

JAERI-M

4 8 4 1

中性子非弾性散乱研究会報告（第4回）

1972年 6 月

中性子回折研究室・固体物理第2研究室

日 本 原 子 力 研 究 所
Japan Atomic Energy Research Institute

中性子非弾性散乱研究会報告(第4回)

日本原子力研究所東海研究所物理部
中性子回折研究室・固体物理第2研究室

(1972年5月18日受理)

中性子の非弾性散乱に関する第4回研究会が昭和47年1月12日より14日まで、日本原子力研究所東海研究所において行われた。今回のテーマは、1) クロムおよびその合金の磁氣的性質、2) 結晶および磁気格子の不安定性の二つで、中性子非弾性散乱に直接は関係していないが関連のある問題が多く含まれている。この報告集はその際の講演および講演予定の題目を短くまとめたものである。

Proceedings of the Fourth Conference on
Inelastic Neutron Scattering

Division of Physics, Tokai, JAERI
(Received 18 May 1972)

The fourth conference on the inelastic scattering of neutrons was held at Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, during January 12th-14th, 1972.

The subjects of this conference were ; 1) Magnetic properties of chromium and its alloys, and 2) Instability in the crystal and magnetic lattice. The programme contained the topics not only on the inelastic scattering of neutrons, but also on the other experimental and theoretical studies in so far as it is concerned with the subjects mentioned above.

This report is a collection of the papers presented at the conference.

目 次

1. クロムおよびその合金の磁氣的性質	1
1.1 クロムの実験についての最近のトピックス	1
望月和子 (阪大基礎工)	
1.2 ネール温度近傍でのクロムの中性子非弾性散乱	8
角田頼彦 (阪大理)	
1.3 高圧下のクロムとクロム合金の反強磁性相転移と電気抵抗の挙動	11
三井隆靖 (北大理)	
1.4 Cr-V-Mn 3元系合金の実験データ	18
好村滋洋 (広大教養)	
1.5 Cr-Mn 合金の中性子常磁性散乱	21
中井裕 (阪大理)	
1.6 クロムの超音波吸収	24
沢田康次 (阪大理)	
1.7 SDWの理論における問題点	28
永宮健夫 (阪大基礎工)	
1.8 クロム合金のSDWにおける温度効果	34
柴谷章雄 (阪大基礎工)	
1.9 Localized momentを持ったImpurityがSDWにおよぼす影響	38
柴谷章雄 (阪大基礎工)	
1.10 クロムにおける一次相転移	41
中西一夫 (東北大理)	
1.11 クロム金属における磁歪と帯磁率の異方性	46
志水正男 (名大工)	
2. 結晶および磁気格子の不安定性	54
2.1 Coherence Range と Correlation Length	54
富田和久 (京大理)	
2.2 二次元XY性強磁性体 K_2CuF_4 の臨界散乱	70
平川金四郎 (東大物性研)	
2.3 格子の不安定性について	75
金森順次郎 (阪大理)	
2.4 ソフト・モードと中性子非弾性散乱の研究	77
原田仁平 (名大工)	
2.5 $KMnF_3$ の格子不安定と相転移	86
下司和男 (原研)	

2.6	SrTiO_3 の格子振動	91
	飯 泉 仁 (原研) ほか	
2.7	Perovskite 型強誘電体のエネルギー分散曲線に対する双極子間相互作用の効果	94
	徳 永 正 晴 (北大応電研)	
2.8	BaTiO_3 および SrTiO_3 の力の定数	98
	石 橋 善 弘 (名大工)	
2.9	転移点近傍における格子振動による中性子散乱	103
	谷 憲 輔 (京大理)	
2.10	協力的ヤーンテラー効果	106
	金 森 順次郎 (阪大理)	
2.11	Quasi-spin-Phonon 相互作用と中性子非弾性散乱	108
	山 田 安 定 (阪大理)	
2.12	金属-絶縁体転移と格子の不安定性	115
	可 知 裕 次 (京大理)	
2.13	β -Phase Hume-Rothery 合金の Soft mode と弾性記憶効果	124
	中 西 典 彦 (京大理)	

Contents

1. Magnetic Properties of Chromium and its Alloys
 - 1.1 Recent Topics on the Experimental Results on Chromium
MOTIZUKI K. (Osaka Univ.)
 - 1.2 Inelastic Scattering of Neutrons in Chromium near the Neel Temperature
TSUNODA Y. (Osaka Univ.)
 - 1.3 Antiferromagnetic Phase Transition and Electrical Resistivity of Chromium and its Alloys under High Pressures
MITSUI T. (Hokkaido Univ.)
 - 1.4 Experimental Data of Cr-V-Mn Ternary Alloys
KOMURA S. (Hiroshima Univ.)
 - 1.5 Paramagnetic Scattering of Neutrons in Cr-Mn Alloy
NAKAI Y. (Osaka Univ.)
 - 1.6 Ultrasonic Absorption in Chromium
SAWAKA K. (Osaka Univ.)
 - 1.7 Problems in the SDW Theory
NAGAMIYA T. (Osaka Univ.)
 - 1.8 Temperature Effect on the SDW in Chromium Alloys
SHIBATANI A. (Osaka Univ.)
 - 1.9 Effect of Impurity with the Localized Magnetic Moments on the SDW
SHIBATANI A. (Osaka Univ.)
 - 1.10 First Order Transition in Chromium
NAKANISHI K. (Tohoku Univ.)
 - 1.11 Anisotropy of Magnetostriction and Magnetic Susceptibility in Chromium Metal
SHIMIZU M. (Nagoya Univ.)

2. Instability in the Crystal and Magnetic Lattice
 - 2.1 Coherence Range and Correlation Length
TOMITA K. (Kyoto Univ.)
 - 2.2 Critical Scattering of Neutrons in Two Dimensional XY-Ferromagnet K_2CuF_4
HIRAKAWA K. (Tokyo Univ.)
 - 2.3 On the Lattice Instability
KANAMORI J. (Osaka Univ.)
 - 2.4 Soft Modes and the Inelastic Scattering of Neutrons
HARADA J. (Nagoya Univ.)
 - 2.5 Lattice Instability and Phase Transitions in $KMnF_3$
GESI K. (JAERI)
 - 2.6 Lattice Vibration in $SrTiO_3$
IIZUMI S. (JAERI) et al.
 - 2.7 Effect of Dipol-Dipol Interaction on the Dispersion Relation in
Ferroelectrics of Perovskite Structure
TOKUNAGA M. (Hokkaido Univ.)
 - 2.8 Force Constants in $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$
ISHIBASHI Y. (Nagoya Univ.)
 - 2.9 Neutron Scattering due to the Lattice Vibration near the Transition
Temperature
TANI K. (Kyoto Univ.)
 - 2.10 Cooperative Yahn-Teller Effect
KANAMORI J. (Osaka Univ.)
 - 2.11 Quasi Spin-Phonon Interactions and Inelastic Scattering of Neutrons
related with it
YAMADA Y. (Osaka Univ.)
 - 2.12 Metal-Insulator Transition and the Lattice Instability
KACHI S. (Kyoto Univ.)
 - 2.13 Soft Modes and Elastic Memory Effect in β -Phase Hume-Rothery Alloys
NAKANISHI N. (Kyoto Univ.)

1. クロムおよびその合金の磁氣的性質

1.1 クロムの実験についての最近のトピックス

阪大基礎工学部 望 月 和 子

1. まえがき

Shull, Wilkinsonによる中性子回折でCrが反強磁性体であることが見出されたのは1953年で、その後20年近くの長い間Crの研究がつづけられてきている。Crの磁性がこのように長い間多くの人々の注目を集めてきたのは、Overhauserによって1962年に理論的に提唱されたSpin Density Waveというこれまでになかった新しい考え方によってその磁氣的性質が理解されるという点にある。Cr金属およびその合金についての実験は色々な角度からなされており、¹⁾特にここ5年位の間に、中性子回折ではスピン構造の決定だけでなく非弾性散乱を用いてスピン波などのexcitationをしらべる実験が進み、Fermi面の決定に関係したde Haas-van Alphenの測定などは著しく精度を増し、帯磁率、比熱、弾性常数などの精密測定がなされ、更に光吸収、圧力効果、超音波吸収などの新しい実験が加わってきた。またこれらの研究に対して日本における実験グループの果す役割も大きくなってきている。ここでは、この研究会で詳細な発表のあるものをさけて、外国での最近おこなわれたフェルミ面に関係した実験のいくつかを紹介する。Crおよびその合金でSDWの状態が存在するのは全く、フェルミ面の形の特殊性によるものでこの点からもフェルミ面の研究は重要なものの一つである。

2. フェルミ面の決定に関係した実験

a) Wのde Haas-van Alphen 効果とフェルミ面

最近のGirvan等²⁾によるde Haas - van Alphen 効果の実験では、impulsive field techniqueの使用により、200KGという高磁場を用い、また振動数を非常に精度よくきめ、これらのために昔の測定では観測されていなかった種々のhigh frequency branchも測定できて、フェルミ面に関するかなり確定的な知識を得ることに成功した。測定された種々の振動数に対応するフェルミ面のextremal orbitは

N点の周りのellipsoidal hole surface (ρ branch)

Γ 点の周りのelectron jackのneck (σ branch)

Γ 点の周りのelectron jackのball (π branch)

H点の周りのhole octahedron (ν branch)

electron jackのbodyの周りのcentral orbit (ξ branch)

2つの ball を含む central orbit (ϕ branch)

4つの ball を含む central orbit (τ branch)

隣りあう2つの neck をつなぐ non-central orbit (ω branch)

である。この実験からきめたフェルミ面と Loucks のバンド計算との比較を Fig. 1 に示す。この図から分るように測定の結果は Loucks によるスピン軌道相互作用をとり入れた relativistic なバンド計算の結果とかなりよく一致している。両者で異なっているところは、測定では N 点に hole surface が存在するが計算ではあらわれいないという点であるが、N 点の hole surface の有無はポテンシャルのとり方に敏感であるから、ポテンシャルを少し変えれば計算結果は改良されるかもしれない。更に Girvan 等は de Haas-van Alphen の測定結果の解析からフェルミ面を記述する empirical model を求めた。即ち、

(1) N 点の周りの hole surface は NP, N', NH の方向に主軸をもつ楕円体で記述され、これらの方向の主軸の長さの半分はそれぞれ $\frac{2\pi}{a}$ を単位として $P_1 = 0.0978$, $P_2 = 0.0723$, $P_3 = 0.0629$ である。

(2) H 点の周りの hole octahedron は実際には正八面体から僅かにずれていて、その形は

$$W_0(k) = 0.$$

であらわされる。但し、関数 $W_0(k)$ は

$$W_0(k) = \frac{P_4^m}{|k_x|^m + |k_y|^m + |k_z|^m} - 1$$

で m は

$$m = P_5 \sum_{i=x,y,z} \left[1 - \left(\frac{k_i}{k} \right)^2 \right] P_6$$

で与えられる。ここで、 P_4 , P_5 , P_6 はパラメータで、上に定義したフェルミ面の断面積が ν -branch の 10 個の振動数にありように最小二乗法的に決め、 $P_4 = 0.38256 \frac{2\pi}{a}$, $P_5 = 0.6613$, $P_6 = 1.4820$ の値を得た。

(3) Γ 点の周りの electron jack は Γ 点の周りの body の部分と Γ H 上の 6 つの ball からできていて、jack surface は次のように表わされる：

$$W_J(k) = 0.$$

ここで関数 $W_J(k)$ は

$$W_J(k) = |W'_0(k) + 1| P_{14} + \sum_{i=x,y,z}^{6\text{balls}} |G_{ijk}^\pm(k) + 1| P_{14} - 1,$$

$W'_0(k)$ は $W_0(k)$ と同じ形で、パラメータ P_4 , P_5 , P_6 を $P'_4 = 0.3138 \frac{2\pi}{a}$, $P'_5 = 0.5892$, $P'_6 = 1.14985$ におきかえたもの、 $G_{ijk}^\pm(k)$ は

$$G_{ijk}^{\pm}(k) = \frac{(P_{11})^{P_{10}}}{(P_7)^{P_{10}} \left| \frac{k_i + P_{12}}{k_1 \pm P_{12} \pm P_8} \right|^{P_9 + 1} |k_j|^{P_{10} + 1} |k_k|^{P_{10}}} - 1$$

で、パラメータ P_7, P_8, \dots, P_{14} はそれぞれ $P_7 = 0.39511 \frac{2\pi}{a}$, $P_8 = 0.6809 \frac{2\pi}{a}$, $P_9 = 1.9919$, $P_{10} = 2.9516$, $P_{11} = 0.11561 \frac{2\pi}{a}$, $P_{12} = 0.4522 \frac{2\pi}{a}$, $P_{13} = 1.2466$, $P_{14} = 4.257$ の値をとる。

Wでは、低温まで Spin Density Wave はできないので、Wのフェルミ面の測定から常磁性状態におけるCrのフェルミ面に対する知識を得ることができる。

b) Crの ordered stateにおける de Haas-van Alphen effect

GraebnerとMarcus⁴⁾は field coolingによって single Qの状態をつくり、1.25°Kで測定をおこなった。外部磁場は33 KGである。磁場の方向の関数として多数の branch を測定しているがその中の low frequency branch $\epsilon, \theta, \theta', \zeta, \eta$ を Fig. 2 に示す。これらの branch が Fermi surface のどの断面積に対応しているかをしらべるために、まづ geometrical model を考えた。即ち、tetragonal symmetry をもつ k-空間の symmetry point ($\Gamma, Z, \Sigma, A, AZ, \Sigma Z$) に closed surface (楕円体を仮定)をおき、理論的に期待される de Haas-van Alphen振動数の磁場の方向に対する依存性を調べると、Fig. 2(b) に示したようになる。これを実験結果と比較することによって、 $\epsilon, \theta, \theta'$ は A点におかれた closed orbit に、 ζ, η はそれぞれ AZ, Σ におかれた closed orbit に対応していることが分る。Fig. 2(a)の実線は、各 branch に対して、それぞれ10個の実験値によくあうように楕円体の主軸の方向と長さをきめ、再びその楕円体を用いてもう一度計算で求めた振動数で、実験値と大体においてよい一致を示している。次にこれらの対称点におかれた closed orbit がフェルミ面のどの部分に対応しているかが問題であるが、この実験はSDWが出来ている状態での測定であるから、常磁性状態でのフェルミ面がSDWの配列によってどのように変形するかを調べなければならない。MarcusらはSDWの周期を Q_0 として、 k と $k \pm Q_0, k \pm 2Q_0$ の coupling を考慮して Fig. 3(a)に示したN点 (N_1 と N_2)の hole surface とX点 (X_1 と X_2)の electron ballの変形を詳細にしらべた。一例として N_2 点の hole surface のSDWによる変形の様子を Fig. 3(b)に示す。この図の orbit (a)が ζ branch の磁場依存性を非常によく説明する。同様な考察から、 η, θ branch はそれぞれSDWによって変形された N_1 点の hole, X_1 点の ball から作られる closed orbit に対応することが示されたが、 ϵ -branch についてはまだはっきりした説明はついていない。

3. Phonon dispersion と Kohn anomaly

伝導電子と Phononとの相互作用により、フェルミ面のさしわたしの極値、またはフェルミ面の nesting をおこす部分のひらきに等しい波数のところで phonon dispersion に Kohn anomaly とよばれる異常が生じる。したがってこの異常が測定されれば、それからフェルミ面についての知識を得ることができる。W, Mo, Cr について、中性子の非弾性散乱⁵⁾, X線

の thermal diffuse scattering⁶⁾ によって phonon dispersion の Kohn anomaly を見出そうとする測定が最近いくつかなされている。一方 Rice と Halperin⁷⁾ による Kohn anomaly についての理論研究があり、特に彼等は W で、 Γ 点の electron pocket と H 点の hole octahedron の nesting から生じる H 点近傍の Kohn anomaly に関して、Girvan 等³⁾ によって与えられたフェルミ面のモデルを用いてくわしく議論した。Fig. 4 に彼等の計算による一電子帯磁率 $\chi^0(\delta)$ ($\delta=1-Q$) にあらわれる Kohn anomaly の様子を示す。

Phonon dispersion curve を直接計算することは難しいが、electron polarizability が χ^0 を含むので、このことから phonon dispersion curve にも H 点から $\delta \approx 0.078$ だけ離れたあたりに cusp type の Kohn anomaly が見出されるはずである。W, Mo における実験では、精度が十分でなかったため cusp type の異常を見出すことに成功していない。しかし最近の中性子非弾性散乱による Cr の phonon dispersion curve の測定⁸⁾ で、いくつかの Kohn anomaly がみつき、特に Fig. 5 に示したように H 点の近傍に cusp type の kohn anomaly が顕著にあらわれている。この実験は、常温 (T_N の真下) での測定であるが、更に Kohn anomaly の温度変化をしらべて、常磁性状態と SDW の状態での違いを明らかにすることが望まれる。また、Cr 合金で、この種の実験ができれば、合金にしたことによるフェルミ面の変化を調べる上でも面白いであろう。

4. 光 吸 収

光吸収の実験で、Cr の SDW によってフェルミ面に生じたエネルギー・ギャップの大きさの直接測定が Barker 等⁹⁾ によってなされたが、吸収の山は $5.1 k T_N$ のところに観測されていて、ギャップの値は Fedders-Martin model で計算した値 $g = 3.5 k T_N$ より大きいことになる。彼等はこの違いを electron-phonon 相互作用による depairing 効果として説明している。

最近、Cr-Mn, Cr-Re 合金について光吸収の測定が 4.2°K でおこなわれ¹⁰⁾ photon のエネルギー範囲 $0.08 \sim 5 \text{ eV}$ の間でいくつかの peak が観測された。低エネルギー側の peak は pure Cr および Cr+0.45%Mn では 0.12 eV のところにみられるが、Mn の濃度を 0.94% に増すと、peak の位置は急激に変化して 0.36 eV のところに移る。この peak の位置は SDW によってできたギャップの大きさに対応しているので、このことから、Mn の濃度が 0.45% と 0.94% の間で incommensurable structure から commensurable structure に遷移がおこるものと思われる。0.36 eV という値は Asano-Yamashita¹¹⁾ の commensurable antiferromagnetic order を仮定したときのバンド計算で得られたギャップ値 0.4 eV とよく一致している。

参 考 文 献

- 1) 望月和子：日本物理学会誌 21, 310 (1966)。
- 2) R.F.Girvan, A.V.Gold and R.A.Phillips : J.phys. chem solids 29, 1485 (1968)。
- 3) T.L.Louchs : Phys. Rev. 139, A1181 (1965)。
- 4) J.E.Graebner and J.A.Marcus : Phys. Rev. 175, 659 (1968)。
- 5) B.M.Powell, P.Martel and A.D.B.Woods : Phys. Rev. 171, 727 (1968);
C.B.Walker and P.A.Egelstaff : Phys. Rev. 177, 1111 (1969)。
- 6) J.M.Costello and J.W.Weymouth : Phys. Rev. 184, 694 (1969)。
- 7) T.M.Rice and B.I.Halperin : Phys.Rev. B1, 509 (1970)。
- 8) W.M.Shaw and L.D.Muhlestein : Phys. Rev. B4, 969 (1971)。
- 9) A.S.Barker, Jr., B.I.Halperin, and T.M.Rice : Phys.Rev.Letters 20, 384 (1968)。
- 10) L.W.Bos and D.W.Lynch : Phys. Rev. B2, 4567 (1970)。
- 11) S.Asano and J.Yamashita : J. Phys. Soc. Japan 23, 714 (1967)。

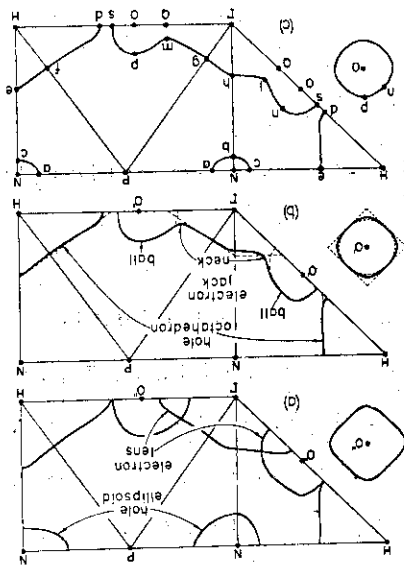
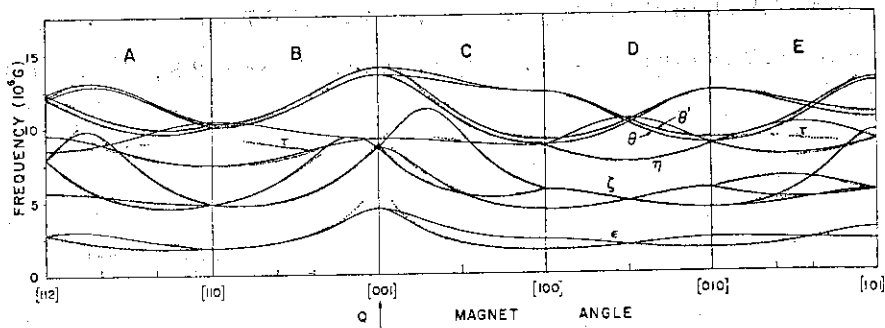
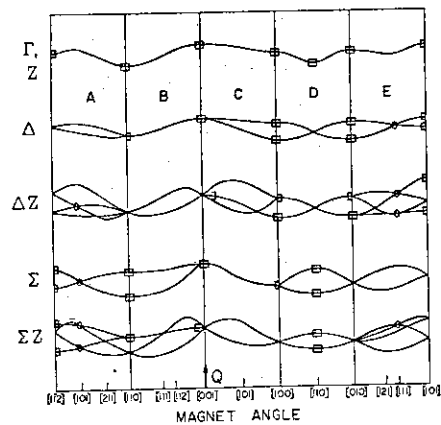


Fig. 1 Sections through the Fermi surface on W.
 (a) Loucks' non-relativistic model ; (b) Loucks' relativistic model ;
 (c) Empirical model from fit to the de Haasvan Alphen effect.



(a)



(b)

Fig. 2 (a) dHvA frequency versus magnetic field direction.
 (b) General types of dHvA data expected from families of simple closed surfaces located at the various symmetry points of a tetragonal k space.

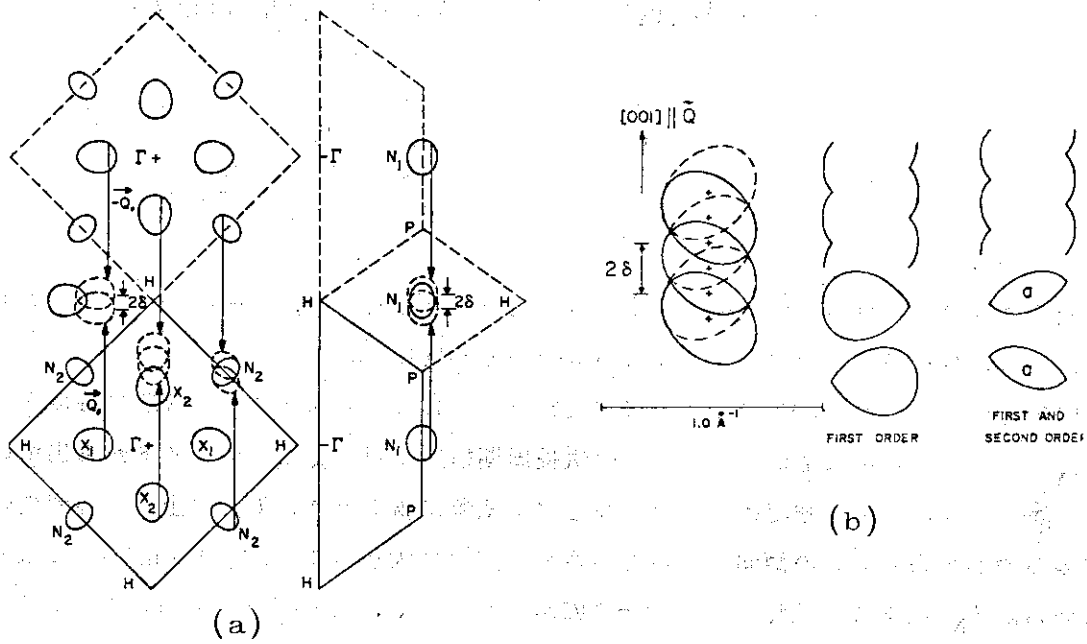


Fig. 3 (a) (100) and (110) planes of the Fermi surface in the extended zone scheme, showing the location of degeneracies due to the antiferromagnetic ordering. Dashed curves represent translation of the sheets of Fermi surface by $\pm Q$. (b) Construction of orbits on the hole surface at N_2 in the (100) plane.

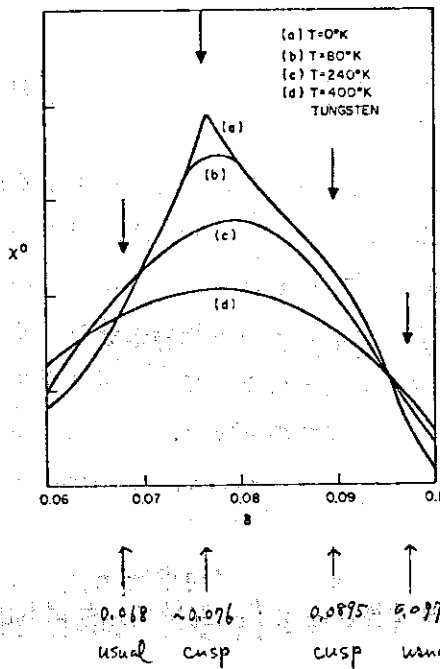


Fig. 4 Temperature dependence of the peak in χ^0 .

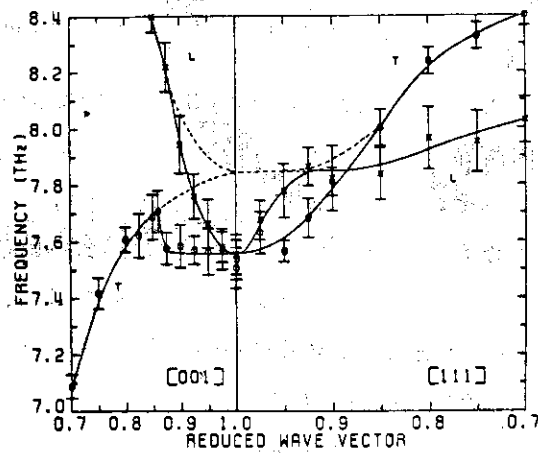


Fig. 5. Phonon dispersion relations near the H symmetry point.

1.2 ネール温度近傍でのクロムの中性子非弾性散乱

阪大理学部 角田 頼彦

金属クロムの(100)逆格子点の近くでの中性子非弾性散乱を、ネール温度の近傍でT.O.F法で測定し、CrMn合金で報告されている結果と比較した。

(100)逆格子点で2 meV になる様に結晶をセットして得られた非弾性散乱の温度変化を第1図に示す。この非弾性散乱は、クロムの磁気長周期構造に対応したサテライトから出ている。 T_N 以下で非弾性散乱の強度は温度の減少と共に急激に弱くなり、 T_N 以上での温度変化は非常にゆるやかである。この傾向はもっとエネルギー変化の大きい4 meV や8 meV でも測定されている。 T_N 以上での散乱のエネルギーの広がり大きく、 $1.04T_N$ で15 meV でも非弾性散乱が観測されている。

④ $T > T_N$

1) q の充分小さい ($< 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) ところで測定しているにもかかわらず、エネルギー分布が非常に高いところまで広がっている。2) 温度による散乱強度の変化が小さい。等の点でこの非弾性散乱は局在モーメントを持つ磁性体による臨界散乱とは随分異ったものである。

Sinha 等¹⁾はパラマグノンのモデルを用いてCrMn合金の T_N 以上でのデータを説明しているが、Liu²⁾によるとパラマグノンによる中性子の微分断面積は、次の式で与えられる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto \frac{1}{1 - e^{-\beta\omega}} \frac{b\omega}{\{E + a^2(\omega^2 + v_F^2 Q^2)\}^2 + b^2\omega^2} \quad (1)$$

ここで a , b はフェルミ速度と温度に依存する量、 $E \sim \ln(T_N/T)$ (1)式が従来よく用いられる臨界散乱の式と異なるところは $E = r^2$ と対応させると、 Q^2 の係数 $a^2 v_F^2$ と ω^2 の係数 b^2 でそれぞれCrでは $a^2 v_F^2 \sim 10 (\text{\AA}^2)$, $b^2 \sim 10^{-6} (\text{meV})^2$ 程度と考えられるのでパラマグノンなら微分断面積への温度および ω の依存性が小さくなり、Crの実験結果をうまく説明出来るであろう。パラマグノンモデルを用い、分解能関数の補正を行なって、最少2乗法で $\hbar\omega = 2 \text{ meV}$ と 4 meV のデータにベストフィットする様に各温度での $a^2 v_F^2$, b を求めるとそれぞれ $20 (\text{\AA}^2)$, $7 \times 10^{-3} (\text{meV}^{-1})$ 程度の量が得られた。またこれから v_F を評価すると $v_F \approx 2.7 (\pm 1.3) \times 10^7 \text{ cm/sec}$ となる。

散乱強度の温度変化は(1)式で期待されるものよりも実験値の方が小さく、この点ではパラマグノンモデルでも充分とは言えない。

⑤ $T < T_N$

T_N 以下で急激に非弾性散乱強度が弱くなる事はCrMn合金でこれまで報告されている結果とは異なる事実である。理由をここでは2つのモデルで考えてみた。

○第1のモデル CrMn合金で観測されている勾配の高いスピン波が T_N 近傍で急激に勾配

を変える場合

勾配が非常に高いと今測定に用いている低エネルギー領域では散乱球は装置の分解能より小さくなり、観測される積分強度は、スピン波の勾配で決る散乱球の大きさに比例する。温度が T_N から下るにしたがって勾配が高くなると、一定のエネルギーのところでは散乱球は小さくなるので強度が弱くなる事は定性的には理解される。分解能関数を考慮して計算してみると、 $0.99T_N$ と $0.91T_N$ での実測強度を説明するためには、この温度範囲で勾配を2~3倍変化させる必要がある。またこの計算はスピン波の寿命を考慮しないで行なったが、CrMn合金のデータ³⁾等から可成り寿命は短くなっている事が予想されるので、これを考慮すると、スピン波の勾配の積分強度への依存性は更に弱くなる。

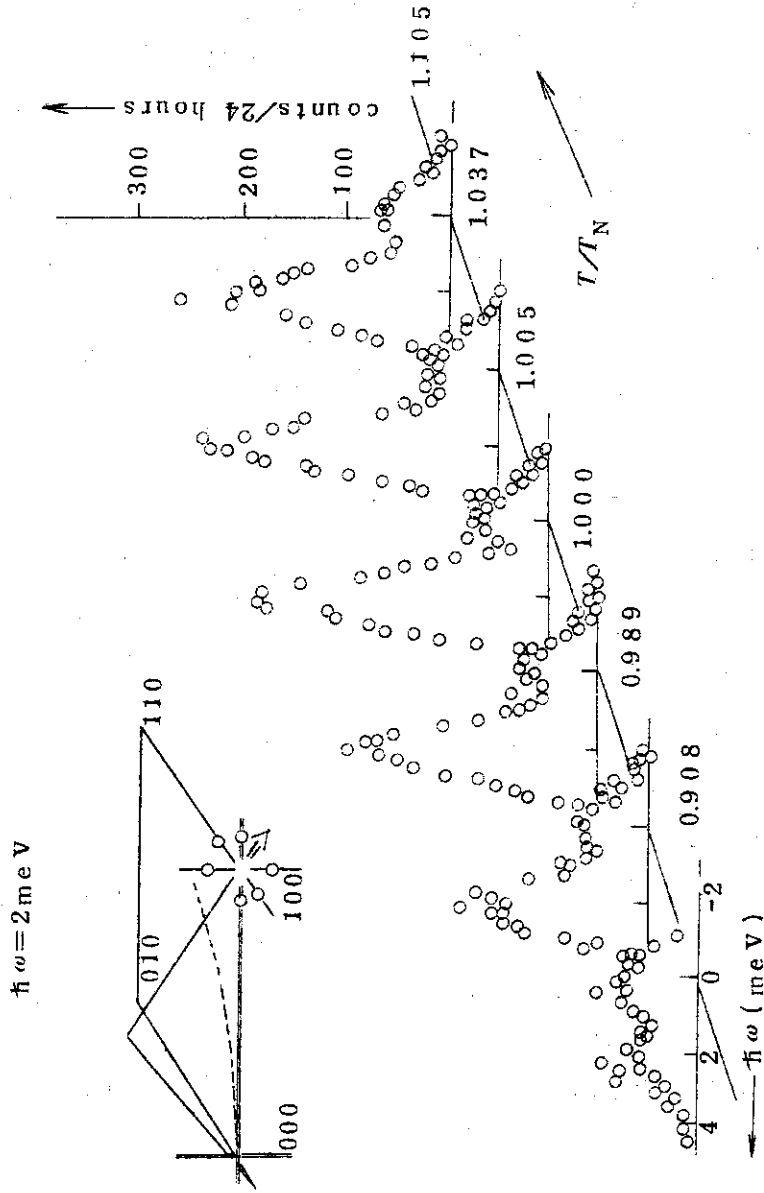
○第2のモデル バンドギャップに関連した励起状態

観測された積分強度を解析してみると、 $I(T) \propto I(T_N)e^{-\frac{\Delta}{kT}}$ でうまく記述出来る。ここで Δ はギャップエネルギーでFedders-Martin⁴⁾によると $\Delta(T) = 3.12 \times kT_N (1 - T/T_N)^{1/2}$ と書ける。ギャップエネルギーよりはるかに低いところで観測にかかっている事を説明するためには、この励起状態の寿命が格子振動との相互作用で短くなっているためと考えるとよい。Liu²⁾のCrMnについての計算を用いて格子振動との相互作用による電子レベルの巾の広がり評価すると $0.9T_N$ で約35meVとなり Δ とほぼ同程度の大きさである。オーバーダンピングでエネルギー0のところピークを持つスペクトルになる可能性が充分考えられる。

バンドギャップに関連した励起状態はSokoloff⁵⁾やDowson⁶⁾によって理論的に調べられ $\chi^{2,2}$ (Dowsonでは χ^{+-})に生じるポールの位置から $\hbar\omega = \Delta + AQ^2$ の分散関係を持つ励起状態の存在が予言されているが、このモードはCrMn合金ではまだ見つかっていない。

参 考 文 献

- 1) S.K.Sinha, S.H.Liu, L.D.Muhlestein and N.Wakabayashi : Phys. Rev. Letters 23 (1969) 311.
- 2) S.H.Liu : Phys. Rev. B2 (1970) 2664.
- 3) J.Als-Nielsen, J.D.Axe and G.Shirane : J.Appl.Phys. 42 (1971) 1666.
- 4) P.A.Fedders and P.C.Martin : Phys.Rev. 143 (1966) 245.
- 5) J.B.Sokoloff : Phys. Rev. 187 (1969) 584.
- 6) A.E.K.Dowson : J.Phys. Solid St. Phys. 4 (1971) 1560.



第 1 图

1.3 高圧下のクロムとクロム合金の反強磁性 相転移と電気抵抗の挙動

北大理学部 三井 惟靖

金属CrとCr合金の高圧下における para 相, Incom 相 (AF_1), Com 相 (AF_0)の相転移は主に Bell Telephone Lab. のグループ^{1~4)}, De Dood 達⁵⁾と我々の研究室^{6~9)}によって研究された。測定結果は大半が T_N の圧力効果に関するもので、高圧下の電気抵抗の温度変化から T_N 付近の異常性の挙動を究明している。中性子回折による高圧下の研究は Umebayashi, Shirane 達¹⁰⁾のCrについての論文が発表されているのみでCr合金に関しては行われていないのが現状である。ここでは高圧下の結果をまとめて磁氣的相図を検討するために、従来の常圧下のCr合金の e/a と T_N の関係^{11~16)}をも合せて考察し、 $e/a-p-T_N$ の相図を作成したのでこれらの結果と今後の問題点を報告する。図1はCrとCr-V, Cr-Mn, Cr-V-Mn系合金の実験結果を集積して Furuya と Mitsui⁹⁾によって得られた相図である。この相図の特徴を要約すると以下のようになる。

1) 金属Crの T_N ($P \rightarrow AF_1$) は $T_N = T_{N0} \exp(c \cdot \frac{\Delta V}{V})$, 但し, $C = \frac{B_0}{T_{N0}} (\frac{dT_N}{dp})_{p \rightarrow 0} = -26.5$, $B_0 =$ Bulk modulus (1620 kb) の実験式で表現されるように加圧によって体積変化の指数函数的減少を示した。¹⁾ Cr合金による研究から, Incom相 (AF_1)内では各々の T_N は $(1/T_N)$, $(dT_N/dp) = -1.6 \times 10^{-8} \text{ kb}^{-1}$ ⁵⁾ で圧力変化し, 合金濃度に依存しないことが示された。⁷⁾ これは Trego 達^{13,14)}の合金によって得られた e/a の減少にともなう T_N 変化が指数函数的であり, Fedders-Martin の理論¹⁷⁾の結果と合致することから, 相図内では $T_N - e/a$ と $T_N - p$ 面で 1 at %V が体積変化 $\Delta V/V = 0.015$ に対応する conversion factor で T_N の変化が対応づけられる。⁴⁾ これから加圧による体積減少がクロムのバンド構造の hole octahedron に比べて electron Jackの方が減少する割合が大きいので Fermi レベルが低くなるようにバンドを變形させると考えられる。この点を Asano と Yamashita¹⁸⁾のバンド構造の理論計算から検討されることが望まれる。

2) Cr-V, Cr-Mn の高濃度側では T_N の圧力変化はCrのように指数関数的に減少せず, 3 at.% 付近のCr-V, 合金ではむしろ p に対して直線的に減少する。 $T_N \rightarrow 0^\circ \text{K}$ の極低温付近になると, $dT_N/dp = -\infty$ の傾向が見出された。²⁾ この現象は常圧下のCr-3 at.%V 付近の合金でも T_N と e/a の関係が急激に減少する挙動と考えあわせると electron lens の消失と結びつけられる。これも Band 構造の詳細な考察を必要とする問題である。

3) Mn 濃度 0.5 % 以上の AF_0 相の領域では高圧下で二つの相転移が見出された。低圧側では Para $\rightarrow AF_0$ 転移点に加圧と共に下がり, 一方高圧側では Para $\rightarrow AF_1$ 転移と変り, AF_0 が消失することが結論される。とくに 0.7 % Mn 付近の $AF_0 + AF_1$ の二相共存は常圧下で観測されているが,⁹⁾ 高圧下でも 5 kb 付近で存在することが見出された。この二相共存が試料内濃度不均一性に関係して生じたものかどうかについては今後の問題として残されるが, Bell

Telephone グループの高圧下の結果^{3,4)}では二相共存が報告されていない。しかし最近の Jayaraman と Rice の私信によると彼等のデータには二相共存に対応する電気抵抗の異常の有無は断言できないとのことであるが、同封のコピーをみたところでは我々の結果と一致した温度領域で anomaly が存在するように見える。中性子回折による直接的検証と試料作成の再吟味が必要であろう。高圧下で生ずる $AF_0 \rightarrow AF_1$ 相転移の圧力依存は 0.43% Mn 合金での dilatation 測定から得られた Syono と Ishikawa¹⁹⁾の結果 $22^\circ\text{K}/\text{Kbar}$ が対応する。これから Rice 達⁴⁾は $AF_0 - \text{Para}$, $AF_0 - AF_1$, $AF_1 - \text{Para}$ 転移はすべて一次転移であると考えらるならば M 点 (三重点) の存在と矛盾しないとし、Fedders-Martin モデルを拡張した imperfect nesting モデル²⁰⁾から説明することを試みたが、満足すべき結論に到達していない。

4) Cr-Mn, Cr-Ru 系の AF_0 相では常圧下の T_N と e/a の関係が見出されている。しかし Cr-V 系の Para- AF_1 と比較するには 3 度のべた高圧側の Para- AF_1 の転移点を $p \rightarrow 0$ に外挿して得た T_N を用いなければならぬと Rice 等⁴⁾は指摘した。この結果 e/a 効果と別に Depairing 効果の存在を考え、 $T_{NI}(\text{Para-}AF_1) = T_{NI}^0 - (\frac{\pi}{4})\Gamma$, (但し Γ は inverse life time) で Cr-V, Cr-Mn, Cr-Ru の溶質原子による効果を e/a 効果と分離した。実験から推定すると Γ は Mn または V の 1 at.% 当り 40°K になる。また Komura 達¹²⁾の Cr-0.4 at.% V-0.34 at.% Mn の三元系の $T_N = 290^\circ\text{K} \pm 5^\circ\text{K}$ は $T_{NI}^0 = 309^\circ\text{K}$ から depairing の影響を引くと無理なく説明できることをしめた。しかし、Komura 達の三元合金の T_{NI} を同じ値の Γ ですべて説明できないことは指摘していない。これも今後の問題として残される。

5) Cr の Spin flip 温度 ($AF_1 \rightarrow AF_2$) の圧力変化は中性子回折によってしか観測できないが、¹⁰⁾ $dT_{SF}/dp = -5.8 \pm 0.2^\circ\text{K}/\text{Kb}$, $\frac{1}{T_{SF}} \cdot \frac{dT_{SF}}{dp} = -4.63 \pm 0.16 \times 10^{-3} \text{ kb}^{-1}$ を他の Cr-V 合金によって濃度依存があるか否かを検証し、 AF_1 側と同様に指数関数的な圧力変化の有無を実験的に確認する必要がある。

以上の問題点は Cr 自身の Para-Incom 転移が一次転移であるが最近まで中性子回折²¹⁾以外の実験では熱膨張測定²²⁾と潜熱測定²³⁾しかなく、試料内の不純物、格子欠陥に敏感に影響をうけて二次と考えられたことと関係がある。とくに Bacon 等²⁴⁾の Cr-powder 試料を用いた中性子回折の実験によると Para-Incom は Para-Com 転移に変わり、 T_N も内部歪の増大によって上昇することが示されている。これは Bulk の Cr の試料もよほど良質でないと T_N 附近の各物理量の変化について確実な結論がだせないことを暗示している。とくに Fe, Co その他の二元系, Cr-V-Mn 三元系については試料作成時の均一化処理の再検討がなされなければならない。とくに T_N を測定する場合に用いる電気抵抗の温度依存は中性子回折に比べて簡便ではあるが、 T_N を精度よく決定するには T_N 近傍の輸送係数の異常に SDW 相転移が如何に関与するかが解明されなければならない。

我々は上の立場から T_N 近傍で電気抵抗を精密に測定し二次相転移に関する Scaling Law により結果を解析した。²⁵⁾用いた試料は単結晶で R.R.R=630 の $10 \times 0.7 \times 0.7 \text{ mm}^3$ のものである。74 KG の磁場中で冷却し Single-Q 状態を実現し、Q に平行な方向と垂直方向の抵抗を測定した。図 2 に結果を示す。微係数が最小となる温度を解析における T_N とすると²⁶⁾、比抵抗 ρ を用いて温度微係数 $\alpha_p = d\rho/dT$ を定義することにより実験結果は次式で表わされる。

即ち,

$$\alpha_R = -A^+ e^{-\lambda^+} + B(T > T_N), \quad \alpha_R = -A^- e^{-\lambda^-} + B(T < T_N)$$

ここで $\epsilon = |1 - T/T_N|$ で A, B は正である。

λ^+ と λ^- の値と解析結果は図 3 a, b に示した。

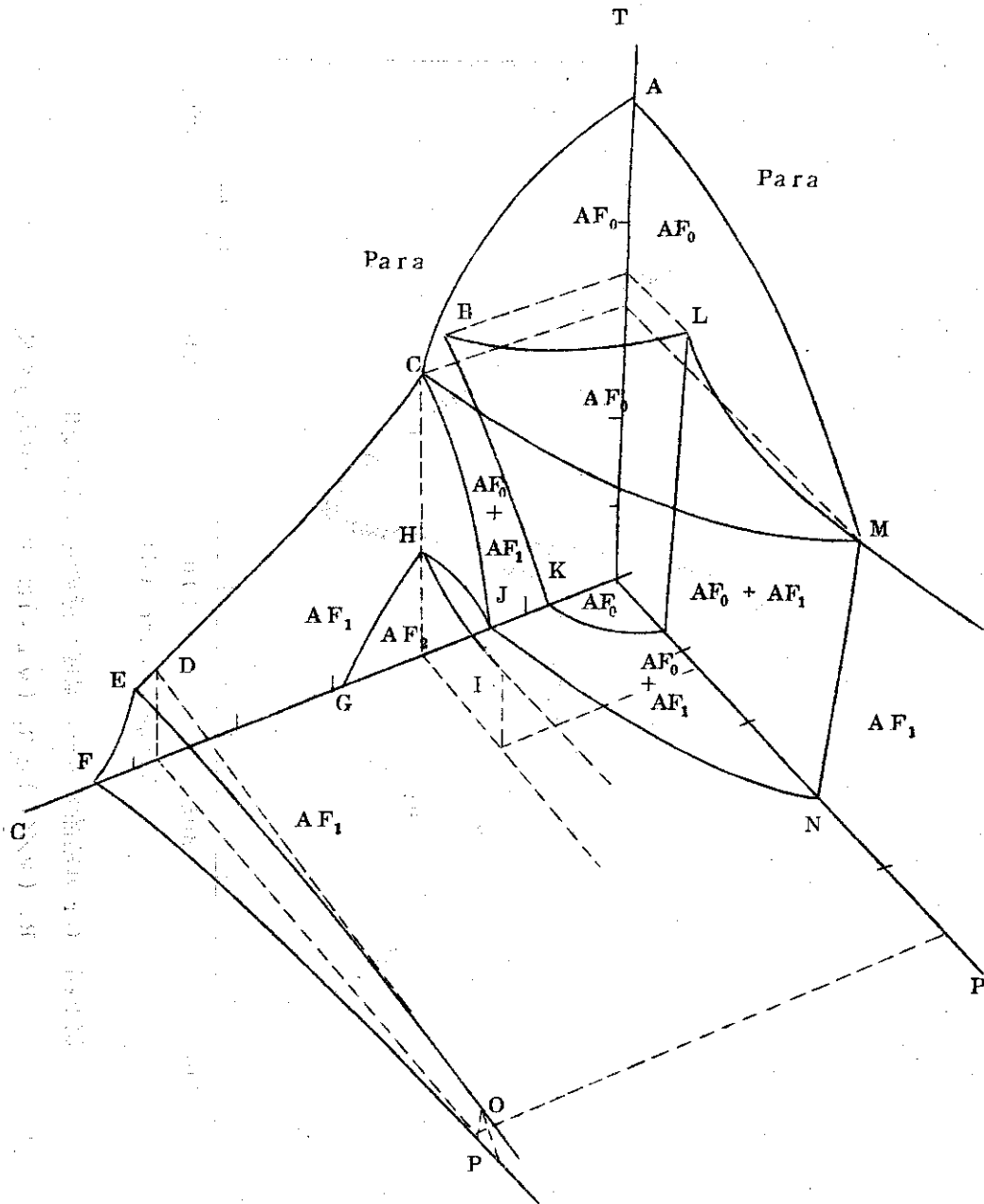
独立に Muir と Strom-Olsem²⁷⁾ も同様な研究を行ない, $\lambda = 0.58 \pm 0.02 (Q//i)$ の値を得た。単一 Q について求められた値は $T < T_N$ では $d\rho/dT \propto \epsilon^{\beta-1} \rightarrow \epsilon^{\lambda^-}$ から, 実験値 λ^- を 0.5 と考えると $\beta = 1/2$ になり order parameter の classical value に一致する。これは Tsunoda, Hamaguchi and Kunitomi²⁸⁾ の中性子臨界散乱による結果とも矛盾しない。Cr 合金についての実験は殆んどないが, 我々の研究室で Cr-0.05 at.%V の多結晶 (R.R.R. ≈ 130) の multi- Q における T_N 附近の精密測定を行なった結果では, T_N の附近の上下いずれの温度領域でも簡単な関数で表わされず臨界指数は定めることが出来なかった。合金については始められたばかりであるので今後の系統的研究が望まれる。Cr で得られた臨界指数の値が従来の実測値, Meaden 等²⁹⁾, Salamon 等³⁰⁾ のものと一致しなかったことは彼等の測定が単一 Q について行なわれなかったためであると考えると我々の値²⁵⁾ と Muir 達²⁷⁾ の値が一致したのは当然の結果といえる。

次に $T_{SF} (AF_1 \text{ Trans} \rightarrow AF_1, \text{ longi})$ における電気抵抗の挙動が残されている。従来の研究によればこの Spin-Flip 温度では $\rho-T$ 曲線に異常がないとされていたが, T_{SF} を境にして ρ の温度依存が異なることが指摘されてから精密測定による再検討がなされている。³¹⁾ 最近の Muir 等²⁷⁾ の測定によると単一 Q 状態では $119 \sim 126^\circ\text{K}$ の間に ρ の不連続もその温度微係数変化の不連続も観測されず, したがって T_{SF} 附近の従来得られた不連続性は multi- Q 状態のためであるということになるか, 多結晶を用いたために起因する内部歪などの影響によるか, このいずれかであろうと推定される。現在我々の前回用いた試料でこの点について実験的検討を行なっている。

参 考 文 献

- 1) D.B.McWhan and T.M.Rice : Phys. Rev. Letters 19 (1967) 846.
- 2) T.M.Rice, A.S.Barker, J.B.I.Halperin and D.B.McWhan : J.appl.Phys. 40 (1967) 1337.
- 3) A.Jayaraman, T.M.Rice and E.Bucher : J.appl.Phys. 41 (1970) 869.
- 4) T.M.Rice, A.Jayaraman and D.B.McWhan : Journal de Physique 32 (1970) C1-39.
- 5) W.De Dood, J.De Dood and P.E. De Chatel : Physica 47 (1970) 337.
- 6) T.Mitsui and C.T.Tomizuka : Phys. Rev. 137 (1965) A569.
- 7) Y.Furuya, N.Mori and T.Mitsui : J.Phys.Soc.Japan 28 (1970) 257.
- 8) N.Mori, Y.Furuya and T.Mitsui : J.Phys.Soc.Japan 28 (1970) 532.
- 9) Y.Furuya and T.Mitsui : (to be published) 日本物理学会発表 (1970.4月).

