

物性研だより

第34卷
第2号

1994年7月

目 次

○ 冷中性子分光器A G N E Sの建設に当たって	梶谷 剛	1
○ 雜 感	森垣 和夫	3
○ 物性研を去って	寺倉 清之	5
物性研究所談話会		10
短期研究会報告		
○ 「ペロブスカイト型結晶の構造相転移と物性」		13
世話人 石橋、重成、藤井、辛		
物性研ニュース		
○ テクニカル・レポート 新刊リスト		37
編集後記		

東京大学物性研究所

ISSN 0385-9843

冷中性子分光器 A G N E S の建設に当たって

東北大学工学部 梶 谷 剛

平成 2 年度と 3 年度に物性研の客員部門でお世話戴き、冷中性子分光器 AGNES の建設を行いました。ようやくこの装置が当初計画通りの形で稼働を始める所までこぎ着けることが出来ました。この間物性研の中性子散乱部門の諸先生方と共同利用掛の皆様には多大なご援助を賜わり、深く感謝しております。

この装置は東海村の原研 3 号原子炉に附属する中性子導管に取り付けられた装置で、原子炉中に置かれた液体水素溜で冷却された波長 $3.5 \sim 10 \text{ \AA}$ の冷中性子を用いて散乱実験を行おうとするものです。名称の AGNES は Angle Focusing Neutron Spectrometer に因んでいますが御想像通り、略称から先に決まったものです。この装置は飛行時間型、Time Of Flight type、の中性子分光器です。この装置では入射中性子の単色化を行うモノクロメータを 4 度の範囲で 5 個並べ、中性子チョッパーによって波長の長い、速度の遅い中性子から順繰りに資料に入射させて弾性散乱した中性子検出器の箇所で同時刻に検出するように工夫した光学系を採用しました。この光学系により、1 個のモノクロメータを使うよりも 5 倍強い中性子を使えるようになりました。これを Angle Focusing と称しています。この装置で研究しようとしている物理減少は波数 $2.7 \text{ \AA}^{-1} (2\pi/d)$ 以内の領域で起こり、かつエネルギー遷移量 4 meV 以下で起こるものです。これをエネルギー分解能 $50 \sim 120 \mu\text{eV}$ で測定しようとしています。この波数/エネルギー領域の中性子光実験は別の冷中性子導管、C-1、に取り付けられた三軸型冷中性子分光器で研究する領域と重複していますが、この装置には 30 本以上の中性子検出器を取り付けており、一度試料を置いていただけで、広い波数領域の現象を同時に測定することを狙っています。将来は 363 本まで中性子検出器を増やす計画です。この装置を用いて本格的な研究をしたという実績は未だ有りませんが、予備実験の結果を見る限り、ほぼ狙い通りのエネルギー分解能で実験ができそうです。

この装置は Grenoble の Institut max von Laue - paul Langevin (ILL) にある IN6 という分光器を手本にしたものですが、モノクロメータ結晶としてピロリティクグラファイトと、それよりもより長い波長の中性子を取り出すことが出来るマイカ、の双方を使えるようにした他、ターボ分子ポンプのメーカーに国産初の高速フェルミチョッパーを開発して貰って設置したりブレードを放射状に配置し 120 度の範囲をカバーする円形コリメータを開発して設置する等、色々新しい工夫が凝らされています。装置の外形部分とモノクロメータの部分は大体半年前に揃いましたが計測システムの納入が遅れて、稼働開始が遅れました。ようやく今期から動き出しました。現在、計測システムを駆動する計算機には私が作った簡単なプログラムを入れて使っていますが、近い将来、同様の T O F 型中性子分光実験をしている高エネルギー研究所と同じプログラムを入れて駆動することにし

ています。この装置に使用している計算機はTCP - IP接続にてネットワークにつないでいますので、TCP - IP接続が可能な所からなら測定データの転送のみならず、測定系のスタート／ストップなどもできます。現に私もこの装置のコントロール用プログラム開発を仙台に居ながら行なった上で、プログラムの動作チェックまで一部行い、ネットワークの有り難さを感じた次第です。

この装置は高エネルギー研の冷中性子分光器 LAM40と良く似たものですが、こちらの装置の方が分解能的に優れています。（LAM80等には負けます）年間の稼働時間も3倍程度長い見込みですので、良いデータをじっくり取れそうです。

現在計画中の研究の一部は次のものです。

1. 有機導線体における低エネルギー励起の測定（科研費；重点領域の一部）
2. 重い電子系に於ける準弾性散乱と低エネルギー励起の測定。
3. アモルファスあるいは準結晶に於ける低エネルギー励起モードと中距離秩序構造。
4. 超伝導体の臨界温度付近に於ける低エネルギー励起の探索。

現在試料周辺装置の充実を目指しています。この装置ではエネルギー遷移量が試料の熱励起， $k_B T$ ，以下の領域の現象は研究できませんので、試料温度を充分に下げる低温装置が必要不可欠です。専門の低温装置が揃う少しの間、あちこちの装置から低温装置を借用して実験することになります。

我がAGNESは現在よちよち歩きを始めた赤子の状態ですが近い内に必ず逞しく成長して中性子散乱研究の柱の一つを担うものとして活躍を始める事と思います。ご期待下さい。

ご利用計画をお立ての節にはお気軽に梶谷までご連絡ください。

雑 感

山口大学工学部 森 垣 和 夫

物性研を定年で辞めてから、既に二年余りの歳月がたった。今勤めている山口大学工学部は、陸の孤島といわれている山口県宇部市にある。そう言われる由縁は、新幹線の止まる小郡から宇部市内まで行くJR宇部線が単線であるために、時間がかかり、また一日の本数が少なく、バスも通っているものの一般的な交通機関を利用して行くには不便であるためである。しかし、工学部のすぐ近くに空港（山口宇部空港）があり、毎日5便宇部-東京間を一時間半で結んでおり、東京に行くには大変便利がよい。このような事情はともかくとして、しばらくここに住んでみて東京にいると自然に入る情報もここには入って来ないということが分かった。これは勿論まわりの環境によるところだが、地方にいると日本が何かにつけ中央集権的であることを感ぜざるを得ない。しかし、大学の教育研究体制も少しずつ変わりつつある。よく知られているように、大学院大学が地方にも出現し、山口大学にも中国、九州地区の連合大学院として獣医学研究科が3年前に創設されている。

最近の物性グループ事務局報によれば、物性研究拠点整備計画なるものが、将来計画ワーキンググループで議論されているとのことである。地方にそこでの今までの歴史を踏まえて中型設備を設置し、そこを拠点とするという発想である。その地域だけで利益を蒙るのではなく、そこを拠点として全国共同利用への芽が開ければ、大学間の交流も活発になるに違いない。地域産業活性化への一助として、山口大学では、地域共同研究開発センターが宇部地区（工学部）に設置されている。本年3月固有の建物が完成し、共同利用設備も追々充実されることになっている。但し、経常的な予算に乏しく、厳しい運営を強いられている。上記の物性研拠点整備は、これとはその発想において異なるが、類似のものが、工学分野を視野にいれて実現されていることは、注目に値しよう。

物性研究においては、以前に国分寺構想なるものが、物小委を中心に議論されていたが、今回の拠点整備計画が実現されるよう強く期待したい。物性分野においても中性子、放射光のような大型設備はともかくとして、中型設備が全国に多く設置整備されるのが望ましい。これも各大学の自主的な努力を妨げるものではなく、場合によってはそれをサポートするという形態をとることもあり得よう。外国の例として、フランスストラスブルのルイ・パストゥール大学での物質科学の拠点づくりが挙げられる。ストラスブル材料物理化学研究所(*Institut de Physique et Chemie des Matériaux de Strasbourg*)がそれで、この創立は1986年である。大学の中の物理、化学の人達のイニシャティブによってはじめられた。筆者の訪問した1991年の段階では、(1)非線形光学、オプトエレクトロニックス、(2)表面、界面、(3)無機材料、(4)有機材料、(5)金属材料の5つのグループから構成されていた。(これについての簡単な紹介を固体物理27(1992)385に書いた。)

このような地方での自主的な努力と全国規模での構想とがうまくマッチすれば大変好ましいと思う。もう随分前の事になるが、1977年から一年間滞在したイギリスのハル大学で、筆者を招待して

くれたC博士が、私の共同利用研としての物性研の話に共感を覚え、このような共同利用研がイギリスにできればと考えた。丁度その年にMottがノーベル賞を受賞したので、この研究所の名称を Mott Institute of Solid State Physics - として、その設立を当時のSRCに提案すべく何人かの人々に意見をきいた。それらの人達の意見は、このような全国規模の研究所が設立されると、地方での計画が財政的に圧迫されるという心配であったという。そのためにこの考えは、目の眼を見ず幻に終わってしまった。当時このような考えは、わが国でもしばしづきかかる所であった。このことからも、物性研設立が当時の全国の物性研究者の情熱と期待に、いかに支えられていたかが分かる。

当時大学院学生として、物性グループの集会に何度も出席した筆者にもそれがひしひしと感ぜられたのを今思い出すことができる。このような物性研設立当時のことは、今では昔の語り草となっている。それから時代も変わり、第三世代としての物性研の将来計画案も、最近の“物性研”によりによると、一步一步実現に近づいているように思われる。一日も早く実現されることを期待したい。

4カ月程前に編集委員から何か書くようにという御依頼を受けた。瀬戸内海の見える工学部の居室で、感じるままに取り止めもないことを書いた。退官所員の感懐と思い、お許し願いたい。

物性研を去って

産業技術融合領域研究所 寺倉清之

本年3月末で、15年間という長きにわたって住み慣れた物性研を辞め、4月1日より通産省工業技術院の産業技術融合領域研究所（通称 融合研、ただし核融合とは一切関係なし）で研究活動を始めた。とは言っても、昨年度（平成5年度）はすでに融合研に併任していたし、今年度（平成6年度）は物性研に併任しているので、心理的にも実際的にも、時間変化は殆ど断熱的であった。そんな訳で、「物性研を去って」ということで何か書くようにという依頼を受けたときは、気分的にそぐわないものがあった。意を決して書き始めた今も同じような精神状態にある。しかし、約15年間の物性研在任中、いろいろの面で研究活動を援護して下さった方々に感謝の意を表明させていただきたいと思ったことと、物性研について思っていることのいくつかを述べさせていただくよい機会であろうという、二つの動機に後押しされながら筆を進めつつある。

1) 感謝、感謝、.....

