

## 学 位 論 文 題 名

Critical Behavior of Specific Heats  
at Normal-Incommensurate  
Phase Transitions in Ferroelectric Crystals

(強誘電性結晶における正常-不整合相転移に伴う比熱異常と臨界現象)

## 学位論文内容の要旨

比熱・秩序変数・感受率などといった熱力学的量は、2次相転移点近傍で特異な振る舞いを示すことが古くから知られている。例えば、比熱は転移点に近づくとき温度のべき乗で発散する。その指数は一般に「臨界指数」と呼ばれており、熱力学関数の相転移に伴う特異性を表わす最も重要なパラメータとされている。この臨界指数の値は、系の空間次元性( $d$ )や秩序変数の自由度( $n$ )などといった、相転移を記述する上で本質的な幾つかの要素にのみ依存する。同じ要素を持つ系の集合のことをUniversality Classと呼ぶ。Wilsonの繰り込み群論の確立によって、各Universality Classでの臨界指数の値を精密に計算することが可能となった。従って、実験によってある系の臨界指数の値を求め、その相転移がどのUniversality Classに属するのかを調べることが可能となっている。すなわち、実験から臨界指数の値を求めることは、現在では相転移のメカニズムを調べる上での有力な手段の一つとなっている。

結晶中の原子の平衡位置が空間的な変調構造を持ち、その変調波数が格子定数の有理数倍で表わすことのできない構造をIncommensurate(INC)構造と呼び、これまでに数多くの強誘電性結晶でそのINC構造が発見されている。強誘電性結晶においてINC相が発現するメカニズムは、未だ解明されていない部分が多い。INC相での秩序変数は、振幅と位相の2つの自由度を持つと考えられている。Cowleyらは常誘電相(N相)からINC相への相転移に対するLandau-Ginzburg-Wilson有効ハミルトニアンを計算し、それが3次元XYモデル( $d=3, n=2$ )のものと同形であることを理論的に示した。つまりCowleyらに従えば、N-INC相転移の臨界現象は、3次元XYのUniversality

Classに属すると期待される。

では実際に、多くのINC相を持つ結晶で3次元XYの臨界現象が観測されるのであろうか。N-INC相転移の場合、秩序変数や感受率の臨界指数を求めるためには中性子散乱等の実験手段を用いなければならず、実験が容易でない。そのため、これまでに幾つか実験の報告例はあるものの、臨界現象という観点からの系統的な研究はなされていなかった。

そこで本研究では、N-INC相転移に伴う比熱異常が比較的大きいという点に着目し、比熱の臨界指数を実験的に求めることで、Universality Classの同定を行った。実験には、INC相を持つ $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SeO}_4$ 、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{SC}(\text{ND}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の7つの物質を用いた。測定方法として光交流法を用い、広い温度範囲にわたって精密測定を行った。データ解析の際、磁性体や液晶の分野で用いられている解析方法を元に、新たな解析方法の開発を行った。これによって、これまで構造相転移の分野で行われてきた解析に比べて、より詳細な比熱の臨界現象の解析が可能となった。

今回測定に用いた光交流法は、温度を連続的に変化させながら測定することが可能であり、温度分解能が非常に高いという利点がある。また、ロックイン・アンプを用いて試料の温度変化を読み取るので、断熱法に比べて高い相対精度が得られるといった特徴を持つ。臨界現象の研究では、絶対値よりもむしろ相対精度が重要なので、この光交流法は、まさに臨界現象の研究に適した実験方法と言える。比熱測定の結果、7つの物質いずれにおいても、N-INC相転移に伴う明瞭な比熱異常を観測した。

実験データから臨界指数を求める際、単純なベキ乗発散の関数形を用いて解析を行った例が今までに数多く見られる。しかしながら、実験で測定可能な温度領域では、ベキ乗発散項の他に、補正項の存在が重要になってくる場合が多い。そこで本研究では、Bagnulsらが繰り込み群論を用いて導出した以下の補正項を含む関数形を用いて、臨界指数を計算することにした。

$$\Delta C_p = A|t|^{-\alpha}(1 + D_1|t|^{\Delta_1} + D_2|t|^{\Delta_2}) + B_{cr}$$