- 10) H.Umebayashi , G.Shirane , B.C.Frager and W.B.Danieles : J.Phys.Soc Japan 24 (1968) 368.
- 11) Y.Hamaguchi , E.O.Wollan and W.C.Koehler : Phys. Rev. 138 (1965) A737.
- 12) S.Komura , Y.Hamaguchi and N.Kunitomi : J. Phys. Soc. Japan 23 (1967) 171.
- 13) W.C.Koehler , R.M.Moom , A.L.Trego and A.R.Mackintosh : Phys. Rev. 151 (1966) 405.
- 14) A.L.Trego and A.R.Mackintosh : Phys. Rev. 166 (1968) 495.
- 15) A.Giannuzzi , H.Tomaschke and K.Schröder : Phil. Mag. 21 (1969) 238.
- 16) A.S.Barker , Jr and J.A.Ditzenberger : Phys. Rev. 131 (1970) 4378.
- 17) P.A.Fedders and P.C.Martin : Phys.Rev. 143 (1965) 245.
- 18) Asano and Yamashita : J.Phys. Soc. Japan 23 (1967) 714.
- 19) Y.Syono and Y.Ishikawa : Phys. Rev. Letters 19 (1967) 747.
- 20) T.M.Rice :
- 21) A.Arrott , S.A.Werner and H.Kendrick : Phys. Rev. 153 (1967) 624.
- 22) T.Matsumoto and T.Mitsui : J.Phys. Soc. Japan 27 (1969) 786.
- 23) N.H.Sze and G.T.Meaden : Phys. Lett. 35A (1971) 329 ; P.R.Garnier and M.B.Salamon : Private Communication.
- 24) G.E.Bacon and N.Cowlam : J.Phys.C(Solid State Phys.) 2 (1969) 238.
- 25) C.Akiba and T.Mitsui : J.Phys. Soc. Japan 31 (1971) 300 ; C.Akiba and T.Mitsui : J.Phys.Soc. Japan 32 (1972) No.3
- 26) Y.Suezaki and H.Mori : Progr. theor. Phys. 41 (1969) 1177; Phys. Letters 28A (1968) 70.
- 27) W.B.Muir and J.O.Ström-Olsen : Phys. Rev. B4 (1971) 988.
- 28) Y.Tsunoda , Y.Hamaguchi and N.Kunitomi : JAERI-memo 4459 (Japan).
- 29) G.T.Meaden and N.H.Sze : Phys. Lett. 29A (1969) 162.
- 30) M.B.Salamon , D.S.Simons and P.P.Garnier : Solid.State Commun. 7 (1969) 1035.
- 31) 三井雅靖 : 日本物理学会誌 25 第3号 (1970) 214.

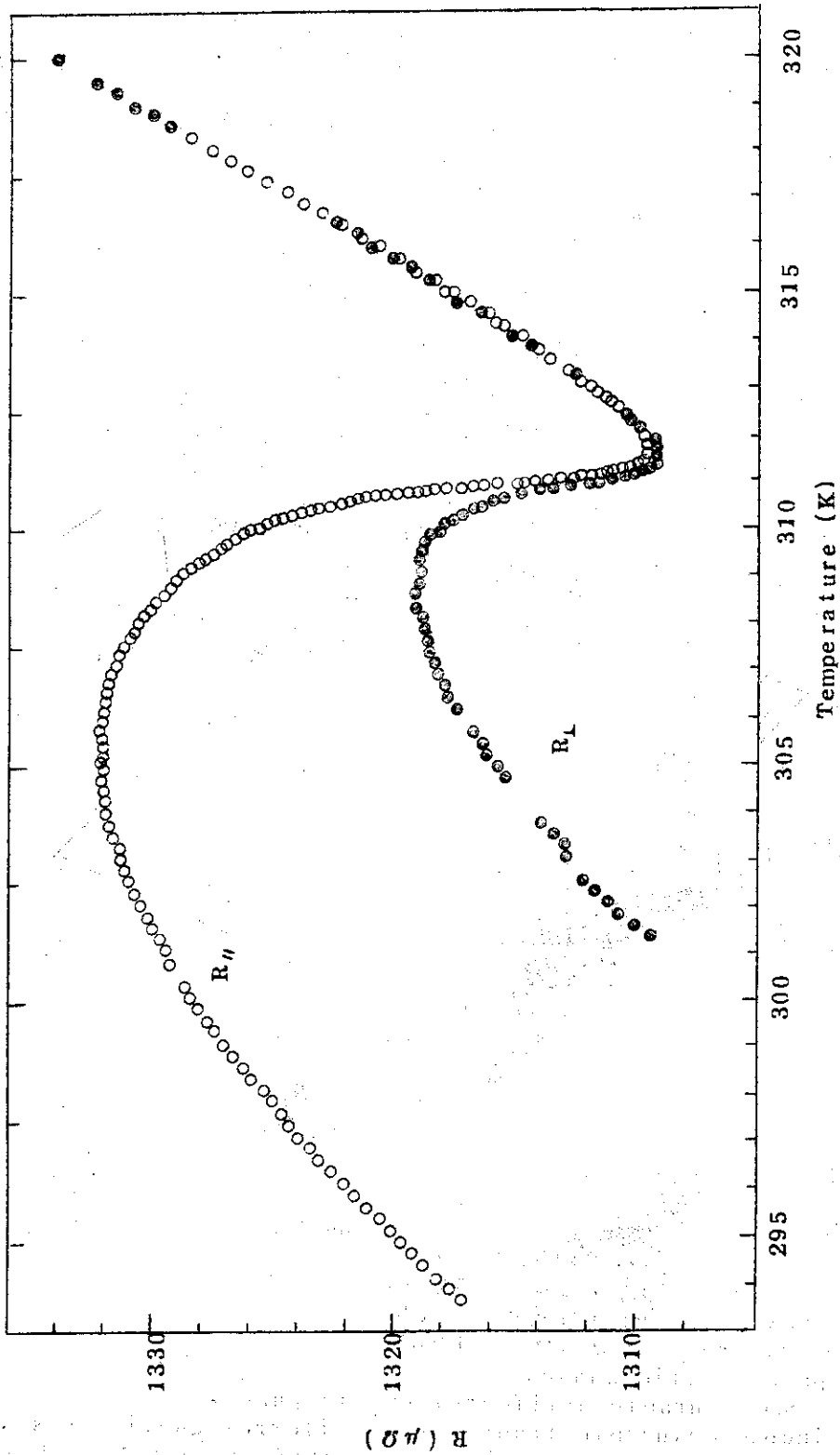


第1図 Cr合金の $c/a-P-T_N$ の磁氣的相図

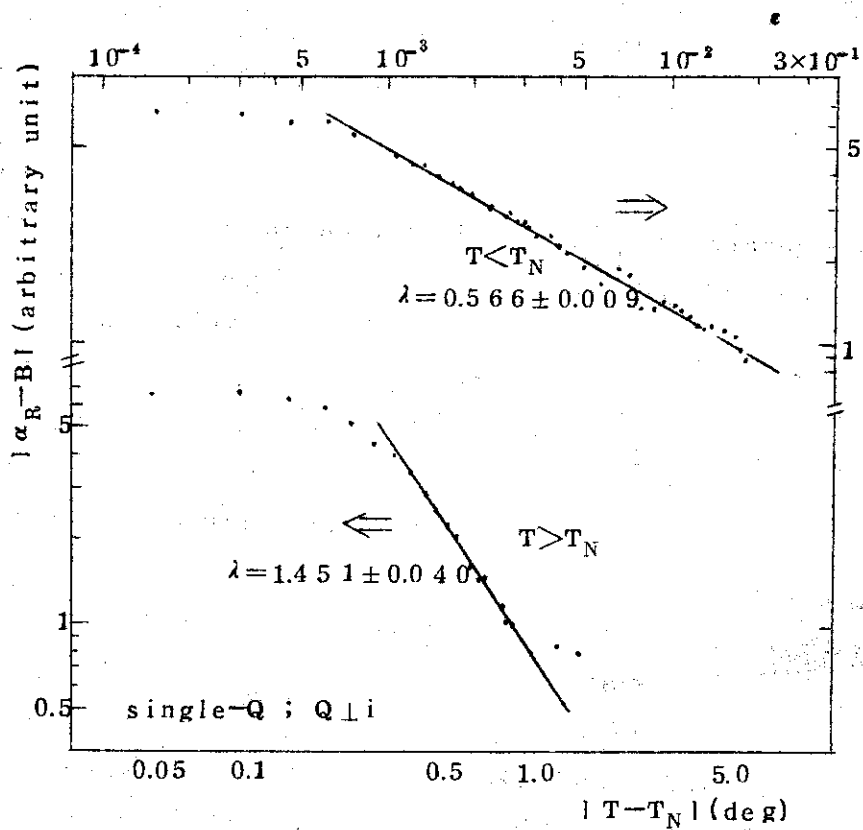
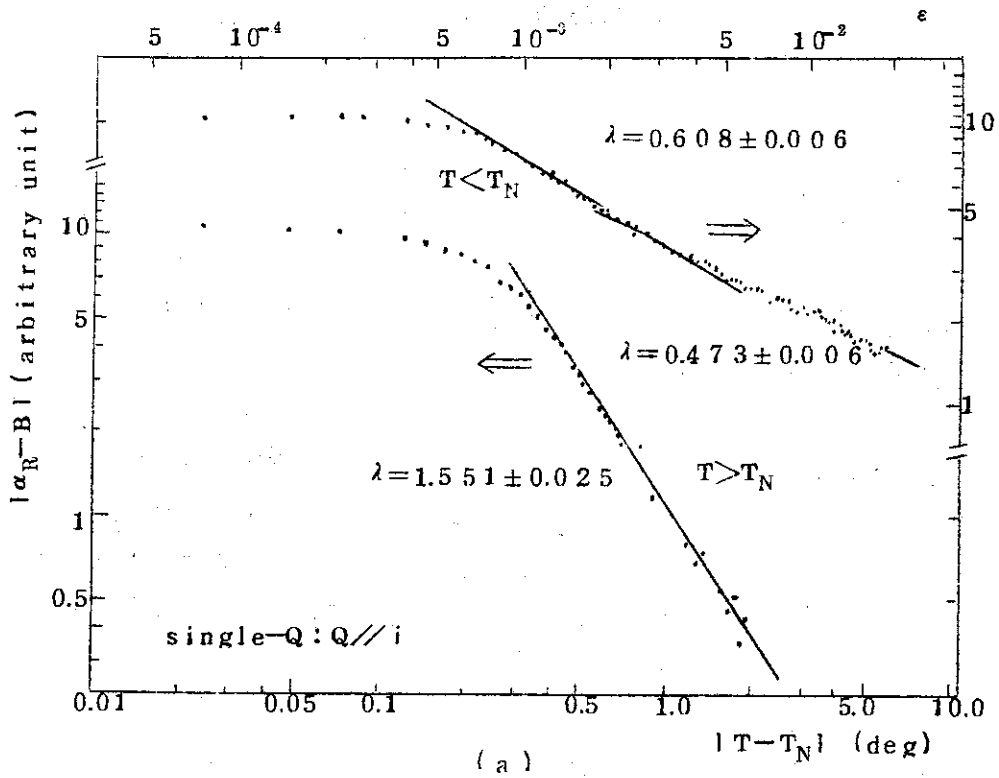
◎ Cr-V, Cr-Mn dilute alloys の phase diagram の説明

- 原点は Cr-20 at%Mn の 0K, 0kbar を用いた。
- P ; Pressure 1目盛り 5kbar
- C ; Concentration 1目盛り 1at%
- T ; Temperature 1目盛り 100K
- Para ; paramagnetic phase.
- AF_0 ; commensurable antiferromagnetic phase.
- AF_1 ; incommensurable transverse antiferromagnetic phase.
- AF_2 ; incommensurable longitudinal antiferromagnetic phase.
- 図中の各点は以下の Concentration Neel 点, Pressure を示す。

A(2.0 at%, ~520K, 0kbar), B(0.25, ~330.0), C(0, 311, 0),
 D(-2.8, ~100, 0), E(-3.0, ~80, 0), F(-3.5, ~0, 0),
 G(-0.8, 0, 0), H(0, ~125, 0), I(0, 90, 6), J(0.7, 0, 0),
 K(1.3, 0, 0), L(2, ~330, ?), M(2, 311, ~15), N(2, 0, ?)



第2図 Cr単結晶のネール温度付近の電気抵抗変化
 $R_{||}$ ($Q//i$) と R_{\perp} ($Q\perp i$) は共に単一Q状態の値



第 3 图

1.4 Cr-V-Mn 3元系合金の実験データ

広島大教養部 好 村 滋 洋

最近CrおよびCr-V, Cr-Mn合金について, Riceら¹⁾およびFuruya and Mitsui²⁾は圧力効果の実験を行ない, その結果圧力を加えることが e/a 比を減少させることとある程度の対応が付き, 一般に反強磁性の出現を抑制する傾向にあることを示した。その中でRiceらは特に合金のネール温度 T_N について, Zittartz³⁾の提唱する不純物散乱のもたらす“depairing”効果により, T_N が減少することを主張している。これは超伝導体における磁性不純物の効果と同様の機構により, バンド型反強磁性体における電子と空孔の対であるいわゆるエキシトン状態が通常の不純物散乱により分解して“depairing”を起こす現象である。このため

$$T_N = T_N^0 - \frac{\pi}{4} \Gamma \quad (1)$$

のように, T_N はそのような効果がないときの T_N^0 よりも減少すると考えられる。ここで Γ はエキシトン状態の寿命の逆数を $^{\circ}\text{K}$ の単位であらわしたものである。

このことはCr-V, Cr-Mn合金のincommensurate-paramagnetic転移温度としての T_N に対して, $\Gamma=40^{\circ}\text{K}/\text{at}\% \text{V}$ またはMnとして計算すると, 実験値とよく合うことが示されている。¹⁾第1図に示すように T_N^0 は e/a 比の関数としてあらわすとCrの位置でcuspを作ることが, このような考えで説明された。

Riceら¹⁾はさらに“depairing”効果の例証として, Komuraら⁴⁾のCr-V-Mn 3元系合金のデータの中から, Cr+0.4%V+0.34%Mnの T_N が $290 \pm 5^{\circ}\text{K}$ であるのは, 上の Γ の値を用いて計算した 286°K の値とよく一致していることを指摘している。ところがKomuraら⁴⁾はCr-V-Mn 3元系合金の研究において, その磁気的性質例えばネール温度 T_N , 磁気モーメント μ , スピン密度波の波数ベクトル q などの値が同じ e/a 比の値のCr-V, Cr-Mn 2元系合金のそれと大体において一致するということを実験的に確かめている。したがってこのことは先に述べた“depairing”効果の考え方と矛盾して逆にrigid bandモデルの考えがよいことを示している。

以上述べた“depairing”効果の考えとrigid bandモデルの考えと矛盾する問題は, クロム合金の磁性を研究する上で更に究明されることが望まれる。私はこのために純クロム金属と同じ e/a 比をもつよく似た合金として $\text{Cr}_{1-x}(\text{V}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x$ のような擬クロム3元系合金を作って, この磁性が x の値にどのように依存するかを研究することに興味を持っている。この3元系合金の磁性と純クロム金属のそれとの差異があれば, それはすべてrigid bandモデルの破綻を意味しており, それを越えるよい近似理論の必要性を示していると考えられる。“depairing”効果の考えはそのような改良のための1つの可能性かも知れない。この場合には x の増加とともに T_N が線型に減少することが電気抵抗の測定から確かめられる必要があ

る。この他にCr-V-Mn 3元系合金についての実験データは非常に不足しているので、できれば単結晶を作って中性子回折実験を行なうことが望まれる。

またRiceら¹⁾はCr-Mn, Cr-Ru合金について圧力を加え温度を変えると第1図に示すようなcommensurate-incommensurate-paramagneticの3重点があることを推測している。またFuruya and Mitsui²⁾も c/a 比, 圧力, 温度の3つのパラメータに対する種々の磁気構造の相図を提出している。しかしながら相図の微細な点では不明なところがまだ残っている。このようなデータの検証には圧力効果を含めた中性子回折実験を行なうことが最も望ましい。

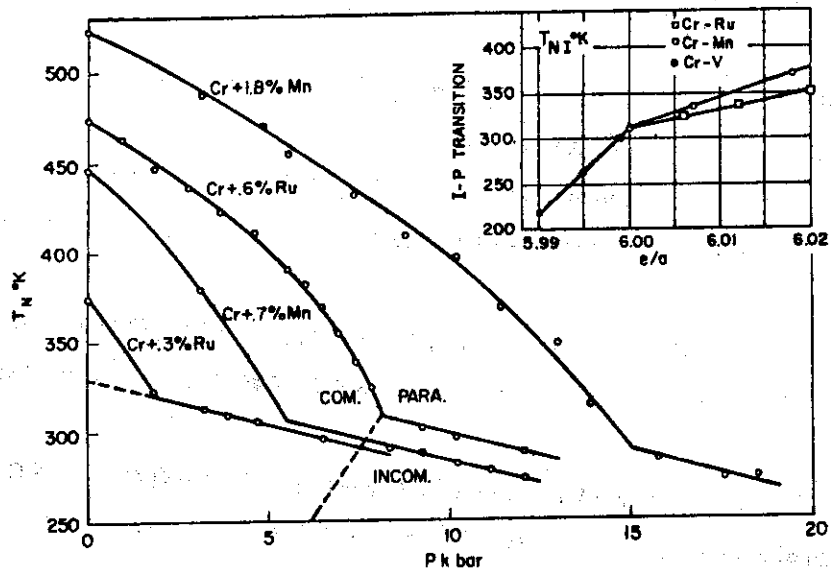
このような中性子回折実験として、電子ライナックで行なうことのできる飛行時間法による測定を用いることは特に次のような利点がある。

1. $\lambda/2$ の波長の中性子の混入が全くないので、通常の原子炉を用いた場合にあるような(100)磁気反射線と(200)の $\lambda/2$ 中性子による反射線とを見違えるおそれが絶対にないこと。
2. 圧力効果の中性子回折実験を行なうために、飛行時間法では散乱角を1つに選ぶだけでよいので中性子の入射方向と散乱方向を固定できるため試料の高圧容器の製作が容易である。

以上述べたような観点から、Cr-V, Cr-Mn, Cr-Ru 2元系合金およびCr-V-Mn 3元系合金の単結晶による中性子回折実験が行なわれることが望まれる。

参 考 文 献

- 1) A.Jayaraman, T.M.Rice and E.Bucher : J.appl. Phys. 41, 869 (1970);
T.M.Rice, A.Jayaraman and D.B.McWhan : J.de Physique 32, C1, 39 (1971).
- 2) Y.Furuya and T.Mitsui : private communication.
- 3) J.Zittartz : Phys. Rev. 164, 575 (1967).
- 4) S.Komura, Y.Hamaguchi and N.Kunitomi : J.Phys.Soc.Japan 23
171 (1967);
S.Komura : JAERI-1137, Ph-D Thesis, Report published by Japan Atomic Energy Research Institute, (1967).



第1図 Cr-Ru, Cr-Mn合金の磁気構造の温度と圧力に対する相図。

挿入図は, incommensurate-paramagnetic転移温度 T_N を e/a の関数として示したもの¹⁾

1.5 Cr-Mn合金の中性子常磁性散乱

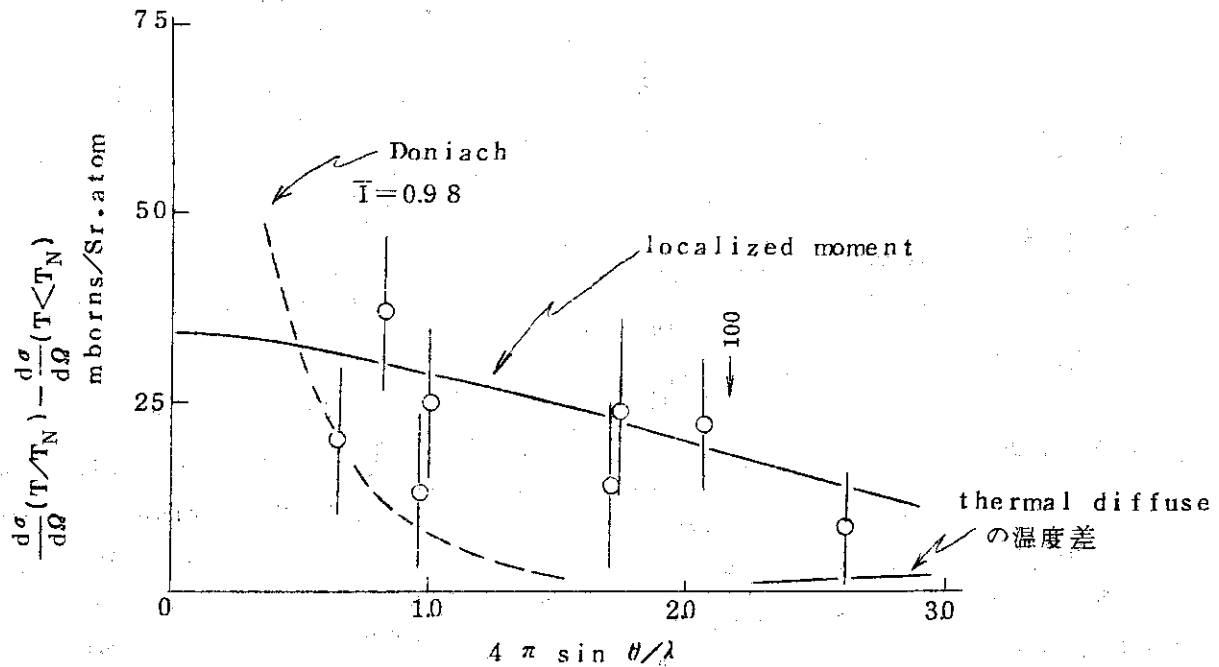
阪大理学部 中 井 裕

quasi-elasticな中性子常磁性散乱は常磁性相で diffuse scattering を測定することによって求められる。ところが diffuse scattering に同時に含まれる他の diffuse scattering (nuclear incoherent scattering, phonon による scattering etc.) の部分を差引くことが必要になる。それを計算によって差引く方法や, Curie 温度または N_{ccl} 温度より充分下の常磁性散乱のない温度での diffuse scattering の測定値を差引く方法がある。しかし前者は測定値を絶対強度に換算するときの誤差や multiple scattering の評価の困難さが問題となり, 後者では phonon による散乱の温度変化の評価が困難である。ところが不規則合金では中性子に対する平均の coherent scattering length $\langle b \rangle$ が偶然零になる場合がある。その場合には phonon による散乱も含めて, coherent scattering の強度は零になる。他方, 一般に incoherent scattering の energy 解析をしない微分断面積 $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\text{incob.})$ は近似的に温度変化しないので, ¹⁾ $\langle b \rangle = 0$ の試料では nuclear diffuse scattering は温度変化しないと予想される。従って常磁性相と強磁性相または反強磁性相での diffuse scattering を測定しその差をとれば, nuclear diffuse scattering は打消されて, magnetic diffuse scattering のみが得られる。

その方法によって, Spin Density Wave 理論で興味ある Cr-Mn 合金の測定を試みた。この合金では Cr および Mn の nuclear scattering length の大きさがほとんど同じで符号が反対であるので, equiatomic 合金を作れば $\langle b \rangle \approx 0$ が期待される。

試料は multiple scattering の補正のことも考えて板状の polycrystal (45 at. % Mn-Cr 合金) を使った。波長 1.5 Å および 2.0 Å の中性子線を使って 2 種の温度 (室温 ($T < T_N$), 910 K ($T > T_N$)) での diffuse scattering の大きさの差を測定すると, quasi-elastic な常磁性散乱が存在するという結果が得られた。(図参照)

常磁性散乱の強度の絶対値を知るために必要な装置定数は N_i および V の incoherent scattering length の計算値を実測した中性子線の count 数より求めた。その際の multiple scattering の補正は表の吸収係数と測定した透過率を使って Brockhouse 等²⁾の方法によって求めた。この N_i, V では multiple scattering の効果が各々全体の 30%, 2% であった。この装置定数には 25% 程度の error があると思われる。この装置定数を使って Cr-Mn 合金の magnetic diffuse scattering を絶対値にしておいたのが図です。



Mn の組成が 50% よりずれているために $\langle b \rangle \neq 0$ となり、予想される thermal diffuse scattering の温度差も図に示してあります。各温度における multiple scattering の効果は、もし実線の localized moment model による計算値と実測値が一致すれば、温度差をとることによって消えてしまう。即ち反強磁性相でも常磁性相でも total cross section は同じとなり multiple Scattering effect も同じになります。

常磁性散乱を測定した温度が Neel 温度の約 1.2 倍ですから、critical scattering を観測している可能性もありますが、critical scattering が期待されるのは磁気ブラッグ反射の近傍に限られると思われる。したがって $4\pi \sin \theta / \lambda \sim 2.16 \text{ \AA}^{-1}$ 近くの点以外は critical scattering の効果は無視できるとと思われる。

次に観測された常磁性散乱の大きさと簡単なモデルによる計算値を比較してみます。図の実線が $0.85 \mu_B / \text{atom}$ の localized moment があるときの計算値です。この値は常磁性散乱から室温での magnetic diffuse scattering を差引いた値になっています。そのために、この値は Cr, Mn 各々の moment の大きさによらないで、平均の moment の大きさだけで求まります。破線は Doniach による one-band itinerant electron model での常磁性散乱の計算値³⁾です。計算はこの合金は反強磁性ですが、適当なパラメータを選んだ以外は Doniach そのままです。enhancement factor I は目安として 0.98 としました。

以上より結論としましては equiatomic な Cr-Mn 合金では pure Cr とは異なり⁴⁾ quasi-elastic な常磁性散乱が存在し、その大きさは localized moment model から予想される値に近いということです。

参 考 文 献

- 1) 例えば W.Marshall and S.Lovesey : Theory of Thermal Neutron Scattering p.94 Oxford Univ. Press (1971).
- 2) B.N.Brockhouse , L.M.Corliss and J.M.Hastings : Phys. Rev. 98 1721 (1955)
- 3) S.Doniach : Proc. Phys. Soc. 91 86 (1967).
- 4) M.K.Wilkinson , E.O.Wollan , W.C.Koehler and J.W.Cable : Phys. Rev. 127 2080 (1962)

1.6 クロムの超音波吸収

阪大理学部 沢田 康次

磁性体の相転移温度附近での超音波吸収は、相転移に伴うゆらぎを調らべる有力な手段として近年盛んになりつつあり、種々の強磁性体や反強磁性体について実験が行なわれてきた。理論的には、転移点近傍のゆらぎに対しては勿論、ゆらぎと超音波の相互作用等不明な点が多い。その中でも、特に興味があるのは itinerant 磁性体の転移点近傍のゆらぎで paramagnon と呼ばれているものの実体であるが、電子の平均自由行程の影響等も考慮されねばならず、我々もそういう観点からこの問題を取りあげた。更にクロムには、スピン波の方向を変える相転移が存在するが、その近傍においてもゆらぎに関連していると考えられる超音波吸収が観測されている。この転移についてはまだ理解されない点が多く今後の課題の一つである。

超音波吸収の実験と中性子回折の実験の違いは、その与え得るエネルギーと運動量の大きさである。超音波の場合はエネルギーの最大値は $\sim 1^\circ\text{K}$ 、波数ベクトルの最大値は 10^5 cm^{-1} 程度であるが、実験装置は簡単に実験の精度は非常に良い。また音波は縦と横の2つのかたよりがあるので、これを利用すると、中性子回折と違った種類の情報を得ることが出来る場合がある。

マテック社製のパルス発生器を用いて試料の(100)面にはりつけた水晶片を励起して超音波を送り込み、観測されるエコー列から吸収係数を算出した。 T_N 近くの温度はより正確に測るために、熱電対の他に高感度サーミスターを併用した。この場合温度測定の誤差は $10\text{ m}^\circ\text{K}$ 以内である。

用いた試料は、沃化クロムから気相成長によって作られた紡錘状の試料で、両端は(100)面に平行に研磨された後、 1200°C で5時間焼鈍した。温度を均一に制御するために、試料を熱的に絶縁された重い銅のブロックの中に入れ、その中にうめこまれた炭素抵抗に流す電流をサーミスターからの出力によって自動制御した。

第1図に得られた結果を示す。¹⁾実線は縦波の超音波吸収破線は横波の吸収をそれぞれ温度の関数として示した。縦波の吸収は T_N 近くで発散的な振舞を示し、 T_N と T_F の間では主として magnetic domain によると思われる吸収を示し、再び T_F 近辺で異常な振舞をするが、発散はしない。 T_F 以下の温度では吸収は非常に小さくなりほとんど温度変化を示さない。横波については、 T_N より上から T_N に近づくと、急に吸収が増大するが、吸収の山は示さず T_N を通り越してからも、ゆっくり増大し続け、 T_F の近くでは小さな異常を示す。この異常は、外磁場に対して非常に敏感であり、完全に single-Q の状態にしないと確かなことはいえないので現在その努力をしている。

従って今回は、 T_N 附近における縦波の吸収を中心に考えてみたい。第2図はその部分を拡大したもので、図の右に挿入したのはその解析方法である。これから縦波の吸収係数 α は次式で与えられることが判明した。

$$\alpha = \alpha_0 + A \cdot |T - T_N|^{-r}$$

ここで $r = 3.0 \pm 0.1$ で T_N の両側で全く一致した外磁場によって影響を受けない。その他の係数は $T < T_N$ では、 $\alpha_0 = (2.6 \pm 0.1) \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $A = (3.6 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} (\text{°K})^3$; また $T > T_N$ の領域では $\alpha_0 = (1.7 \pm 0.1) \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ で、 $A = (3.1 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} (\text{°K})^3$ になって非対称である。この様な完全な発散を示すのは純度の良い試料のみであって他の純度の悪い試料を用いた場合は T_N に近づくにしたがって発散の度合がゆるやかになった。

さて $r = 3.0$ という大きい臨界係数は他に類がなく、itinerant incommensurate antiferro. としてのクロムの特徴と考えられる。第一表に過去に行なわれた代表的な物質の超音波吸収及び各種の磁性体に対する臨界係数の理論値を示す。²⁾ 超音波は原子間距離に対して変動を与えるので、 d 電子間の重なりが局所的に増減する。その結果交換エネルギーが局所的に変動して、ある秩序を作ろうとするが、それはゆらぎとなって消えてしまう。この有様は柔い砂の上を歩くのに要するエネルギーと同じで臨界点に近づくとこの砂の柔らかさが発散し、その上を歩くには無限のエネルギーが必要になる。

itinerant ferro. に対しては Paulson et al.³⁾ が、また itinerant antiferro に対しては Maki et al.⁴⁾ が数式化を試みているが、物理的イメージが明らかでない。また最初へのべたように平均自由行程が与える影響もまだ良く判らない。現在、 T_F 近辺の超音波吸収を磁場焼鈍して測定中であるが、その相転移の解釈に対する手がかりを与えることを期待している。

参 考 文 献

- 1) J.S.Imai and Y.Sawada : Phys. Letters 34A, 333 (1971).
- 2) S.Hibino : Master Thesis of Osaka Univ. (1972, unpublished).
- 3) R.H.Paulson and J.R.Schrieffer : Phys. Letters 27A, 289 (1968).
- 4) K.Maki and K.Nakanishi : to be published.
- 5) B.Luthi, T.J.Moran and R.J.Pollina : J.Phys. Chem. Solids 31, 1741 (1970).
- 6) A.Ikushima : Phys. Letters 29A, 364 (1969).
- 7) R.J.Pollina and B.Liithi : Phys. Rev. 177, 841 (1969).
- 8) B.Goldling and M.Barmatz : Phys. Rev. Letters 23, 223 (1969).
- 9) H.S.Bennett and E.Pytte : Phys. Rev. 155, 553 (1967).
- 10) H.Okamoto : Prog. Theor. Phys. 37, 1348 (1967).
- 11) K.Kawasaki : Solid state Commun. 6, 57 (1968).

- 12) K.Kawasaki : Phys. Letters 26A, 543 (1968).
 13) G.E.Laramore and L.P.Kadanoff : Phys. Rev. 187, 619 (1969).

第1表 臨界係数 γ

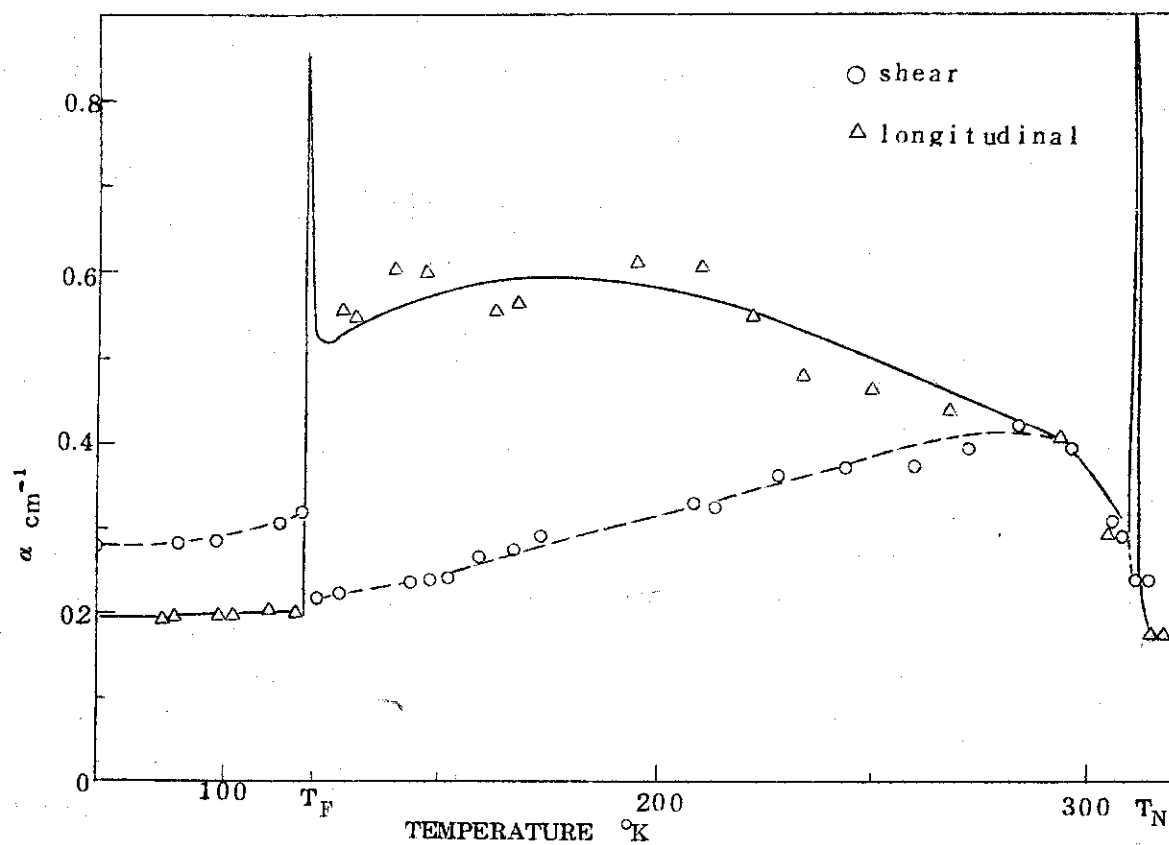
$$\alpha = A \epsilon^{-\gamma} \quad \epsilon \equiv \frac{T}{T_c} - 1$$

実験値

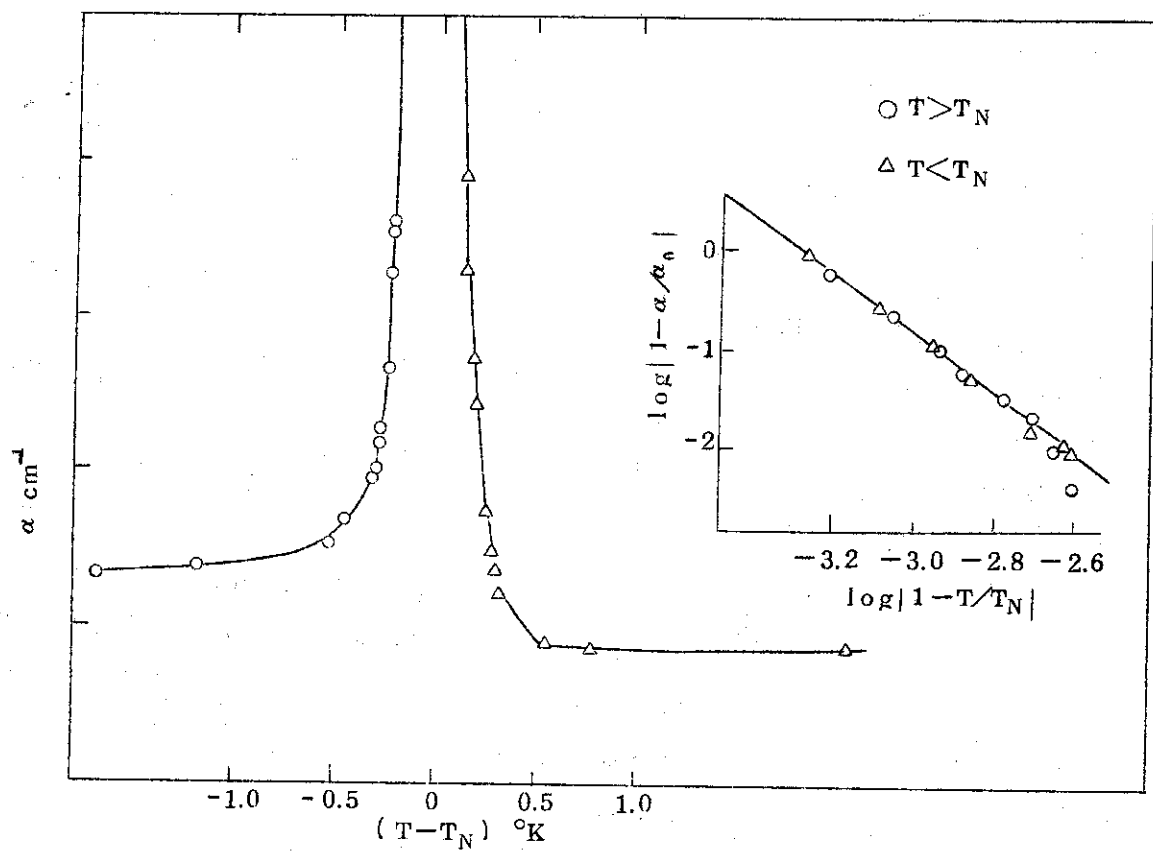
	物質	ϵ の範囲	γ	文献	
絶縁体	Rb MnF ₃	4.10 ⁻⁴ ~ 4.10 ⁻²	0.28 ± 0.05	(5)	
	MnF ₂	10 ⁻⁴ ~ 3.10 ⁻²	0.13 ± 0.02	(6)	
希土類 金属	Gd	10 ⁻³ ~ 10 ⁻¹	1.63 ± 0.1	(5)	
	Dy	3.10 ⁻³ ~ 10 ⁻¹	1.26 ± 0.1	(7)	
	Ho	3.10 ⁻⁴ ~ 10 ⁻¹	1.0 ± 0.1	(7)	
遷移 金属	Ni	3.10 ⁻⁴ ~ 3.10 ⁻²	1.4	(8)	
	Cr	T _N	5.10 ⁻⁴ ~ 3.10 ⁻³	3.0 ± 0.1	(1)
		T _F	4.10 ⁻³ ~ 10 ⁻²	3.1 ± 0.2	(2)

理論値 γ

局在スピ ン	強磁性		反強磁性		文献
	等方的	異方的	等方的	異方的	
	7/3	3/2	5/3	3/2	(9) - (11)
	5/3	4/3	1	4/3	(12) - (13)
遍歴電 子	強磁性		反強磁性		
	5/2 ~ 10/3				(3)
			5/2		(4)



第 1 図



第 2 図

1.7 S DWの理論における問題点

阪大基礎工学部 永宮健夫

1. SDW形成の理論について

Spin Density Wave (SDW) の概念は、よく知られたように、Commensurate Antiferromagnetism (CAF) の場合には Slater によって導入され、Incommensurate (IC) の場合への拡張は Overhauser によってなされた。Overhauser のはじめの論文には、一次元の自由電子系の場合に $2k_F$ の波数の SDW の安定性が示されているが、三次元電子系で ICSDW の安定性が示されたのは後のことになる。立木・永宮¹⁾の論文では単純な三次元バンドで $\chi(q)$ を計算した結果、 $2k_F$ の波動ベクトルをもつ SDW の存在が推論されているが、これは無限小振幅の SDW の発生に対して paramagnetic state が不安定になることを示しただけであって（一般に $\chi(q)$ の計算からはそれ以上のことはいえない）、同じモデルに対して後に行なわれた計算によると、²⁾有限振幅の SDW は立木・永宮の予想とは全くちがったものとなっている。このモデルは Cr の場合にはあてはめられない簡単な single band model であるが、²⁾の論文は三次元電子系で SDW が安定に存在しうることを示したという点で、意味があるといえよう。以後、いろいろのモデルが提出されているが、ここでは立入らない。

2-band model の Fedders-Martin 理論³⁾は Cr の SDW をある程度説明するすぐれた理論であるが、不満足な点をいくつかもっている。(1) k 空間に1つの球状の電子フェルミ面と、同じ大きさのもう1つの球状のホール・フェルミ面を仮定しているため、SDW の Q はきめられない。(2) SDW が helical であるか sinusoidal であるかがきめられていない。(3) reservoir が考慮されていない。(4) T_N における転移が二次転移である（実測は一次転移）。

異なる大きさの電子フェルミ球とホール・フェルミ球をとり、reservoir を入れた理論が Rice⁴⁾によって作られたが、上記(2)と(4)の点は改良されていない。SDW が helical であるか、実測されているように sinusoidal であるかは、電子エネルギー $\epsilon(k)$ が k 空間で周期性をもっていることに関係している。柴谷・望月・永宮⁵⁾の論文はこの点をはっきりさせているのであるが、どういふわけか、このことはよく認識されていないようである。

大きさのちがう2つの正8面体（小さい電子フェルミ面と大きいホール・フェルミ面）が nest する場合、SDW が helical であれば、電子バンドの up-spin のレベルがホール・バンドの down-spin のレベルとまざる。後者は前者から k 空間で Q だけ離れた点のレベルである。したがって、 Q がフェルミ面間の距離であれば、nesting は正8面体の片側でおきる。その結果、両正8面体の片側においてだけフェルミ面が消失する。これに反して、SDW が

sinusoidal であれば、 Q のみならず $-Q$ (したがって順次に $\pm 2Q, \pm 3Q, \dots$) だけ離れた点のレベルがまざるから、両正8面体の両側で (従って8面体のほとんど全部にわたって) フェルミ面が消失する。このことが sinusoidal SDWを安定にする理由である。 $\epsilon(k)$ が k 空間で周期的である場合にこの議論がなり立つが、Fedders-Martin や Rice のように k 空間に2つの球しか仮定しないと、 $+Q$ の nesting はできても、 $-Q$ の nesting はできないから、helical と sinusoidal の区別ができない*。

Néel 点における転移が二次であるという結果は 3), 4), 5) に共通しており、その後の柴谷⁶⁾ の計算でも Rice⁷⁾ の計算でも改良されていない。Rice⁴⁾ によると、magnetoelastic な効果は一次転移をひき起すほど大きくない。多くの強磁性あるいは反強磁性金属で T_C あるいは T_N における転移が二次であることからみても、この効果が通常あまり大きくないことは推測できる。Cr の一次転移は Cr 金属の電子構造に起因するものであろう。

もう一つの問題として、Cr に Mn を加えて行ったとき、4.2°K では 1.5 at% を境として ICSDW \rightarrow CSDW の不連続変化がおきるという観測があるが、その理論的説明はまだない。Rice⁴⁾ によると、helical SDW では reservoir の影響によってこのような不連続変化がおきる。これはわれわれも論文 5) の計算にあたって発見していることで (発表はしていないが) 珍らしくないが、問題は sinusoidal の場合であって、この場合、われわれは ICSDW \rightarrow ICSDW の不連続変化を見出している。このことがなぜ実験結果と合わないか、よくわからないが、計算においてフェルミ面を完全な正8面体と仮定したことに原因があるのかもしれない。それとは別に、臆測ではあるが、次のようにも考えられる。Mn 原子の上には Cr に比して大きい spin polarization が作られるであろう。Mn 原子の分布が乱雑であれば、ICSDW の場合には sine 波の節点付近に存在する Mn は spin polarization をもたないが、CAF であればすべての Mn が spin polarization をもつ。Mn が Cr よりもよけいに polarize されることを考えると、このために CAF が安定化され、第二の ICSDW (CAF により近いもの) が出現しないで、CAF が出現すると考えられる。これは自己モーメントをもつ Fe を加えた Cr で CAF が出現する事情とにているのではないと思われる。この点を明確にするような理論が望まれる。

2. $\chi(q)$ の計算

Cr の結晶性軸の1つに平行な方向の q ベクトルに対する $\chi(q)$ の計算がいくつか行なわれているが、その中で最も丹念で信頼できると思われるものは Gupta と Sinha⁸⁾ の計算であろう。その計算では Brillouin zone の中に 128000 の点をとっている。ただし matrix element の値は、より少ない点の上で求められた値から interpolation で計算している。

*Helical SDW の場合は、左の球の up-spin band と右の球の down-spin band がカップルしてつながるが、sinusoidal SDW の場合は左の球の down-spin band と右の球の up-spin band も同様につながる。どちらの SDW に対してもギャップは同じであるので、sinusoidal SDW の方がエネルギーが低い。(小谷章雄君(旧姓柴谷)との討論による。)

また、かなり注意深い方法で（それもさらに改良されるということであるが）enhancement factor の計算を行なっている。その結果、まず unenhanced susceptibility $\chi^{(0)}(q)$ において $(4a/\pi)q=7$ の所に小さいとび出た峰がえられ、これがさらに enhance されて $\chi(q)$ の最高の峰を与えることが示されている。[$(a/2\pi)q=1$ がちょうど CAF の場合に相当するから、 $(4a/\pi)q=7$ は CAF から $1/8$ ずれた波数に相当している。実測は温度にもよるが、純粋 Cr で $1/20$ 程度のずれである。]

なお $\chi^{(0)}(q)$ の max. 付近では、 $\chi^{(0)}(q)$ に対して interband 寄与が intraband 寄与よりもかなり大きいことが示されている。これは Windsor (Harwell) の未発表の計算とくらべて反対である。しかし SDW の形式に関して大事なことは $\chi^{(0)}(q)$ の値に対してどちらの寄与が大きいかということではなく、 $\chi^{(0)}(q)$ 曲線の峰としてとび出ている部分への寄与について、どちらが大きいかである。Sinha-Gupta の計算では interband と interband がほぼ同じくらい峰部分に寄与している。

Exchange coupling constant を parameter として、これを大きくして行なった場合、enhance された $\chi(q)$ がある q 値に対して無限大になれば、常磁性状態はその q 値に対して不安定になり、その q 値を波数とする SDW の発生が予想されるが、 $\chi(q)$ の計算はそれ以上の情報を与えない。

3. スピン波

スピン波、あるいはもっと広く collective excitation は、中性子非弾性散乱にかかるものである。これについて Sokoloff⁹⁾, Liu¹⁰⁾, Dowson¹¹⁾ の理論が出ているが、Sokoloff と Dowson は縦振動を導出しており、それが互にくいちがっている上、横振動（スピン波）についてもちがった結果を出している。いずれも、まず SDW の存在を仮定し、その上で $\chi(q, \omega)$ を計算してその極から collective mode の q, ω 関係を出す。collective mode の物理像は両論文ともあまりはっきり示していない。

Sokoloff はフェルミ・レベルがエネルギー・ギャップよりも下にある場合をみついている（実際に SDW ができていればエネルギー・ギャップ内にフェルミ・レベルがある）、そして $q \rightarrow 0$ の極限では $\chi^{-+}(q, \omega)$ [横帯磁率] から $\omega = cq$ がえられ、 $\chi^{zz}(q, \omega)$ [縦帯磁率] から $\omega = 2g$ が出るという結果を与えている。Dowson はフェルミ・レベルがエネルギー・ギャップの中にあるとして、 χ^{-+} から $\omega = cq$ および $\omega = \omega_0 + Aq^2$ ($\omega_0 < 2g$)、 χ^{zz} から $\omega = c'q$ を出している。兩人とも CAF の場合を主として想定している。横波の $\omega = cq$ はよいとして、他は理解がむずかしい。以下その議論を書く。

SDW のうちで特に CAF の場合をとると、その記述の方法に 2 通りある。その 1 つは、スピン分極の方向を z 方向としたとき、スピン量子化の方向を同じ z 方向にとる方法で、これは IC の sine 波の場合にも使えるが、IC-helix の場合に使うには都合が悪い。この方法による結果は次のようになる。up-spin 電子の密度は空間に波を打ち、down-spin 電子の密度は 180° 位相がずれて同じ波を打ち、合わせて SDW ができる。CAF の場合は、1 つの原子上のスピンが up であれば、となりの原子上のスピンは down となる。エネルギー・ギャップの直下の up-spin 電子は up-spin 原子の上だけで振幅をもち、down-spin 電子は

down-spin 原子の上だけで振幅をもつ、またエネルギー値の低いところの電子は逆スピン原子の上でも振幅をもつ。反対に、エネルギー・ギャップの上では、電子の振幅は逆スピン原子上で大きくなり、事情は反転している。

もう1つの記述法は、スピン量子化方向を z 方向に垂直 (x 方向) にとる方法で、この方法によると、各電子は空間に一様な密度分布をとって運動するが (ただし原子ポテンシャルによる periodic modulation を別として)、しかし電子はその運動にしたがってスピンの方向をかえる。エネルギー・ギャップよりもかなり低いレベルの電子は、そのスピンの方向を $+x$ または $-x$ の方向からわずかに振らせながら運動し、エネルギー・ギャップ直下の電子は、up-spin 原子上では $+z$ 方向にそのスピンを向け、down-spin 原子上では $-z$ 方向にそのスピンを向けるようにして運動する。ギャップよりも上のレベルに電子があれば ($T=0$ の SDW の状態では、そういう電子はないが) その電子のスピンは、ギャップ下の電子スピンと反対に向く。この記述法は helix の場合にも使える (その場合、ギャップ下の電子のスピンは helical SDW の方向に従いがい、ギャップ上の電子のスピンはその反対の方向にしたがう)。CAF の場合には、helix の右まわりと左まわりの区別がないので、電子集団全体が現わすスピン密度は $+z$ と $-z$ の方向の up-down 分極の交代のみとなる。

どちらの記述法をとってもよいが、ここでは第二の記述法をとって、それから collective mode を作ることを考えてみよう。

ギャップ直下のレベルと直上のレベルを 1:1 の割合でまぜてみよう。up-spin 原子の上でみれば、直下のレベルのスピン状態は $up(\alpha)$ 、直上のそれは $down(\beta)$ であるから、まぜ合わせた波動関数は時間の関数として

$$\alpha + e^{-i\omega t} \beta, \quad \text{ただし } \omega = 2g/\hbar$$

とかける。ここに $2g$ は gap の大きさである。この波数関数は

$$S_x \cos \omega t - S_y \sin \omega t$$

の固有関数である。すなわち、このまぜた状態では、電子スピンは xy 面内で clockwise に ω の角速度でまわっている。次に、となりの down-spin 原子上では α と β が入れかわっているから、波動関数は

$$\beta + e^{-i\omega t} \alpha$$

で、これは

$$S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t$$

の固有関数である。ここでは電子スピンは counter-clockwise に xy 面上でまわる。以上のことから、collective excitation として up-spin 原子の spin が clockwise に、down-spin 原子の spin が counter-clockwise にまわるような mode があり、その振動数は $\omega = 2g/\hbar$ ($\hbar=1$ として $\omega = 2g$) であることがわかる。これは明らかに横波で、 $k=0$ の mode である。 ω で振動する一様な磁場が z 方向に垂直にかかった場合に、このような

mode が励起される。また、いま異方性エネルギーを考えていないから、スピンの向きを空間で一斉にかえてもエネルギーは変化しない。そういう一斉回転の mode は $q=0$, $\omega=0$ の mode である。これと上記の mode を合計して、 $q=0$ の横波スピン波は $\omega=0$ と $\omega=2g$ ($h=1$) の 2 つであることになる。 q が小さいがゼロでないならば、この 2 つはそれぞれ $\omega=cq$, $\omega=2g+4q^2$ になるであろう。この考察からは、Sokoloff の結果も Dowson の結果もおかしいということになる。しかし電子・ホール相互作用を導入すると、 $\omega=2g$ のモードのエネルギーは $\omega=\omega_0 < 2g$ となることも考えられ、Dowson の横波に対する結果は否定できない。(Dowson は simple cubic lattice に対する S 電子の tight-binding 近似のバンドを仮定しているが、バンドが丁度半分みちているとき perfect nesting がおきかしている。これは明らかに誤りであって、この仮定が彼の計算にどれだけ影響しているか問題である。)

SDW の上についた縦波の存在もまた問題である。縦波があるとすれば、横波とともに、中性子非弾性散乱によって観測されるであろう。波数が小さい場合、Sokoloff は縦波について $\omega=2g$ がなりたち、Dowson は $\omega=c'q$ がなりたちという異なる結果を導いている。これについて考察してみよう*。

やはり第二の記述法で考えると、まずギャップ直下の電子はそのスピンを up-spin 原子の上では up に、down-spin 原子の上では down にフルに向けるから、この電子状態にギャップより上の電子状態をまぜても、スピン分極振幅を増すことはできない。そこでギャップよりかなり下の電子状態にギャップより上の状態をまぜることを考えてみる。前者の状態の電子はそのスピンをほぼ $+x$ 方向あるいは $-x$ 方向に向けており、up-spin 原子の上ではいくらか $+z$ 方向に、down-spin 原子の上ではいくらか $-z$ 方向にスピンをふらせている。いま簡単のため、この $\pm z$ 方向へのふれを無視し、 $+x$ 方向にスピンを向けた状態をとることにし、これにギャップよりも上の逆スピン状態をまぜてみる。 x 方向の +- スピン状態を α' , β' で表わせば、まぜ合わせた状態はたとえば $\alpha' + e^{-i\omega t} \beta'$ で表わされる。ここに ω は両状態のエネルギー差で、 $\omega > 2g$ である ($h=1$)。前述のように、この状態ではスピンは yz 面でまわる。同様に、 $\beta' + e^{-i\omega t} \alpha'$ を作れば、これではスピンは yz 面で逆にまわる。両者の電子スピンを合成し z 方向にのみスピン振動が起るような collective mode を作るができる。ただし、これは 1 つの原子上での話である。となりの逆スピン原子上に移った場合も、もしも重ね合わせる 2 つの状態の 1 つがバンドの底 ($k=0$)、他が頂上 ($k=K/2=Q$) にあるとするならば、後者については波動関数の位相が反転するから、 $\alpha' - e^{-i\omega t} \beta' - e^{-i\omega t} \alpha'$ がえられ、振動位相が反転することになる。したがって、SDW の振動は up, down のスピン分極が一斉にのびたり縮んだりするような、すなわち振幅が振動するような型のものである。

(breathing mode といひ表わすことができよう)。これは superlattice の上では $q=0$ の optical mode とみなされるものであるが、元の格子の上では $q=Q$ の波である。しかしその ω はバンドの底から頂上までのエネルギー差に等しく、非常に大きいものである。

* 以下は研究会後のつけ加えである。

元の格子の上で $q=0$, superlattice の上でも $q=0$ の波を作ろうと思えば, ギャップの直下と真上の状態をまぜるほかにないが, それでは前述のように横波ができてしまう。直下と真上の“付近”の状態をまぜて, 非常に振幅の小さい, $\omega \approx 2g$ の $q=0$ の波を作ることはできるかもしれない。Sokoloff が見出したものはそれであるかもしれない。一方 Dowson が見出した $\omega = c'q$ の縦波は何であろうか。Dowson は zero sound みたいなものだと述べているが, 理解しがたい。

理論の問題として, また実験の課題としても, collective excitations は今後に残された問題であろう。

参 考 文 献

- 1) M.Tachiki and T.Nagamiya : Phys. Letters 3, 214 (1963).
- 2) T.Nagamiya, K.Motizuki and K.Yamazaki : Proc. Intern. conf. Magnetism, Nottingham, the Inst. of Physics and the Phys. Soc.(London), 195 (1965).
- 3) P.A.Fedders and P.C.Martin : Phys. Rev. 143, 245 (1966).
- 4) T.M.Rice : Phys. Rev. B2, 3619 (1970).
- 5) A.Shibatani, K.Motizuki, and T.Nagamiya : Phys. Rev. 177, 984 (1969).
- 6) A.Shibatani : J. Phys. Soc. Japan 29, 93 (1970)
- 7) A.Malaspinas and T.M.Rice : preprint (Zürich).
- 8) R.P.Gupta and S.K.Sinha : Phys. Rev. B3, 2401 (1971).
- 9) J.B.Sokoloff : Phys. Rev. 185, 770, 783 (1969).
- 10) S.H.Liu : Phys. Rev. B2, 2664 (1970).
- 11) A.E.K.Dowson : J.Phys. C4, 1560 (1971).

