〔総合報告〕

構造相転移と Huang 散乱

阪大教養 山 田 安 定

Yasusada YAMADA: Structural Phase Transitions and Huang Scattering.

The usefulness of the application of the concept of Huang scattering to the understandings of the origin of diffuse scatterings near structural phase transitions are discussed. It is pointed out that in several phase transitions, the observed diffuse scatterings can not be interpreted in terms of critical fluctuations of the order parameters associated with the structural phase transitions, and that they are rather interpreted as Huang scattering due to random distribution of individual order parameter which is 'dressed' by strain fields. Examples to show effective applications of this concept to analyze the experimental X-ray data and whence to understand microscopic mechanisms of structural phase transitions are presented. [J. Cryst. Soc. Japan 22, 301 (1980)].

1. はじめに

結晶の種々の構造相転移点の近傍で、X線、電子線、中性子線などの散乱に強い散漫散乱を生ずることはよく知られている。これは相転移に関する「臨界散乱」とよばれ、相転移とともに秩序パラメーターの大きなゆらぎがその原因であると考えられている。

このことに起因する臨界散乱は、普通次のような特徴をもっている。

(i) 強い温度依存性をもつ

相転移点に近づくとき臨界散乱の強度は急激に増大し、また、その逆格子空間での拡がりも急激にせまくなる。これは、相転移点でゆらぎの空間的相関が急に発達し、可干渉域が拡がることに対応する。

(ii) 秩序相の周期に対応する逆格子位置で強度が最大となる

秩序相の周期に対応する逆格子位置とは、秩序相で新しくあらわれるブラッグ反射点のことである。このことは、秩序相のあらわれる予兆 (precursor) として、この周期に対応する波長のゆらぎが当然最も大きい振幅でおこっていることに対応する。

一方、いわゆる Huang 散乱といわれているのは、只一つの孤立した不純物が周囲につくり出す弾性歪みに起因する散乱¹⁾であるから、本来多くの統計要素間の協力現象である相転移現象と特別の関連において論ぜられることはあまりなかったと思う。

最近我々の研究室でおこなった相転移近傍での数例の散乱実験では、ある意味において Huang 散乱とよぶのがふさわしい散乱効果が見出され、しかもある場合にはこのような概念で現象を記述することが、相転移の本質的な理解に対しても有効であることがわかってきたので、これについて報告したい。

ところで、これから述べる散乱効果を Huang 散乱とよぶべきかどうかについては、多分

それぞれの研究者の立場や考え方によって意見がわかれるところではないかと思われる．従ってこの解説の内容は決して establish されたものではなく，いわば筆者の「独断と偏見」にみちたものであることをあらかじめお断りしておきたい．

2. $R_2PbCu(NO_2)_6$ (R:K, Rb, Tl)

$R_2MCu(NO_2)_6$ (R:K, Rb, Cs, Tl; M:Mg, Ca, Pb) という分子式をもつ物質は，簡単な面心立方構造をとる．正8面体をなす $Cu(NO_2)_6$ 基は，第1図(a)のようにその8面体主軸を結晶主軸にそろえて，単位胞原点と面心に配置されている．これらのうち M:Pb, R:K, Rb, Tl の場合，すべて大体常温附近で同性質の相転移をする²⁾³⁾．

相転移の本質的起源は ESR スペクトルの研究⁴⁾⁵⁾ などからすでにわかっており，一種の協力的ヤーンテラー相転移であると考えられている． Cu^{2+} イオンはヤーンテラー活性であり，まわりの配位子による結晶場が立方対称をもった状態は不安定で，第1図(b)のように正方に自発的に歪もうとする傾向があることはよく知られている．結晶中ではこれらの8面体イオン基が規則的に配置されているのであるから，ある温度以下では正方に歪んだ8面体が一斉にあるパターンをもって整列するであろう．これが協力的ヤーンテラー効果であって， $R_2PbCu(NO_2)_6$ の場合，低温での配列は第2図(b)のように正方主軸が交互に x, y 軸を向いた，

第1図 (a) $R_2MCu(NO_2)_6$ の原型結晶構造
(b) Cu^{2+} イオンを中心とする正8面体イオン基のヤーンテラー歪みの性質，8面体のひとつの主軸を unique 軸とする正方歪みを生ずる