研究活動を支えてくれた多くの人達の中でも、最も感謝しなければならないのは、勿論のことながら、浜田典昭氏と石田浩氏である。ご両人は研究室の助手として、それぞれの段階において研究の立ち上げに本質的に重要な寄与をして下さった。浜田氏は、研究室そのものの立ち上げの厳しい時期に、忍耐強くかつ着実に、研究活動を軌道に乗せて下さったし、石田氏は表面物理の研究活動に関して同様の役割を果たして下さった。

日々、研究活動を共にしたという意味では、大学院学生として、ポストドクとして、あるいは客員研究員として、研究室にある程度の期間にわたって滞在してくれた次の人に向けても同様の謝意を表したい。小口多美夫氏、Eero Ejala氏、朴崎宅氏、滝沢聰氏、小林一昭氏、Stetan Blugel氏、宮崎剛氏、森川良忠氏、Kalevi Kokko氏、Daniel Knab氏、阪本好史氏、木野日織氏、上野哲氏。どの一人についても多くの貴重な思いがあるが、そんなことを書いていたのではいつになつたら終わるか判らないので、本稿ではそのような思い出話は割愛しよう。また、家内に感謝するのは言う迄もないこととして、研究室における女房役として、ありとあらゆる仕事を、テキパキとかつ早く処理して下さった尾登敏子さん、福井明美さんにもどれだけ感謝していいかわからない。また、ある時期には直接に研究室の仕事を手伝っていただいたし、在任中の全ての期間において折に触れていろいろと手伝っていただいたらしく、ユニークで貴重な助言をして下さった藤井恭子さんにも心からの感謝の意を表したい。特に、これらの方々に対しては、学生さんが仕事の上でも、日常生活の上でも、疲れていたり、精神的に落ち込んでいるように見える時に何かと励まして下さったことを本当にうれしく思っている。

共同研究の上で多大の寄与をして下さった方々に、一人一人のお名前を挙げて感謝することはむずかしい。それ程に多くの方々が、研究活動を援護して下さったということであり、そのこと

を改めて思い出してみると、自分が如何に恵まれた環境にいたかと痛感する。

研究活動を支える重要な因子の一つは言う迄もなく研究費である。この点に関して云えば在任中の特に後半において、いくつかの企業の研究所（富士通、日本電気、住友化学）から支援していただきしたことに対してお礼を述べておきたい。特に、富士通研究所の方と、2本の計算機シミュレーションビデオを作成したことは興味深い体験であった。

物性研における研究活動において、計算機室とは全ての所員のなかで自分が最も強い関わりを持ってきた。計算機のことが何も判っていないのに、いろいろと、無理な要求ばかりするのを快く処理して下さり、いたらないところをいつも補って下さった、清水、中川、石田の3氏との交流も忘れられない。

このような調子で書いていると、15年間の在任中に、何らかの形で直接的、また、間接的に自分や研究室の人達を支えてくれた方々の全員のお名前を挙げなければならないという気分になリつつある。これはとても大変なことになりそうなので、思い切ってここで切りあげることにすることをお許し願いたい。

2) 転出の動機

融合研で進行中のプロジェクトには、巨大な計算機システムが既に導入された。このために、私が転出を決意したのは、この計算機システムのためと思われることが多いようである。これは時間の順序が全く逆である。融合研に移ることを決意した段階では、この巨大計算機システムについてのことは何も知らなかったし、そもそも計画すら存在していなかったのではないかと思う。従って、計算機は自分の転出とは全く関係がない。

それでは一体、何が動機だったのかと他人から問われることもあるし、実は自問することもある。いろんなことが絡まっているので明確な考えにまとめることが困難である。それに、精神状態も、自分を囲む環境も日々変化するので、何が決定的な動機だったのか判然としなくなりつつある。しかし、確かに重要な動機の一つにはなっていると思うことがいくつかあり、多少とも本質的な意味を持つと思われるこれを2、3述べてみたい。

2-1 斯波、福山氏転出問題

斯波さんが東工大に移られたことは、私にとって非常に重大な事件であった。経験はないが、座禅中に喝をいれられるのに例えればいいかと思う。斯波さんのような方が出ていかれて、自分のような者が残るということが物性研にとってプラスになる訳はない。適切な転出先を探そうという気持ちは既にこのときに始まっていた。（しかし、こうした気持ちに至る前駆現象はさらに以前にあった。）この気持ちを決定的にしたのは、福山さんの転出であった。ここまでは単に個人的な思いに過ぎない。両氏の転出にはもう少し深刻な意味があったと思う。斯波、福山両氏が去られたことによって、物性研の魅力が低下するという事実は、物性研そのものの体質と無関係のことであるが、両氏が去られたということの背景については、物性研究員は

もっともっと深く考えなければならないことがあったと思っている。この背景を本気になって考えようとする人が少なかったと思っているし、そのような人が少ないということそのことがそれなりの意味を持っていたと思う。

2-2 物性研とは一体何なのか？

物性研は、最先端の物性研究を行うための全国共同利用研究所であり、何らかの事務的な都合によって、たまたま東京大学に所属することになった。東京大学の附置研究所が都合によって全国共同利用研究所になったのではない。高い理想のもとにスタートした物性研には、他の研究機関にはあまり存在しないような特別なしきみが導入されている。共同利用を実行するためのしきみがあるのは当たり前のことであるが、より重要なことは、いくつかの委員会には物性研の外部からの委員が加わっておられること、人事に関して厳しい制約があることなどである。これらのしきみの心は、物性研をして最先端の研究を行うにふさわしい場にしておくこと、そのことの効用を広く日本全国に及ぶようにしておくことであったのだろうと想像することは容易である。例えば、助手の任期性、助手からの内部昇格の禁止などは、すぐれた研究場所での研究を経験した若手研究者を、広く国内の研究機関へ送出すること、できるだけ多くの若手研究者に、物性研での研究の経験を持ってもらおうということが主旨であったと聞いている。助手の人達にプレッシャーを与えて、さあ緊張して頑張れと鞭打つというような低い発想であったとは理解していない。事実、研究全体にピンと張りつめた緊張感があったので制度によって緊張感を作り出すことなど不要であった。

物性研が置かれているこうした特殊な事情については、新任の所員にどの程度理解されているのだろうか？私自身の経験から云えば、殆ど理解されていない可能性が大きい。それでは、どのようにしてこのようなことを理解することになったかと云うと、所員会での議論を通してであったし、とりわけ共同利用施設専門委員会での議論を通してであった。私自身が新任であると思っていた頃はそうであった。今はどうか？いずれの会合もそうした役割をはたしているとは思えない。全体として見た物性研の心は、弹性限界を超えて変化してしまったように思える。勿論、こうした変化は内部的事情だけによるものではない。外的な事情の変化など考慮すると、物性研の役割は大きく変化せざるを得ないことは事実である。現在進行中の将来計画の中では、どのような心でしきみが計画されているのか、その心が自分として妥当なものと考えられるか？この両面に対して、私自身はすでに考えることを止めてしまっている。融合研に転出を決意する以前にほぼ止めてしまったように思う。この時点で、物性研における教授のポジションをふさぐ資格を失ってしまったと思っている。

物性研が将来において、東大附置研の色彩を強くしていくのか、全国共同利用の役割を強化していくのか、本当のところをよく理解していない。もう少し厳しく云えば、後者を選択することに伴う責任を、多くの所員がどれ程に自覚しているかが私には伝わってこなかった。これ

は勿論、前述のように私自身のアンテナの感度が既に下がっていたということも大きな原因であったかも知れない。一方、物性研外部の方々に対しても多少の注文がある。外部の方々から見て物性研とは一体何なのかということが、やはり随分と曖昧になってきてしまっているのではないかという印象がある。物性物理のコミュニティーとして、どのような共有財産としての物性研であって欲しいのかが、内部の人間に伝わってこなかった。前述の共同利用施設専門委員会に関して云えば、物性研所員の出席率が低いことを棚上げにすることを許していただくことにして、外部の委員の方々の出席率もこの数年間は著しく低いことが多かった。多くの問題において「そんなことは物性研で適当に決めて下さい。」という意見が多くなってきたことは寂しいことであった。将来計画についての議論の中においても、物性研を単にライバルとしか考えていないのではないかと思われるものや、とても自分達の共有財産という意識に基づくものとは思えない不真面目なものもあった。共有財産としての物性研に対して注文するならば、それを支える側にもそれなりの責務が伴うものであろう。共同利用研についての本質的な問題点は、22年も前に書かれた松井義人先生の文章の中に実に見事に議論されている。（1992年に開かれた物性研短期研究会「物質科学の将来－物性物理とその隣接分野」の資料集には、松井先生のこの記事が転載されている。国府田先生の名文も載っている。自分が世話をした研究会であるので、思い入れがあることを承知で云えば、なかなか面白い資料集だと思う。まだ残部があるのであると思うので、御希望があればお送りしたい。）

3) 現 態

今はとても忙しくしています。自分の居るところが大学ではないことが少しずつ判りかけています。当然いいこともあります。そうでないこともあります。とも角も頭にあることは、大学ではないことを活かして、大学ではできないようなことをやってみたいということです。同時にまた、大学のよいところを、今の環境の中に取り込んでいきたいと考えています。幸い、プロジェクトリーダーの丸山瑛一氏は、なんでもやってみましょうという、すこぶるポジティブな性格の持主ですし、プロジェクトの先輩であり同時に同僚の田中一宜氏も丸山氏に負けないくらいポジティブです。この御両人が公正で度量が広いことも、私の精神状態を、パニック的忙しさの中で、比較的よいバランスに保たせることができている理由だと思っています。融合研とオングストロームテクノロジー研究組合（A T P）の事務部には優秀な人材がそろっており、何人の方とよい友人関係が確立していると（私は）思っています。研究者もかなりの人材がそろったと考えています。特に、十倉さんには、お忙しいのに無理をお願いして、プロジェクトの1グループを担当してもらっています。何故か物性研時代に実現できなかったのですが、十倉さんと近い所で仕事ができるということが実現して非常にうれしく思っています。ただし、十倉さんには充分に満足していただける研究環境になっていないことを危惧しています。物性研の村田先生も、月に一度程度は我々のプロジェクトの方へ顔を出していただけるということです。村田先生には、物性研

在任中、ずっといろいろなことで世話になりました。私利、保身を離れて本当のことを云える数少ない人物の一人として尊敬しています。表面物性はプロジェクトの重要課題ですので、貴重な助言がいただけたと期待しています。とも角にも、いまはプロジェクトとして満足のできる成果を挙げるということで頭が一杯です。

物性研究所談話会

日 時 1994年6月13日(月) 午後1時30分～2時30分

場 所 物性研究所 旧棟1階講義室

講 師 Prof. F.V.Kusmartsev

(所属) (物性研究所)

題 目 Fine Structure in Aharonov - Bohm Effect

要 旨

A fine structure in the Aharonov - Bohm effect is characterized by the appearance of a new type of periodic oscillations having smaller fractional periods: $1/N$ and M/N in units of elementary flux quantum Φ_0 . We show that the fine structure is due to electron-electron and Zeeman interactions and always occurs in dilute density limit. The fractional $1/N$ regime occurs when the number of electrons N , or Fermi momentum $k_F a \sim N$, on a ring, or in edge states of a quantum dot, is smaller than some characteristic value related to charging energy U or the size of the ring $L:N < (LU)^{1/4}$. With an increase in the number of particles N , when $(LU)^{1/4} < N \ll (LU)$, there arises the coexistence regime, where one may see both M/N and $1/N$ periodic oscillations in the persistent current. In systems with large number of electrons, the fractional $1/N$ oscillations are washed out, although the fractional M/N oscillations still survive. The latter effect is related to the structure of low energy excitations of correlated electrons. We also predict the effect of the period change of Aharonov - Bohm oscillations in magnetic field. Possible experiments to confirm the rich picture predicted are discussed.

日 時 1994年6月20日(月) 午後1時30分～2時30分

場 所 物性研究所 旧棟1階講義室

講 師 Prof. Se - Jung Oh

(所属) (東大物性研／韓国 ソウル大学 物理化学)

題 目 Electronic Structures of Alloys Is CPA good enough.....?

要 旨

Alloys often exhibit interesting physical properties, which can be quite

useful for practical applications. However, fundamental understanding of these physical properties is hampered by the lack of reliable information on their electronic structures. This is because the usual band structure calculational methods, which have been so successful in predicting electronic structures of crystalline materials, are no longer applicable for alloys since the translational symmetry is broken. The Coherent Potential Approximation (CPA) has been most often used instead to calculate band structures of alloys, and this method has proven to be reliable for split-band systems such as Ni-Cu and Ag-Pd alloys. However, its validity has never been seriously tested for alloys with overlapping bands, and recently it was questioned for systems such as Cu-Pd and Cu-Au alloys. In particular, the lattice relaxation effect, which cannot be properly treated in CPA formulation, was claimed to be very important for determining electronic structures of these alloys. In this talk, I will describe the experimental determination of partial densities of states of alloys using synchrotron radiation photoemission technique, and discuss the validity of CPA-type calculation as well as the degree of importance of the lattice relaxation effect.

