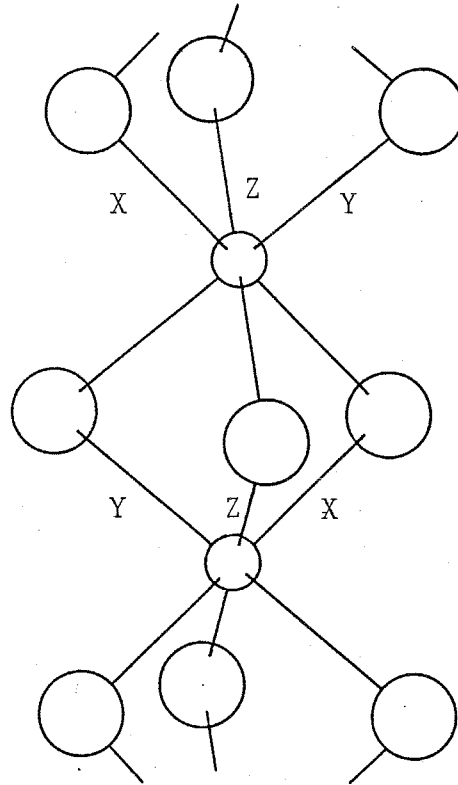


図2-1 鎖内の座標系。同じ座標軸は Cl^- イオンで交じわる。

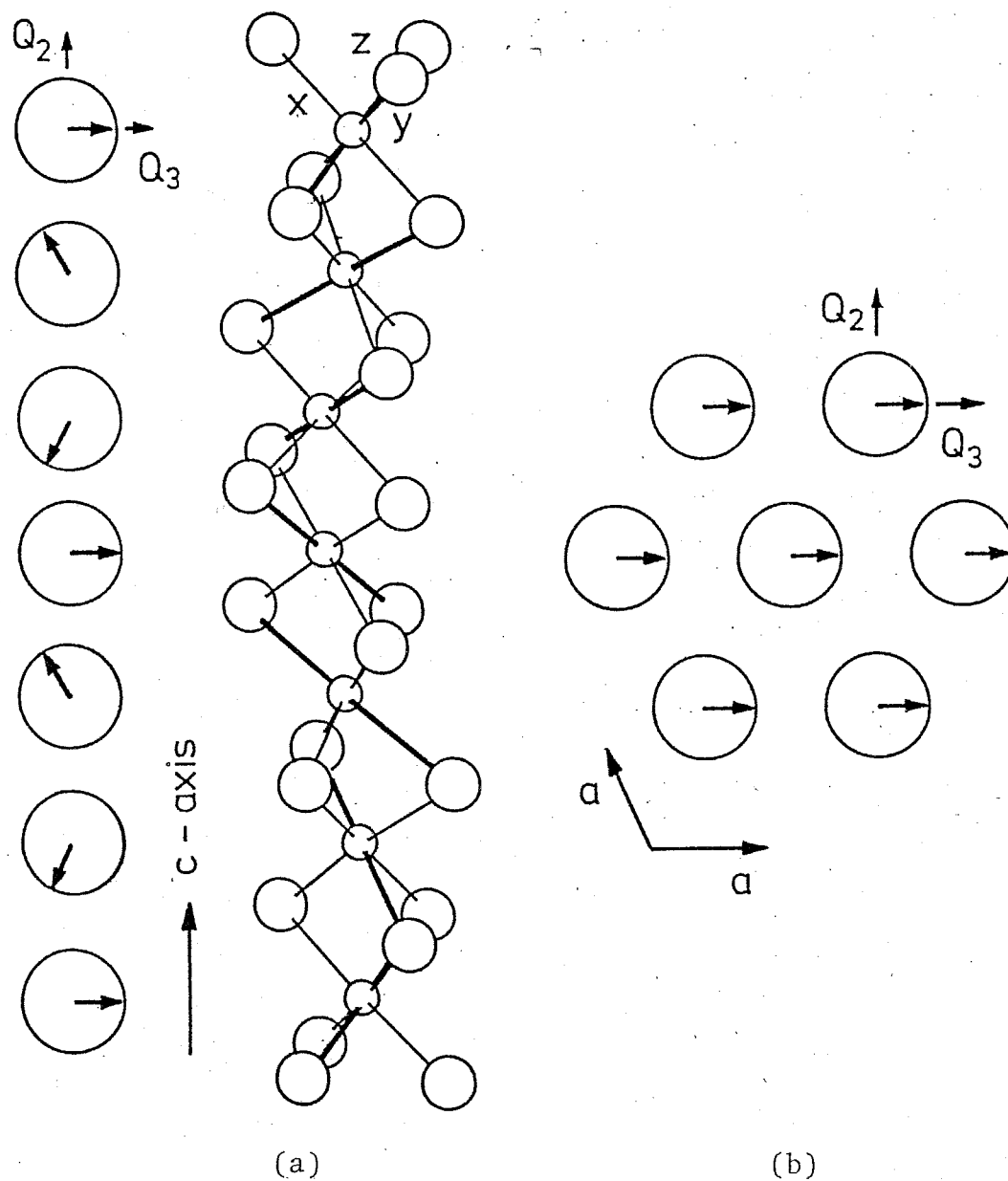


図 2-2 CsCuCl_3 の低温相構造。(a) 鎖内構造, (b) 鎖間構造。
図(a)で, 太い線は八面体の伸びた主軸を表している。

2-2(a)は鎖内の構造を表わしたものである。伸びた八面体の主軸(図中の太い線)はC軸に沿って $\cdots \Sigma X Y \Sigma X Y \Sigma X Y \cdots$ というように配列している。図2-2(a)の左は、この配列を Q_3-Q_2 平面上で記述したものである。鎖間では八面体の位相は図2-2(b)にあるように全て等しく、いわゆる強磁性的である。

(B) $Cs Cr Cl_3$

$Cs Cr Cl_3$ は171 Kで $Cs Ni Cl_3$ 型構造から空間群C2の単斜晶系の構造に相転移する。^{6), 20), 38), 39)}相転移は一次転移であり、転移点以下でC軸方向の格子の周期は $Cs Cu Cl_3$ と異なり二倍となる。低温相では全ての八面体がほぼ正方対称に伸びていて、伸びた軸(図2-3(a)中の太い線)はC軸に沿って $\cdots \Sigma X \Sigma Y \Sigma X \Sigma Y \cdots$ と配列している。鎖間での八面体の位相は $Cs Cu Cl_3$ と同じく同位相である(図2-2(b)参照)。

(C) $Rb Cr Cl_3$

$Rb Cr Cl_3$ は469 Kで $Cs Ni Cl_3$ 型構造より空間群C2/mの単斜晶系の構造に相転移する。⁶⁾さらに197 Kで空間群C2の別な単斜晶系の構造にもう一度相転移する。⁴⁰⁾高温相から中間相への相転移(469 K)は星野等による複屈折の測定²¹⁾より二次転移と思われる。中間相から低温相への転移は一次転移である。図2-3(b)にあるように中間相では鎖内において、正方対称に伸びた八面体と縮んだ八面体が交互に配置している。図中の太い線と点線はそれぞれ伸びた軸と縮んだ軸を表わしている。注目することは、縮んだ八面体の変形の大きさ、すなわち矢の長さが伸びた八面体のその約半分であることである。第一章での八面体のエネルギー状態の考察より各八面体は大きさ Q_0 の変形をしているはずなので、このことは統計的理由によるものと考えられる。鎖間の構造は図2-3(c)にあるように同位相構造である。伸びた八面体からなる面の矢の長さ(変形の大きさ)は縮んだ八面体からなる面の矢の長さの約二

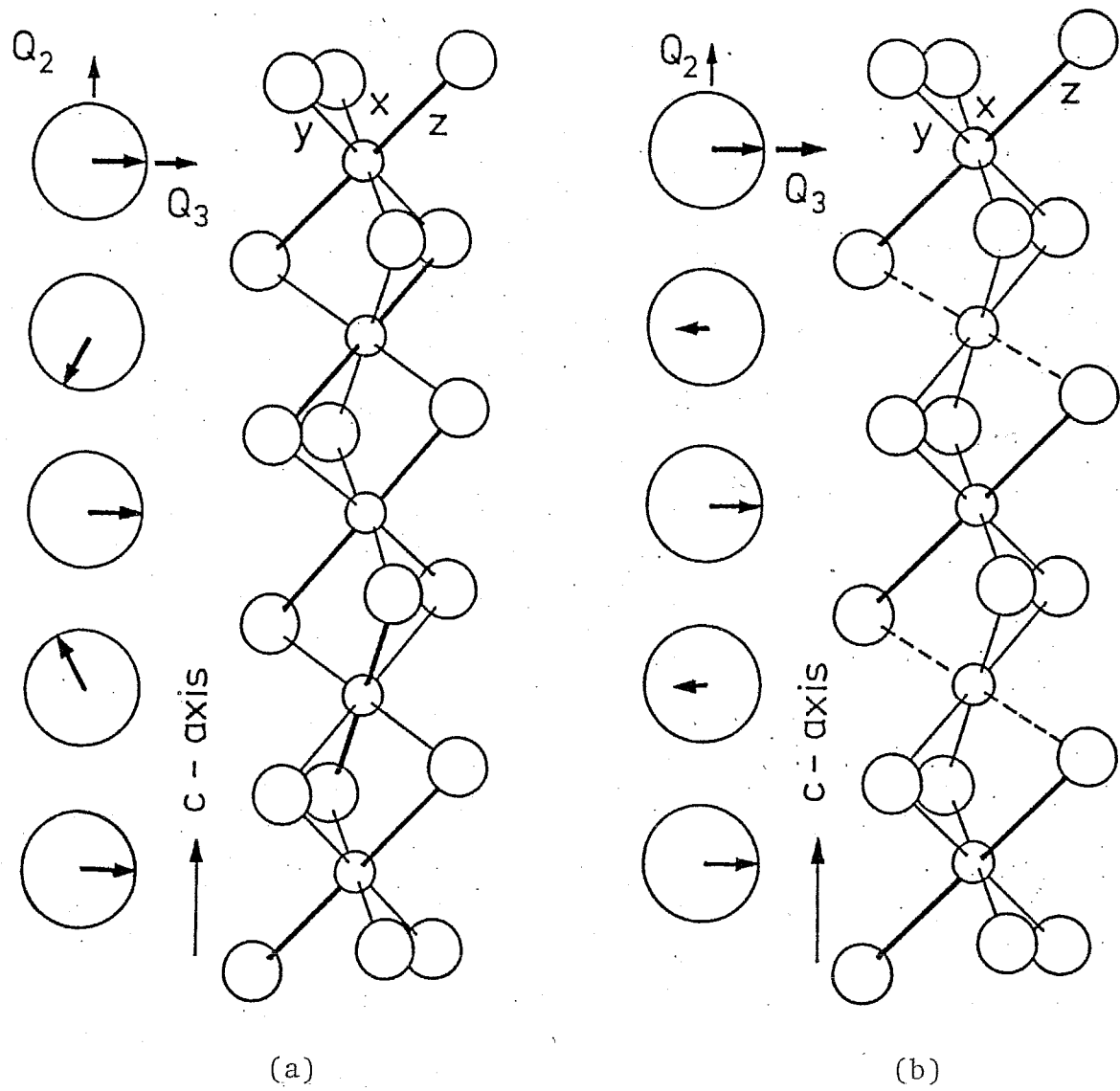


図 2-3 (a) CsCrCl_3 , RbCrCl_3 及び RbCuCl_3 の低温相での鎖内構造。太い実線は伸びた主軸を意味する。(b) RbCrCl_3 の中間相での鎖内構造。破線は縮んだ主軸を意味する。

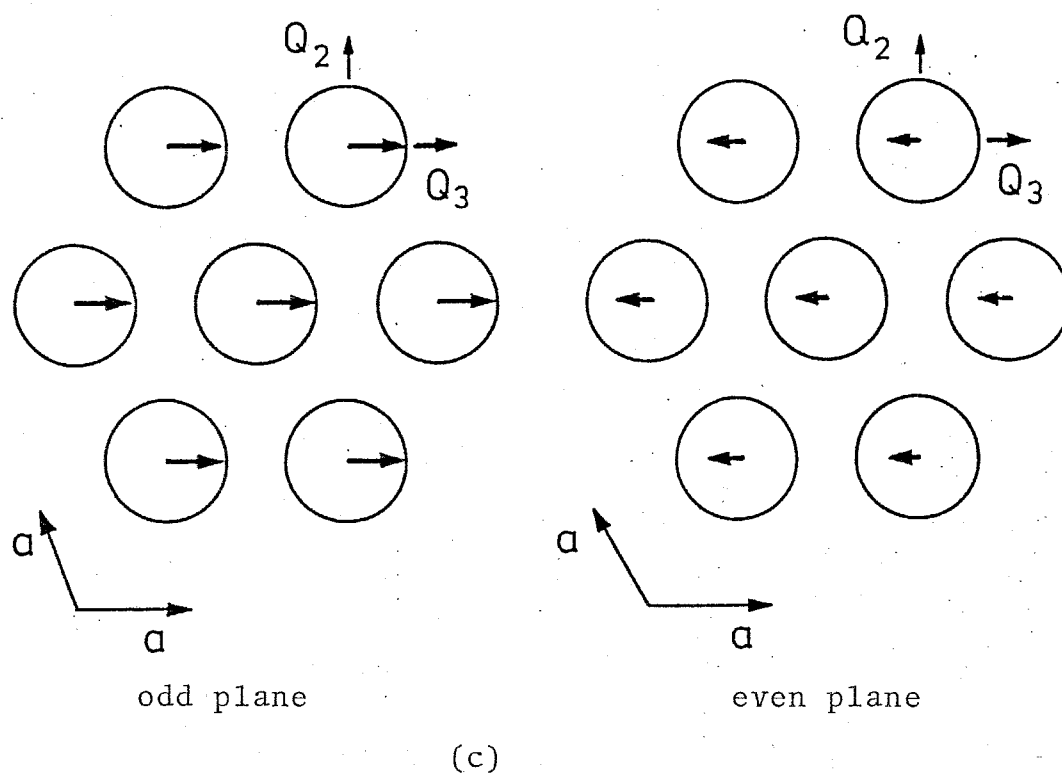


図 2-3 (c) RbGrCl_3 の中間相での鎖間構造。

倍である。中間相の構造は第四章において微視的立場から詳しく議論する。低温相ではC軸方向の格子の周期は中間相のそれの二倍となる。この相の構造はCsCrCl₃の低温相の構造と同等である(図2-3(a)参照)。

(D) RbCuCl₃

RbCuCl₃は339KでCsNiCl₃型構造より空間群Pbcnの斜方晶系の構造に相転移し、さらに260Kにおいて単斜晶系に相転移する。^{7,27)} 二つの相転移は共に一次転移である。良質な単結晶が得にくいこともあって、中間相と低温相の構造はきちんとは決まっていな。中間相についてはCrama⁷⁾とHarada²⁷⁾によって二つの異なる模型が提示されている。図2-4(a)はCramaによる模型を示したものである。全ての八面体はほぼ正方対称に伸びており、伸びた軸はC軸に沿って...XYXYXYXY...のように配列している。一方Haradaによると(図2-4(b)参照)八面体は、正方対称に伸びた状態にあるのではなく、また縮んだ状態にあるのではない。鎖内の原子の変位は近似的にはC軸に沿って交互に起こる八面体のQ₂型と-Q₂型変形の重ね合せによって与えられる。位相でそれらを表わせば... $\pi/2$, $-\pi/2$, $\pi/2$, $-\pi/2$...という配列になる。鎖間の構造はHarada模型では図2-4(b)にあるように反強磁性的である。またCrama模型ではそれは単一変形した反強磁性的構造である。第四章において我々は中間相の構造を議論し、可能性のある新しい中間相の模型を考える。中間相から低温相に移ると、C軸方向の格子の周期は二倍となり、また空間群は消滅則よりCsCrCl₃とRbCrCl₃の低温相の空間群と同じC2であることが期待される。^{7,27)} 従って低温相の構造はCsCrCl₃とRbCrCl₃の低温相の構造と同等であると思われる。

上記の相転移温度はCsCuCl₃については文献16)と17)より、CsCrCl₃とRbCrCl₃については文献21)より、RbCuCl₃については文献7)より引用した。

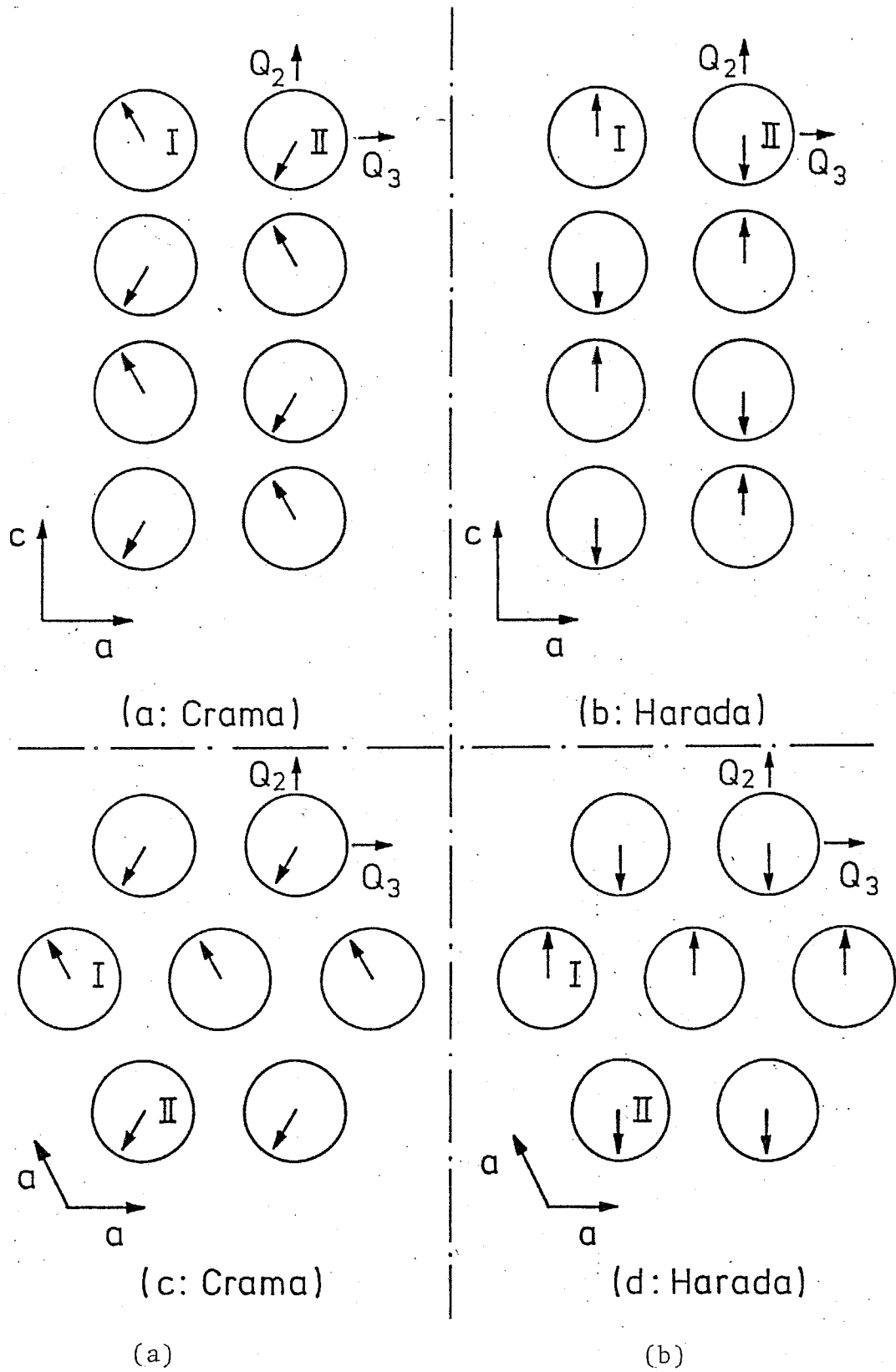


図2-4 RbCuCl_3 の中間相での構造, (a) Crama, (b) harada.

§ 2-2 従来の研究のまとめ

表 2-1 はここで取り上げている四種のヤーン=テラー結晶での構造相転移に関する従来の研究をまとめたものである。構造に関しては前節に述べられているので、ここではそれ以外の実験的研究について簡単なまとめを行なう。

(A) Cs Cu Cl_3

蒸発法或いは徐冷法で比較的容易に良質で大きな結晶が得られるので、

Cs Cu Cl_3 の構造相転移に関する研究は多い。

相転移は一次転移なので示差熱測定から潜熱の値が求められている。その値はそれぞれ、Kroese 等 $\sim 1.3 \times 10^3 \text{ J/mol}$ ⁵⁾、Vasudevan 等 $1.34 \times 10^3 \text{ J/mol}$ ¹⁵⁾ として Fernandez 等 $1.04 \times 10^2 \text{ J/mol}$ ¹²⁾ である。転移点での秩序変数の飛びが大きいので、^{15,44)} 潜熱の値は秩序化によるエネルギーの得の目安を与える。Kroese 等と Vasudevan 等の値を用いると、八面体一個あたりの秩序化によるエネルギーの得は温度に 1 で、 $1.6 \times 10^2 \text{ K}$ となる。この値は第一章で見積ったヤーン=テラー エネルギーの値より一桁小さい。もし高温相で八面体が変形していないとすれば、秩序変数の飛びが大きいので、潜熱はヤーン=テラー エネルギーと同程度のものとなるはずである。潜熱がヤーン=テラー エネルギーより一桁小さいということは高温相においても八面体は歪んでいることを意味する。

比熱はまだ精密な測定はないが、転移点で異常を示すことが報告されている。¹²⁾

誘電率は転移点でキンク状、或いはスパイク状の異常を示す。^{5, 10, 19)} Genc と Ozawa は加圧下(静水圧)の誘電率の測定より、圧力を上げると転移温度が下がることを見い出している($dT_t/dp = -0.66 \text{ K/GPa}^{-1}$)。¹⁹⁾

直流電気伝導度は転移点でキンク状(一部スパイク状)の異常を示す。¹⁰⁾ 高温相、低温相共に電気伝導度は温度の逆数の指数関数で与えられ、活性化エネルギーは、高温相で 0.78 eV 、低温相で 1.02 eV である。

音速は C_{44} モード(C 軸方向に伝播する横波)が高温相において温度降下に

表 2-1

(a) CsCuCl_3

研 究	人 名	文 献
構 造	Schlueter et al.	35)
	Kroese et al.	5)
	Kroese et al.	36)
	Crama	37)
示 差 熱	Kroese et al.	5)
	Vasudevan et al.	15)
	Fernandez et al.	12)
比 熱	Fernandez et al.	12)
誘 電 率	Kroese et al.	5)
	Laiho et al.	10)
	Gesi and Ozawa	19)
電 氣 伝 導	Laiho et al.	10)
音 速	Lüthi	41)
	Fousek et al.	42)
複 屈 折	Hirotsu	11)
	Hyodo et al.	16)
旋 光 性	Hirotsu	11)
	Soboleva et al.	43)
	Sano et al.	44)
熱 膨 張	Hirotsu	11)
	Vasudevan et al.	15)
圧 電 性	Fousek et al.	42)
N Q R*	Bastow and Whitfield	9)
中 性 子 散 乱	Achiwa et al.	45)
	Graf et al.	51)

* nuclear quadrupole resonance

E S R	Vasudevan et al.	15)
	Tanaka et al.	17)
帶磁率	Tazuke et al.	18)
光吸收	Laiho et al.	10)

(b) CsCrCl_3 , RbCrCl_3

研究	人名	文献
構造	McPherson et al.	38)
	Crama et al.	6)
	Crama et al.	40)
	Crama and Zandbergen	39)
比熱	Garcia et al.	20)
複屈折	Hoshino et al.	21)
帶磁率	Tazuke et al.	22)
E S R	Tanaka et al.	46)
光吸收	Alcock et al.	33)
	McPherson et al.	38)

(c) RbCuCl_3

研究	人名	文献
構造	Crama	7)
	Harada	8), 27)
E S R	Tanaka et al.	47)
N Q R	Bastow and Whitfield	9)

伴なソフト化する。^{41, 42)}音速 V の二乗は高温相で T_0 を324Kとして
 $V^2 \propto (1 - T_0/T)$ という温度依存性をもつ。⁴¹⁾

光の複屈折は転移点で不連続な飛びを生ずる。^{11, 16)}高温相の複屈折は温度に関
 して直線的である。¹⁶⁾

旋光性は螺旋構造の低温相では観測されるが、 Cs NiCl_3 型構造の高温相で
 は観測されない。^{11, 43, 44)}注目することは、結晶が一度転移点の上まで熱せら
 れると、再び温度を転移点以下に下げても旋光性が観測されなくなることであ
 る。これは、温度を転移点以下に下げると、右螺旋と左螺旋の細かい分域が同
 じ割合で多数出来る為と考えられている。^{11, 44)}

結晶の熱膨張に関して、転移点を高温相から低温相へ通過すると結晶は c
 軸方向に縮み、 a 軸方向に伸びる。^{11, 15)}

圧電性は結晶構造を反映して、低温相では観測されるが、高温相では観測さ
 れない。⁴²⁾

NQR 周波数は低温相において転移点に近づくにつれ小さくなる。⁹⁾

阿知波等は飛行時間背面反射中性子回折によって転移点を狭む418.24Kか
 ら419.11Kの温度範囲で高温相と低温相が共存していることを観測してい
 る。⁴⁵⁾

ESR スペクトルに関して、線幅が転移点でキンク状の異常を示すことが
 $Vasudevan$ 等によって報告されている。¹⁵⁾精密に測定すると線幅及び共鳴
 位置が転移点で不連続に変化することが観測された(図2-5参照)。¹⁷⁾高温
 相、低温相の両相で線幅は異常に広い。これはゼーマン相互作用と交換相互作
 用の無擾動系に擾動としてジャロシンスキー=守谷(D-M)相互作用を考慮す
 ることで説明される。高温相のスペクトルの解析より、高温相で八面体が変形
 していること、そしてその変形の時間依存性はゆっくりで、 10^{12} Hz よりは十
 分に遅いことが結論される。¹⁷⁾