第2図 (a) $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ の第Ⅱ相(中間相)の結晶構造. この相では局所ヤーンテラー歪みの波が $[110]$ 方向に $|\mathbf{K}|=0.42a^*$ という incommensurate な値をもって伝播している
(b) $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ の第Ⅲ相(低温安定相)の結晶構造. この構造は, 局所ヤーンテラー歪みの波が $[111]$ 方向に $|\mathbf{K}|=\frac{1}{2}a^*$ という commensurate な値で伝播している, antiferro-distortive order をもつ相として特徴づけられる

いわゆる ‘antiferro-distortive order’ をつくる. のみならず, これらの一連の物質はすべて立方相からすぐにこの安定相に移るのではなく, 申し合わせたように中間相を経過するのであるが³⁾, この中間相は最近いろいろの分野で問題とされている不整合相 (incommensurate phase), つまり秩序パラメーターが空間的変調をうけ, しかもその変調周期がもとの結晶の基本周期の簡単な整数倍にならない場合に属している. 今の場合, 秩序パラメーターは個々の8面体の正方歪みであるから, この中間相の構造は第2図(a)にみられるように, 局所的な正方歪みの静的な波が $[110]$ 方向に伝播している構造として概念的にとらえられる²⁾.

さて, 議論の対象となるのは, 第Ⅰ相(高温相)から第Ⅱ相(中間相)への転移に際して観測された散漫散乱である. 相転移点より上の温度で, 中性子準弾性散乱で観測された実験結果⁶⁾を第3図に示した. まず次の点に注意したい.

(i) これは準弾性散乱であるから, フォノン散乱, つまり熱散漫散乱は完全に除かれている.

(ii) 相転移以下で消滅するから, 相転移にともなうゆらぎが関与している.

以上の点に注意した上で, この結果を通常の相転移にともなう秩序パラメーターのゆらぎの相関効果によると考えることは妥当でないことが直ちにわかる. 上に述べたように, 転移点以下で発達する長距離秩序は, 波数にして $[110]$ 方向に $|\mathbf{K}|\cong 0.4$ の不整合な変調波をもつ秩序状態である. 一方, 散漫散乱は $\mathbf{K}\sim 0$ に近いところで非常に大きな値をもっており, 転移ののち変調秩序が発生するための ‘precursor’ としてのゆらぎによるものとはとても思えないわけである.

我々は次のように考えてみた. 第Ⅰ相でも

第3図 (404) のまわりで $[110]$ 方向に観測された散漫散乱の分布. 破線は相転移後の強度. 相転移にともなう散漫散乱は $\xi\rightarrow 0$ で強度が最大となる. 同時に転移点に近づくとき $\xi=0.3$ 付近にわずかな「肩」があらわれるのが見られる.

局所的にはすでに第1図(b)のように歪んでおり、全体としての立方対称性は単にこの正方歪みが空間的に、あるいは時間的に3つの同等な主軸方向と乱雑にとっているため、「平均として」実現されているにすぎない。今、一つのイオン基をとり、そのまわりを単純にある弾性的媒質と考えれば、この媒質には中心のイオン基が正方に歪んだ時それに応じた歪み場を生じる。つまり個々の互いに独立な $\text{Cu}(\text{NO}_2)_6$ 8面体は、常にそのまわりに歪み場かひきずっている。実際観測された散乱は、個々の独立な8面体のつくる歪み場による散乱の単なる重ね合せである、と。

これは正に稀薄な不純物によるいわゆる Huang 散乱と同じ考え方であるから、その意味で Huang 散乱とよぶことは不当ではない。しかし正統的な Huang 散乱に比較して甚だいかがわしい面ももっている。第一に観測値はブリルアン境界でもなお有意の値をもっているものであり、逆空間のこの領域まで弾性媒質の近似をもちこむことは明らかに現実的ではない。第二に不純物とよぶにはその「濃度」は極端に濃い極限で、隣り合う不純物間の相互作用効果がない筈はない etc. それにも拘らずこのように性格づけて解釈しようとするのは、後に述べるように結果としてそのような取扱いで今迄よくわからなかった散漫散乱の成因をすっきりと理解できるからである。