日 時 1994年7月18日(月) 午後1時30分～2時30分
場 所 物性研究所 旧棟1階講義室
講 師 Professor F.C.Zhang
(所属) (シンシナッティ大学, 京都大学基研)
題 目 Scaling Relations in 2-Dimensional Luttinger Liquids
要 旨

Anderson has proposed Luttinger liquid state for strongly correlated 2D electrons, such as the high T_c Cu-oxides. Calculations suggest the Landau Fermi liquid state survives the short range interaction, but breaks down due to long range forces. We assume the Luttinger liquid state for certain 2-D systems, and discuss general forms of asymptotic correlation functions. Based on phase shift argument, we point out the scaling relations among the correlation functions 2D Luttinger liquid. In particular, we find the power law exponents in the spin-spin and singlet pairing correlations are closely related. In a Luttinger liquid, if the spin fluctuations are enhanced due to interaction, the

singlet pairing should be suppressed. Possible implication to the high T_c theory will be discussed.

物性研短期研究会報告

「ペロブスカイト型結晶の構造相転移と物性」

司会者　名大・工　石橋善弘
電通大　重成武
東大・物性研　藤井保彦
東大・物性研　辛埴

ペロブスカイト構造を基本にした構造をもつ結晶は多く、興味ある相転移を示す。特に最近その物性が明らかになってきている六方晶チタン酸バリウムでは、代表的な強誘電体である立方晶チタン酸バリウムのソフト・モードが赤外活性モードであることとは対照的に、ソフト・モードはサイレント・モードである。この差の起源をミクロ、マクロの立場から明らかにすることは、強誘電性の発現機構を解明し、強誘電性材料の設計・創出という観点からも重要であろう。

また、最近は、強誘電性の出現を電子論的に論じたり、第一原理計算から説明しようという試みも活発になされている。

今回の研究会では、ペロブスカイト型結晶を中心に、専門分野の異なる研究者が一堂に会し、活発に討議を行った。その結果、各自の今後の研究活動に多大の影響を与えたと思っている。限られた時間にも拘らず、よく検討された内容の講演をされたスピーカーの方に御礼を申上げる。

プログラム

「ペロブスカイト型結晶の構造相転移と物性」

日 時： 1994年6月6日（月）～6月7日（火）

場 所： 東京大学物性研究所 講義室

6月6日（月） 10:00～

10:00 あいさつ

h-BaTiO₃ の相転移と物性（I）

座長 石橋善弘（名大・工）

10:10～10:45(10) はじめに

沢口悦郎（アグネ）

10:45～11:20(10) h-BaTiO₃ の対称性と構造

田中通義（東北大・科研）

11:20～11:55(10)	h-BaTiO ₃ の基礎物性	秋重幸邦（島根大・教育）
11:55～12:05	自由討論	
昼 食 (12:05 ~ 13:20)		
h-BaTiO ₃ の相転移と物性 (II)	座長 山田安定（早大・理工）	
13:20～13:55(10)	h-BaTiO ₃ の極性ソフトフォノン の存在とその物理的意義	井上久遠（北大電子科学研）
13:55～14:15(5)	h-BaTiO ₃ のブリルアン散乱	八木駿郎（北大電子科学研）
14:15～14:50(10)	h-BaTiO ₃ の相転移の理論	石橋善弘（名大・工）
14:50～15:10(5)	h-BaTiO ₃ の分域に関するコメント	澤田昭勝（岡山大・理）
15:10～15:20	自由討論	
休 憩 (15:20 ~ 15:40)		
ペロブスカイト酸化物の物性		
15:40～16:05(5)	BaTiO ₃ /SrTiO ₃ 歪超格子における 構造相転移と誘電物性	川合知二（阪大・産研）
16:05～16:30(5)	The Two Length Scales in Perovskites	藤井保彦（東大・物性研） 広田和馬, 白根 元 (ブルックヘブン国立研)
16:30～16:55(5)	RMn ₂ O ₅ の相転移	近桂一郎（早大・理工）
16:55～17:20(5)	La _{1-x} Sr _x CoO ₃ のスピン転移と磁性	浅井吉蔵（電通大）
17:20～17:30	自由討論	
17:45～19:00	懇親会	

6月7日（火） 9:40 ~

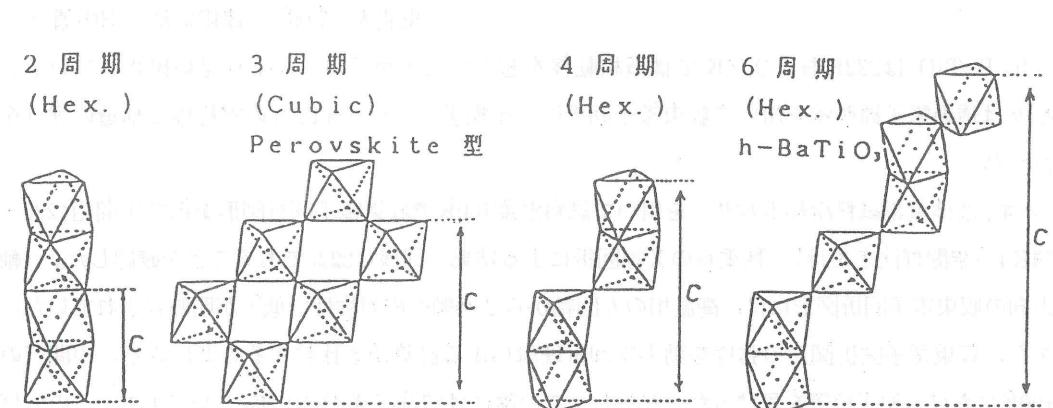
理 論	座長 吉光浩二（関西学院大・理）
9:45～10:15(10)	BaTiO ₃ 系の電子構造計算
10:15～10:50(10)	遷移金属酸化物の共有結合と誘電的性質
10:50～11:25(10)	圧力誘起構造相転移に対する第一原理計算
11:25～12:00(10)	高温超伝導からみたペロブスカイト型構造
12:00～12:10	自由討論
昼 食 (12:10 ~ 13:20)	
電子系	座長 重成 武（電通大）
13:20～13:55(10)	ペロブスカイト型酸化物の新しい電子物性
13:55～14:30(10)	チタン酸化物の光電子分光
	辛 墇, 手塚泰久（東大・物性研）

14:30~14:55(5)	BaBiO ₃ の電子構造と誘電関数	植 寛素（筑波大）
14:55~15:05	自由討論	
	休憩	(15:05 ~ 15:20)
将来につながる話題		座長 井上久遠（北大電子科学研）
15:20~15:45(5)	誘電緩和理論のいくつかの話題	柴田文明（お茶の水大・理）
15:45~16:10(5)	非線型誘電応答	折原 宏（名大・工）
16:10~16:35(5)	水素結合型誘電体中の水素の状態	池田 進（KEK）
16:35~17:00(5)	分子動力学法でみる誘電体のダイナミクス	常行真司（東大・物性研）
17:00~17:10	自由討論	
17:10~	あいさつ	

六方晶チタン酸バリウムの概要

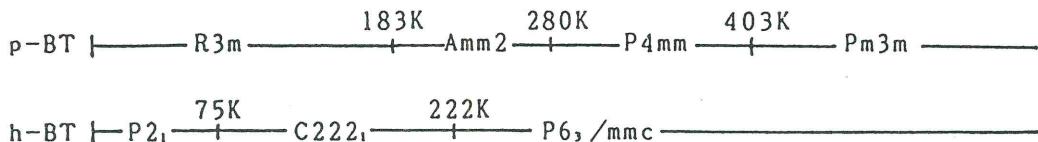
アグネ技術センター 沢 口 悅 郎

六方晶チタン酸バリウム（略、h-BT）が注目されたのはペロフスキット型BaTiO₃（略、p-BT）の強誘電性の発見と同じ頃、1940年代のことであり、ペロフスキットとよく似た構造が報告された。どちらの結晶もBa-3Oの最密充填二次元層を含み、それらの層を平行にずらしながら積み重ねると結晶の骨組みが決まる。Tiは二層の間に挟まれて、六つのOで囲まれた空孔の中にあり、TiO₆八面体の形をとる。一般にこの二次元層の積み重ね方を変えることで結晶構造の異なるBaTiO₃を何種類でも構築できる。今まで知られている例は、積み重ねが2周期で繰り返されるもの、3周期のもの、4周期、6周期の4種類がある。3周期のものは立方晶p-BTで、6周期のものは六方晶h-BTである。（図1）。



2周期、4周期構造のものも六方晶であるが、その物性は知られていない。

図1のように、p-BTでは TiO_6 8面体間の結合は隅のOを共有する形で行われ、他方h-BTではこの形式の結合だけでなく、側面の3Oを共有し Ti_2O_8 多面体を造る結合形式のものも含まれている。いずれの結晶構造も原子の最密充填型であるがh-BTの密度はp-BTに比べ2.6%ほど小さい。h-BTにも二つの結晶相変態が見られ低温相はやはり強誘電性を示す（表1）。



これらの相転移は格子振動の不安定性と関連し、室温相（点群 D_{6h} ）の振動モード（ E_{2u} 表現）の固有振動数が温度低下と共に下がり、222Kで斜方晶（ D_2 ）に移ることがラマン散乱などで明らかになった。また結晶光学の研究は75K以下の強誘電相では単斜晶（ C_2 ）に移る証拠を与えた。格子振動（ E_{2u} ）の不安定化を考慮した熱力学的現象論は低温の二つの相転移の発生を説明した。また格子振動（ A_{2u} モード）のソフト化も観測され、強誘電相発現への関わり方に興味がもたれる。二つの低温相に対し構造解析による原子変位の情報が待たれる。

h-BTのTi-O結合を共有結合とする考えは従来からあったが、p-BTについてはイオン結晶として取り扱うことが多かった。最近、電子状態のバンド計算がp-BTについて行われ、強誘電性を説明している。基本構造の似ているh-BTについても同様の理論計算が行われて両者の物性の比較ができるようになれば面白い。

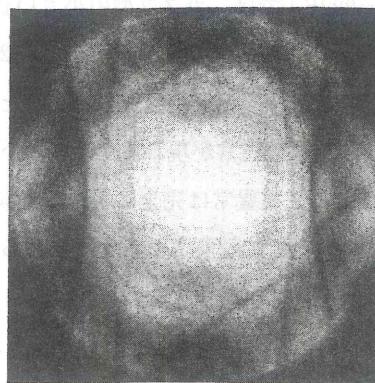
「h-BaTiO₃の対称性と構造」

東北大・科研 津田健治、田中通義

h-BaTiO₃は222Kおよび74Kで構造相転移を起こすことが沢口らにより見い出されている。私々は透過電子顕微鏡を用いて収束電子回折图形を撮影し、h-BaTiO₃の対称性と構造の評価を行った。

まず、液体窒素試料冷却ホルダーを用いて試料温度100Kで収束電子回折图形を得て中間相(222~74K)の空間群決定を行い、秋重らのX線回折による結果と同様C222₁であることを確認した。c軸方向の収束電子回折图形には、高温相の6回軸から2回軸への対称性の低下が明瞭に表れていた。また、収束電子回折图形の強度を動力学回折理論による計算値と比較することにより、中間相の100Kにおける原子位置を見積った。ただし、この際には222K相転移での E_{2u} ソフトモードの変位パターンを仮定した。

次に、液体ヘリウム試料冷却ホルダーを用いて試料温度22Kで収束電子回折図形を得て低温相(74K以下)の空間群決定を行った。c軸入射で得た000反射の収束電子回折図形を示す。中間相ではこの図形の対称性は2mm(2回軸および2枚の鏡映面)であるが、この写真では対称性は2となり変化していることがわかる。他の方位の入射の図形も合わせて、低温相の空間群をP₂1と決定した。収束電子回折図形に表われている中間相からの変化はかなり小さく、高温相から中間相への相転移にくらべて低温相への相転移での原子変位は小さいと考えられる。また、22Kにおいても中間相の対称性を保っている領域が一部で見られた。



六方晶 BaTiO₃ の基礎物性

島根大・教育 秋重幸邦

六方晶チタン酸バリウム(h-BT)は、強誘電体の代表的物質として広く知られているペロフスカイト型チタン酸バリウムの高温多形結晶であり、両者の結晶学的基本構造はきわめて類似している。h-BTも逐次相転移を222Kおよび74Kで起こし、低温($T < 74\text{K}$)では強誘電性を示すようになる。この逐次相転移機構を解明し、立方晶チタン酸バリウムとの違いを調べることは、構造相転移の発現機構をより深く理解する上での格好の材料を提供すると思われる。以上の観点から、h-BTの基礎的物性を明らかにする目的で、誘電率、自発分極、比熱、ラマン散乱の測定を行った。また、電子系と格子系との相互作用を調べる目的で、還元処理することで積極的にキャリヤードープし電気伝導性をもたらしたh-BT試料の高圧下での輸送現象についても調べた。