帯磁率の測定から高温相と低温相での鎖内の交換相互作用の大きさ J が異な
 る値をもつことが分かった(図2-6参照)。¹⁸⁾鎖内の交換相互作用は両相で

強磁性的である。低温相では $J/g_B = 24 \text{ K}$ で、高温相の J の値はそれより大きい。

(B) Cs Cr Cl_3 , Rb Cr Cl_3

この二つの化合物に関する研究は、結晶の作成がやや難かしいこと、結晶に潮解性があることなどもあって、 Cs Cu Cl_3 程多くない。

比熱に関しては、 Cs Cr Cl_3 の相転移点 (171 K) で入型の異常が見られる。²⁰⁾ Rb Cr Cl_3 の中間相から低温相への相転移点 (197 K) で低温側に肩を持つ比熱の異常が観測されている。²⁰⁾

複屈折は、 Cs Cr Cl_3 の相転移点と Rb Cr Cl_3 の 197 K の相転移点で一次転移を反映した不連続な飛びが観測されている。²¹⁾ Rb Cr Cl_3 の 469 K の相転移点では複屈折に連続な折れ曲がりが見られている。従ってこの相転移は二次転移と思われる。²¹⁾

帯磁率は図2-7にあるように相転移点で交換相互作用 J (鎖内) の変化に因る異常を示す。²²⁾ 鎖内の交換相互作用は二つの化合物で共に反強磁性的である。相互作用の大きさ J は両物質共に高温相で大きく、低温相で小さい。交換相互作用の大きさは、両物質で $|J|/g_B \approx 27 \text{ K}$ である。

図2-8と2-9はそれぞれ Cs Cr Cl_3 と Rb Cr Cl_3 での ESR スペクトル (線幅と g -値) の温度依存性を示したものである。⁴⁶⁾ 相転移点で線幅と g -値に Cs Cu Cl_3 の場合程に大きくはないが不連続な飛び、或いは折れ曲がりの異常がみられる。両化合物共に線幅は広く、また線幅の異方性は小さい。温度を下がるにつれて線幅が増大するのは、反強磁性体での臨界揺動に因るものである。

(C) Rb Cu Cl_3

Rb Cu Cl_3 に関する研究は少ない。Bastow と Whitfield は NQR 周波数の異常より 260 K の相転移を発見した。⁹⁾ 339 K の相転移はその後、示

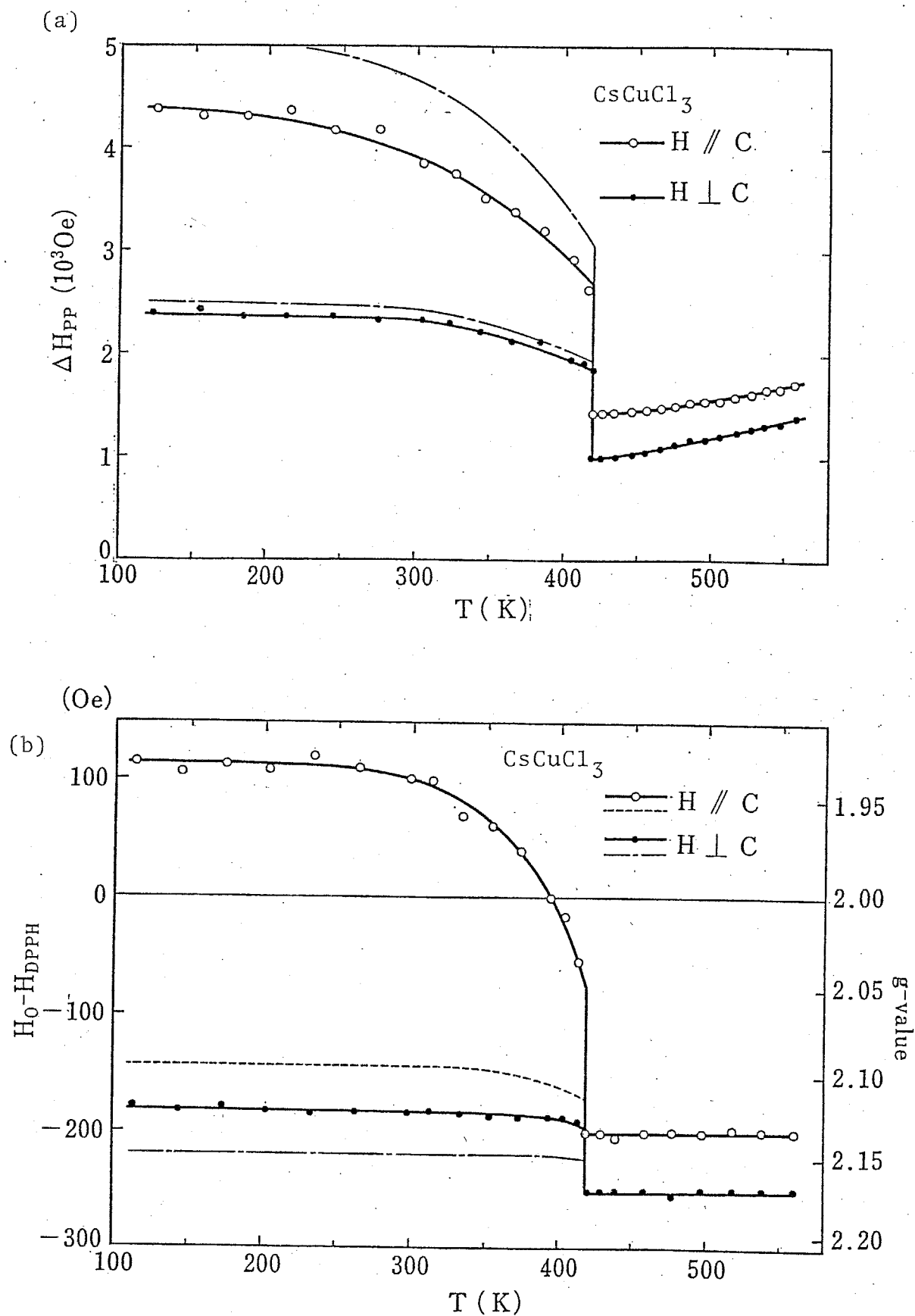


図2-5 CsCuCl_3 でのESRの(a)線幅及び、(b)共鳴磁場の温度依存性(X-band周波数)。破線及び破点線は共鳴吸収線型の補正後のデータを意味する。(文献17より)。

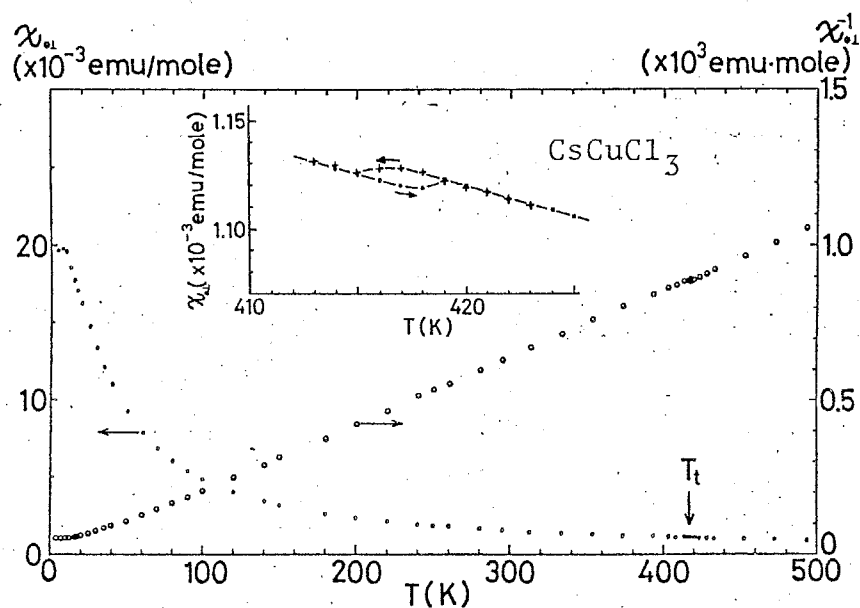


図2-6 CsCuCl_3 の帯磁率の温度依存性 ($H \perp C$)。 (文献 18より)。

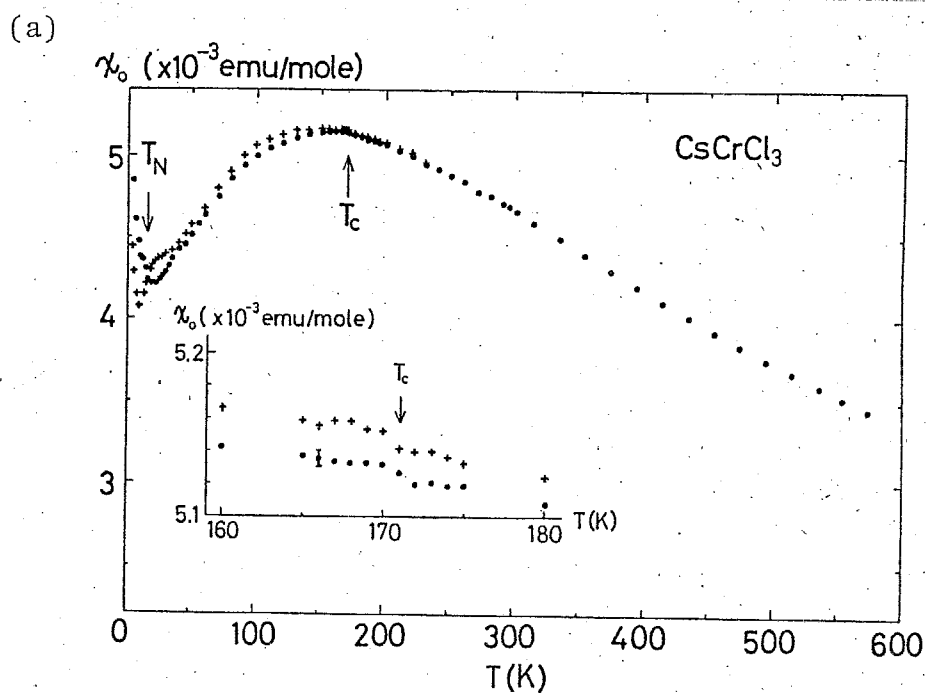


図2-7(a) CsCrCl_3 での帯磁率の温度依存性 (文献 22より)。

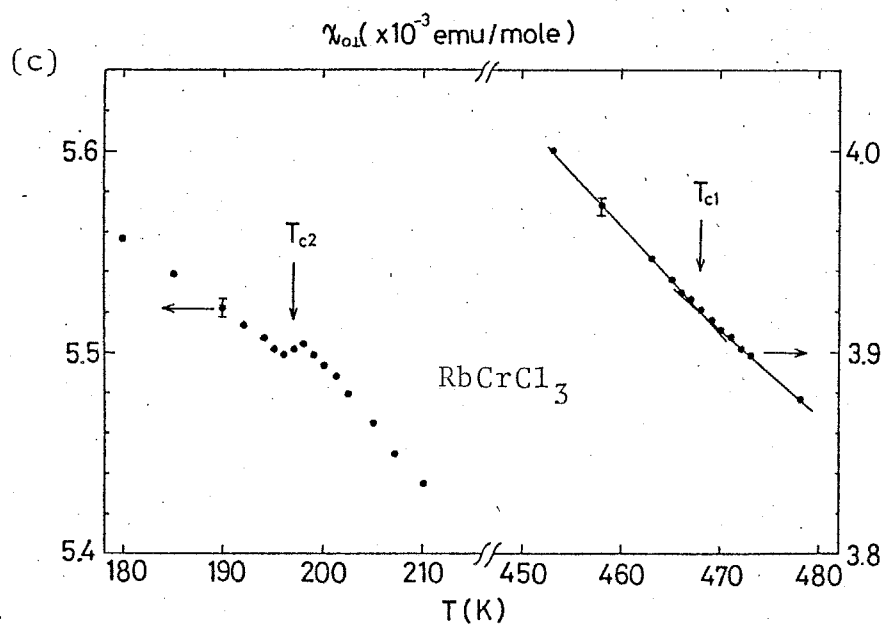
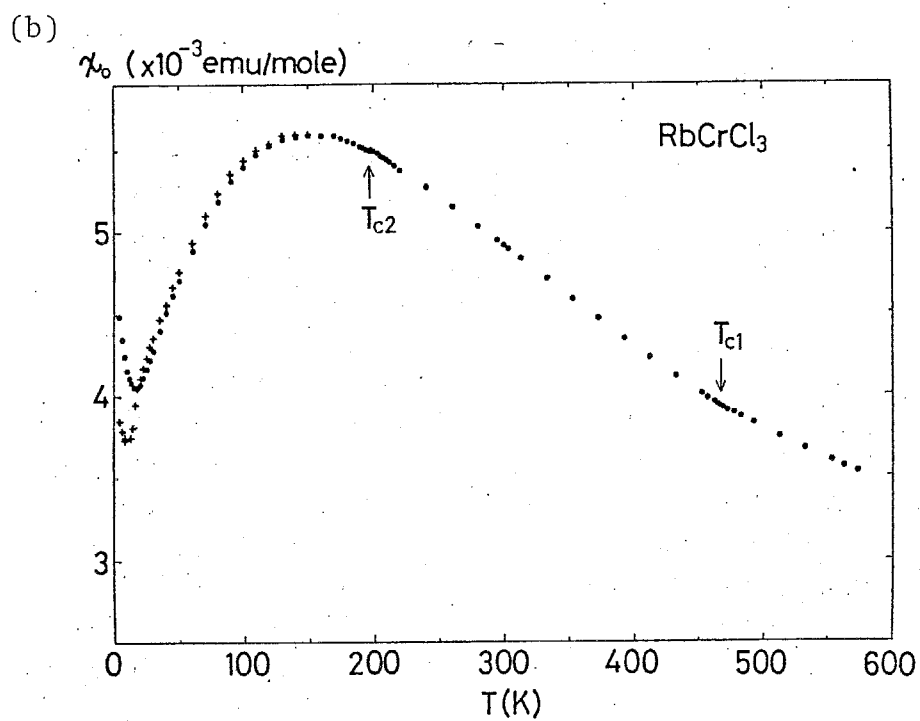


図 2-7 (b) RbCrCl₃ での帯磁率の温度依存性。(c) 相転移点近傍での磁化率の振舞 (文献 22 より)。

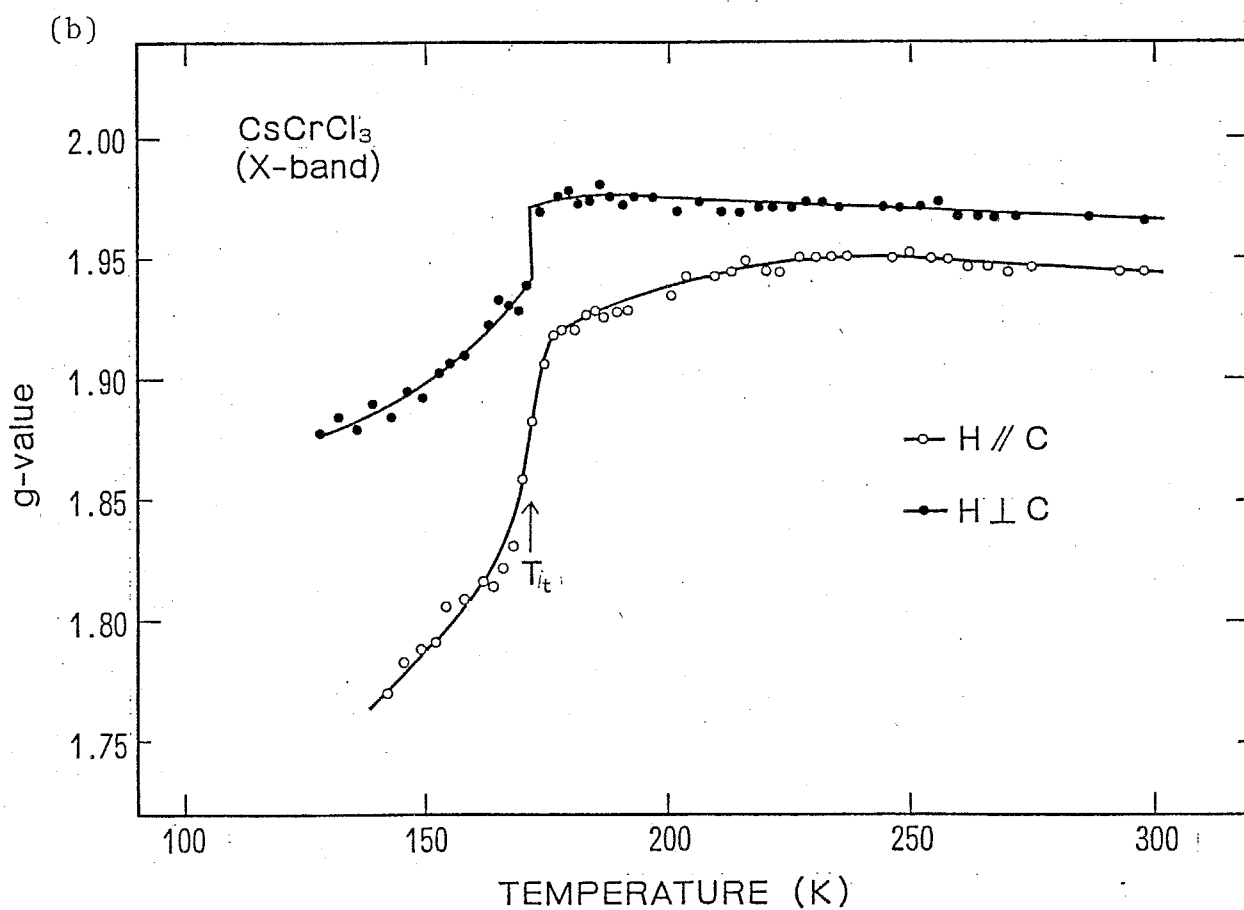
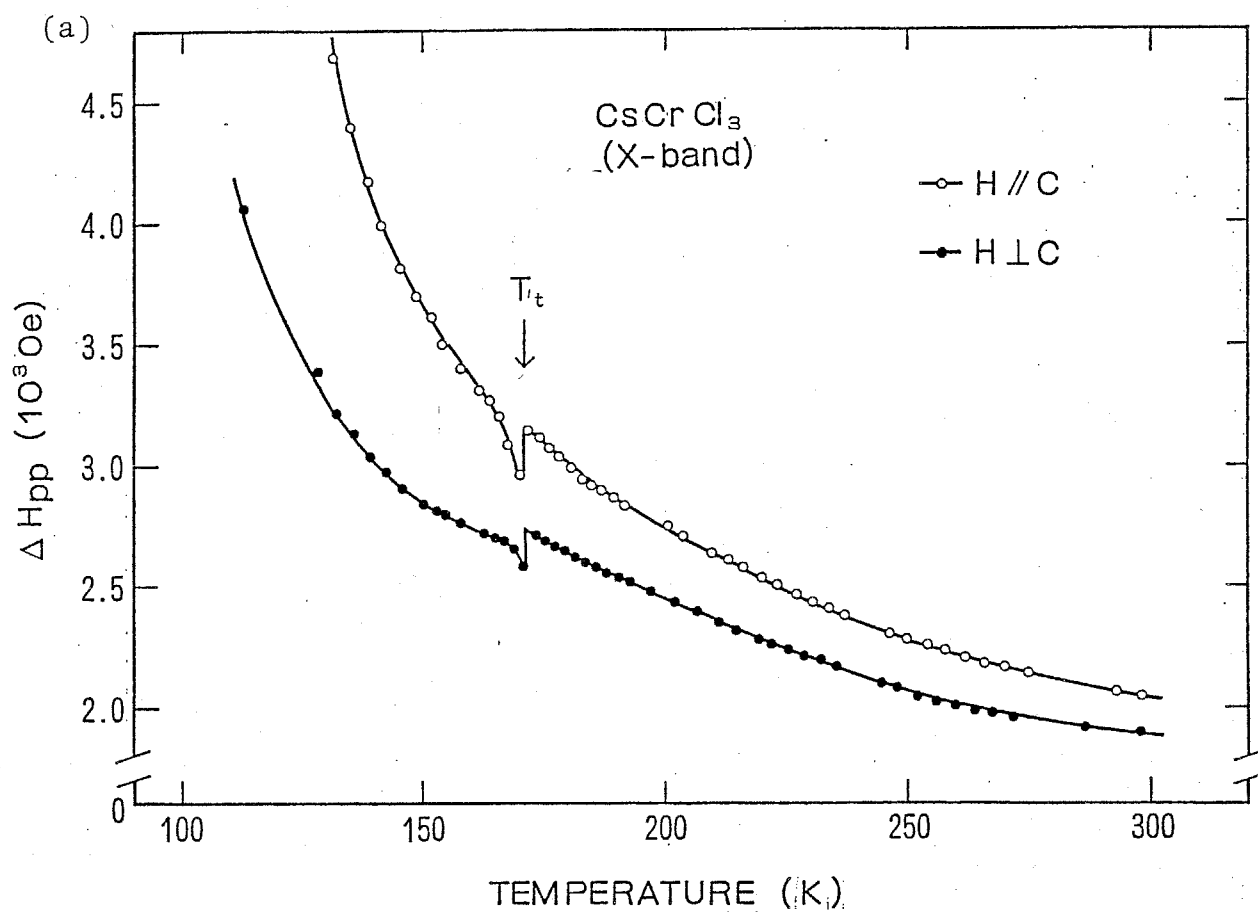


図2-8 CsCrCl_3 での ESR スペクトルの (a) 線幅と (b) 共鳴磁場の温度依存性 (文献 46 より)。

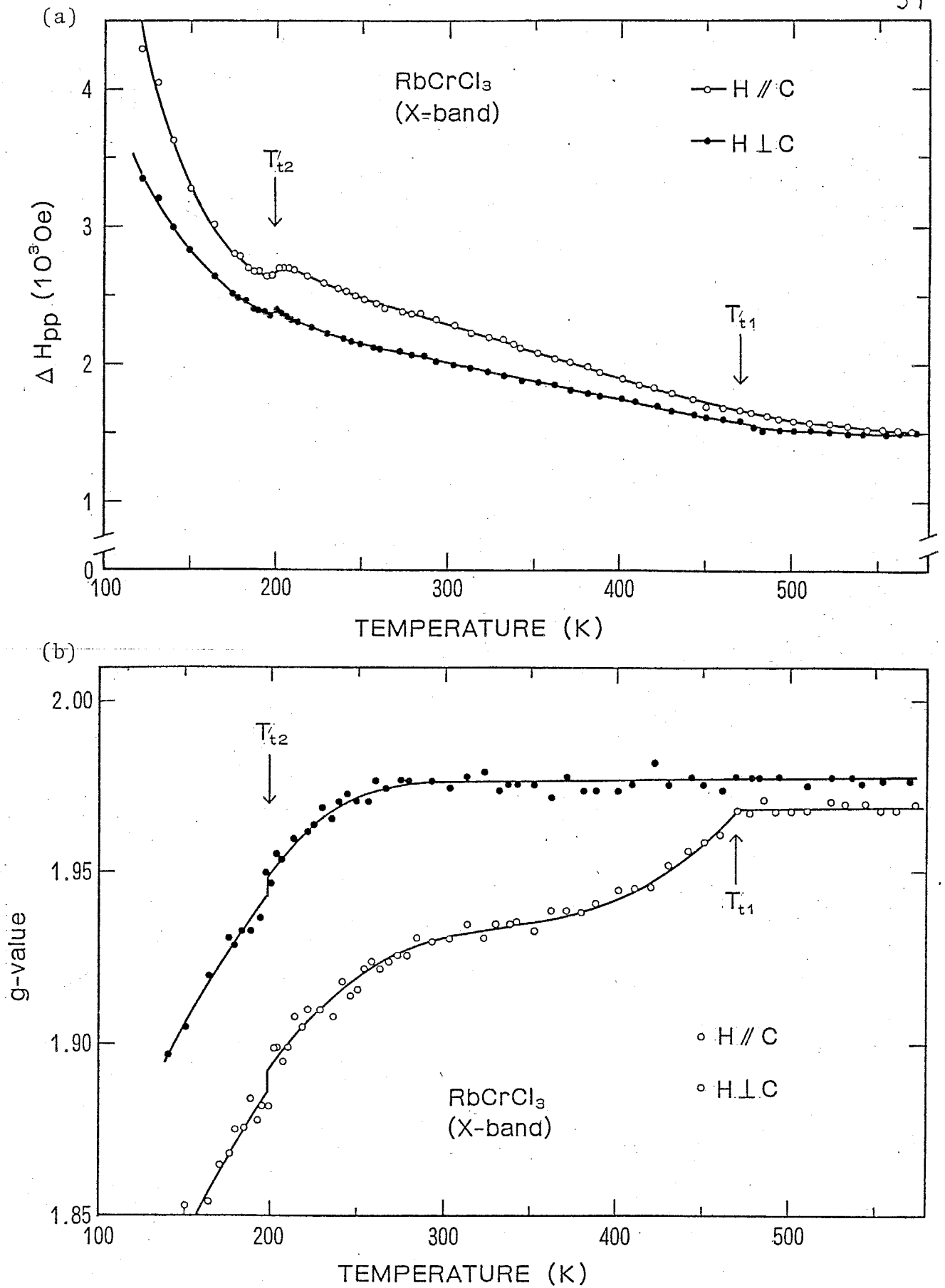


図2-9 RbCrCl₃ でのESRスペクトルの(a)線幅, (b)共鳴磁場の温度依存性(文献46より)。

差熱とX線回折実験で見いだされた。^{7,8)}

図2-10はESRスペクトル(線幅と g -値)の温度変化を示したものである。⁴⁷⁾二つの相転移点で線幅と g -値に異常が見られる。線幅の振舞いはジャロシンスキー=守谷(D-M)相互作用とスピン=格子緩和 T_1 を考慮することによって、また g -値の振舞いは、そのD-M相互作用と Ce^{3+} イオンの g -値を考慮することによって大体説明される。