上のような考えに従えば、問題の散漫散乱の逆空間での分布はヤーンテラー基の正方歪み

第4図 (a) (400), (420), (440) の周辺での中性子準弾性散乱の分布。各逆格子点の小さな楕円は装置の分解能の目安を与える
(b) (a)に対応する Huang 散乱の計算値の分布。分解能に間する convolution は行っていない

の性質できまる dipole force tensor と、既に知っているこの物質の弾性定数から一義的に求められる．第4図に3つのことなる逆格子点のまわりでの分布の実測と計算値の比較を示してある⁶⁾．

かくして我々は次のような描像に辿りつく．この物質の秩序化に関係する統計単位は、単なる個々の $\text{Cu}(\text{NO}_2)_6$ 8面体ではなく、そのまわりにつねに歪み場の「衣」をつけた8面体である（これを ‘dressed Jahn-Teller active group’ とよんでよいであろう．）．高温では全く乱雑に（相関なしに）分布しているこれらの ‘dressed J-T group’ が、温度の低下とともに協力的に歪みの向きを揃えて相転移をおこすのである．

この秩序化の過程そのもの、つまり dressed J-T group 間の相関による効果は、第3図で $|K|=0.3$ 附近にあらわれる「肩」としてわずかにみとめられる．この部分は、転移点に近づくに従って増大してゆく傾向があり、通常の臨界散乱の特徴をもっているのがみられる*．

3. CsCuCl_6

同様に協力的ヤーンテラー効果に関連して、 CsCuCl_6 の示す散乱効果の場合は更に興味がある．この物質のヤーンテラー相転移⁷⁾と前章の例との本質的な相違は、第5図に示したように各ヤーンテラー活性な CuCl_6 グループが結晶中で孤立しておらず、互いにいわば面を共有して一次元的な鎖をつくっていることである．

この物質の相転移にともなう中性子散漫散乱については、Iizumi, Hirotsu, Shirane によって詳しい研究がなされた⁸⁾．彼等によって得られた散漫散乱の逆格子空間での分布を第6図(a)に示した．これを第5図の構造的特徴と比較すると、我々は一見して奇異の感をまぬがれない．

第5図 CsCuCl_6 の原型結晶構造．面を共有する8面体の一次元鎖が見られる

構造的な一次元鎖の存在は、どちらかといえば鎖内の強い相関を暗示するから、このような相関による散乱は鎖に垂直な面内に分布することが期待されよう．第6図の結果は、この予想を全く矛盾している．のみならず最大の強度は低温構造の周期性 (3C) とは全く無関係にやはり逆格子点にある．

そこで我々は前例と同様にこの散漫散乱を独立な ‘dressed J-T group’ によるものとして、すでに実測されている弾性定数を用いて計算してみた⁹⁾．結果は第6図(b)に示したように少くとも定性的には実験結果をよく説明しているといつてよい．興味ある点は、この場合近似としては前例より更に乱暴で、本来どの CuCl_6 も隣接グループと面を共有して孤立していないにも拘らず、独立な dressed J-T group の存在を仮定した点にある．極めて単純で一見不合理とさえ思えるこの仮定のもとで、この程度の一致を見たことは、むしろこの立場の正当性を強く暗示しているともいえるであろう．

* もしこの相転移が完全な2次相転移なら、すべての散乱強度が最終的に中間相のサテライト反射に移って行く筈であるが、実際には1次相転移であるため、相関の発達の初期段階だけが観測される．

第6図 (a) (201) の周辺での中性子準弾性散乱の分布⁹⁾. ×印は低温相であらわれる超格子反射点に対応する. 散漫散乱強度最大の位置は×印でなく, 逆格子点にある
(b) (a)に対応する Huang 散乱の計算値の分布

4. Fe_3O_4

以上の2例では, 「不純物」の役割を演ずるものは局所的なヤーンテラー活性グループで, その存在はある程度アプリオリにとらえることができた. ここで述べる Fe_3O_4 は, むしろ実験結果と合うように, 「不純物」の存在形態がきめられた例で, その意味で Huang 散乱の研究が相転移機構そのものについて重要な情報をもたらした場合である.