1) 高圧下での誘電特性：① E_{2u}ソフトモードの凍結によって引きおこされる六方晶・斜方晶転移

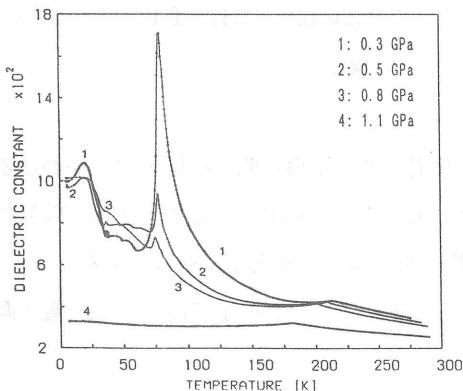


図1-a

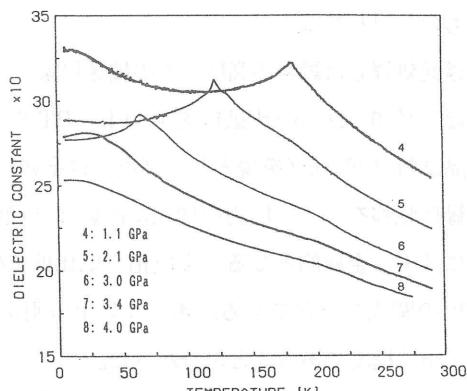


図1-b

($T_0 = 222\text{K}$) では、カスプ型の小さい誘電異常が現れる(図1-a,b)。圧力の増加にともない T_0 は $A(p_c - p)^{1/2}$ に従い低下し($A = 12\text{K/GPa}^{1/2}$), $P_c = 3.4\text{GPa}$ の圧力で消失する。この圧力以上では六方晶相が全温度域で安定となる。②常圧では、強誘電性の発生に伴い、 $T_c = 74\text{K}$ で発散的な誘電異常が現れるが、加圧下では発散的な振る舞いが押さえられ、1 GPa 程度の圧力で T_c での誘電異常は完全に現れなくなる(図1-a)。このことは、真性強弾性相転移に類似の振る舞いとして理解される。すなわち、 T_c 以下で発生する自発歪み x_c が加圧下ではクランプされ、誘電異常が消失する。③低温になるにつれ誘電率が増加する傾向がみられる。この傾向は T_c での誘電異常が完全に消失した圧力1.1GPaでも残っている(図1-b)。 T_0, T_c 転移とは別の新たな格子不安定性が存在すると思われる。井上等の見いだした A_{2u} 極性フォノンの振る舞いと対応するのか。

2) T_c 以下の温度で現れるラマンモード : x, y, z

z, y, z 偏光について調べた結果、 T_c 以下の温度で、新たなモードが 57cm^{-1} 付近に出現する(図2)。これは、 zz 偏光に特徴的に現れ、 xy, zy では見られない。 T_c 転移は Γ 点での点群222から2への変化であると考えられているので、新たなモードの出現は考えにくい。 T_c 転移でのゆらぎの増大に伴って、散乱強度が増大し低温相で観測にかかるようになったのか、今後検討を要する。

3) 比熱 : 5 K~300Kの温度域で比熱測定を試みたが、 T_0 転移でのみの比熱異常が観測された(転移エントロピー $1.2\text{J/mol}\cdot\text{K}$)。 T_c 転移の比熱異常はあるとしてもきわめて小さいものと思われる。

4) 還元処理した試料の高圧下での輸送現象 :

室温で約 $0.5\Omega\text{cm}$ の比抵抗をもつ $h-BT$ 多

結晶試料は T_c 転移を境として高温では金属的、低温では半導体的な温度依存、いわゆる金属絶縁体転移を示す。圧力の増加に伴い T_0 は低下していき、 2.5GPa 以上の圧力で、 T_0 転移は完全に消失し金属的となる。金属相での比抵抗の振る舞いは、強相関電子系に見られる $\rho = \rho_0 + AT^2$ の関係で整理できる。ホール効果の測定から、キャリヤーが電子であること、電子濃度は 10^{18}cm^{-3} 程度であることが分かった。

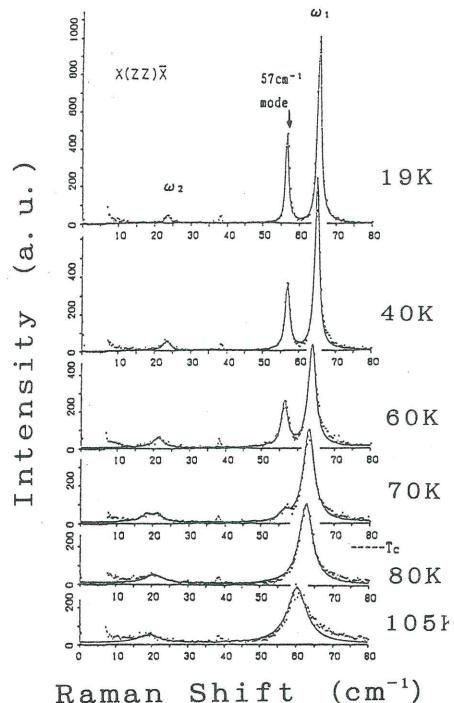


図2

h-BaTiO₃の極性ソフトフォノンの存在とその意義

北大・電子科研 井 上 久 遠

ペロブスカイト構造と多形である六方晶BaTiO₃の極性光学フォノンをハイパーラマン分光法により詳細に調べた。その結果、1)最低の固有振動数をもつ横波モード(A_{2u})が620Kからの温度低下と共にソフト化する、2)これと対をなす縦波モードの固有振動数(756cm⁻¹)からTO-LO分離量(Born dynamical effective charge, (e*)²に比例)が異常に大きく、ペロブスカイトのBaTiO₃と同程度である、などの事実を見い出した。これ等の結果からまず第一に、h-BaTiO₃の誘電率の特異な温度変化などを極性フォノンの振る舞いで説明できることを明らかにした。

次に、このソフトフォノンの固有振動数のTa=222Kまでの温度変化の外挿値として、強誘電体への仮想的相転移がTc~40Kでおこることを示した(現実にはE_{2u}対称性をもつ別の独立な非極性ソフトフォノンによりTaで2次転移する)。上記の1, 2)の事実は、ATiO₃(A;アルカリ金属)が一般に異常に大きな誘電率を示し、かつ強誘電体相転移を生じやすい事実の微視的起源の解明に重要な手がかりを与えていた。六方晶ではペロブスカイト構造がもつTi-O-Ti-O鎖が存在しないため、いわゆるSlaterのイオン結晶モデル¹⁾は完全に破綻している。即ち、立方対称の位置にない酸素(O)のために、Ti-O鎖間の電気双極子相互作用が大きくなり、僅かのTiイオンの変位が異常に大きなLorentz補正を通じて、電子分極率の大きなOに働く電場が増大する結果として誘電率異常と構造転移を引き起こすモデルでは、六方晶BaTiO₃の特性は全く説明できない。h-BaTiO₃の分極の方向は、最近接のTi-O間で電気双極子相互作用が存在しない方向であるからである。h-BaTiO₃も含めてATiO₃に共通なこれ等の特性は、結晶構造に無関係であり、Ti-O八面体の存在、あるいはTiの3d電子とOの2p電子の共有結合性²⁾に起因していることは明らかである。この結合は、ごく最近の第一原理からの理論計算^{2, 3)}、特に、問題の有効電荷が変位方向のTiとOで共に異常に大きく、従ってTO-LO分離量も異常に大きいという結果と一致している。

- 1) J.C.Slater, Phys. Rev. 78 (1950) 748.
- 2) R.E.Cohen, Nature 358 (1992) 136; ibid, 362 (1993) 213.
- 3) W.Zhong, R.D.King-Smith and D.Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3618; R.Restat, et al, ibid, 70 (1993) 1010.

六方晶チタン酸バリウムのブリルアン散乱

北大・電子研 八木駿郎, 山口雅史, 井上久遠
島根大・教育 秋重幸邦
東海大・工 渡辺幸志

1. はじめに

六方晶チタン酸バリウムの強誘電性が発見されて以来、数多くの研究が精力的かつ組織的に集中して行われ、興味ある物性の発見が展開されてきた。その中で74Kにおける強誘電性相転移の機構として、秩序変数が電気分極であるのか弹性歪であるのかが、最近提示された問題のひとつであった。この問題の解決のためには、音響型格子振動がソフトになるかどうか、なるとするとそのソフトモードの温度依存性はどのようなものであるかが重要なポイントになる。そのためには音響型ソフトモードの観測が有効であり、ブリルアン散乱のスペクトルを観測する必要があった。この報告では、当研究グループが行った六方晶チタン酸バリウムのブリルアン散乱の結果を報告する。

2. 実験方法

音響型ソフトモードの温度依存性を観測するためには、通常ファブリ・ペロー干渉分光計を中心としたブリルアン散乱のシステムが用いられるが、ここでは特に音響モード以外の低振動数スペクトルをも観測する目的のために、サンダーコック型タンデム式ファブリ・ペロー干渉分光計を用いた。それにより実現されたWHS法により、 $0 - 50\text{cm}^{-1}$ の振動数範囲にわたり、約 0.001cm^{-1} の分解能でスペクトルの観測が可能となった。

3. 実験結果

その結果以下のような各相における新しいスペクトルの振る舞いが観測された。

1) セントラルピークダイナミクス

I相において転移温度(222K)の上約50K近傍からセントラルピークの成長がみられた。このスペクトル幅は転移点に近づくに伴い、次第に狭くなること、かつ強度が増大することからソフトサイレント E_2 モードに起源を持つものと思われる。II相への転移とともにこのピークはさらに増大し、光学型ソフトモード ω_2 へ連続的に移行していくことが観測された。

2) II相における光弾性定数の異常増大

II相においてはブリルアン散乱スペクトルのピーク強度がほぼ温度に比例して増大し転移点直下の値の約400倍までの増大が観測された。このピーク強度は光弾性定数の2乗に比例することから、この結果は光弾性定数の顕著な温度依存性を示すものである。

3) II-III相転移における音響型ソフトモードがキュリー・ワイス的に温度にリニアなソフト化をしていることが観測され、この相転移機構は強弾性相転移であることが明らかになった。ま

た室温から20Kにいたる温度範囲で得られた弾性定数 C_{66} の温度依存性は、石橋らによる現象論的計算結果ときわめて良い一致を示した。(図1)

4) III相における新しい低振動数スペクトル

IIIにおいて約20K近傍からソフト化する新しいモードが見いだされた。これがさらに新しいIV相への相転移なのかどうかは、現時点では結論できないが、IV相の存在も含めて興味深い現象であり今後の詳細な研究が必要である。

4. おわりに

HWS法により六方晶チタン酸バリウムの相転移機構のダイナミクスが明らかになった。また光弾性定数の異常増大はこの結晶の新しい物性として、応用面にも可能性を開くものであろう。今後は立方晶チタン酸バリウムの逐次相転移機構と関連づけてHWSによる、両結晶共通のダイナミクスの解明が酸化物強誘電体の基本物性の理解のために重要であろうと思われる。

(参考文献)

