

β -ヒドロキノン包接化合物中の双極性ゲスト分子の 配向秩序に関する平均場理論

今坂, 智子

<https://doi.org/10.15017/458516>

出版情報 : 九州大学, 2003, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

第2章

かご被占率 x が 1 の場合の配向相転移：SO₂-Q_B

本章においては、理想的な組成の場合の SO₂-Q_B の低温相の構造と相転移機構の研究成果を記す[45].

2.1 理論

2.1.1 低温相における結晶場

SO₂は双極子をもつ。ゲストが双極子をもつ場合、ゲスト-ゲスト相互作用により、ゲスト分子の配向秩序に関する秩序-無秩序相転移を示す。この秩序-無秩序相転移は、相転移温度より低い温度ではホストの無数のかごの中でゲスト分子が秩序のある規則的な配向をとり、相転移温度より高い温度ではゲスト分子の配向が全く無秩序になる現象である。

包接化合物は、ゲストとホストが全体として 1 つの結晶構造を形成している。しかし、ゲストだけを考えた場合も、それだけで 1 つの結晶格子（ゲスト格子）を形成しているとみることができる。ゲスト格子は図 2.1、2.2 で示されている 8 部分格子に分けることができると仮定する。

ゲストが D₂S の場合には低温相と高温相とのホストの格子パラメーターの相違は小さいので、SO₂の場合にも小さいと考えてよいであろう。一方、かごの形のわずかな相違がゲスト分子の配向に大きな影響を与える。それゆえ我々は、ホストの結晶構造の格子パラメーターは低温相と高温相で同じであり、低温相と高温相の相違はかごの形、従ってかごの内部の結晶場の相違であるとして取り扱う。低温相におけるゲスト格子は高温相におけるゲスト格子と同じと仮定する。実験事実と一致する結晶場の形を決めることは低温相の結晶構造に関する知見を与えることになる。

1 つのかごの中心を原点として空間固定座標系 $X Y Z$ を定義し、それぞれ b 軸方向、 c 軸方向に沿って Y 軸、 Z 軸をとる。高温相における結晶中の SO₂ 分子の配向の平衡方向において、O-O 方向の極角は $\theta_{00} = 14.0^\circ$ であり、SO₂ の対称軸の極角と方位角は $\theta_p = 89.6^\circ$ 、 $\phi_p = 37.0^\circ$ （周期 120° ）である。質量中心 (c.m.) は原点から $R_M = 0.13\text{Å}$ のところにあ