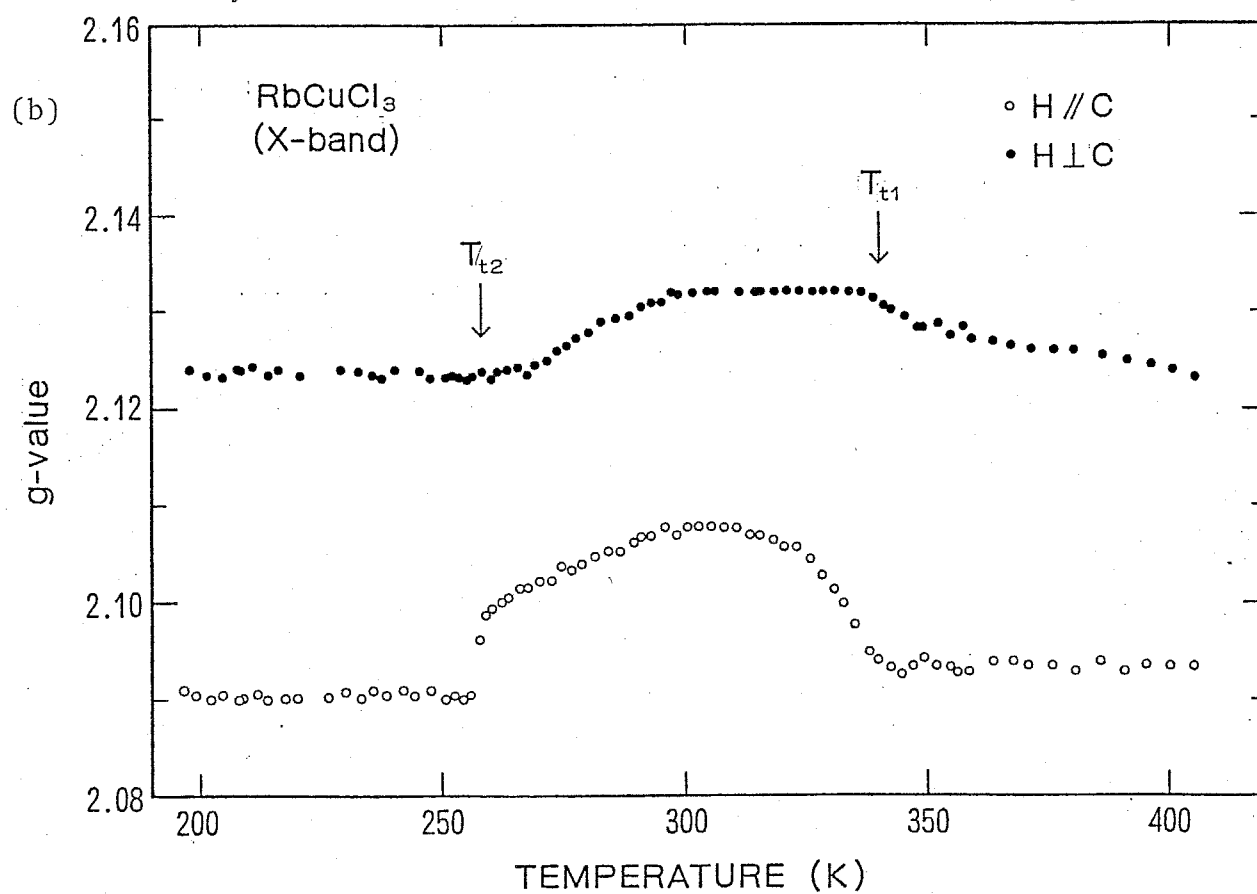
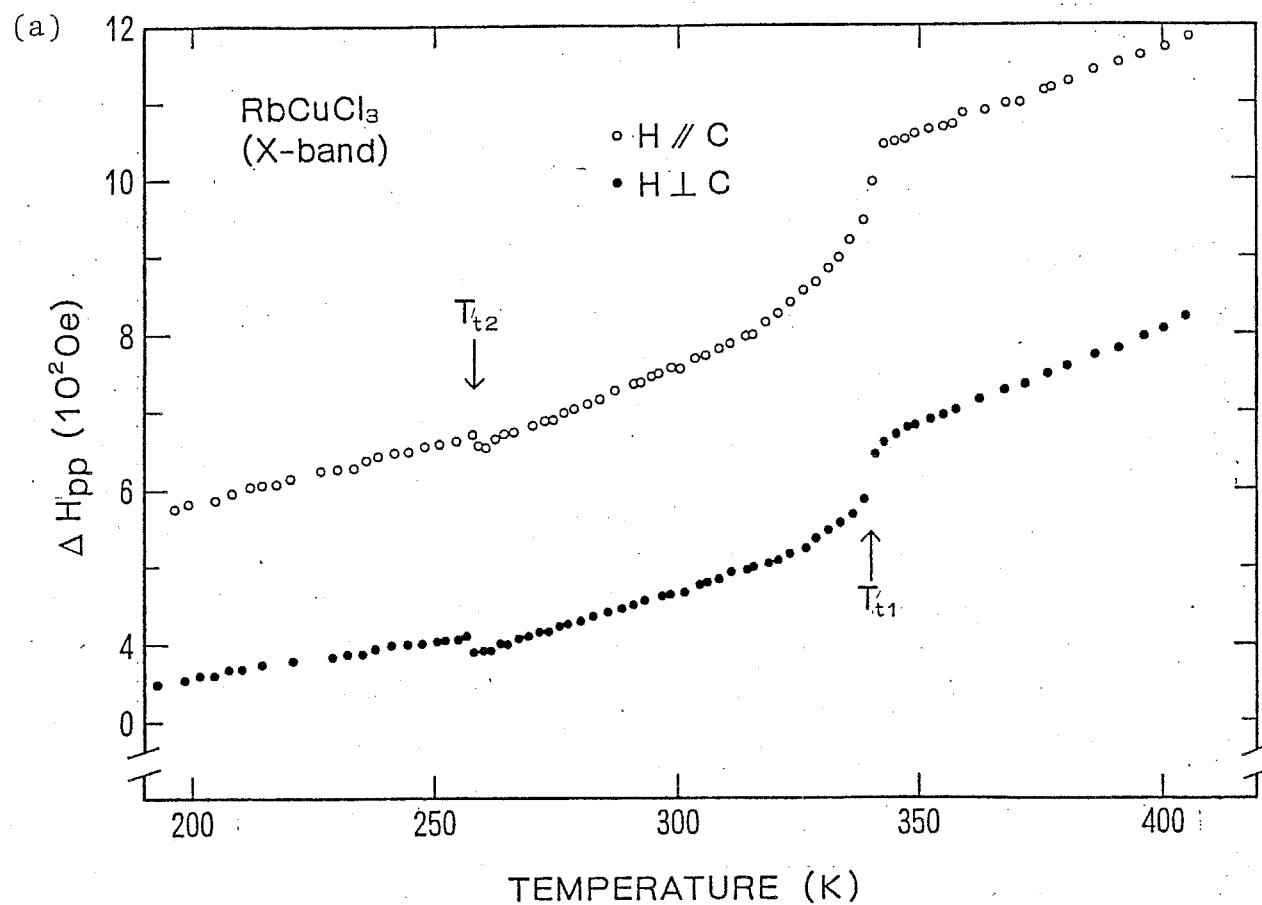


図2-10 RbCuCl₃ でのESRスペクトルの(a)線幅と(b)共鳴磁場の温度依存性(文献47より)。

第三章 面を共有する八面体の結合と鎖内の基底状態

§3-1 面を共有する八面体の結合

この節では変形した八面体が面を共有して結合する場合を考察し、結合ポテンシャルを設定する。まず図3-1(a)と(b)にある二組の八面体の対を考える。前に述べたように変形の大きさ(振幅)は $Q = Q_0$ に固定されているとする。図において一番目の八面体の位相は任意に固定してある。二番目の八面体の位相は $2\pi/3$ だけ(a)において進んでおり、(b)において遅れている。同等な変形は $Q = Q_0$ の円周上で $2\pi/3$ ごとに現れるので、これら三種類の八面体の内部エネルギー状態は全て等しい。ここで内部エネルギー状態とは§1-2で考察した孤立した八面体のエネルギー状態を意味する。

次に図3-1(c)及び(d)にあるように、二つの八面体が一つの面を共有して結合した状態、すなわち三つのCl⁻イオンを共有した状態を考える。図(a)及び図(b)の八面体の対はそれぞれ図(c)及び図(d)に対応している。図中の実線、破線及び点線は八面体の軸の長さを代表している。図3-1(c)において一番目の八面体から二番目に向うと、実線は破線に、破線は点線に、そして点線は実線につながっている。次に図(d)において二番目の八面体から一番目に向うと、上と全く同じ連結を見ることが出来る。すなわち(c)図と(d)図の状態は同等である。

面を共有する八面体の結合ポテンシャルを考えるとき、二つの八面体の位相差 $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ を $-\Delta\theta$ にした場合にポテンシャルの値が不変であるのは一般に $\Delta\theta$ が0, $\pm\pi$ 及び $\pm 2\pi/3$ の場合のみである。 $\Delta\theta$ が0、或いは $\pm\pi$ でポテンシャルが最小であれば、結合はそれぞれフェロディストーティブ(ferrodistortive)とアンティフェロディストーティブ(antiferrodistortive)である。通常はこのどちらかを結合ポテンシャルとして考えるが^{*}、ここでは四つの化合物の低温相で隣り合う八面体の位相差 $\Delta\theta$ が $\pm 2\pi/3$ に限られていることも考慮して、結合ポテンシャルには $\Delta\theta = \pm 2\pi/3$

^{*} 第五章において、我々は鎖間での振動モード間の結合をフェロディストーティブ(ferrodistortive)に取る。

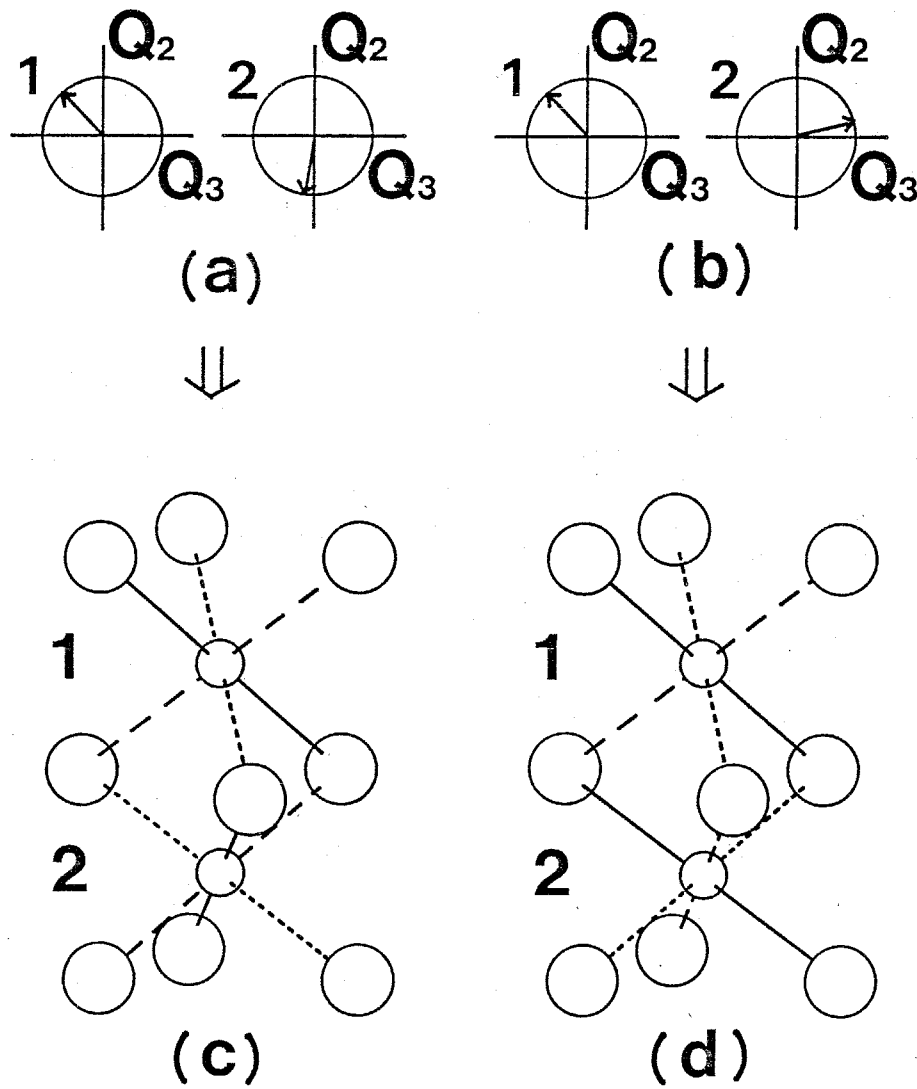


図3-1 面を共有する八面体の結合。図(c)と(d)で実線、破線、点線は八面体の三つの主軸の長さを代表している。

に最小点をもつ二つの井戸があると仮定する。そしてその二つの井戸が十分に深いとして、興味ある温度範囲では位相差 $\Delta\theta$ は井戸の底付近の値に限られているとする。我々はこれを ± 1 の値を持つ擬スピノを用いて

$$\Delta\theta_{jj+1} = (2\pi/3) \sigma_{jj+1} \quad (3-1)$$

と記述する。ここで $j, j+1$ は鎖内での八面体の番号である。

一般にポテンシャルの最小点の値は個々の八面体の変形の状態、すなわち位相に依存する。例えば、 $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1 = \pm 2\pi/3$ であっても θ_1 が 0 と $\pi/3$ とではポテンシャルの最小点の値は異なるであろう。しかし、 $Q_3 - Q_2$ 平面上で $2\pi/3$ ごとに同等な変形が現れること、及び鎖内で隣接する八面体間の位相差が $\pm 2\pi/3$ に限られるとすれば、上で述べたポテンシャルの最小点の位相依存性は $2\pi/3$ を周期とする関数 $f(\theta)$ を用いて $f(\theta_1) + f(\theta_2)$ と書き表せる。従って、このような位相依存性は (1-9) 式の第三項のワーピング項 (warping term) のような個々の八面体の変形に関する異方性エネルギーと見なせる。故に、我々は結合ポテンシャルの最小点の値を個々の八面体の位相に依存しないと取り扱ってよい。

関係式 (3-1) はまた振動モード Q_2, Q_3 を用いて

$$Q_{j-1,2} = -\frac{1}{2} Q_{j,2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_{j-1,j} Q_{j,3}, \quad (3-2a)$$

$$Q_{j-1,3} = -\frac{1}{2} Q_{j,3} + \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_{j-1,j} Q_{j,2}, \quad (3-2b)$$

$$Q_{j+1,2} = -\frac{1}{2} Q_{j,2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_{j,j+1} Q_{j,3}, \quad (3-2c)$$

$$Q_{j+1,3} = -\frac{1}{2} Q_{j,3} - \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_{j,j+1} Q_{j,2} \quad (3-2d)$$

と書ける。この四つの式の導出は簡単で、例えば最後の式については、

$$Q_{j+1,3} = Q_0 \cos\left(\theta_j + \frac{2\pi}{3} \sigma_{j,j+1}\right)$$

$$= Q_0 \cos \theta_j \cos \left(\frac{2\pi}{3} \sigma_{jj+1} \right) - Q_0 \sin \theta_j \sin \left(\frac{2\pi}{3} \sigma_{jj+1} \right)$$

$$= -\frac{1}{2} Q_{j3} - \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_{jj+1} Q_{j2} \quad (3-2e)$$

という様に導ける。

(3-1) 式或いは (3-2) 式の関係があるので、鎖内で一つの擬スピン構造が与えられると、一番目の八面体の位相の任意性は残るが、変形した八面体の配置が決まる。例えば、図 3-2 にある上上下下 (up-up-down-down) 型の擬スピン構造を考えてみる。正方対称の伸び変形を八面体の安定な変形とし、一番目の八面体の位相を $-2\pi/3$ と取る。二番目の八面体の位相は $\theta_2 = 0$ となり、三番目、四番目... はそれぞれ $\theta_3 = 2\pi/3$, $\theta_4 = 0$, $\theta_5 = -2\pi/3$... となる。結果的に Y X Y X Y ... という伸びた八面体の配列が出来る。この配列は実際に Cs Cr Cl₃, Rb Cr Cl₃ 及び Rb Cu Cl₃ の低温相で実現している。ここでは正方対称の伸び変形を安定であるとしたが、一般にどのような変形が八面体の安定な変形となるかは、ワーピング項 (warping term) 等の異方性エネルギーによって決まる。

§ 3-2 鎖内の基底状態

前節で述べたように、一つの八面体の変形が与えられると、 $T = 0$ での変形した八面体の鎖内における配列は擬スピン構造によって決定される。例えば、Cs Cu Cl₃ の低温相で見られる ... X X Y X Y ... という配列は強磁性的 ($\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \dots$) 擬スピン構造に対応する。またその他の三化合物の低温相で見られる ... X X Y X Y ... という配列は上-上-下-下 ($\dots \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots$) 型擬スピン構造に対応する。そこで、磁性からの類推で我々は、擬スピン構造を決める擬スピン間の相互作用を Ising 模型

$$U(i, j) = -J_{ij} \sigma_{i+1} \sigma_{j+1} \quad (3-3)$$

で記述する。ここで結合定数 J_{ij} は簡単に為るに個々の八面体の位相に依存しない

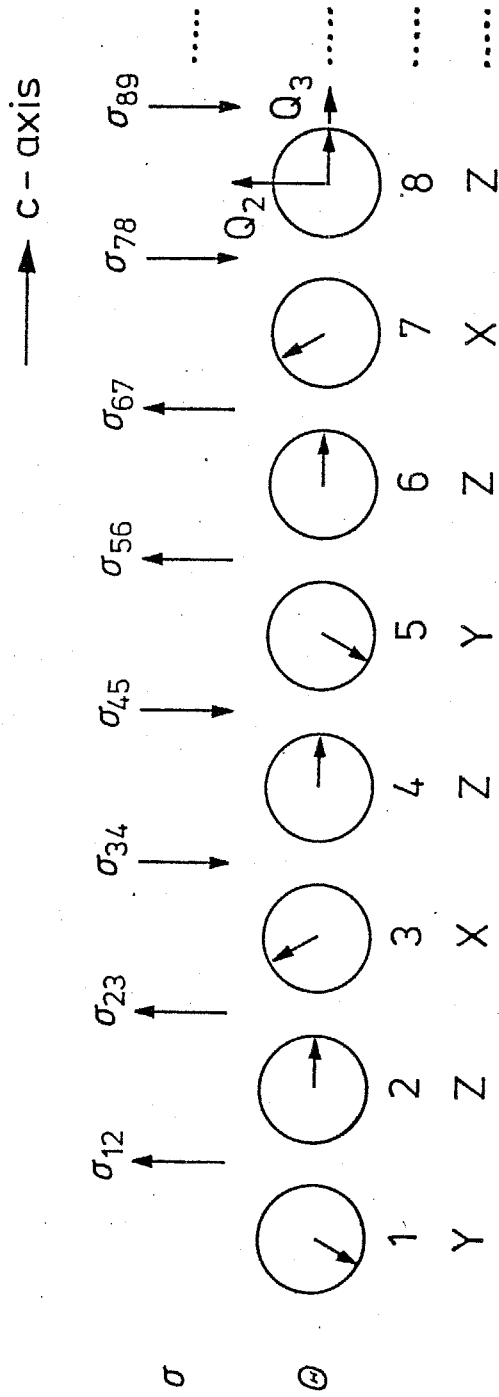


図3-2 up-up-down-down 型擬スピン構造と、それに対応する変形した八面体の配列。
 ここでは、正方対称の伸び変形を八面体の安定な変形としてとっている。

いとする。(3-3)式の相互作用は一つの八面体の対 $(i, i+1)$ での位相差 $\Delta\theta_{i,i+1}$ と他の対 $(j, j+1)$ での位相差 $\Delta\theta_{j,j+1}$ との間に働く。例えば $\Delta\theta_{i,i+1}$ が $\Delta\theta_{i,i+1} \cong 2\pi/3$ であるとする、 $J_{ij} > 0$ の場合には $\Delta\theta_{j,j+1}$ が $\Delta\theta_{j,j+1} \cong 2\pi/3$ となるように、また $J_{ij} < 0$ の場合には $\Delta\theta_{j,j+1}$ が $\Delta\theta_{j,j+1} \cong -2\pi/3$ となる様に上の相互作用は働く。磁性で知られているように、上-上-下-下構造が実現するには系に第二近接以上の相互作用の存在が必要である。鎖内での擬スピン間の相互作用をここでは第三近接まで考える。結合定数 $J_{j,j+1}$ 等は j に依存しないとして $J_{j,j+1} = J_1$, $J_{j,j+2} = J_2$ そして $J_{j,j+3} = J_3$ と書き表す。図3-3は(3-3)式の八面体の対と対との相互作用を図示したものである。最近接相互作用 $-J_1 \sigma_{j+1} \sigma_{j+1,j+2}$ は連続した三つの八面体間の相互作用を意味する。 j 番目の八面体の位相は何でもよいが、今八面体が z 軸方向に伸びているとして $\theta_j = 0$ とする。 $j+1$ 番目の八面体の位相 θ_{j+1} は $2\pi/3$ (z 軸方向に伸びている)でも、 $-2\pi/3$ (y 軸方向に伸びている)であつてもよい。 J_1 が正であるとして、 θ_{j+1} が $2\pi/3$ のときは θ_{j+2} は 0 と $4\pi/3$ の値が取れるが $\theta_{j+2} = 4\pi/3$ の時、すなわち $j+2$ 番目の八面体が y 軸方向に伸びた時が安定となる。同様に θ_{j+1} が $-2\pi/3$ の時は、 θ_{j+2} は 0 と $-4\pi/3$ の値が取れるが $\theta_{j+2} = -4\pi/3$ の時、すなわち $j+2$ 番目の八面体が z 軸方向に伸びた時が安定となる。第二近接及び第三近接相互作用はそれぞれ連続する四つの八面体間の相互作用、及び一つの八面体を置いて隔てた二つの八面体の対の間の相互作用を表す。

第三近接相互作用まで考慮した一次元 Ising 模型の基底状態は Katsura と Narita⁴⁸⁾ と Kaburagi と Kanamori⁴⁹⁾ によって調べられている。我々は Kaburagi と Kanamori の結果を利用し、擬スピン構造を変形した八面体の配列に翻訳して鎖内の基底状態を決める。表3-1は今の模型の範囲内で実現する基底状態の種類をまとめたものである。これらの基底状態が J_1 , J_2 , J_3 に関するどの領域で現れるかは、 $J_1 > 0$ と $J_1 < 0$ の場合についてそれぞれ図3-4(a)と(b)に示されている。ここでは正方対称に伸びた変形が

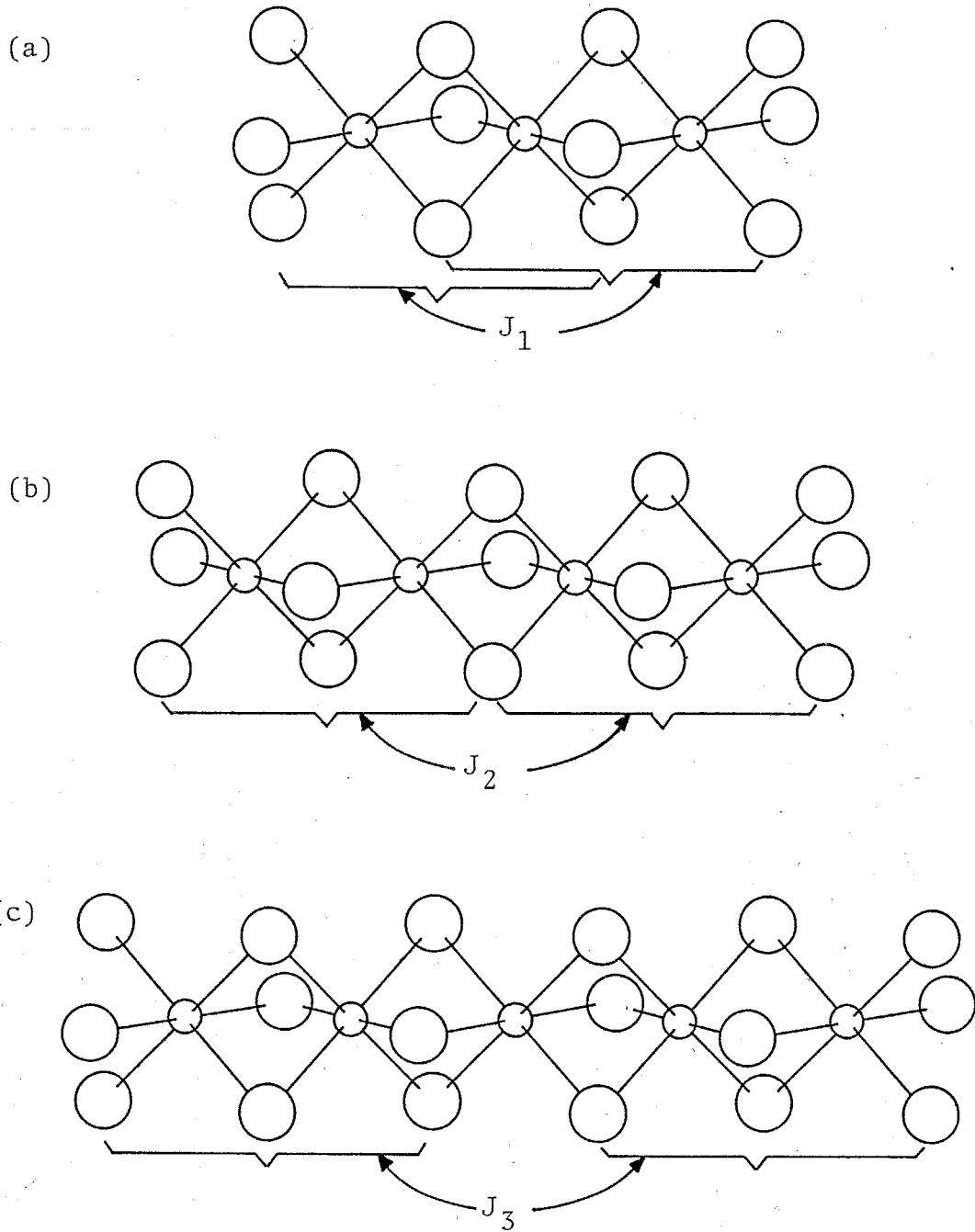


図3-3 鎖内における八面体の組と組の間の相互作用 $-J_{ij} \sigma_{i+1} \sigma_{j+1}$ 。
一つの隣接する八面体間の位相差は、 J_{ij} を通して他の組の位相差と相互作用をする。