1. Y.Ishibashi and M.Tomatsu:J.Phys. Soc. Jpn. 58, 1058(1989).

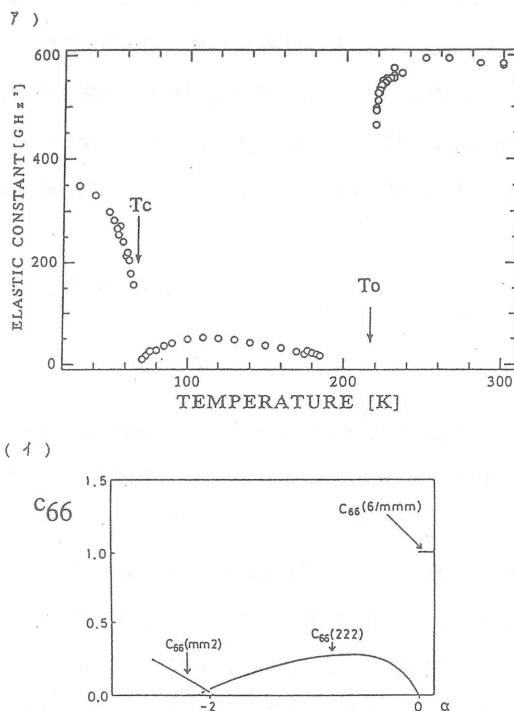


図1 弾性定数 C_{66} の温度依存性。

(ア) ブリルアン散乱による結果

(イ) 現象論の結果(石橋による。ただしIII相の対称性は点群斜方晶系 $mm\bar{2}$ として計算された。但し $\alpha = a(T - T_0)$ 。¹¹⁾)

h -BaTiO₃の相転移の理論

名大・工 石 橋 善 弘

h -BaTiO₃は222Kにおいて $P6_3/mmc$ から、 $C222_1$ (圧電相)へ相転移し、さらに74Kにおいて $P2_1$ (強誘電相)へ転移する。前者に対応するソフト・モードは点群6/mmmの E_{2u} モード(2次元、サイレント・モード)である。 E_{2u} の基底($(x^2 - y^2)z, 2xyz$)をあらわすパラメーター(q_1, q_2)、分極 P_3 、歪 u_1, u_2, u_6 を使ってランダウ型熱力学ポテンシャル関数を書き、各項の係数を適当に選ぶことにより、上記の相系列を再現することができる。74K以下の $P2_1$ 相の出現を説明するため

には、ポテンシャル関数に q_1, q_2 の 12 次項（かつ $q_1 - q_2$ 平面で熱力学ポテンシャルの異方性を示す項）までとり入れることが必要である (P_3 は q^3 に比例するので, q の 12 次項は P_3^4 項に相当する)。

誘電率の温度依存性については、ランダウ理論では、222Kで誘電率にとびが出るが、実験データにはそのようなとびはみられず、連続的である。これは、現実の結晶では、いくつもの分域ができる、そのため clampされた状態での誘電率が観測されているものと思われる。

弾性定数、特に c_{66} の温度依存性は興味深い。八木等による実験データは、熱力学ポテンシャル関数にあらわれる係数をうまく選ぶことで再現可能である。

h-BaTiO₃ の分域に関するコメント

岡山大・理 澤 田 昭 勝

(1) 直方晶系 222相の antiphase domain(APD) について

1989年に北大の山本氏らが偏光顕微鏡下でc板試料に応力と電場を同時にかけてAPDの観察に成功している。しかし、この場合には120度分域とAPDの両方が関与し、APDを分離するのがむずかしい。APDだけを単独に観察するためには、外部応力をかけて120度分域の単分域を作成し、その後外部応力を取り除いて、電場のみをかけば良いと考えられる。

(2) 圧力誘起相（直方晶系mm 2相）の分域について

1991年の山口氏らの報告によれば、圧力誘起相（mm 2相）と低温相(222相)の消光位は30度異なるはずである。c板試料のa軸方向から圧縮応力をかけておいて、mm 2相から222相に相転移するさい、消光位が30度回転するかどうか、またmm 2相でDE履歴曲線が観察できるかどうか、自発分極の大きさはどれほどか、mm 2相の結晶構造はどうなるか、など今後調べるべきことである。

(3) 強誘電相の112相の分域について

1989年に北大の山本氏らが偏光顕微鏡下で120度分域の単分域の中に、单斜晶系の分域を観察している。さらに、この分域は、時間的に変化してゆくと報告されている。この現象はめずらしいが、この理由は明らかにされていない。また、DE履歴曲線を描かせながら、分域が反転する様子が観察できれば、強誘電相が单斜晶系であることを証明する確実な証拠となるであろう。

SrTiO₃/BaTiO₃ 歪超格子における構造相転移と誘電特性

阪大・産研 田畑仁、田中秀和、川合知三

BaTiO₃ や PbTiO₃ 等に代表される変位型強誘電体は、結晶中の陽／陰イオンのわずかな変位が誘電特性に寄与しており、イオン変位と誘電特性との関係はその機能発現のメカニズムを理解する

上で大変重要である。我々は、SrTiO₃(STO)とBaTiO₃(BTO)をレーザMBE法で分子レベルで交互に積層した歪超格子を作製し、結晶構造変化と誘電特性との相関を検討した。

誘電体超格子においては、以下の効果が期待できる。

(1)各積層の格子定数の差異による歪効果、(2)陽イオンの1軸方向の濃度変調による2次元秩序化、(3)積層構造による界面効果、(4)電子状態の長周期化、(5)波動関数の非対称化等、誘電現象発現の鍵となりうるパラメータを人工的に制御できる。誘電特性の変化は構造相転移が重要であるが、歪超格子では誘電性発現に必要なソフトフォノン振動の強制的な凍結や、原子配列・結晶構造の人工的制御の可能性がある。

超格子の総厚さは2000Åとし、BTO, STO各層の厚さを1ユニットセル(約4Å)から125ユニット(500Å)と変化させた。超格子はSTMやRHEEDにより定義されたwell defineなSrTiO₃(100)単結晶表面上に作製した。また成膜中にRHEED振動強度をモニタすることで薄膜成長過程の原子・分子層単位での正確な制御が可能となった。

3次元的なX線解析の結果、超格子において積層周期の減少に従って格子歪みが増大し、強誘電性発現に必須な正方晶性が強調されていた。これに伴い、比誘電率は積層周期の減少と共に増加しており、固溶体組成の強誘電体薄膜が膜の厚さの減少に伴って誘電率が劣化することと比較すると、これは特筆すべき現象である。結晶歪の効果は特に誘電率の温度変化に顕著である。BTOおよび(Ba_{0.5} Sr_{0.5})TiO₃固溶体薄膜のキュリーポイントがそれぞれ約120, 35°Cであるのに対し、正方晶性が保持されている歪超格子では、200°C以上の高温まで高い誘電率を示している。一方、誘電特性の周波数変化をみると、配向分極成分以下の遅い周波数領域(<1kHz)で、誘電率の急激な増加が観測されており、積層界面に存在する空間電荷分極のような歪効果以外の因子の存在も本超格子では無視できないと思われる。

超格子では、原子の組み合わせにより任意の結晶構造を創製できる。そこで、結晶構造変化を分子動力学計算により予測し、誘電特性発現に重要なパラメータを検討した。今回の計算ではイオン性の2体ポテンシャルを用いて、従来のバルクでの実験結果と同じ挙動が説明できた。この計算で明らかになったように、軌道が閉殻構造のイオン性の強いBa²⁺, Sr²⁺等の構成元素を持つ結晶では、イオン性のポテンシャルを持った剛体球モデルで比較的簡単に結晶構造変化の予測が可能な事を示唆する。さらに(Sr, Ba)TiO₃に拡張したところ、Ti⁴⁺の変位が局所的に大きく変化するBa/Sr組成比が存在し、これは実験における誘電率の極大点(スレータ理論においてTi-O周りの局所電場が増大するところ)に対応すると考えられる。

計算により予測した物質を実際に実現できる超格子-計算科学は今後の研究分野のますます重要な位置を占めると思われる。

The Two Length Scales in Perovskites

東大・物性研 藤井保彦

B N L 広田和馬, 白根元

立方晶ペロブスカイト SrTiO_3 は、降温にともない $T_c = 110\text{K}$ で正方晶に構造相転移するが、その際の原子変位は TiO_6 八面体が互いに逆位相で回転することにより引き起こされる。この変位パターンは高温相における $\text{R}_{2.5}$ フォノンの固有ベクトルに対応する。この事実をもとに白根・山田は中性子散乱により $\text{R}_{2.5}$ フォノンエネルギー ω_∞ の温度変化を測定し、それが $\sqrt{T - T_c}$ に従い、いわゆるソフトフォノンの概念が理想的に成り立つことを示した。¹⁾ その後 $T > T_c$ のエネルギースペクトル（散乱強度対エネルギー）の中に ω_∞ だけでなく、 $\omega = 0$ にいわゆるセントラルピークが存在することが観測された。²⁾ さらに最近の高分解能 SRX 線実験により³⁾、高温側の運動量スペクトル（散乱強度対逆格子ベクトル）にも、従来知られているソフトフォノンに起因する幅広い成分（ここでは B 成分と呼ぶ）の他に、幅の狭い成分（N 成分）が存在することが観測された。（図 1）。

我々はこの N 成分の起源を探査するため各種の結晶を用いた中性子と X 線の相補的な散乱実験を行っている。バルク結晶の X 線では両成分が明瞭に観測されるのに対し、中性子では B 成分しか観測されない。これは N 成分が X 線の侵入する結晶の表皮付近で主に生じているとの推論に基づき、バルク結晶を 0.5~1 mm にスライスし相対的に表皮体積を増加させた結晶を用いて中性子散乱を行った結果、N 成分が観測された。図 2 は以前の結晶 (Sanders) と最近の表面歪みの少ない結晶 (Modern) による実験結果を、ピークの線幅から求めた相関距離の逆数の温度変化としてまとめたものである。⁴⁾

図中の 2 本の点線は以前の X 線実験により観測

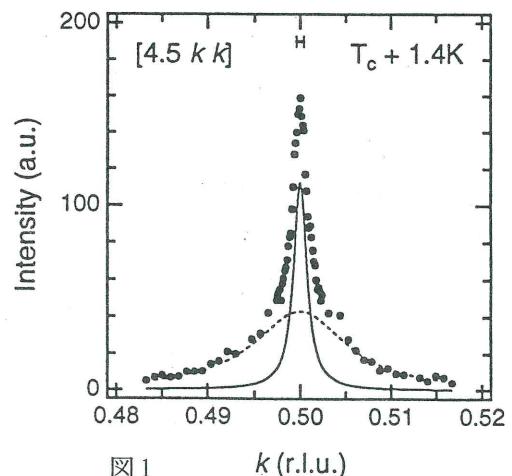


図 1

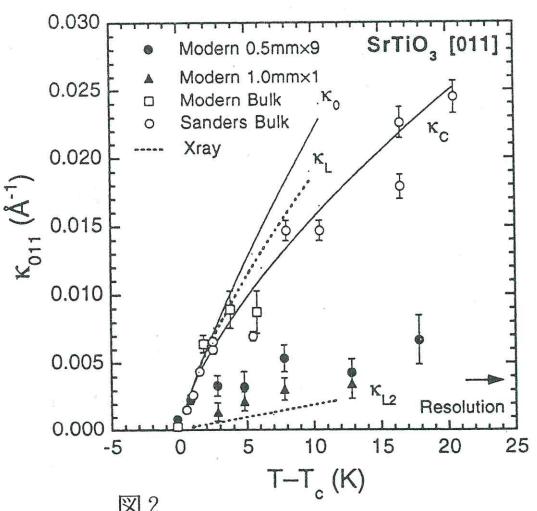


図 2

されたBとN成分である。(two length scalesの語源)。³⁾

このように結晶の表皮付近では相転移の様相がバルクと異なることが明らかになったが、これはSrTiO₃だけに限らず、Tbの磁気相転移点近傍でも見い出されており⁵⁾一般的な現象として注目されている。

- 1) G.Shirane and Y.Yamada, Phys. Rev. 177, 858 (1969).
- 2) S.M. Shapiro et al., Phys. Rev. B6, 4332(1972).
- 3) D.F.McMorrow et al., Solid State Commun. 76, 443 (1990).
- 4) K.Hirota et al., APS March Meeting (Pittsburg, Mar. 1994).
- 5) K.Hirota et al., Phys. Rev. in print.