逆スピネル構造をもつ Fe_3O_4 は常温でいわゆる混合原子価状態にある. つまりスピネルの octahedral site は同数の Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンによって乱雑に占められ平均の価数は 2.5 価となっている. 価電子間の相互作用のために, ある温度以下で一定の電荷密度の秩序配列がおこるのであろう. 事実, Fe_3O_4 では $T_V=123\text{K}$ で大きい電気伝導率の異常をとまなり相転移があり, これが電荷の秩序化 (charge ordering) によるものであることが知られている¹⁰⁾. 同時に構造的にも理想的なスピネル構造からわずかに歪み, 単位胞は立方単位胞の 2 倍となる¹¹⁾¹²⁾ (従って逆空間では $\frac{1}{2}a^*$ に新しい超格子点があられる).

この物質の相転移点より上での散漫散乱は, Chiba *et al.*¹³⁾, Shapiro *et al.*¹⁴⁾ により, それぞれ電子線, 中性子線散乱をもちいて観測された. その結果の一例を第7図に示した. この時もやはり低温相の秩序構造の precursor とは無関係に, 逆格子点附近に強い散乱がみられるのが特徴である. そこでやはりその起因は独立な「不純物」による Huang 散乱であると考えたくなるのは当然であろう.

それではこの場合, 何が「不純物」の役割を果たしているであろうか? 最も単純には, 各 site に局在している個々の価電子そのものが不純物と考えられよう. しかしながら, 結論だ

けをいえば、この立場では観測された Huang 散乱を全然説明できないのである。

そこで我々は一歩進んで次の立場をとった。結晶中に隣接する4つのFeのoctahedral siteと4つの酸素イオンをとる。これをひとつのクラスターと考え、このクラスターには電気的中性を保つため、常に2個の電子が収容されているとして、‘分子’内の2電子状態をしらべる。詳しい議論を省略して結論をのべると¹⁵⁾、この系では電子の運動と分子振動が強く結合して、いわゆる vibronic state がよい量子状態となっている。分子振動の面からいえば、分子がある3重縮退の振動モードの間を時間とともに次々と移りかわり、それに伴って電子状態も3重縮退の基底状態の間を遷移する。この様子を具体的に電荷密度分布とイオンの変位ベクトルで示したのが第8図である。筆者は、このようにダイナミックに結合した電子-分子振動系をなすクラスターを、‘molecular polaron’ と名付けた¹⁶⁾ (通常の、1-site に周辺のイオンの変位を伴ってトラップされた small polaron の拡張と考えて)。このようなクラスター、molecular polaronこそが「不純物」の役割を演ずると考える*。

第7図 Fe₃O₄で観測された散漫散乱の(HOL) zoneでの schematic な分布¹⁵⁾。強い散乱は主として各逆格子を中心として分布している

第8図 ‘molecular polaron’の2つの配置

(a) ● : Fe^{2.25+}, ○ : Fe^{2.75+}

(b) ● : Fe²⁺, ○ : Fe^{2.67+}

これらの配置は static なものでなく、dynamic に移りかわっている

molecular polaron による dipole force tensor は第8図に示した変位ベクトルの性質からきまるから、これに基づいて Huang 散乱を求めることは容易である。計算結果の一部を第9図に示した¹⁵⁾。第7図と比較して大ざっぱにその傾向を再現していることがわかる。

* この考えは、暗黙のうちに molecular polaron の寿命が媒質の弾性振動の周期よりは長いと仮定している。

第9図 molecular polaron による Huang 散乱の計算値の分布。

第7図と比較して大体の傾向はよく説明される

もともと第7図は単に全体的傾向を示すための schematic なスケッチであるので、上のモデルを確認するためには分布のディテールにおける特徴一例えば(804)反射の周辺では[100]方向から約 14° ずれた方向に副次的な突起がみられることなどを詳しくチェックする必要がある。

我々は最近、中性子準弾性散乱実験を行って、より精密な散漫散乱の分布を測定してこの点をチェックしてみた¹⁷⁾。その結果の一例を第10図に示した。図に見られる如く小さな突起の存在のみならず、最大強度の方向の対称方向からのずれも定量的に計算と一致することが確認できた。