クラス	基底状態の構造	物質名
(a)	$\cdot \cdot \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \cdot \cdot$ $\cdot \cdot \text{ZXYZXYZ} \cdot \cdot$	CsCuCl_3
(b)	$\cdot \cdot \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \cdot \cdot$ $\cdot \cdot \text{ZXZYZXZ} \cdot \cdot$	$\text{CsCrCl}_3, \text{RbCrCl}_3$ RbCuCl_3
(c)	$\cdot \cdot \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \cdot \cdot$ $\cdot \cdot \text{ZXYXZXYZY} \cdot \cdot$	
(d)	$\cdot \cdot \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \cdot \cdot$ $\cdot \cdot \text{ZXYXZYZX} \cdot \cdot$	
(e)	$\cdot \cdot \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \cdot \cdot$ $\cdot \cdot \text{YXYXYXY} \cdot \cdot$	
(f)	$\cdot \cdot \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \cdot \cdot$ $\cdot \cdot \text{ZXZXYXYZ} \cdot \cdot$	
(g)	$\cdot \cdot \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \cdot \cdot$ $\cdot \cdot \text{ZXYXYZX} \cdot \cdot$	

表3-1 鎖内での基底状態及び対応する物質。ここでは正方対称な伸び変形を八面体の安定な変形として選んだ。各基底状態が実現する領域は図3-4(a)、(b)中に記されている。

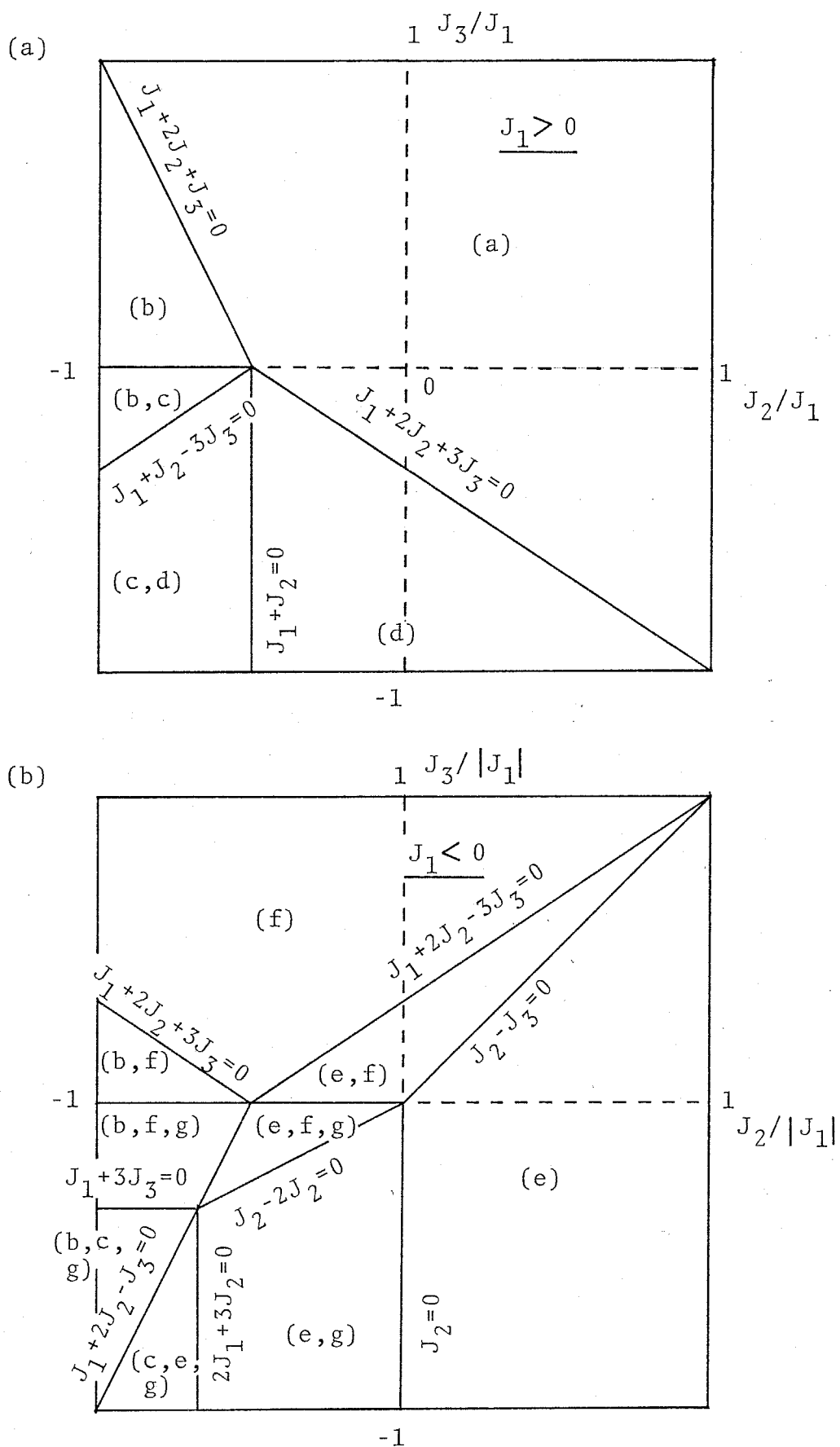


図3-4 鎖内の基底状態。(a)は $J_1 > 0$ の場合、(b)は $J_1 < 0$ の場合である。各領域で実現する状態は、表3-1に記してある。

八面体の安定な状態であると1次。すなわち八面体の異方性エネルギーは $\theta = 0, \pm 2\pi/3$ で最も低くなるとしている。

CsCuCl_3 の低温相で見られる $\cdots \Sigma X Y \Sigma X Y \cdots$ という螺旋配列は強磁性的擬スピン構造に対応し、その他の三つの化合物の低温相で見られる $\cdots \Sigma X \Sigma Y \Sigma X \Sigma Y \cdots$ という配列は上-上-下-下型擬スピン構造に対応する。表3-1のクラス(a)と(b)はそれぞれ CsCuCl_3 とその他の三つの化合物の低温相に対応する。図3-4には二つまたは三つの可能な配列を持つ領域が存在するが、その内の一つが実際に現れるものと思われる。全領域において、もちろん全ての擬スピンが反転した逆構造が考えられる。 CsCuCl_3 に対応するクラス(a)では上-スピン構造と下-スピン構造はそれぞれ右螺旋、及び左螺旋構造に対応している。

図3-4を見ると扱っている四つの化合物の基底状態は $J_1 > 0$ 場合に全て現れるが、 $J_1 < 0$ のときは現れないことが分かる。 $J_1 < 0$ の場合 CsCuCl_3 の基底状態が現れない。結晶構造は四つの物質で共通しており、また J_1 は一番重要な結合定数なので、 J_1 の符号は四つの化合物で同じであると推測される。故に我々は J_1 の符号は正であるとする。 J_2 の符号については、それは負であると思われる。一見1次と2次低温相の構造に関しては、 CsCuCl_3 とその他の化合物ではかなり違いがある様に思えるが、 J_2/J_1 と J_3/J_1 の値のわずかな違いが低温相構造の違いを生ずる。

RbCuCl_3 の中間相の模型としてCramaによって提示されている $\cdots X Y X Y X Y \cdots$ という配列は $J_1 < 0$ の場合でのみ現れる。最も重要な結合定数 J_1 が中間相では $J_1 < 0$ であり、低温相では $J_1 > 0$ であることは不可能と思われるので、この模型がそのまま RbCuCl_3 の中間相で実現しているとは考えにくい。また1次位相で表すと $\cdots \pi/2, -\pi/2, \pi/2, -\pi/2 \cdots$ というHaradaによる RbCuCl_3 の中間相の構造も図3-4中に現れていない。更に RbCrCl_3 の中間相で見られる、伸びた八面体と縮んだ八面体の交互の配列も図3-4中には見られない。次に考えるべき問題は、 RbCrCl_3 及び RbCuCl_3 の中間

相の構造をいかに矛盾なくこの節で調べた基底状態に結びつけるかである。我々は次の章でこの問題を考える。

第四章 中間相の考察及び相転移の描像

§4-1 RbCrCl_3 の中間相

この章ではまず RbCrCl_3 の中間相の考察より始める。 RbCrCl_3 の低温相での鎖内構造は上-上-下-下型擬スピン構造に対応する $\cdots \Sigma X \Sigma Y \Sigma X \Sigma Y \cdots$ という変形した八面体の配列からなっている。中間相の空間群は $C2/m$ で C 軸方向の格子定数は $\cdots \Sigma X \Sigma Y \Sigma X \Sigma Y \cdots$ という配列の周期の半分のサイズである。鎖内では伸びた八面体と縮んだ八面体が交互に配置している。縮んだ八面体の変形の大きさ(振幅)は伸びた八面体のその約半分である。鎖間の構造に関しては、単位胞が C 底心格子なのでコーナー(corners)とセンター(centers)の構造は同等である。

今、以下のような低温相と同じ上-上-下-下型構造のスピン配列を持つ二種類の鎖

$$1) \Sigma X \Sigma Y \Sigma X \Sigma Y \cdots \quad (\sigma: \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow \downarrow \downarrow \cdots),$$

$$2) \Sigma Y \Sigma X \Sigma Y \Sigma X \cdots \quad (\sigma: \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \cdots)$$

を考える。2)の擬スピン構造は1)の擬スピンの全て反転した逆構造である。1)及び2)の配列を位相で表せば

$$1) \theta = 0^\circ, 120^\circ, 0^\circ, -120^\circ, 0^\circ, 120^\circ; \cdots,$$

$$2) \theta = 0^\circ, -120^\circ, 0^\circ, 120^\circ, 0^\circ, -120^\circ; \cdots$$

となる。この二種の鎖が C 面内の格子点に同じ割合でランダムに分布したとすると、その平均は C 底心格子を形成し、正しい対称性を与える。ここで八面体の Σ 軸は鏡映面 m に平行であるとしている。図4-1は個々の変形した八面体、擬スピン配列、及びそれらの空間的平均を例示したものである。 $\theta = 120^\circ$ と $\theta = -120^\circ$ の二つの矢の空間平均は長さ $Q_0/2$ で位相 $\theta = 180^\circ$ の矢を与える。これは言い替えば Σ 軸に沿って伸びた八面体と Σ 軸に沿って伸びた八面体の空間平均は Σ 軸に沿って縮んだ八面体を与えることを意味する。従って鎖1)と2)の空間平均は伸びた八面体と縮んだ八面体の交互の繰り返しを作る。

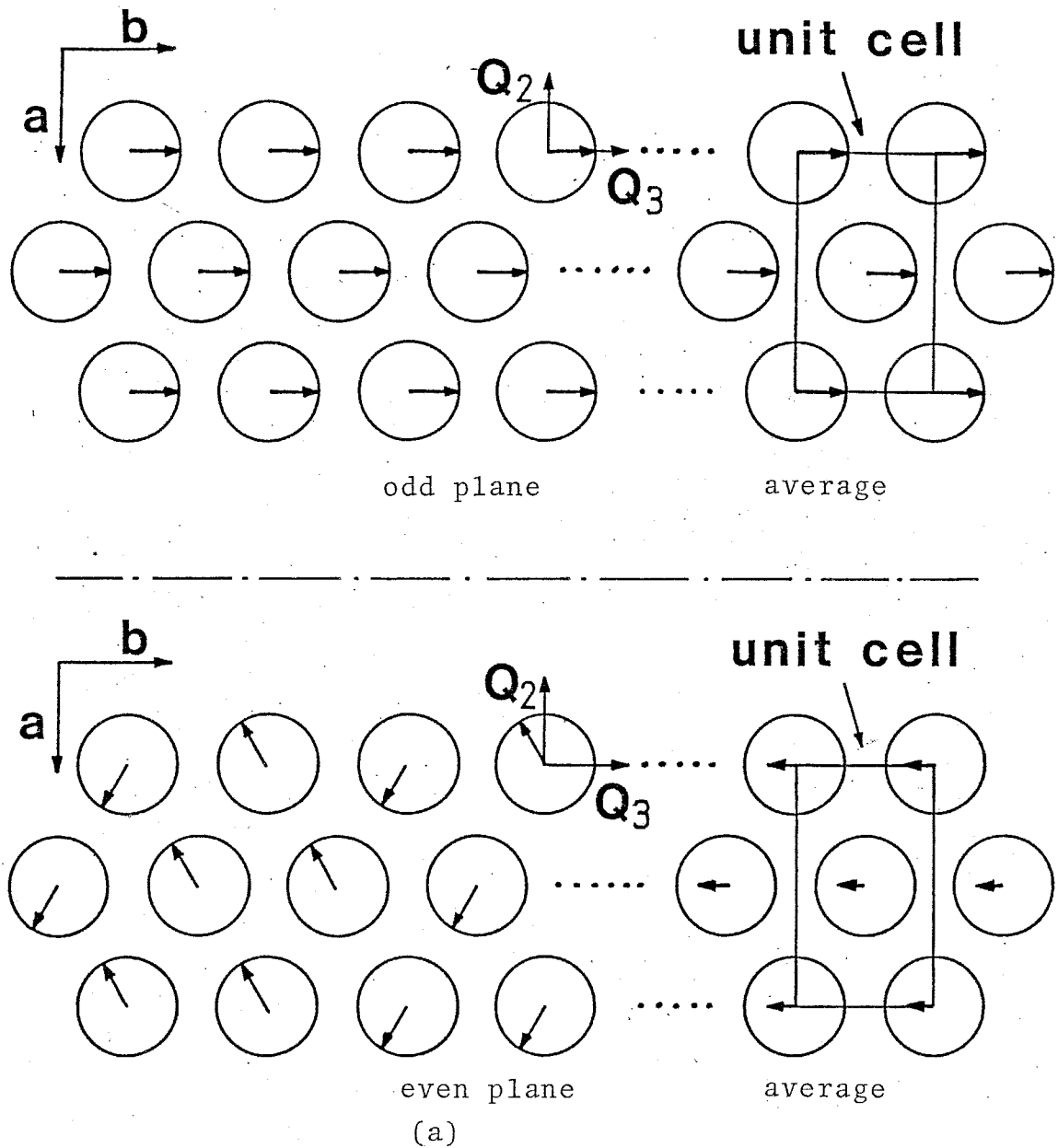


図4-1 RbCrCl_3 の中間相構造の模型, (a)鎖間構造 (b)鎖内構造(次ページ)。八面体の変形は Q_3 - Q_2 平面上の矢で示され, 擬スピン状態は小さい円内の矢によって示されている。右端は平均構造を示している。小円中の“0”は擬スピンの面内での平均がゼロであることを意味する。各鎖はup-up-down-down型の擬スピン構造よりなっている。

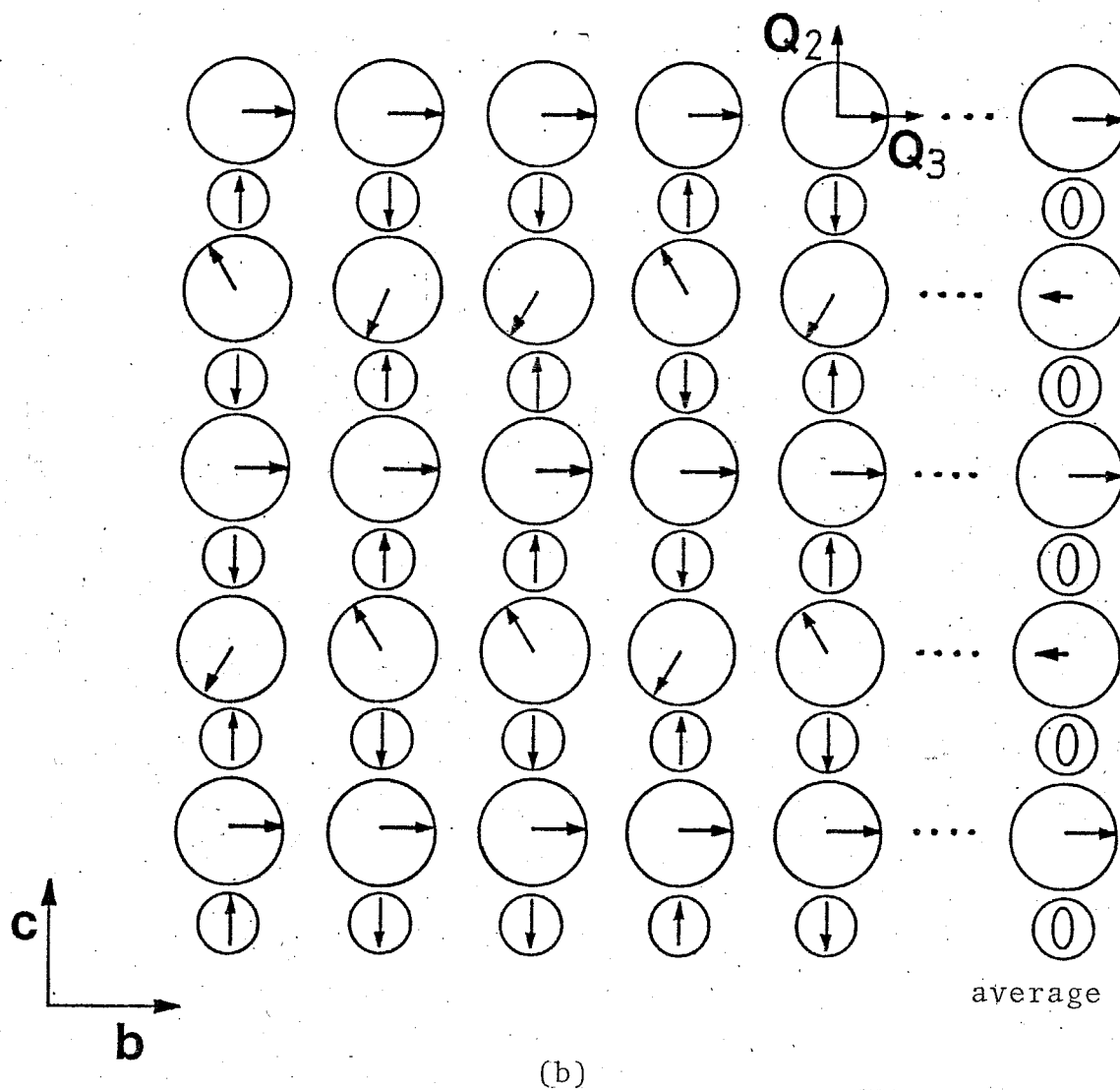


図4-1(b) RbCrCl_3 の中間相構造の模型; 鎖内構造。擬スピンの秩序化すれば, 平均構造上に図2-3(a)に示された低温相構造が現れることが容易に分かる。

そして縮んだ八面体の変形の振幅は伸びた八面体のそれの半分となる。図4-1において、振動モードの平均値はC面内で有限となる。すなわち $\langle Q_3 \rangle \neq 0$, $\langle Q_2 \rangle = 0$ 。また擬スピンに関するC面内の平均値は零となる。従って振動モードの Q_3 成分に関する長距離秩序は存在するが、擬スピンに関する長距離秩序は無い。

以上のように二種類の鎖1)と2)の同じ割合を持ったランダムな分布は空間群 $C2/m$ と観測された鎖内構造を平均構造上を与える。また同じ擬スピン配列を持った低温相の構造と矛盾無くつながる。従って、荒く言えば $RbCrCl_3$ の中間相は上の二種類の鎖からなると言える。

上の議論では簡単の為に1)と2)の二種類の鎖のみを考えた。しかし有限温度では1)と同じ擬スピン配列を持った $X Y X Z X Y \dots, Y Z Y X Y Z \dots$ という鎖や2)と同じ擬スピン配列を持った $X Z X Y X Z \dots, Y X Y Z Y X \dots$ という鎖も存在する。また擬スピン配列がスピナー個分シフトした状態の鎖も存在する。更に擬スピン鎖が幾つもの分域に分割されていること、そして別な型の鎖(例えば $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\dots, \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\dots$) が混入してくることも考慮すべきである。位相が $\theta = 0^\circ, 120^\circ$ 及び -120° の三つの八面体の空間平均を取ると、それは変形しない八面体を与える。従って有限温度では、伸び変形の振幅は Q_0 より小さくなる。また縮み変形の振幅は伸び変形の振幅の半分より大きくなる。変形の振幅は温度上昇に伴って小さくなり、相転移点で零となる。相転移点以上では、平均構造上の八面体に変形はなくなり、結晶格子は高対称の $CsNiCl_3$ 型構造となる。

上の議論では更に正方対称に伸びた八面体のみを考慮し、その空間平均を考えたが、一般に八面体は必ずしも伸びてはいない。式(1-9)の第三項(ワーピング項)の係数が非常に小さければ、個々の八面体は変形に関して半径 Q_0 の円周上の任意の位置が取れる。それに対し、ワーピング項の係数が負でワーピング項の大きさが温度に換算して相転移温度よりも十分に大きければ、興味ある温度領域において八面体の変形は三つの伸び変形 ($\theta = 0^\circ, \pm 120^\circ$) に

限られる。一般的に言えは、図4-1中の個々の矢は有限温度において $\theta = 0, \pm 120^\circ$ からずれている。

§4-2 RbCuCl_3 の中間相

RbCuCl_3 の中間相に関しても、まず我々は個々の鎖が上-上-下-下型擬スピン配列からなる構造を考える。中間相の空間群は Pbcn で $a-b$ 面(= c 面)内に八面体の変形に関する二つの部分格子(すなわち単位胞中のコーナーとセンター)が存在する。結晶の c 軸に沿って八面体の同じ変形が一つ置きに現れる。そして c 軸方向の格子の周期は上-上-下-下型擬スピン配列を有する鎖の周期の半分のサイズである。

まず、以下にある四種の鎖を考える

$$1) \theta, \theta + 120^\circ, \theta, \theta - 120^\circ, \theta, \dots \quad (\sigma: \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots),$$

$$2) \theta, \theta - 120^\circ, \theta, \theta + 120^\circ, \theta, \dots \quad (\sigma: \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \dots),$$

$$3) -\theta - 120^\circ, -\theta, -\theta + 120^\circ, -\theta, \dots \quad (\sigma: \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \dots),$$

$$4) -\theta + 120^\circ, -\theta, -\theta - 120^\circ, -\theta, \dots \quad (\sigma: \downarrow \downarrow \uparrow \uparrow \dots).$$

3)と4)の擬スピン配列は1)と2)の擬スピノー個分シフトしたものである。上の1)から4)の鎖の空間平均をとると、平均構造は c 軸に沿った正しい周期性と c 軸に垂直な二回軸を持つ。1)から4)の鎖に加え、位相 θ を $-\theta$ に替えた新たな四種の鎖、

$$1') -\theta, -\theta - 120^\circ, -\theta, -\theta + 120^\circ, -\theta, \dots \quad (\sigma: \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \dots),$$

$$2') -\theta, -\theta + 120^\circ, -\theta, -\theta - 120^\circ, -\theta, \dots \quad (\sigma: \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow \dots),$$

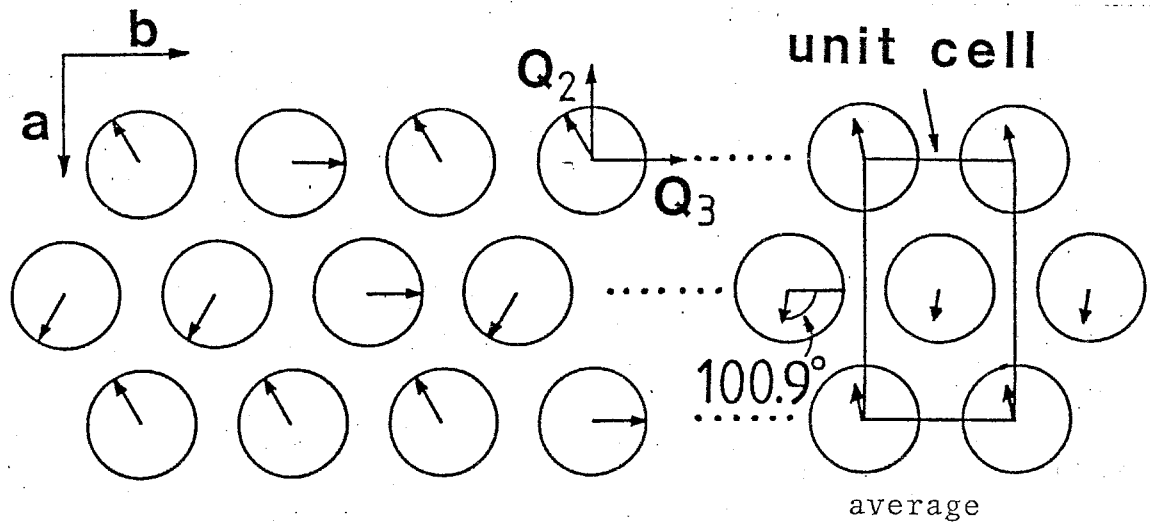
$$3') \theta + 120^\circ, \theta, \theta - 120^\circ, \theta, \theta + 120^\circ, \dots \quad (\sigma: \downarrow \downarrow \uparrow \uparrow \dots),$$

$$4') \theta - 120^\circ, \theta, \theta + 120^\circ, \theta, \theta - 120^\circ, \dots \quad (\sigma: \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \dots),$$