REMn₂O₅の低温相転移

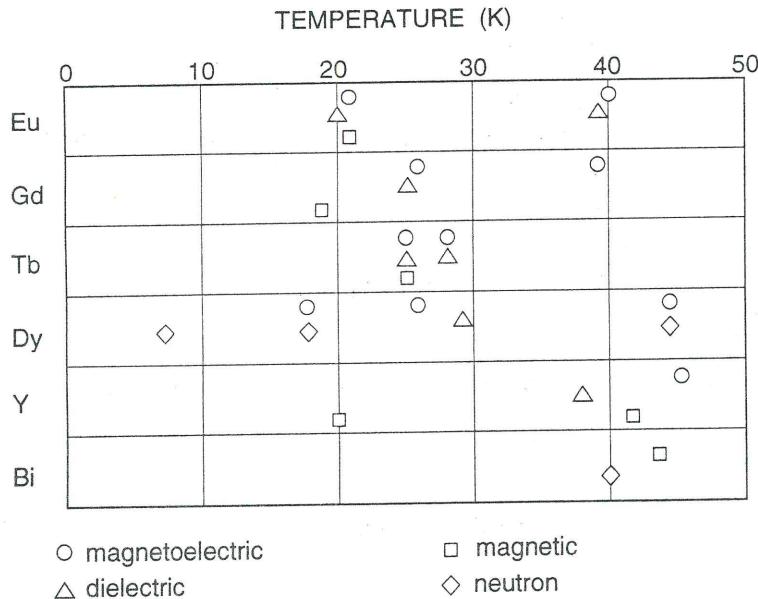
早大・理工 近 桂一郎

REMn₂O₅(RE=Nd - Luの希土類, Y, またはBi)では、約40Kにネール点T_{N1}があって、それ以下でMn³⁺, Mn⁴⁺のスピンがヘリカルな秩序をつくること、より低い転移温度T_{N2}以下で希土類イオンのスピンが整列することが、中性子回折によって、以前から知られていた。最近、EuMn₂O₅で誘電異常を観測した報告があり、上記の磁気秩序と並行して、強誘電性が現れている可能性が出てきた。

われわれは、一連のREMn₂O₅の単結晶を作成し、磁気観測、誘電的測定、および電気磁気効果の測定を行った。その結果、以下に列挙するように、これらの物質が低温で逐次的にいくつかの相転移を起こすことを明らかにした。なお、これらの物質では、電気磁気効果が大きいことが特徴的である。

- 1) 前述のT_{N1}でマンガンイオンのスピンが整列する。
- 2) T_{N1}以下に誘電率の極大、2次電気磁気感受率の異常を伴う相転移T_xがある。T_x以下では、電気磁気感受率の符号が、試料冷却時に加える電場の向きによって決定される。このことは、T_x以下でREMn₂O₅が極性結晶であることを示す。特に、EuMn₂O₅では、T_xとT_{N1}とはきわめて近い。なお、強誘電ヒステリシスの観測にはまだ成功していない。
- 3) 多くの場合、20K付近の温度T_{SRO}に、磁化率の異常が現れる。特に、GdMn₂O₅ではT_{SRO}=18K以下で、スピンフロップと思われる磁場誘起転移が現れる。T_{SRO}では、マンガンイオンのスピン構造が変化していると考えている。
- 4) 前述のT_{N2}以下では電気磁気効果がきわめて大きくなる。とくにTbMn₂O₅では1次の電気磁気効果が発生する。このことは、磁気構造が時間反転対称性を失うことを示す。

以上の結果を図1にまとめて示す。



$\text{La}_{1-x} \text{Sr}_x \text{CoO}_3$ のスピン転移と磁性

電通大・電子物性　浅井吉蔵

LaCoO_3 は 2 つの温度領域で帯磁率に異常を示す(図 1) /1/。その 1 つは 90K 付近に見られる帯磁率の極大で、この極大が反強磁性的な磁気秩序形成によるものでない事は中性子実験で確かめられている /2/。もう 1 つは 500K 付近のもので、この前後の温度領域で帯磁率はキュリーワイス則に従うが、この温度領域では殆ど温度変化を示さない。一般に酸化物八面体位置の Co^{3+} イオンは低スピン状態 ($S=0$) と高スピン状態 ($S=2$) のエネルギーが殆ど等しい事から、帯磁率の異常は Co^{3+} のスピン状態の温度変化に関連して生じると考えられてきた。スピン転移の起こる温度領域について 2 つの説がある。1 つはスピン転移は

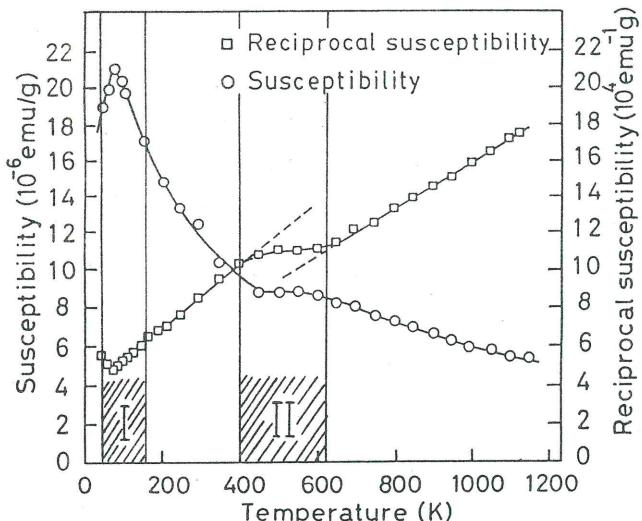


図 1 LaCoO_3 の帯磁率とその逆数の温度変化
(Bhide et al. 1972)

100K付近（図1の領域I）で起こるとするもので、この温度領域で中性子の常磁性散乱強度の温度変化^{3/}と格子の異常な膨張^{4/}が報告されている。もう1つの説は500K付近（領域II）で起こるとするもので、最近のXAS,XPSの実験結果の解説^{5/}はこの説に基づいている。更に、この物質ではSrを少量dopeすると電気抵抗が減少し、磁化が顕著に増大することが古くから知られていたが、低温でスピングラス相であることが最近の研究^{6/}で明らかにされた。

上述のLaCoO₃のスピントランジットに関する論争を解決し、さらにこの物質及びSrをdopeした試料で磁性状態Coイオン間の磁気的相関を明らかにする事が重要であると考え、昨年BNLで単結晶La_{1-x}Sr_xCoO₃の中性子散乱実験を行った。実験結果^{7/}は以下の様に要約される。

1) Sr-dopeのないLaCoO₃では、

- a) 低スピントランジットから高スピントランジットへの転移は100K付近でのみ起こる。
- b) 高スピントランジットCoイオンの磁気モーメント間には弱いながら強磁性的な相関がある。

2) Srを8%dopeした試料では

- a) Coイオンは低温まで高スピントランジット状態で、25Kでスピングラス転移を起こす。
- b) 全温度領域で強磁性的相関が観測され、その相関距離（～8Å）はスピングラス転移の前後で殆ど変わらない。

この結果から、Srをdopeしていない試料で見られる500Kでの帯磁率の異常はスピントランジットによるものではない事、Srをdopeした試料のスピングラス転移はCo⁴⁺を核とした強磁性的クラスターが凍結するものと考えられる。今後の課題として500Kでの帯磁率、電気抵抗の異常がどの様なものであるかを結晶構造の変化を含め明らかにする必要がある。なお本稿で述べた中性子散乱実験は H. Chou, J.M.Tranquada, G.Shirane (BNL) 横口貞雄、岡島裕一郎、近桂一郎（早稲田大）横倉修、西森宣彦（電通大）各氏との共同研究である。

/1/R.R.Heikes et al., Physica 30 (1964) 1600.

/2/W.C.Koehler and E.O.Wollan, J.Phys. Chem.Solids 2 (1957) 100.

/3/K.Asai et al., Phys. Rev. B40 (1989) 10982.

/4/M.Doi et al., 日本物理学会47回年会予稿集 p.16.

/5/M. Abbate et al., Phys. Rev. B47 (1993) 16124.

/6/M. Itoh et al., J.Phys. Soc. Jpn., in press.

/7/K. Asai et al., Phys. Rev. B, in press.

BaTiO₃ 系の電子構造計算

超伝導工学研 作道 恒太郎

§1. APW計算の主な結果

近年、様々な酸化物結晶についてAPW法による電子構造計算が進行している。強誘電性のBaTiO₃とPbTiO₃について第一原理からの計算が実行されて、次のような諸結果が得られた。¹⁾

- [1] Tiの変位の関数としてポテンシャル・エネルギーを計算すると、BaTiO₃では<111>変位、PbTiO₃では<100>変位に関して最も安定な構造（ダブル、ミニマム）を形成する。
- [2] このポテンシャルの形は、格子歪(c/a)や格子容積に対して極めて敏感である。PbTiO₃のポテンシャル・ウェル(0.2eV)はBaTiO₃のそれ(15meV)より1桁も大きい。
- [3] O原子の価電子状態はTiと強く混成している。また、Pbの6s状態はOの2p状態(E ≈ 0 ~ -5.5eV)と重なり合って混成軌道を形成し、強誘電性を強めている。Baでは起こらない。
- [4] BaTiO₃では、スレーター・モードに対応するeigen vectorが計算上再現した。

§2. 実験事実との比較²⁾

- [1] ポテンシャルの極小がBaTiO₃では<111>方向に、PbTiO₃では<100>に現れるのは、両者の最低温相の事実と良く対応している。
- [2] PbTiO₃がBaTiO₃ - SrTiO₃ シリーズと違って大きい強誘電性を示す理由はPb-Oの混成にあつたらしい。酸素8面体のなかのTiの役割は、Slaterのイオン結晶モデルは不完全で、Tiイオンの(3d)⁰構造による共有結合モデルが重要となる。
- [3] BaTiO₃の計算結果は、従来から指摘されていた“eight-site model”によるクラスター説を支持し、ソフトモードの過減衰効果や逐次相転移についても示唆を与えている。

§3. 考察

このAPW電子構造計算にはもちろん温度効果は除外されている。また、周期的境界条件を採用しているため、巨視的な電場効果—すなわち双極子相互作用と反電場効果—も採り入れられていない。

したがって、有限温度における現実結晶の相転移との定量的比較はできない。

しかし、従来ふしぎに思われていた次に述べるような実験事実についての電子論的解釈を示唆していて、興味深く思える。

- a) PbTiO₃における複屈折Δnの奇妙な温度変化と値の小さいこと。
- b) 静水圧力印加とともにBaTiO₃のT_cが低下し、かつ一次相転移から二次転移に移行すること。
- c) 強誘電結晶のBサイト原子はTi, Nb, Zrなどすべてd⁰カチオンであり、例えばFe³⁺(3d⁵)置換で強誘電性を抑圧すること、などである。

総括すれば、強誘電的秩序相が電子の共有結合性によって巨視的電場効果がなくても実現しうるという結果が最も注目される。ただし、格子歪による長距離相互作用は存在し、温度ゼロという条件下での話である。

このような手法による今後の研究として、次のようなものが期待される。量子常誘電性の KTaO_3 が $<111>$ 分極の強誘電性となるかどうか。また、 $\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (規則化合物として) が morphotropic phase boundary の特性をどのようにポテンシャル・ウェルの形で表現しているか、などである。

なお、同じグループは酸化物超伝導体についても、La系における構造相転移やY系における電子格子相互作用などを同様の手法で評価している。³⁾

参考文献

- (1) R.E.Cohen & H.KraKaner : Phys. Rev. 42 (1990) 6416 ; Nature 358(1992)136 ; Ferroelectrics 136 (1992) 65.
- (2) 作道：“固体物理—格子振動・誘電体”(宮華房, 1993)
- (3) R.E.Cohen, W.E.Pickett & H.KraKaner : Phys. Rev. Lett. 62 (1989)831 ; Phys. Rev. Lett. 64(1990)2575.