1.8 クロム合金のSDWにおける温度効果

阪大基礎工学部 柴谷章雄

Cr合金の温度効果に関する特に興味深い問題として commensurate-incommensurate transition (以下C-I transition と記す)の問題と para-antiferro 及び para-sinusoidal SDW の phase transition の order の問題があるがここでは前者について述べる。また、合金は rigid band model で比較的良く記述出来ると考えられている Cr-Mn, Cr-V 合金の場合に限る。neutron diffraction¹⁾ の実験結果によれば、pure Cr は sinusoidal SDW (SIN と記す) であるが Cr-Mn 合金では Mn のある濃度 C_0 以上で antiferromagnetic SDW (AF と記す) になる。 C_0 の値は温度によって変化し 0°K では約 1.5 at % であるが Néel 温度 T_N では約 0.5 at % となり、その間の温度では温度に対してほぼ直線的に変化している。またこの transition は first order で SDW の波数 Q は Mn 濃度の変化に対して C_0 において jump を示す。

この様な transition が 0°K で起ることを最初に理論的に論じたのは Falicov と Penn²⁾ で彼等は reservoir (Γ 点の電子, H 点の正孔以外の Fermi 面をさす) からの電子の流れ込みによってそれが起るという idea を出した。しかし彼等は明確な band model を用いず、self-consistent な SDW の計算も行なっていない。丁度その頃我々は Cr の電子・正孔 Fermi 面を正八面体でモデル化し SIN の SDW の Hartree-Fock 近似による self-consistent な計算を進めていたが 0°K で Falicov-Penn の論じた様な jump が起ることを見出した。³⁾ ① jump は SIN ($Q \neq 1$, 以下波数は $2\pi/a$ を単位として記す) から AF ($Q = 1$) へではなく SIN からより Q が 1 に近い SIN へ起っておりこの点では実験と一致しなかったこと、及び② SIN の計算は大変複雑で我々の用いた方法は AF の極限では正しい解を与えていないことに問題があった。SIN の計算の複雑なことはその exchange potential の性質上 $\infty \times \infty$ の matrix を解かなければ厳密な答が得られない事にあり、我々はそのうちで一番強く couple する 2 つの状態を正確に解きそれ以外の 2 つの状態の影響を摂動でとり入れたのである。また我々は 0°K の計算の他に T_N での計算も行ない T_N においてもある Mn 濃度において Q が $Q = 1$ に jump することを見出した。ここで重要なことは $T = T_N$ での C-I transition は決して Falicov-Penn の mechanism によるものではないということである。というのは T_N では gap は無限小であるから reservoir からの電子の流れ込みもやはり無限小でありそれによって C-I transition が引き起されることはないからである。では③ T_N における Q の jump は何によるものであるか? また④ それは 0°K の jump と有限温度、有限 gap で如何なるつながりを示すものであるか?

以下では①~④の問題に対して何らかの手がかりを与えることを目的として行なった計算について述べる。まず②の点を考慮し、SIN の計算を行う際に摂動法を用いず AF の極限で正

しい解を与えるような一種の interpolation法を用いた。この interpolationは電子・正孔八面体の size difference を δ_0 (文献3参照) とする時 $\delta_0 = 0$ 及び十分大きな δ_0 に対して全温度域で正しく、また $T = T_N$ では全ての δ_0 に対して正しい解を与えるように行なわれた。この方法による 0°K の計算結果について詳しく述べることは省くが、定性的には摂動法によるものと全く同じ結果が得られた。即ち Q の jump は SIN から SIN に対して起っており、したがって①の問題は依然として改良されてはいない。

次に③、④の問題を調べるため有限温度有限 gap の計算を行なった。ただし計算は簡単の為 $Q = 1 - \delta_0$ (この Q によって paramagnetic state における電子・正孔 Fermi 面は nesting を起す) の SIN の free energy と AF ($Q=1$) の free energy の比較を行ないそれらが cross するところをもって C-I transition とした。計算結果は相図にまとめて第1図に示してある。energy の単位は文献3の場合と同じものを用いておりそれは約 0.35 Ry に相当する。まず reservoir の density of state $2\rho/N$ が0の場合にも確かに C-I transition が存在し、高温側で AF 低温側で SIN になっていることがわかる。この transition の起る原因は transition point 上で2つの相の free energy の内訳を調べてみるとよくわかる。それによると internal energy は SIN の方が AF より十分低く、そのかわりに entropy term からの寄与は AF の方が SIN より十分大きくなっている。即ち、この transition は AF の entropy が SIN のそれより十分大きい事によって起るものであり、その理由は SIN では電子・正孔 Fermi 面の結合が Fermi 面のほぼ全面にわたって gap を作る様になされるのに対して AF では gap は Fermi level より少し高い energy のところに出来、そのために free な Fermi 面が残るためである。この場合の phase boundary は図に示されている如く δ_0 の減少と共に実験で知られているものよりはるかに高温側にのびており、そのため十分低温では $\delta_0 \cong 0$ になるまで AF への移行は起らない。

次に reservoir からの電子の流れ込みを考慮するとこの phase boundary は低温側へおし下げられてくることがわかる。 $2\rho/N = \infty$ の計算結果では phase boundary は $0.037 < \delta_0 < 0.038$ におさまってしまう。実際の C_r では $2\rho/N \cong 2$ と考えられ、その場合は図の破線の位置に来ると予想され、傾向として実験結果と良く一致する。

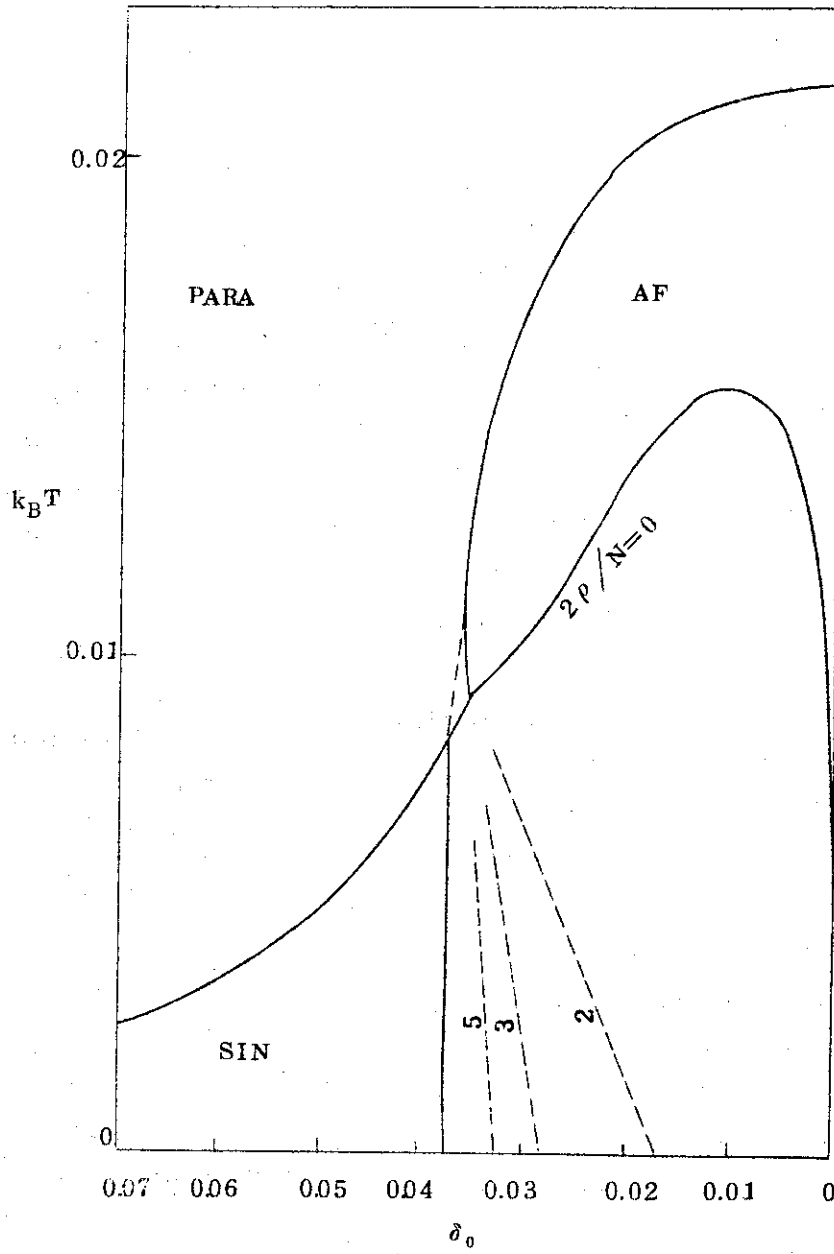
まとめていえば C-I transition に対して重要な要因は entropy 効果と reservoir からの電子の流れ込みの効果であり前者は比較的高温で、また後者は比較的低温で特に重要となる。③の問題については、それは entropy 効果によるものということが出来る。④の問題については、先に述べた様にこの計算では低温での reservoir からの流れ込みによる Q の jump は実は SIN から SIN であり $Q = 1 - \delta_0$ の SIN と $Q = 1$ の AF の free energy の cross するところは必ずしもこの jump の起るとことは一致しないという事情のために問題が正しく扱われてはいないが、図に示された phase boundary はこの問題に対する示唆を与えている。特に $2\rho/N$ の変化と共に phase boundary が図の様に移動していくことは重要である。

最近 Rice⁴⁾ は電子・正孔 Fermi 面として正八面体のかわりに大きさの異なる2つの球を用いて helical SDW に対する 0°K での C-I transition を調べ reservoir からの流れ込みによって helical ($Q \neq 1$) から AF ($Q = 1$) への Q の jump が起ることを見出している。た

だ、この場合に明らかにしておきたいことは、 $Q=1$ への jump が起ることと Fermi 面として正八面体のかわりに球を用いるということとは直接関係しているのではないということである。というのは正八面体モデルの場合にも helical SDW の計算⁵⁾を行えば (helical の場合は SIN の場合のよきを計算上の困難はない) やはり $Q=1$ への jump が起っているからである。したがって SIN の場合の我々の計算で jump が $Q \neq 1$ へ起っているのは SIN に固有の特殊事情 (あるいはその取扱いの難しさ) に由来するものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) W.C.Koehler, R.M.Moon, A.L.Trego, and A.R.Mackintosh : Phys. Rev. 151 (1966) 405.
- 2) L.M.Falicov and D.R.Penn : Phys. Rev. 158 (1967) 476.
- 3) K.Motizuki, A.Shibatani, and T.Nagamiya : J.appl.Phys. 39 (1968) 1098 ;
A.Shibatani, K.Motizuki, and T.Nagamiya : Phys. Rev. 177 (1969) 984.
- 4) T.M.Rice : Phys. Rev. B2 (1970) 3619.
- 5) A.Shibatani : Doctor thesis 1969 (unpublished).



第 1 图

19 Localized momentを持つた impurityが SDWにおよぼす影響

阪大基礎工学部 柴谷章雄

SDWの性質は conduction electron の band 構造を敏感に反映している筈であるから Cr と他の遷移金属元素との合金の磁氣的性質を調べることは band 構造と SDW の性質の間の結びつきを明らかにする上で大変興味深い。周期律表で Cr と隣接した V や Mn は Cr 中で localized moment を持たず、またそれほど強い impurity potential をも及ぼさないだろうから Cr-V および Cr-Mn の性質の記述には rigid band model がかなり有効と考えられ、実際 rigid band model に基づいた理論¹⁾によって実験事実²⁾の多くがかなりうまく説明されている。rigid band model における1つの特徴は Neel 温度 T_N と 0°K における moment $M(0)$ の合金の濃度に対する変化が互に類似していることで大雑把にいうとそれらは比例関係を保ちながら変化する。周期律表で Cr より左にある元素との合金では T_N も $M(0)$ も共に減少し右にある元素では共に増加する。

一方、Cr-Fe 及び Cr-Co 合金はこの様な rigid band model から期待される性質と全く異った傾向を示すという点で特に注目すべきものである。neutron diffraction の実験結果³⁾によれば Fe, Co 共に周期律表で Cr より右にあるにもかかわらず T_N は減少する。更に注目すべきことは T_N が減少するにもかかわらず低温での moment は殆んど変化しない事である。

band model として簡単のため1次元的な single band model を仮定し、その energy spectrum は linear とし、band は half-filled であるとする。SDW は commensurate antiferromagnetic とする。これらの仮定は実際の Cr の場合と比べると簡単過ぎるものであるが、定性的な結果を問題にする限りはより複雑なモデルにおいてもたいした違いは生じないと思われる。impurity の効果は超電導における Abrikosov-Gorkov⁵⁾ の方法を応用して計算する。impurity spin は classical spin として扱う。途中の計算の詳細⁶⁾は省略するが impurity が SDW に対して相反する2つの重要な効果を及ぼすことを強調したい。1つは超電導の場合と同様な depairing effect であるが超電導の場合と異なる点は potential 散乱も spin 散乱も共に depairing を引き起すことである。⁷⁾もう1つは impurity spin が母体の SDW の分極方向に分極することによって SDW の pairing を助ける効果である。合金における impurity の濃度と共に T_N や $M(0)$ が増加するか減少するかはこの相反する2つの効果のどちらが優勢であるかによって決る。しかしこれらの効果は互に異った温度依存性をもつため T_N の増減と $M(0)$ の増減とは必ずしも一致せずある条件の下では実験結果と同様な現象も起り得るのである。

計算結果の1例を第1図、第2図に示す。第1図は T_N の、また第2図実線は 0°K における

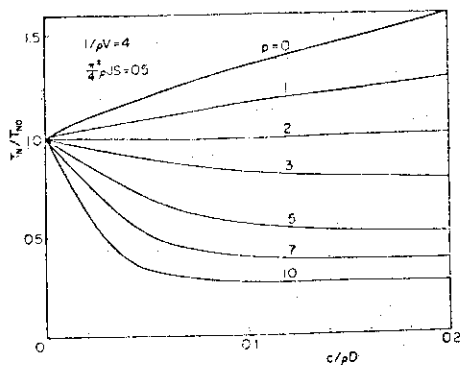
order parameter $A(0)$ の impurity 濃度 c に対する変化を示す。なお、 ρ は conduction band の density of state, $2D$ は band 巾, V は conduction electron 間の exchange interaction の強さ, J は impurity spin と conduction electron の exchange interaction の強さ, S は impurity spin の大きさであり, これらの図では V および JS は任意的に選ばれたある値に fix されている。パラメータの p は $p \equiv (2v/JS)^2$ で表わされる量で, v は impurity と conduction electron との potential interaction の強さを表わす。 $A(0)$ は $M(0)$ に比例するから第 2 図は moment の変化と考えるとよい。これらの図を比較すると $p=5$ の場合 T_N は下がるが $M(0)$ は殆んど一定で 実験結果と同様な傾向を示す場合が確かに存在しうることがわかる。また $p=3$ では T_N に下るのに $M(0)$ は増加し, 他の p に対しては T_N と $M(0)$ は共に増加または減少している。なお第 2 図には energy gap ω_g の変化も破線で示してある。

次に $c \rightarrow 0$ における T_N および $M(0)$ の増減の様子をもっと広い V および JS の範囲にわたって調べてみる。そのためには T_N および $M(0)$ を c に linear な項まで展開しその係数の符号を調べればよい。第 3 図において p の各々について横軸に平行な破線上では T_N は合金においても不変であり破線の上方では増加し下方では減少する。また, $M(0)$ は斜めの実線上で不変でその上方で増加し下方で減少する。したがって p の各々について V と JS の関係が太い実線の上にある場合には実験結果のように T_N は減少し $M(0)$ は変らないことが示される。

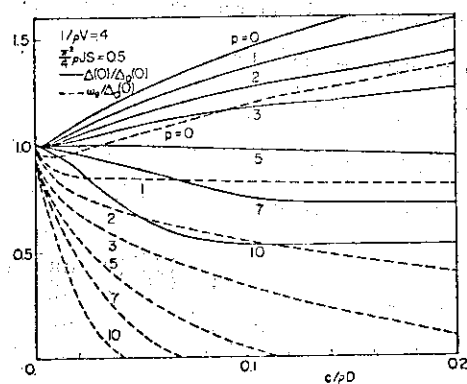
この計算ではモデルの簡単さのために計算結果を定量的に実験と比較する事は出来ないが, 定性的には Cr-Fe 及び Cr-Co 合金において見られる rigid band model からの奇妙なずれ方が impurity spin 及び impurity potential の効果として説明可能であることを示すことが出来たと考えられる。よりモデルを精密にするには, size difference をもった電子と正孔の Fermi 面の結合による sinusoidal SDW を扱い, また Fe や Co の余分の d -電子の一部は localized moment を作るのに使われるがまた一部は conduction band に供給されることを考慮に入れる必要があるだろう。

参 考 文 献

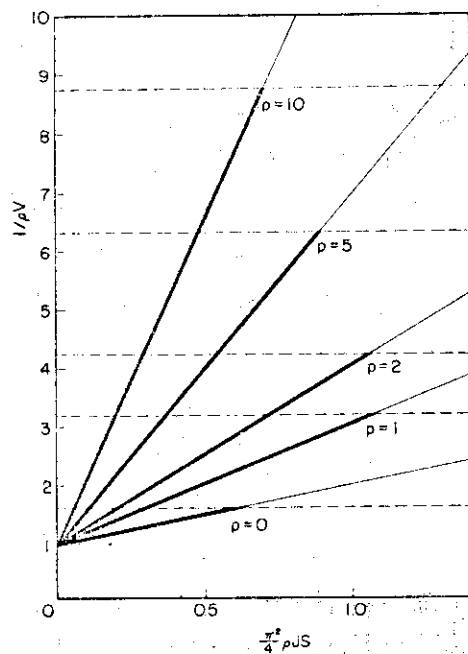
- 1) A. Shibatani, K. Motizuki, and T. Nagamiya : Phys. Rev. 177 (1969) 984 ; A. Shibatani : J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) 93.
- 2) W. C. Koehler, R. M. Moon, A. L. Trego, and A. R. Mackintosh : Phys. Rev. 151 (1966) 405.
- 3) Y. Ishikawa, S. Hoshino, and Y. Endoh : J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 1221 ; Y. Endoh, Y. Ishikawa, and H. Ohno : J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 263.
- 4) Y. Ishikawa, R. Tournier, and J. Filippi : J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 1727 ; J. G. Booth : J. Phys. Chem. Solids. 27 (1966) 1639.
- 5) A. A. Abrikosov and L. P. Gorkov : Soviet Physics-JETP 12 (1961) 1243.
- 6) A. Shibatani : J. Phys. Soc. Japan 31 (1971) 1642 を参照のこと。
- 7) このことは最近 K. Maki and M. Sakurai (preprint) によっても論じられている。



第 1 図



第 2 図



第 3 図

1.10 クロムにおける一次相転移

東北大理学部 中西 一夫

1. はじめに

クロムあるいはその希薄合金の反強磁性は、 Γ 点の electron と H点の hole が類似のフェルミ面をしているために、それらの間の相関が強くなつてできる spin density wave (SDW) によって説明されている。^{1,2)} その性質でよく知られているのは electron atom ratio をかえたり圧力をかけたりすることにより SDW の周期が格子の周期と一致するもの (CSDW) と一致しないもの (ISDW) があらわれることである。

純粋なクロムは 312°K で ISDW に転移するが、その転移が Arrott 達によって弱いながらも一次であることがみつけられた。³⁾ 同じ頃、Bastow が Cr-Mn の合金で Mn の濃度をあげていくと転移は二次になることをみつけ、CSDW への転移は二次であることを示した。⁴⁾ 現在、ISDW へは一次転移するだろうといわれているが、この報告では簡単なモデルによってそれを調べる。

2. Unequal Fermi Radii Model

本論にはいる前に今までの話を整理しておこう。

簡単のために electron と hole のフェルミ面を球に仮定する。この場合その半径が異なるとする。即ち、

$$\begin{aligned}\epsilon_{a(p)} &= \frac{p^2}{2m} - \mu_a \\ \epsilon_{b(p)} &= -\frac{(p-k)^2}{2m} + \mu_b\end{aligned}$$

ここで、 a, b はそれぞれ electron, hole を表わす。また二つのフェルミ球が k だけ離れているとした。そうすると Hamiltonian は次のように書ける。

$$H = H_0 + H_{int}$$

$$\begin{aligned}H_0 &= \sum_p (\epsilon_{a(p)} a_p^\dagger a_p + \epsilon_{b(p)} b_p^\dagger b_p) - \sum_{k,k'} (\Delta(k) b_k^\dagger a_{k'-k} + \\ &\quad \Delta^\dagger(k) a_k^\dagger b_{k+k}) + \frac{1}{g} \sum_k |\Delta(k)|^2\end{aligned}$$

ここで $\Delta(k) = \sum_q g \langle a_q^\dagger b_{k+q} \rangle$ であり、 a^\dagger, b^\dagger は a, b band の electron を作る演算子で g は coupling constant である。 $\Delta(k)$ は SDW を表わす。今の場合あとの議論にスピンは重要でないなのでその index はおとした。

さて、転移の様子を調べるのに熱力学ポテンシャル $\Omega (= \Omega_{\text{SDW}} - \Omega_{\text{para}})$ を考えよう。これは H_{int} と次のように関係づけられている。⁵⁾

$$\Omega = -T \ln \langle S(\frac{1}{T}) \rangle$$

ここで

$$S(\frac{1}{T}) = T_{\tau} \exp \left(-\int_0^{1/T} H_{\text{int}}(\tau) d\tau \right)$$

$$H_{\text{int}}(\tau) = e^{\tau H_0} H_{\text{int}} e^{-\tau H_0}, \quad \langle \dots \rangle = \text{Tr} e^{(\Omega_{\text{para}} - H_0)/T}$$

T_{τ} は time ordered operator.

これを A が小さいとして A の 6 次まで展開する。

$$\Omega = A A^2 + \frac{1}{2} B A^4 + \frac{1}{3} C A^6$$

この時、 A 、 B 、 C はダイアグラムのいりど、丸くつながったグリーン関数の線を A でそれぞれ 2 つ、4 つ、6 つの点で切つて得られたものである。ここで転移が二次であるとする ($B > 0$)、転移点は $A = 0$ で定められ、次のようななじみ深い gap 方程式が得られる。

$$1 = -g T \sum_{\omega_n} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \frac{1}{(i\omega_n - \xi_a(p))(i\omega_n - \xi_b(p+k+q))}$$

ここで $\omega_n = (2n+1)\pi T$

これを $h = \frac{\mu_a - \mu_b}{2A_0}$ の関数として最も高い Néel 点を得るように選んだのが 1 図の右肩に示されている。 A_0 は $h = q = T = 0$ の A である。転移点に沿っていけば、 $h < h^*$ の時は $q = 0$ の SDW (CSDW) が安定になり、 $h > h^*$ の時は q が有限の SDW (ISDW) が安定になることを示している。つまりフェルミ面の大きさの差が CSDW と ISDW のどちらかが安定になるかを決定するのである。^{6,7)} (点線は CSDW をそのまま延ばしたものである。) 別の転移 ISDW-CSDW 転移が (h^*, t^*) よりはじまるがここでは扱わない。 (h^*, t^*) は三つの転移が重なるという意味で三重点とよぶことにする。

3. 一次相転移について

前節では転移が二次であることを仮定したが、ここでは B の符号を調べて一次転移の可能性を調べる。CSDW に対しては、 B が正であることはすでに確められているので話を ISDW だけに限ることとする。ここで注意しなければならないことは、 A の空間依存性である。というのは ISDW なるが故に、その依存性によって、electron と hole の coupling のしかたが違ふからである。 A はそれによらないが、 B や C はそれに依ることが十分期待される。そこで、例えば A を次のように仮定して計算することにする。

$$A(r) = \frac{1}{\sqrt{1+u^2}} (e^{iqr} + u e^{-iqr})$$

ここで、 u は Néel 点を一番高くするように決められるパラメーターである。 B を求めると、

$$B = \frac{1}{U} (U I_1 - 2 I_1 + 4 I_2)$$

$$\text{ここで } I_1 = -\frac{N(0)}{4} \frac{y}{(vq)^2} \operatorname{Im} \left\{ \psi^{(1)}\left(\frac{1}{2} + i(x+y)\right) - \psi^{(1)}\left(\frac{1}{2} + i(x-y)\right) \right\}$$

$$I_2 = -\frac{N(0)}{4} \frac{y}{(vq)^2} \int_1^1 \frac{dz}{2z} \operatorname{Im} \left\{ \psi^{(1)}\left(\frac{1}{2} + i(x+yz)\right) - \psi^{(1)}\left(\frac{1}{2} + i(x-yz)\right) \right\}$$

$$U = \left(u + \frac{1}{u}\right)^2, \quad x = \frac{h}{2\pi T / D_0}, \quad y = \frac{vq}{2\pi T}$$

$N(0)$ はフェルミエネルギーでの状態密度 $\psi^{(1)}$ は trigamma 関数, C については多少複雑なのでここでは書かないが, C も同じく U を通じてのみ u に依存することを記しておく。あとの計算は数値的に行うしかないが, 三重点の近くでは q が小さいので, その辺を調べてみよう。 B を q で展開すると二次の転移点に沿っては

$$B = \frac{1}{q} N(0) \frac{y^2}{(vq)^2} \operatorname{Re} \psi^{(2)}\left(\frac{1}{2} + ix\right) \frac{3U - 14}{U}$$

となる。ここで q の小さい時次の式がなりたつことを使った。

$$(vq)^2 = 10 \operatorname{Re} \psi^{(2)}\left(\frac{1}{2} + ix\right) / \operatorname{Re} \psi^{(4)}\left(\frac{1}{2} + ix\right), \quad \psi^{(n)}$$
 は poly gamma 関数

上式より B は $4 \leq U < \frac{14}{3}$ では負であり, したがってその値では一次転移の可能性があるとわかる。helical SDW ($U = \infty$) では, B は正でそれは二次転移でしかありえない。 C も同様に計算でき, 一次の転移点 T_{NI} は $U = 4$ (Sinusoidal SDW) の時最大になることが示される。今の結果は三重点近くに限られるが, 他の所でも sinusoidal SDW が一番 stabilize されやすいと思われる。というのは, Ω が U を通してのみ u に依存するが, その Ω から計算される量 (例えば T_{NI}) も U だけの関数になり, その結果 $u = \pm 1$ の所で極値をもつからである。その極値が最大の T_{NI} を表わすか否かは数値計算で示す必要があるが, ここでは sinusoidal SDW だけに話を限る。

数値計算の結果, 相図は書きかえられて, 図 1 に示されている。細い線が二次を仮定した転移点, 太い線が一次の転移点である。ここで $h \geq 7.05$ では C が負になり, Ω を I の 6 次までの展開した限りでは計算できない。上のモデルで転移にもなる潜熱, あるいは $I / \frac{dI}{dT}$ (I は中性子回折の強度) などを計算できる。 T_{NO} ($h=q=0$ の Néel 点) を 700°K にとるとクロム ($T_N = 312^\circ\text{K}$) は, $h = 0.632$ の点に対応するが, そこで潜熱は $N(0)$ として 3.5 Ry^{-1} (by Asano Yamashita)⁸⁾ を使うと 1.48 cal/mole (Sze, Meaden)⁹⁾, 0.19 cal/mole (Garnier, Salamon)¹⁰⁾ などと比べて 3~8 倍大きい。また, $I / \frac{dI}{dT}$ は 4.9 と計算される。Arrott 達³⁾ の実験では 2.5 (磁場中冷却), 4.2 (磁場なし) という数が得られる。これもやや大きめに出るが, これは level shift を考慮してないからむしろ当然であろう。(SDW に関係のない他のバンドを electron reservoir として level shift を考慮すれば, 一次転移はおきにくい)¹¹⁾。

q の温度変化も調べてみた。図 2 にその様子が示されているが、転移点以下で一度下がっている。しかし中性子回折などの実験をみると、 q は温度がさがるにつれて単調に増加している。この辺のくい違いは level shift を考慮したり、あるいはフェルミ面を八面体にとることで解決するのも知れない。

クロムの一次転移については、Néel 点の圧力依存性が大きいことから magnetostriction による効果も重要と思われる。また、phonon による decoupling 効果も見逃さない。今の計算はある程度理想化して行なったのであるが、Sinusoidal-ISDW ということが一次転移の必要条件であることがわかった。level shift, フェルミ面の形, phonon, それに magnetostriction などの効果は今後の問題である。

参 考 文 献

- 1) W.M.Lomer : Proc. Phys. Soc.(London) 80 489 (1962).
- 2) P.A.Fedders and P.C.Martin : Phys. Rev. 143 245 (1966).
- 3) A.Arott, S.A.Werner and H.Kendrick : Phys. Rev. Letters 14 1022 (1965).
- 4) T.J.Bastow : Proc. Phys. Soc. (London) 88 935 (1966).
- 5) A.A.Abrikosov, L.P.Gorkov and T.E.Dzyaloshinski :
Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1963) Chap 3.
- 6) A.Shibatani, K.Motizuki and T.Nagamiya : Phys. Rev. 177 984 (1969).
- 7) T.M.Rice : Phys. Rev. B2 3619 (1970).
- 8) S.Asano and J.Yamashita : J.Phys. Soc. Japan 23 714 (1967).
- 9) N.H.Sze and G.T.Meaden : Phys. Letters 35A 329 (1971).
- 10) P.R.Garnier and M.B.Salamon : Phys. Rev. Letters 27 1523 (1971).
- 11) A.Malaspinas and T.M.Rice : Phys. kondens. Materie 13 193 (1971).

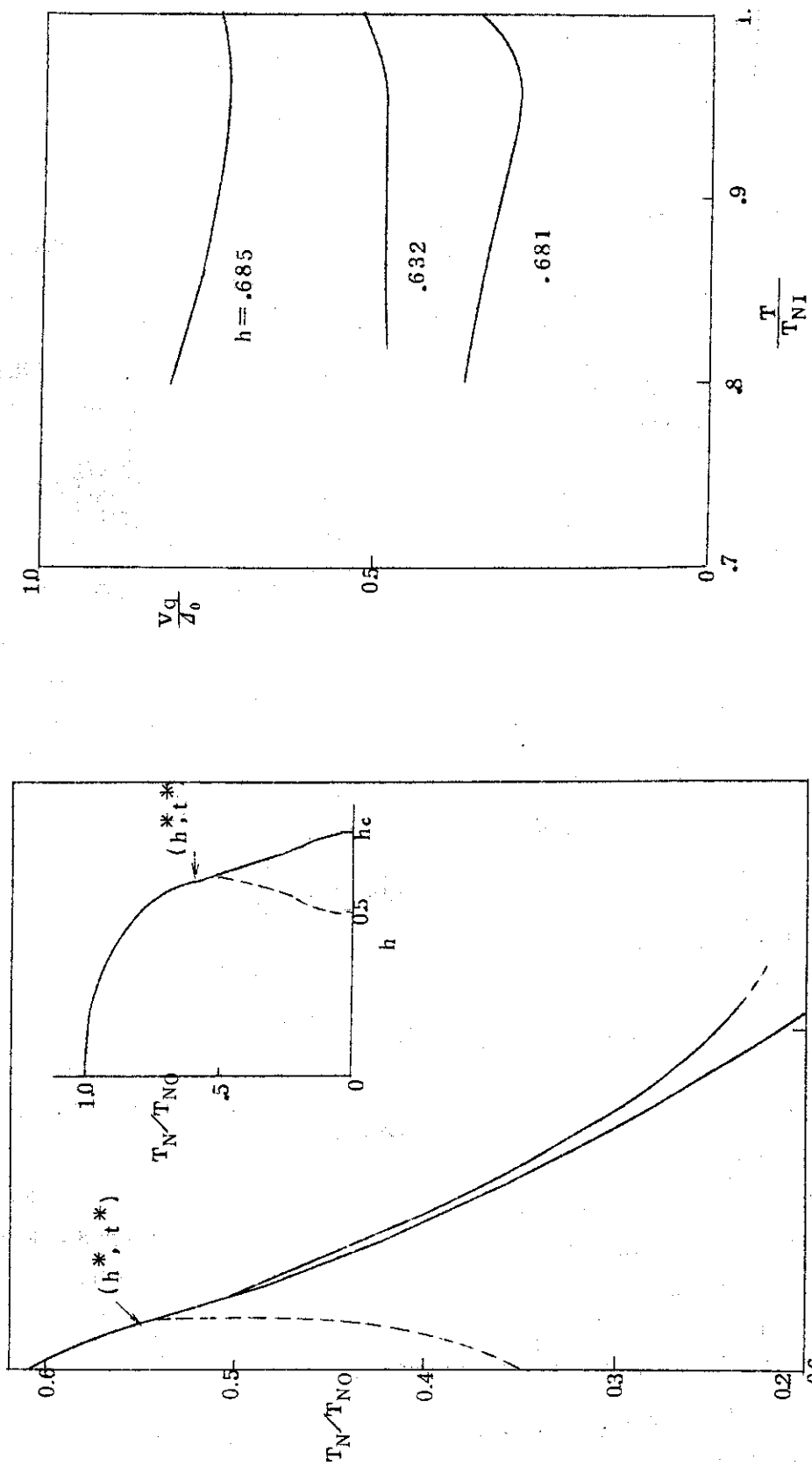


図 2

図 1

1.1.1 クロム金属における磁歪と帯磁率の異方性

名古屋大学工学部 志水正男

Cr 金属ではネール温度 $T_N = 312^\circ\text{K}$ 以下で反強磁性的スピン配列の密度波が中性子回折の実験で見い出されていることはよく知られている。Lomerがこのスピン密度波(SDW)の起源としてCrのブリルアン帯の Γ 点を中心とした電子のフェルミ面とH点を中心とした正孔の八面体形をしたフェルミ面の重ね合わせによることを指摘して以来、このモデルに基づいた多くの理論的研究がなされた。一方スピン密度波の出現している状態におけるCrの磁氣的¹⁾、熱的^{2,3,4)}、弾性的^{5,6)}等の熱力学的性質に関する実験も色々行なわれた。それにもかかわらず、これらの熱力学的性質に関する理論的研究はまだ少ないので、スピン密度波の適当なモデルに基づいてその熱力学的性質を計算するのも意味があるであろう。ここでは拡張された相転移の現象論を利用して、主にスピン密度波状態における帯磁率と磁歪の異方性および温度変化を計算し、これらの実験結果と比較し、またスピンフリップ温度 $T_S = 121^\circ\text{K}$ で縦のスピン密度波(LSDW)から横のスピン密度波(TSDW)に転移する様子もこの帯磁率や磁歪の異方性と強く関連していることを議論する。 T_N 直下のスピン密度波の波数ベクトル方向の帯磁率が一番大きいという事実を除いては、この現象論によってすべての実験事実が矛盾なく定性的に説明されることを紹介する。⁷⁾この波数ベクトル方向の帯磁率の大きさをきめるものとしてVan Vleck, Kubo, Obataの軌道常磁性帯磁率の異方性が重要であると指摘したい。⁷⁾(この紹介の詳しい内容は文献7を参照されたい。)

我々のモデルでは、単純な金属反強磁性のスピン配列の小さな波数ベクトル $q = \frac{2\pi}{a} \delta$ による sinusoidal modulation から出発する。ここで a は格子定数である。

磁気モーメントの空間的变化はそれぞれの場所でのフェルミ準位のソフトによって引き起こされていると考えてよい。したがって、このSDWが出現すると、普通の常磁性状態に比べて、バンドエネルギーが増加し、安定な反強磁性スピン配列が出現するためには、このエネルギー増加は交換相互作用や電子相関のエネルギーの減少によって埋合わされるはずである。

磁気モーメント分布の出現によるバンド中に熱平衡分布している電子のバンド自由エネルギーの増加と磁気相互作用のエネルギーの得の合計は、それぞれの磁気モーメントの大きさが小さいとき、 $m(\mathbf{r}) = 2\mu_B n(\mathbf{r})$ によって与えられる磁気モーメントの密度のべき級数として次のように与えられる。

$$F_k = \frac{1}{2} a_1 n^2 + \frac{1}{4} a_3 n^4 + \frac{1}{6} a_5 n^6 - 2\mu_B^2 \alpha n^2 \quad (1)$$

ここで α は分子場係数であり、 a_1, a_3, a_5 は温度や体積に依存する係数である。

磁気モーメントの空間的变化が存在するとき、それに対応したエネルギー変化があり、立方結晶のとき次のように与えられる。

$$F_e = A \sum_{i,j} (\nabla_j n_i)^2 + D \sum_{i,j} (\nabla_j^2 n_i)^2 + E \sum_i n_i^2 (\nabla_i n_i)^2 + \dots \quad (2)$$

この第1項は普通のスピン波や磁区エネルギーの計算に現れる exchange stiffness energy であり、他の項は高次のそれである。ここで $n=0$ の状態は常磁性状態に対応し、一定の n の状態は、bcc格子のコーナーでは上向きスピン、体心では下向きスピンというバンド模型における単純な反強磁性状態に対応している。(2)式で、もし $A < 0$, $D > 0$ ならば、第1項が負になり、第2項が正になるので $n(r)$ の空間的变化がとにかく出現する。

一方、普通の磁歪のエネルギーは次で与えられる。

$$F_s = B_0 \sum_i e_{ii} n^2 + B_1 \sum_i e_{ii} n_i^2 + \frac{1}{2} c_{11} \sum_i e_{ii}^2 + c_{12} \sum_{i>j} e_{ii} e_{jj} \quad (3)$$

ここで e_{ii} は歪テンソル、 c_{ij} は弾性定数であり、shearing strain は重要でないので簡単のため省略した。(3)式の第1項は体積磁歪を、第2項は普通の磁歪をあらわしている。次に弾性歪と磁気モーメントの空間変化との間の新しい相互作用を導入する。立方結晶では、

$$F_n = C_0 \left(\sum_j e_{jj} \right) \sum_i (n_i \nabla_i^2 n_i) + C_1 \sum_{i,j} e_{ii} n_j D_i^2 n_j + \dots \quad (4)$$

のように与えられる。反強磁性ハイゼンベルグ模型の場合には、(2), (3), (4)式に与えたすべての項を交換相互作用、磁気双極子相互作用、磁気4重極相互作用から求めることが容易に出来るけれども、⁷⁾ バンド模型でも当然これらの項の係数を計算することは出来るはずである。

ここでは磁気異方性エネルギーは省略する。 $m(r)$ の分布による全自由エネルギー密度 ΔF の変化は(1), (2), (3), (4)で与えられる $F_k + F_e + F_s + F_n$ の総和の空間平均によって与えられる。

フリー状態での e_{ii} の平衡値は $\partial(F_s + F_n) / \partial e_{ii} = 0$ によって与えられ、

$$e_{ii} = - \left(B_0 - \frac{c_{12}}{c_{11} - c_{12}} B_1 \right) \frac{n^2}{c_{11} + 2c_{12}} - \frac{B_1 n_i^2}{c_{11} - c_{12}} - \sum_j n_j \left\{ \left(C_0 - \frac{c_{12}}{c_{11} - c_{12}} C_1 \right) \frac{1}{c_{11} + 2c_{12}} \nabla^2 + \frac{1}{c_{11} - c_{12}} C_1 \nabla_i^2 \right\} n_j \quad (5)$$

と求められる。この(5)式の e_{ii} を(2)式と(4)式に入れると ΔF は $n(r)$ だけで表わされる。すると、(2)式の第3項と同様、(4)式の F_n の第2項が TSDW と LSDW の自由エネルギーの差を与えることがわかる。もし $n_i = n_0 \cos(x_j q_j)$ を(2)式の第3項に入れると、この項は $i \neq j$ の TSDW のとき 0 になり、 $i = j$ の LSDW のときは 0 にならない。

以上に与えた全自由エネルギーの極小条件から最も安定な磁気モーメントの分布を見つけることは大変むづかしいので、簡単のため C_r の実験事実に合わせて q や m の方向は $\langle 100 \rangle$ 方向だけであると仮定する。すると次の2個の解だけになる。

$$\left. \begin{aligned} \text{TSDW} : & n_z = n_t \cos q_t x, \quad n_x = n_y = 0 \\ \text{LSDW} : & n_z = n_\ell \cos q_\ell z, \quad n_x = n_y = 0 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

我々はスピンの方向を z 方向に限った。これらの解から全自由エネルギー密度の平均 ΔF_t , あ

るいは ΔF_L は n_t^2 と q_t^2 , あるいは n_L^2 と q_L^2 のべき級数としてかくことができる。もし $A < 0$, $D > 0$ ならば, ΔF_t あるいは ΔF_L は q_t^2 あるいは q_L^2 に対して極小を示す。この極小値は TSDW のとき

$$q_t^2 = -\frac{1}{2} (A + \frac{3}{4} E_t n_t^2) / D \quad (7)$$

で与えられ, ここで $E_t = (3B_0 C_0 + B_0 C_1 + B_1 C_0 - \frac{c_{12}}{c_{11} - c_{12}} B_1 C_1) / (c_{11} + 2c_{12})$ である。

q_t^2 と n_t^2 の間の(7)の関係は n_t^2 の小さい T_N 付近では成立しているようにみられる。^{8,9)} この(7)式を用いて ΔF_t は n_t^2 のみのべき級数で次のようにあらわされる。 n_t^6 の項まで打ち切る近似を行なった。

$$\Delta F_t = \frac{1}{4} b_1 n_t^2 + \frac{3}{32} b_3 n_t^4 + \frac{5}{96} b_5 n_t^6, \quad (8)$$

ここで $b_1 = (a_1 - 4\mu_B^2 \alpha) - \frac{A^2}{2D}$, $b_3 = a_3 - (3B_0^2 + 2B_0 B_1 + \frac{c_{11} + c_{12}}{c_{11} - c_{12}} B_1^2) - \frac{2}{c_{11} + 2c_{12}} - \frac{2AE_t}{D}$
 $b_5 = a_5 - \frac{27E_t^2}{20D}$ である。(8)式の ΔF_t で $b_1 > 0$, $b_3 < 0$, $b_5 > 0$ のときには, ΔF_t を

n_t に対してかくと一つの極大と一つの極小を示し Cr の実験で見いだされているように T_N で1次の相転移がおこることが期待される。この極小の平衡点で, n_t^2 は

$$n_t^2 = \{-3b_3 + (9b_3^2 - 40b_1 b_5)^{1/2}\} / 5b_5 \quad (9)$$

と与えられる。

同様に LSDW 状態では

$$q_L^2 = -\frac{1}{2} (A + \frac{3}{4} E_L n_L^2) / D \quad (10)$$

と与えられ, ここで $\Delta E = E_L - E_t = \frac{E}{3} + \frac{B_1 C_1}{c_{11} - c_{12}}$ である。また全自由エネルギー密度の平均は

$$\Delta F_L = \frac{1}{4} b'_1 n_L^2 + \frac{3}{32} b'_3 n_L^4 + \frac{5}{96} b'_5 n_L^6 \quad (11)$$

とかかれ, ここで $b'_3 = b_3 - \frac{2A}{D} \Delta E$, $b'_5 = b_5 - \frac{27E_t}{10D} \Delta E$ と近似的にかけられる。 n_L^2 の平衡値も(9)式と同様である。 ΔE の値が小さいときには(8)と(11)式より

$$\Delta F_L - \Delta F_t = \frac{3}{8} q_t^2 n_t^4 \Delta E \quad (12)$$

とかくことができる。Cr での実験事実と(12)式によれば, $T = T_F$ で $\Delta E = 0$, $T_F < T < T_N$ で $\Delta E > 0$, $T < T_F$ で $\Delta E < 0$ である。したがって(7), (9), (10)式より T_F では n_t^2 や q_t^2 は連続的に n_L^2 や q_L^2 にそれぞれつながつて変化することがわかる。このことは実験的に大体みいだされている。^{8,9)}

(8), (11)式の中の係数の値やその温度変化が与えられれば n_t や比熱の温度変化が求められる。 0°K と T_N での n_t の実験値⁹⁾ と低温での電子比熱の常磁性状態に比べての減少の実験値¹⁰⁾ に合

い、しかも $T_N = 312^\circ\text{K}$ で一次相転移するように係数を次のように定めた。 $b_1 = 0.0012 \text{ eV/atom}$, $b_2 = -1.35 + 1.03 \times 10^{-5} T^2 \text{ eV/atom}$, $b_3 = 17.7 \text{ eV/atom}$ これらの値は常磁性状態の Cr の状態密度曲線から期待されるものと合っている。これらの値を用いて n_t の温度変化を求めると、実験者によって値がばらついているけれども、定性的に実験結果^{8,9)}と一致している。比熱の温度変化も求められ、 T_N での比熱のとびは $0.10 \text{ cal/mole deg}$ となるが、実験値¹¹⁾は $0.15 \text{ cal/mole deg}$ である。また T_N での潜熱は 1.3 cal/mole と求められたが、最近の実験値⁴⁾はかなり小さく 0.2 cal/mole である。これらの不一致は ΔF_t の係数の値やその温度変化の取り方によってかわるだろうし、 n の高次の項が無視されていることにも原因しているであろう。 T_F においても実験では少しの潜熱が出るが見い出されている。²⁾