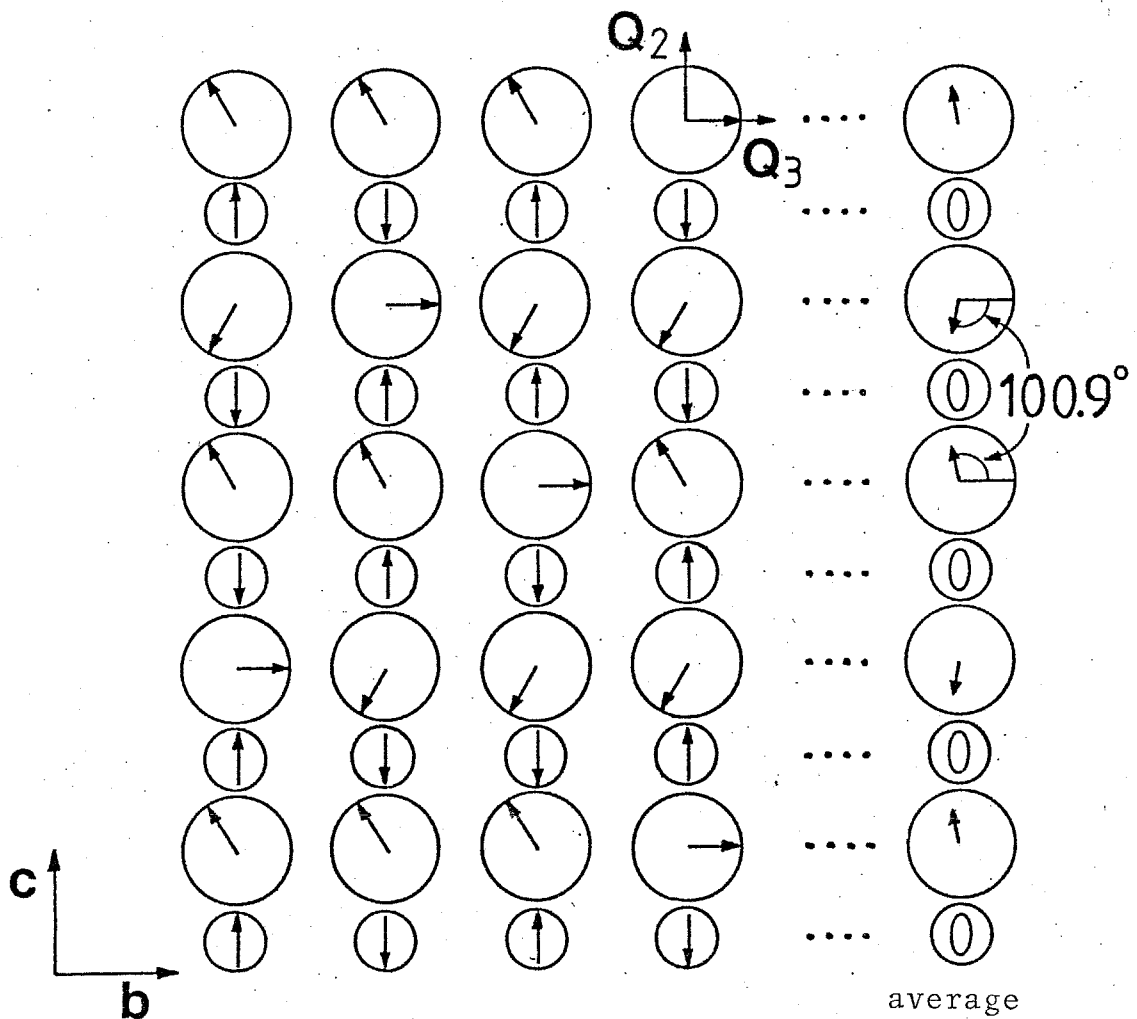
を考える。上の1)から4)の鎖と1')から4')までの鎖を $a-b$ 平面(= c 面)内の単位胞中のコーナー(corners)とセンター(centers)にそれぞれランダムに分布させると、平均された構造は空間群 Pbcn と c 軸に沿った正しい周期性とを持つ。ここで $\theta = \pm 90^\circ$ と採って、二つの部分格子(コーナーとセンタ

一)について平均すると、平均構造上で個々の八面体は振幅 $(3/4)Q_0$ の Q_2 型の変形を持つことになる。この構造は Harada の模型と同等である(図2-4(b)参照)。この $\theta = \pm 90^\circ$ と採ることは八面体の異方性エネルギーを無視した場合に相当している。また図4-2にあるように $\theta = \pm 120^\circ$ と採れば平均構造上で各八面体は位相 $\tan^{-1}(-3\sqrt{3}) = 100.9^\circ$ 或いは -100.9° 、そして振幅 $(\sqrt{7}/4)Q_0$ の変形を持つ。この変形には Q_2 モードと Q_3 モードの両方が関与している。平均された構造は Crama の模型と Harada の模型の中間に位置する。この $\theta = \pm 120^\circ$ と採る場合は、八面体の異方性エネルギーが十分に大きく、変形が $\theta = 0^\circ \pm 120^\circ$ に限られるときに相当する。位相 θ に関しはその他の値ももちろん可能である。ただし $\theta = 0^\circ$ は除くべきである。何故ならば、 $\theta = 0^\circ$ の場合単位胞内のコーナーとセンターが同等となりC底心格子となるからである。 $[100]$ 方向と $[010]$ 方向では振動モードは強磁性的に秩序化している。一方 $[110]$ 方向では Q_2 成分が反強磁性的に、 Q_3 成分が強磁性的に秩序化している。C面内の各部分格子で擬スピンの平均値を取ると、それは零となるので、擬スピンに関しは長距離秩序は存在しない。この模型は単純で荒くはあるが、中間相の性質を一通り説明する上に、低温相とも矛盾なく結び付くので、我々は $RbCuCl_3$ の中間相に第一近似としてこの模型を適用する。

上の議論では簡単の為に一つの部分格子につき四種の鎖のみを考えた。有限温度では例えば1)と同じ擬スピン構造を持った $(\theta + 120^\circ)$, $(\theta + 120^\circ) + 120^\circ$, $(\theta + 120^\circ)$, $(\theta + 120^\circ) - 120^\circ$, $(\theta + 120^\circ)$, ... 或いは $(\theta - 120^\circ)$, $(\theta - 120^\circ) + 120^\circ$, $(\theta - 120^\circ)$, $(\theta - 120^\circ) - 120^\circ$, ... という様な鎖も混入してくる。位相 θ , $\theta + 120^\circ$ そして $\theta - 120^\circ$ を有する三つの八面体の空間平均は変形していない八面体となる。一般的に言えば上-上-下-下型擬スピン構造を有する全ての鎖を考えるべきである。また擬スピン鎖が幾つもの領域に分割されていること、更に異なる擬スピン構造を持つ鎖の混入を考慮すべきである。従って有限温度では平均構造上の八面体の変形に関する位相は変らな



(a)



(b)

図4-2 RbCuCl_3 の中間相構造の模型, (a) 鎖間構造, (b) 鎖内構造:
 $\theta = \pm 120^\circ$ とする場合。結晶格子は c 面内で二部分格子を形成している。
 各鎖は up-up-down-down 型擬スピン構造よりなり, ハ面体は正対称に伸びている。平均構造上での矢の長さ(変形の大きさ)は $\sqrt{1/4} Q_0$ で
 位相は $\pm 100.9^\circ$ である。

いものの振幅は $\theta = \pm 90^\circ$ と $\theta = \pm 120^\circ$ の場合でそれぞれ $(3/4)Q_0$ と $(\sqrt{3}/4)Q_0$ より小さくなる。変形の振幅は温度上昇と共に小さくなり、相転移点で零となる。そして転移点以上では八面体の変形は平均構造上でなくなる。

§4-3 相転移の描像

§4-1 及び §4-2 での議論を基に本論文で取り上げた四つのヤーン=テラー結晶の各相の性質と特徴及び相転移の描像は以下の様にまとめられる。

- 1) 高温相では振動モード (Q_2 モード及び Q_3 モード) をして擬スピンに関する長距離秩序は共に存在しない。この相はパラディストーティブ (paradistortive) 相である。
- 2) 中間相では振動モードの長距離秩序は存在するが、擬スピンの長距離秩序は存在しない。 $RbCrCl_3$ の中間相では振動モードの Q_3 成分が長距離秩序を作り、C 軸に沿って伸びた八面体と縮んだ八面体の繰り返り配列が現れる。C 面内では Q_3 成分は強磁性的な秩序を作っている。一方 $RbCuCl_3$ では、ほぼ Q_2 型と $-Q_2$ 型の変形が C 軸に沿って交互に現れる。C 面内では Q_2 成分及び僅かな Q_3 成分がそれぞれ強磁性的、そして強磁性的秩序を作っている。
- 3) 低温相では振動モードと擬スピンが共に長距離秩序を形成している。 $CsCuCl_3$ における鎖内擬スピン構造は強磁性型 ($\cdots \uparrow \uparrow \uparrow \cdots$) である。一方その他の化合物でのそれは上-上-下-下型 ($\cdots \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow \uparrow \cdots$) である。
- 4) 高温相から中間相への相転移は振動モードの秩序形成によって起こる。個々の化合物について言えば、 $RbCrCl_3$ では Q_3 成分の秩序形成によって、また $RbCuCl_3$ では Q_2 成分の秩序形成によって相転移が起こる。
- 5) 中間相から低温相への相転移は擬スピンの秩序化によって誘発される。
- 6) 高温相から低温相へ直接行く相転移は振動モードと擬スピンの同時の秩序形成によって起こる。

第五章 分子場近似

§ 5-1 鎖間相互作用及び本章の序

我々はこの章において新たに鎖間相互作用を取り入れ、分子場近似を基に前章に記された相転移の描像を確かめる。我々は振動モード及び擬スピンの関する最近接鎖間の相互作用のみを考え、それをそれぞれ

$$V_Q(j; l, m) = -V(Q_{j2}^l Q_{j2}^m + Q_{j3}^l Q_{j3}^m), \quad (5-1)$$

$$\text{そして} \quad V_\sigma(j; l, m) = -J \sigma_{jj+1}^l \sigma_{jj+1}^m \quad (5-2)$$

と記述する。添え字 j は鎖内での八面体の番号を表し、 l, m は鎖の番号を表す。結合定数 V と J は正であるとする。従って上の相互作用はフェロディストタイプ (ferrodistortive) である。また J は本質的には振動モード間の高次の結合を表しているので、我々は条件 $VQ_0^2 \gg J$ を付加する。相互作用 $V_Q(j; l, m)$ は c 面内で等方的な形をしているが、これは結晶格子が六方晶系であることからの要請である。§ 5-3 及び § 5-4 で見る様に上の簡単な相互作用を考慮するだけで Cs Cu Cl_3 や Cs Cr Cl_3 で見られる一次相転移 (高温相 $\rightarrow$ 低温相) として Rb Cr Cl_3 での逐次相転移 (高温相 $\rightarrow$ 中間相 $\rightarrow$ 低温相) が導出される。

Cs Cr Cl_3 、 Rb Cr Cl_3 及び Rb Cu Cl_3 は低温相で単斜晶系であるので (Rb Cr Cl_3 は中間相において)、歪みの効果も考慮すべきである。 Cs Cr Cl_3 と Rb Cr Cl_3 については、§ 5-5 において剪断歪み e_{xz} と Q_3 モードの結合を調べる。後に見る様に、この結合は高温相から中間相への転移温度を上昇させ、中間相の温度範囲を低温相のそれに対して増大させる。 Rb Cu Cl_3 の場合は波数ベクトル $\vec{k} = (0, \pm\pi/a, 0)$ で特性づけられる局所剪断歪み $e_{yz}(k, y)$ と Q_2 モードとの結合が、中間相の構造を安定化させる為に必要である。 Rb Cu Cl_3 の相転移は § 5-6 で議論する。

前章の中間相の考察では、中間相は上-上-下-下型の擬スピン構造を持った鎖からなるという簡単な模型を初めに考えた。このことを受けて、我々はまず「高温相、中間相では擬スピンの長距離秩序は無いが、短距離秩序は鎖内で十分に発達している。」という場合を考える。これは言い換えれば鎖内の擬スピン間の相互作用(J_1, J_2, J_3)が(5-1)、(5-2)式の鎖間相互作用よりも十分に大きい場合に相当する。この状態は極端な場合であるので、実際の結晶中でそれが実現しているかどうかの疑問が残る。しかし相転移の理解を容易にする為に我々はまずこの場合を取り上げる。鎖内の相互作用(J_1, J_2, J_3)が鎖間の相互作用と同程度の強さとなった場合は次の段階で考えればよい(5-7参照)。

鎖内で擬スピンの短距離秩序が発達しているということは、 Cs Cu Cl_3 については $\cdots \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \cdots$ (或いは $\cdots \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \cdots$)という配列が、その他の化合物については $\cdots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \cdots$ という配列が鎖内において広い範囲で実現していることを意味する。これはまた Cs Cu Cl_3 では $\sigma_{j-1,j} = \sigma_{j,j+1}$ という条件が、その他の化合物では $\sigma_{j-1,j} = -\sigma_{j,j+1}$ という条件が鎖内の広い範囲で満たされていることを意味する。

鎖内の相互作用(J_1, J_2, J_3)が鎖間の相互作用 $V_Q(j;l,m)$ 、 $V_\sigma(j;l,m)$ より十分に大きい場合の正しい相転移のイメージは「短距離秩序の発達した鎖の間の鎖間秩序形成」ということであろう。分子場近似をそのまま鎖内と鎖間の相互作用に適用すると、弱い鎖間相互作用は分子場に殆んど効かずに強い鎖内相互作用による鎖内の秩序化が出てしまう。鎖間の秩序形成過程の記述はそんな流儀では出来ないので、そこでまず我々は擬スピンの短距離秩序が鎖内で十分発達していることを仮定して、鎖内の擬スピンの状態を一つの擬スピン σ で代表させる。例えば Cs Cu Cl_3 については一つの鎖の中で全擬スピンの上向き状態($\sigma=1$)と下向き状態($\sigma=-1$)のみを考える。他の三化合物では擬スピン構造が鎖内で二つの部分格子を持つので、その部分格子の一つを一つの擬スピンの代表させることとする。次に(5-1)、(5-2)式で与えられる

鎖間相互作用を鎖内の擬スピン構造を反映した実効的な形に書き換える。そしてこの実効鎖間相互作用に分子場近似を適用して相転移を調べて行く。

この章において我々は以下の二つの場合について計算を行なう。第一は八面体の異方性エネルギー（例えば式(1-9)の第三項）が無視出来る程に小さい場合である。従って八面体は変形に関して半径 Q_0 の円周上の任意の点が取れる。ここではこの場合を「模型A」と呼ぶ。第二は反対に八面体の異方性エネルギーが非常に大きく、八面体の変形が三つの同等な伸び変形に限られる場合である。この三つの伸び変形は Q_3-Q_2 平面上で

$$\{Q_0, 0\} \quad (\text{Z軸方向})$$

$$\{-(1/2)Q_0, (\sqrt{3}/2)Q_0\} \quad (\text{X軸方向})$$

$$\{-(1/2)Q_0, -(\sqrt{3}/2)Q_0\} \quad (\text{Y軸方向})$$

と表される。この第二の場合はいわゆる「三状態ポッツ模型」に相当する。ここではこれを「模型B」と呼ぶ。両方の場合について計算結果を比較すると、ワーピング項に代表される八面体の異方性エネルギーの相転移における役割が分かる。

§ 5-2 実効鎖間相互作用

図5-1は CsCuCl_3 及びその他の三化合物の低温相の構造を Q_3-Q_2 平面上に表したものである。 CsCuCl_3 については三つの異なる面が（厳密には六つの異なる面。図2-2参照）、C軸に沿って連続している。またその他の化合物では四つの異なる面がC軸に沿って連続している。これらの面上では振動モードが異なる秩序を形成している。すなわち Q_3-Q_2 平面上的矢の向きが異っている。結晶の構造はこれらの連続する三枚或いは四枚の面の繰り返しから成っているのだから三枚或いは四枚の面は構造を形成する単位と見なせる。前にも述べたが低温相の構造の違いは擬スピンの基底構造の違いに因る。強磁性型及び上-上-下-下型擬スピン構造では鎖に沿って八面体の同じ変形がそれぞれ二つ置き及び三つ置きに現れる。等しくない面においては、 Q_3-Q_2 平面上

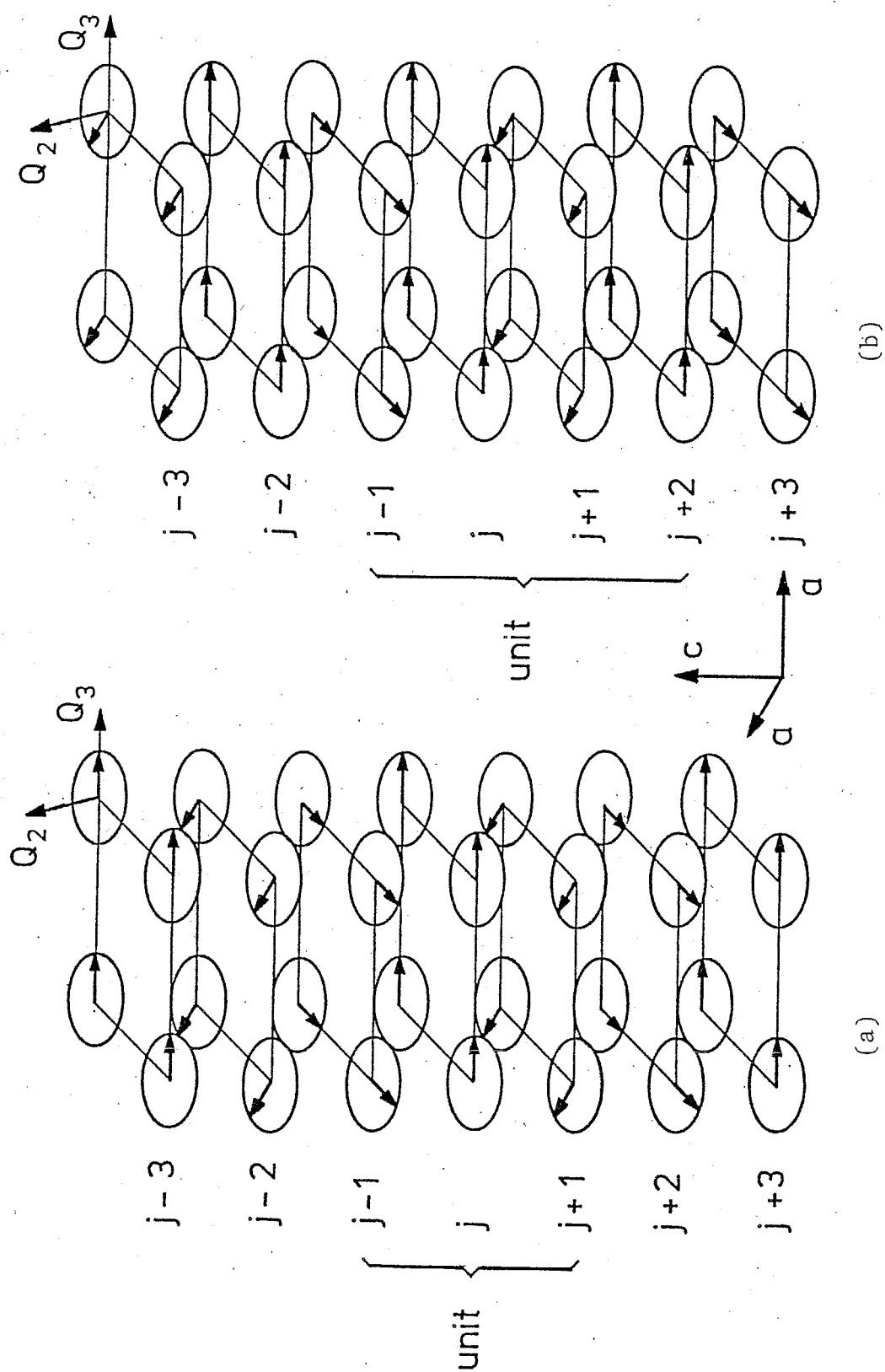


図5-1 CsCuCl₃の低温相構造(a), 及びCsCrCl₃, RbCrCl₃, RbCuCl₃の低温相構造(b)。
CsCuCl₃では連続する三つのc面が, その他では連続する四つのc面が一つのユニットを形成して
いる。

で振動モードに働く分子場の方向が異なっている。全ての面上で振動モードに働く分子場の方向が等しくなるように、我々は連続している異なる面を連続した等価な面へ変換することを試みる。

今、振動モードに関する鎖間相互作用を上述べた単位内で平均したものを振動モードに関する実効鎖間相互作用と呼び $V_Q(l, m)$ と書く。鎖内で隣り合う八面体どうしは擬スピンを介して(3-2)式の関係で結び付けられているので、任意の八面体の変形はある一つの八面体(番号 L)の変形と擬スピンのよって表現出来る。ベクトル $\vec{Q}_j^l = (Q_{j3}^l, Q_{j2}^l)$ を用いると、鎖間相互作用 $V_Q(l, m)$ は CsCuCl_3 については

$$V_Q(l, m) = \frac{1}{3} \sum_{k=-1}^1 \left\{ -V(\vec{Q}_{L+k}^l \cdot \vec{Q}_{L+k}^m) \right\} \quad (5-3)$$

そしてその他については

$$V_Q(l, m) = \frac{1}{4} \sum_{k=-1}^2 \left\{ -V(\vec{Q}_{L+k}^l \cdot \vec{Q}_{L+k}^m) \right\} \quad (5-4)$$

と書ける。 CsCuCl_3 での擬スピン配列である $\cdots \uparrow \uparrow \uparrow \cdots$ という配列では条件 $\sigma_{L-1L} = \sigma_{LL+1}$ が満たされている。上-上-下-下($\cdots \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \cdots$)型の擬スピン配列の場合、我々は CsCrCl_3 と RbCrCl_3 を念頭に置いて $\sigma_{L-1L} = \sigma_{LL+1} = -\sigma_{L+1L+2} = -\sigma_{L+2L+3}$ という条件を採る(図4-1参照)。§4-2の議論にあるように RbCuCl_3 の中間相を扱うときは $-\sigma_{L-1L} = \sigma_{LL+1} = \sigma_{L+1L+2} = -\sigma_{L+2L+3}$ という条件も考慮しなければならない。これらの関係と(3-2)式を用いると、鎖間相互作用 $V_Q(l, m)$ は

$$V_Q(l, m) = -\frac{V}{2} (\vec{Q}^l \cdot \vec{Q}^m) (1 + \sigma^l \sigma^m) : \text{CsCuCl}_3 \quad (5-5)$$

$$\text{及び} \quad V_Q(l, m) = -\frac{V}{8} (\vec{Q}^l \cdot \vec{Q}^m) (5 + 3\sigma^l \sigma^m) : \text{その他} \quad (5-6)$$

と表せる。上の式中では共通な添字 L は落とした。(5-6)式中の擬スピン σ は二つの部分格子(上スピン格子と下スピン格子)の一つを代表している。図

5-1にある様に一つの単位は三つ或いは四つの異なる面から実際はなっているが、我々はそれがそれぞれ(5-5)式及び(5-6)式で表される相互作用を持つ三つ或いは四つの等価な面からなると便宜上考える。等価な面上では振動モードに働く分子場は互いに平行である。

(5-1)式の鎖間相互作用による $\vec{Q}^l$ と $\vec{Q}^m$ 間のフェロディストレーティブな相関は擬スピンの σ^l と σ^m が互いに平行になるように働く。 CsCuCl_3 については、隣接する二つの鎖に、共に同じ螺旋性を持つように力が働く。(5-5)及び(5-6)式中の四次の項、 $\sim (\vec{Q}^l \cdot \vec{Q}^m) \sigma^l \sigma^m$ 、は振動モードの相関が擬スピンの相関を促し、それがまた振動モードの相関を増大させるという機構を作る。振動モードと擬スピンの同時に秩序化し、一次転移を引き起こす機構はこの四次の項に含まれている。

式(5-5)と(5-6)の表現が違うのは鎖内の擬スピン構造の違いに因る。二つの式から容易に分かるように、擬スピンの秩序状態にない場合、分子場近似の立場から言って $\langle \sigma^l \sigma^m \rangle = \langle \sigma^l \rangle \langle \sigma^m \rangle = 0$ の場合に一つのC面は最大

$$E = -\frac{1}{4} V Q_0^2 \zeta N \quad : \text{CsCuCl}_3 \text{ について} \quad (5-7)$$

$$E = -\frac{5}{16} V Q_0^2 \zeta N \quad : \text{その他について} \quad (5-8)$$

のエネルギーを得ることが出来る。上の式中で ζ は最近接鎖の数で、実際には $\zeta = 6$ である。また N はC面内の八面体の数である。第四章で議論したように、中間相では振動モードは長距離秩序を形成しているが、擬スピンはそれを形成していない。鎖内の擬スピン構造が上-上-下-下型である場合の方がそれが強磁性型である場合よりも、擬スピンの秩序無しでより大きいエネルギーの得を得られる。こうゆう訳で鎖内の擬スピン構造が上-上-下-下型の場合に中間相が出現し易い。

次節ではまず CsCuCl_3 の場合を扱う。

§ 5-3 CsCuCl₃ の場合

先に述べたように, CsCuCl₃ での鎖内の擬スピン構造は強磁性的である。式(5-2)の鎖内の擬スピン相互作用を(5-5)式に加えると, 全鎖内相互作用 $V(l, m)$ は

$$V(l, m) = -\frac{1}{2} V(Q_2^l Q_2^m + Q_3^l Q_3^m)(1 + \sigma^l \sigma^m) - J \sigma^l \sigma^m \quad (5-9)$$

となる。秩序相での振動モードの秩序の仕方は, ここでは最も簡単に $\langle Q_3 \rangle \neq 0$, $\langle Q_2 \rangle = 0$ であると採る。一般の場合と座標を回転すれば, この条件と同じくなる。分子場近似を行なうにあたって, 振動モード及び擬スピンに関する積 $Q_3^l Q_3^m$, $\sigma^l \sigma^m$ として $Q_3^l Q_3^m \sigma^l \sigma^m$ を以下の様に表わす。

$$Q_3^l Q_3^m = \langle Q_3^l \rangle Q_3^m + \langle Q_3^m \rangle Q_3^l - \langle Q_3^l \times Q_3^m \rangle, \quad (5-10a)$$

$$\sigma^l \sigma^m = \langle \sigma^l \rangle \sigma^m + \langle \sigma^m \rangle \sigma^l - \langle \sigma^l \times \sigma^m \rangle, \quad (5-10b)$$

$$\begin{aligned} Q_3^l Q_3^m \sigma^l \sigma^m &= \langle Q_3^l \rangle \langle \sigma^l \rangle \langle \sigma^m \rangle Q_3^m + \langle Q_3^m \rangle \langle \sigma^l \rangle \langle \sigma^m \rangle Q_3^l \\ &\quad + \langle Q_3^l \times Q_3^m \rangle \langle \sigma^l \rangle \sigma^m + \langle Q_3^l \times Q_3^m \rangle \langle \sigma^m \rangle \sigma^l \\ &\quad - 3 \langle Q_3^l \times Q_3^m \rangle \langle \sigma^l \rangle \langle \sigma^m \rangle. \end{aligned} \quad (5-10c)$$