遷移金属酸化物の共有結合と誘電的性質

東北大・金研 立木 昌

BaTiO_3 , LiNbO_3 , TiO_2 等を代表とする遷移金属酸化物誘電体において、その大きな線形、非線形電気感受率の起源を明らかにすることは重要な課題である。この微視的な起源及び物質の構成元素等による誘電性の相違の起源に関しては未だ未解決であり、この問題解明には電子論的研究が不可欠である。特に酸素 2 p 軌道—遷移金属 d 軌道間の共有結合性は、下記のように酸化物誘電体の誘電性に大きく寄与していると考えられる。酸化物において、電子分極率の加法則が成立しないことは良く知られている。反射率の実験と陽イオンの分極率から逆算された酸素の電子分極率は、結晶構造や陽イオンの種類により広く分布している。これは共有結合性が分極率に大きな寄与をしていること及びこれが結晶構造に依存していることを示唆している。強い共有結合性は光電子分光の実験からも指摘されており、その解析によると電荷移動エネルギーと有効軌道混成強度は同程度であるとの結論が得られている。

以上のこと踏まえ、我々は遷移金属酸化物の誘電性において、電子相関を考慮した共有結合が不可欠であると考え、この立場からのモデル計算を行った。モデルとして、電子—格子系の結合モデルを考え、酸素 2 p 軌道、遷移金属 d 軌道間の混成相互作用、電子間相互作用を考慮し、誘電性を調べた。印加電場は酸素—遷移金属サイト間の電子移動をもたらし、大きな電気分極が誘起され

る。この分極の機構では電荷の移動距離が大きいため、移動電荷量が小さくとも、従来の電子雲の変形による機構と同程度の分極が生じる。これはTi酸化物での大きな電子分極率に対して、主要な機構と考えられる。更に強誘電相における計算により、この機構による電子分極率は複屈折に寄与することもわかった。このモデルでは、酸素の軌道内電子相関が強くなるとイオン結晶が不安定となり、共有結合が増大する。この不安定点近傍では強誘電体的な格子の歪みが著しく安定化され、電子誘起型の強誘電転移が実現する可能性がある。同時に線形、および2次、3次の非線形電気感受率が増大されることが示された。なお、この研究は東北大・金研、石原純夫氏、ペンシルヴァニア大、江上毅氏との共同研究である。

圧力誘起構造相転移に対する第一原理計算

J R C A T, 融合研 寺倉清之

CarとParrinelloによる第1原理分子動力学法の提案により、複雑な系の電子状態計算と、それに基づく構造安定性の議論が比較的容易に行えるようになった。その結果、構造相転移を第1原理計算によって取り扱う試みが盛んに行われつつある。そのような試みの例として、我々が行った計算を紹介した。一つは氷のVII相とX相の圧力による相転移における水素原子の量子効果を調べたものであり、もう一つは、シリカの高圧相であるスティショバイトの圧力下での CaCl_2 型構造への転移の計算である。

氷のVII相では酸素は水素によって正4面体的に囲まれているが、アイスルールに従って、2つの水素が近くに、他の2つの水素は遠くに位置している。酸素-酸素軸でみれば、水素は中心からずれている。圧力を上げると、酸素-酸素間の距離が短くなり、転移圧力Pc以上では水素は丁度中心に位置する。水素原子の断熱ポテンシャルを計算し、それが2極小タイプになる圧力は約100GPaである。それに対して水素の量子効果を考慮して、水素分布が酸素-酸素の中心からずれる圧力は約55GPaとなる。ここまで計算はC.Leeらによる計算(Phys. Rev. B47, 4863(1993))と同じである。この計算においては、水素の量子効果は酸素-酸素軸に沿ってのみ考慮されている。これに対して、結合軸に垂直方向の量子効果も考慮すると、転移圧は63GPaとなった。求められた断熱ポテンシャルのもとでの水素の波動関数の計算をより精密に行なうことが試みられている。

スティショバイトが高圧下で CaCl_2 型に構造変化することは八木らによってはじめて見出された。移転圧力が約80GPaと結論されたが、この転移はX線的に正確に識別することは容易ではない。R.E.Cohenによる計算では、転移圧力が約45GPaと予測された。実験との差が大きいので、我々はやや異なった扱いによって転移圧力を見積ったが、Cohenの結果を確認することになった。最近のRaman散乱による実験では、転移圧力はほぼ45GPaと結論され、理論計算の信頼性の高さを証明した。

なお、 α PbO₂型のSiO₂の高压下での安定性も調べた。もしも、スティショバイトが高压下でCaCl₂型に変形することができれば、100GPa以上では α PbO₂型のSiO₂のエネルギーがより低くなる。しかし、CaCl₂型に変形することによりスティショバイトの安定領域は広がり、少なくとも200GPa以下では、 α PbO₂型の実現はあり得ないことがわかった。

氷の相転移に関する計算は現在東大理D1の上野哲君によるものである。シリカに関する計算は無機材研の小林一昭君による。

高温超伝導からみたペロブスカイト構造

名大・工 前川 穎通

銅酸化物高温超伝導体は、プロブスカイト型構造に基づくユニークな電子構造を形成している。ここでは、結晶構造と電子構造の関係及び電子構造のモデル化について述べ、高温超伝導を導き出す要素を引き出す。

高温超伝導体はCuO₂平面からなる層状構造である。この層状構造は結晶全体のイオン結晶性を保持しながら、CuO₂平面に金属的特性を与えることを可能にしている。また、CuイオンがスピンS=1/2を持つことからスピンの量子性が大きい。層状構造のイオン結晶性を利用して導入されたキャリアは、S=1/2のスピン揺動と競合しながら運動する。このスピンとキャリアのダイナミクスの最も単純なモデルがtJモデルである。このモデルの数値計算を通して高温超伝導の性質の解析を試みる。

ペロブスカイト酸化物の新しい電子物性

東大・理/JRCAT 十倉好紀

AMO₃(Mは3d遷移金属)ペロブスカイト構造は、Aサイトイオンの①平均価数および②イオン半径を変えることによって①電子バンドのフィーリング(キャリアドーピング)および②格子歪による1電子バンド幅、の両方を制御できる。これは、3d遷移金属酸化物のように、強い電子相関を有する系で、異常な(興味ある)電子物性をもつ金属相を設計・実現する上で重要な特徴である。講演では、まずLaMO₃(M=Sc,Ti, ……, Cu)の相関ギャップのsystematicsとそのフィーリング制御の特徴を概観した後、代表的な2つのペロブスカイト型酸化物(1)Ti系および(2)Mn系について、その異常金属相の特徴について、最近の研究成果をレビューした。特に、(1)については、高温超伝導銅酸化物系でのMott転移との差異について、また(2)については巨大磁気抵抗現象の発見と近藤格子モデルに基づく解析について述べた。また、これらの異常金属相の外場制御と構造相転移との関連について、今後の研究の課題を論じた。

チタン酸化物の光電子分光

東大・物性研 辛 墇, 手塚 泰久

電子構造と強誘電性の関係はこれまでほとんど研究がなされてこなかった。強誘電性の研究は、ほとんど格子系の研究が主流であったといつてもよい。しかし、近年、バンド計算を中心とした電子構造の立場から強誘電性を考えるという先駆的理論研究が盛んになりつつある。キーワードは、共有結合性である。ペロブスカイトにおいては、結晶を歪ませる長距離力クーロン力は強誘電性を生じさせようとするのに対し、短距離力であるイオン間力はそれを打ち消すように動く。この両者を取り持つののは共有結合性の強さという事になる。

電子構造の立場から実験研究はほとんどなされていないのが現状である。これは、実験が難しい事に原因がある。光電子分光を行うには、結晶の伝導性が必要となるが、おもしろい強誘電体で伝導性があるのは一部の物質のみである。 SrTiO_3 は光電子分光及び逆光電子分光実験が可能である物質であるが、実験によって、価電子帯及び伝導帯の状態密度は相転移によってほとんど変化しないことがわかった。光電子分光によって、状態密度を測り、バンド構造の微妙な変化を測定することはあまり得策な実験方法ではないという事が言える。一方、光電子分光では、価電子帯や内殻励起に伴いサテライト構造が見られる。このサテライト構造の研究は、エネルギー間隔が酸素とチタンイオンとの共有結合性に深く関係しており、強誘電性の研究に役立ちそうである。

軟X線蛍光・ラマン散乱実験は、絶縁体でも状態密度の測定が可能になる有力な方法である。これまで実験が難しく、ほとんどなされていなかった。近年のシンクロトロン放射光高輝度光源の出現と微弱光測定の技術が上がったため、測定が可能になってきた。得られる情報は、状態密度を測定する事や、サテライトが生じる事が光電子分光とよく似ている（出方は異なるが）。さらに、選択則を利用することもできる。今後は、軟X線蛍光・ラマン散乱実験を多数行うことによって誘電体の電子構造の実験的研究が進むものと思われる。

BaBiO_3 の電子構造と誘電関数

筑波大・物理工学系 植 寛素

BaBiO_3 において、電荷密度波の形成に伴う電子バンドギャップ間の間接型励起子を、中赤外スペクトル領域に観測した。スペクトル形状の解析から、間接エネルギーギャップの存在とその値、励起子結合エネルギー、運動量補償フォノンエネルギー等を決めた、励起子の励起エネルギーは 1000cm^{-1} 程度で、非常に小さいのが特徴である。間接エネルギーギャップは電気抵抗の活性化エネルギー 0.24eV の 2 倍になっていることが確かめられた。一方、従来から言われてきた 2eV の CDW ギャップは光による直接遷移に対応する。

間接エネルギーギャップは、長周期構造が形成されたときのブリルアン帶境界のL点とW点のエネルギー差に相当している。室温から温度降下とともにギャップの値は増加することが見いだされた。一方、励起子の励起エネルギーはこのとき減少した。また、励起子のエネルギーに相当する周波数領域の屈折率は、温度下降とともに減少するのが見いだされた。屈折率の減少は、励起子結合エネルギーを増加させるので、励起子の励起エネルギーが減少することになる。

ホール係数の値が1電子励起状態から予測されるよりも、遙に小さいという問題提起がなされている。この研究では、ホール係数の温度依存性は間接ギャップの存在から説明できること、また、価電子帯頂上のW点と伝導帯ミニマムのL点の多重度を考慮に入れ、直流電気伝導時のポラロン質量、それにホールと電子の移動度が同程度であることを仮定すればこの問題が説明できることを示した。

BaBiO₃の格子振動のスペクトルには4本の横波が観測される。ペロブスカイト構造ではG点に3本の赤外活性モードがあり、残りの1本はR点のモードが長周期構造のため出現したと考えられる。SrTiO₃についてのCowleyの解析を摘用すると、R点モードが赤外活性になることはBiが電荷不均化状態になっていることの直接証拠であることを示した。固溶体系Ba_{1-x}Rb_xBiO₃での観測例を示した。

誘電緩和理論のいくつかの話題

お茶の水大・理 柴田文明

液体、固体の動的誘電率の測定を行なうと、必ずしも単純なデバイ型緩和になるとは限らない。コール・コール線図では、高振動数部に異常が生じて、半円則からずれるのである。通常、実験データの処理は、デバイ型緩和を補正する指數βを導入して行なう。βの起源は緩和時間τが分布しているからだ、というのだが、どうも判然としない。τの分布密度ρ(τ)の決めようがないのである。

そこで、動的誘電率の理論として以下の3例を紹介する。

- 1) 2状態遷移確率過程とガウス過程とを滑らかにつなぐ確率過程を導入する。電気モーメントをランダムな動的電場が叩く、という模型。
- 2) ランダムな過程がfractionalブラウン運動で表わされるという模型。これは、フラクタルという概念を動的現象に拡張したものと考えられる。
- 3) fractional calculusという拡張された微積分を用いる方法。

3)の名前は2)に似ているが、全く別物であることに注意。たとえば、

$$\frac{d^{1/2}}{dt^{1/2}}$$

といったものが登場する。この方法と、粘弾性のマックスウェル模型との対応がついているので、もっと一般的に誘電緩和現象の非デバイ緩和にも使えるであろう。

1)は既に論文になっている。

2)の原論文を挙げておく。誘電緩和への応用は学会発表のみ。

3)の粘弾性との関わりを論じた論文を挙げておく。

文 献

1) F.Shibata, C.Uchiyama and K.Maruyama, Physica A 161(1989)42.