ここで、 $t$ は相転移点 $T_c$ からの距離を表わし、 $t \equiv (T_c - T)/T_c$ で定義される。また、 $A|t|^{-\alpha}$ が $T_c$ で発散するベキ乗発散項を表わし、 $D_1|t|^{\Delta_1}$ 、 $D_2|t|^{\Delta_2}$ がそれぞれ第1補正項、第2補正項と呼ばれる。 $B_{cr}$ は臨界定数と呼ばれ、特に臨界指数 $\alpha$ が負の場合、転移点近傍で本質的な役割をはたす。一般に、Fitに用いるデータの最大温度幅

$|t|_{max}$ が大きくなる程、より高次の補正項が必要になってくる。 $|t|_{max}$ が同じでも、物質によって必要となる補正項の数が異なるので、解析の際には補正項の数と $|t|_{max}$ の関係について調べる必要がある。

これまでの解析では殆どの場合、転移点より上側、もしくは下側のデータのみ用いてFitを行っている。しかし、この方法では転移点 $T_c$ が正しく定まらなくなる場合があり、 $\alpha$ と $T_c$ の相関が非常に強いことから、誤った $\alpha$ の値を導く危険性がある。そこで今回の解析では、転移点上下両方のデータを用いて、 $\alpha$ ,  $T_c$ ,  $A$ ,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $B_{cr}$ などのパラメータを同時に決定することにした。

実験で得られるデータには、結晶の不完全性や不純物などの効果により転移点近傍でRoundingする現象がみられるので、あらかじめRounding領域のデータを削除してFitを行う必要がある。しかし従来の解析では、領域の見積り方が客観的でないため、必要以上にデータを削除してしまったり、またRoundingしたデータを含んだままFitしてしまう危険性があった。そこで今回の解析では、転移点近傍のデータを一点ずつ削除しながらFitを繰り返し、標準偏差やパラメータ値の安定性を調べることで、Rounding領域を客観的に見積もることにした。

Rounding領域の見積もりを行った結果、 $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SeO}_4$ の3つはRounding領域が非常に狭く、臨界現象を解析するのに十分なデータであることが明らかとなった。しかし、その他の物質についてはRounding領域が広すぎて、今回の解析方法から臨界現象を解析するのには、不十分なデータであることがわかった。

そこで更に、 $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SeO}_4$ の3つの物質に限って、より詳細な臨界現象の解析を行った。その結果、 $\alpha$ や振幅比( $A$ ,  $D_1$ ,  $B_{cr}$ などの係数間の比)は、補正項の数やデータの最大温度幅 $|t|_{max}$ によらず、3次元XYモデルを支持する値を示すことがわかった。このことは、Cowleyらの理論的な予測と一致している。

$\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SeO}_4$ の3物質のN-INC相転移は、3次元XYのUniversality Classに属することが、今回の比熱測定から初めて明らかとなった。しかし、その他4つの物質が、どのUniversality Classに属するのかは、今のところ明らかではない。結晶の純度を上げるなどして、よりRounding領域の狭いデータを得る必要がある。また、今回の解析に用いた関数形以外の関数形なども考慮する必要があると思われる。

# 学位論文審査の要旨

|    |     |    |    |
|----|-----|----|----|
| 主査 | 教授  | 塩崎 | 洋一 |
| 副査 | 教授  | 徳永 | 正晴 |
| 副査 | 教授  | 八木 | 駿郎 |
| 副査 | 助教授 | 小野 | 寺彰 |
| 副査 | 講師  | 野寄 | 龍介 |

## 学位論文題名

### Critical Behavior of Specific Heats at Normal-Incommensurate Phase Transitions in Ferroelectric Crystals

(強誘電性結晶における正常-不整合相転移に伴う比熱異常と臨界現象)

強誘電体が逐次相転移をするとき、Incommensurate(INC)相を持つものが多数知られるようになった。以来、いくつかの場合についてその発生機構と相転移機構の研究が現象論的扱いによって成功を収めた事が報告されている。