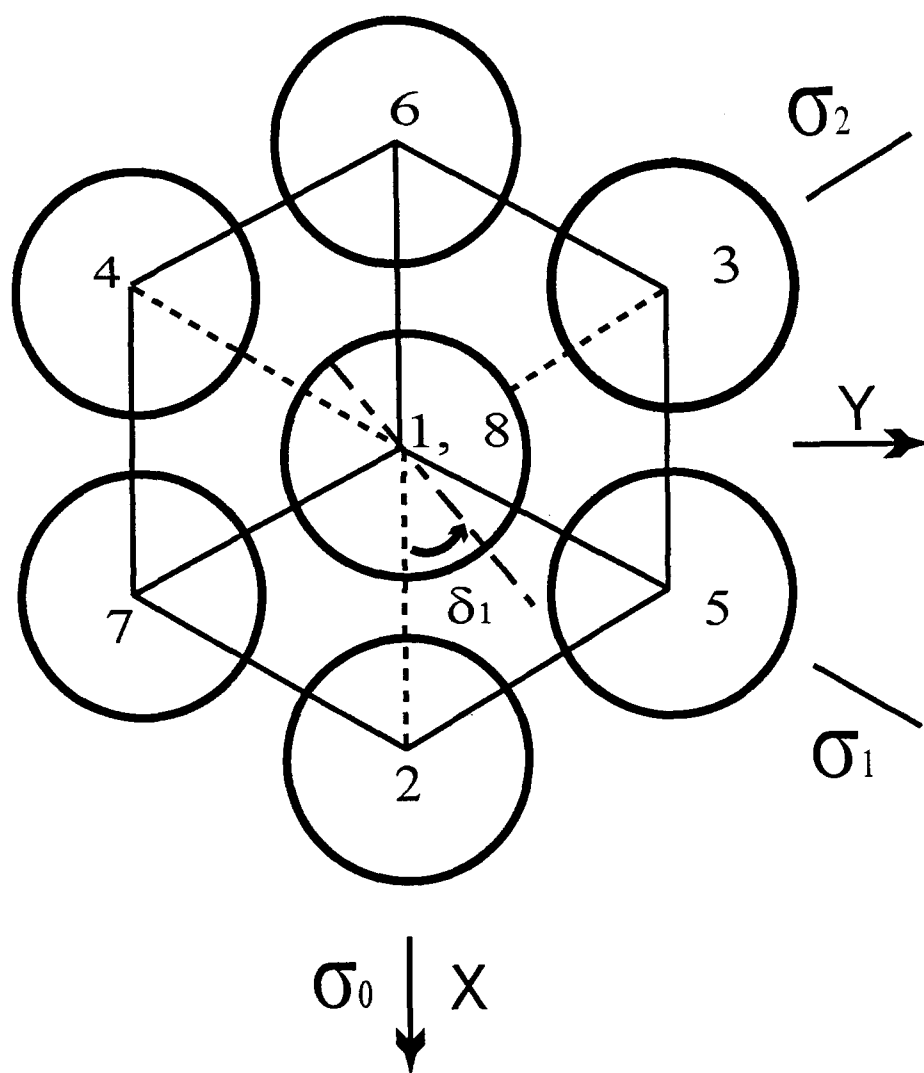


図 2.1 8 部分格子に分けられたゲスト格子. 三方晶系の菱面体形の単位格子を $a b$ 面に投影したもの. それぞれの円は 1 つのかごを表わしており、数字は部分格子の番号である. 部分格子 1 のかごは部分格子 8 のかごの真下に重なっている. $\sigma_i (i=0 \sim 2)$ は Z 軸を含んだ鏡映面を示している.

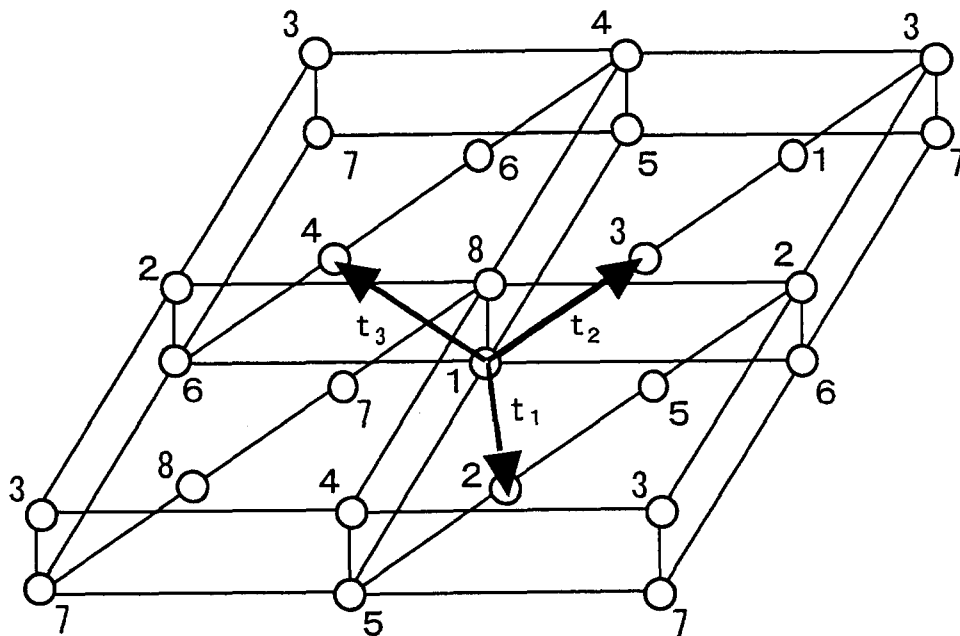


図 2.2 : 結晶構造の図. 各々の円はかごの位置を示し、それに付けられた番号は部分格子の番号を示す. 六方晶系の 4 個の便宜的な単位セルを図示している. 各単位セルは 9 個のヒドロキノン分子と最大 3 個のゲスト分子を含む. 矢印は基本並進ベクトル t_1, t_2, t_3 である. 三方晶系の単位格子は t_1, t_2, t_3 からつくられる.