TSDWや LSDW の単一の磁区の帯磁率はそれぞれ異方性を示し、 ΔF の Euler 方程式から求められる。まず TSDW では orthorhombic な異方性を示し、 q と磁気モーメントの両方向に垂直な方向の帯磁率 χ_n 、 q 方向のそれ χ_q 、と磁気モーメント方向のそれ χ_s は次のように与えられる。

$$\chi_n = \chi \left(1 - \frac{\chi}{4\mu_B^2} \left(-\frac{a'_3}{2} + \frac{3}{8} a_3 n_t^2 + \frac{B_1^2}{c_{11} - c_{12}} + E_t q_t^2 \right) n_t^2 + \dots \right) \quad (13)$$

$$\chi_q = \chi_n - \frac{1}{4\mu_B^2} \chi^2 \frac{B_1 C_1}{c_{11} - c_{12}} q_t^2 n_t^2 \quad (14)$$

$$\chi_s = \chi \left(1 - \frac{\chi}{4\mu_B^2} \left(-\frac{a'_3}{2} + \frac{15}{8} a_3 n_t^2 + 3E_t q_t^2 \right) n_t^2 + \dots \right) \quad (15)$$

ここで $\chi = 4\mu_B^2 / (a_1 - 4\mu_B^2 \alpha)$ で与えられる常磁性状態の帯磁率であり、 $a'_3 = a_3 \frac{2}{c_{11} + 2c_{12}}$ 、 $(3B_0^2 + 2B_0 B_1 + \frac{c_{11} + c_{12}}{c_{11} + c_{12}} B_1^2)$ である。次に LSDW では tetragonal な異方性を示し、

q と磁気モーメントに垂直な方向の帯磁率 χ'_n は (13) 式の χ_n の中で n_t, q_t を n_ℓ, q_ℓ でそれぞれおきかえた式で与えられ、 q と磁気モーメントに平行な方向の $\chi'_{s,q}$ は (15) 式の χ_s の中で n_t, q_t, E_t を n_ℓ, q_ℓ, E_ℓ でそれぞれおきかえた式で与えられる。前にのべたように $a'_3 > 0$ と考えられるので、 χ_s や $\chi'_{s,q}$ は χ_q, χ_n, χ'_n よりも小さいということがわかる。また T_F での χ_q と χ'_n の間の差は

$$\chi_q - \chi'_n = -\frac{1}{4\mu_B^2} \chi^2 q_t^2 n_t^2 \frac{B_1 C_1}{c_{11} - c_{12}} \quad (16)$$

で与えられ、もし T_F 付近で $B_1 > 0, C_1 < 0$ ならば、 $\chi_q > \chi'_n$ で実験事実¹⁾と矛盾しない。また T_N 付近で χ との各帯磁率の差は n_t^2 に比例しており、これも実験でみいだされておりである。¹⁾

最後に、 i 方向の自発磁歪は $\delta \ell / \ell = e_{ii}$ で与えられ、(5)と(6)式より TSDW では

$$(\delta \ell / \ell)_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{c_{11} + 2c_{12}} \left\{ B_0 - \frac{c_{12}}{c_{11} - c_{12}} B_1 + \left(C_0 - \frac{c_{12}}{c_{11} - c_{12}} C_1 \right) q_t^2 \right\} n_t^2 \quad (17)$$

$$(\delta l/l)_q - (\delta l/l)_n = \frac{1}{2(c_{11} - c_{12})} C_1 n_t^2 q_t^2 \quad (18)$$

$$(\delta l/l)_s - (\delta l/l)_n = -\frac{1}{2(c_{11} - c_{12})} B_1 n_t^2 \quad (19)$$

と求められ、LSDWでは

$$(\delta l/l)'_n = \frac{1}{2} \frac{1}{c_{11} + 2c_{12}} \left\{ B_0 - \frac{c_{12}}{c_{11} - c_{12}} B_1 + \left(C_0 - \frac{c_{12}}{c_{11} - c_{12}} C_1 \right) q_l^2 \right\} n_l^2 \quad (20)$$

$$(\delta l/l)'_{s,q} - (\delta l/l)'_n = -\frac{1}{2(c_{11} - c_{12})} (B_1 - C_1 q_l^2) n_l^2 \quad (21)$$

で与えられる。ここでは強制磁歪の項は省略した。

Steinity et al.⁶⁾ は $(\delta l/l)_q - (\delta l/l)_n$, $(\delta l/l)_s - (\delta l/l)_n$, $(\delta l/l)'_{s,q} - (\delta l/l)'_n$ の温度変化を測定しており、その結果を第1図に示した。彼等の結果によれば $(\delta l/l)_q - (\delta l/l)_n$ は T_N での0からだんだん増加し、極大を示し、230°Kで0となり、以下の温度では負となり、 T_F で不連続的にその絶対値が少し増加する。 $(\delta l/l)_s - (\delta l/l)_n$ の方は T_N 以下で負で T_F で不連続的に0になっている。この実際事実と(18), (19)式より C_1 は T_N で正、230°Kで0になり、以下の温度で負であり、 B_1 は常に正であることが予想される。もしこの通りとすれば、(19)式より T_N 直下では $\chi_n > \chi_q$ となり、 T_N 以下への磁場冷却の際磁場方向に q が向きやすいという事実と矛盾することになる。この矛盾については後でまた議論する。 T_F においては $C_1 < 0$, $B_1 > 0$ であるから(20)式において $\chi_q > \chi'_n$ でこれは実験事実¹⁾と一致している。また T_F においては、 $n_t = n_l$, $q_t = q_l$ であるので、(18), (19), (21)式より

$$(\delta l/l)'_{s,q} - (\delta l/l)'_n = \{ (\delta l/l)_q - (\delta l/l)_n \} + \{ (\delta l/l)_s - (\delta l/l)_n \} \quad (22)$$

が成立していることがわかる。これは第1図からわかるように Steinity et al.⁶⁾ の実験結果でもそうになっていることがわかる。 T_F 付近での彼等の実験結果と q_t , n_t や弾性定数の実験値とから、 C_1 や B_1 の値が $C_1 = -1.0 \text{ eV}\text{\AA}^2 \text{ per atom}$, $B_1 = 3.12 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3$ と推定される。ハイゼンベルグ模型では最近接原子間の交換積分を J_0 として $C_1 = -2J_0 a^2$ と与えられるので、⁷⁾ $|J_0| \sim 0.05 \text{ eV/atom}$ となっており、大体合理的な値である。 B_1 の値が正になるのは反強磁性的スピン配列として理解できるが、bcc Fe の B_1 の値 $-2.9 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ に比べて絶対値が少し大きい。

(20)式で TSDW と LSDW の間の相転移をきめている ΔE の符号の変化については、 ΔE の中の係数 E は正と期待されるので、⁷⁾ C_1 が符号をかえる温度は 230°K であるが、正の E によって $\Delta E = \frac{E}{3} + \frac{B_1 C_1}{c_{11} - c_{12}} = 0$ になる温度が実測の $T_F = 121^\circ\text{K}$ まで、下げられていると解釈できるであろう。

磁歪の実験事実に合わせて C_1 の温度変化を定めると T_N 直下で $\chi_n > \chi_q$ となり、実験事実と矛盾することを前にのべた。Cr では常磁性状態において軌道常磁性帯磁率 χ_{orb} の寄与

はスピン常磁性帯磁率に比べて数倍大きいことはよく知られており、全帯磁率の異方性を議論するときには、当然SDW状態におけるこの χ_{orb} の異方性も考慮しなければならない。SDW状態のとき、ブリルアン帯の中で q に大体垂直にエネルギーギャップが出来、あるいはフェルミ面では q に平行方向にopen orbitが出現するので、外部磁場によって誘起される軌道磁気モーメントは q に平行な方向にだけいに出るのであろう。したがって、 χ_{orb} は q 方向、磁気モーメント方向(s)、両方に垂直な方向(n)で次のようになっていることが予想される。

$$\begin{aligned} \text{TSDWで} \quad & \chi_{orb,q} > \chi_{orb,n} \approx \chi_{orb,s} \\ \text{LSDWで} \quad & \chi'_{orb,q,s} \approx \chi_{orb,q} > \chi'_{orb,n} \approx \chi_{orb,n} \end{aligned}$$

この χ_{orb} の異方性は T_F で不連続を示さないであろう。このように q 方向の χ_{orb} が一番大きいならば、全体の帯磁率が T_N 直下で q 方向で一番大きくなることが出来、我々の現象論での唯一の矛盾は解決されたことになるであろう。

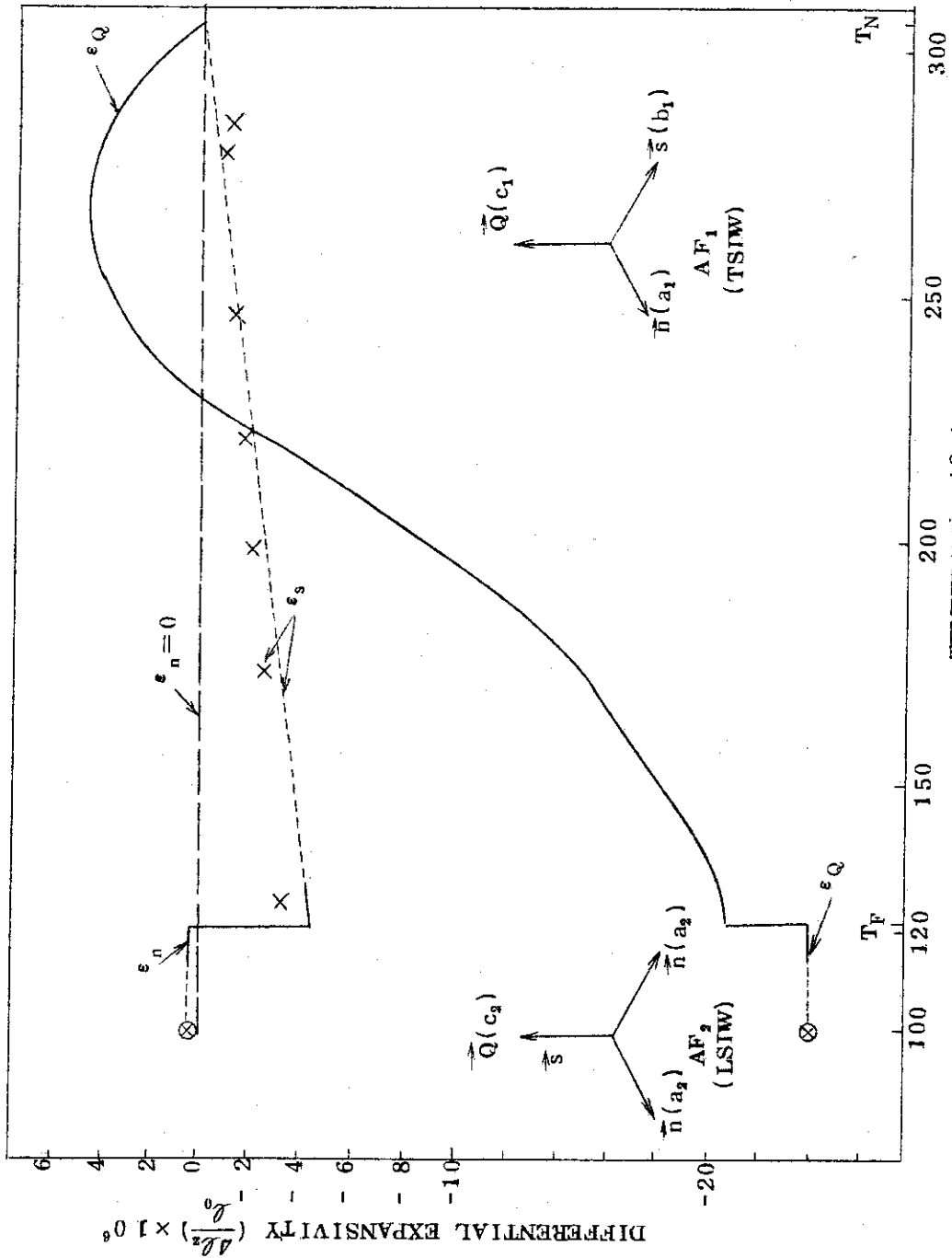
最近、Steinitz et al.¹²⁾は T_F の少し上の129°Kでsingle Q状態のCrの帯磁率の異方性を測定し、 $\chi_q - \chi_n = 0.069 \times 10^{-6}$ emu/gr, $\chi_n - \chi_s = 0.095 \times 10^{-6}$, あるいは 0.067×10^{-6} emu/grと求めた。そしてTSDW状態でのsingle Q状態ではスピンの方向としてQに垂直な2通りの方向を熱平衡分布にしたがって容易にとるような磁区構造のモデル¹³⁾がトルクの実験結果をよく説明することを示し、single QでQに垂直なスピンの向きのきまった磁区の平均の体積は $\delta V = 2.2 \times 10^{-15}$ cm³と推定し、他の推定¹⁴⁾とよい一致をえている。

以上のように拡張された相転移の現象論と χ_{orb} の異方性を考慮することによってCrの複雑な相変化の様子や色々な熱力学的性質を定性的に理解することが出来る、と結論される。今後、磁歪や帯磁率の測定が精しくなされたり、この現象論で導入された数多くの係数をCrの電子構造から求めたりすることが必要であろう。最後に最近はかられたCrの熱膨脹¹⁵⁾や弾性定数¹⁶⁾の温度変化によれば、 T_F 以下では温度上昇と共にかなりの収縮がおこっており、 c_{12} の値も T_F 以下では小さくなっている。これらの事実は、 C_1 の温度変化と同様、ここにのべた現象論では取扱うことは出来ない異常なCrの性質であることを付け加えておく。

参 考 文 献

- 1) A.R.Pepper, R.Street : Proc. Phys. Soc. 87, 971 (1966).
- 2) G.T.Meaden, N.H.Sze : Phys. Rev. Letters 23, 1242 (1969).
- 3) N.H.Sze, G.T.Meaden : Phys. Letters 35A, 329 (1971).
- 4) P.R.Garnier, M.B.Salamon : Phys. Rev. Letters 27, 1523 (1971).
- 5) E.W.Lee, M.A.Asgar : Phys. Rev. Letters 22, 1436 (1969).
- 6) M.O.Steinitz, L.H.Schwartz, J.A.Marcus, E.Fawcett, W.A.Reed : Phys. Rev. Letters 23, 979 (1969).
- 7) M.Shimizu : Prog. Theor. Phys. Suppl. 46, 310 (1970).

- 8) G. Shirane, W. J. Takei : J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B. III, 35 (1962).
- 9) A. Arrott, S. A. Werner, H. Kendrick : Phys. Rev. 155, 528 (1967).
- 10) F. Heiniger, E. Bucher, J. Muller : Phys. Letters 19, 163 (1965).
- 11) R. H. Beaumont, H. Chihara, J. A. Morrison : Phil. Mag. 5, 188 (1960).
- 12) M. O. Steinitz, E. Fawcett, C. E. Burleson, J. A. Schaefer, L. O. Frishman, J. A. Marcus : Phys. Rev. Letters (1972) to be published.
- 13) S. A. Werner, A. Arrott, M. Atoji : J. Appl. Phys. 40, 1447 (1969).
- 14) B. C. Munday, R. Street : J. Phys. F : Metal Phys. 1, 498 (1971).
- 15) V. A. Gordienko, V. I. Nikolaev : JETP Letters 14, 3 (1971).
- 16) S. B. Palmer, E. W. Lee : Phil. Mag. 24, 311 (1971).



第1図 Steinity et al.⁶⁾ の測定による磁歪の異方性の温度変化。

$$\epsilon_Q = (\frac{\delta l}{l})_q - (\frac{\delta l}{l})_n, \quad \epsilon_s = (\frac{\delta l}{l})_n$$

2. 結晶および磁気格子の不安定性

2.1 Coherence Range and Correlation Length

Kazuhisa Tomita

Department of Physics, Faculty of Science,

University of Kyoto.

§ 1. Coherence Range in Contrast to Correlation Length

In discussing the spatial behaviour of a spin system one uses often the concept of "correlation length". In visualizing the physical situation, however, one is often vague about the difference between two kinds of correlations, i.e. the "total correlation" and the "fluctuation correlation". It is proposed in this note to discriminate these two correlations, and, based on these two correlations, to be clear about the physical picture of the phase transition.

"Total correlation" is characterized by a range R_c over which practically all spins are oriented in parallel in space. "Fluctuation correlation" is characterized by another length R , but the meaning of R is quite different from that of R_c . Suppose a spin at the origin is clamped artificially, the additional effect of clamping is felt up to a distance of the order of R . This is the meaning of the ordinary correlation length. It is recognized that there is no a priori reason that two quantities R_c and R coincides. Let us, therefore, discriminate these two quantities and name R_c as "coherence range", in contrast to the ordinary "correlation length" R . Usually it is expected that $R > R_c$.

Now, based on the relation between these two quantities, it is proposed to classify various different situations concerning spin ordering. In the high temperature limit both R_c and R are expected to be of the order of

atomic distance a .

$$R \sim R_c \sim a \quad (T \text{ large})$$

This corresponds to a situation of "strong disorder". In the low temperature limit R_c and R are expected to coincide again; however, the length now are comparable with sample dimension.

$$R \sim R_c \rightarrow \infty \quad (T \rightarrow 0)$$

This corresponds to a situation of "strong order". Between these two limits there exists usually a finite range of temperature, say $T_0 < T < T_d$, in which both order and disorder are incomplete. There exists a "weak order", or a "short range order" for $T < T_d$, which is common to all dimensions.

It is characteristic to the three dimension that the correlation length R diverges at a finite temperature T_c , i.e. at the critical temperature, which belongs to the intermediate range just mentioned. In this case a "long range order" appears for $T < T_c$.

Below the critical point the correlation length R of the deviation from the ordered background again decreases in general, whereas the range R_c of coherence is expected to increase, thus the two quantities become of the same order of magnitude at $T \sim T_0$. It is only for $T < T_0$ that one may expect a "strong order", and may visualize most of excitations as well defined "collective modes", which contribute to recovering symmetry (Goldstone mode). For $T > T_0$ the above interpretation becomes increasingly looser with increasing temperature. Namely, the role of non-oscillatory modes becomes appreciable, and the oscillatory modes merges into some kind of "correlated local modes", which may no more be called collective.

The situation described above are indicated schematically in Fig. 1, in which the inverse lengths were used according to the following definitions.

$$k_c = R_c^{-1}, \quad (1)$$

$$= R^{-1}. \quad (2)$$

It is to be noted that only κ becomes singular at $T = T_c$, k_c remaining at finite value, which is actually microscopic at this temperature. This means that there appears a wide range of space scale, i.e.

$$R_c(\sim a) < r < R(\rightarrow \infty),$$

in which the situation is expected uniform. This is the reason why the so called scaling hypothesis does almost exhaust the nature of phase transition in thermodynamic modes.

§ 2. Evidence and Theoretical Background

In this section some theoretical results and conceptual backgrounds for the proposals of the forgoing section are presented. It was in the course of analysing dynamic behaviours of short wave excitations of a Heisenberg spin system in the neighbourhood of transition that we are lead to the specific idea. It is known for some time that short wave excitations exhibit a definitely oscillatory character even above the transition, which was nicknamed "sloppy spin waves"¹⁾. This means that the spectrum has peaks at finite frequency. On the other hand it is evident that the spectrum has a single peak at $\omega = 0$ for long wave excitations as a result of slowing down due at least to a kinematic origin. It is evident, therefore, that there exists a transition in line profile in between, i.e. from a propagating to a non-propagating pattern. The critical condition may be specified by a wave number k_c at a fixed temperature. By tracing the threshold wave number k_c as a function of temperature it was found that k_c seems to be finite at the critical temperature T_c ²⁾. As it is well known that the inverse correlation length vanishes at the critical point, evidently there are two different kinds of characteristic space scale at this temperature.

As a physical interpretation of the quantity k_c , we were lead to the notion of the range of coherence, which characterizes the size of a region inside which the spins orient practically in parallel. It was thought that this situation is at least needed for a oscillatory character to be recognized in the excitation spectrum, although the life time of the pattern must be involved in a detailed criterion. In Fig. 2 the results of calculation of k_c are indicated for three dimension, which is based on the calculated second and fourth moments as a function of temperature and wave vector²⁾. In Fig. 2 the curve k_{c1} indicates the value of k for which the first non-zero value of the real part for the pole of the correlation function is recognized. The curve k_{c2} , on the other hand indicates the value of k for which the first oscillatory character, i.e. peak at non-zero frequency, is recognized. Conceptually, the latter is closer to the physical criterion, which has already been presented.

An independent proposal of a similar concept was put forth by Kuramoto³⁾ sometime ago. He started from the sum rule

$$\frac{1}{N} \sum_{k=0}^{k_{zB}} \langle \bar{S}_{-k} \cdot \bar{S}_k \rangle = NS(S+1) ,$$

which is interpreted as saying that a single spin has a definite magnitude S . Suppose that the right-hand side is multiplied by a factor η , which is of the order of unity but difinitely less, then one may conserve the equality by restricting the summation on the left-hand side to a region which does not reach the zone boundary. When the upper limit of k value is written as k_{co} , the restricted sum rule may be interpreted in the following way. Namely, a cell of size of the order of $R_{co} (= k_{co}^{-1})$ may have net polarization which corresponds roughly to $\sqrt{\eta} S$ per spin. Conversely, if one requires a parallel configuration of spins to the extent that the polarization is roughly $\sqrt{\eta} S$ per spin, then the size of the cell can be as large as R_{co} .

The inverse coherence range defined in this way is also indicated in Figure 2 with the value of η , for the calculation of which R.P.A. results for static correlation was used. k_{co} , defined in this way, is again finite at the critical temperature, and the temperature dependence has a more or less similar characteristics to those defined above in a dynamic way, although they are not precisely the same. One should be aware that a purely static criterion for the coherence range has its own limitation, because the life time of an instantaneously coherent cell must be taken into account in the discussion of dynamics.

There is an example in which the above introduced concept of coherence is of help in understanding the physical situation more clearly. This is the situation immediately below the transition point in a three dimensional spin system. Although it is known that there appears a long range order, it is very small at least in the neighbourhood of transition, and it is not too easy to visualize the real situation. The fact that the correlation length R becomes infinite does not mean that the cell of spin alignment becomes indefinitely large at the critical point. If it did, the saturation magnetization would have been appreciable at this temperature. That it actually is very small indicates clearly that the size of the cell, in which the spins are practically aligned, is finite even at the critical point. This corresponds to our statement that the range of coherence is finite. In this way the introduction of the concept of coherence range is of positive help in understanding the physical situation in the close neighbourhood of transition.

Although there is no explicit calculation of k_c below the critical point we expect that it decreases with decreasing temperature fairly rapidly, which is consonant with the rapid increase of saturation magnetization. On the other hand κ , defined as inverse correlation length of fluctuation, increases in general with decreasing temperature, and it is expected to merge with k_c at a temperature T_0 and below, i.e.

$$k_0 \sim \kappa \quad (T \lesssim T_0 < T_c)$$

This situation corresponds to the "strong order" mentioned in the previous section. One might ask, however, why a clearcut Bragg reflection is observed immediately below the transition, and its profile does not seem to change very rapidly with temperature, if the range of coherence is limited to a few atomic distance. These questions seem to be based on the supposition that the line shape of Bragg reflection is directly determined by the range of coherence; however, this is not the case. In fact the Bragg peak comes from the resultant of in phase contributions from all lattice sites, thus its intensity is proportional to the total number N of the atoms, whereas the effect of finiteness of the range of coherence appears as a contribution which is proportional to \sqrt{N} , because there is no phase relation among the constituent contributions from each cell of coherence. This means that the spectrum is actually classified into two parts, i.e. a sharp strong peak at Bragg point plus a diffuse and fairly weak spread at the foot of the sharp peak. It is this weak spread at the foot which may be affected by the range of coherence. The width of the sharp peak comes from a different origin, perhaps from the finiteness of "domain" size, which is due to the staggering in the direction of the in phase contribution. On the other hand, this means that it is not too easy to detect the coherence range in elastic scattering experiments, because one has to look into the behaviour of weak spread at the foot. The situation is schematically shown in Fig. 3.

These considerations seem to answer the questions raised. Namely the stability of the profile of the Bragg reflection is nothing but that of domain size, and not directly related to that of the range of coherence.

§ 3. Lower Dimensional Case as Looked from Coherence

It is instructive to look into the case which is lower than three dimension from the point of view proposed in § 1. Let us first describe the estimated results⁴⁾ of inverse coherence range k_c and inverse correlation length κ according to the same method described in § 2 for three dimensional case. These are shown in Fig. 4 and Fig. 5 for two and one dimensions, respectively.

With the reservation that these estimations are based on the use of static correlation function according to RPA approximation, there are several points which are definitely different from three dimensional case. Namely,

- (1) No transition point can be found at finite temperature,
- (2) No region corresponding to a "strong order" is found except perhaps at absolute zero temperature,
- (3) For a fixed value of ω , the separation between k_c and κ becomes greater when the dimension becomes lower.

Based on these estimation, one may discuss several points in physical terms. First of all, point (3) indicates that the temperature region corresponding to short range order is magnified in lower dimensions. In this respect one dimensional case is obviously the most typical, because k_c is convex in approaching Q K. For the case of one dimension a similar analysis has been made using decoupling technique⁵⁾ and the results are qualitatively similar to that indicated in Fig. 5. By tracing the position of peak in the spectrum, one finds a dispersion relation

$$\omega(k) = \sigma_f(k) (1 - \cos k),$$

of which $\sigma_f(d)$ is plotted in Fig. 6 schematically as a function of k for several temperatures. This is to be compared with the case of three dimension, which is shown again schematically in Fig. 7. From these figures it is recognized that the situation in one dimension is qualitatively similar to

that in the paramagnetic region in three dimension, except the fact that in the latter k_c remains finite at least in the paramagnetic region. In other words the modes observed in one dimension are "sloppy spin waves", so to speak, down to 0°K , and never can be clearcut "magnons". On the other hand one has to admit that sloppy spin waves behave pretty much like magnons at least for larger k values, for which $\sigma_F(k)$ is practically constant. These situations are common to both one and two dimensions; however, a quantitative difference is expected between one and two dimensions in that sloppy spin waves may be more sharply recognized in two dimension.

M.E. Lines⁶⁾ also introduced a concept of "coherence range", starting from the recognition of the situation, which is indicated in Fig. 7. However, his quantitative definition seems different from ours, and the physical nature of coherence is not too clear. In particular, he asserts that in two dimension k_c (inverse coherence length) diverges with κ (inverse correlation length) at finite temperature T_c . Suppose, however, that coherence range means the size of a region of practical alignment, then it is not easy to imagine that there appears no magnetization below the temperature at which the coherence range R_c ($\equiv k^{-1}$) becomes infinite. This is the point at which our estimate is at variance with his. Stanley and Kaplan⁷⁾ asserts that the static susceptibility diverges at finite temperature in two dimensional magnet, which is not indicated in our results in a definite way. One has to admit, however, that our calculation is based on RPA approximate formula for static pair correlation function. Even so, the computed κ becomes practically vanishing (though not exactly) below a certain temperature. There is a possibility, then, that this temperature may be interpreted as an apparent critical point, when telescoped from higher temperature region.

References

- 1) W. Marshall: Proc. Conf. Critical Phenomena (Washington D.C.)
P.135 (1966).
- 2) K. Tomita and H. Tomita: Progr. Theor. Phys. 45, 1407 (1971).
- 3) Y. Kuramoto: Progr. Theor. Phys. 41, 845 (1969).
- 4) K. Tomita and H. Tomita: to be published.
- 5) K. Tomita and K. Kawasaki: to be published.
- 6) M. E. Lines: Phys. Rev. 3B, 1749 (1971).
- 7) H. E. Stanley and T. A. Kaplan: Phys. Rev. Letters 17, 913 (1966),
J. Appl. Phys. 38, 975 (1967).

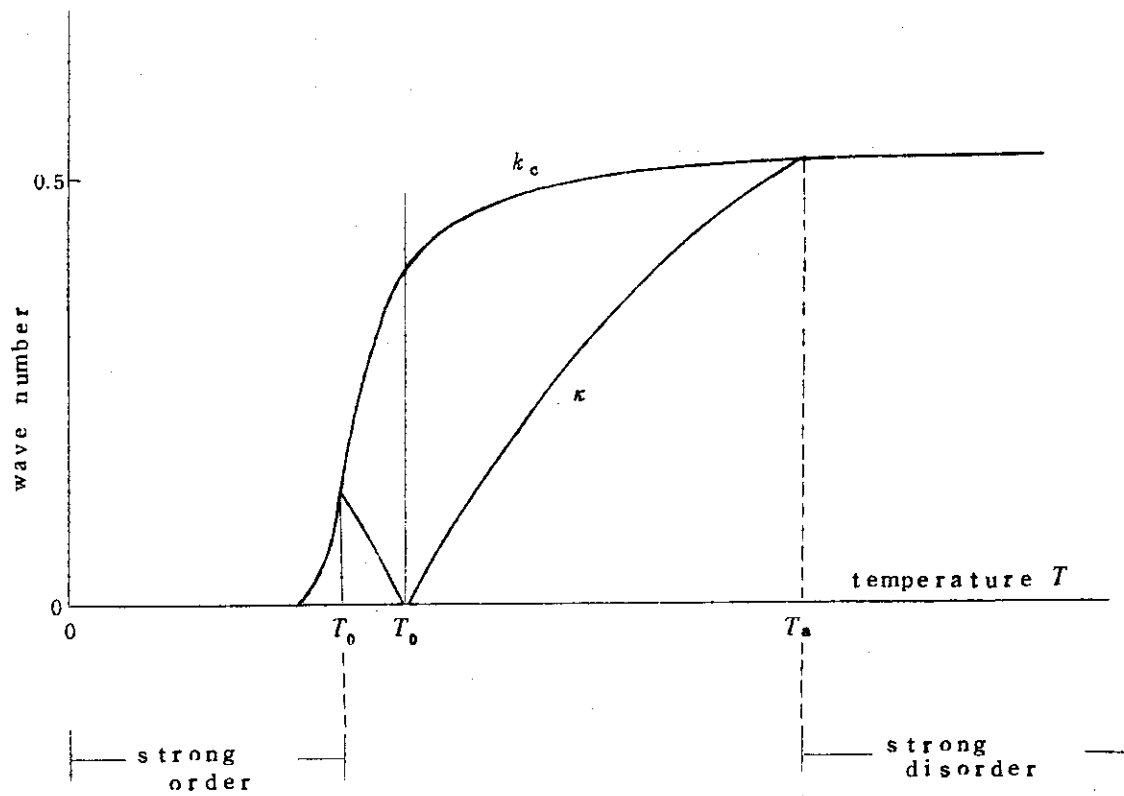


Fig. 1 Coherence range (k_c) and correlation length (κ) as functions of temperature. The case of 3 dimension. (Schematic)

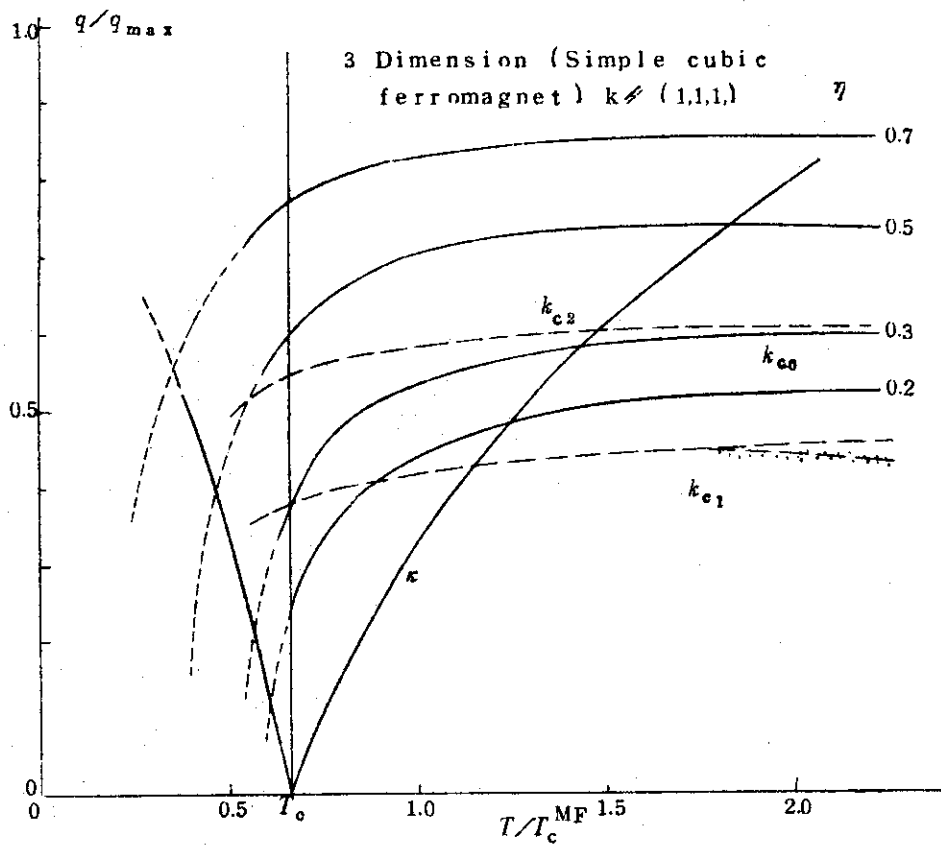


Fig. 2 Characteristic lengths as functions of Temperature (3 dimension)

κ : correlation length

k_{ci} : coherence range (k_{c0} : static definition,

k_{c1} : appearance of the real part of the pole,

k_{c2} : transition from propagating to non-propagating excitations)

T_c^{MF} stands for the critical temperature according to molecular field theory.

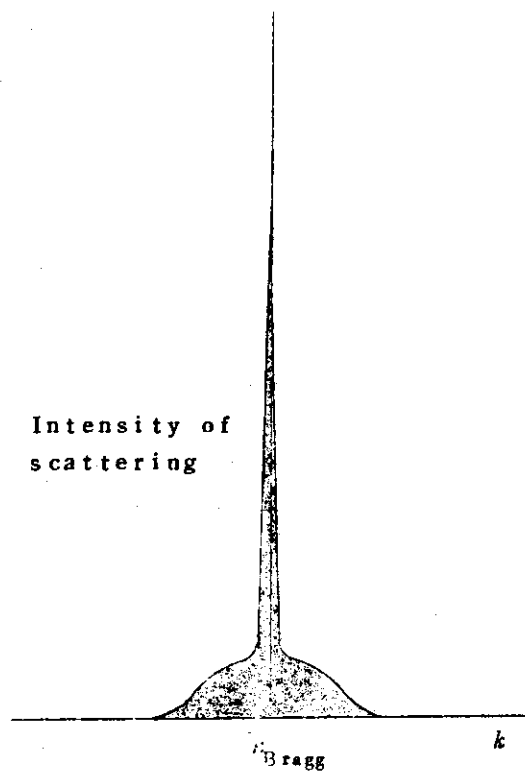


Fig. 3 Schematic representation of the Bragg peak and the diffuse elastic component appearing at the foot of Bragg scattering.

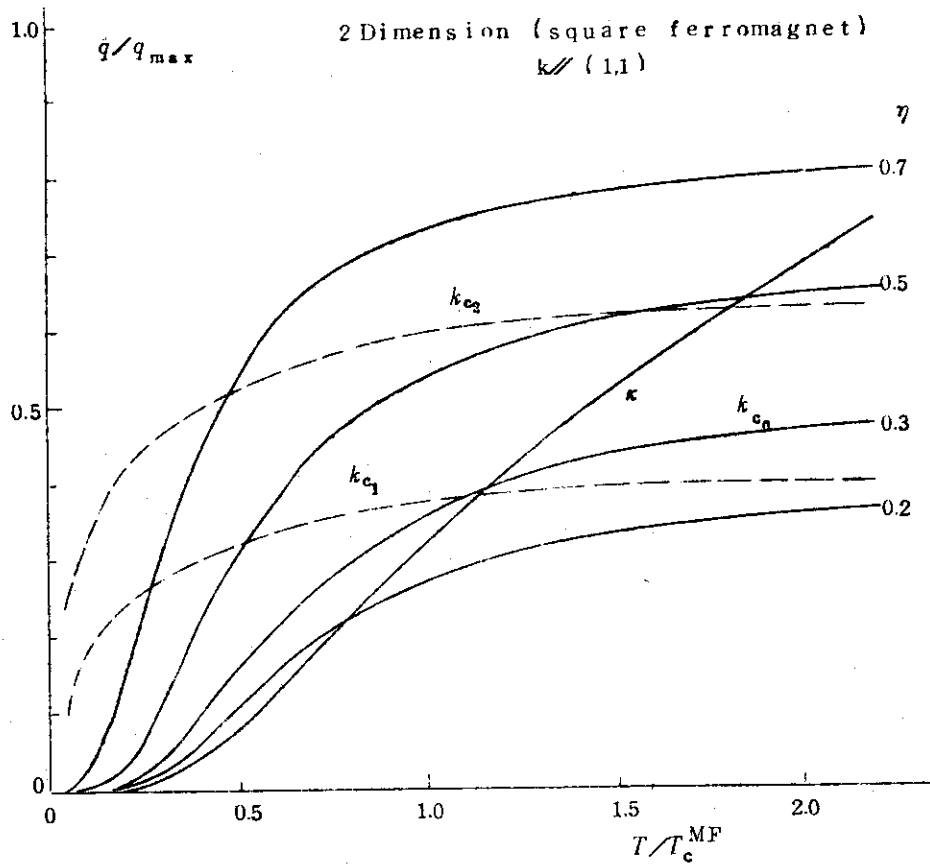


Fig. 4 Characteristic lengths as functions of Temperature (2 dimension)

κ : correlation length

κ_{ci} : coherence range (κ_{c0} : static definition,

κ_{c1} : appearance of the real part of the pole,

κ_{c2} : transition from propagating to non-propagating excitations)

T_c^{MF} stands for the critical temperature according to molecular field theory.

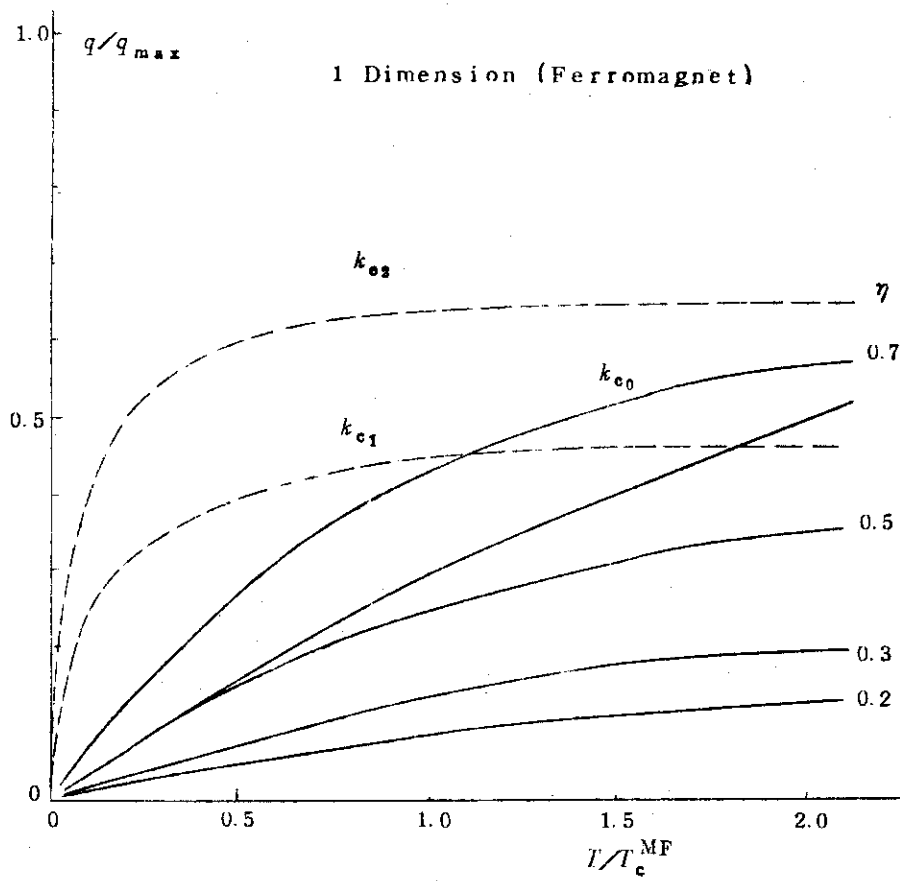


Fig. 5 Characteristic lengths as functions of Temperature (1 dimension)

κ : correlation length

k_{c1} : coherence range (k_{c0} : static definition,

k_{c1} : appearance of the real part of the pole,

k_{c2} : transition from propagating to non-propagating excitations)

T_c^{MF} stands for the critical temperature according to molecular field theory.

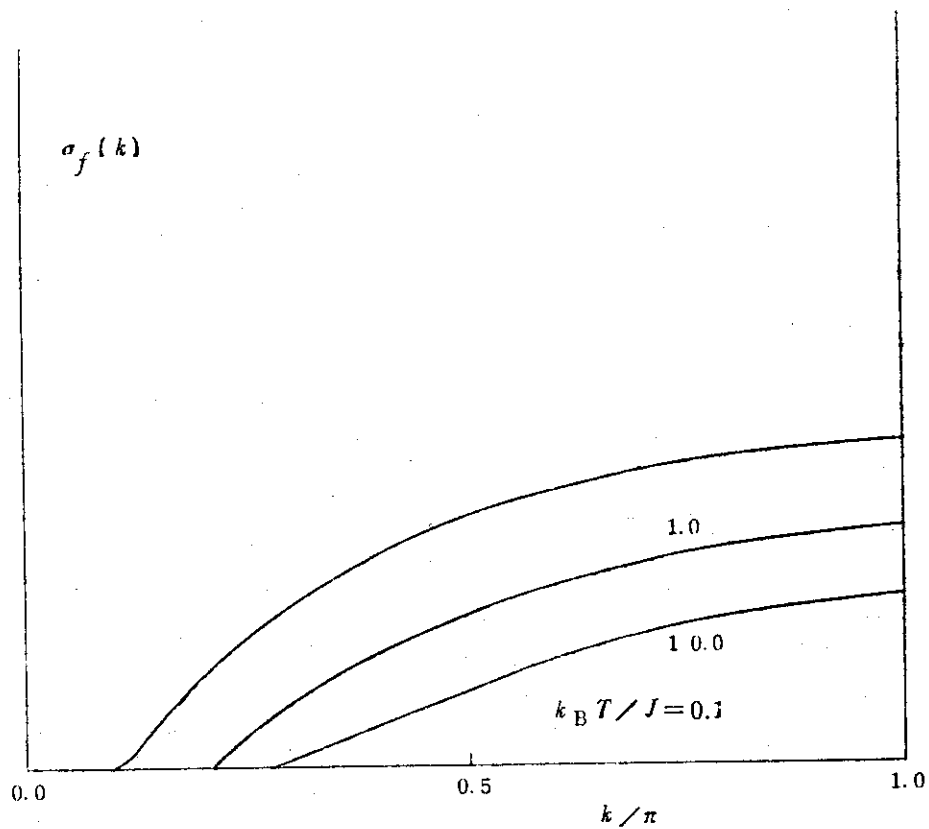


Fig. 6 Dispersion amplitude $\sigma_f(k)$ as a function of wave number k .
(1 dimension, schematic).

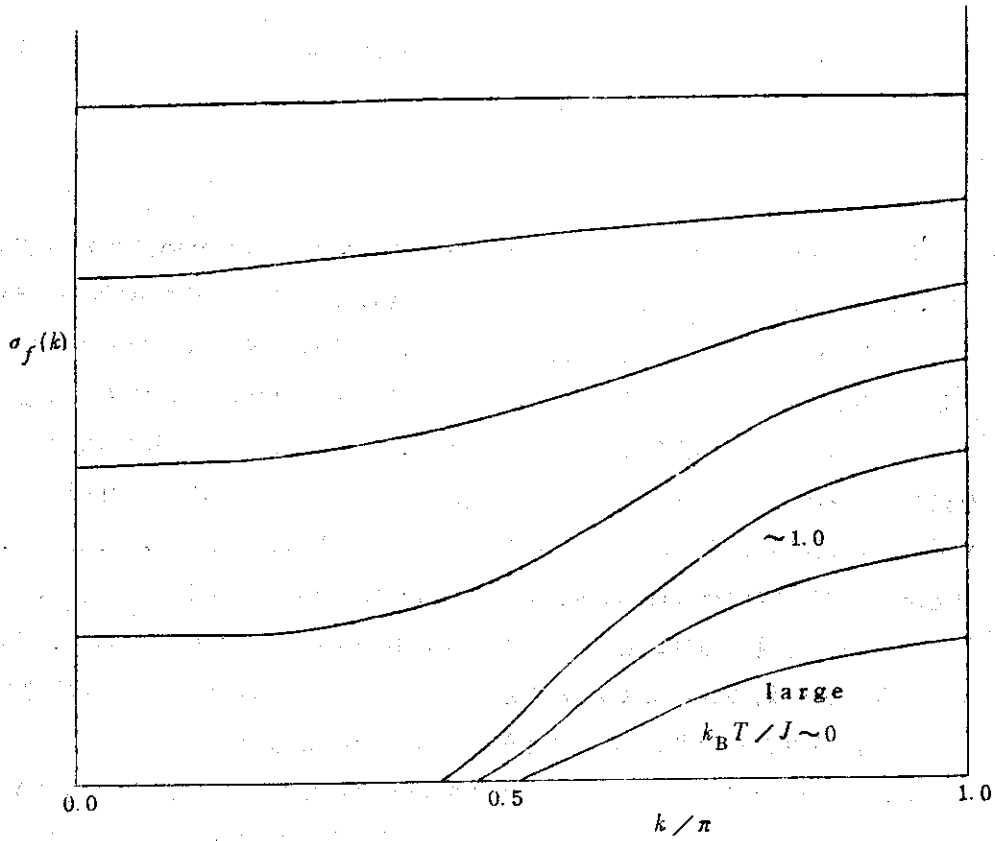


Fig. 7 Dispersion amplitude $\sigma_f(k)$ as a function of wave number k .
(3 dimension, schematic).