Q_3 モード及び擬スピンの掛かる分子場 H_Q と H_σ は, それぞれ

$$H_Q = \frac{1}{2} \zeta V Q_0 (1 + \langle \sigma \rangle^2) \langle x \rangle, \quad (5-11)$$

$$H_\sigma = \frac{1}{2} \zeta V Q_0^2 \left(\frac{2J}{V Q_0^2} + \langle x \rangle^2 \right) \langle \sigma \rangle \quad (5-12)$$

となる。ここで $\langle x \rangle$ は, Q_3 モードに関する秩序変数で $\langle x \rangle = \langle Q_3 \rangle / Q_0$ で定義されている。また $\langle \sigma \rangle$ は擬スピンに関する秩序変数である。秩序変数

$\langle x \rangle$ と $\langle \sigma \rangle$ は, 以下の分子場方程式を満たす。

$$\langle x \rangle = \frac{J_1 (i H_Q Q_0 / k_B T)}{J_0 (i H_Q Q_0 / k_B T)} : \text{模型 A}, \quad (5-13)$$

$$\langle x \rangle = \frac{\exp(H_Q Q_0 / k_B T) - \exp(-H_Q Q_0 / 2 k_B T)}{\exp(H_Q Q_0 / k_B T) + 2 \exp(-H_Q Q_0 / 2 k_B T)} : \text{模型 B}, \quad (5-14)$$

$$\langle \sigma \rangle = \tanh(H_\sigma / k_B T). \quad (5-15)$$

ここで J_0 と J_1 は, 第一種のベッセル関数である。上の方程式を満たす $\langle x \rangle$ と $\langle \sigma \rangle$ の組は幾つかあるが, 安定な状態に対応する組は, 自由エネルギー F を最小にする。その自由エネルギー F は

$$F = -N k_B T \ln Z + N E_{\text{corr}} \quad (5-16)$$

と表わされる。ここで Z と E_{corr} は

$$Z = 4 J_0 (i H_Q Q_0 / k_B T) \cosh(H_\sigma / k_B T) : \text{模型 A}, \quad (5-17)$$

$$Z = 2 \{ \exp(H_Q Q_0 / k_B T) + 2 \exp(-H_Q Q_0 / 2 k_B T) \} \cdot \cosh(H_\sigma / k_B T) : \text{模型 B}. \quad (5-18)$$

そして,

$$E_{\text{corr}} = \frac{1}{4} \zeta V Q_0^2 (1 + 3 \langle \sigma \rangle^2) \langle x \rangle^2 + \frac{1}{2} \zeta J \langle \sigma \rangle^2 \quad (5-19)$$

で与えられる。上の E_{corr} はエネルギーを二重, 或いは四重に数えたことの補正で (5-10 a), (5-10 b) 及び (5-10 c) 式の最後の項に由来する。

図 5-2 の曲線 (a) は (5-13) 式のグラフによる解を表わいたもので, 関数 $L(\langle x \rangle, \langle \sigma \rangle)$ は, (5-13) 式の右辺である。この図は, $J/V Q_0^2$

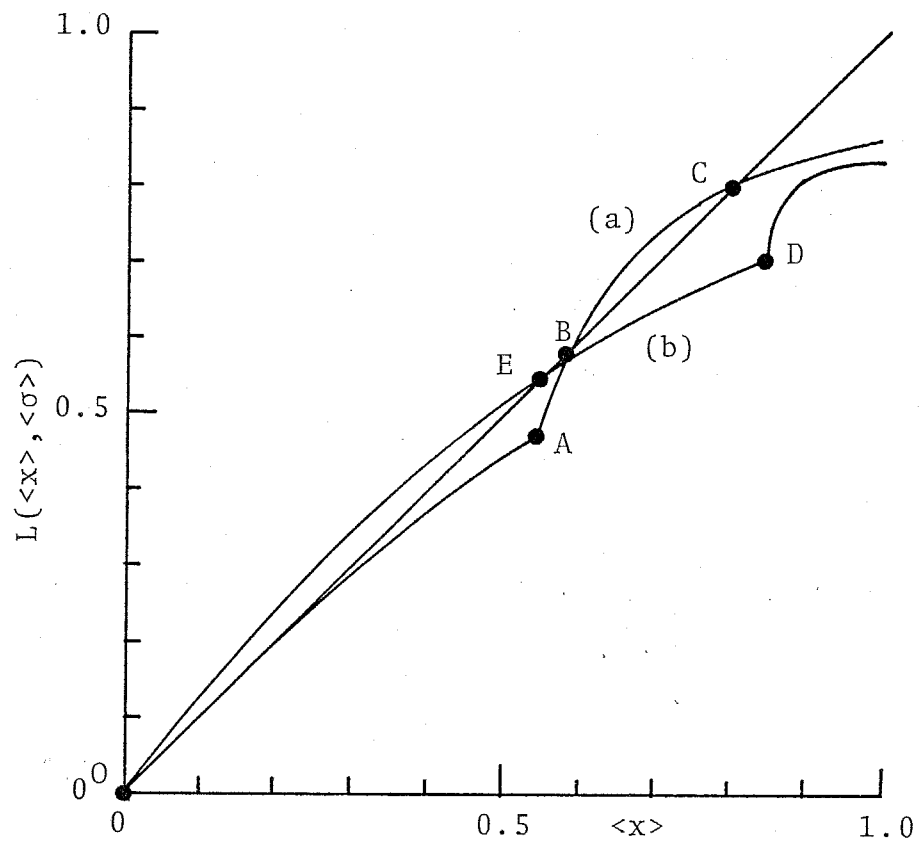


図5-2 グラフによる(5-13)式の解。(a)は CsCuCl_3 の場合、(b)は CsCrCl_3 と RbCrCl_3 の場合。関数 $L(\langle x \rangle, \langle \sigma \rangle)$ は(5-13)式の右辺を表す。

$= 0.1$, $T/T_0 = 1.00$ いう場合で, 温度の尺度 T_0 は

$$T_0 = 5VQ_0^2/4k_B \quad (5-20)$$

である。秩序変数 $\langle \sigma \rangle$ をゼロから増加させると, 関数 $\chi(\langle \sigma \rangle, \langle \sigma \rangle)$ は徐々に増加する。そして点 A で急に増加する。これは点 A で擬スピンの長距離秩序が形成されることによって, Q_3 モードに掛かる分子場が急に大きくなる為である。方程式 (5-13) の解は, 点 B と C として原点 O で指定される。この場合, 点 C が安定な解を与える。秩序変数の温度依存性は, 図 5-3 に示されたようになる。

計算結果を模型 A と B で比較してみると, 本質的相違はない。秩序変数 $\langle \sigma \rangle$ は模型 B の方が早く飽和すること, そして模型 A では $J/VQ_0^2 < 0.1$ の領域でわずかに中間相が現われる点が模型 A と B での違いである。この中間相では, Q_3 モードの秩序が形成されているが, 擬スピンの秩序はない。模型 A で中間相が現われ, 模型 B で現れないことより, ハ面体の異方性エネルギーが大きくなると, 中間相は消失してしまうことが分かる。ここでは, これ以上中間相の議論はしないことにする。

図 5-3 を見ると, 高温相から低温相への相転移が起こるとき, ニつの秩序変数 $\langle \sigma \rangle$ と $\langle \sigma \rangle$ に同時に飛びが生ずる。前章で, CsCuCl_3 での一次の相転移は, 振動モードと擬スピンの秩序を形成することによって起こるという描像を作ったが, 分子場近似で, その描像を再現出来ることが分かった。

擬スピンに関する鎖間相互作用 J が大きくなると, 擬スピンの秩序化が促され, 相転移温度は上昇する。振動モードの秩序は擬スピンの秩序形成を誘起し, それがまた振動モードの秩序化を促進する。このような機構によって, CsCuCl_3 の一次相転移は起こると結論される。低温相では, 振動モードと擬スピンの秩序状態にあるので, この相を「Q- σ -ordered 相」と呼ぶことにし, 相転移温度を $T_{Q-\sigma}$ と書くことにする。

CsCuCl_3 の C 板を作り, C 軸に平行に直線偏光を入射させると, 低温相に

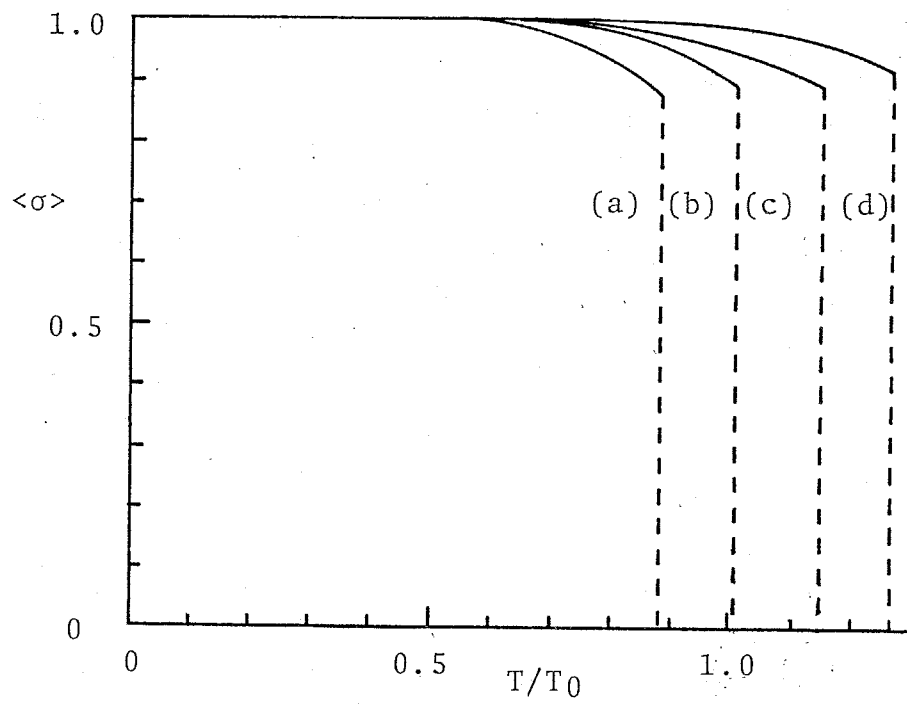
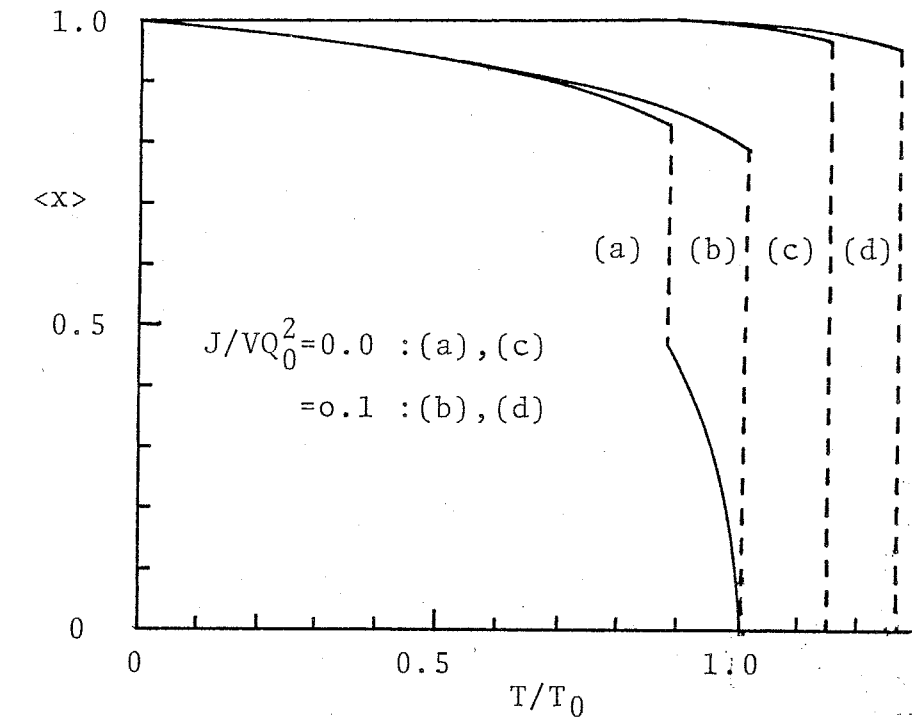


図5-3 $G\text{CuCl}_3$ の場合での秩序変数 $\langle x \rangle$ と $\langle \sigma \rangle$ の温度依存性。
 (a) と (b) はモデル A, (c) と (d) はモデル B による結果。

おいては偏光面が回転する。^{11, 43, 44)} 偏光面の回転方向は結晶の螺旋性に対応している。その螺旋性を決めるのは擬スピンの秩序形成の仕方(上向きか, 下向きか)によって決まるので, 旋光能の振舞いは, 秩序変数 $\langle \sigma \rangle$ によって支配されていると考えられる。

§ 5-4 CsCrCl₃ と RbCrCl₃ の場合

CsCrCl₃ と RbCrCl₃ での鎖内の擬スピン構造は $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ -型である。全鎖間相互作用は, 式(5-6)と(5-2)を加えて

$$V(l, m) = -\frac{1}{8}V(Q_2^l Q_2^m + Q_3^l Q_3^m)(5 + 3\sigma^l \sigma^m) - J\sigma^l \sigma^m \quad (5-21)$$

となる。鎖内の擬スピン構造は二つの部分格子(上スピン格子と下スピン格子)を持つが, (5-21)式の σ は, その一つを代表している。式(5-21)を基に相転移を論ずるにあたって, 各相で以下のような条件を採る。すなわち, 高温相では $\langle Q_2 \rangle = 0$, $\langle Q_3 \rangle = 0$ かつ $\langle \sigma \rangle = 0$, 中間相では $\langle Q_2 \rangle = 0$, $\langle Q_3 \rangle \neq 0$, $\langle \sigma \rangle = 0$ かつ低温相では, $\langle Q_2 \rangle = 0$, $\langle Q_3 \rangle \neq 0$, $\langle \sigma \rangle \neq 0$ 。

Q_3 モードと擬スピんに掛かる分子場 H_Q と H_σ は

$$H_Q = \frac{5}{8}SVQ_0 \left(1 + \frac{3}{5}\langle \sigma \rangle^2\right) \langle Q \rangle, \quad (5-22)$$

$$H_\sigma = \frac{1}{2}SVQ_0^2 \left(\frac{2J}{VQ_0^2} + \frac{3}{4}\langle Q \rangle^2\right) \langle \sigma \rangle \quad (5-23)$$

となる。自由エネルギー F と分配関数 Z は, CsCuCl₃ の場合と同じ表記で与えられる。エネルギーの補正項 E_{corr} は, この場合

$$E_{\text{corr}} = \frac{5}{16}SVQ_0^2 \left(1 + \frac{4}{5}\langle \sigma \rangle^2\right) \langle Q \rangle^2 + \frac{1}{2}SJ\langle \sigma \rangle^2 \quad (5-24)$$

となる。

図5-2の曲線(b)は $J=0$, $T/T_0=0.89$ における関数 $L(\langle x \rangle, \langle \sigma \rangle)$ と $\langle x \rangle$ の関係を示したものである。ここで温度の尺度 T_0 は

$$T_0 = 55 V Q_0^2 / 16 k_B \quad (5-25)$$

である。秩序変数 $\langle x \rangle$ の値を増していくと、点Dで擬スピンの秩序化が起こる。方程式 $\langle x \rangle = L(\langle x \rangle, \langle \sigma \rangle)$ の解は、点Eと原点Oで与えられる。原点の解は $\langle x \rangle = \langle \sigma \rangle = 0$ なので高温相に相当する。また点Eの解は $\langle x \rangle \neq 0$, $\langle \sigma \rangle = 0$ なので中間相に相当する。この二点について自由エネルギーを比較すると、点Eの解が安定な状態であることが分かる。秩序変数 $\langle x \rangle$ と $\langle \sigma \rangle$ の温度依存性は図5-4に示されている。

図5-4を見ると、中間相が模型AにおいてもBにおいても、ある温度領域ではっきりと出現することが認められる。この相では、 Q_3 モードが秩序化しているが、擬スピンは秩序化していない。従って、この相は $RbCrCl_3$ の中間相に対応している。ここでは、この中間相を「Q-ordered 相」と呼び、高温相からこの相への転移温度を T_{Q3} と書くことにする。転移温度 T_{Q3} は模型Aでは $T_{Q3} = T_0$, 模型Bでは $T_{Q3} = 1.082 T_0$ となる。温度を更に下げるとQ-ordered相からQ- σ -ordered相への相転移が起こる。この相転移は、 $RbCrCl_3$ における中間相から低温相への相転移に対応する。

擬スピンに関する鎖間相互作用 J を大きくしていくと、中間相の温度領域は狭くなり、遂にはなくなってしまふ。すなわち高温相から低温相に直接行く一次の相転移が起こる。この相転移は $CsCrCl_3$ での相転移に対応している。

J/VQ_0^2 の値を更に大きくすると、擬スピンの長距離秩序が先に形成され、その後 Q_3 モードの長距離秩序が形成されるということが起こる。このような相転移は、今取り扱っている物質には見られないので、この領域の議論は、これ以上行わないことにする。

鎖内の擬スピン構造が $CsCuCl_3$ のように強磁性的である場合は、中間相の

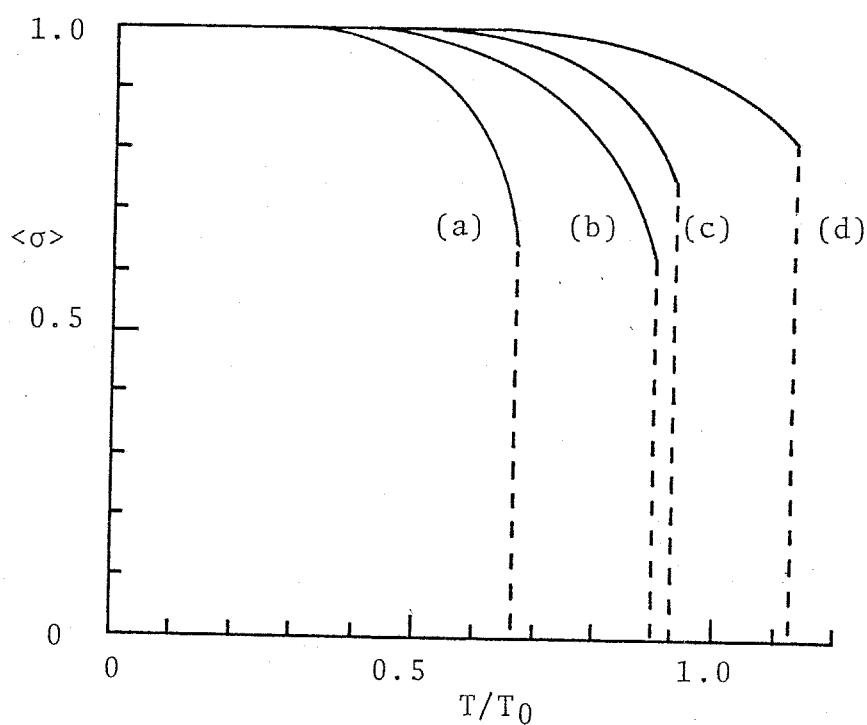
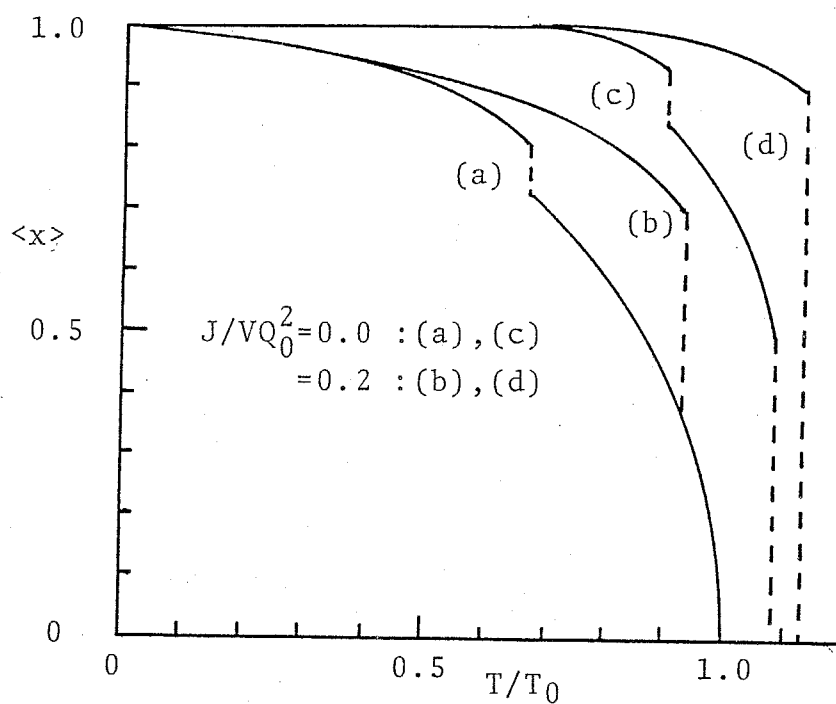


図5-4 CaCrCl_3 と RbCrCl_3 の場合での秩序変数 $\langle x \rangle$ と $\langle \sigma \rangle$ の温度依存性。(a)と(b)はモデルA, (c)と(d)はモデルBによる結果。

出現はかすかで、本質的なものとは思えないが、鎖内の擬スピン構造が↑↑↓↓型の場合、中間相がかなり広い温度範囲ではっきりと現れる。相互作用係数 J が $J=0$ のとき、中間相の温度領域は最も広くなるが、 $RbCrCl_3$ のそれよりはまた広くない。そこで、どうゆう相互作用が中間相の温度領域を増大させるのかを考えてみる。式(5-11)や(5-22)の様に Q_3 モードに掛かる分子場は A と B を正の定数として $H_Q = (A + B\langle\sigma\rangle^2)\langle\sigma\rangle$ と書き表わせる。係数 A が B に対して相対的に大きくなると、中間相の温度領域が低温相のそれと比べて相対的に広くなる。もし相互作用が(5-1)式のように等方的な場合、係数 A だけでなく B も大きくなってしまい、中間相の温度領域の相対的増大は期待出来ない。従って c 面内で非等方的な相互作用(例えば、実効的に $\sim Q_3^2 Q_3^m$ と表わされるような)を考えなければならない。そのような相互作用は結晶の六回対称性が破れている場合にのみ存在が可能である。そこで次節において、剪断歪み e_{xz} と Q_3 モードの結合を考察することにする。

模型 A と B から得られた結果は、本質的に同じである。ただ一つ異なる点は高温相から中間相への相転移が、模型 A では二次転移であるが、模型 B では一次転移であることである。分子場近似の範ちゅうではferrodistortiveな相互作用を持つ三状態Potts模型の相転移は、常に一次転移となる。しかし、Baxterは二次元正方格子の三状態Potts模型の相転移は連続的であることを厳密に示した。⁵⁰⁾ $RbCrCl_3$ での高温相から中間相への相転移は、複折屈の実験からみると、二次転移と思われるが、²¹⁾それを八面体の異方性エネルギーが小さい為とすることは尚早であると思われる。

中間相から低温相への相転移は、模型 A , B 共に一次転移となり、実験的観測と一致する。

§ 5-5 CoCrCl_3 と RbCrCl_3 での歪みと振動モードの結合

結晶が歪み、結晶格子が六方晶の対称性をもはや有いなくなると、 Q_3 - Q_2 平面上の三回対称性は破れ、安定な八面体の状態は半径 Q_0 の円周上の特定の一点によって指定される。言い替えば、その点のエネルギーは、結晶の対称性が破れることによって下がるということである。この節では、このような機構が相転移に及ぼす効果を考察する。ただし、ここでは鎖内の擬スピン構造は歪みによって影響は受けないという立場で議論を行なう。

CsCrCl_3 と RbCrCl_3 の低温相では、結晶格子は単斜晶系である。 RbCrCl_3 の中間相は単斜晶系であって、この相では Q_3 モードのみが秩序状態にあるので、剪断歪み e_{xz} と Q_3 モードとは結合している。歪み e_{xz} の添え字中の座標は、 x 軸と z 軸がそれぞれ、中間相と低温相における a 軸と b 軸に平行に、 y 軸はそれらに垂直に採ってある。ここで一つの C 面内 (j 番目) で以下のような相互作用を考える。

$$W_8(j) = -e_8 \sum_{\ell=1}^N V_{8j} Q_{j3}^{\ell} + \frac{1}{2} N V_0 C_8 e_8^2. \quad (5-26)$$

この式で、 e_8 は歪み e_{xz} を意味し、 V_{8j} は結合定数である。また V_0 は単位胞の体積の半分で、 C_8 は弾性定数である。奇数番目の面 ($j=2n-1$: n は整数) で全ての八面体が z 方向に伸びているときに e_{xz} が正であるとすれば、偶数番目の面 ($j=2n$) で全ての八面体が z 軸に沿って伸びた場合、 e_{xz} は負となる。従って、結合定数には $V_{8j} = -V_{8j+1}$ という制約が付く。式 (5-26) を j について加えれば、結晶中での歪み e_{xz} と Q_3 モードの全結合が得られる。

§ 5-2 の議論に従って、 $W_8(j-1)$ から $W_8(j+2)$ までの和を 4 で割ると一つの C 面内における e_8 と Q_3 モードの実効相互作用が得られる。すなわち

$$\begin{aligned} W_8 &= \frac{1}{4} \sum_{\ell=-1}^2 W_8(j+\ell) \\ &= -\frac{3}{4} e_8 V_8 \sum_{\ell=1}^N Q_3^{\ell} + \frac{1}{2} N V_0 C_8 e_8^2. \end{aligned} \quad (5-27)$$