こうして我々は Fe_3O_4 の高温での価電子揺動状態を「molecular polaron の乱雑な分布」

第10図 (804) の周辺の散漫散乱の精密な観測結果¹⁶⁾と、計算値¹⁴⁾の比較。強度最大方向は定量的に一致を示す

という描像でとらえる考えが一応正当化されたものと思っている。更にこの立場に立てば、 Fe_3O_4 の電荷秩序に関する相転移はこのような molecular polaron の協力的秩序化過程ととらえられることになる。現在のところ、この秩序をひきおこす molecular polaron 間の相互作用の性質そのものについてはまだ研究が進んでいない。

5. おわりに

以上のべた立場からの相転移にともなう散漫散乱の研究は、まだ始まったばかりで種々の応用の可能性がひらけると考えられる（超イオン伝導体、欠陥の秩序化、マルテンサイト変態など）が次の点は注意すべきであろう。

ここでの考えは相転移現象の取扱いとして決して今迄より精密な方向への進展を期したものではない。実は、より正しい取扱いはすでに ferrodistoritive transition の場合を中心として発展させられているのであって、連続媒質の歪みの場のかわりに正確に結晶の並進対称性を導入した形できちんとした散乱効果の表式が与えられている¹⁸⁾¹⁹⁾。ここでの提案は、むしろ厳密な取扱いをあえて捨てて、大ざっぱな、しかもなお相転移の本質をとらえた描像をえがけるようなモデルをつくることである。それだけに当然また‘とりこぼし’も多い考えにちがいない。読者諸賢の御叱正をまつ次第である。

おわりに、この問題について、特に CsCuCl_3 への適用を示唆して下さり未発表のデータを提供して下さい原研飯泉氏に深く感謝します。

文 献

- 1) Huang 散乱については、本誌第19巻第4号に前田裕司氏のくわしい総合報告があるので、これを参照されたい。
- 2) Y. Noda, M. Mori and Y. Yamada : J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 954 (1978).
- 3) M. Mori and Y. Yamada : J. Phys. Soc. Jpn. **46**, 1673 (1979).
- 4) B. V. Harrowfield and J. R. Pilbrow : J. Phys. C **6**, 27 (1972).
- 5) D. Reinen, C. Friebel and K. P. Reetz : J. Solid State Chem. **4**, 103 (1972).
- 6) M. Mori, Y. Noda and Y. Yamada : to be published in J. Phys. Soc. Jpn.
- 7) S. Hirotsu : J. Phys. C **10**, 967 (1977).
- 8) M. Iizumi : private communications.
- 9) M. Mori and Y. Yamada : in preparation.
- 10) マグネタイトの物性の review として、たとえば S. Chikazumi : AID Conf. Proc. **29**, 382 (1976) を参照されたい。
- 11) T. Yamada, K. Suzuki and S. Chikazumi : Appl. Phys. Letters **13**, 172 (1968).
- 12) E. J. Samuelson, E. J. Bleeker, K. Dobrzynski and T. Riste : J. appl. Phys. **39**, 1114 (1968).
- 13) K. Chiba, K. Suzuki and S. Chikazumi : J. Phys. Soc. Jpn. **39**, 839 (1975).
- 14) S. M. Shapiro, M. Iizumi and G. Shirane : Phys. Rev. **14B**, 200 (1976).
- 15) Y. Yamada : to be published in Phil. Mag.
- 16) 同様な混合原子価系をなす Ti_4O_7 について、Chakraverty らは‘bipolaron’なる概念を提唱している。B. K. Chakraverty and C. Schlenker : J. de Phys. **37**, C 4-353 (1976). molecular polaron は、これとよく似た一種の電子格子束縛状態である。
- 17) Y. Yamada, N. Wakabayashi and R. Nicklow : to be published in Phys. Rev..
- 18) ヤーンテラー系については、R. J. Elliott, R. T. Harley, W. Hayes and S. R. P. Smith : Proc. Roy. Soc. London **A 328**, 217 (1972).

- 19) 合金系については, H. E. Cook and D. de Fontaine : Acta Metall. **17**, 915 (1969), A. G. Khachaturyan : Soviet Phys. Crystallography **10**, 248 (1965).