2.2. 2次元XY性強磁性体 K_2CuF_4 の臨界散乱

東大物性研 平川 金四郎

1. はじめに

XY型磁性体は他のHeisenberg型やIsing型の磁性体ではみられない独特の性質を示す。にもかかわらず、XY型磁性体について、この特異性を意識した上での詳細な実験的研究を行なった例はまずないといってよい。その特異性というのは、Ising磁性体が縮退のない状態で T_0 において instability をおこすのに対し、XY型では縮退のある状態で T_0 にもちこまれることにあるといつてよからう。XY型磁性体は松原、松田によりその振舞が格子模型(格子常数 a)の立場に立った $liq. He^4$ と同等であることが示されている。¹⁾ 即ち He^4 における $\frac{h^2}{2ma^2}$ はXY型の J に相当し、原子間ポテンシャル $V(r)$ は J' に相当する。ここで J, J' はそれぞれ有効交換相互作用常数を diagonal J tensor でかいた時の $J_{xx} = J_{yy}, J_{zz}$ である。当然 T_0 の性格は普通の磁性体とは質的に異り、Bose凝縮で特長づけられ、 T_0 以下において大きい零点振動の効果が出てくるものと期待される。しかし勿論現実には理想的なXY性磁性体はおろか、多少ともそれに近い性質をもつものを探し求めようとする、その数の多いものではなく、これが今迄あまり実験がなされていない理由であろう。しかしXY性が余り強くなくとも、確実にそれがまじっておれば、 T_0 のごく近傍での物理的性質は異方性の大きさにはよらず、むしろ対称性のみで定まるから、 T_0 のごく近傍をしらべるとか、あるいは低次元性でXY性をもつものに着目すれば、 T_0 近くの可成り広い温度領域においてXY性固有の性質が観測されるかもしれない。このような理由で K_2CuF_4 の臨界散乱をしらべてみた。

K_2CuF_4 は $S = \frac{1}{2}$ の強磁性体 ($T_0 = 6.25K$) である。²⁾ 結晶構造は2次元性反強磁性体 K_2NiF_4 と同型の正方層状格子である。 K_2CuF_4 は T_0 以下で total entropy の $\frac{1}{4}$ をすでに食っているので余り良い2次元性をもつとは言えないが、2次元性が強いことには間違いなからう。異方性の大部分は異方的交換相互作用から来ていると思われる。 $g_{\perp 0} = 2.30, g_{\parallel 0} = 2.08$ (計算では 2.00)²⁾ で、面内の異方性はトルク測定では検知出来ないほどに小さい。

帯磁率、比熱等から推定される J を用いると、異方性 energy と交換 energy の比は約 10^{-2} である。単結晶の質によって散乱の様子が大巾に変るようである。蒸留によって出来た良質と思われる結晶(約 300mg)について測定したが、結晶が小さいために統計誤差が大きく、本当は発表出来ない段階であるが、中間報告としたい。したがって今後の測定で大巾にデータが変ることもありうることをお断りしておく。

最も核散乱が小さい割に、磁気散乱が大きいのは (004) 反射であるから、これを自発磁化の温度変化の測定として用いた。次に (004) を通る $\langle 00l \rangle$ 軸にそって scan し、またその上の任意の点としてとった (003.5) を選んで、その点を通して ridge (00 l) を垂直に横切る scan をやりその温度変化から、 c 面内の correlation の温度変化をみることにした。

2. 測定結果

自発磁化を与える(004)反射の反射強度を温度の関数として示したのが第1図である。磁化測定では $g=2.3$, $S=\frac{1}{2}$ とした値に非常に近い飽和磁化が0 Kへの外挿において求められているが、われわれの中性子散乱の測定では、散乱強度は0 Kへ外挿すると $\frac{1}{2}$ 程度に減少している。しかし内面にスジのみられるような不良な結晶で測定するとむしろ計算通りの強度が出てくる。この点は最近大型の良質の結晶について測定し直してみるとやはり $S=\frac{1}{2}$ とした期待値よりも小さい値が出ることが分った。

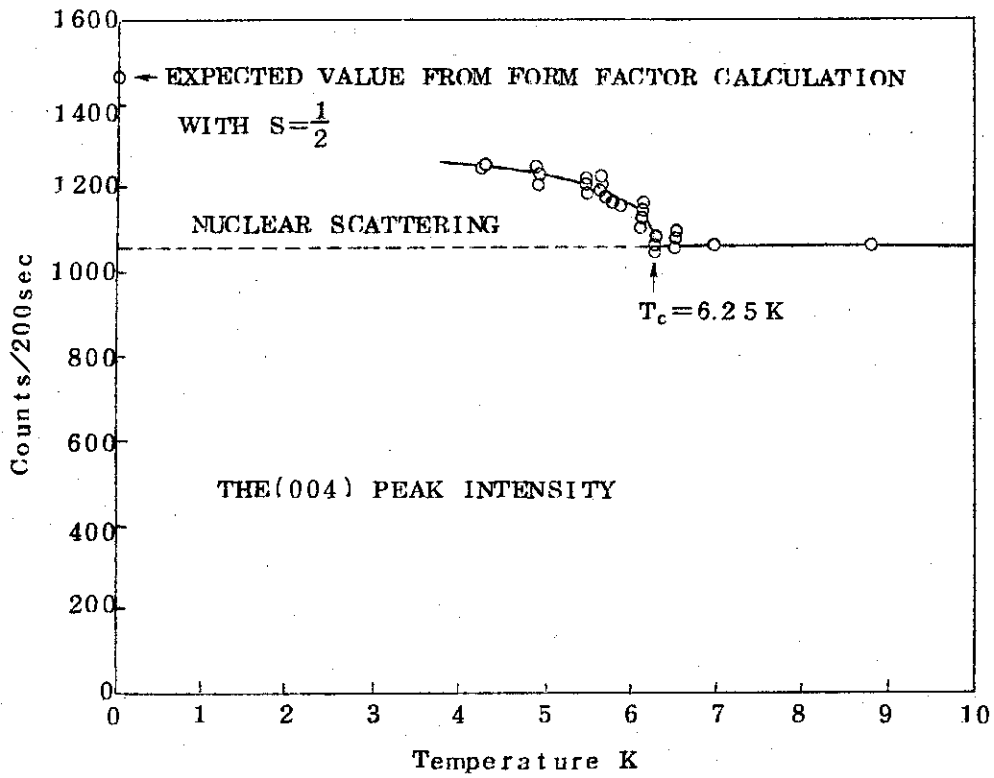
次に2次元性からくると思われる(00 ℓ)ridgeにそってscanすると、悪い結晶では結晶のimperfectionによると思われる原因のよく分らないpeakが出るということが分った。そのような点をさけて(003.5)を横切るscanをやった。(003.5)においても中央のpeakは多少結晶のimperfectionから来ているものが混っていると思われる。したがって温度変化する部分にのみ着目されたい。第2図にその結果を示す。 K_2NiF_4 のような2次元性の強い磁性体ではridgeの形および強度は T_N 付近で著しく変化する。すなわちridgeは T_N で最もsharpになり、且つpeak intensityは T_N で最強となり T_N 以下で急速に低下する。 K_2CuF_4 はこれとは非常に対照的である。高温から T_C に向って温度を下げてゆくとゆっくり強度が増大するが強度は T_C で極大にならず(第3図)低温でさらに増大する。奇妙なことには、 T_C の直下で弱いサテライトが両側に現れることである。このことは c 面内に約60 Å程度の何らかの週期性が現われることを意味するが、それ以上のことは何も言えないのが現状である。

3. むすび

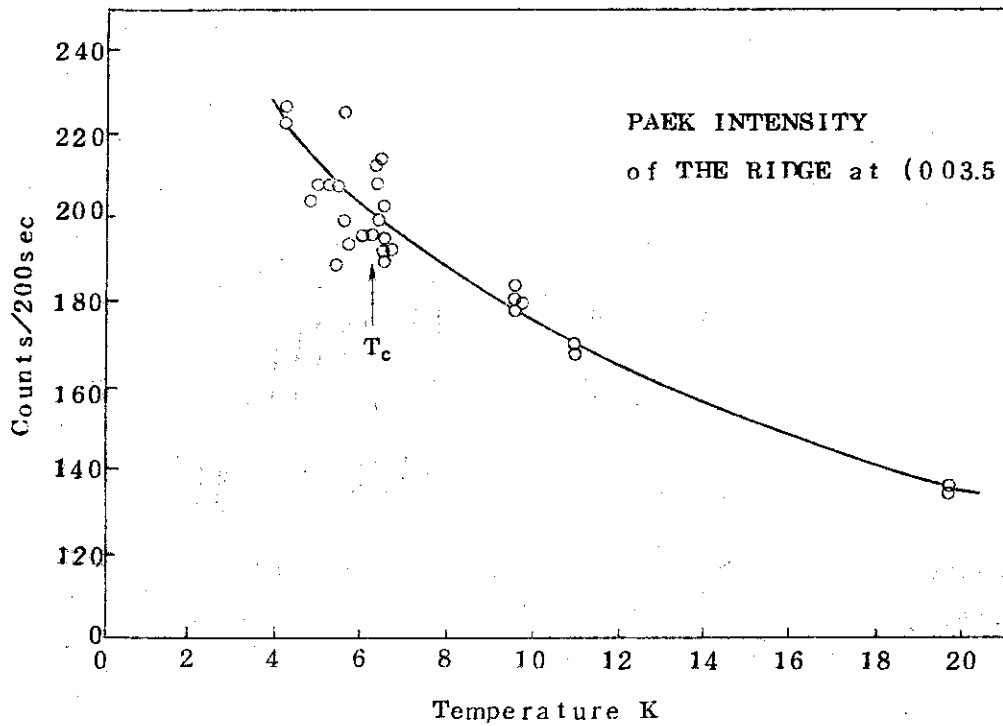
以上の実験はほんの序の口にすぎないが、XY磁性体は従来の磁性体のように、 T_C または T_N で鋭い臨界散乱のピークが出るのとは定性的にも可成り異りそうである。また磁化の減少については、もし完全なXY性磁性体(3次元)であれば、強磁性体でも相当のスピン収縮があることが知られているので、³⁾この実験が事実とすれば面白い問題であろう。しかしこの減少がXY性のためか2次元性のためかは今のところ明らかではなく、より低温にすると $S=\frac{1}{2}$ として計算される強度に近い値にまで急上昇するのではないかとも思われる。 T_C 直下で現われるサテライトpeakの出現の理由は全く不明であるが、その他にも奇妙な散乱が T_C 近傍で出て来ているので今後この方面の解明に努力したいと考えている。

参 考 文 献

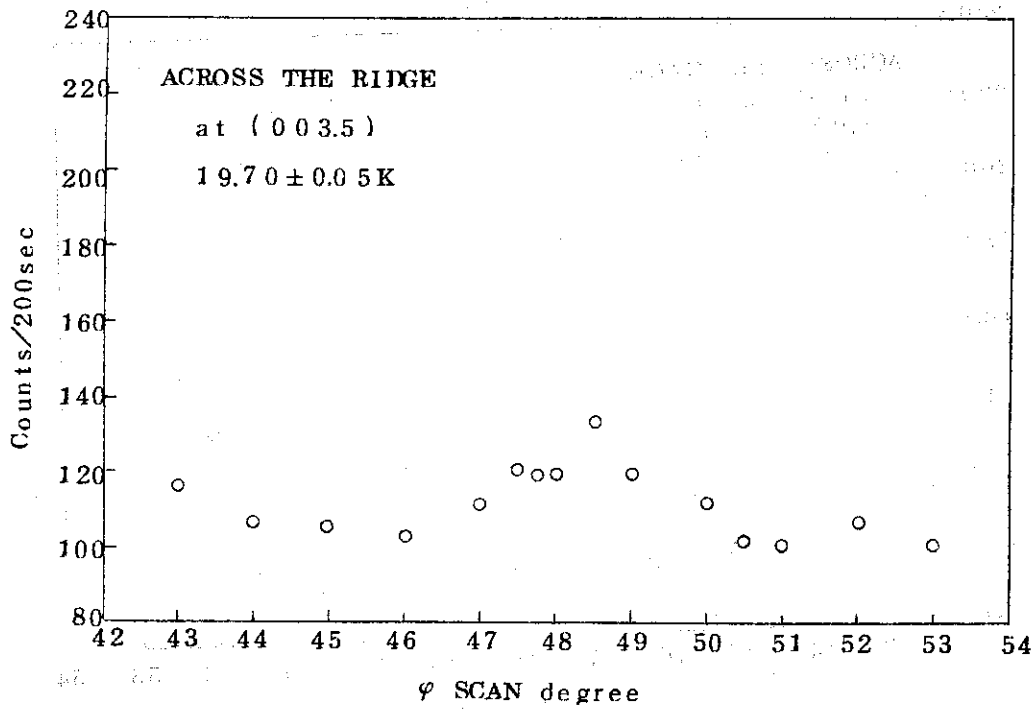
- 1) T.Matsubara and H.Matsuda : Progr. theor. Phys. 16 (1956) 569.
- 2) I.Yamada : 物性研短期研究会報告, 低次元磁性体のスピン相関 II, 昭和46年5月.
- 3) T.Oguchi : J.Phys. Soc. Japan 30 (1971) 988.



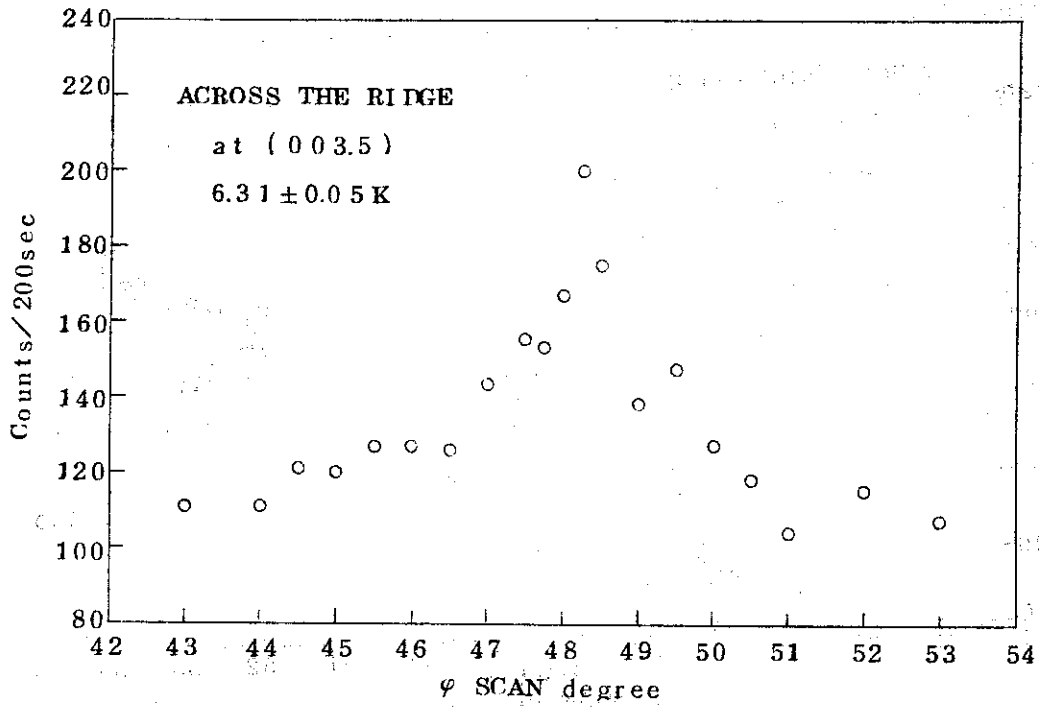
第1図 K_2CuF_4 の (004) intensity の温度変化。



第3図 第2図における中央の peak intensity の温度変化。

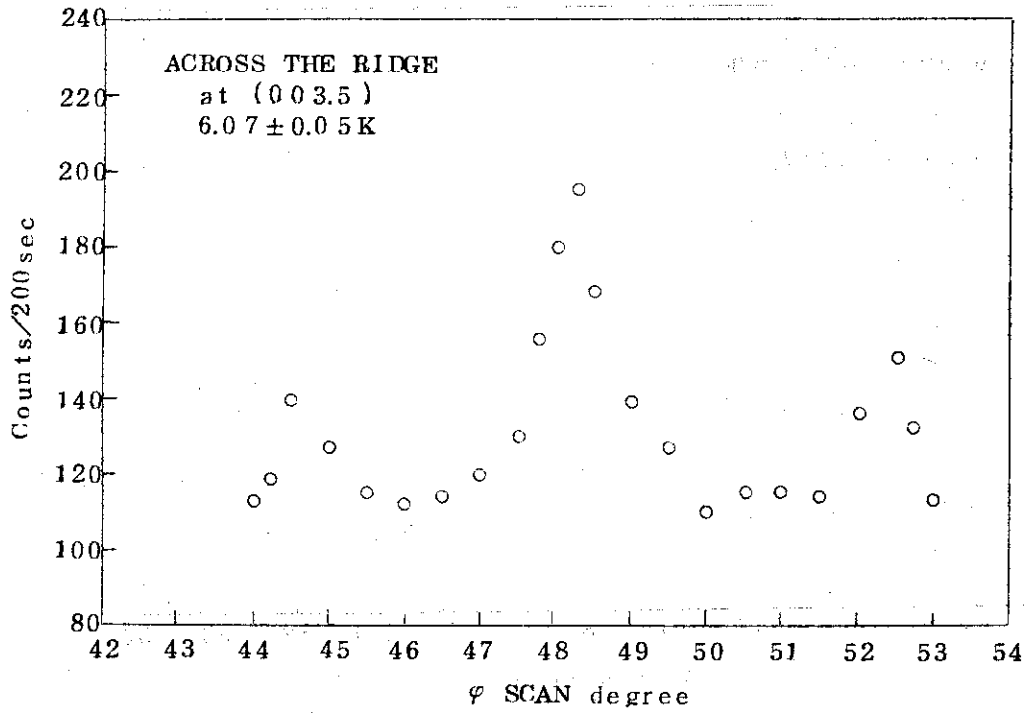


(1)

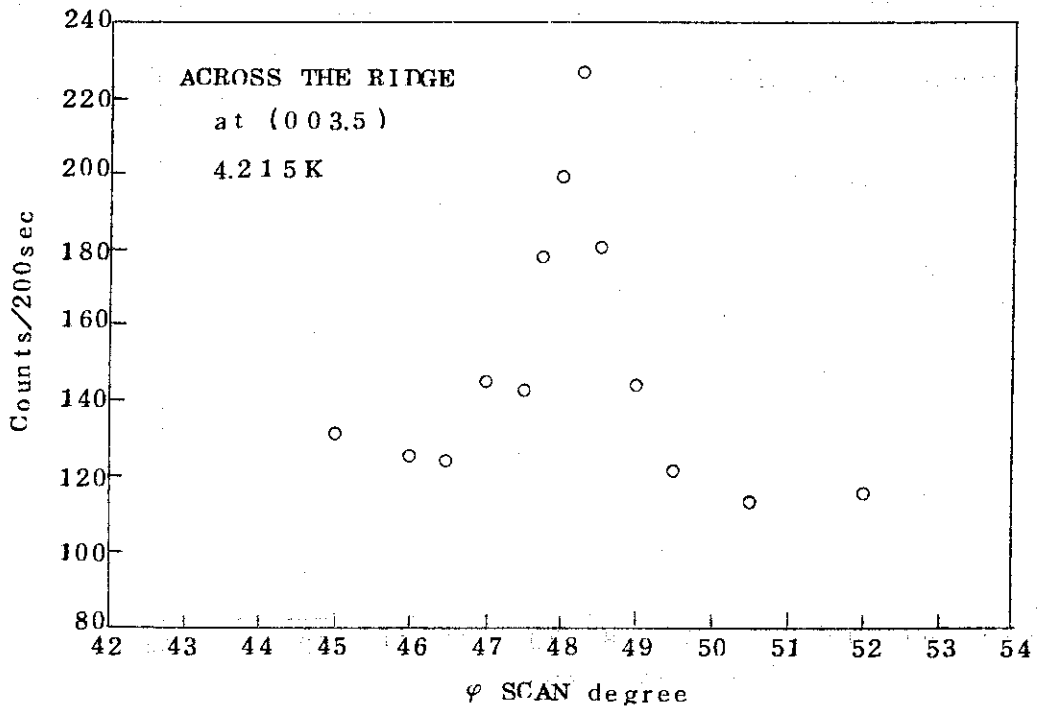


(2)

第 2 図 (その 1)



(3)



(4)

第2図 (003.5)の逆格子点を通り a^* 軸方向に scan(φ . scan) した時の2次元性を表わす intensity ridgeの横断面の温度変化。

2.3 格子の不安定性について

阪大理学部 金 森 順次郎

相転移に伴う格子の変形については、強誘電体での soft mode の研究がまずあげられるが、ここではその問題には立ち入らない。それとは違った分野での格子の不安定性に関連した問題を 2, 3 とり上げたい。

山田氏の報告で議論される NH_4Cl , NH_4Br 等での相転移あるいは筆者の協力的ヤーン・テラー効果の議論に共通しているのは、格子中のイオンあるいは原子の変位に対応する格子振動の自由度のほか、たとえば NH_4 分子の回転運動なり、ヤーン・テラー効果における縮退した電子状態のような別の自由度があり、これらが格子振動との結合を通じて互いに相互作用を及ぼす結果協力現象が起きることである。このような場合、秩序状態では格子が大きく変形し、その変形に対応した格子振動のモードが一般に soft mode となる。しかし相転移自身はときには 1 次相転移となるがその場合でも、仮想的な 2 次相転移の転移温度はかなり近いところにある。このような場合、中性子線回折によって、soft mode のみならず、格子振動以外の自由度での励起に相当したモード等を観測することができる筈である。またその分散、エネルギーのぼけ等は、多くの興味ある問題を提供すると思われる。

別の自由度と格子振動との結合のもう一つの例として一次元性の有機分子の結晶での dimerization をとり上げたい。TCNQ あるいは TMPD と呼ばれる radical が一次元的にならな結晶は、その方向では電気伝導度がかかなりよいことで知られている。これらの物質では、分子の配列が二つづつ対になるいわゆる dimerization を起すものとそうでないものがあることが知られている。dimerization は一つの相転移として起るが、これは実際の結晶では、1 次元的にならな分子の鎖が他の鎖と相互作用して 3 次元性をもっているためであろう。あまりはっきりとした実験データはないが、一般に dimerization を起したものは帯磁率は温度が下ると小さくなり、また電気伝導度も低い。一方 dimerization を起さないものは帯磁率は小さくならないでむしろ低温で増加する。また高温での電気伝導度も良い。これらの結果は、いわゆる Hubbard 模型に格子の変形 (dimerization) の可能性をつけ加えたもので統一的に解決できるように思われる。この模型では電子間のクーロン相互作用を、同一原子軌道内での反平行スピンの間の相互作用の形でとり入れている。そのクーロン積分を U とし、一方バンド巾を特徴づける transfer integral t を導入すると、格子の変形を許さないときは、低温では系は反強磁性的になることが知られている。 $U \gg |t|$ では、温度を上げると反強磁性状態がこわれて常磁性状態にまずなるが、そのときは系はまだ絶縁体に近い。さらに温度を上げて温度が U に近くなると電子が自由に原子を渡り歩くようになり金属となる。ここで dimerization を考えると、 U があまり大きくないときには、低温では反強磁性状態になるよりも dimerization を起して (diamagnetic な状態で) 絶縁体となることが期待される。

これは Peierls instability とよばれるものである。 U と t の相対的な大きさおよび格子の弾性定数との兼ね合いで, dimerization を起して diamagnetic になるか, 格子はそのまま反強磁性となるかが決るように思われる。

このような系での中性子非弾性散乱の実験は, 格子系および電子系での励起について重要な情報を与えてくれることが期待されるが, 今のところ理論的に何か期待されるかがまだ明らかでない。itinerant electron の系と格子の相互作用という意味で, 最初に述べた他の自由度と格子との結合の一つの例となるだろう。

参 考 文 献

T C N Q 等については P.L.Nordio, Z.G.Soos, H.M.McConell:
Ann. Rev. Phys. Chem. 17 (1966) 237 にくわしい。

2.4 ソフト・モードと中性子非弾性散乱の研究

名大工学部 原 田 仁 平

1. まえがき

最近、中性子非弾性散乱による強誘電物質、特に変位型強誘電体として知られている物質、の研究が主に Brookhaven 研究所において相次いでなされてきた。そして、その物質の相転移の機構がより微視的な立場でとらえられる様になった。ここでは、それらの相転移を理解するための鍵と考えられているソフト・モードと、それに関連する中性子線による研究についての背景を述べ、次に筆者が関係したチタン酸バリウムの研究から得られているこの物質のソフト・モードの特質について述べる。そして、本研究会における強誘電体に関する話の糸口となれば幸である。

2. ソフト・モードと中性子非弾性散乱の研究

ペロブスカイト型結晶において見出されている多くの相転移は、ある特別なフォノンの固有振動数が高温側から相転移点に近づくにしたがって低くなり、ついには0となって、そのフォノンのモードが凍結するためであるという考えで最近理解されている。この考えは1960年頃 Anderson¹⁾および Cochran²⁾がそれぞれ独立にチタン酸バリウムの130℃ 近辺に見られる強誘電的相転移(特に、その転移に伴って生ずる常誘電相での誘電異常)を解釈するために提案したものである。

静的誘電率を ϵ_0 とすると、 ϵ_0 は一般化された Lyddene-Sachs-Teller の式^{2,3)} によって波数 $q=0$ の光学的フォノンの振動数 ω_j と次式によって結ばれている。

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \prod_{j=1} \left\{ \frac{\omega_{j,q=0}^2(\text{LO})}{\omega_{j,q=0}^2(\text{TO})} \right\}$$

ここで、 j はフォノンの分枝を表わし、TOおよびLOは光学的フォノンのそれぞれ横波および縦波の区別を示すものである。この式にもとづくと、誘電率についての Curie-Weiss の法則は次式の様な温度依存を持った1つの光学的横波のフォノンが存在することで与えられることになる。

$$\omega_{j,q=0}^2(\text{TO}) = A(T - T_0)$$

一般的にいて、フォノンの固有振動数がこの様な温度変化をすることそれ自身、非調和性に原因しているとみられるが、具体的にペロブスカイト型のイオン結晶の場合は、4次の非調和項を含んだ近接原子間力と電気的なクーロンによる遠距離原子間力が転移点近傍で、そのモ

ードに対し互に打消し合い固有振動数が低くなるものと理解されている。この様な相転移に直接関係し、温度が下ると共に低くなるフォノンの分枝が通常ソフト・モードと呼んでいるものである。

この理論に対し、実際的に興味ある点は、まずソフト・フォノンの存在を確認することにある。次に相転移に直接関係するフォノンのモードと転移後に見出される結晶構造との対応関係を調べる問題であろう。実験的研究は赤外吸収、ラマン散乱⁴⁾ 電子線ならびにX線散漫散乱^{5,6)}の解析などにより、このモードの存在を確認する実験が行なわれている。しかし、波数 q に対する固有振動数の分散 ω_q の温度変化を直接得られるという点で、またその動的な振舞を解析出来るという立場から中性子の非弾性散乱による研究はすぐれた手段であるということはいまでもない。

中性子線による最初の研究は、特に強誘電的相転移は見られないが、 $BaTiO_3$ と同種の誘電異常のあることが知られている $SrTiO_3$ についてR.A.Cowley⁷⁾により行なわれ、そのソフト・モードの存在が実証された。続いて $KTaO_3$ ⁸⁾についてもソフト・モードが検出され、その後相転移が実在する $BaTiO_3$ ^{9,10,11)}、 $PbTiO_3$ ¹²⁾の物質について詳しい研究がおこなわれた。これらはブリルアン領域で、その中心にあるフォノンが不安定になり強誘電性の発生をうながすものであるが、その他にブリルアン領域の境界にある特殊なフォノンの凍結による超格子構造への相転移が見出されている。この例として $SrTiO_3$ の110Kの転移があげられる。これはUnokiとSakudo¹³⁾により最初ESRの実験結果から予想された事であるが中性子による最初の確証はShiraneとYamada¹⁴⁾により行なわれた。波数 q がブリルアン領域で $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \cdot a^*$ の境界にあり、 Γ_{25} の既約表現で与えられるフォノンの不安定性によるものである。同じ様な種類のソフトフォノンの凍結による相転移はその後 $KMnF_3$ ¹⁵⁾、 $LaAlO_3$ ¹⁶⁾等の物質で相次いで見出されている。

これらの研究のうち初期のものは主にソフト・モードが存在するか否かに重点が置かれていたとみることが出来る。その存在が確かめられた以後は、先にも述べたようにソフト・フォノンの存在自身が非調和性に原因するものであるので、フォノンの振動数の温度変化のみにとどまらず、特に相転移点近傍でのフォノンの減衰を調べる問題が中心的話題になっている。これは中性子散乱の実験において、散乱のエネルギーに対する強度分布を装置の分解能を考慮して詳細に検討することである。

ここで述べたように、ペロブスカイト型結晶で起る相転移は $BaTiO_3$ のようにブリルアン領域の中心にあるフォノン($q=0$ のこと)の凍結と、 $SrTiO_3$ の110Kで代表される境界フォノンの凍結の2種類に分類出来る。特に境界フォノンの転移点近傍での研究は $KMnF_3$ についてGesliらによって詳しい研究¹⁷⁾がおこなわれ、その報告が後であるので、次節では $BaTiO_3$ にみられるソフト・フォノンの特色を他のペロブスカイト、すなわち $KTaO_3$ 、 $SrTiO_3$ ならびに $PbTiO_3$ と比較しつつ特徴ある点の解説を行なう。

3. BaTiO₃のソフト・モード¹⁾

BaTiO₃の $q=0$ を中心としたソフト・モードの特徴はフォノンの固有振動数 ω_q ならびに減衰項 Γ_q が q -空間でいちじるしい異方性を示す点にあると思われる。これをSrTiO₃, KTaO₃の結果と比較すると、この様な異方性はこれらに対して認められていない。一般に用いられる“ Q -一定”の方法により容易に $q=0$ を含むソフト・フォノンの散乱強度は共鳴型として観測されている。かつ測定されるピークの半値巾は δ -関数的なフォノンの分散曲線を仮定し、装置の分解能を考慮するだけでかなり良く再現されるので、これらのソフト・フォノンに対し減衰は無視出来る。このことから、ソフト・モードの固有振動数が温度依存性を持つにもかかわらず、各温度ごとに充分良く調和近似が成り立っていると判断されている。

一方、この様をはっきりした共鳴型の散乱はBaTiO₃の場合 $q=0$ を含め、[100]方向のフォノンに対して得られていない。そのため、強誘電的相転移を起す問題の $q=0$ のフォノンの存在自身にも一時疑いをもたれたことがある。しかしながら $|q|$ が小さい所で[100]方向以外の光学的横波のフォノンの分散を調べたその後の研究によって、例えば[011]方向でかつイオンの変位が[011]方向にあるフォノン、あるいは[111]方向の横波のフォノンでは“エネルギー一定”の方法を用いると共鳴型と見られる散乱強度分布がやはり観察されることがわかった。この様に“エネルギー一定”の方法によって初めて観察されるのは振動数に関する分散曲線が $q=0$ から遠ざかるにしたがって急激に増加することに原因している。

1図で Σ_1 および A_1 で表わされ、 $|q|=0$ で低い振動数を持ち急に高くなる分散曲線がこれらに対応するものである。この“エネルギー一定”の方法で測定して得られた、 $\hbar\omega=10$ meV および7 meV に対して与えられる散乱強度分布を2図に示す。実線は1図の分散曲線を δ -関数と置いて、装置の分解能関数をたたみ込むことにより散乱強度分布を再現したものである。この場合異方的分散曲線はこの計算に考慮されている。しかし $|q|=0$ の近傍での複雑なフォノンの振舞の不明瞭さがあるので多少の不一致はやむを得ないとしても、 q が負および正の位置に2つの山が再現され、かつ全体の半値巾が測定巾とかなり良い一致をしめしている。このことは、これらの方向で分散曲線は急勾配ではあるが、SrTiO₃等でみられた様に減衰項を特に仮定する必要はなく、いわゆる準調和近似で置き換えてよいフォノンの存在を示しているものである。かつ $|q|=0$ のフォノンの振動数をこれら $|q|\neq 0$ の実測値から外挿することが出来る。

分散曲線は小さな $|q|$ に対して近似的に

$$(\hbar\omega_q)^2 = (\hbar\omega_0)^2 + A \left(\frac{q}{|q|} \right) \cdot q^2 + \dots$$

の様に展開することが出来る。そこで、この近似式を用い、[011]と[111]方向に対して実測された分散曲線から $\hbar\omega_0$ および A の値を求めた結果が150℃の温度に対し次の様与えられる。

$$A[011] = 4750 \pm 300 (\text{meV}\text{\AA})^2$$

$$A[111] = A[011]$$

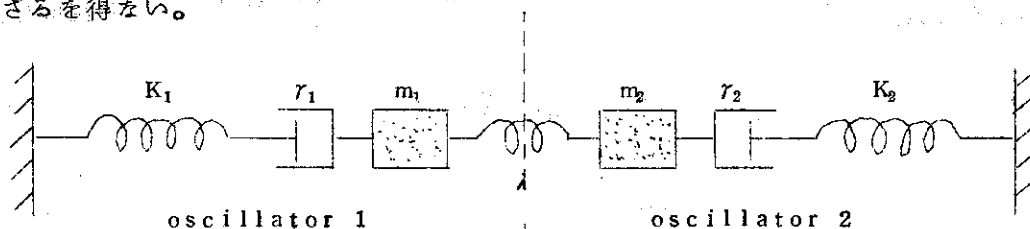
$$\hbar\omega_0 = 3 \pm 1 \text{ meV}$$

後で述べる $[100]$ 方向の $A[100]=972(\text{meV}\text{\AA})^2$ の値と比べると、これらの方向では非常に大きいことが注目される。また、不明瞭であった $q=0$ のフォノンの振動数がエネルギーに直して、ともかく 3 meV 付近にあることが明らかにされた。

一方、 q が $[100]$ 方向にある様なソフト・モードの振舞であるが、“ Q —一定”の実験方法を用いた中性子散乱の結果は極めて常識と異なるものが得られる。

$q=0$ では測定が困難であるが有限な $|q|$ の値では、実測する逆格子点によって散乱強度分布はいちじるしく変って観測される。 $|q|=0.2\text{ a}^*$ に対する測定例を3図に示す。この図では通常 $\omega=0$ の位置を山の中心として現われる非干渉性散乱の部分は差引いて、除いてあるので、すべてが意味ある散乱と解釈してよいものである。図の(A)のように (022) の逆格子点の近くで測定を行なうと、 $\omega=0$ の所に山をもつ過減衰状態で表わされるフォノン (overdamped phonon) の存在と、明らかに音響学的横波のフォノンとして同定出来る 8 meV 近くのやゝ共鳴型山が観察される。しかしながら (122) の逆格子点の近くで同じフォノンの測定を行なった(B)を見ると、これら2つの山の区別は出来なくなり、温度依存性もみられ、特に転移点の近くでは(A)において音響学的フォノンと同定された共鳴型の山も見られなくなっている。

この結果に対して、筆者らは過減衰状態の TO -フォノンと減衰項がわずかな TA -フォノンが直接的結合をしているためと解釈した。結合の結果 TA -フォノンと TO -フォノンによる中性子の散乱波は互に干渉をおこし、もはや2つの独立なフォノンからの散乱の単なる和であらわされなくなる。この干渉効果は2つのフォノンの構造因子の大小、およびそれらの符号が関係するので、逆格子点によって散乱強度分布が変わるわけである。この散乱過程は4図に示すような結合した2つの減衰振動子(実は、この場合一方の振動子の減衰項はその固有振動数に比べて大きく、他の減衰項は非常に小さい模型を考えればよい)に対する応答関数を求めることで容易に得ることが出来る。3図の実線は、この模型において、各フォノンの固有振動数、減衰項 τ 、および結合の定数 λ をパラメータとして、実験に合う様に最小二乗の方法を用いてえた結果である。散乱強度分布の逆格子点による相違、ならびに温度変化をかなり良く再現することができる。この解析で決められた $[100]$ 方向の q に対する振動数の分散曲線を5図に示してある。1図の $[110]$ 、 $[111]$ 方向に q を持つフォノンの分散曲線と比べると、この方向の振動数がいちじるしく低く、ソフト・モードの等振動数面は q の空間で $q=0$ を中心に、いちじるしく異方的であることがわかる。また、減衰項の同様な異方性もみられる。この様な意味で BaTiO_3 のソフト・モードの振舞は他のペロブスカイトで見出されるものと、かなり特殊であることが理解出来る。この実験結果に対し、固有振動数の異方性を取扱った理論的な唯一の仕事として Hueller¹⁸⁾ の記述があげられる。しかしながら過減衰の現象まで含めて、この物質の特質を各イオン間に働く力の何に起因するかを求めると、これらは今後の課題といわざるを得ない。



4. その他の話題

1. で、すでに述べた様にソフト・フォノンのモードを決定することは、通常の原子配置を決める静的な結晶構造解析に対し、いわば動的なモードの構造解析ということが出来る。¹⁹⁾ これは中性子の非弾性散乱の研究において、それ自身興味ある問題である。その他 SrTiO_3 ,²⁰⁾ KTaO_3 ,²¹⁾ および PbTiO_3 ,¹²⁾ などの物質ではソフト・モードが温度と共にその振動数が低くなるにしたがって、同じ既約表現に属するTA-フォノンの分散曲線をゆがめることが観察され、これも興味ある話題ということが出来る。これらの話題はこの解説では割愛するので、それぞれ原論文を参照して載きたい。

5. むすび

ペロブスカイト型結晶の相転移はソフト・フォノンの存在によって理解されるが、それら不安定なフォノンの発生する原因をさらに究明することが今後の課題と思われる。この場合、一つのアプローチとしてフォノンの転移点近傍での振舞を更に詳細に検討するのは重要であり、また得られる情報も多いことはいうにおよばないが、他のアプローチとして、この種のイオン結晶に関する格子振動の特性を基礎的な格子力学の立場から、イオン間に働く力の大きさを、それぞれの物質に対して検討し、かつその非調和性を追究することもあげられる。この後者の試みは昔から多くの研究者によるモデル計算があり、またフォノンの分散関係 $\omega_{\mathbf{q}}$ の実測値を用いての具体的な解析も Cowley⁷⁾ による仕事があげられる。この仕事は、しかしながら、ある特殊な方向に進むフォノンのみを用いている点で、この物質の特徴 (R点でのフォノンの凍結) を考え、現時点で見なおす時充分完結した格子振動の解析とはいえないように思われる。このような立場から比較的大きな試料の得易い SrTiO_3 について筆者は最近原研のグループとフォノンの測定を始めた。その具体的問題点および研究経過は飯泉氏により詳しい報告があるので、ここでこの稿をおわることにする。

参 考 文 献

- 1) P.W.Anderson : Fizika dielektrikov, Ed. G.I.Skanavi, Akad. Nauk SSSR Moscow (1960).
- 2) W.Cochran : Phys. Rev. Letters 3 412 (1959), Adv. Phys. 9 (1960) 387.
- 3) T.Kurosawa : J.Phys. Soc. Japan 16 (1961) 1298.
- 4) 赤外吸収, Raman 散乱による研究は数多くあり, 中性子線の実験と対比して興味あるものである。その解説も多いが次の1つをあげ, 個々の文献の引用は省略する。中村輝太郎 : 固体物理 3巻 11号 (1968) 553.
- 5) J.Harada and G.Honjo : J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 45.
- 6) R.Comes, M.Lambert, and A.Guinier : Solid State Commun. 6 (1968) 715, 7 (1969) 305.
- 7) R.A.Cowley : Phys. Rev. 134 (1964) A981.
- 8) G.Shirane, R.Nathans, and V.J.Minkiewicz : Phys. Rev. 157 (1967) 396.

- 9) G. Shirane, B.C. Frazer, V.J. Minkiewicz, J.A. Leake and A. Linz :
Phys. Rev. Letters 19 (1967) 234.
- 10) Y. Yamada, G. Shirane and A. Linz : Phys. Rev. 177 (1969) 848.
- 11) J. Harada, J.D. Axe and G. Shirane : Phys. Rev. B 4 (1971) 155.
- 12) G. Shirane, J.D. Axe, J. Harada and J.P. Remeika : Phys. Rev. B2
(1970) 155.
- 13) H. Unoki and T. Sakudo : J Phys. Soc. Japan 23 (1967) 546.
- 14) G. Shirane and Y. Yamada : Phys. Rev. 177 (1969) 858.
- 15) V.J. Minkiewicz and G. Shirane : J. Phys. Soc. Japan 26 (1969) 674.
- 16) J.D. Axe, G. Shirane and K.A. Müller : Phys. Rev. 183 (1969) 820.
- 17) K. Gesi, J.D. Axe, G. Shirane and A. Linz : Phys. Rev. B5 (1972) 1933.
- 18) A. Hüller : Z. Physik 220 (1969) 145.
- 19) J. Harada, J.D. Axe and G. Shirane : Acta cryst. A26 (1970) 608.
- 20) Y. Yamada and G. Shirane : J. Phys. Soc. Japan 26 (1969) 396.
- 21) J.D. Axe, J. Harada and G. Shirane : Phys. Rev. B1 (1970) 1227.

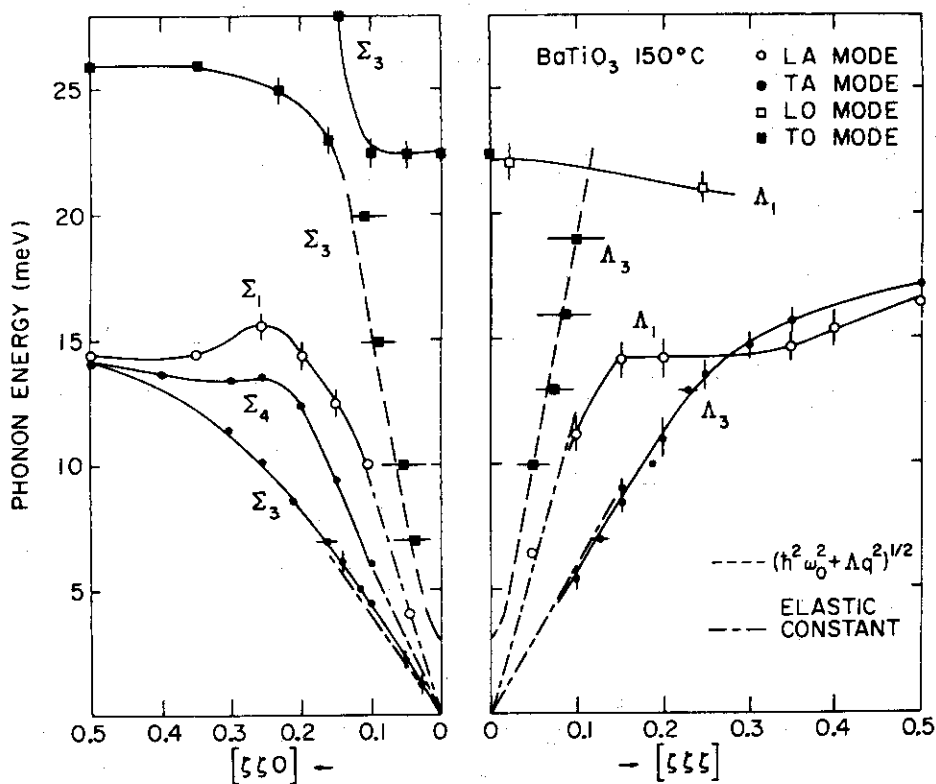


Fig. 1 Experimentally determined low-lying phonon dispersion curves for cubic BaTiO₃ along the principal symmetry directions. With the exceptions noted on the figure, the lines have no theoretical significance.

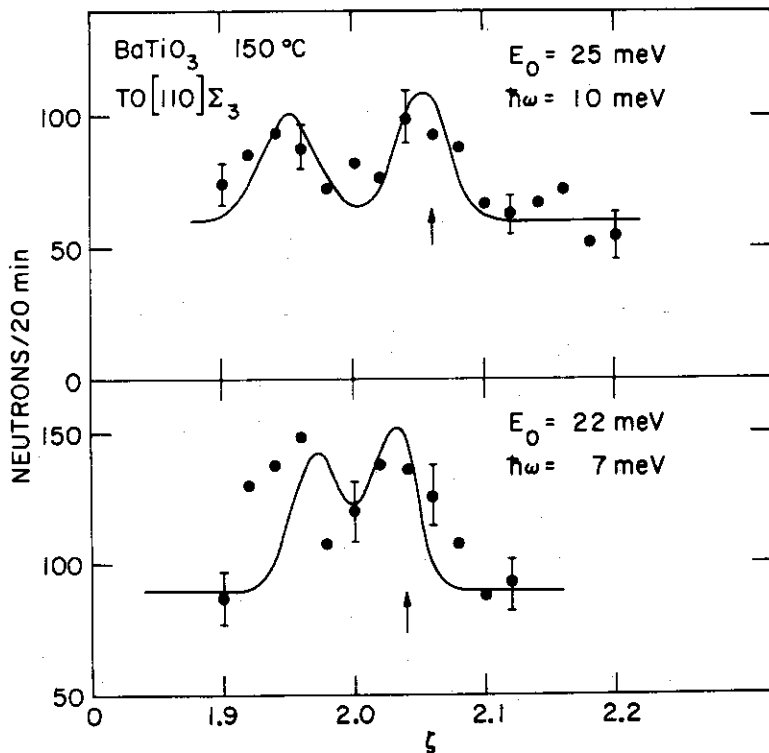


Fig. 2 Constant energy scans taken in a $(\xi\xi 0)$ path about the reciprocal lattice point $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ cut both sides of the TO phonon branch which rises sharply from its minimum at the reciprocal lattice point. Conventional energy scans at constant Q yield very broad peaks indistinguishable from the background in these instances.

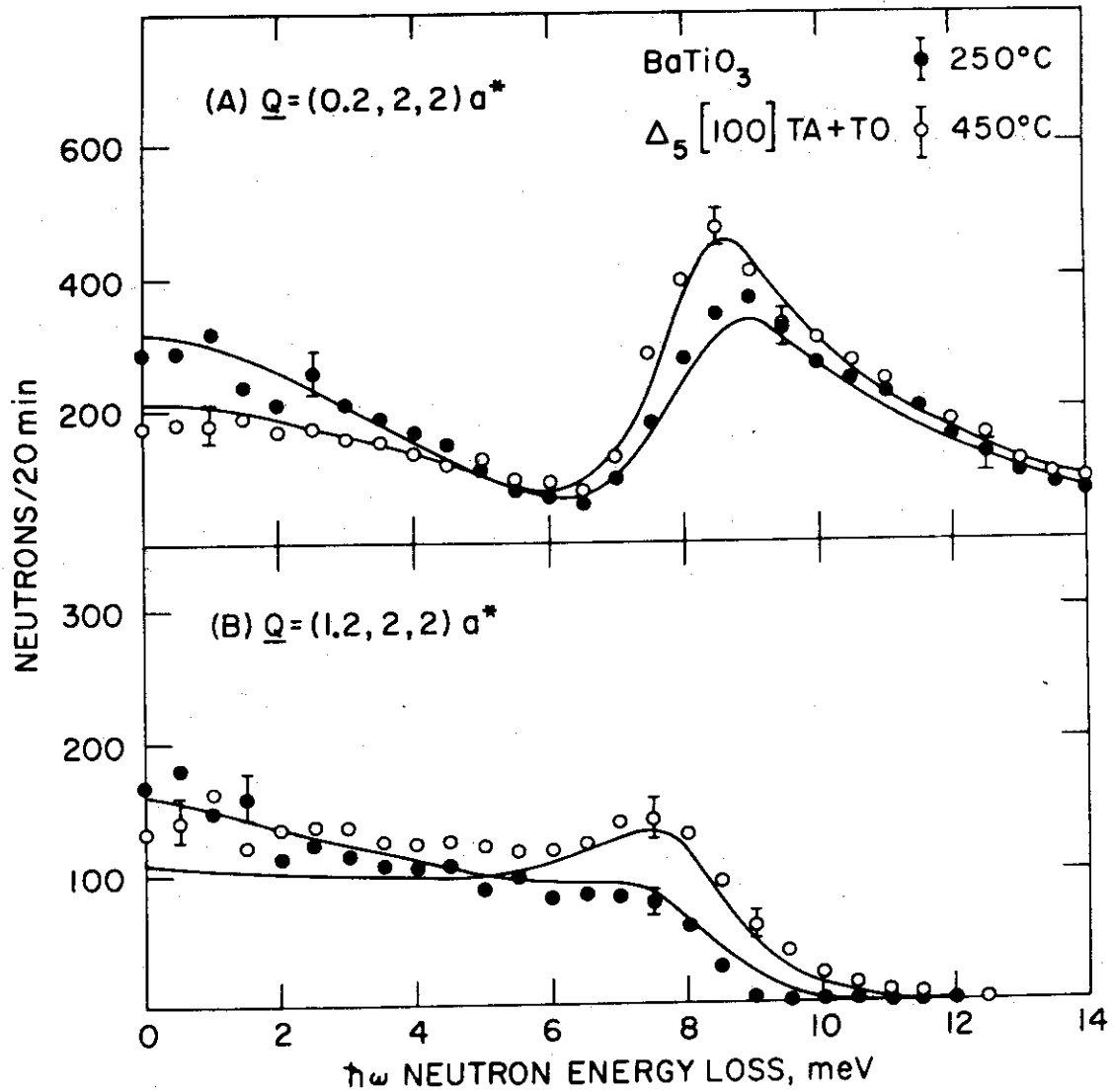


Fig. 3 Interference effects between TA and TO modes cause a shift in the apparent position and shape of the TA phonon when observed at different positions in the extended B.Z. The change from a resonant to an antiresonant situation results from a change in the phase of the neutron-phonon coupling constant (dynamical structure factor).

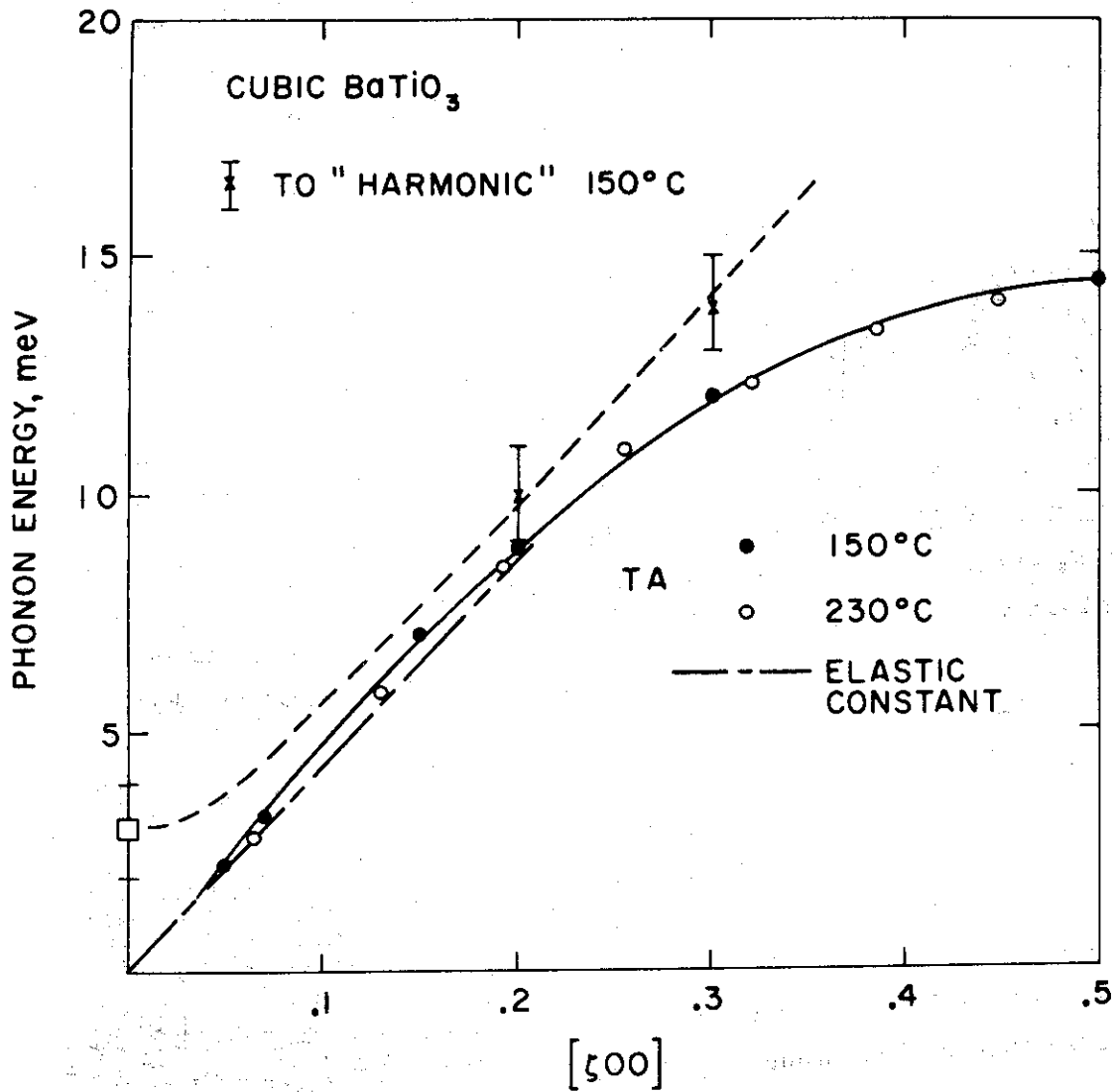


Fig. 5 Phonon dispersion curve for the TA and soft TO branches along [100]. For the acoustic branch (solid line) the observed mode frequencies are given. For the optic branch the quasiharmonic frequencies deduced from optical (\square) or neutron scattering (\times) experiments are given. The dotted line is of the form $(\hbar\omega) = (\hbar\omega_0)^2 + A|q|^2$.