ここで V_8 は奇数の j に対し $V_8 = V_{8j} = -V_{8j+1}$ で与えられる結合定数である。また (5-27) 式を導くにあたって $\sigma_{j+1j} = -\sigma_{j+1j+2}$ の関係を用いている。歪み e_8 は巨視的変数なので、(5-27) 式を最小にする値を e_8 と取る、

$$e_8 = \frac{3V_8}{4N V_0 C_8} \sum_{\ell=1}^N Q_3^{\ell}$$

$$= \frac{3V_8 Q_0}{4V_0 C_8} \langle x \rangle \quad (5-28)$$

この e_8 の値を (5-27) 式に代入すると

$$W_8 = -\frac{9}{32} \cdot \frac{V_8^2}{N V_0 C_8} \sum_{\ell=1}^N Q_3^{\ell} \sum_{m=1}^N Q_3^m \quad (5-29)$$

を得る。この式より、 Q_3 モードに新たに分子場

$$H_Q^S = \frac{9}{16} \cdot \frac{V_8^2 Q_0}{V_0 C_8} \langle x \rangle \quad (5-30)$$

が掛かることが分かる。式 (5-30) と (5-22) 式より、 Q_3 モードに掛かる全分子場は

$$H_Q = \frac{5}{8} \zeta V Q_0 \left(\alpha + \frac{3}{5} \langle \sigma \rangle^2 \right) \langle x \rangle \quad (5-31)$$

と表わされる。ここで α は

$$\alpha = 1 + \frac{9}{10} \cdot \frac{V_8^2}{\zeta V V_0 C_8} \quad (5-32)$$

で与えられる歪みと Q_3 モードの結合の強さを表わす変数である。擬スピニに掛かる分子場は、(5-23) 式と同じである。

自由エネルギー F と分配関数 Z の表記はこれまでと変わらないが、エネルギーの補正 E_{corr} は

$$E_{\text{corr}} = \frac{5}{16} \zeta V Q_0^2 \left(\alpha + \frac{9}{5} \langle \sigma \rangle^2 \right) \langle x \rangle^2 + \frac{1}{2} \zeta J \langle \sigma \rangle^2 \quad (5-33)$$

と変更される。図5-5は $\alpha=2$ の場合での秩序変数 $\langle u \rangle$ と $\langle v \rangle$ の温度依存性を示したものである。図5-6は、温度と α に関する相図で、模型Bについて求めたものである。模型Aについての相図は図5-6と殆んど同じであるが、ただ一つ、高温相から中間相への相転移が模型Aでは二次転移である点が異なる。

剪断歪み e_{xz} と Q_3 モードの結合が相転移に及ぼす影響は以下のようにまとめられる。まず高温相から中間相への相転移温度 T_{Q3} が α に比例して上昇する。すなわち、 $T_{Q3} = \alpha T_0$: 模型A, $T_{Q3} = 1.082 \alpha T_0$: 模型Bとなる。第二は中間相の温度範囲が低温相のそれに対して相対的に広がる。第三は、中間相から低温相への相転移点 T_{Q-0} での秩序変数 $\langle u \rangle$ と $\langle v \rangle$ の飛びが、 α が大きくなると小さくなり、一次転移が二次転移となる。 $RbCrCl_3$ では中間相の温度領域が、かなり広いが、 $CsCrCl_3$ では中間相そのものが存在しない。これは剪断歪みと Q_3 モードの結合が $RbCrCl_3$ では $CsCrCl_3$ でより相対的に強い為と考えられる。両物質での鎖間距離の違いもその原因の一つと思われる。

§5-6 $RbCuCl_3$ の場合

$RbCuCl_3$ の低温相の構造は、 $CsCrCl_3$ と $RbCrCl_3$ の低温相の構造と同じであるが、中間相の構造は $RbCrCl_3$ のそれとは異なっている。 $RbCuCl_3$ の中間相では§4-2で議論したように、擬スピンの長距離秩序はないが、 Q_2 モードの長距離秩序が存在する。C面内の構造は Q_2 モードに関して二つの部分格子から成り立っている。すなわち、C面内で $\langle Q_2 \rangle_I = -\langle Q_2 \rangle_{II} \neq 0$ という状態が実現している。ここで記号 $\langle \rangle_{I,II}$ は部分格子I及びIIに関する平均値を意味する。振動モードに関する鎖間相互作用が $antiferrodistortive$ であれば(式(5-1)で $V < 0$)、そのようなC面内での二部分格子構造は可能である。しかし、低温相では $CsCrCl_3$ と $RbCrCl_3$ と同じく全ての八面体はC面内で $ferrodistortive$ に秩序化している。中間相と低温相とで相

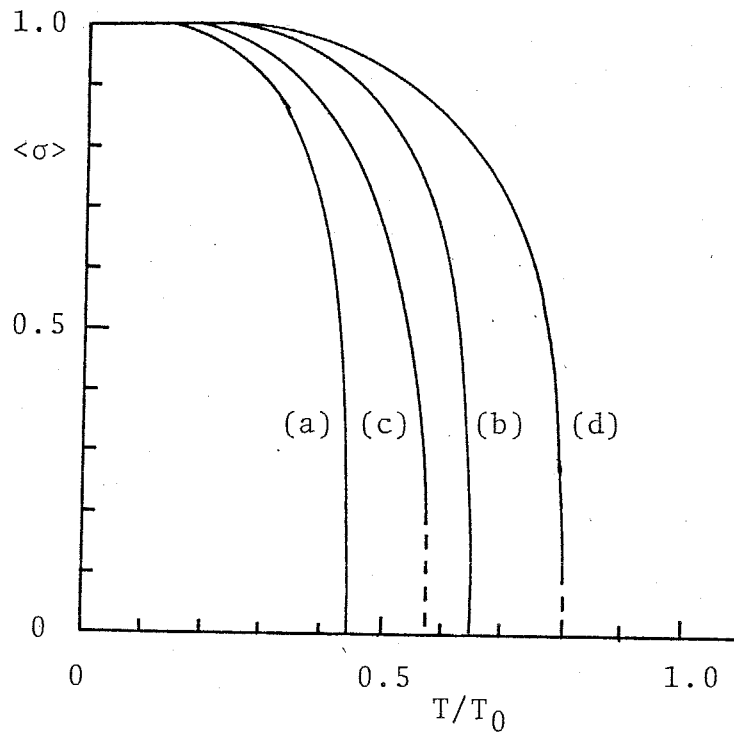
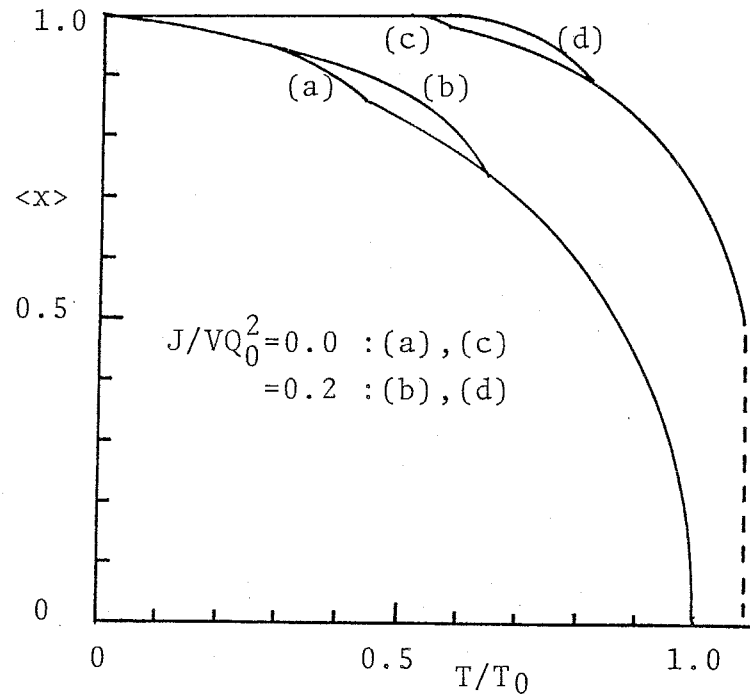


図5-5 $\alpha=2$ の場合の秩序変数 $\langle x \rangle$ と $\langle \sigma \rangle$ の温度依存性。(a)と(b)はモデルA, (c)と(d)はモデルBによる結果。

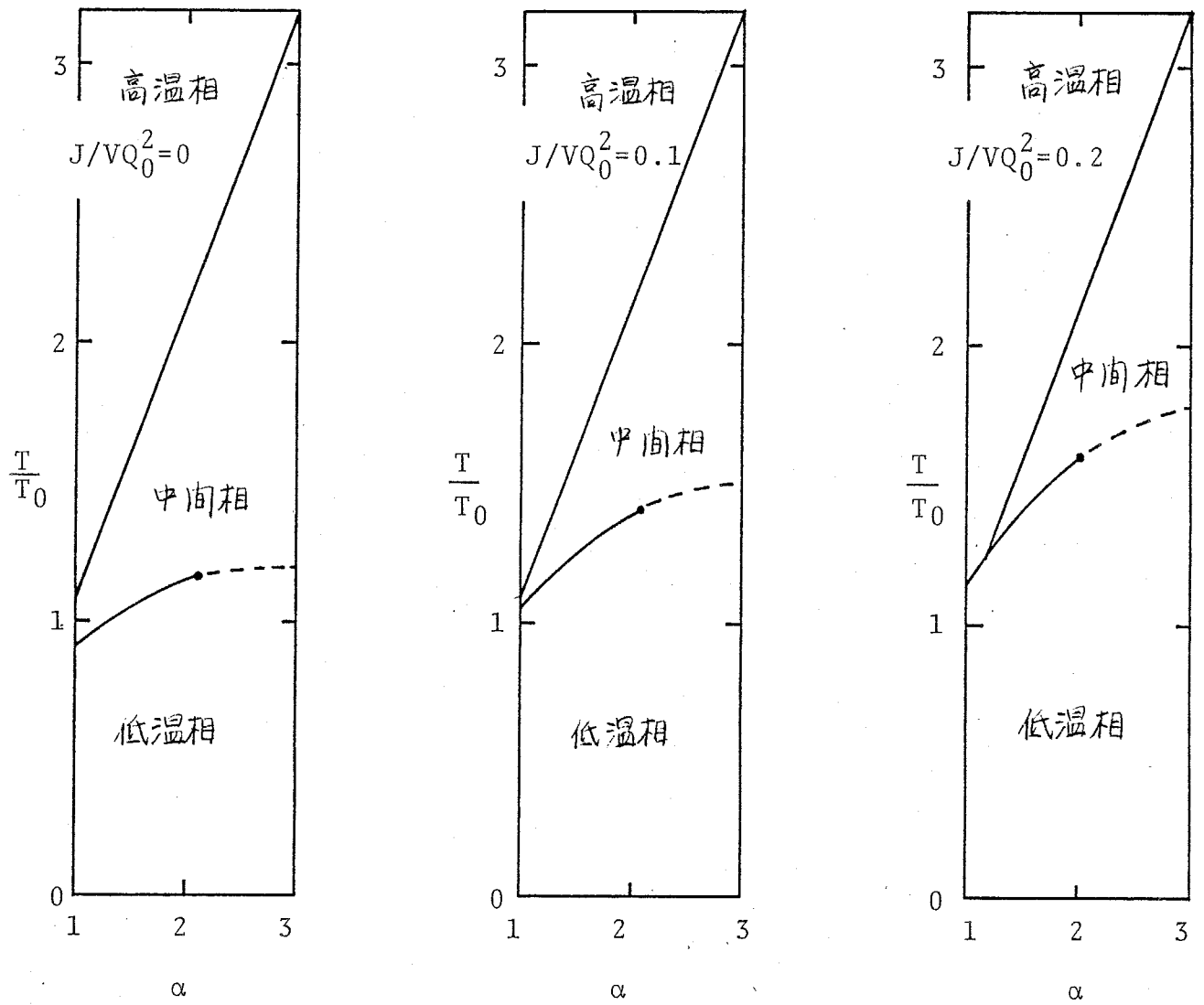


図5-6 歪 e_{xz} の相転移への影響。計算はモデルBによる。実線は一次転移を、破線は二次転移を意味する。

相互作用の係数 V の符号が変わることは不可能と思われるので、他の化合物と同様に $RbCuCl_3$ でも鎖間相互作用は *ferradistortive* であると考えられる。 $RbCuCl_3$ の逐次相転移は (5-1), (5-2) 式の相互作用のみでは説明出来ない。我々がこれまでに採ってきた立場と分子場近似の範囲内で議論するには、何らかの歪みと Q_2 モードの結合が中間相の構造を説明する為に必要である。

中間相では結晶格子が斜方晶系なので、線型歪み $e_{xx} - e_{yy}$ と Q_2 モードの結合が考えられる。C面内で部分格子IとIIを入れ替えても、結晶歪み $e_{xx} - e_{yy}$ は不変でなければならぬから、その結合は Q_2 モードに関して二次の型でなければならぬ。すなわち、 $\sim (e_{xx} - e_{yy}) Q_2^l Q_2^m$ というような結合である。歪み $e_{xx} - e_{yy}$ は Q_2 モードの二次の関数となるので、この結合は Q_2 モードに関して四次の相互作用となる。また、この結合はC面内で二つの部分格子を作ることは出来るものの、隣り合う面で八面体の変形の度合が異なる構造を安定化してしまい、空間群 $Pbcn$ の構造を安定化出来ない。こういった理由で、ここでは線型歪み $e_{xx} - e_{yy}$ と Q_2 モードの結合の議論はこれ以上行わないこととする。

中間相の構造を安定化する相互作用として我々は、 Q_2 モードと波数ベクトル $\vec{k} = (0, \pm\pi/a, 0)$ で特性づけられる局所剪断歪み $e_{yz}(\vec{k}, \gamma)$ の結合を考える。この歪み $e_{yz}(\vec{k}, \gamma)$ による原子変位は空間群 $Pbcn$ を満たさねばならない。例えば、図5-7に示された、二つの八面体によって共有されるClイオンの三角形の重心と一つの角を通る軸の回りの回転運動が考えられる。その回転方向は、部分格子IとIIでは逆で、波数ベクトル $\vec{k} = (0, \pm\pi/a, 0)$ で特性づけられる。この原子変位は格子振動の $\vec{k} = (0, \pm\pi/a, 0)$ の光学モードのソフト化によるとも解釈されるが、ここでは一般的に局所剪断歪み $e_{yz}(\vec{k}, \gamma)$ を用いてそれを表わす。

歪み $e_{yz}(\vec{k}, \gamma)$ が部分格子IとIIで、それぞれ値 $e_{\gamma'}$ と $-e_{\gamma'}$ を取ると定義して、以下の相互作用をC面内において考える。

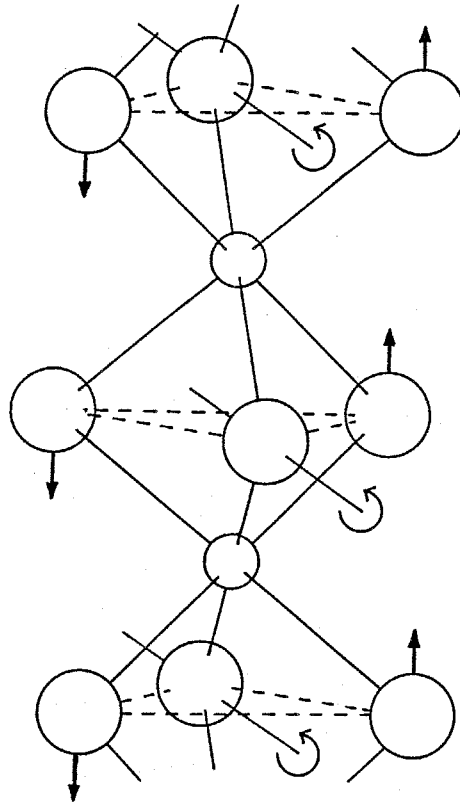


図 5 - 7 局所剪断歪み $e_{yz}(\vec{r}, y)$ に対応する原子変位。

$$W_{\delta'}(j) = -V_{\delta'j} \sum_{\ell=1}^N e_{yz}(\vec{k}, \ell) Q_{j2} + \frac{1}{2} N V_0 C_{\delta'} e_{\delta'}^2$$

$$= -e_{\delta'} V_{\delta'j} \left(\sum_{\ell}^I Q_{j2}^{\ell} - \sum_{\ell}^{\text{II}} Q_{j2}^{\ell} \right) + \frac{1}{2} N V_0 C_{\delta'} e_{\delta'}^2. \quad (5-34)$$

ここで $V_{\delta'j}$ は結合定数で結晶の対称性より $V_{\delta'j} = -V_{\delta'j+1}$ である。記号 $\sum^{I, \text{II}}$ は、部分格子 I と II についての和を意味し、 $C_{\delta'}$ は弾性定数である。C 面内で二つの部分格子をもち、空間群 $Pbcn$ の中間相構造を説明する為には、(5-34) 式のような相互作用が必要である。

前節と同じ手続きによって、C 面内の実効相互作用 $W_{\delta'}$ は

$$W_{\delta'} = -\frac{3}{4} e_{\delta'} V_{\delta'} \left(\sum_{\ell}^I Q_2^{\ell} - \sum_{\ell}^{\text{II}} Q_2^{\ell} \right) + \frac{1}{2} N V_0 C_{\delta'} e_{\delta'}^2 \quad (5-35)$$

と表わされる。ここで係数 $V_{\delta'}$ は奇数の j に対し $V_{\delta'} = V_{\delta'j} = -V_{\delta'j+1}$ で定義されている。歪み $e_{\delta'}$ は (5-35) 式を最小にすることより

$$e_{\delta'} = \frac{3 V_{\delta'} Q_0}{4 V_0 C_{\delta'}} \langle x' \rangle_I \quad (5-36)$$

となる。ここで $\langle x' \rangle_I$ は部分格子 I に関する Q_2 モードの秩序変数で $\langle x' \rangle_I = \langle Q_2 \rangle_I / Q_0$ で与えられる。低温相では $\langle x' \rangle_I = 0$ であるので、歪み $e_{\delta'}$ は消失する。低温相では結晶格子は単斜晶系に変形し、その変形は式 (5-28) の剪断歪み e_{xz} で記述される。

§ 4-2 で考えた中間相の模型で $\theta = \pm 90^\circ$ と採った場合、平均構造上の変形の度合(矢の長さ)が最も大きくなり、最大で $(3/4) Q_0$ となる。従って中間相では振動モードに関する鎖間相互作用は

$$V_Q(\ell, m) = -\frac{9}{16} (Q_2^{\ell} Q_2^m + Q_3^{\ell} Q_3^m) \quad (5-37)$$

と書き表わされる。部分格子 I と II で Q_2 モードに掛かる全分子場は模型 A について

$$H_Q^I = -H_Q^{\text{II}} = \frac{5}{8} \delta' \alpha' V Q_0 \langle x' \rangle_I \quad (5-38)$$

と表わされる。ここで z' は、異なる部分格子に属する最近接鎖の数と同じ部分格子に属する最近接鎖の数の差で、実際には $z' = 2$ である。また α' は

$$\alpha' = \frac{9}{10} \left(\frac{V_z^2}{z' V V_0 C_1} - 1 \right) \quad (5-39)$$

で与えられる変数である。中間相が出現するには条件 $\alpha' > 0$ が必要である。模型 B の場合は、 $\langle Q_3 \rangle_I$ と $\langle Q_2 \rangle_I$ の大きさの比が $1 : 3\sqrt{3}$ であるので (図 4-2 参照)、簡単の為に Q_3 成分は無視する。そうすると Q_2 モードに掛かる分子場 H_Q^I と H_Q^{II} は模型 A の場合と同じく、式 (5-38) で与えられる。中間相では擬スピンはパラ状態にあるので、擬スピンに掛かる分子場はゼロである。

中間相での秩序変数 $\langle X' \rangle_I$ は下記の分子場方程式の解として与えられる。

$$\langle X' \rangle_I = \frac{J_1 (i H_Q^I Q_0 / k_B T)}{J_0 (i H_Q^I Q_0 / k_B T)} : \text{模型 A}, \quad (5-40)$$

$$\langle X' \rangle_I = \frac{\sqrt{3} \sinh(\sqrt{3} H_Q^I Q_0 / 2 k_B T)}{2 \cosh(\sqrt{3} H_Q^I Q_0 / 2 k_B T) + 1} : \text{模型 B}. \quad (5-41)$$

高温相から中間相への相転移は模型 A, B 共に二次転移で、転移温度 T_{Q2} は共通に

$$T_{Q2} = (z'/z) \alpha' T_0 \quad (5-42)$$

となる。ここで、温度の尺度 T_0 は (5-25) 式と同じである。Rb Cu Cl₃ の中間相が出現するには、条件 $T_{Q2} > T_{Q3}$ が満たされねばならない。ここで T_{Q3} は高温相から Rb Cr Cl₃ の中間相と同じ構造の相 (Q_3 -ordered 相) への相転移温度である。この条件が満たされないと、c 面内での二部分格子構造は現われず、Rb Cr Cl₃ の中間相の構造が現われる。従って具体的には、模型 A について $z'\alpha' > z\alpha$ 、模型 B について $z'\alpha' > 1.0825\alpha$ という条件が必要である。

もし歪み $e_{yz}(\vec{r}, \delta)$ と Q_2 モードの結合が非常に強ければ、温度を降下す

るとC面内での二部分格子構造を保ったまま擬スピンの秩序化してしまう。そのような場合の基底エネルギーを E と書くことにする。 RbCuCl_3 の低温相では RbCrCl_3 や CsCrCl_3 と同じ構造が実現しているので、その構造の基底エネルギーを E ($E/N = -(5/16)J/VQ_0^2(\alpha + 3/5) - (1/2)J$) とすれば、 $E < E'$ という条件が満たされなければならない。

中間相での分配関数 Z とエネルギーの補正 E_{corr} は、それぞれ

$$Z = 8 \cdot J_0 \left(\frac{1}{2} H_Q Q_0 / k_B T \right) \quad : \text{模型 A}, \quad (5-43)$$

$$Z = 4 \{ 2 \cosh(\sqrt{3} H_Q Q_0 / 2 k_B T) + 1 \} \quad : \text{模型 B}, \quad (5-44)$$

より

$$E_{\text{corr}} = \frac{5}{16} J \alpha' V Q_0^2 \langle \sigma' \rangle_I^2 \quad (5-45)$$

で与えられる。各一次元鎖擬スピン配列に関して四つの自由度を持っているので(§4-2参照)、式(5-43)と(5-44)には擬スピンのエントロピーによる因子4が係数の中に含まれている。低温相での分配関数とエネルギーの補正は、 CsCrCl_3 と RbCrCl_3 の低温相で用いられたものをそのまま使うことにする。

図5-8は $\alpha = 1$, $\alpha' = 3.33$ として $J/VQ_0^2 = 0.1$ と 0.2 の場合での秩序変数 $\langle \sigma \rangle$, $\langle \sigma' \rangle_I$ 及び $\langle \sigma \rangle$ と温度の関係を示したものである。中間相と低温相はこれらの秩序変数によって以下のように記述される。すなわち、中間相は $\langle \sigma' \rangle_I \neq 0$, $\langle \sigma \rangle = 0$, 低温相は $\langle \sigma \rangle \neq 0$, $\langle \sigma' \rangle_I = 0$ 。図5-8を見ると、これらの相が温度降下に伴って順に現れることが見て取れる。高温相から中間相への相転移は、模型A, B共に二次転移であるが、模型Bにおいてわずかな Q_3 成分を無視しなければ、相転移は一次となる。中間相から低温相への相転移は、観測結果^{7,8)}と同じく一次転移である。 J/VQ_0^2 の値を大きくすると中間相の温度領域は減少する。図5-8に示された秩序変数 $\langle \sigma \rangle$ と $\langle \sigma' \rangle_I$ はHaradaによって測定された超格子反射強度の温度依存性⁸⁾を定性的に説明している。

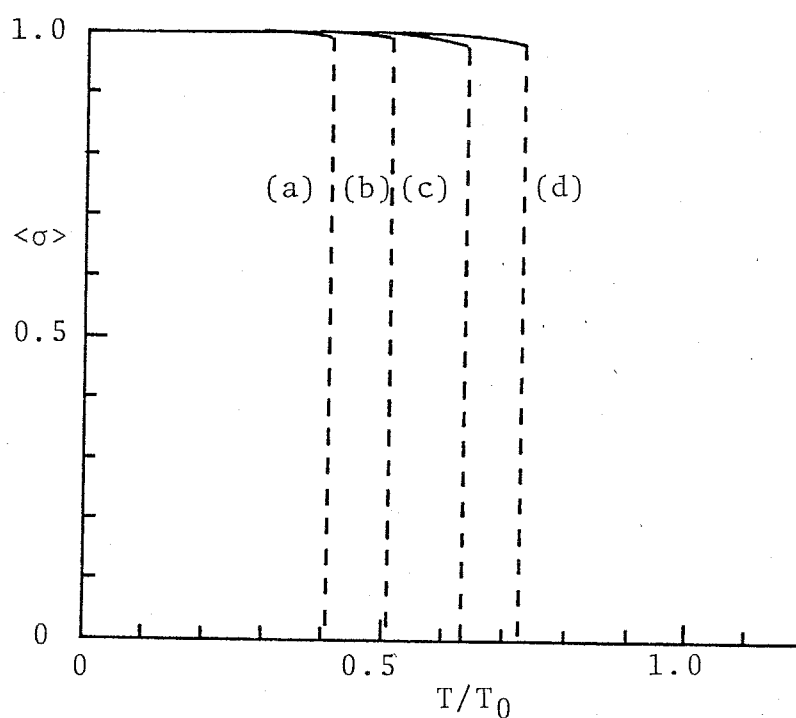
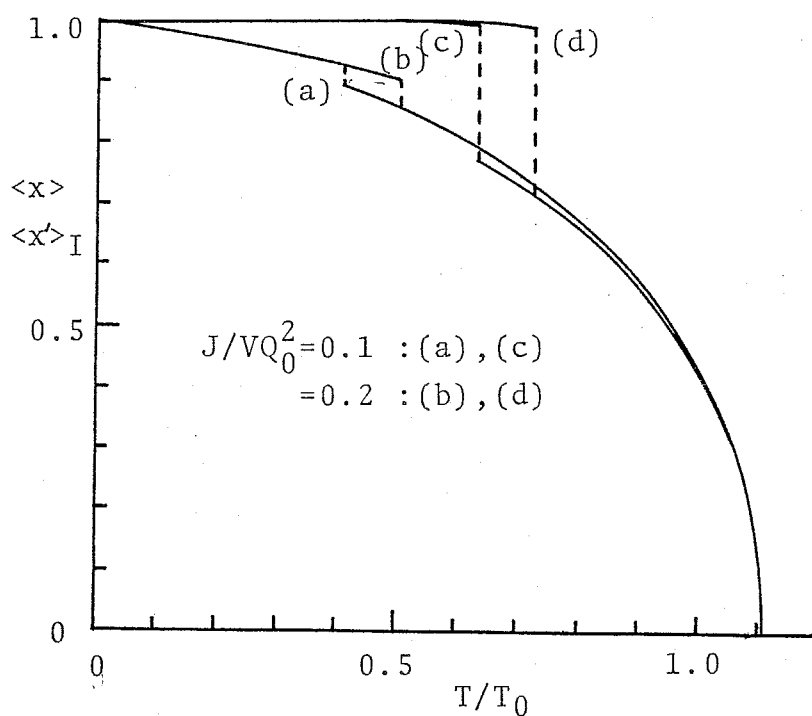