一般に、転移点近傍での熱力学的量の振る舞いは、系の空間次元性や秩序変数の自由度などといった、相転移を記述する上で本質的な幾つかの要素にのみ支配される。従って、実験によって転移点近傍での熱力学的量の振る舞いを調べることは、相転移のメカニズムを解明する上で有効な手段となる。申請者は、強誘電性結晶のNormal(N)相からINC相への相転移に伴う比熱異常は比較的大きいという点に着目し、比熱異常の振る舞い(臨界現象)を実験的に調べることで、N-INC相転移がCowleyらの理論的予測どおり、3次元XYモデルとして取り扱えるのかどうかを究明することを目的とした。

これまで比熱測定からCowleyらの理論的予測を積極的に支持できる実験結果は報告されていない。しかし申請者は、これらの実験結果の解析方法には、解析の際に用いる関数形やデータの取り扱い方、Rounding領域の見積もり方などに不備な点が幾つかあることを指摘し、この点に留意して比熱測定を慎重に行い、データ解析には磁性体や液晶の分野で用いられている解析方法を参考に、新たな解析方法の開発を行った。これによっ

て、信頼性の高い解析結果を得ることが可能となった。

本論文は7章からなる。第1章では強誘電性結晶におけるN-INC相転移とその臨界現象、従来の実験結果について順次説明し、本論文の研究目的を明確にしている。第2章では本研究に用いられた光交流比熱測定法の原理と測定装置が述べられている。この光交流法は、従来法である断熱法に比べて非常に高い温度分解能と比熱の相対精度が得られるという特徴を持ち、臨界現象の研究に適した実験方法と言える。試料の作製方法と比熱異常の測定結果は第3章で述べられている。実験には、 $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SeO}_4$ 、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{SC}(\text{ND}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の7つの物質が用いられた。広い温度範囲にわたって精密測定を行った結果、7つの物質いずれにおいても、N-INC相転移に伴う明瞭な比熱異常が観測された。第4章では本研究の最大の特徴である実験データの解析方法について詳しく述べられている。解析方法の要点は次の通りである。① Bagnulsらが繰り込み群論から導出した補正項を含む関数形を用いて解析を行う。また補正項の数とFitに用いるデータの最大温度幅の関係について調べる。② 転移点上下両方のデータを用いて全てのパラメータを同時に決定する。③ 線形最小二乗法からパラメータ値を求める。④ Rounding領域を客観的に見積もる。上記の解析方法から得られた結果は第5章において述べられている。Rounding領域の見積もりを行った結果、 $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SeO}_4$ の3つは臨界現象を解析するのに十分なデータであることがわかった。しかし、その他の物質についてはRounding領域が広すぎて、今回の解析方法から臨界現象を解析するには、不十分なデータであった。更に申請者は、 $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SeO}_4$ の3つの強誘電体におけるN-INC相転移に伴う比熱異常が、3次元XYモデルにあう振る舞いを示すものであることを示した。第6章では従来行われてきた解析方法の問題点や本研究において開発された解析方法の正当性などについて議論がなされている。更に本研究の概要が第7章にまとめられている。

本研究では、新しく考案した解析方法を用いて $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SeO}_4$ の3つの強誘電体におけるN-INC相転移が、Cowleyらの理論的予測どおり3次元XYモデルとして取り扱えることを実験的に初めて明確に示した。この結果は強誘電性結晶におけるINC相発現のメカニズムを探る上での重要な知見を与えるものである。また、申請者が開発した解析方法は、相転移に伴う熱力学的諸量の臨界現象を実験的に解析する上で幅広い応用が可能であり、その有用性は高く評価されるものであろう。

申請者の参考論文3編は、何れもN-INC相転移の臨界現象に関するものであり、こ

ここに述べた研究と密接に関係している。

以上により審査員一同は、本論文の研究成果と申請者の優れた研究能力を高く評価し、申請者が博士（理学）の学位を受ける資格を有するものと認めた。