2.5 KMnF_3 の格子不安定と相転移

-Z.B. soft phononの分散と damping -

原 研 下 司 和 男

KMnF_3 は SrTiO_3 などと同じく逆格子単位胞の境界上での soft phonon (Z.B. soft phonon) の不安定化によって反強誘電的な相転移を生ずる物質である。常温での cubic perovskite 構造は、温度の降下とともに 186.6 K で tetragonal に^{1~3)} さらに 91.5 K で monoclinic に^{1,2)} 転移する。このふたつの結晶構造の転移はともに Z.B. soft phonon の不安定化の結果格子振動の凍結によって生ずることは中性子非弾性散乱の実験によって明らかになっている。⁴⁾ すなわち、186.6 K の相転移は逆格子空間の $q = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) a^*$ (R点) での Γ_{25} mode の、91.5 K のそれは $q = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) a^*$ (M点) での M_3 mode の不安定化によってもたらされるものである。186.6 K の相転移は SrTiO_3 の 110 K 転移と全く同じ機構によるとされている。^{1,3)}

KMnF_3 の Γ_{25} , M_3 phonon mode のエネルギーは室温でもともに約 3 meV という非常に低い値をもち、すでに damping による有限の巾をもっている。⁴⁾ 温度を下げると damping の効果はさらに顕著になり約 230 K 以下では over-damping の状態となる。この点は 110 K 転移の数度上までよく定義された phonon profile をもっている SrTiO_3 の場合と対照的である。 KMnF_3 の Γ_{25} phonon の damping については Buyer らが⁵⁾ KCoF_3 の場合も含めて解析を行なっている。しかし、彼らは装置の分解能の考慮をしておらず、特に転移点の近くで over-damping が生じている場合のくわしい様子については問題を残していると思われる。

この報告では、(1) KMnF_3 の $\Gamma_{25} - M_3$ を結ぶ逆格子空間の線上 (T_2) で phonon energy が q 依存を示すかどうか。もし常温で T_2 -branch が完全に平坦であるとすると、温度が転移点へ近づくとしたがつて T_2 -branch 全体が soft になるかどうか。(2) 転移点付近での damping がどのようなふるまいかを示すか。のふたつの問題について BNL で行なった実験の結果⁶⁾ を述べる。

Fig. 1 は R 点のまわりの phonon dispersion の室温における異方性を示したものである。R 点で三重縮退をしている Γ_{25} mode は (100) 方向 (T) では二重縮退の T_2 branch と縮退していない T_2 branch に分かれる。図で明らかなように T_2 -branch は全く平坦である。温度を変えても T_2 -branch の q 依存は非常に僅かで branch 全体が soft になる性質をもっている。Perovskite 結晶で T_2 -branch が q 依存をほとんど示さないことは簡単な原子間力の考察から導き出されるが (本研究会での飯泉の報告を参照されたい) KMnF_3 はまさにその通りになっている。 KMnF_3 のこのような T_2 -branch の性質が Comes ら⁷⁾ によって報告されている (100) 方向にのびる著るしい X 線 diffuse line に対応しているものと考

えられる。

Fig. 2は Γ_{25} phonon の energy profile の解析結果を示す。ここでは damped harmonic oscillator の近似⁴⁾

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{\pi} \frac{k_F}{k_I} |F_{in}(Q)|^2 \{n(\omega, T) + 1\} \times \frac{\Gamma\omega}{\{\omega_0^2(q, T) - \omega^2\}^2 + (\Gamma/\hbar)^2 \cdot \omega^2} \quad (1)$$

をもとに解析が行われた。ここで、 $\hbar Q = \hbar(k_I - k_F)$ および $\hbar\omega$ は momentum および energy transfer, $n(\omega, T) = (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$ は phonon occupation number, $F_{in}(Q)$ は inelastic structure factor, $\omega_0(q, T)$ は quasi-harmonic な mode frequency で温度依存をする。 Γ は damping parameter で一般に ω の偶関数であるが、ここでは ω によらない定数と仮定する。熱中性子散乱の実験で観測される phonon の energy profile は装置の分解能のため Eq. (1) の与える形よりも広がっている。それ故、測定結果から逆に parameter ω_0, Γ を正しく求めるためには、三軸分光器の resolution 関数による (ω, q) 4次元空間にわたっての reconvolution を行なうというかなりやっかいな作業を行わねばならない。Fig. 2の中で実線は parameter Γ, ω_0 を変えた時、resolution 関数で convolute された Eq. (1) が測定値に best fit するように決めた計算値を示す。得られた Γ, ω_0 の各温度での値は図中に表示されている。また、図中の点線は "intrinsic" な line profile Eq. (1) を示している。 ω_0^2 は curia-weiss 的なふるまい

$$[\hbar\omega_0]^2 = A(T - T_0) \quad (2)$$

にしたがって温度変化する。ここで $T_0 = 186.0 \pm 2K$, $A = 0.11 \pm 0.02 \text{ meV}^2 K$ である。また Γ は Fig. 3 に示すように温度が 186.6K 転移点に近づくにつれて増大し、転移点で発散するような傾向を示す。 M_3 phonon についても同様の解析が行われたが、Fig. 3 の下部に図示してあるように Γ はやはり温度降下とともに増加する傾向を示す。

このような Z.B. soft phonon の damping parameter の著るしい温度変化が観測されたのは KMnF_3 の場合が恐らく最初であろう。Pytte⁸⁾による簡単化された取扱いは Γ_{25} mode の Γ は転移点で singular にならないことが示されている。また Tani⁹⁾の1次元 model では $\Gamma \propto (T - T_0)^{-1}$ が結論されている。 KMnF_3 の Γ_{25} -mode の Γ の著るしい温度変化が R 点のまわりの phonon dispersion 面の特異な異方性から来るのか否かは明らかでないが、今後の問題として興味ある結果であろう。また、転移温度の数度上での実験結果では、 Γ の値は $10\omega_0$ 以上になっているが、このような極端に over-damp された状態に対しても Eq. (1) の damped harmonic oscillator の近似による整理が適切か否かについても今後の問題として残るであろう。

参 考 文 献

- 1) G. Shirane, V.J. Minkiewicz and A. Linz: *Solid State Commun.* 8 (1970) 1941.
- 2) O. Beckman and K. Knox: *Phys. Rev.* 121 (1961) 376.
- 3) V.J. Minkiewicz, Y. Fujii and Y. Yamada: *J. Phys. Soc. Japan* 28 (1970) 443.
- 4) V.J. Minkiewicz and G. Shirane: *J. Phys. Soc. Japan* 26 (1969) 674.
- 5) W.J.L. Buyers, R.A. Cowley and G.L. Paul: *J. Phys. Soc. Japan* 28, Supplement, Proceedings of the Second International Meeting on Ferroelectricity 1969.
- 6) K. Gesi, J.D. Axe, G. Shirane and A. Linz: *Phys. Rev. B* 5 (1972) 1933.
- 7) R. Comes, F. Denoyer, L. Deschamps and M. Lambert: *Phys. Letters* 34A (1971) 65.
- 8) E. Pytte: *Phys. Rev.* B1 (1970) 924.
- 9) K. Tani: *Phys. Letters* 25A (1967) 400.

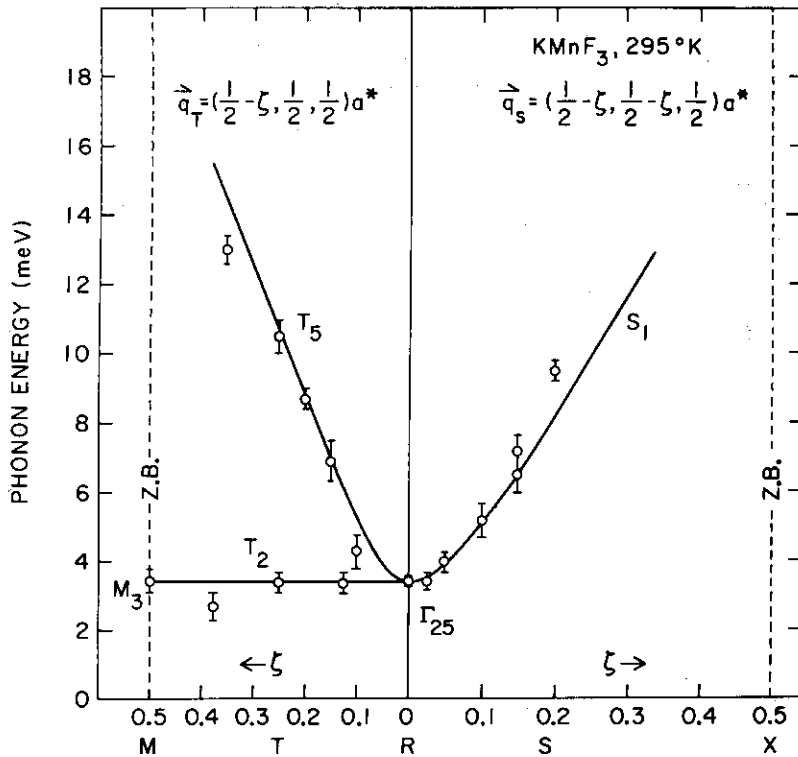


Fig. 1 KMnF_3 のR点のまわりの phonon dispersion の異方性。
 (温度は室温) S 方向は最低エネルギーの branch S_1 のみ
 を示す。

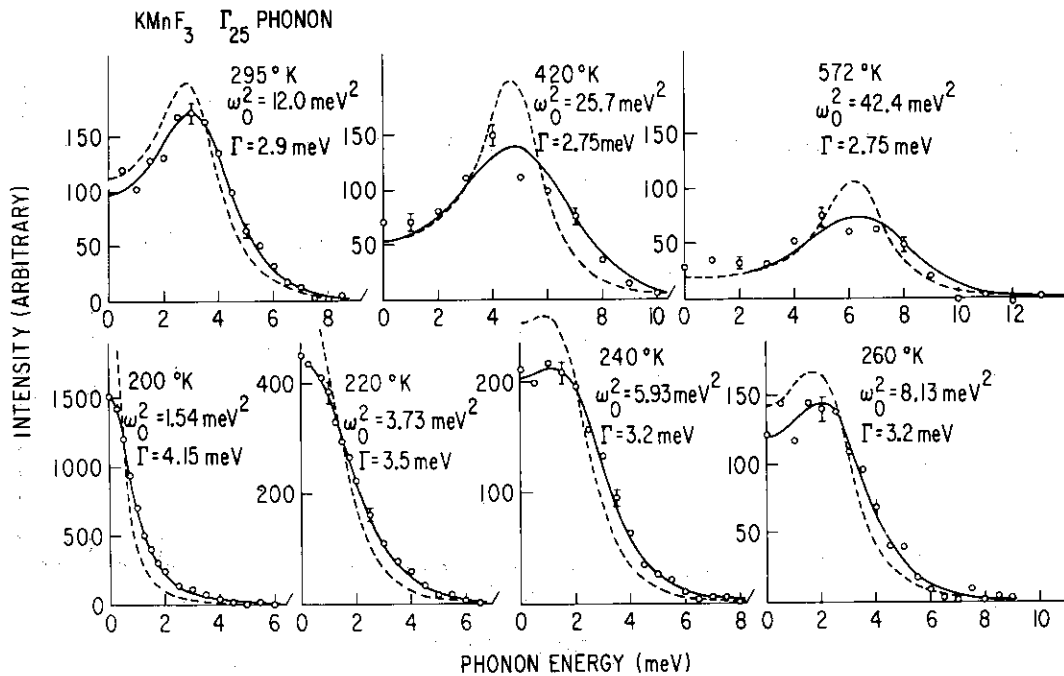


Fig. 2 KMnF_3 の Γ_{25} phonon の energy profile の解析。白丸
 は実測点, 実線は resolution 関数を考慮した best fit,
 点線はそれに対応する "intrinsic" な line profile を
 示す。

$E_T = 45 \text{ meV}$.

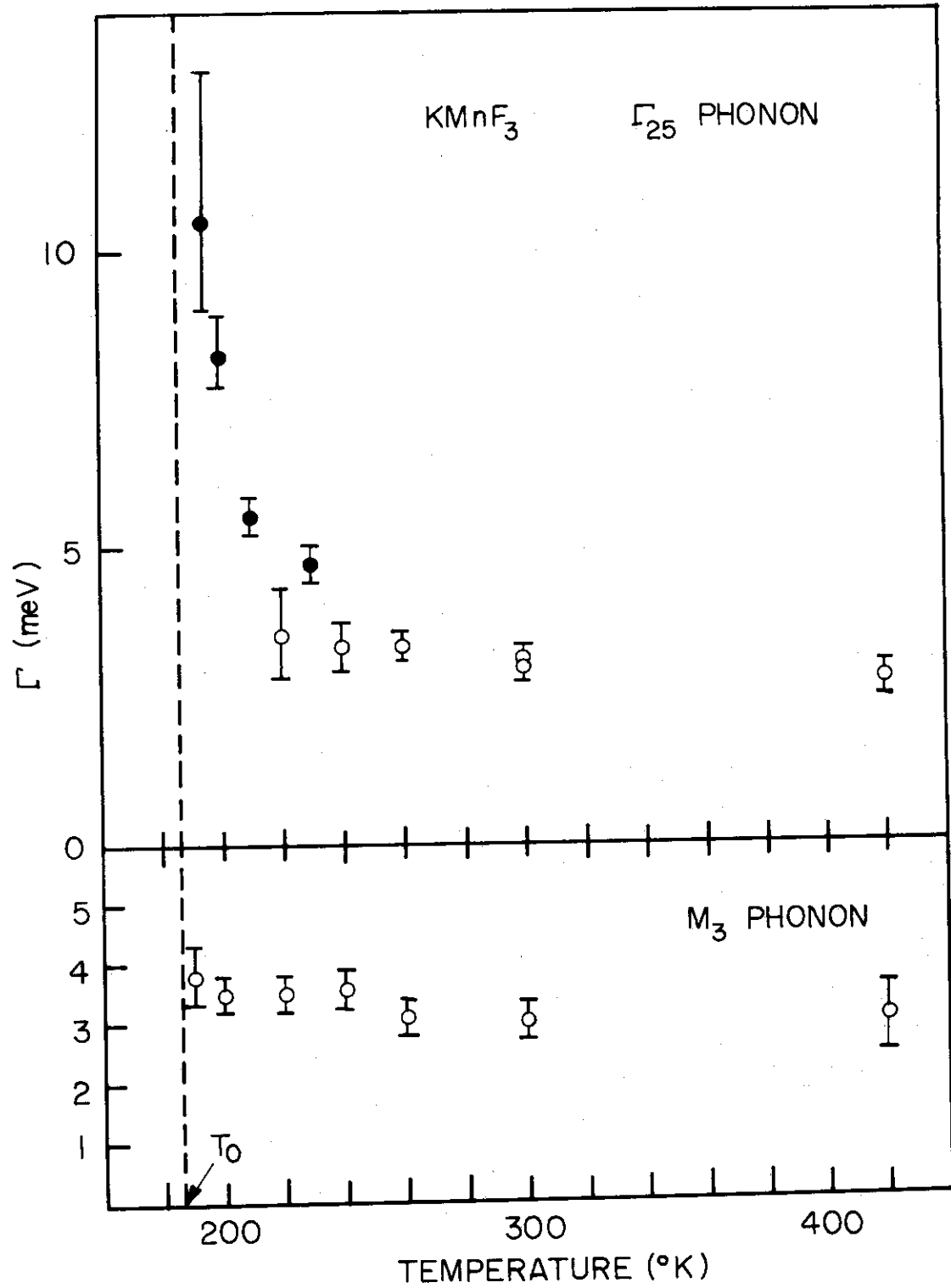


Fig. 3 KMnF₃ の Γ₂₅ および M₃ phonon に対する damping parameter Γ の温度変化。○ … E₁ = 45 meV, ● … E₁ = 14 meV。

2.6 SrTiO₃ の格子振動

原 研 飯 泉 仁, 下 司 和 男
名大工 原 田 仁 平

最近の研究によって, Perovskite の特異な誘電的性質は soft phonon により説明できることが明確になってきた。しかし, その不安定性がイオン間力のどのような事情によるのかは, 長距離のクーロン力と短距離の反発力との相殺によるとする Cochran の定性的な説明¹⁾があるだけで, 必ずしも明確ではない。この問題をさらに追究するには, phonon の分散関係の広汎な測定と, これに基づく格子力学モデルの確立が必要であろう。このような意味で我々は SrTiO₃ の格子振動分散関係の測定を始めた。すでに Cowley²⁾ によって測定, および Shell モデル・パラメータの決定が行なわれているが, これは次の点で不充分である。

1) $\Delta(000)$ 上での分散関係しか測定されていない。2) Sr-Ti間の近接力が無視されている。3) イオン電荷などのモデル・パラメータが物理的に非現実的な値をとっている。4) 分散関係の温度変化を適確に説明しているか疑問である。このような点で, SrTiO₃ の分散関係を他の対称軸上 (Δ , Σ , T など) で測定し, Cowley のモデルを改良することは意味がある。

これまでに得られた測定結果を Fig. 1, 2 に示す。これは JRR-2 の CTNS (三軸スペクトロメーター) を用いて 1 サイクルで測定されたものである。Shirane & Yamada³⁾ によって 120 K で測定された一部の分散曲線と比較してみると温度変化の様子がかなり明らかになる。softening を起す TO モードとこのモードが乗り移っている TA モードの zone boundary 近傍は全体として soft 化が起っていること, 特に従来明らかになっていた R 点のほか M 点でも若干 softening が起っており, したがって T にそって T₂ 分枝は全体として soft になることなどが指適できよう。我々はさらに他の分枝の測定を進め, 格子力学モデルを作りあげる作業を行なう予定である。

R 点での Γ_{2g} が soft になるとともに M 点の M_g も低くなり, これらをつなぐ T₂ 分枝が全体として下がるのは $KMnF_3$ ⁴⁾ でも見られることであるが, これは以下のような事情によっている。フォノン固有ベクトルを基底ベクトルとする対称要素の表現⁵⁾を分解すると T では $2T_1 + T_2 + T_1' + 3T_2' + 4T_3$ となり, したがって T₂ モードの固有ベクトルは対称性だけから決まる。このモードは O 八面体の回転運動で, 重なり合う八面体の回転が M ではそろい, R では逆位相となり, その間では k_x できまる位相で伝播する。この運動の振動数はダイナミカル・マトリックスをブロック対角化することにより

$$\omega^2(q) = \frac{D_{yy}^{33}(q) - D_{xy}^{34}(q)}{2}$$

で与えられる。ここで記号は常用のものでインデックスの3, 4はTiからみてそれぞれx, y方向にあるOを表わす。ダイナミカル・マトリックスがRigid Ionモデルで $D(q) = R(q) + ZC(q)Z$ と与えられるとすると、近接力による部分は

$$\frac{1}{2} (R_{yy}^{33} - R_{xy}^{34}) = \frac{1}{2} (A_1 + B_1 + B_2 + 4B_3)$$

となり、 q によらない。ただし、ここで A_1, B_1 はSr-O間の近接力の定数、 B_2 はTi-Oの、 B_3 はO-O間の結合に垂直な方向の力の定数を表わす。他方、クーロン力を計算してみると、R点からM点までの間は $-14.46 (e^2/v)$ から $-14.38 (e^2/v)$ とわずかに単調に変化するだけで、殆んど q によらない。したがってイオン間の非中心力的な力や隣り合った単位胞のO相互間の近接力を考慮に入れないうえ、R-T-Mは同時に不安定化する。

参 考 文 献

- 1) W.Cochran : Adv. Phys. 9 (1960) 387.
- 2) R.A.Cowley : Phys. Rev. 134 (1964) A981.
- 3) G.Shirane and Y.Yamada : Phys. Rev. 177 (1969) 858.
- 4) K.Gesi, J.D.Axe, G.Shirane and A.Linz : Phys. Rev. B5 (1972) 1933.
- 5) A.A.Maradudin and S.H.Vosko : Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 1.

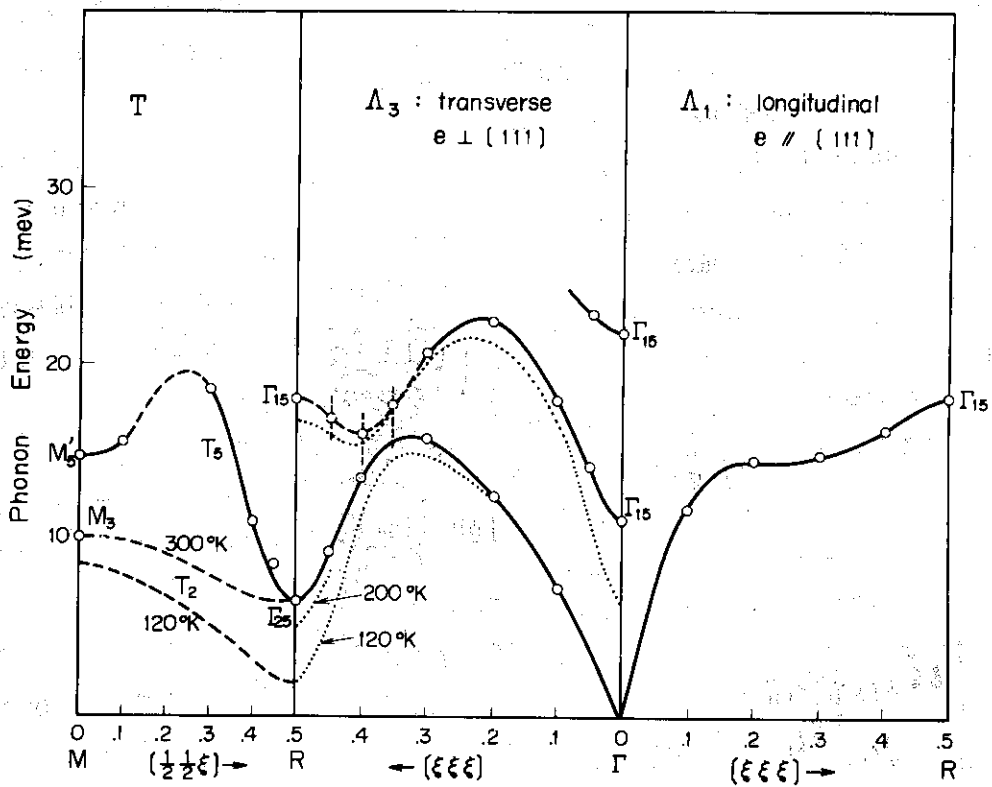
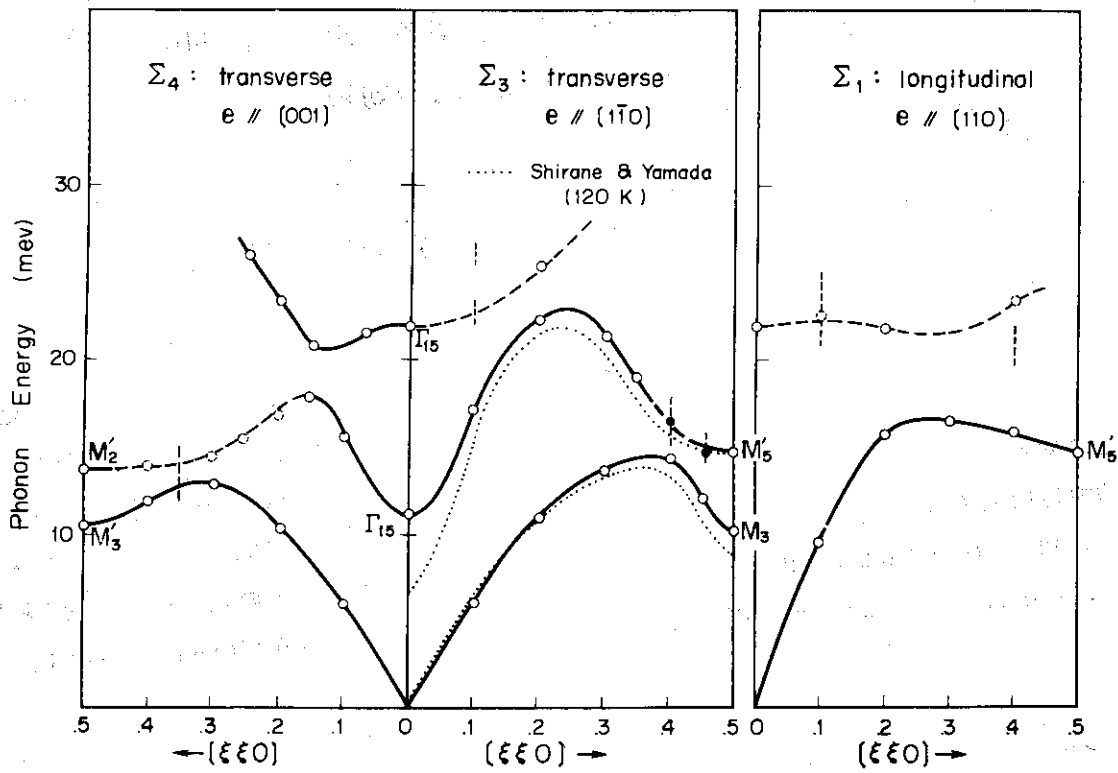


Fig. 1 and 2. Measured Dispersion Curves of SrTiO₃. Dotted lines are those measured by Shirane and Yamada³⁾. Parts of curves as expressed by dashed lines are indefinite for the present.

2.7 Perovskite 型強誘電体のエネルギー分散曲線 に対する双極子間相互作用の効果

北大応電研 徳 永 正 晴

双極子間相互作用が強誘電性相転移において果たす役割を調べる目的で、そのフーリエ変換に及ぼす分極率の効果の数値計算を八木駿郎氏と行なっている。cubic perovskite 構造だと諸文献との対比も行ない易いので、まずこの系について行なった。初期段階の結果であるが、中性子非弾性散乱で求められた分散曲線の $k=0$ 付近の急勾配との対応に気がついたのでコメントする。PbTiO₃ (100) や BaTiO₃ (110) の強誘電性転移点近傍での energy 分散曲線¹⁾ をみると、constant coupling の短距離力のみとして計算した $k=0$ での ω_k の曲率；即ち

$$\omega_k^2 = \omega_0^2 (1 + Dk^2)$$

の展開をしたときの D ；より実験結果は 1~2 ケタ大きくなっている。もともと $k=0$ が ω_k の極小になっていることの原因と合せ、これらは双極子間相互作用に起因する筈である。ところが実際に b.c.c の双極子間相互作用のフーリエ交換をつくって横波として係数 D を求めてみると、短距離力と同じ order になることが判る。²⁾ (図 2 or 3 $\alpha=0$)

r^{-3} は長距離力であるから双極子間相互作用をフーリエ変換すると急勾配になるようにみえて実は異方性が大きく cancel が起って k 空間では案外ゆっくり変る函数で特徴は $k=0$ での縦波、横波の差ということになる。波の方向を指定すると、この問題は関係なくなるので、結局強誘電性相転移のもつ相互作用の特徴はないことになり、分散曲線の急勾配の原因が判らなくなる。ところが誘電体で必ず顔を出す結晶構造と分極率の効果がやはり重要だというのが以下のコメントの主旨である。

結晶構造と分極率が大切なことは、変位型強誘電体ではよく知られており、Slater の Lorentz 補正の論文³⁾ がその代表といえるが、 k 空間での振舞を含めて、もっと一般的に知りたいと思ふ次のような計算を行なっている。各格子点に分極率をもった永久双極子 ($\pm Z$ 方向のみ向けるとする) を考える。これは秩序無秩序型を念頭においたことになるが、変位型は永久双極子の代りに Z 方向の変位、分極率を電子分極率と考え直せば同じ式が使える。ここでは主題通り変位型に限る。分極率をもった ion 間の双極子間相互作用による内部 energy は

$$U_d = -\frac{1}{2} \sum_{\ell\ell'jj'} P(\ell_j) C(\ell_j, \ell'_j) P(\ell'_j) \quad (1)$$

と書ける。 $P(\ell_j)$ は ℓ -th cell の j -th ion の電気分極で、これは変位分極 $Z_j x(\ell_j)$ と誘起分極 $\eta(\ell_j)$ からなり

$$P(\ell_j) = Z_j x(\ell_j) + \eta(\ell_j) \quad (2)$$

$C(\frac{\ell\ell'}{jj'})$ は $P(\frac{\ell}{j}), P(\frac{\ell'}{j'})$ 間の双極子間相互作用であり, α_j を j -th ion の電子分極率の z 成分とすると

$$\eta(\frac{\ell}{j}) = \alpha_j \left\{ \sum_{\ell'j'} C(\frac{\ell\ell'}{jj'}) P(\frac{\ell'}{j'}) \right\} \quad (3)$$

Perovskite で j は 1 図のようにとることとする。(2)を(3)に代入して iteration で $P(\frac{\ell}{j})$ を $Z_j x(\frac{\ell}{j}), \alpha_j$ および $C(\frac{\ell\ell'}{jj'})$ の函数として求め, (1)に代入すると求める結果が得られる。これは諸文献にあるやり方で, 例えば第 2 回の当研究会で飯島氏が使っておられる。フーリエ変換した方が解り易く, 更に (j, j') を成分とする行列; (電子分極率/単位胞体積) α , (電荷) Z , ($C(\frac{\ell\ell'}{jj'})$ のフーリエ成分) C_k や, (j) で成分を指定するベクトル; (変位) X_k やその転置ベクトル X_k^t を使い

$$\begin{aligned} U_d &= -(Z X_k)^t \phi_k (Z X_k) \\ \phi_k &= C_k (1 - \alpha C_k)^{-1} \end{aligned} \quad (4)$$

(1 は単位行列)

と表わす方が簡明である。計算は ϕ_k を α の組をいろいろ変えて k の函数として求めている。 $Z X_k$ を μ_k なる永久双極子で置き換えると秩序無秩序型の相互作用を調べるのにも使える。 C_k の計算は non cubic についても行い予定であるが, 今は cowley⁴⁾ の appendix から組合せて使っている。短距離力は必要なら行列 R_k で表わし, total 内部 energy を

$$U = (Z X_k)^t (Z^{-1} R_k Z^{-1} - \phi_k) (Z X_k) \quad (5)$$

と書く。Shell model⁴⁾ との関係は完全にはついていないが, α を free ion の等方的分極率でなく, 結晶中で決る parameter と考え, 格子点と分極の方向との関係から同じ ion でも異なる (O_2 と O_3, O_4) とすることで一部とり入れている。(この点について研究会で似たことを行なった Hüller⁵⁾ の文献を原田氏より教示された。) R_k を求めて実験の分散曲線を合わせるのが目的ではないので今は主として ϕ_k に議論を限る。この表式はしたがって誘電体の研究の歴史で重要な Slater や Takagi⁶⁾ 論文との対応は明白である。Slater は Ti ion の分極率 α_2^i を $Z_2^2 R_{22}(0)^{-1}$ と考えて

$$\epsilon \propto \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \left(\frac{0}{2} \right)^2} \right)^{-1} = (R_{22}(0) - Z_2^2 \phi_{22}(0))^{-1}$$

とすればよい。 $Z_2^2 R_{22}(0)^{-1}$ が小さくなって $\epsilon \rightarrow \infty$ になるのだが, $\phi_{22}(0)$ の方が十分大きいので, Lorentz 補正がないときに比して α_2^i は 1 ケタ小さくてすむというのがその主旨であった。(したがって $\alpha_2 > \alpha_1$ とするともっと効く。)

数値計算は α_j の order の見当をつけるためまず Slater の採用した値や Pauling の値を使った。 α (酸素) を 0.0606 にしたのは少し大きすぎるが分散曲線にはよくきくので図には使った。勾配の変化をみるために全て $k=0$ の値で規格化してある。 ω_k^2 にするには ϕ_k を

規準振動の振巾の比ではさむ必要があるが、これは温度によって変わるものだし結局一番よく効く(100)で $\phi_{22}(k)$ で表示することにした。dynamical matrix $M_{22}(k)$ とは

$$M_{22}(k) = R_{22}(k) - Z_2^2 \phi_{22}(k)$$

の関係があるのだから、これを通して $\phi_{22}(k)$ の勾配が急に下ることと、 ω_k^2 が急に上ることの関係がつくことになる。結果は α_j が予想より小さい変化で勾配の変化がcriticalになる。いかえると $\frac{4\pi}{3}$ catastrophe が起る時は、分極率の効果で双極子間相互作用によって ω_k^2 の急勾配、即ち相互作用のフーリエ変換が δ 関数に近づいているということになる。その他注意すべきこととして

(1) $\alpha_3 > \alpha_4$, $\alpha_4(100)$ とすることは α_3 はFerroに効き、 α_3, α_4 はantiferroに効くことから予想されるように、 $\phi_{22}(k)$ の勾配を急にする筈であるが予想より小さい変化で効き、規準振動の振巾の比ではさむのと同じ位またはそれ以上の効果をもつ。

(2) 分散曲線の勾配が温度変化せず、全体として転移点近くで下るとすれば温度変化するのは主として短距離力の部分であるという定説と一致することになる。式で書くと、短距離力は k に依らぬと粗く仮定して

$$\begin{aligned} \omega_k^2 &\propto R^*(0) - \phi(0)^* (1 - D^* k^2) \\ &\propto (R^*(0) - \phi(0)^*) + \phi(0)^* D^* k^2 \end{aligned} \quad (6)$$

のうち(*は規準振動ではさんだ意味) $R^*(0)$ が温度変化して $\phi^*(0) D^*$ はあまり変らない。

(3) (100)と(110)の相異については研究会で発表した α_j の領域では(100)が急になる部分があることがいえるが、なお検討を要する。多分(110)は $\alpha_3 < \alpha_4$, α_3 とするべきなのであろう。結論はさし控えるがやはり双極子間相互作用のフーリエ変換の差である筈。

参 考 文 献

- 1) G. Shirane et al.: Phys. Rev. B2 (1970) 3651, 155.
- 2) V.L. Ginzburg: Sov. Phys. Solid State 2 (1960) 1824.
- 3) J.C. Slater: Phys. Rev. 78 (1950) 748.
- 4) R.A. Cowley: Phys. Rev. 134 (1964) A981.
- 5) A. Hüller: Z. Physik 2220 (1969) 145.
- 6) U. Takagi: Phys. Rev. 85 (1952) 315.

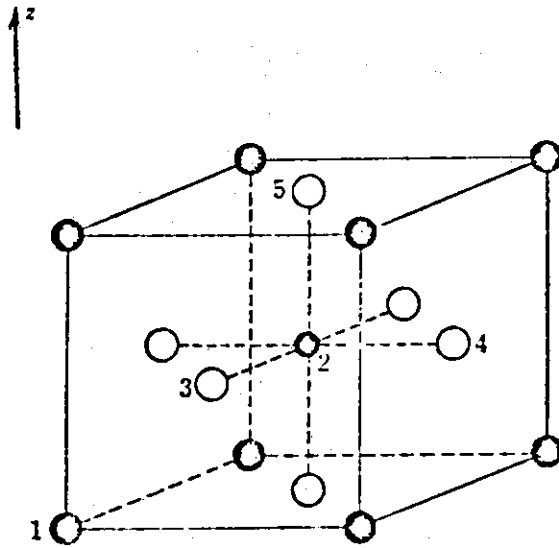


Fig. 1 ABO₃ に於ける ion の番号 (j)

A = 1, B = 2, O_b = 3, 4, O_a = 5 (k = 100)

[100]

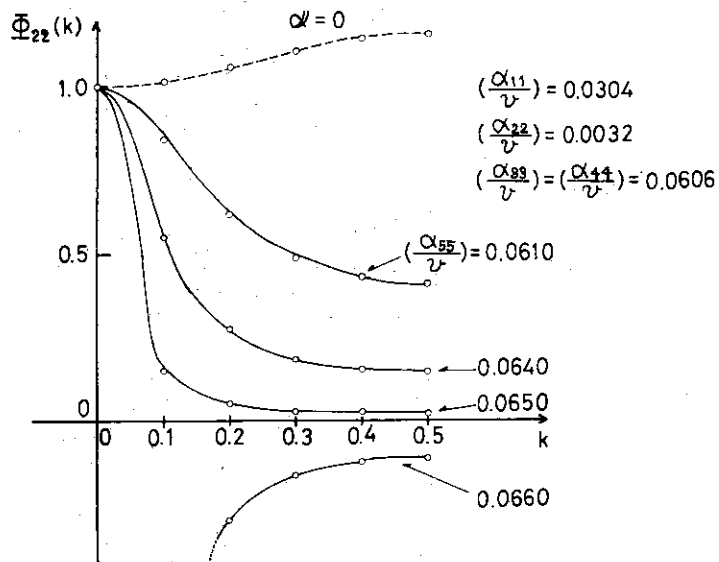


Fig. 2 $\Phi_{22}(\mathbf{k})$ (100 方向) に対する $\alpha_5 > \alpha_4$ の効果

[100]

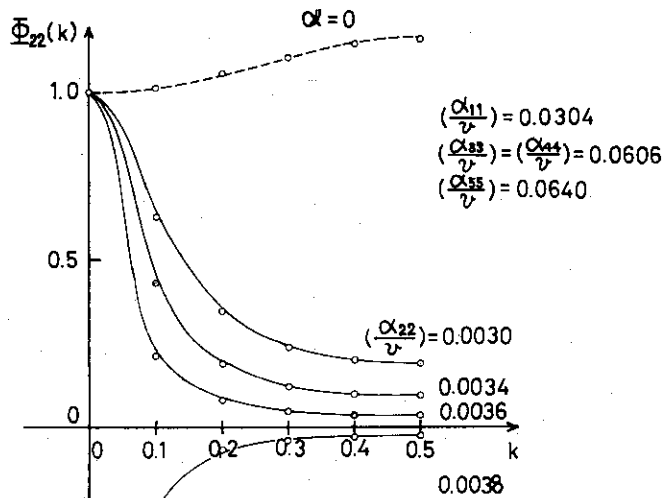
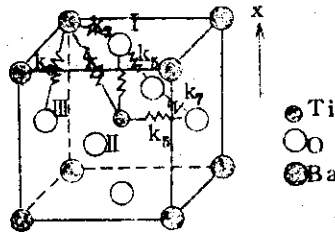


Fig. 3 $\alpha_5 > \alpha_4$ としたときの $\Phi_{22}(\mathbf{k})$ の α_2 依存性

2.8 BaTiO₃ および SrTiO₃ の力の定数

名大工学部 石橋 善弘

強誘電性の出現と格子振動の不安定性の関係が指摘されて以来、¹⁾多くの実験的研究が行なわれ、数多くの事実が明らかにされつつあるが、実験結果が十分に定量的に議論されているとは必ずしもいえない。強誘電性を理解する上で、重要な事柄のひとつはイオン間の結合力の問題であると思われるので、本報告では従来知られている実験結果を用いて、BaTiO₃ および SrTiO₃ の力の定数を求めることを試みる。SrTiO₃ については、Joseph 達が遠赤外反射のデータを用いて、力の定数と格子振動のモードを決定する試みを行なっているが、決定的な結論がえられなかった。²⁾また Cowley は中性子非弾性散乱の実験結果を用いて、力の定数をきめ、格子振動のモードを求めている。³⁾しかし、Cowley の結論中、Ti に割りあてられた電荷が 4.64 となるなどの疑問点もあり、かつまたその後最低振動数をもつモードについても Harada 等によって新しい知見が得られているので、⁴⁾力の定数を計算し直す必要があるように思われる。一方 BaTiO₃ については、そのような試みはまだなされていないようである。



第1図 BaTiO₃ の構造

BaTiO₃ におけるバネを第1図のようにとり、バネ定数を k_1, k_2, \dots, k_7 とする。この7個のバネは対称性から考えられるすべてのものをつくしている。すると運動方程式から、共鳴振動数をきめる式は

$$\begin{vmatrix}
 k_1 + k_2 + 2k_3 - \frac{\Omega}{q} & -k_1 & -k_2 & -k_3 & -k_4 \\
 -k_1 & k_1 + k_4 + 2k_5 - \frac{\Omega}{p} & -k_4 & -k_5 & -k_6 \\
 -k_2 & -k_4 & k_2 + k_4 + 2k_6 - \Omega & -k_6 & -k_7 \\
 -k_3 & -k_5 & -k_6 & k_3 + k_5 + k_6 + k_7 - \Omega & -k_7 \\
 -k_4 & -k_6 & -k_7 & -k_7 & k_4 + k_6 + k_7 - \Omega
 \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

となる。ただし

$$\Omega = m_0 \omega^2, \quad q = m_0/m_{Ba}, \quad p = m_0/m_{Ti} \quad (2)$$

で、 m は添字であらわされるイオンの質量である。(1)式は

$$\Omega(\Omega - \Omega_R)(\Omega - \Omega_1)(\Omega - \Omega_2)(\Omega - \Omega_3) = 0$$

なる形に帰着できる。 Ω_R は赤外不活性モードに対応し、 $\Omega_R = m_0(k_1 + k_2 + k_3 + 2k_4)$ で与えられる。 Ω_1 を最低振動数モードに対応するものとし、 $\Omega_1 = 0$ となる温度 $T = T_0$ で議論する。さて、その温度で通常認められている考え方、即ちイオン変位が起る方向にそっての $Ti-O$ の間の結合力は、短距離力と長距離力が打消しあうため、0になっているであろうと、いうことを考慮して $k_4 = 0$ と仮定しよう。すると、バネ定数の間には、パラメーター t を用いて、

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= \frac{2(x_{Ti} - x_{OII})}{x_{Ba} - x_{Ti}} k_3, & k_2 &= \frac{2(x_{OI} - x_{OII})}{x_{Ba} - x_{OI}} k_3 \\ k_3 &= \frac{(x_{OII} - x_{Ti}) + (x_{OII} - x_{OI})t}{x_{Ba} - x_{OII}} k_3, & k_4 &= t k_3 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

のような関係があることがわかる。ここに x は Ω_1 に対応する振動の原子変位をあらわす。さらに

$$\Omega = f k_3 \quad (5)$$

とおくと、 f について、 x_{Ba} 等できまる量 a, b, c を用いて

$$f^3 + (at + b)f + ct = 0 \quad (6)$$

という式がえられ、根 f_1, f_2 の比を実験⁵⁾と比較することにより、 t を求めることができる。その t から(6)式により f が求まり、実験と比較して(5)式から k_3 をうることができ、(4)式によりすべての力の定数が求まる。Harada-Honjo の実験から推定される原子変位⁶⁾

$$x_{Ba} = 0.2, \quad x_{Ti} = 1.0, \quad x_{OI} = -1.5, \quad x_{OII} = x_{OIII} = -1.605 \quad (7)$$

を使って求めた力の定数と、それからえられる振動モードを第1表、第2表に示す。力の定数について2つの可能性があるが、現在のところそのどちらが正しいかをきめる情報はないようである。また第1表に示された力の定数は長距離力および短距離力の両方からの寄与の和であり、それを分離するのは今後の問題である。

次に、 k_4 が0から $4k_4$ まで変化したとすると、 Ω が0からどの程度変わるかを調べると、これは簡単な摂動論の問題で、第1表の二つの場合とも、 Ω_1 に対応する原子変位が共通であるから

$$\Delta \Omega_1 = m_0 \Delta \omega_1^2 = 0.5834 k_4 \quad (8)$$

となる。この係数の符号は、 k_4 をきめる長距離力が短距離力に打ち勝つことによって転移が起る事情を矛盾なく示している。共鳴振動数と温度の関係は

$$\omega_1^2 = A(T - T_0) \quad (9)$$

であるので、 k_4 の温度依存性は

$$k_4 = B(T - T_0) \quad (10)$$

と与えられ、 B は $36.2 \text{ g/sec}^2 \cdot \text{deg}$ と与えられる。

以上は、 $T=T_0$ で $k_4=0$ と仮定しての議論であるが、別の仮定、例えば $T=T_0$ で $k_1=0$ 、 $k_4 \neq 0$ とすると、どういふ結果がえられるであろうか？ これについて検討すると、この仮定のもとでは、(7)の原子変位をもつ振動の振動数が0になることはありえないことが、(6)式の根からと複素数になることによって結論される。また $T=T_0$ で $k_1=0$ 、 $k_4=0$ の仮定のもとでも矛盾が生じ、結局第1表にあげた力の定数をもっとも受け入れ易いものであることがわかる。

第1表について考察すると、 k_1 が非常に大きいことがわかる。しかるに Ti と Ba の間は最近接ではなく、短距離力は小さいであろう。一方、長距離力についてもローレンツ補正係数は0であり、あまり大きい内部電場が働きそうにも思えないので、得られた結果は一見不思議である。しかし長距離力に関しては、すべてのイオンに生じる電子分極などが互いに関連しあっているので、簡単に電場の強さを予見することはできない。あるいはここで考慮していない力例えば共有結合にもとづく力などをとり入れる必要があるのかも知れない。

SrTiO_3 についても、最低振動数モードのパラメーターを

$$x_{\text{Sr}} = 0.47, \quad x_{\text{Ti}} = 1.0, \quad x_{\text{OI}} = x_{\text{OII}} = x_{\text{OIII}} = -1.86 \quad (11)$$

とおき、⁴⁾ 全く同様のプロセスで、第3表および第4表の結果をうる。また(10)式のパラメーター B は $63.4 \text{ g/sec}^2 \cdot \text{day}$ とえられる。結果についてはこの場合にも、 BaTiO_3 についてと同様の議論が可能である。

参 考 文 献

- 1) W.Cochran : Advan. Phys. 9 (1960) 387.
- 2) R.Joseph, B.D.Silverman : J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 1349.
- 3) R.A.Cowley : Phys. Rev. 134A (1964) 981.
- 4) J.Harada, J.D.Axe, G.Shirane : Acta Cryst. A26 (1970) 608.
- 5) W.G.Spitzer, R.C.Miller, D.A.Kleinman, L.E.Howarth : Phys. Rev. 126 (1962) 1710.
- 6) J.Harada, G.Honjo : J.Phys. Soc. Japan 22 (1967) 45.
- 7) J.Harada, J.D.Axe, G.Shirane : Phys. Rev. B4 (1971) 155.