2) B.B.Mandelbrot and J.W.van Ness, SIAM Rev. 10 (1968)422.

3) H.Schiessel and A. Blumen, to appear J.Phys.A

非 線 型 誘 電 応 答

名大・工 折 原 宏

線型誘電率については、今まで実験および理論的研究が広く行われている。これに対し、非線型誘電率の研究は、強誘電性高分子および強誘電性液晶の測定例がある程度である。理論に関してもNakadaが一般論を展開しているのみであり、実験の解析はもっぱらNakadaがこの一般論を応用する際に仮定した、いわゆるNakadaの式を用いて行なわれている。しかし、この式に含まれるパラメータは物理的意味が明確ではなく、単なるフィッティングパラメータにすぎない。

このような状況の下、現象論的運動方程式を解いて、非線型誘電率の表式を求めた (H.Orihara et al., J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 489) ところ、結果はNakadaの式とは異なることがわかった。さらに、強誘電性液晶の非線型誘電率を測定し、我々の式と比較したところ、非常に良く一致することが明らかとなった。(H.Orihara et al.: Ferroelectrics 147 (1993) 411)。

ただし、上述の解釈においては求められた感受率の表式の $i\omega\tau$ を $(i\omega\tau)^\beta$ で置き換えている。 β はもともと線型誘電率の解釈において異常緩和現象を説明するために導入されたパラメータであるが、我々の研究により非線型誘電率の解析においても必要となることがわかった。この事実は、これまで線型誘電率測定のみにより研究されていた異常緩和をさらに非線型誘電率測定によって研究すれば、この分野に新たな展開をもたらすであろうことを示唆している。

水素結合型誘電体中の水素の状態

高エネルギー物理学研究所 池 田 進

中性子散乱は、X線、電子散乱とともに物性研究上、重要な散乱研究手段の一つである。しかも、物質中の軽元素、特に水素の位置及び運動に関する情報を、どの散乱手段よりも精度良く得られる

という特徴をもっている。水素は、誘電体や化学物質、DNAをはじめとする生体物質中で、“構成原料”であるばかりではなく、その機能を決定する重要な機能要素となっており、中性子散乱研究はこれらの分野で数多くの重要な研究結果を導き出すに至っている。さらに、最近では、中性子散乱においてはエネルギースペクトラムばかりではなく、その強度分布から波動関数の空間分布を同時に研究できることを最大限に生かし、波動関数の空間分布を“直接”に見るとともに、これを用いて、水素の周りのポテンシャルを正確に決めることが試みられている。ポテンシャルの決定にエネルギースペクトラムと波動関数分布の両方を利用することは、つぎの点で重要である。

- (1) 波動関数はポテンシャルの形状に鋭敏である（エネルギー準位はこれに比べて鈍感である）。
- (2)複雑なポテンシャルの形状を決めるにはエネルギー準位だけの情報では一般に不足であり、強度分布の情報はこの不足を補ってくれる。(3)励起状態の波動関数の形状からポテンシャルの形状を直接知ることができる。上述の手法を応用した研究が、初めて、誘電体KDP、DKDP及びKHCO₃の相転移機構における水素の役割を研究する第1ステップとしておこなわれ、低温相における中性子散乱スペクトルと中性子散乱強度分布が広いエネルギー・運動量空間で測定された。さらに、測定された中性子散乱強度分布の逆フーリエ変換により、波動関数の実空間分布（自己相関関数）を求められた。この結果から、KHCO₃の $\varepsilon = 125\text{meV}$ の励起の波動関数は3次元調和型に近く、水素結合軸(x方向)に垂直な方向だけが励起状態にあることを明かになった。これに対して、 $\varepsilon = 320\text{meV}$ の励起ではその波動関数はもはや調和型で記述することはできなく、その励起方向も一方向ではないことを示している。このことから、ポテンシャルは $\varepsilon > 300\text{meV}$ で大きく調和型から変形していることが予想される。KDP及びDKDPでも同様の実験を行い、水素の波動関数の座標軸が結晶軸と一致せず、約40度傾いていることが分かった。これらの実験結果をもとにしたKDP、DKDP及びKHCO₃の水素ポテンシャルの詳細な決定作業が高エネルギー物理学研究所の大型計算機を利用して、現在行なわれている。

分子動力学法で見る誘電体の構造相転移

東大・物性研 常行真司

分子動力学法(MD)を用いたシミュレーションは、個々の原子の運動を直接観測できるため、構造転移のダイナミクスの研究手法として有力である。たとえば速度相関関数のフーリエ変換から振動数を求めてフォノンモードのソフト化の様子を調べたり、2相境界のダイナミクスを直接観察することができ、石英(SiO₂)の $\alpha - \beta$ 移転やRbCaF₃のゾーン境界のソフト化などが調べられている。

石英(SiO₂)が846Kで起こす $\alpha - \beta$ 転移は、われわれのMDシミュレーションでもほぼその温度で観測される(Tsuneyuki et al., *Phys. Rev. Lett.* 64(1990)776)。相転移が起きる理由としては、

原子の熱運動によるホッピングの他に、格子の熱膨張によって α_1 構造と α_2 構造の間のポテンシャル障壁が低くなることが重要である。この熱膨張の効果は、後で述べるペロフスカイトの構造相転移においてもやはり重要であろう。なお、この相転移が変位型か秩序無秩序型かという点については古くから議論があり、MDでは両方の性質があるように見える。これはハイパーラマン散乱では単純な変位型に見えるという手塚らによる実験結果(Tezuka, Shin and Ishigame, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2356)と矛盾しており、マクロな実験やランダウ理論とミクロなシミュレーションの対応など、さらに検討が必要と考えている。

残念ながら、古典MDではイオンの電荷も含めて原子間力の関数形を仮定してしまうので、電子雲の歪みを伴う誘電率の定量的な再現ができず、強誘電性相転移を示すペロフスカイトのシミュレーションは一般には困難である。そこで今回はペロフスカイト構造を分類する指標として古くから用いられてきたtolerance factorに着目し、イオン半径の相違だけからどの程度ペロフスカイト構造の対称性が決まるかを検討した。

具体的には $Pbnm$ ($Pnma$)空間群のMgSiO₃ - ペロフスカイトの構造と弾性定数を再現する原子間力から出発し、MgとOのイオン半径 R を数%にわたって動かすることで tolerance factor $t = (1/\sqrt{2})(R(\text{Mg}) + R(\text{O}))/ (R(\text{Si}) + R(\text{O}))$ を変化させ、絶対零度でorthorhombic, tetragonal, cubicなどの構造が安定になるかを調べた。電子雲の歪みを伴わない古典分子動力学法の結果は, tolerance factorによって、非常にうまく分類できるようである。また歪みの小さいorthorhombic構造が、高温でcubicに相転移することも確かめた。このとき0.01 Å程度のイオン半径の変化に対して、相転移の温度は数百Kも変化するので、第一原理計算も含めて定量的な議論を行う場合には注意が必要である。

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Ser.A

- No.2810 Dynamical Treatment of X - Ray Reflection from Crystal Surfaces.
by Shinichiro Nakatani and Toshio Takahashi.
- No.2811 Phase Diagram of S=1/2 Quasi-one-dimensional Heisenberg Model
with Dimerized Antiferromagnetic Exchange. by Nobuyuki Katoh
and Masatoshi Imade.
- No.2812 Formation of AL - Ni - Co Decagonal Quasicrystals and their
Structure and Electrical Resistivity. by Keiichi Edagawa, Shinji
Yamaguchi, Kunio Suzuki and Shin Takeuchi.
- No.2813 Susceptibility of the Spin 1/2 Heisenberg Antiferromagnetic Chain.
by Sebastian Eggert, Ian Affleck and Minoru Takahashi.
- No.2814 Interband Magneto - Optical Studies of Resonant Polaron Coupling
in CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe Quantum Wells. by Robin J. Nicholas,
Satoshi Sasaki, Noboru Miura, F.M. Peeters, J.M. Shi, G.Q. Hai,
J. T. Devreese, M. J. Lawless, D. E. Ashenford and B. Lunn.
- No.2815 Concentration Dependence of Spin Wave Dispersion in a Reentrant
Spin Glass System Fe_xMn_{1-x}TiO₃. by Hideki Yoshizawa, Setsuo
Mitsuda, Yasuaki Oohara, Hiroshi Mori, Hazuki Kawano, Hiroko
Aruga - Katori, Sachio Ebii and Atsuko Ito.
- No.2816 Magnetic Structure in a Mott - insulator YVO₃. by Hazuki Kawano,
Hideki Yoshizawa and Yutaka Ueda.
- No.2817 Fluctuating Local Magnetic Moments in Ferromagnetic Ni
Observed by the Spin - resolved Resonant Photoemission. by Akio
Kakizaki, Jun Fujii, Kenya Shimada, Atsushi Kamata, Kanta

Ono, Kang-ho Park, Toyohiko Kinoshita, Takehiko Ishii and Hirohito Fukutani.

- No.2818 Quantized Hall Conductance and Its Sign Reversal Phenomena in Field - Induced Spin Density Wave. by K. Machida, Y. Hasegawa, M. Kohmoto, V. M. Yakovenko, Y. Hori and K. Kishigi.
- No.2819 X - ray Diffraction Study of $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au. by Yuji Kuwahara, Masakazu Aono, Shinichiro Nakatani, Masamitu Takahashi and Toshio Takahashi.
- No.2820 Itinerant Electron Metamagnetism and Related Phenomena in Co - Based Intermetallic Compounds. by Tsuneaki Goto, Hiroko Aruga Katori, Toshiro Sakakibara, Hiroyuki Mitamura, Kazuaki Fukamichi and Kazuhiro Murata.
- No.2821 Staggered Spin Susceptibility in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Observed by Cu Nuclear Spin - Spin Relaxation. by Yutaka Itoh.
- No.2822 NMR Study of Spin Dynamics at Planar Oxygen and Copper Sites in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. by Izumi Tomono, Takato Machi, Keishi Tai, Naoki Koshizuka, Shinsaku Kambe, Akihiko Hayashi, Yutaka Ueda and Hiroshi Yasuoka.
- No.2823 Explicit Solutions of the Bethe Ansatz Equations for the Bloch Electrons in a Magnetic Field. by Yasuhiro Hatugai, Mahito Kohmoto and Yong - Shi Wu.
- No.2824 High - Resolution Neutron Powder Diffraction Study of Structure Anomalies in Spin - Singlet CuGeO_3 . by Susumu Katano, Hisao Nakata, Jun Akimitsu, Fujio Izumi and Masakazu Nishi.
- No.2825 Structural and Magnetic Phase Transitions in RbVBr_3 . by

Hidekazu Tanaka and Kazuhisa Kakurai.

- No.2826 Excitation Spectra of Plane Site Cu Spins of $Y_{0.52}Pr_{0.48}Ba_2Cu_3O_7$ ($T_c \approx 20K$). by Katsuaki Komada, Shin - ichi Shamoto, Hiroshi Harashina, Masatoshi Sato, Masakazu Nishi and Kazuhisa Kakurai.
- No.2827 Magnetic Ordering in One - dimensional System $CoNb_2O_6$ with Competing Inter - chain Interactions. by S. Mitsuda, K. Hosoya, T. Wada, H. Yoshizawa, T. Hanawa, M. Ishikawa, K. Miyatani, K. Saito and K. Kohn.

編 集 後 記

「物性研だより」第34巻第2号をおとどけします。

今号は梶谷先生に中性子分光について語っていただきました。また、
退官された森垣先生と寺倉先生に物性研究所と新しい任地について
も語っていただきました。

なお、次号の締切りは8月10日です。

所属、住所変更の場合等は事務部共同利用掛まで連絡願います。

高 橋 實

安 藤 恒 也