図5-8 RbCuCl_3 の場合の秩序変数 $\langle x \rangle$, $\langle x' \rangle_I$, $\langle \sigma \rangle$ の温度依存性。
 (a) と (b) はモデル A, (c) と (d) はモデル B による結果で, 変数 α と α' は $\alpha = 1$, $\alpha' = 3.33$ ととてある。

§ 5-7 鎖内擬スピン相互作用と鎖間相互作用が同程度の強さを有する場合

前節までは、単純であること、そして分かり易いことに重点を置き、どの相においても鎖内で擬スピンの短距離秩序は十分に発達しているという立場から議論を行ってきた。これは鎖内の擬スピン相互作用が鎖間相互作用よりも十分に大きい場合 ($|J_1|, |J_2|, |J_3| \gg VQ_0^2$) を考えたことに相当する。この節では、 $|J_1|, |J_2|, |J_3| \sim VQ_0^2$ の場合を分子場近似に基づいて考えてみる。

CsCuCl_3 のように基底状態の鎖内擬スピン構造が強磁性的である場合、擬スピんに掛かる分子場の鎖内からの寄与は

$$H_{\sigma}^{\text{intra}} = 2(J_1 + J_2 + J_3) \langle \sigma \rangle \quad (5-46)$$

である。その他の化合物のように基底状態の鎖内擬スピン構造が $\uparrow\downarrow\downarrow$ 型である場合は、鎖内で擬スピんに属して二つの部分格子を仮定する。この構造の場合、最近接 (J_1) と第三近接相互作用 (J_3) による分子場は相殺される為に、擬スピんに掛かる分子場の鎖内からの寄与は

$$H_{\sigma}^{\text{intra}} = 2|J_2| \langle \sigma \rangle \quad (5-47)$$

となる。従って、振動モード及び擬スピんに掛かる分子場は、 CsCuCl_3 の場合、定数 $\tilde{J}$ と

$$\tilde{J} = \frac{2}{\xi} (J_1 + J_2 + J_3) + J \quad (5-48)$$

と定義して

$$H_Q = \frac{1}{2} \xi VQ_0 (1 + \langle \sigma \rangle^2) \langle x \rangle, \quad (5-49)$$

$$H_{\sigma} = \frac{1}{2} \xi VQ_0^2 \left(\frac{2\tilde{J}}{VQ_0^2} + \langle x \rangle^2 \right) \langle \sigma \rangle \quad (5-50)$$

で与えられる。また、その他の化合物では、定数 $\tilde{J}$ を

$$\tilde{J} = \frac{2}{5} |J_2| + J \quad (5-51)$$

として

$$H_Q = \frac{5}{8} 5VQ_0 (1 + \frac{3}{5} \langle \sigma \rangle^2) \langle x \rangle, \quad (5-52)$$

$$H_\sigma = \frac{1}{2} 5VQ_0^2 \left(\frac{2\tilde{J}}{VQ_0^2} + \frac{3}{4} \langle x \rangle^2 \right) \langle \sigma \rangle \quad (5-53)$$

と分子場は書き表わされる。上の式を導くにあたって、 CsCuCl_3 では $T=0$ で $\sigma_{j-1,j} = \sigma_{j,j+1}$ であることを、またその他では $\sigma_{j-1,j} = \sigma_{j,j+1} = -\sigma_{j+1,j+2} = -\sigma_{j+2,j+3}$ であることを想定し、 $T=0$ でゼロとなる項の分子場への寄与は無視した。計算は前節までの J を $\tilde{J}$ に替えたものとして行なうことが出来る。計算結果は重複するので省略するが、値 $\tilde{J}/VQ_0^2$ がある範囲で§4-3で考えた相転移の描像を再現出来る(例えば CsCuCl_3 の場合 $\tilde{J}/VQ_0^2 < 0.4$: 模型B)。値 $\tilde{J}/VQ_0^2$ が大きくなると、すなわち鎖内相互作用 J_1, J_2, J_3 が大きくなると、振動モードが秩序をつくる前に擬スピンが秩序化するという結果が出る。一次元系に相転移は存在しないので、この結果は分子場近似の適用限界を示すのである。前節までの鎖内相互作用が鎖間相互作用より十分に大きい場合の結果と、この節でのそれが同程度の場合の結果が共に§4-3で考えた相転移の描像を再現するので、その大きさの比が任意の場合にと、その相転移の描像は分子場近似よりより高等な手法によって再現されるものと思われる。

鎖内相互作用 J_1, J_2, J_3 が鎖間相互作用と同程度である場合、基底状態(低温相構造)の決定に、歪みと振動モードの結合が相対的に重きをなしてくると考えられる。八面体の変形に伴う八面体の重心の移動は結晶内に歪みを生じさせるので、この効果を考慮すべきである。

第六章 まとめ及び今後の問題

本論文の目的は六方晶 ABX_3 型 Jahn-Teller 結晶 ($CsCuCl_3$, $CsCrCl_3$, $RbCrCl_3$, $RbCuCl_3$) の構造相転移を微視的立場より論じ、相転移の統一的描像を作ることであった。まず我々は八面体のエネルギー状態を考察し、八面体は高温相においても既に変形していることを結論した。この事は、最近の電子スピン共鳴及び中性子散乱の実験からも帰結されている。^{17, 52)}

第二章では、八面体 $CuCl_6$ と $CrCl_6$ の変形に重要な Q_2 モードと Q_3 モードのみを考え、 Q_3 - Q_2 平面上で各相の構造を記述した。各八面体の変形は Q_3 - Q_2 平面上の矢の長さ Q と位相 θ によって指定される。

第三章では、八面体の面を共有する結合を考察し、その結合には二つの安定点 (二つの八面体間の位相差が $\pm 2\pi/3$ のとき: $\Delta\theta_{j,j+1} = \pm 2\pi/3$) があることを仮定して擬スピン σ を導入した。擬スピンによって八面体間の位相差は、 $\Delta\theta_{j,j+1} = (2\pi/3)\sigma_{j,j+1}$ と表わされる。鎖内の一つの變形した八面体の配列は、一つの擬スピン構造と対応している。基底状態の擬スピン構造は、 $CsCuCl_3$ で強磁性型、その他の物質で up-up-down-down 型である。鎖内擬スピン構造が $CsCuCl_3$ のように強磁性型である場合、擬スピンの符号は結晶の螺旋性と対応している。すなわち、up-スピン構造は右巻きに、down-スピン構造は左巻き構造に対応する。

我々は、鎖内の擬スピン間の相互作用として Ising 模型を考えた。ここで取り上げた四化合物の基底状態は最近接相互作用定数 J_1 が正の場合に現れる。 $CsCrCl_3$ 他二化合物での基底状態を説明するには、第二近接相互作用定数 J_2 が負である必要がある。 $CsCuCl_3$ とその他の物質の低温相構造の違いは J_1 と J_2 の比のわずかな違いによる。

第四章では、 $RbCrCl_3$ と $RbCuCl_3$ の中間相の構造として「各一次元鎖は up-up-down-down 型の擬スピン構造からなり、結晶構造はそれらの平均で与えられる。」という模型を考えた。この模型は、単純で非現実的な面もある

が、いきなり一般的に相転移を考えるよりも、簡単な模型に基づいて相転移の特徴を分かり易くすることと肝要であると考え、この模型を提示した。

中間相では振動モードは長距離秩序を形成しているが、擬スピンは鎖間が無秩序であり、長距離秩序を形成していない。 RbCrCl_3 では、 Q_3 モードが秩序を形成しており、 C 軸に沿って伸びた八面体と縮んだ八面体が交互に配列する。 C 面内での Q_3 モードの秩序は強磁性的である。一方 RbCuCl_3 では Q_2 モードが秩序を形成し、 Q_3 モードはそれに引かれて弱い秩序を形成している。 C 面内では、二部分格子(I, II)を形成し、 $[100]$ と $[010]$ 方向では強磁性的であり、 $[110]$ 方向では反強磁性的である。

高温相は *paradistortive* 相であり、この相では振動モードも擬スピンも秩序状態にない。一方低温相では振動モードも擬スピンも共に秩序状態にある。擬スピンの導入によって各相の状態及び相転移の描像がはっきりとしてくる。高温相から中間相への相転移は振動モードのみの秩序形成によって起こる。中間相から低温相への相転移は擬スピンの秩序形成により引き起こされる。高温相から低温相へ直接行く相転移は振動モードと擬スピンの同時に秩序化することによって起こる。

第五章では、*ferrodistortive* な鎖間相互を取り入れ、分子場近似で相転移を調べた。第四章の議論を請けて、まず鎖内での擬スピンの短距離秩序は高温相、中間相で十分発達しているとして、実効鎖間相互作用を導出した。分子場近似による計算結果は、第四章で考えた相転移の描像を支持している。 CsCuCl_3 での強磁性的な鎖内擬スピン構造では、振動モードと擬スピンの同時の秩序形成による高温相から低温相への一次の相転移が起こり易い。一方鎖内擬スピン構造が *up-up-down-down* 型の場合、 RbCrCl_3 でのような逐次相転移が起こり易い。この場合、温度を下げるとまず振動モードのみが秩序化している中間相への相転移が起こる。この相を「*Q-ordered* 相」と呼んだ。更に温度を下げると振動モードと擬スピンの両方が秩序状態にある低温相への相転移が起こる。この相を「*Q-σ-ordered* 相」と本論文では呼んだ。

CsCrCl_3 と RbCrCl_3 については、剪断歪み e_{xz} と Q_3 モードの結合の相転移への影響を調べた。この結合によって高温相から中間相への相転移温度が上昇し、中間相の温度範囲が低温相のそれに比べ相対的に広くなる。 RbCuCl_3 については、中間相の構造を説明する為に Q_2 モードと波数ベクトル $\vec{k} = (0, \pm\pi/a, 0)$ で特性づけられる局所剪断歪み $e_{yz}(\vec{k}, y)$ との結合が必要である。この結合が、中間相における c 面内での二部分格子構造を可能にする。式(5-9)と(5-21)の実効鎖間相互作用に基づけば、各相は以下のよう記述される。

高温相: $\langle Q_2 \rangle = \langle Q_3 \rangle = \langle \sigma \rangle = 0$,

中間相: $\langle Q_2 \rangle = 0, \langle Q_3 \rangle > 0, \langle \sigma \rangle = 0$ (RbCrCl_3),

$\langle Q_2 \rangle_I = -\langle Q_2 \rangle_{II} \neq 0, \langle Q_3 \rangle \leq 0, \langle \sigma \rangle = 0$ (RbCuCl_3),

低温相: $\langle Q_2 \rangle = 0, \langle Q_3 \rangle > 0, \langle \sigma \rangle \neq 0$ 。

鎖内の相互作用 J_1, J_2, J_3 が鎖間相互作用と同程度の強さである場合を §5-7 で分子場近似の範囲内において考察した。この場合には低温相での鎖内擬スピン構造をあらかじめ仮定しているの、この点は問題であるが、§4-3 で考えた相転移の描像をほぼ支持する結果が得られた。最近の中性子散乱実験⁵¹⁾ では、 CsCuCl_3 と CsCrCl_3 では高温相において八面体の変形の相関(σ の互距離秩序)はそれ程強くないことが結論されている。また八面体の変形が周囲の媒質を引きずることに起因する散漫散乱が観測されている。一方 RbCrCl_3 の中間相では X 線の散漫散乱より、鎖内での変形した八面体の相関が認められている。⁵²⁾ この結果は §4-1 で考えた RbCrCl_3 の中間相の模型を支持していると思われる。これらの実験結果を参考に、より確かな相転移理論の構築が今後の課題である。

我々は、八面体の異方性エネルギーが無視出来る程に小さい場合(模型 A) とそれが非常に大きく変形が $\theta = 0, \pm 2\pi/3$ で与えられる伸び変形に限られる場合(模型 B) について計算を行なった。分子場近似の範囲で言えば、まず高温相から中間相への相転移は、模型 A では二次転移であるが、模型 B では一次

転移である。また模型Bの方が温度降下に伴う秩序変数の飽和が早い。この点を除けば、模型AとBから得られた結果は本質的に同じものである。この研究で取り上げた四つの物質における八面体の異方性エネルギーは、GrahamとWhiteによるCsCdCl₃に少量のCu²⁺イオンを入れた結晶のEPRの実験結果⁵³⁾より $\sim 10^2$ Kのオーダーであると思われる。この実験はCu²⁺イオンが不純物として少量入っている場合であるが、Jahn-TellerイオンCu²⁺やCr²⁺が密に詰った場合での八面体の異方性エネルギーを実験的に知ることは興味深い。もし異方性エネルギーが $\sim 10^3$ Kのオーダーであれば、三状態P₆の模型は有効になる。一つ記しておくべきことは、CsCuCl₃を初めとする四化合物の融点がいずれも1000 K以下であることである。第一章で述べたが八面体CuCl₆とCrCl₆のJahn-Tellerエネルギーは2000 $\sim$ 3000 Kであり非常に大きい。融点以下では、真のJahn-Teller相転移(温度を上昇させるときに八面体の変形が微視的に見て消失する相転移)は観測されていない。真のJahn-Teller相転移は液体状態で起こるのか、それと共存しないのか、これは興味深い問題である。

本論文で考えた模型によってCsCuCl₃, CsCrCl₃, RbCrCl₃及びRbCuCl₃での構造相転移は定性的ではあるが、統一的に理解された。しかし、この模型がどこまで正しいかは、実験によって更に詳しく調べてみなければならない。また、他の六方晶Jahn-Teller結晶(CsCrBr₃, RbCrBr₃, CsCrI₃, RbCrI₃等*)で構造相転移がこの模型で説明されるかどうかを調べてみなければならない。

最後に、本論文の主な部分は文献54)に報告されている。

* これらの化合物の単結晶の作製は難しく、構造相転移の研究は進んでいない。

謝 辞

本研究を進めるにあたって色々とお世話になり、また実に有益な議論、助言を頂いた永田一清教授、飯尾勝矩助教授、Hans Dachs 教授に謝意を表します。未発表の複屈折のデータを見せていただいた星野泰三氏、有益な議論を頂いた弘津俊輔助教授、Usula Schotte 博士、Hans A. Glaf 博士、Hans J. Bleif 博士、Niels Pyka 氏、B. Lüthe 教授に謝意を表します。その他に色々とお世話になった東京工大物理永田、飯尾研究室の面々、そして西ドイツ Hahn-Meitner 原子核研究所グループ C1 のメンバーに謝意を表します。

付録 I 試料の作成方法

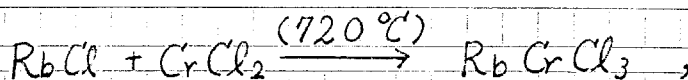
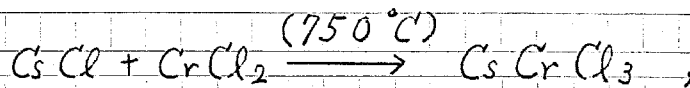
この付録では結晶の作成方法及び結晶の外見について、著者の経験を基に述べる。

(A) Cs Cu Cl_3

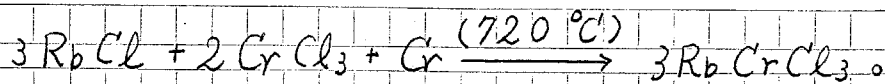
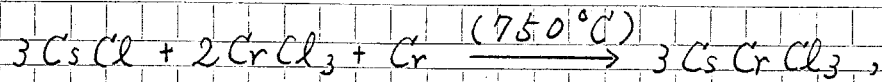
Cs Cu Cl_3 は $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と Cs Cl を等モルずつ混ぜた水溶液 ($\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を約一割り多くする。) を作り、水を蒸発させることにより作成出来る。この蒸発法によって結晶を作る場合、季節は夏から秋にかけてが良い。冬に蒸発法で結晶を作ろうとすると、 Cs Cu Cl_3 と異なる $\text{Cs}_2\text{Cu Cl}_4$ がしばしば出来る。これは 20°C くらいで Cs Cu Cl_3 と $\text{Cs}_2\text{Cu Cl}_4$ の溶解度曲線が入れ替わる為に起こると思われる。この二つの化合物は色が違うので見分けは容易である。 Cs Cu Cl_3 は暗い赤紫色で独特のとがった形を有している。

(B) Cs Cr Cl_3 、 Rb Cr Cl_3

Cs Cr Cl_3 と Rb Cr Cl_3 の作成に関しては二種類の方法を試みた。第一の方法は Cr Cl_2 と Cs Cl 或いは Rb Cl を等モルずつ混ぜ、これを石英ガラスの管に詰める。これを真空ポンプで引きながら加熱して付着している水分を取る。その後、石英管を封じて、それを炉に入れ垂直ブリッジマン法により作成する方法である。反応式は、



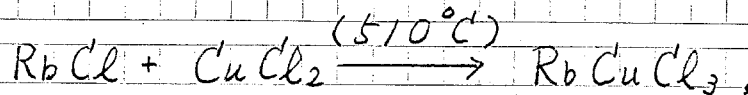
である。上式中に記された温度は Cs Cr Cl_3 及び Rb Cr Cl_3 の融点ではなく、試料を溶かした温度である。第二の方法は、諸手続きと垂直ブリッジマン法で作成することは同じであるが、化学反応が第一の方法と異なり、以下の様な反応である。すなわち、



結晶の出来具合を第一と第二の方法とで比較すると、第二の方法による方が良い出来である。CrCl₃は高純度のものが得られる上に空気中でかなり安定である。一方CrCl₂は酸化物の混入により高い純度のものが得難い。そしてCrCl₂は吸湿性が大変に強いので、秤量と調合がしづらい物質である。以上の様な理由で第二の方法によって得られた結晶の方が良質となると考えられる。

(C) RbCuCl₃

RbCuCl₃はCuCl₂・2H₂Oを脱水して得られたCuCl₂とRbClを等モルずつ混ぜ、これを石英管に封じて、垂直ブリッジマン法により作成した。反応式は、



である。得られた結晶の良い部分を取り出し、これを小さく砕いて、再度溶かしなおすと結晶の質が向上する。注意すべき点は、CuCl₂・2H₂Oを脱水するとき、これを酸化させないことである。

参考文献

- 1) 目片 守、足立公夫： 固体物理 17(1982)491.
- 2) (a) J.Ferrnandez,M.J.Tello and M.A.Arriandiaga :Mat. Res. Bull.13(1978)477.
 (b) G.L.McPherson and J.P.Chang :Inorg. Chem.12(1973)1196.
 (c) J.W.Weenk and A.L.Spek :Cryst. Struct. Comm. 5(1976) 805.
 (d) T.Li and G.D.Stucky :Acta Crystallogr. B29(1973)1529.
 (e) H.W.Zandbergen and D.J.W.Ijdo :J. Solid State Chem. 38(1981)199.
 (f) H.W.Zandbergen and D.J.W.Ijdo :J. Solid State Chem. 34(1980)65.
 (g) C.Bellitto,G.Dessy,V.Fares,D.Fiorani and S.Viticoli : J. Phys. Chem. Solids 45(1984)1129.
- 3) N.Achiwa :J. Phys. Soc. Jpn. 27(1969)561.
- 4) K.Iio,H.Hyodo and K.Nagata :J. Phys. Soc. Jpn. 49(1980) 1336.
- 5) C.J.Kroese,J.C.M.Tindemans-van Eyndhoven and W.J.A. Maaskant :Solid State Commun. 9(1971)1707.
- 6) W.J.Crama,W.J.A.Maaskant and G.C.Verschoor :acta Crystallgr. B34(1978)1973.
- 7) W.J.Crama :Solid State Chem. 39(1981)168.
- 8) M.Harada :J. Phys. Soc. Jpn. 51(1982)2053.
- 9) T.J.Bastow and H.J.Whitfield :J. Mol. Struc. 58(1980)305.
- 10) R.Laiho,N.Natarajan and M.Kaira :Phys. Status Solidi (a)15 (1973)311.
- 11) S.Hirotsu :J. Phys. C8(1975)L12 ;J. Phys. C10(1977)967.
- 12) J.Fernández,M.J.Tello,J.Peraza and E.H.Bocanegra :Mat. Res. Bull. 11(1976)1161.

- 13) D.L.Khomskii :JETP Lett. 25(1977)544.
- 14) B.S.Lee :J. Phys. C12(1979)855.
- 15) S.Vasudevan,A.M.Shaikh and C.N.R.Rao :Phys. Lett. 70A
(1979)44.
- 16) H.Hyodo,K.Iio and K.Nagata :J. Phys. Soc. Jpn. 50(1981)
1545.
- 17) H.Tanaka,K.Iio and K.Nagata :J. Phys. Soc. Jpn. 50(1981)
727 ;J. Magn. Magn. Mater. 31-34(1983)641 ;J. Phys. Soc.
Jpn. 54(1985)4341.
- 18) Y.Tazuke,H.Tanaka,K.Iio and K.Nagata :J. Phys. Soc. Jpn.
50(1981)3919.
- 19) K.Gesi and K.Ozawa :J. Phys. Soc. Jpn. 53(1984)907.
- 20) J.Garcia,J.Bartolome,R.Navarro,R.Burriel,D.Gonzales,W.J.
Crama and W.J.A.Maaskant :Recent Developments in Condensed
Matter Physics (Plenum Press,New York 1981) p11.
- 21) H.Tanaka,Y.Tazuke,K.Iio and K.Nagata :Int. Meet. "Transition
to New Type of Ordered Phase" IM NEW TOP Kyoto 1982,J. Phys.
Soc. Jpn. 52(1983) Suppl.73 ; T.Hoshino,K.Iio and K.Nagata :
J. Phys. Soc. Jpn. to be submitted.
- 22) Y.Tazuke,H.Tanaka,K.Iio and K.Nagata :J. Phys. Soc. Jpn.
53(1984)3191.
- 23) C.J.Kroese and W.J.A.Maaskant :Chem. Phys. 5(1974)224.
- 24) J.M.Perez-Mato,J.L.Mañes and M.J.Tello :J. Phys. C13(1980)
2667.
- 25) J.L.Mañes,J.M.Perez-Mato and M.J.Tello :Solid State Commun.
34(1980)625.

- 26) G.A.Gehring and K.A.Gehring :Rep. Prog. Phys. 38(1975)1.
Jahn - Teller 効果の *pseudo-spin = phonon* 相互作用の立場からの
理論的解釈はこの文献にまとめられている。
- 27) M.Harada :J.Phys. Soc. Jpn. 52(1983)1646.
- 28) W.J.Crama and W.J.A.Maaskant :Physica 121B(1983)219.
- 29) K.H.Höck,G.Schröder and H.Thomas :Z. Phys. B30(1978)403.
- 30) J.H.Van Vleck :J. Chem. Phys. 7(1939)72.
- 31) U.Öpik and M.H.L.Pryce :Proc. Roy. Soc. (London) A238
(1957)425.
- 32) F.S.Ham :Phys. Rev. 166(1968)307.
- 33) N.W.Alcock,C.F.Putnik and S.L.Holt :Inorg. Chem. 15(1976)
3175.
- 34) A.D.Liehr and C.J.Ballhausen :Ann. Phys. (N.Y.) 3(1958)
304.
- 35) A.W.Schlueter,R.A.Jacobson and R.E.Rundle :Inorg. Chem.
5(1966)277.
- 36) C.J.Kroese,W.J.A.Maaskant and G.C.Verschoor :Acta Crystallogr.
B30(1974)1053.
- 37) W.J.Crama :Acta Crystallogr. B37(1981)2133.
- 38) G.L.McPherson,T.J.Kistenmacher,J.B.Folkers and G.D.Stucky :
J. Chem. Phys. 57(1972)3771.
- 39) W.J.Crama H.W.Zandbergen :Acta Crystallogr. B37(1981)1027.
- 40) W.J.Crama,M.Bakker,G.C.Verschoor and W.J.A.Maaskant :Acta
Crystallogr. B35(1979)1875.
- 41) B.Lüthi : unpublished work cited in ref.11.
- 42) J.Fousek,H.Beige and J.von Cierniecki :Phys. Status Solidi
(b)97(1980)K53.
- 43) L.V.Soboleva,I.M.Silvestrova,Z.B.Perekalina,A.B.Gil'varg
and Yu.N.Martyshev :Sov. Phys. Crystallogr. 21(1976)660.

- 44) M.Sano, K.Iio and K.Nagata :Jpn. J. Appl. Phys. to be published.
- 45) 阿知波 紀郎 , E.Steichle and F.Söffge : 第17回 京都大学
原子炉実験所學術講演会要旨集 (1983) p49.
- 46) H.Tanaka, K.Iio and K.Nagata :J. Phys. Soc. Jpn. in preparation.
- 47) H.Tanaka, K.Iio and K.Nagata :J. Phys. Soc. Jpn. in preparation.
- 48) S.Katsura and A.Narita :Prog. Theor. Phys. 50(1973)1750.
- 49) M.Kaburagi and J.Kanamori :Prog. Theor. Phys. 54(1975)30.
- 50) R.J.Baxter :J. Phys. C6(1973)L445.
- 51) H.A.Graf, H.Tanaka, H.Dachs, N.Pyka, U.Schotte and G.Shirane :
Solid State Commun. to be published.
- 52) N.Pyka, H.Tanaka and H.Dachs : unpublished data.
- 53) S.O.Graham and R.L.White :Phys. Rev. B10(1974)4505.
- 54) H.Tanaka, H.Dachs, K.Iio and K.Nagata :J. Phys. C18(1985) in
press ; J. Phys. C18(1985) in press.