第 1 表 BaTiO₃ における力の定数 (10⁴gr/sec²)

	(a)	(b)
k_1	52.9	7.056
k_2	0.136	1.013
k_3	11.48	1.084
k_4	0.000 (assumed)	0.000 (assumed)
k_5	-8.003	-1.082
k_6	1.072	7.938
k_7	2.40	0.703

第 2 表 BaTiO₃ の光学的モードにおける原子変位

I) Case (a)

	ω_1 (0 cm ⁻¹)	$\omega_2^{(5)}$ 183 cm ⁻¹	$\omega_R^{(7)}$ 315 cm ⁻¹	$\omega_3^{(5)}$ 510 cm ⁻¹
Ba	0.200	-0.566	0.000	-0.504
Ti	1.000	1.000	0.000	1.000
O _I	-1.500	8.896	0.000	-0.064
O _{II}	-1.605	-3.518	1.000	0.695
O _{III}	-1.605	-3.518	-1.000	0.695

II) Case (b)

	ω_1 (0 cm ⁻¹)	$\omega_2^{(5)}$ 183 cm ⁻¹	$\omega_R^{(7)}$ 315 cm ⁻¹	$\omega_3^{(5)}$ 510 cm ⁻¹
Ba	0.200	-0.507	0.000	-0.044
Ti	1.000	1.000	0.000	1.000
O _I	-1.500	0.472	0.000	-65.766
O _{II}	-1.605	0.441	1.000	31.574
O _{III}	-1.605	0.441	-1.000	31.574

第3表 SrTiO₃ の力の定数 (10⁴ gr/sec²)

	(a)	(b)
k_1	54.22	5.86
k_2	-0.005	-0.02
k_3	6.18	0.68
k_4	0.00	0.00
	(assumed)	(assumed)
k_5	-5.03	-0.54
k_6	1.01	9.34
k_7	2.15	-1.51

第4表 SrTiO₃ の光学的モードにおける原子変位

i) Case(a)

	ω_1 (0 cm ⁻¹)	$\omega_2^{(5)}$ 178 cm ⁻¹	$\omega_R^{(3)}$ 262 cm ⁻¹	$\omega_3^{(5)}$ 546 cm ⁻¹
Sr	0.47	-0.669	0.000	-0.673
Ti	1.00	1.000	0.000	1.000
O _I	-1.86	14.877	0.000	-0.028
O _{II}	-1.86	-7.106	1.000	0.356
O _{III}	-1.86	-7.106	-1.000	0.356

ii) Case(b)

	ω_1 (0 cm ⁻¹)	$\omega_2^{(5)}$ 178 cm ⁻¹	$\omega_R^{(3)}$ 262 cm ⁻¹	$\omega_3^{(5)}$ 546 cm ⁻¹
Sr	0.47	-0.673	0.000	-0.705
Ti	1.00	1.000	0.000	1.000
O _I	-1.86	0.256	0.000	-137.463
O _{II}	-1.86	0.214	1.000	69.163
O _{III}	-1.86	0.214	-1.000	69.163

2.9 転移点近傍における格子振動による中性子散乱

京大理学部 谷 憲 輔

転移点近傍における中性子散乱の研究は最近特に活発に行なわれる様になった。¹⁾以下では格子振動による中性子散乱の理論的考察を報告する。モード j , 波数ベクトル q を持つフォノン振巾 $A_{qj}(t)$ は運動方程式

$$\begin{aligned} dA_{qj}(t)/dt &= (i\hbar)^{-1} [A_{qj}(t), H] \\ &= -i\Omega_{qj} A_{qj}(t) + (1/2! i\hbar) \sum_{\kappa} \sum_{\kappa'q'} \sum_{\kappa''q''} \sum_{\alpha\beta\gamma} (\hbar/2N)^{3/2} \\ &\times (M_{\kappa} M_{\kappa'} M_{\kappa''} \Omega_{qj} \Omega_{q'j'} \Omega_{q''j''})^{-1/2} \nu^{\alpha}(\kappa-q, j) \nu^{\beta}(\kappa'q', j') \nu^{\gamma}(\kappa''q'', j'') B^{\alpha\beta\gamma}(\kappa-q, \kappa'q', \kappa''q'') \\ &\times (A_{q'j'} + A_{-q'j'}^*) (A_{q''j''} + A_{-q''j''}^*) + \dots \dots \end{aligned} \quad (1)$$

にしたがう。但しハミルトニアンを

$$\begin{aligned} H &= \sum_{qj} \sum_{\kappa} \hbar\Omega_{qj} (A_{qj}^* A_{qj} + \frac{1}{2}) + (1/3!) \sum_{\kappa qj} \sum_{\kappa'q'j'} \sum_{\kappa''q''j''} \sum_{\alpha\beta\gamma} (\hbar/2N)^{3/2} \times \\ &\times (M_{\kappa} M_{\kappa'} M_{\kappa''} \Omega_{qj} \Omega_{q'j'} \Omega_{q''j''})^{-1/2} \nu^{\alpha}(\kappa qj) \nu^{\beta}(\kappa'q'j') \nu^{\gamma}(\kappa''q''j'') B^{\alpha\beta\gamma}(\kappa-q, \kappa'q', \kappa''q'') \times \\ &\times (A_{qj} + A_{-qj}^*) (A_{q'j'} + A_{-q'j'}^*) (A_{q''j''} + A_{-q''j''}^*) + 4 \text{次非調和項} \end{aligned} \quad (2)$$

とした。 κ は単位胞中の原子を label し, $\nu^{\alpha}(\kappa qj)$ は分極ベクトルの α 成分, $B(\kappa q, \kappa'q', \kappa''q'')$ はポテンシャルの三次微分の Fourier 成分である。(2)ではハミルトニアンを有限温度 T におけるフォノン座標 $\{A_{qj}\}$ で展開した。したがって $\{A_{qj}\}$ も Ω_{qj} も T に依存するが $[A_{qj}, A_{q'j'}^*] = \delta_{qq'} \delta_{jj'}$ は充たされている。²⁾ conventional theory では, (1)を $A_{qj}(t) = A_{qj}(0) \exp [(-i\Omega_{qj} - i\Delta\Omega_{qj} - \Gamma_{qj})t]$ の形に積分する。即ち非調和項の影響をこの様に振動数のずれ $\Delta\Omega_{qj}$ および減衰定数 Γ_{qj} の形に繰込むのであるが, (1)に見る様に一般には $A_{qj}(t)$ を $t=0$ の成分 $A_{qj}(0)$ のみで現わし得ぬことは明らかである。変位型強誘電体の転移点 T_0 近傍では, 長波長 Cochran modes の振動数が減少し非調和項からの寄与が著るしく大きくなり, それを $\Delta\Omega_{qj}$ および Γ_{qj} の形のみで現わし得なくなる。即ち $A_{qj}(0)$ 以外の成分が無視出来なくなる。この成分からの寄与を考察するのが本報告の目的である。^{2, 3)}

単位胞 m の μ 番目原子の変位を

$$u_{m\mu}^{\alpha}(t) = \sum_{qj} \sum_{\mu} (\hbar/2NM_{\mu}\Omega_{qj})^{1/2} \nu^{\alpha}(\mu_{qj}) (A_{qj} + A_{-qj}^*) e^{iq \cdot R_m}, \quad (3)$$

$$u_{qj}(t) \equiv [A_{qj} + A_{-qj}^*](t) = (u_{qj}(t), u_{qj}^*(t)) (u_{qj}, u_{qj}^*)^{-1} u_{qj} + u_{qj}'(t), \quad (4)$$

とし $u_{qj}(t)$ を考える。但し (\quad, \quad) は緩和函数である。 T_0 近傍では非調和相互作用の影響が本質的で A_{qj} と A_{qj}^* の coupling が強くなる。 $u'_{qj}(t)$ を求めることは簡単ではないが、非調和相互作用の大きさに linear に依存する。 $u'_{qj}(t)$ に対応する部分を $u'_{m\mu}(t)$ として、 $ik \cdot u'_{m\mu}(t) < 1$ は充たされていると考えられるから、密度相関 $\langle \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\mu\mu'} e^{-ik \cdot u_{m\mu}(t)} e^{ik \cdot u_{m\mu}(t)} \rangle$ の中 $ik \cdot u'_{m\mu}(t)$ の一次の項は

$$\begin{aligned} & \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\mu\mu'} e^{-ik \cdot R_{l\lambda, m\mu}} \text{ (Debye-Waller 因子) } 4Re \sum_q \sum_j (h/2NM_{\mu} \Omega_{qj})^{1/2} \\ & \times k \cdot \nu^*(\mu qj) e^{iq \cdot R_{lm}} \sum_{\kappa} \sum_{\kappa'j'} \sum_{\kappa''j''} \sum_{\alpha\beta\gamma} (\Omega_{qj}/\hbar) (\hbar/2NM_{\kappa} \Omega_{qj})^{1/2} (h/2NM_{\kappa'} \Omega_{q'j'})^{1/2} \\ & \times (\hbar/2NM_{\kappa''} \Omega_{q''j''})^{1/2} \nu^{*\alpha}(\kappa qj) \nu^{\beta}(\kappa'j') \nu^{\gamma}(\kappa''j'') B^{\alpha\beta\gamma}(\kappa-q, \kappa'j', \kappa''j'') \\ & \times \sum_h \sum_k \sum_s \sum_t I_h I_k I'_s I''_t \exp [(-i\Omega_h - \Gamma_h)t] (-i\Omega_k + i\Omega'_s + i\Omega''_t - \Gamma'_k + \Gamma'_s + \Gamma''_t)^{-1} \times \\ & (i\Omega_h - i\Omega_k + \Gamma_h - \Gamma_k)^{-1} (k_B^2 T^2 / \hbar^2 \Omega_{q'j'} \Omega_{q''j''})^{1/2} (\hbar/2NM_{\lambda} \Omega_{qj})^{1/2} (\hbar/2NM_{\lambda} \Omega_{q''j''})^{1/2} \times \\ & k \cdot \nu^*(\lambda q'j') k \cdot \nu(\lambda q''j'') + \dots \dots \dots \end{aligned} \tag{4}$$

と求まる。ここで $E_{qj}(t) = (u_{qj}(t), u_{qj}^*) (u_{qj}, u_{qj}^*)^{-1} = \sum_h I_h e^{(i\Omega_h - \Gamma_h)t}$ とした。 $\Omega_k \cong \Omega_h$, $\Gamma_k \cong \Gamma_h$, $I_k \cong (-i\Omega_h - \Gamma_h) I_h$ (但し、 $\hbar = 1$ には $k = 1$ が対応する), $\Omega'_s(q'j')$, $\Gamma'_s(q'j')$, $\Omega''_t(q''j'')$, $\Gamma''_t(q''j'')$ は (1) の $q'j'$, $q''j''$ modes に対応するもので温度波数依存性は明らかではないが、(4) が appreciable になることにさして本質的ではない。 T_0 から十分離れた温度では $I_1 \cong I_2 = 1/2$, $\Omega_1 \cong -\Omega_2 = \Omega_{qj}$ であるが、 T_0 に近づくと Ω_{qj} は減少 Γ_{qj} は増加して Cochran mode の場合は $\Omega_1 = \Omega_2 = 0$ にもなる。(4) から次の事が結論される。(i) 通常の散乱断面積に非調和相互作用の大きさに linear に比例する項が加わるが、その contribution は温度に可成り鋭敏で T_0 近傍で appreciable となる。(ii) 着目する mode qj が Cochran mode があるいはそれ以外の mode かによって温度依存性が異なる。(over damped region では Cochran mode は物理的意味を失うが(4)は波数を陽に記していない振動数を 0 とすればその場合にも適用される。)(iii) one phonon 過程に対応する部分のみを記したが、弾性散乱に相当する同様な anomalous deviation が付加わる。(iv) (4) に現われている量はエネルギー密度に関連している。一方 BaTiO₃ と SrTiO₃ や KTaO₃ では T_0 近傍での熱伝導度の振舞いが定性的に異なっているので、それが $(E_{qj}(t))$ の central peak 成分を通じての他に deviation に反映する事も考えられよう。上述の deviation が今迄になされている実験の温度・波数領域で appreciable であるが解析が conventional expression で行なわれているのか、あるいは $T_0 \approx T_c$ の様な場合でないか appreciable にならぬのかも知れぬ。Maradudin-Ambegaokar⁵⁾ が同様な効果を multiphonon 過程として議論しているが、我々の取扱いと全く異なっていて前二者では四次非調和の効果 lowest approximation で脱落する。

以上変位型強誘電体について述べたが、 $u'_{qj}(t)$ は u_{qj} に作用する力が大きくなるために重要となったのであってそれは変位型強誘電的転移点近傍に限らない。例えば磁性的臨界点近傍での格子振動による散乱でも同様な deviation が期待される。交換相互作用が格子振動で modulate される事による相互作用

$$-(1/Nn) \sum_q \sum_j \sum_{q'} \sum_{\lambda} (\hbar/2NM_{\lambda} \Omega_{qj})^{1/2} (A_{qj} + A_{-qj}^*) \nu(\lambda qj) \cdot \Delta J(q', q+q') \\ \times e^{-iq \cdot R_{\lambda_0}} S_{-q-q'} \cdot S_{q'} \quad (5)$$

但し n は単位胞中の磁気イオン数、の場合 deviation の conventional な cross section に対する比は

$$Re (+i/Nn) \sum_{p'} \sum_{\lambda'} \sum_{q'} \sum_{\mu'} (\hbar/2NM_{\lambda'} \Omega_{q'j})^{1/2} \nu(\lambda' q'j) \cdot \Delta J(p', p'+q) e^{-iq \cdot R_{\lambda'_0}} \\ \times \langle S_{-q-p'} \cdot S_{p'} \cdot S_{q-q'}^+ \rangle_0 (1/Nn\hbar) (\hbar/2NM_{\mu'} \Omega_{q'j})^{1/2} \nu^*(\mu' q'j) \cdot \Delta(q', q'-q) e^{iq \cdot R_{\mu'_0}} \\ \times (\hbar \Omega_{qj})^{-1} (-i\Omega_{qj} - \Gamma_{qj} - i\omega_{q-q'} + i\omega_{q'} + \tau_{q-q'} + \tau_{q'})^{-1} (e^{\beta \hbar \Omega_{qj}} - 1) + \dots \quad (6)$$

で与えられる。これは(4)と異なってスピン自由度の波数ベクトル保存則のため相互作用の大きさの二乗に比例する。 $q=0$ mode に対しては(6)は零となるが波数の大きいところでは appreciable になると思われる。spin-flop 転移点近傍でも不安定性に関したスピン波の振動数が減少するため同様の deviation が期待される。この様に一般に転移点近傍での格子振動による中性子散乱の断面積には、conventional theory や $E_{qj}(t)$ のみを取扱うフォノングリーン関数法による結果からの appreciable な deviation があると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 例えば 本研究会諸報告
- 2) K.Tani and M.Takemura : Proc. Conf. on Statistical Mechanics Kyoto, 1968, J.Phys. Soc. Japan 26 Suppl. 165 (1969); K.Tani : J.Phys. Soc. Japan 29 594 (1970).
- 3) K.Tani : J.Phys. Soc. Japan (投稿中).
- 4) R.A.Cowley et al : Phys. Rev. Letters 23, 525 (1969); R.A.Cowley : Rep. Prog. Phys. 31, 123 (1968).
- 5) A.A.Maradudin and V.Ambegaokar : Phys. Rev. 135, A1071 (1964).

2.10 協力的ヤーンテラー効果

阪大理学部 金 森 順次郎

ヤーン・テラー効果は、元来分子について与えられた高い対称性の原子配置の下で電子状態に縮退がある場合、そのような原子配置は一般に不安定で低対称の原子配置をとるようになるということである。しかし軌道状態が高い対称性（たとえば立方対称）の結晶場の下で縮退をもつ遷移元素イオンあるいは稀土類元素のイオンを高濃度で含む結晶では、個々のイオンのまわりの局所的な歪みが互いに影響を及ぼしあう結果、協力現象的にある転移温度で結晶全体が高対称から低対称へ自発変形を起すことが知られている。これは、強誘電体での協力現象と色々な点でことなる特異なもので今後の中性子線回折とくに非弾性散乱の興味ある研究対象となることが考えられるのでその一端を紹介したい。

典型的な例として、 CuCr_2O_4 および NiCr_2O_4 をあげることができる。前者は 830 K で立方対称から正方対称となり $c/a < 1$ である。後者は約 300 K で同じく正方対称となるが $c/a > 1$ である。北大宮原研究室で、これらの混晶 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ について、木野氏により詳細な研究が行なわれた。それは主に X線による状態図の決定であったが、転移点付近での散漫散乱の増加も報告されている。筆者は東北大金研の片岡先生と、この木野氏のデータの理論的解決を数年前から研究してきたが、 Ni^{2+} , Cu^{2+} のヤーン・テラー効果の微視的なハミルトニアンから出発して状態図のいくつかの興味ある点について理論的説明を与えることに成功した。¹⁾ 次に、この結晶系について、その弾性的性質、さらに X線散漫散乱についての理論を作ったが、その結果は最近の Lüthi および阪大山田、森、寺内氏等による X線散漫散乱の実験結果とよく一致している。

状態図の一般的特長の一つは、立方対称から正方対称への転移が一次相転移であるということである。これは、結晶の歪みそのものが長距離秩序のパラメーターに相当していて、自由エネルギーは一般にその奇数巾（3次からはじまる）を含むからである。しかし NiCr_2O_4 と CuCr_2O_4 とで $c/a - 1$ の符号が反対であることは、この奇数巾の符号が二つの物質で反対であることを意味している。混晶系では、 Cu^{2+} からの寄与と Ni^{2+} との寄与が打ち消してある濃度で 2次相転移的になることが期待されるが、この理論的結論は、実験データとよく一致している。さらに混晶系では、この 2次相転移となる濃度を中心として直方対称の相が現われるこれも理論的予測とよく一致する。

微視的なハミルトニアンは、結晶間の各イオンの変位をあらわす格子振動の各モードと縮退した軌道状態との相互作用（ヤーン・テラー結合）の他に、結晶全体の歪みを与える弾性歪み $u_2 = (1/\sqrt{2})(e_{xx} - e_{yy})$, $u_3 = (1/\sqrt{6})(2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})$ との相互作用を含んでいる。この相互作用は、格子振動の acoustic mode との相互作用の波長無限大の極限のものとして解釈することもできる。前記のように自発変形の長距離秩序のパラメーターは、この

u_2 , u_3 と考えることができる。したがって、この場合の転移での soft mode は acoustic mode である点が強誘電体の場合と異なる。転移は前記のように一般には1次相転移であるがしかしもし2次相転移が起るとした場合の仮想的な転移温度は、実際の転移温度に非常に近いので、acoustic mode が soft になることは十分に期待できる。事実音速の測定はこのことを実験的に証明しているが、我々の理論は弾性定数の温度変化の測定から、転移に対する acoustic mode の寄与と optical mode の寄与とを分離できることを示している。後者の働きは強誘電体の場合とあまり変わらない。

立方対称の phase でも、ヤーン・テラー効果の原因となる各イオンのまわりには局所的な歪みが存在している。温度が下って転移温度に近づくとき、これらの局所的な歪みの間の相関が増加してくる。X線の散漫散乱では、この相関の発達を端的にとらえることができる。ただし、この相関は(全エネルギーについて積分するので)同時刻での相関の熱平均である。また高温の極限では、各イオンのまわりの局所的な歪みからの散漫散乱が理論的に期待される。相関は、acoustic mode を通じてのものと optical mode を通じるものがあるが、後者は強誘電体の場合と本質的には変わらない。しかし前者(acoustic mode によるもの)は、非常に特異なパターンを与え、しかもX線散漫散乱ではよく知られているように acoustic mode によるものの寄与が dominant である。微視的ハミルトニアンから出発した計算は、実験データで見出されたパターンとよく一致する結果をあたえ、静的な相関に関する限り我々の描像が正しいことが証明された。

今後中性子線回折によって明らかにされることが期待されるのは、広くいえば相関の時間的変化である。具体的には、soft mode としての acoustic phonon の分散およびその attenuation によるエネルギーのぼけがまず測定される量であろう。今迄の取り扱いでは、電子状態は、いつでも与えられた局所的歪の下で熱平衡にあると仮定してきたが、波長の短い振動数の高い格子振動についてこの仮定がなりたたなくなることを期待される。分散の測定を通じて、静的なヤーン・テラー効果からより dynamical な効果への変化が明らかにされ、その境界がどの辺りの振動数にあるかを明らかにすることは興味する問題である。

参 考 文 献

- 1) M.Kataoka and J.Kanamori: J.Phys. Soc. Japan 32 (1972) 113.
- 2) 最近 DyVO₄ について多角的な研究が Oxford の group によってなされている。文献としてはたとえば R.J.Elliott, G.A.Gehring, A.P.Malozemoff, S.R.P.Smith, W.Staudo and R.N.Tyte: J.Phys. C: Solid state Physics 4 (1971) L179.

2.11 Quasi spin-phonon相互作用と中性子非弾性散乱

阪大理学部 山田安定

1. はじめに

フォノン系と他の物理変数系の間強い相互作用がある時、格子の不安定が他の変数系の秩序化にもなっておこる場合がしばしばある。cooperative Jahn-Teller効果による格子変形、第2リン酸カリウムの強誘電的変形はその典型的な例であって、それぞれ、Jahn-Tellerイオンの電子状態の秩序化、プロトン系の配置の秩序化にもなっておこっている。このような場合は、フォノン系と他の物理変数系の相互作用の性質が格子の不安定化の微視的機構を解明する上で基本的に重要である。

結晶中のイオン基に2つのとり得る配置があり、この配置の秩序化に伴って格子の不安定、即ち特定のフォノンモードの“condensation”がおこる場合がある。イオン基のとり得る2つの配置に対して、イジング変数を対応させれば、このような系はイジングスピンとフォノンがつよく結合したスピナーフォノン結合系と考えることができる。ここでは NH_4Br を例としてこのようなスピナーフォノン結合系における相転移の機構を微視的に考察し、特に中性子非弾性散乱の実験が果しうる役割について言及する。

CsCl 型の NH_4Br は常圧下で、温度の変化とともに、 NH_4 イオンのとりうる2つの配向の秩序に関して、3種の相を次々と経過する事が知られている¹⁾。最低温相(δ 相, 空間群: $P\bar{4}3m$)は、 NH_4 イオンが一方向に整列した相でスピんに既していえば“ferro”相であり、中間相(γ 相, 空間群: $P4/nmm$)は $(\pi\pi 0)$ 型の“antiferro”相、高温相(β 相, 空間群: $Pm3m$)は乱れた配置をとる“para”相である。特に中間相ではスピンの秩序にもなっておこる Br^- イオンの微少変位がおこり、この変位は高温相における $[110]$ zone 境界の、 TA_2 分枝のフォノンの分極に正確に一致していることから、この相ではたしかにフォノンのcondensationがおこっている点に注意する。これらの相転移に関連して種々の物理量が観測されている。(i) 自発歪み²⁾: β 相の格子定数を基準にとると、 γ 相では a , c 軸ともに伸びるが、 δ 相では逆にちぢむ。 $\gamma-\delta$ 相転移点では大きな熱ヒステリシスがみられる。(ii) γ 相での NH_4^+ の長距離秩序³⁾と Br^- の変位⁴⁾の温度変化: 両方とも協力現象における長距離秩序度の温度変化の典型的な様相を示す。(iii) $P-T$ 相図⁵⁾: 2 Kbar程度の圧力で γ 相が消失する。(iv) 臨界現象⁴⁾: $\beta-\gamma$ 相転移点近傍ではX線の臨界散乱が観測され、散乱強度に逆格子空間における著るしい異方性がみられる。

ここでは、 γ 相において特定フォノンのcondensationがおこっている点に注目して、系をイジングスピナーフォノン結合系として取扱い、このような系を記述するような微視的ハミルトニアンから出発して、上にあげた実験事実をすべて統一的に説明する事を試みる。

2. ハミルトニアン

系を記述する変数は NH_4^+ の配置 σ_i と β 相における平衡位置からのイオンの重心の変位 w_i またはその基準座標 $q_{k,s}$ である。第一近似として系のハミルトニアンは次のように与えられる。

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k,s} (P_{k,s}^* P_{k,s} + \omega_{k,s}^2 q_{k,s}^* q_{k,s}) - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_{k,s} \sum_i \frac{\omega_{k,s}}{\sqrt{N}} g_{k,s} q_{k,s} \sigma_i e^{ikr_i} \quad (1)$$

第一項はよく知られたフォノン系のエネルギー、第2項はスピン間の直接相互作用で、静電的な8重極相互作用がその主な起源であると考えられる。第3項がスピンとフォノンの双一次的な相互作用を与える項でこの様な相互作用の起源は、8種極子-双極子相互作用、水素結合に関連した相互作用である。このハミルトニアンは、フォノン座標の正準交換によって、次のように完全2次形式にかき直す事ができる⁶⁾

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k,s} (P_{k,s}^* P_{k,s} + \omega_{k,s}^2 Q_{k,s}^* Q_{k,s}) - \frac{1}{2} \sum_k (\sum_s g_{k,s}^* g_{k,s} + J_{(k)}) \cdot \sigma_k^* \sigma_k$$

このような座標系では、スピン系は、フォノン系から独立であるかのように取扱う事ができる。但し、スピン間の有効相互作用は本来の直接的な相互作用 $J(k)$ のほかに、フォノンを介しての間接的相互作用、 $|g_{k,s}|$ を含んでいる点に注意する必要がある。この項がもともとスピナーフォノン間の相互作用に由来するものである。

3. $J_{\text{eff}}(k)$ の性質

(1) $J(k)$

直接相互作用は8重極子相互作用が主であり、近接力であると考えられる⁷⁻⁸⁾。簡単のために最近接相互作用 J_0 。だけをとれば、 $J_0 > 0$ 、即ち隣接スピンを平行にしようとする相互作用パラメーターを用いて、

$$J(k) = 2 J_0 (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

となる。 k -空間の Γ -M-R 点を結ぶ方向での $J(k)$ の様子は第1図に示されている。 $k=0$ (Γ 点) で最大値をとっている事は、この相互作用だけでは ferro 相が安定になる事を意味している。

(2) $g_{k,s}$

$g_{k,s}$ については結晶の対称性だけから次の事を結論できる。

$$k = (000) \text{ で、すべての } S \text{ に対して } g_{k,s} = 0,$$

$$k = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \text{ で、TA}_1 \text{ モードに対して } g_{k,s} \neq 0,$$

$$k = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \text{ で、すべての } S \text{ に対して } g_{k,s} = 0.$$

これから、M 点でのみ有限の値をもつ事が分る。スピン反転と Br^- の変位に対して反対称な相互作用定数を V とし、更に最近実験的に求められているフォノン分散関係の性質を用いてくわしい計算を行なった結果が、第1図に示されている。

(3) $J_{\text{eff}}(k)$

これらの計算にもとづいて、 $J_{\text{eff}}(k)$ が第1図の実線のように得られる。その著るしい特徴は、

- (a) Γ 点、及びM点に double maximum をもつ事
- (b) M点付近で $J_{\text{eff}}(k)$ は異方的であり、M- Γ 上では比較的なだらかであるのに対して、 Γ -R上では急激に変化している。

4. 熱力学的安定性と一体的平均量

上にのべた性質(a)から次の事が導かれる。 Γ 、M点は熱力学的ポテンシャルの局所 minimum に対応している。したがって系の安定性はM点と Γ 点での自由エネルギーの相対的な大きさだけで議論され、どちらが absolute minimum になるかによって ferro 相、または $(\pi\pi 0)$ 型 antiferro 相の長距離秩序状態が実現する。実際、上のハミルトニアンから出発して $k = (000)$ および $k = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ における自由エネルギーを計算すると、適当にパラメーター J_0 および J' をとる事によって、ある温度で absolute minimum の交代がおこり、それより高温では $(\pi\pi 0)$ 配列が、低温では (000) 配列が安定である事を示す事ができる。更に長距離秩序度 $\langle \sigma \rangle$ 、自発歪み $\langle e_{ij} \rangle$ 、自発変位 $\langle d \rangle$ はそれぞれ安定条件：

$$\frac{\partial F}{\partial \sigma} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial e_{ij}} = 0$$

からきまる。 $(\langle d \rangle$ は $\langle \sigma \rangle$ に従属しており、 $\langle d \rangle \propto \langle \sigma \rangle$ であることが示される)これらの結果は、定性的に実験結果を説明する。また一般の圧力下での自由エネルギーから P-T 相図を求める事は容易であり、その結果も第2図に示したように定性的に実験結果を説明する。

5. スピン相関と X線臨界散乱

上にあげた一体的な熱力学的平均値だけでは、微視的な転移機構に言及するには不足である。実際上にのべたような結果は一旦 $k = (000)$ 、 $k = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ が自由エネルギーの局所 minimum の点である事をみとめてしまえば形式的に自由エネルギーを σ と e_{ij} について展開する事によって同様に到達する事ができる。一步進んで最初に設定したハミルトニアンについて議論するためには、2体の相関量を問題にする必要がある。このような相関は実験的には例えば X線散漫散乱として観測される。特に2次相転移に近い $\beta - \tau$ の相転移の近傍では、 B_{Γ^-} の変位のゆらぎに伴う X線散漫散乱が期待される。RPA 近似の範囲でその強度は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = A |F|^2 \frac{1}{1 - \beta J_{\text{eff}}(k)}$$

F : 構造因子

$$\beta = 1/k_B T$$

で与えられ、散乱強度の運動量空間における分布が $J_{\text{eff}}(k)$ の k 依存性を反映し、しかも転移点近傍でそれが enhance される事がわかる。 $T_c + 1\text{K}$ で観測された M 点のまわりの X 線散乱の等強度分布は第 3 図に示したように楕円的であり、 $M-\Gamma$ に沿ってのびているのが見られる。これは 2. において $J_{\text{eff}}(k)$ の性質について (b) として指摘した特徴と一致している。更にこの点を定量的に確かめるため、 $\Gamma-M-R$ に沿って計算された散乱強度の k -依存性と温度依存性を実測と比較したのが第 4 図に示してある。 k -空間におけるよい一致は採用した微視的モデルの妥当性を一応裏づけるものといつてよいであろう。

6. 結論、今後の問題点

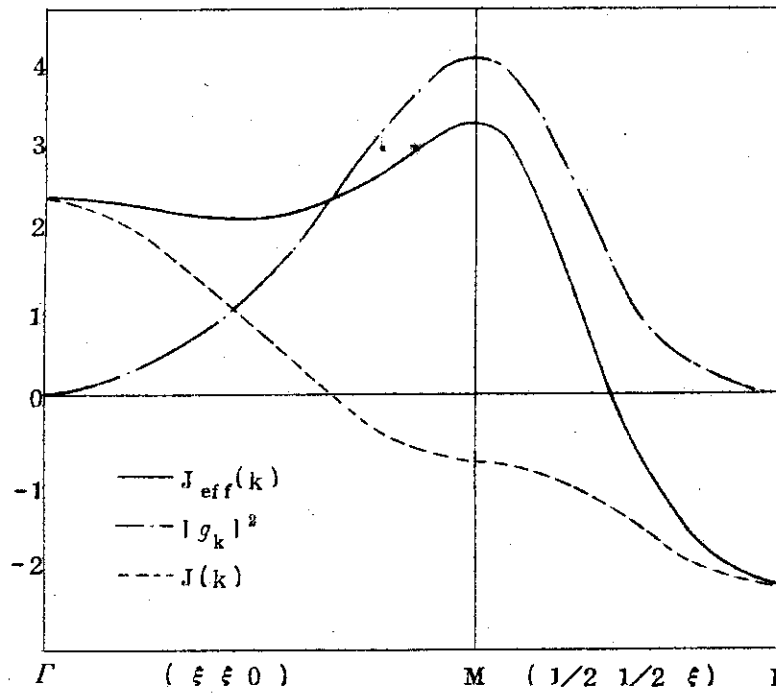
以上のことから、 NH_4Br の複雑な相転移は本質的に次のような微視的機構でおけると結論される。 NH_4^+ イオン基に effective に 2 種類の相互作用が働いている。(i) 静電的 8 重極子間相互作用のような直接相互作用、これは ferro 相を安定にしようとする。(ii) フォノンを介しての間接的相互作用、これは $(\pi\pi 0)$ 型 antiferro 相を安定にしようとする。これらのせり合いでまず antiferro があらわれ、次に ferro 相が実現する。

このような取扱いは、 NH_4Br に限らずアンモニウムハライドについて一般的に成立つものであると考えられる根拠がある。第 5 図の右側には 3. でのべた NH_4Br の $P-T$ 相図を仮想的に負の圧力の領域を考えて計算したものである。一方、左に示したのはアンモニウムハライド系の相図の実験結果である。⁹⁾ 一見してわかるようにそれぞれの相図は右の図で横軸 (P の原点) を上下にずらす事によって定性的に対応づけられる。実際自由エネルギーの表現を検討すると、 P の原点をずらせる効果は、 $J_{\text{eff}}(k)$ の歪み依存性をあらわす項の係数をかえる効果と同等である事を示す事ができる。したがって、もし 3 種のハライドについてこの係数を系統的にかえておけば左の実験結果に一致する相図をそれぞれ得る事ができると考えてよい。

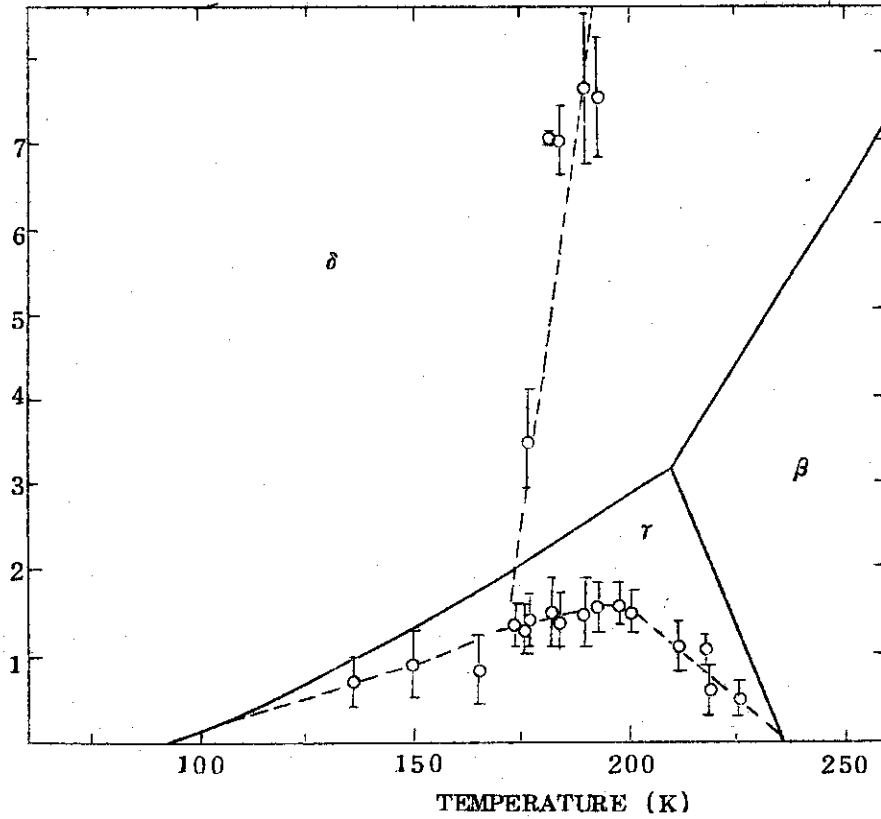
最後に以上の取扱いはすべて static な量に限られていた。特に $\beta-\gamma$ 転移点付近で M 点のフォノンの condensation がおこる時、dynamical にはどのような変化がおこるか？ 例えば TA_1 分枝のフォノンのソフト化がおこるか？ という問題は、まだ残された今後の問題である。実験的には中性子非弾性散乱の結果がこれにこたえてくれるわけで、この方面の今後の研究が期待される。

参 考 文 献

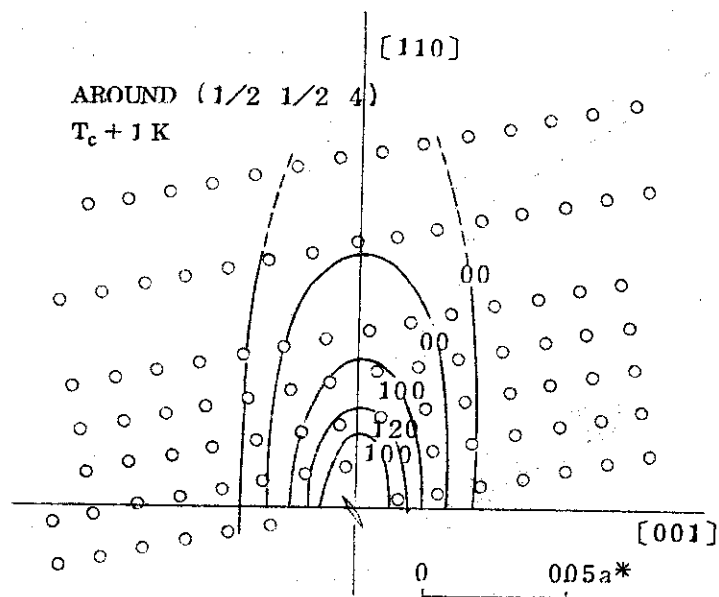
- 1) H.A. Leuy & S.W. Peterson : J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 1536.
- 2) A. Bonilla, C.W. Gorland & N.E. Schumaber : Acta. Cryst. A26 ('70) 156.
- 3) G. Egert, I.R. John & D. Renz : Solid State Commun. 9 (1971) 775.
- 4) H. Terauchi, Y. Noda & Y. Yamada : to be published in J. Phys. Soc. Japan.
- 5) R. Steuenser : J. Chem. Phys. 34 (1961) 1757.
- 6) J. Kanamori, M. Kataoka & Y. Itoh : J. appl. Phys. 39 (1968) 688.
- 7) 8) T. Nagamiya : Proceeding Phys. Math. Soc. Japan 24 (1942) 137.



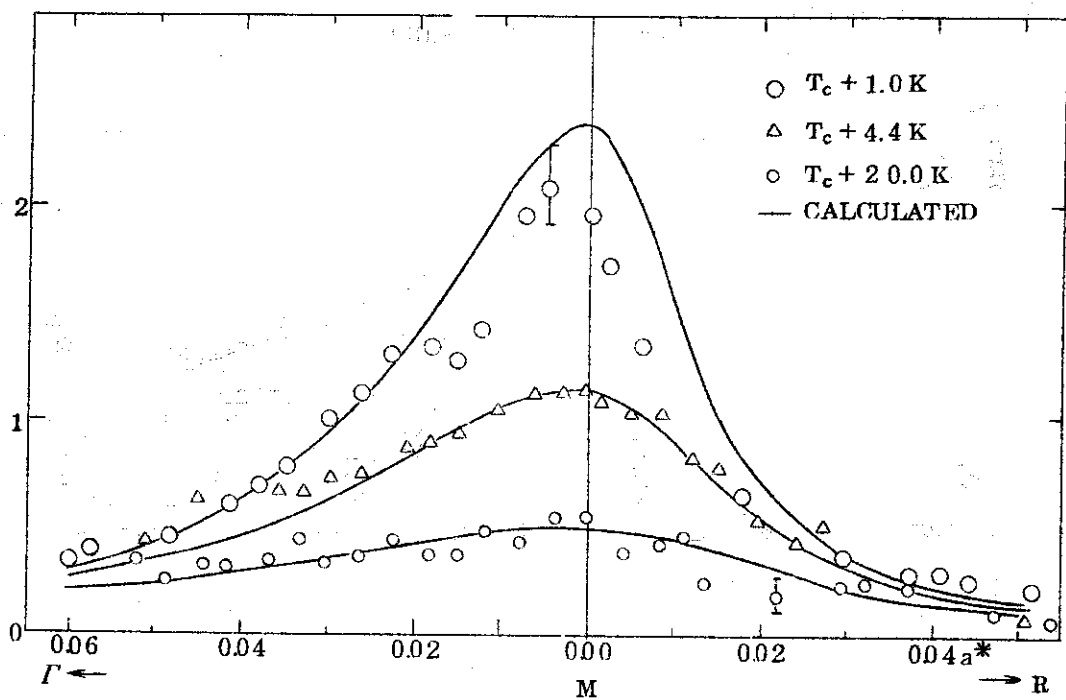
第1図 $J(k)$, $|g_k|^2$ 及び $J_{\text{eff}}(k)$ の計算結果。エネルギーの絶対値はそれぞれの転移点と合うようにえらんである。



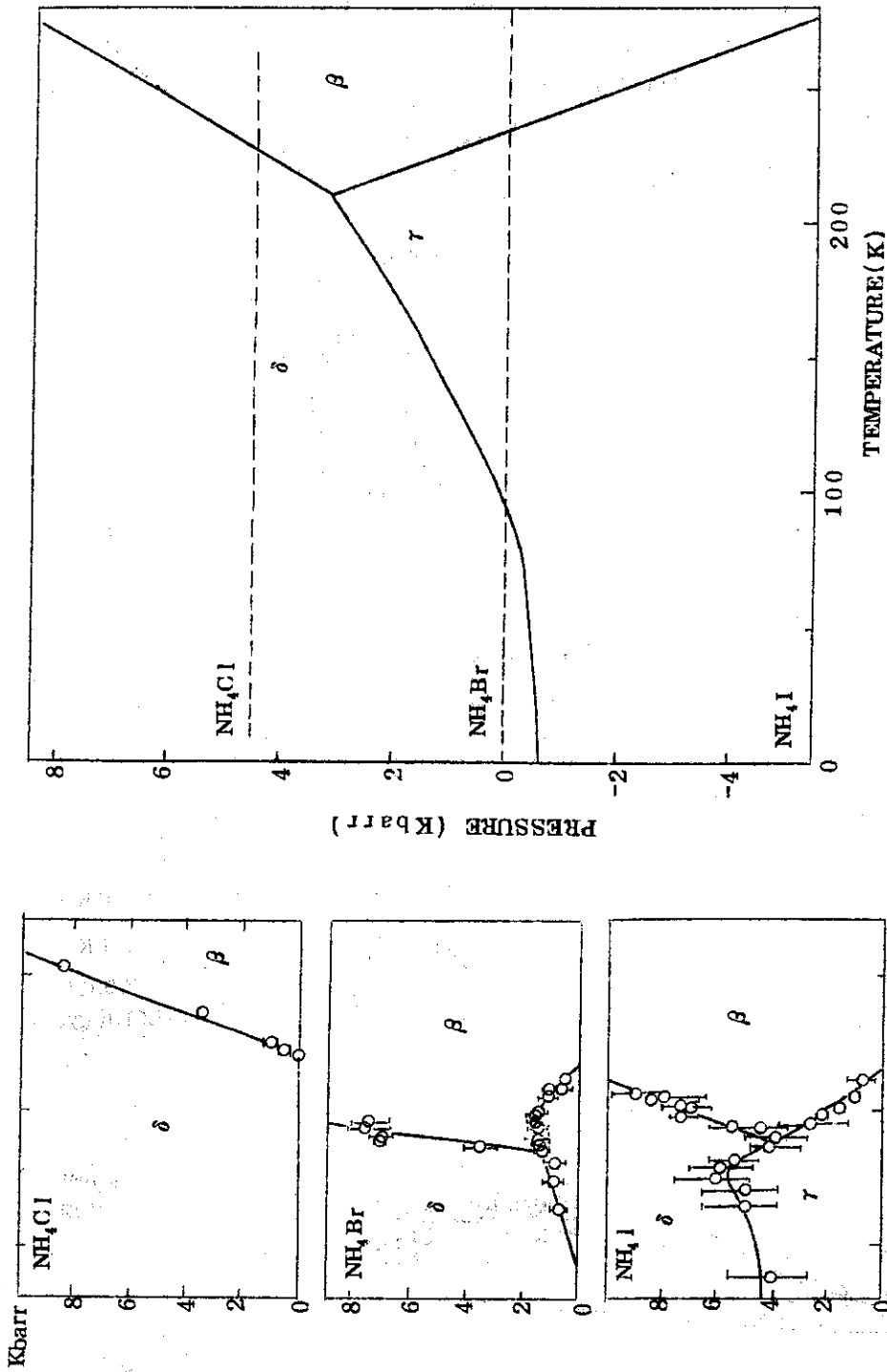
第2図 $P-T$ 相図の計算値と実測の比較



第3図 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 4)$ 逆格子点のまわりの $T = T_c + 1^\circ\text{K}$ での X線散漫散乱の等強度曲線



第4図 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 4)$ のまわりで $[110]$, $[001]$ 方向に沿う散漫散乱強度分布の温度変化の実測と計算値の比較



第5図 アンモニウム ハライド系の相図の実測とNH₄Brについての計算を負の圧力領域まで延長した相図の比較

2.12 金属-絶縁体転移と格子の不安定性

京大理学部 可知 祐 次

1. はしがき

1949年, N.F.Mott¹⁾は, 1電子よりなる水素のような原子の単純立方格子を押し縮めてゆくと, 波動関数が重なって, 同一原子内にあるスピンを反平行にした二つの電子間のクーロンポテンシャルは Screen されて, バンド巾より小さくなり, ある特定の原子間距離において, localized electron - Itinerant electron, 即ち絶縁体 (I) - 金属 (M) の転移が起こることを予想した。以来この種の転移を一般的に Mott transition とよんでいる。ところが1959年 Morin は実際に VO_2 , V_2O_3 , Ti_2O_3 にこの種の転移が存在することを発見した。²⁾それ以後この問題にはわかに固体物性の1中心課題になった。人によっては超電導以来の興味あり, 且つ難問であるという。MnO, NiO, CoOのように Unfilled d-Band を持つ氧化物は Bloch-Wilson のバンド理論にしたがえば当然金属伝導をもつべきなのに, 事実は絶縁体である。「これは何故か」は昔から金属電子論の歴史的な課題であって, Verway, de Boer, Mottらによって手掛けられてきた。Bloch-Wilson のバンド理論では電子間の Correlation が不十分にしか考慮されていなかった。したがって, 上記のような問題を扱うに際しては, Correlation を積極的に取り入れる必要があり, こうした動機から Hubbard などの理論が展開されることになった。³⁾このようなときに V_2O_3 , VO_2 , Ti_2O_3 などの M-I 転移が見つかったのである。ところが V_2O_3 , VO_2 の転移には Cooperative な結晶格子の転移が伴う。そのため問題は一層複雑である。Mott や Hubbard のモデルをそのままナイーブの形で適用することができず, 理論, 実験とも紆余曲折混迷をきわめているのが現状である。このあたりの事情については, M-I 転移に関する1968年のサンフランシスコ会議の総合報告 [Rev. of Mod. phys. 40.No.4(1968)]⁴⁾を参照されたい。この会議以後この方面の研究には可成りの進歩があった。昨年9月フランスの Aussoirs で第2回目の M-I 転移の国際会議が開かれて, 筆者もこの会議に出席した。会議は小規模のものであったが可成り充実した討論が行なわれた。

この稿では, 焦点を V-O 系の転移に絞り, 且つ格子の安定性に関連したことに重点をおきたい。

2. VO_2 , V_2O_3 に関する従来の研究^{4,5)}

周知のように, V_2O_3 , VO_2 では転移点 (それぞれ 160K, 340K) において $10^6 \sim 10^8$ の電気抵抗の変化があるが, 帯磁率など他の物性にも顕著な変化がある。今後の理解を助けるためにデータを一括して羅列しておこう。(1970年までの data をまとめる)

a) V_2O_3

転移点 T_t : 160 K (1次転移)

金属 (M) 相の結晶構造 : Rhombohedral Corundum Structure.

絶縁相 (I) 相の結晶構造 : Monoclinic Structure.

転移のエントロピー ; $\Delta_{I-M} S = 2.7 \text{ cal/mole. K}$

M相の磁性 : 常磁性, $\mu_{\text{eff}} = 2.65 \mu_B$ (見かけ), 実際は0と考えられている。

I相の磁性 : 反強磁性, $\mu = 1.2 \mu_B$

T_t における Volume 変化 ; $\Delta_{I-M} V = -0.6 \sim 3.5\%$

I相の電導性 ; 半導体, バンドギャップ $E_g = 0.13 \text{ eV}$

M相の電導性 (イ) キャリア-濃度 ; $0.6/V \text{ atm}$

(ロ) 熱起電力 ; $12 \mu\text{V}/\text{C}$ (P-Type)

(ハ) Hall mobility $M_H = 0.6 \text{ cm}^2/\text{Volt. sec}$ (300K)

(ニ) Effective Mass : $50 m_0$

b) VO_2

転移点 T_t : 340 K

M相の構造 : Rutile Type

I相の構造 : MoO_2 Type (monoclinic)

転移のエントロピー変化 ; $\Delta_{I-M} S = 1.3 \text{ cal/mole. K}$

転移の Volume 変化 ; ~ 0

M相の磁性 ; 常磁性, $\mu_{\text{eff}} = 1.58 \sim 2.30 \mu_B$ (見かけ量) 帯磁率より

I相の磁性 ; Temperature independent な常磁性

I相の電導性 ; 半導体, バンドGap $E_g = 0.15 \sim 0.8 \text{ eV}$ (optical)

金属M相の電導性 ; (イ) 金属電導, 抵抗の温度係数 ; 3×10^{-3}

(ロ) キャリア-濃度 ; $3 \times 10^{20} \text{ electrns/cm}^3$

(ハ) Hall mobility : $\mu_H = 0.13 \text{ cm}^2/\text{volt. sec}$

(ニ) $0.5 m_0 \sim 30 m_0$

VO_2 , V_2O_3 などを, Si, Ge のように純化することは大変困難であり, その上僅かな nonstoichiometry が物理的性質, 特に輸送現象に大きな影響を及ぼすので電気的性質のデータには研究者により可成りの差がある。また両化合物とも金属での Mobility が可成り低いこと, 磁性の変化を伴うこと等が特に重要な点である。 V_2O_3 , VO_2 の転移点には, 帯磁率 χ の顕著な変化が伴う。 $\chi-T$ 曲線には T_t においてピークが存在し, 反強磁性のそれに似ている。金属相 (M相) では χ はほぼ Curie-Weiss 法則にしたがうが, これから求めた μ_{eff} の値がそのまま金属相のモーメントを示すとは信じ難い。Morin²⁾ は当時 Slater の所説を適用して絶縁相 (I相) は反強磁性のために, バンドGap を生じ転移がおけると簡単に考えた。ところが, その後の N.M.R.^{6,7)} Mössbauer^{8,9)} 効果, Spin-flipping Neutron diffraction¹⁰⁾ 等の研究により, V_2O_3 の I相は反強磁性であるが, VO_2 の I相は常磁性であることが確認された。すなわち, I相が反強磁性であることは必ずしも M-I 転移の必要条

件ではないことが分った。この段階がM-I転移の研究の一つの転機であった。それ以後一方で上記のデータが蓄積されると共に、最近数年の間にいくつかのモデルが理論家より提出された。基本的な考え方としては大別すると二つに分れる。一つはGoodenough¹⁾ Adler-Brooks⁴⁾らのCrystalline Distortion theoryとMottらのCorrelation effectに基礎をおくMott-Hubbard gap theoryとである²⁾。Crystalline Distortion theoryはM-I転移に伴う結晶転移によって結晶歪が起き、M相の α -Band が分裂してBand Gapを生ずるとするもので、反強磁性の発生はこの効果を増大するという。Mottらのモデルでは電子間のCorrelationによってI相にMott-Hubbard Gapが生じ、電子の局在化が起る。I相の基底状態としては反強磁性を予測するし結晶転移の可能性をも含めている。

以上の二つの考え方に対する掘り下げた議論も数多くなされた。

Crystalline Distortion theoryに沿っては、花村⁴⁾、Hearn¹³⁾らによって、 V_2O_5 について、phonon-electron相互作用による $SrTiO_3$ 類似のsoft mode phononの出現が検討された。

Mott-Hubbard theoryに沿っては、 V_2O_5 の異常に大きいeffective mass、小さなMobilityなどを説明するために、M相が半金属的性質を持つ可能性¹⁴⁾すなわちholeとelectronが夫々polaronを形成して、いくつかのバンドがoverlappして狭いバンドをつくっているとするモデル、I相がexcitonic insulatorである可能性^{4, 15)}などが、 V_2O_5 のバンド計算¹⁶⁾と平行して行なわれた。

一方実験面では一昨年来Bell Lab.のMcwhanらにより、 Cr_2O_3 、 Ti_2O_3 をドーブした V_2O_5 や、高圧下の V_2O_5 について精力的な実験が行なわれ、めざましい成果が報告されて、¹⁷⁻²¹⁾漸くこの問題を解く機運が熟して来たように思われる。次にこれらの概略を述べることにする。

3. 最近の研究¹⁷⁻²¹⁾

Fig. 1は V_2O_5 に Ti_2O_3 、 Cr_2O_3 を数%添加したときの状態図である。ここで注目すべきことは、 V_2O_5 の P (圧力)- T (温度)状態図も、圧力のスケールと添加物の%のスケールを適当に選ぶと同一形で表現できることである。この状態図では、M相、I相、AF-I相(反強磁性絶縁相)が相接して、三重点を形づくっている。また $M \rightarrow AF-I$ 相の転移以外にもう一つ結晶転移を伴わないI-M転移が存在し、しかもこの転移には臨界点 P が存在する。すなわち臨界点以上では、格子定数、電気抵抗などが連続的に変化する。Bell LabのグループはこれらM、I、AF-I相の相関係、電気的性質、結晶構造などを徹底的に調べている。その結果現在まで分ったことは、(1) I-M転移には、結晶対称性の変化が伴わず(両者ともコランダム構造)、僅かな体積変化 $\Delta_{I-M} V = -0.39 \text{ cm}^3/\text{mole } V_2O_5$ が伴う。(2) I相の磁気モーメントは $2.8 \mu_B$ 、M相のそれは0である。(3) 転移のエントロピー変化は $\Delta_{I-M} S = -0.2 \text{ cal/deg.mole}$ でI相が高いエントロピーを持つ。(4) 450° に臨界点を伴う。などである。この転移には結晶の対称性の変化がないから、Adler-BrooksのCrystalline Distortion theoryは適用できず、これこそMott転移の典型であるとBellのグループはいう。すなわち、I相は高温にありながら、Coulomb相互作用によってHubbard Gapができて電子の局在化が起っている。しかも $2.8 \mu_B$ の局在モーメントの存在により、エントロ

$\rho = 0.2 \text{ cal/deg. K}$ を利得して安定化しているというのである。

$M-AF-I$ の転移は V_2O_3 の $M-I$ 転移と同様の内容を有するものであって、結晶転移を伴う。また $I \rightarrow AF-I$ は常磁性-反強磁性の転移であって、三重点をめぐってのエントロピー保存則からは $4S_{I \rightarrow AF, I} = 2.8 \text{ cal/deg mole}$ で Fig. 1 の状態図の $dT_N/dp = +0.4$ とよく対応する。もし I 相が完全に局在化しているなら、 $4S_{I \rightarrow AF, I} = 2k \ln 3 = -4.4 \text{ cal/deg. mole}$ となる。実験値はこれより小さくしたがって I 相は完全な局在状態ではない。 I 相は温度が上ると局在化が減少して隣りの M 相と同じようなモーメントを持ち臨界点が出現すると説明する。

Fig. 1 の状態図に見るように、 V_2O_3 に数 10 K Bar の圧力を加えると、 M 相が 0 K まで安定化される。Mcwhan らは 26 Kbar ~ 55 Kbar の高圧力の下に、 V_2O_3 の電気抵抗の温度変化を 0 K まで測定した。その結果によると 45 K 以下では $\rho(T) - \rho(0) = BT^2$ にしたがって、 $B = 0.042 \mu\Omega \text{ cm K}^{-2}$ の値は通常の金属の値よりも 1000 倍も大きいことを見出した。Crystalline Distortion Theory によれば、結晶歪によって、温度不変の Band Gap E_g を生ずるから、上記の電気抵抗の温度変化は全く説明し難いものである。 T^2 に depend する大きな電気抵抗の変化は、Baber²²⁾ や Schrieffer²³⁾ によると、強い electron-hole, あるいは Electron-Electron (paramagnon) の相互作用によるもので、 M 相では electron, hole が polaron を形成しているという Mott の半金属の model⁴⁾ によく合致する。

また Mcwhan ら²⁴⁾ は、 Ti_2O_3 をドープした M 相 (0 K まで全相) V_2O_3 について低温比熱を測定した (Fig. 2) その結果 $\gamma = 96 \times 10^{-4}$ で異常に大きく V_3Si ($\gamma = 50 \times 10^{-4}$), $ZrZn$ ($\gamma = 90 \times 10^{-4}$) などに匹敵する結果を得た。この値から求めた状態密度は 8.5 states/spin. V -atom で通常の金属のそれよりもはるかに大きい。Mcwhan によれば、異常に大きい γ は必ずしも Band が極端にせまいことを意味せず、Spin fluctuation によって、多体励起が起こっていると解釈する。先程の電気抵抗の大きな T^2 依存性は hole と electron の相互作用によるよりも paramagnon Scattering によるだろうと説明している。Gutzwiller によると Spin が局在している場合には γ と帯磁率の比 $\chi/\gamma \sim 1$ である筈であるが、実験はほぼこれに近い $\chi/\gamma \sim 1.8$ を示す。一方熱力学的には γT_1 は $M \rightarrow AF-I$ 転移のエントロピー変化を与える筈であるが、熱測定によって直接求めた値 $2.6 \text{ cal/deg. K}^\circ \text{ mole}$ とよく合致している。したがってこの転移は electronic な変化に起源があるというのが Bell Lab のグループの結論である。彼等は Mott-Hubbard の線に沿って全ての実験事実をうまく整理している。しかし Fig. 2 の比熱の data にしても、転移点近傍で格子振動が $SrTiO_3$ や V_3Si のように急激に変化することを仮定すれば可なり変わった解釈がでてくる。彼等は故意に phonon と carrier の相互作用を無視しているとも受けとられる。事実 Rubinstein²⁵⁾ らは同じ試料についての N.M.R. による研究から V_3Si の場合と同様な Soft-Acoustic mode による格子の不安定性を指摘した。

さて Bell のグループの実験を振り返って見ると、結晶転移のない $I-M$ 転移と金属相の大きな T^2 依存性を持つ電気抵抗とが大きな根拠になっている。添加物を加えた二元系の測定と高圧下の測定であることがある程度疑念を抱かせる。事実 0 K まで金属的な $V_2O_3, 0.4$ では T^2 依存

性は観察されない。

また VO_2 に関しては, Adler などの Distortion theory の方がより無理のない説明になっている。話が少し変わるがわれわれは, V_2O_3 と VO_2 の間にある $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=3\sim 9$) について, 電気抵抗に $10^4\sim 10^8$ の " とび " を伴う M-I 転移を見出した。²⁶⁾ また転移点以下の磁性を検討した結果 Fig. 3²⁷⁾ Table. 1 のような結果を得た。

低温ですべてが反強磁性であり, M-I 転移点との関係は次の 3 つの Type に分けられる。

(この M-I 転移には結晶転移が伴う。)

(1) $T_I > T_N$ V_4O_7 , V_5O_9 , V_8O_{11} , V_8O_{13}

(2) 0°K まで金属的でしかも反強磁性: V_7O_{13}

(3) 0°K まで半導体で反強磁性: V_3O_5

しかも T_N においては電気抵抗の顕著な変化は見つからない。

これら V 1 原子あたり, 非整数の d 電子をもつ化合物に一律に Mott-Hubbard 模型を適用することは到底考え難い。また V_7O_{13} の反強磁性金属状態を如何に説明するか?

磁性がこれらの転移に如何に関与するか? 転移点が一体何によって決定されるか等大変な難渋さを感じる。何はともあれ VO_2 と V_2O_3 に対するように同様な現象に対して物が変わる毎に, これは Crystalline Distortion theory, これは Mott-Hubbard model と違ったモデルを考えるのは何とも歯切れの悪いことである。

問題は phonon, electron (hole), magnon 間の多体問題の多様さにあると思われるが, 今迄比較的等閑視されてきた phonon のスペクトルなどを検討し, その上での総合的な研究が今後これらの問題を解く鍵になると思う。

参 考 文 献

- 1) N.F.Mott: Proc. Phys. Soc A. 62 (1944) 416.
- 2) F.J.Morin: Phys. Rev. Letters 3 (1954) 34.
- 3) J.Hubbard: Proc. Roy.Soc A. 277 (1964) 237,
A. 281 (1964) 401,
A. 285 (1965) 542,
A. 286 (1966) 82.
- 4) 総合報告: Rev. Mod. Phys. 40 (1968),
- 5) Progress in Solid-State Chemistry VOL.5 (Pergamon) 1971.
- 6) E.D.Jones: Phys. Rev. 137 (1964) A 978.
- 7) J.Umeda et al.: J. Chem. Phys. 42 (1965) 1458.
- 8) T.Shinjo and K.Kosuge; J.Phys.Soc.Japan 21 (1966) 2622.
- 9) K.Kosuge: J.Phys.Soc Japan 22 (1967) 551.
- 10) R.M.Moon: J.Appl.Phys 41 (1970) 883.
- 11) J.B.Goodenough: Phys. Rev. 117 (1960) 1442.
- 12) N.F.Mott and Z.Zinamon: Rep. Progress. Phys. 33 (1970) 881.

- 13) 1971. Aussoirs M-I transition 国際会議 .
- 14) N.F.Mott : Phil. Mag. 20 (1969) 1.
- 15) M.Weger : Phil. Mag. 22 (1971) 1095.
- 16) M.Weger : Phil. Mag. 22 (1971) 1119.
- 17) D.B.Mcwhan et al : Phys. Rev. B2 (1970) 3734.
- 18) A.Jayaraman, D.B.Mcwhan et al : Phys. Rev. B2 (1970) 3751.
- 19) A.Meuth and J.P.Remeika : Phys. Rev. B2 (1970) 3756.
- 20) D.B.Mcwhan, T.M.Rice and J.P.Remeika : Phys. Rev. Letters 23 (1969) 1284.
- 21) D.B.Mcwhan and T.M.Rice : Phys. Rev. Letters 22 (1969) 887.
- 22) W.G.Baber : Proc. Roy. Soc. A158 (1937) 383.
- 23) J.R.Schrieffer : J.Appl.Phys 39 (1968) 642.
- 24) Aussoirs : M-I 転移国際会議 .
- 25) M.Rubiustein : Phys. Rev. B2 (1970) 4731.
- 26) H.Okinaka et al : J.Phys Soc Japan 27 (1969) 1366, 28 (1970) 798, 28 (1970) 803, 29 (1970) 245,
- 27) to be published.

Table 1

$V_n O_{2n-1}$	M-I Transition temp T_t (K)	Neel point T_N	Entropy change ΔS at T_t cal/deg $K^{\circ}V$ atom
$V_3 O_5$	—	69	—
$V_4 O_7$	25.0	40	0.57
$V_5 O_9$	135	30	1.19
$V_6 O_{11}$	170	23	1.31
$V_7 O_{13}$	—	43	—
$V_8 O_{15}$	70	27	?

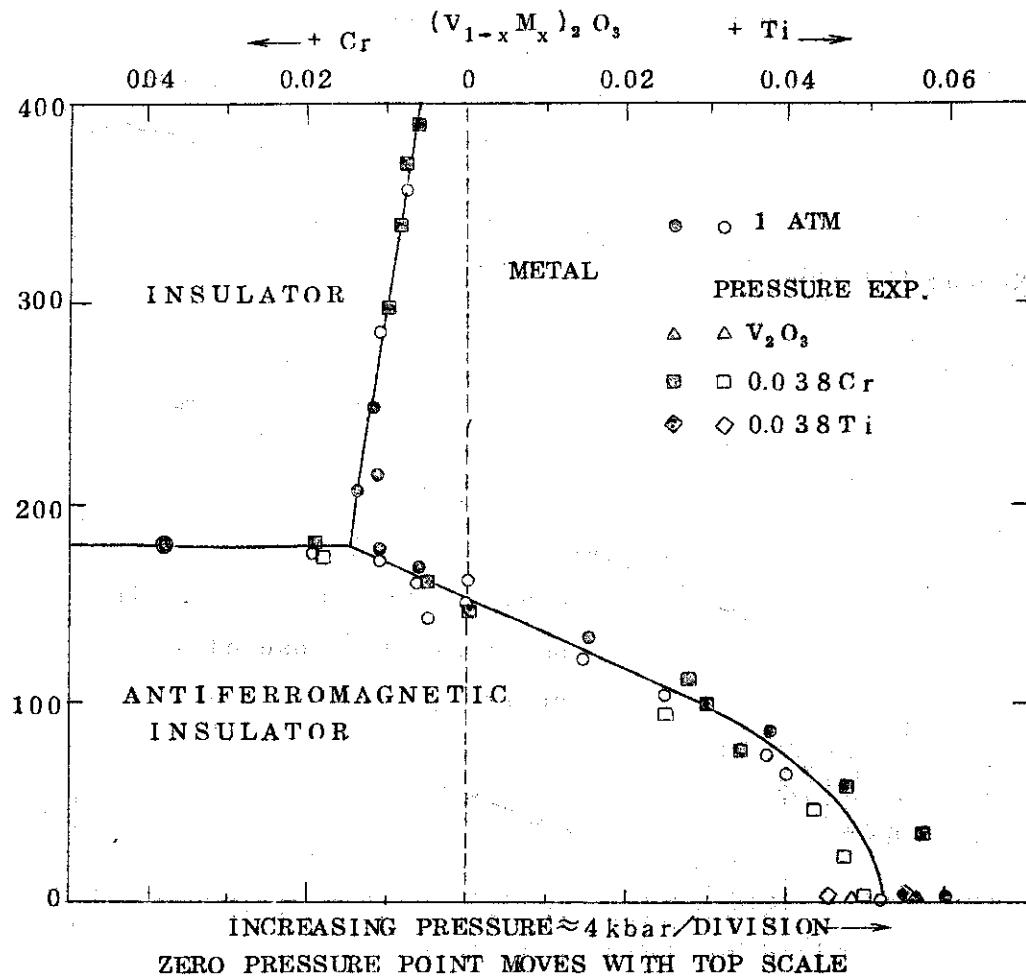
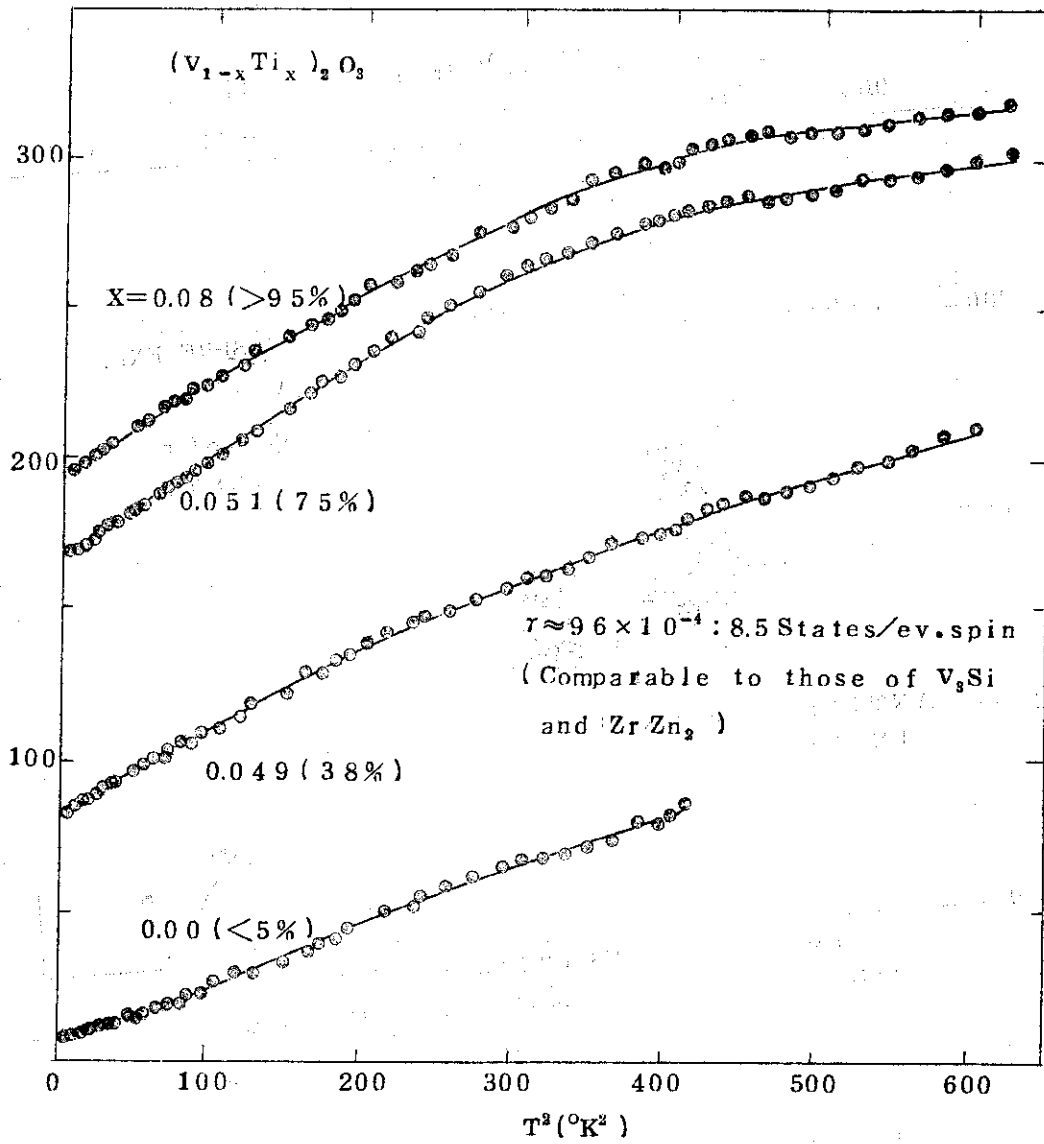


図1 (Mcwhan et al)
 $(V_{1-x}Me_x)_2O_3$ および V_2O_5 の P-T 状態図



第2図 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ の低温比熱
 (Macwhan et al)

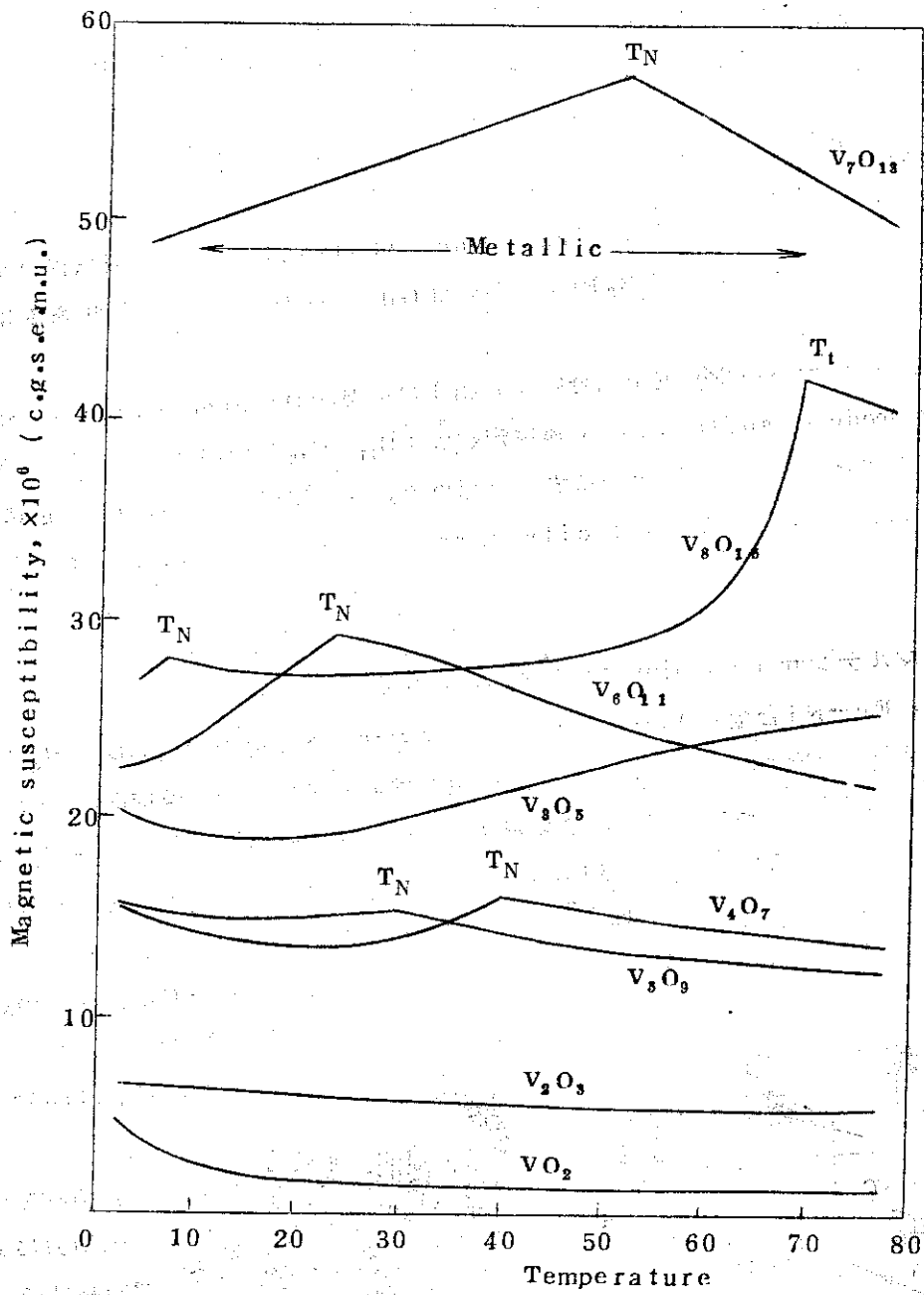


図3 V_nO_{2n-1} の帯磁率

2.1.3 β -Phase Hume-Rothery 合金の Soft mode と弾性記憶効果

京大理学部 中西典彦

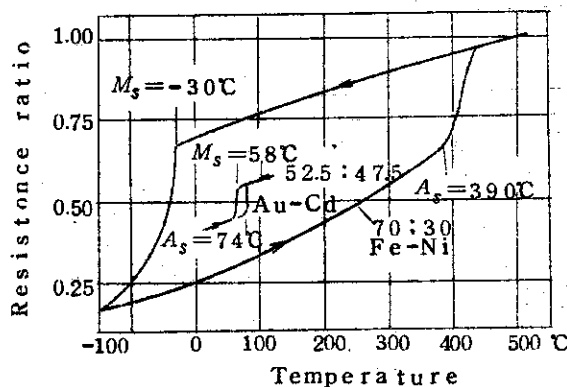
1. はじめに

最近、強誘電体結晶において Optical mode の Softening に伴う相転移の研究が盛んになり、BaTiO₃, SrTiO₃, KH₂PO₄、あるいは Gd₂(MoO₄)₃、などで興味ある現象が見出されている。

我々は貴金属ベースの $3/2$ 電子化合物 (β 相) の高温相 Ordered b.c.c が転移点付近での acoustic mode の softening (弾性定数 $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ の温度係数が正であること) によって、マルテンサイト型変態をおこす事を認めた。さらに格子の Softening に付随して、Metaelasticity, Superelasticity, Ferroelasticity および記憶効果などの現象を見出したので報告したい。

2. 熱弾性マルテンサイト (Thermoelastic Martensite)¹⁾

図1には、Fe-Ni合金とAu-Cd合金のマルテンサイト変態の開始温度 (M_s と A_s) の比較を示す。両者の相違は明らかで、Fe-Ni合金では非常に広い変態温度区間 ($A_s - M_s = 400^\circ\text{C}$) があり、したがってその駆動力も大きい。一方Au-Cd合金では $A_s - M_s \approx 15^\circ\text{C}$ と小さく、変態開始に必要な駆動力も小さい。この変態ではマルテンサイトの成長を適当に止めることが可能であり (試料に適當な温度勾配をつける)、このことは母相とマルテンサイト相間に熱弾性的な平衡状態が成り立つことを物語っている。この様にAu-Cd合金で形成されるマルテンサイトを "熱弾性マルテンサイト



第1図 Electrical resistance changes during the cooling and heating of an iron-nickel¹⁵⁾ and a gold-cadmium¹⁶⁾ alloy, illustrating the hysteresis between the martensitic reaction on cooling and the reverse transformation on heating

(Thermoelastic Martensite)" と呼ぶが以下にその特徴を要約する。

(1) 変態の温度履歴が小さい。ある場合には M_s と A_s は一致する。(2) 小さい駆動力によって変態が開始するから、逆変態で結晶はほとんど完全に可逆的に元の状態に戻る。したがって変態に伴う体積変化は非常に小さく、2次に近い1次の相転移である。(3) 熱弾性的な平衡状態に外力を加えると、マルテンサイトを誘起させることができる。即ち M_s 直上で外力により誘起されたマルテンサイトは、外力を除くと元の母相に戻る。一般にバネ材として有名な燐青銅や

Cu-Be合金では大体0.5%までの弾性歪を示すが、Cu-Al-Ni合金で応力により誘起されたマルテンサイトは、その約5倍の歪に対して弾性的復元力を示すといわれる。(4) Ti-Ni合金などで見出されるマルテンサイトの記憶効果は、マルテンサイトに加えられた歪が逆変態に伴って解消し、高温相へ可逆的に戻る現象に外ならない。この現象がほとんどすべての熱弾性マルテンサイトに見出されている。

3. β 相 Au-Cu-Zn 3元合金における格子のソフトニングによる相転移:

弾性異方性, 擬弾性, 記憶効果について

図2には β -Au_xCu_{55-x}Zn₄₅合金の相図を示す。高温より不規則相のb.c.c. (β), CsCl型規則相 (β' -I), さらに $x \approx 25$ を中心にホイスラー型規則相 (β' -II), 低温ではマルテンサイト相 (M) が現われる。ホイスラー型規則格子では, Zn原子は単位胞の隅の格子点を占め, 体心位置のCuおよびAu原子は互いに第2隣接位置の関係にある。マルテンサイト変態温度は組成xの関数として奇妙な挙動をする(図4参照)。即ち $x \approx 25$ で最高となり, $x \approx 45$ で最低?となる。この原因については現在の所明らかではないが, 変態温度の最高がホイスラーのStoichiometric組成と一致していることは, 両者の間に何らかの関係が存在することを暗示している。図3から $A_S - M_S$ は非常に小さく, 低温に至るとやや増加していることがわかる。筆者らは室温での β 相*の弾性定数 C_{44} および $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ の測定値より, この変態温度の振舞と弾性異方性 $A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12})$ の組成依存性とが微妙な関係にあることを見出した。図4に両者の対応を示す。図3の変態温度の最高点では異方性Aが大きくなり, 最低の所では弾性異方性はほとんどなくなる。

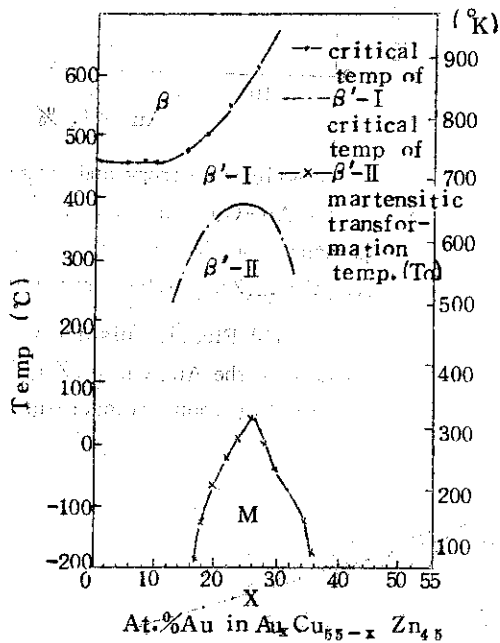


図2 Phase diagram of the Au_xCu_{55-x}Zn₄₅ alloys; β : disordered b.c.c., β' -I: CsCl-type superlattice, β' -II: Heusler-type superlattice, M: Martensite.

次に変態点近傍の C_{44} , $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ 値の直接の変化を知るために, β 相の弾性定数の温度変化を組成の関数として求めてみた。その結果を図5に示す。まず $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ では, $x \approx 45$ を除いて普通の金属の弾性定数の温度変化とは逆に, 温度係数は正となる。特に $x \approx 23$ (変態点が最高) ではその勾配は最も大きくなり, 高温より変態点に向って弾性定数は直線的に減少し, 変態点では約2ケタも小さくなっている。 C_{44} については各組成について温度勾配は負となるが, $x \approx 23$ ではほとんど温度変化がない。したがって異方性Aが急に大きくなる

* 詳しくいえば β' -I, β' -II相についてである。

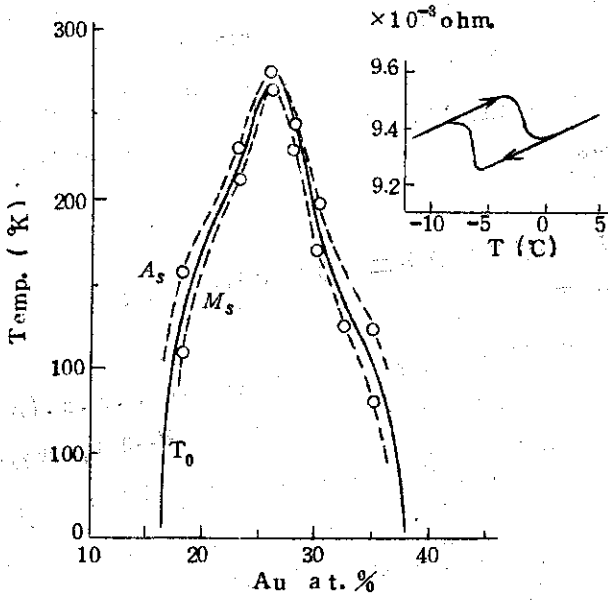


Figure 3 Martensitic transformation temperatures M_s , A_s of the $Au_x Cu_{58-x} Zn_{47}$ alloys and the transformation behavior of the $Au_{26} Cu_{27} Zn_{47}$ alloy by the measurement of electrical resistance.

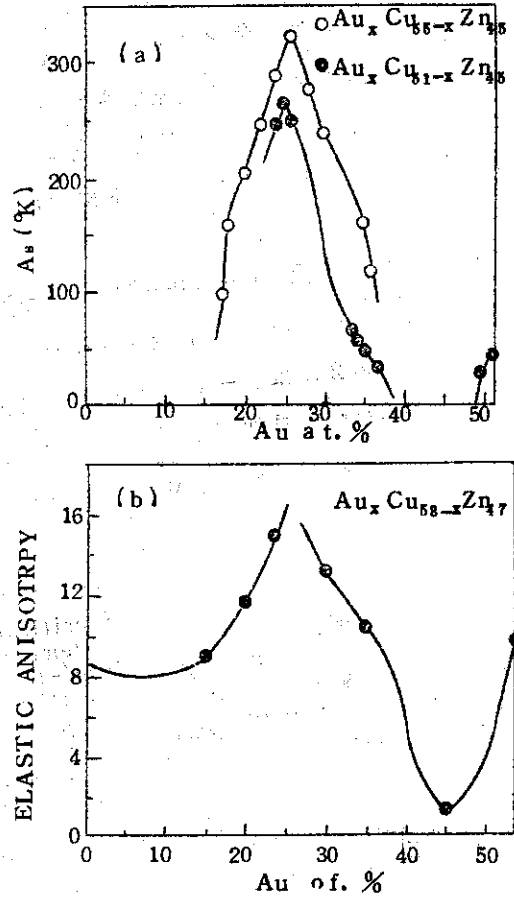


Figure 4 Elastic anisotropy and phase stability of the Au-Cu-Zn alloys. (a) A_s temperatures of the $Au_x Cu_{58-x} Zn_{45}$ and $Au_x Cu_{51-x} Zn_{49}$ alloys quenched from 600°C. (b) Elastic anisotropy $2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ of the $Au_x Cu_{58-x} Zn_{47}$ alloys measured at room temperature (20°C)

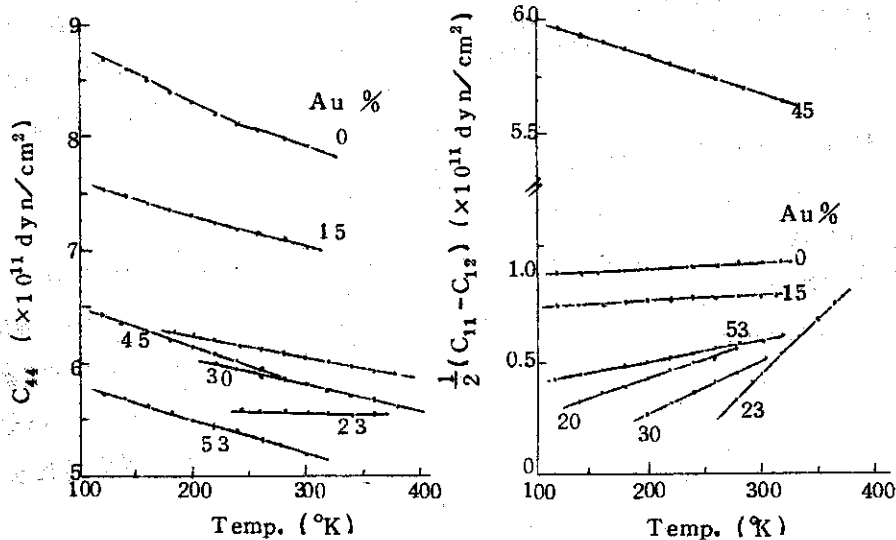


Figure 5 Temperature dependence of the elastic constants $(C_{11}-C_{12})/2$ and C_{44} of the $Au_x Cu_{53-x} Zn$ alloys.

原因は $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ が変態点に近づくにつれて異常に小さくなること(格子のソフトニング)によることがわかった。この $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ は変態 shear(110)[110]_{bcc} に対する抵抗であるから、転移点での変態転位は非常に小さい抵抗力しか受けないことになる。また0 Kでのデバイ温度の組成依存性を求めると、図6の様にホイスラー組成で θ^H は最小となり $x \approx 45$ での θ 値との差は 200° にまでおよぶ。以上の様に変態点近傍での格子のソフトニングは、格子振動のエントロピーの増大(異常比熱?)、あるいは非常に小さいデバイ温度という形で姿を現わしていることがわかる。

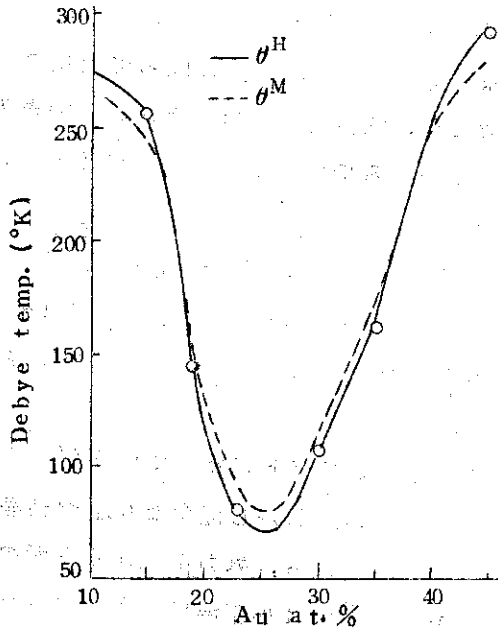


図6 Debye temperatures of the Heusler and the martensite phases (θ_D^H and θ_D^M respectively) of the $Au_xCu_{53-x}Zn_{47}$ alloys.

次にマルテンサイト変態の熱力学的条件から、格子のソフトニングによる変態の意味を考えてみよう。

β 相とマルテンサイト相(M)の自由エネルギーの差は

$$\Delta F^{\beta-M} = \Delta F_{ele}^{\beta-M} + \Delta F_{mag}^{\beta-M} + \Delta F_{latt}^{\beta-M}$$

で表わされる*。ここで $\Delta F_{ele}^{\beta-M}$, $\Delta F_{mag}^{\beta-M}$, $\Delta F_{latt}^{\beta-M}$ はそれぞれ電子エネルギー、磁気エネルギー、格子エネルギーの差を表わす。マルテンサイト変態では組成および規則度の変化はないと考え、配列エントロピーの差は考えない。上式から温度変化に対応する項としては $\Delta F_{latt}^{\beta-M}$ のみと考え、 $\Delta F_{ele}^{\beta-M}$ と $\Delta F_{mag}^{\beta-M}$ はほとんど無視してよいであろう。上式を書き直して

$$\Delta F^{\beta-M} = \Delta E_0^{\beta-M} + 3kT \ln \frac{1 - \exp(-\theta^\beta/T)}{1 - \exp(-\theta^M/T)}$$

を得る。ここで $\Delta E_0^{\beta-M}$ は0°Kでの凝集エネルギーの差、 θ^β , θ^M はそれぞれ β およびM相のデバイ温度である。

変態点(T_0)では、 $\Delta F^{\beta-M} = 0$ ($T_0 = \frac{1}{2}(A_S + M_S)$)

変態熱は、 $\Delta H^{\beta-M} = -T_0(\partial \Delta F^{\beta-M} / \partial T)$ より

θ^M と $\Delta F^{\beta-M}$ 曲線を定めることができる。図6には θ^M の組成依存性も示したが、 θ^β と全く類似の傾向を示すことは興味深い。即ちホイスラー組成では両相のデバイ温度が小さくなり、両相の特定の格子振動のエントロピーが大きくなる。したがってマルテンサイト相においても変態点近傍で弾性異方性が存在することを暗示している。さて上式より得られた $\Delta F^{\beta-M}$ 対 T 曲線(図7)より変態の駆動力($A_S - M_S$)を求めると $3 \sim 5$ cal/mol となる。この値は

*図では ΔF^{H-M} となっているが、 $\Delta F^{\beta-M}$ の意味である。即ち β 相はH相を含むと考える。また θ^H も θ^β と同意味である。

Fe - 合金のマルテンサイト変態に比べて非常に小さい (Fe-Cでは約 300 cal/mol)。一方 β -M変態に伴う拘束力を計算すると、 $\frac{1}{2}C'_\beta \Delta \epsilon^2$ * で 5 ~ 10 cal/mol が得られ、両者は凡そ同じオーダーとなりこの値は合金の降伏力よりはるかに小さい。また $M \rightarrow \beta$ 逆変態に伴う拘束力もやはり同様に小さい値が期待される。以上の様な変態の熱力学的取扱いから、変態点近くでは図8の様な弾性定数 ($C'_\beta, C'_{M_1}, C'_{M_2}$)*** と T_0 の関係が考えられる。 T_0 に向って両相の C'_β および C'_{M_1}, C'_{M_2} は減少し、高温相ではその温度係数は正、低温相では負となる。変態点 T_0 では両相の弾性定数が最小になるから、変態 shear に対する抵抗力は非常に小さくなり、したがって当然駆動力も小さくてよい。

さて前述の熱弾性マルテンサイトの特徴 — 変態が可逆的に進行し、 $A_s - M_s$ が非常に小さいこと — が β -AuCuZn₂ 合金において特に顕著に現われていることがわかる。とすれば外力による誘起マルテンサイトや記憶効果現象にも図8に示す格子のソフトニングが本質的に関連していることは想像に難くない。以下に実験例を示そう。

まず変態点 T_0 直上で β 相単結晶に小さい外力を加えると、ソフトになっている C'_β すなわち $(110)[\bar{1}\bar{1}0]$ 変位が容易にマルテンサイトを誘発させる。しかし健全な C_{44} や結晶全体の平均弾性率の働きのために、結晶全体としての回復力が働くから、外力を取除くと元の β 相に戻るであろう。図9(a)の誘起マルテンサイト開始点Mの応力値は加工温度の上昇に比例して増加する (C'_β に比例する)。また引張りと圧縮力に対して図9(b)の様に二つのループを画く。この現象は強誘電体結晶 BaTiO₃ でみられる転移点直上での付加電場と自発分極に現われる二重履歴曲線と全く類似したものである。我々はこの現象に対してメタ弾性 (Metaelasticity)***

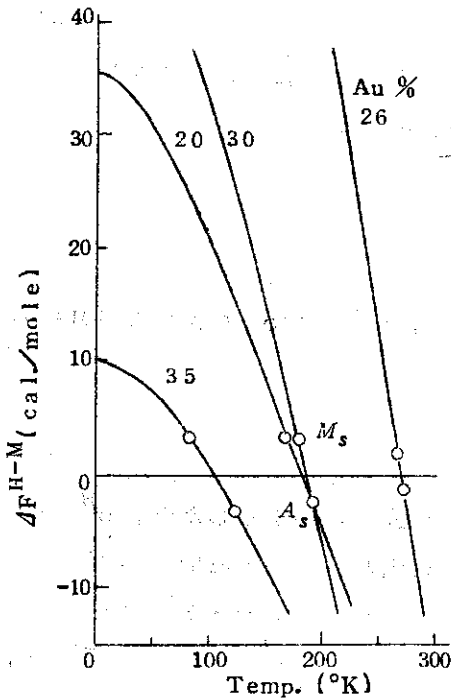


図7 Free energy difference ΔF^{H-M} between the Heusler and the martensite phases of the $Au_x Cu_{53-x} Zn_{47}$ alloys.

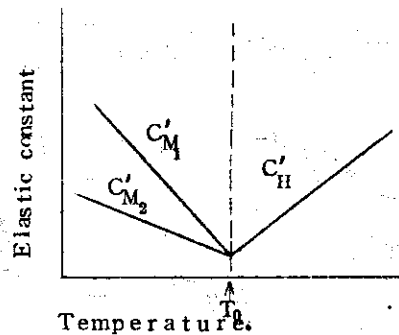


図8 A schematic model for the temperature dependence of the shear constants, C'_H of the Heusler and C'_M of the martensite phase, near the transformation temperature T_0 .

* $\Delta \epsilon$ は $\frac{1}{16} \{110\} \{110\}_{bcc}$ shear 歪とする。

** $C'_\beta = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})_\beta$, C'_M はM相での C'_β に対応する弾性定数, M_1, M_2 は $\{110\}_\beta$ に対応する shear 面, 双晶面などと考える。

*** メタ弾性は Metamagnetism との類似により名付けた。

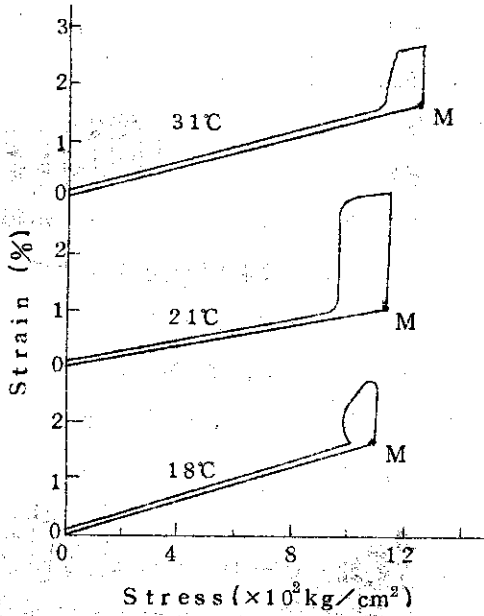


Fig. 9(a) The strain-stress diagrams of the $\text{Au}_{28}\text{Cu}_{27}\text{Zn}_{47}$ alloy as a function of temperature.

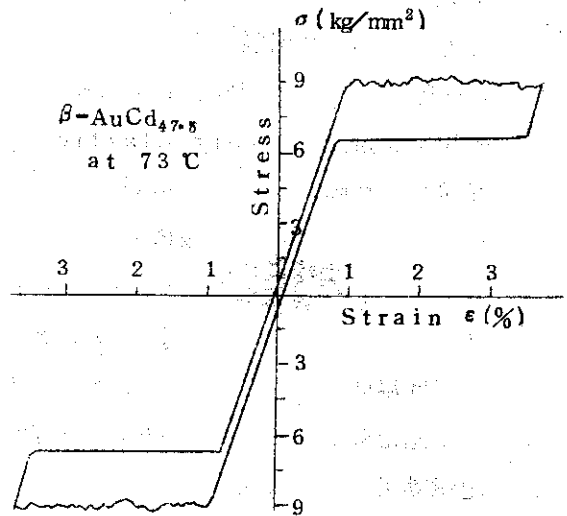


Fig. 9(b) Double hysteresis loop in stress-strain curve in $\beta\text{-AuCd}_{47.5}$.

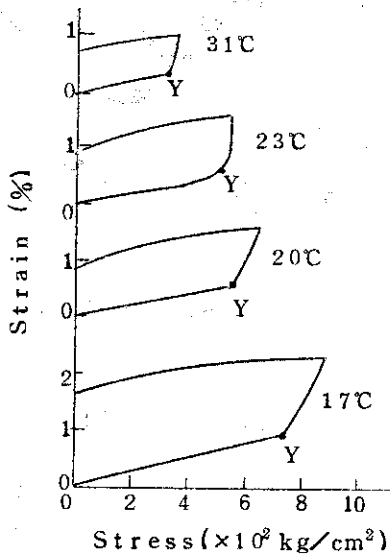


Fig. 10(a) The strain-stress diagrams of the $\text{Au}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{44}$ martensite as a function of temperature.

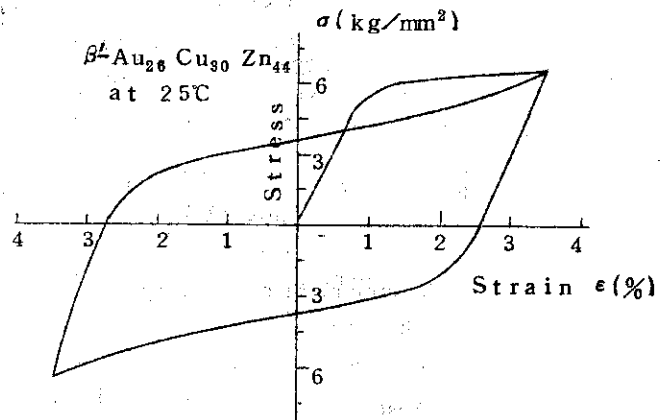


Fig. 10(b) Hysteresis loop in stress-strain curves in $\beta^l\text{-Au}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{44}$ martensite.

と名付けた。次に T_0 。以下のマルテンサイト相に対しては図10(a)(b)に示す如く、まず(a)ではY点に相当する応力で降伏が始まるが、温度の上昇に伴ってその応力値は減少する (C_M' に比例)。 (b)では引張りと圧縮応力に対応して得られた $\sigma - \epsilon$ 曲線のループを示すが、同じ引張り-圧縮操作を4回繰返しても全く同じループを描き、加工硬化しない特長を持つ。この現象を我々は強弾性 (Ferroelasticity) と呼ぶ。すなわちマルテンサイト結晶内の双晶境界の可逆的な移動、あるいは積層欠陥の型成、拡大、消滅などによって変形が起っていると考えられ、丁度強磁性体で磁場に対する磁区境界の移動と同様な機構でヒステリシスループが得られるものである。この場合外力を除くと歪が残留するが、この残留歪は温度を上昇させて変態点 A_S に至ると除去されてしまうことが図11に示されている。換言すれば図10(b)の $\sigma - \epsilon$ ループは温度上昇と共に小さくなり、遂に変態点で消滅するわけである。この様に考えるといわゆる記憶効果なる現象は強弾性に変態点で消える現象に外ならないから、強弾性合金はすべて記憶効果を示すことがわかる。例外として、外力を除く時、マルテンサイトに歪が残留しない場合がおこる (図12)。

即ち双晶境界の移動が応力に対応して可逆的に起こり、 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E = A$ と元の状態に戻ってしまう。これを超弾性 (Superelasticity) と呼ぶ。同じマルテンサイトに外力を加えた場合、強弾性になるか、あるいは超弾性になるかは外力付加前での急冷後の試料の保持時間に深い関係があり、双晶境界の移動と試料内の欠陥との相互作用が問題になるらしい。

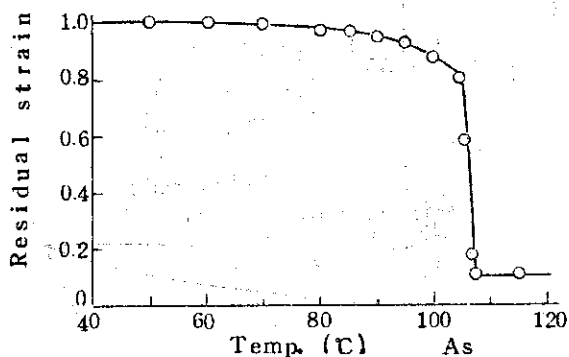


図11 Temperature dependence of the residual strain, i. e. the memory effect, of the $Au_{28}Cu_{30}Zn_{44}$ martensite.

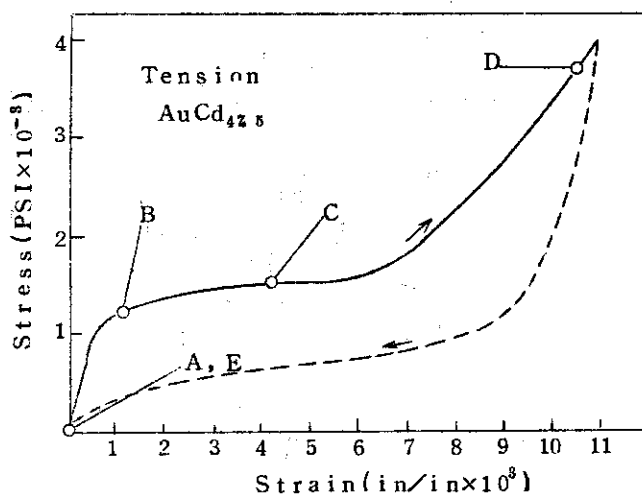


図12 Superelasticity

4. Fe 合金における Softening

以上に述べた β 相の外に, $V, Si, In-Tl$, あるいは $Mn-Cu(?)$ などに Softening がみられるが, Fe 合金の Softening については果してどうであろうか。現在判っている結果をのべる。

(1) Fe-Ni, Fe-Pt 合金について

図 13 に示す様に^{6,7)}, Fe-30at%Ni 合金では Curie 温度 $\sim 180^\circ\text{C}$ より低温で $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ に Softening の傾向がみられるが, 残念ながらさらに低温までのデータがない。ただし, Shear による $fcc \rightleftharpoons bcc$ 型変態では $(111)[11\bar{2}]$ shear に相当する弾性定数の転移点付近での softening をしらべる必要がある。また Wayman によると, Fe-Pt 合金の場合, 規則化して Fe_3Pt を形成すると "記憶効果" を示すという報告があるが, 実際のデータは示されていない。

(2) Fe-Be 合金について

図 14 には Bolling ら⁸⁾ のデータを示すが, 単結晶の Fe_3Be (DO_3 構造) では双晶による変形がおこり, これが Superelastic に戻っている。さらに σ_c の温度依存性は正で, 臨界せん断応力は低温の方が高温より小さい。これは丁度我々の場合とよく似た現象である。彼等は弾性定数を測定していないので何ともいえないが, 多分 Metaelasticity (Induced martensite) ではないかと考える。したがって Softening が期待される。

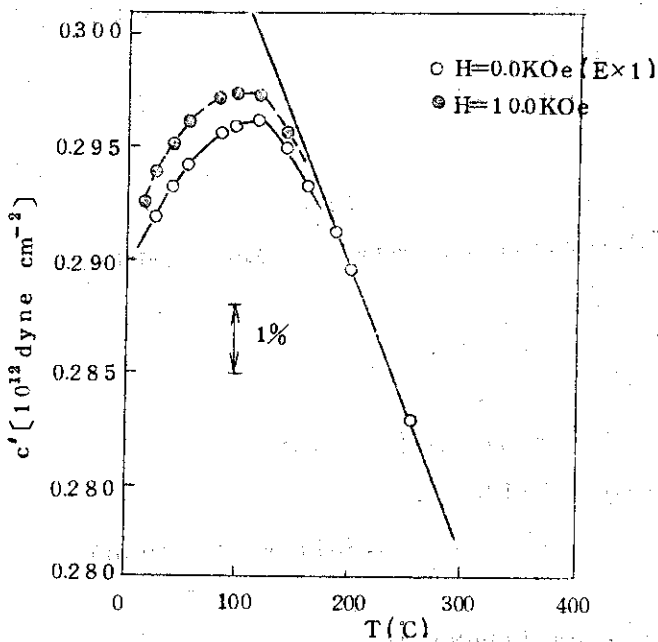


図 13 Variation of the elastic constant $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ of the Fe-30% Ni alloy as a function of temperature. The points at $H=0.0\text{ kOe}$ were obtained by a linear extrapolation of the high field data to zero applied field.

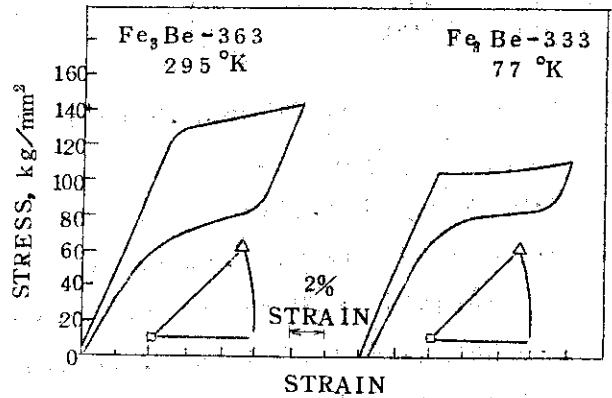


図 14 Stress-strain curves for two Fe_3Be crystals, showing the correlation between θ_r and θ_r .

(5) 格子のソフトニングの原因について

β 相 Cu-Au-Zn 合金以外にも転移点付近での格子のソフトニングにより、擬弾性的マルテンサイト変態を起すと考えられる合金は、たとえば β 相 Au-Cd, Cu-Al, Ti-Ni などであろう。しかし純金属の Na, Li や Ti, Zr などには、ソフトなマルテンサイト変態が現われならしい。超電導転移点が高い V, Si (や Nb, Sn) では、V-V を結ぶ鎖状モデルによる d バンドのヤンテラー類似の性質、即ち格子振動と電子密度の変動との相互作用がソフトニングに主役を成しているといわれている⁹⁾。また SnTe では局在電子の状態が直接格子の不安定性に利いているらしい。変位型の強誘電体の場合、光学活性モードの不安定性が近距離に働く回復力とローレンツ力との打消し合いによるといわれ、SrTiO₃ の場合は最近接 Sr-O 間の 4 次の非調和項を通じての phonon-phonon 相互作用が重要であるらしい。強誘電体の場合も今後個々の物質についての phonon-phonon, 電子-phonon 相互作用の詳細な議論が必要であるといわれている。ここで取扱った β Cu-Au-Zn 合金でも、ホイスラー規則格子の要因と考えられる第 2 隣接原子 Cu-Au 間の電子雲の分極的な作用と格子振動のカップリングが重要になるのではないかと考えている。

fcc \rightleftharpoons fct でソフトニングによる転移と推定される Mn-Cu 合金では、 r -Mn による磁氣的エネルギーが関与してくるであろう。しかし同じ結晶変態タイプの In-Tl, In-Cd などでは相当する項として何を考えねばならないかが問題であろう。

現在は金属、合金におけるソフトニング——ソフトモードが測定されるかも知れない——がやっと見出されたばかりである。この原因については、これからの理論的裏付けが期待されるところである。

参 考 文 献

- 1) T.B.Massalski and C.S.Barrett : "Structure of Metals " McGraw-Hill Series (1966), 529.
- 2) A.Nagasawa : J.phys. Soc. Japan 31 (1971), 136.
- 3) K.Otsuka : Japan. J.Appl.phys 10 (1971) 571.
- 4) N.Nakanishi, Y.Murakami and S.Kachi : Scripta Met 5 (1971) 433.
- 5) N.Nakanishi et al : Phys. Letters 37A (1971), 61.
- 6) G.A.Alers, J.R.Neighbours and H.Sato : J.Phys.Chem.Solids 13 (1960) 40.
- 7) K.Salama and G.A.Alers : J.Appl.phys. 39 (1968) 4857.
- 8) G.F.Bolling and R.H.Richman : Acta Met 13 (1965) 709.
- 9) E.Pytte : Phys. Rev. B4 (1971), 1094.