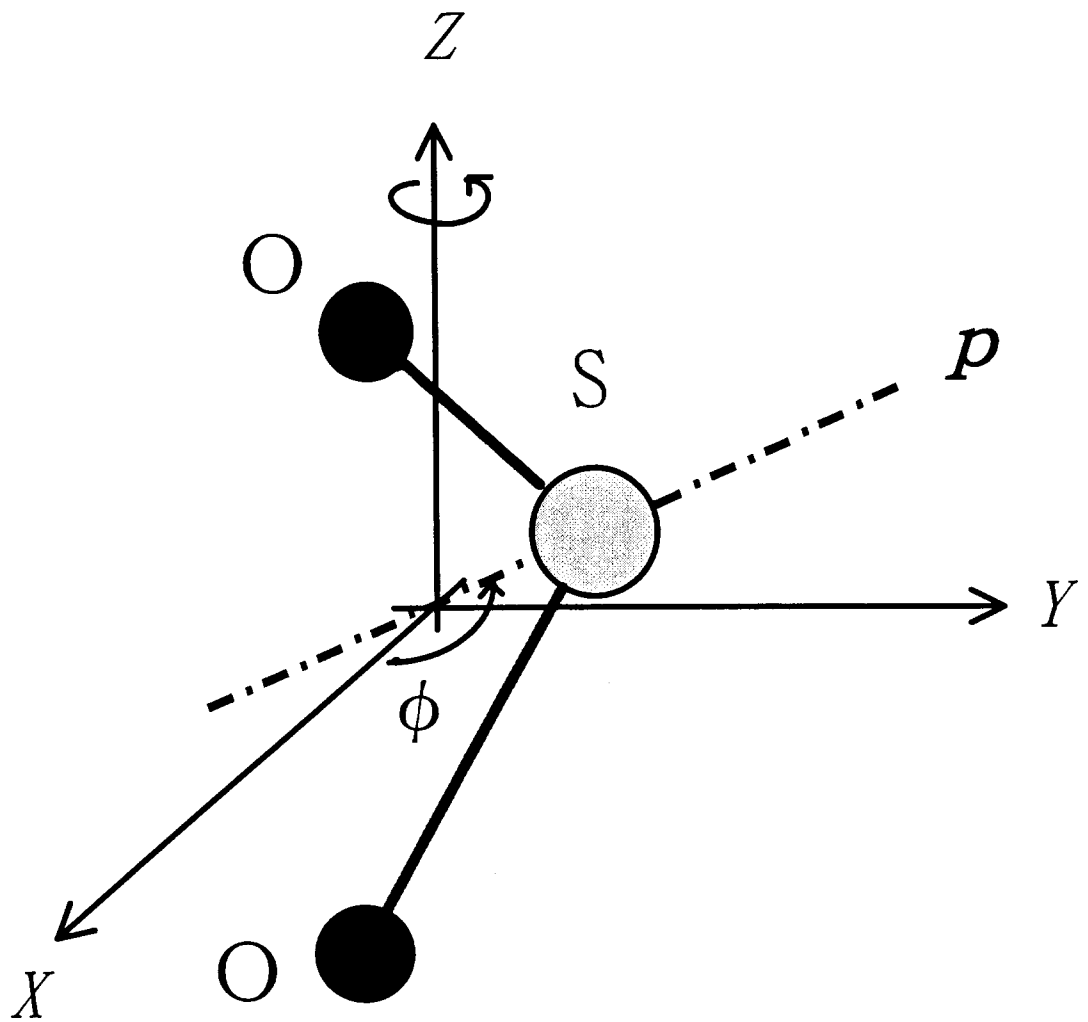


図 2.3 かごの中の SO_2 分子. 分子面を XY 面にほとんど垂直にして Z 軸まわりに回転している. この図では, 簡単のため, SO_2 の c.m. は XY 面上にあるとしている.

る[36]. 本論文においては、結晶場を調べる際、 $R_M, \theta_{OO}, \theta_p$ を一定にして SO_2 分子が Z 軸まわりに回転すると仮定する (図 2.3).

分子回転に対する結晶場 W は、3.1.1 節で述べるように、回転角 ϕ の三角関数の和としてフーリエ級数展開することができる[31]. この章では、低温相における結晶場の主要項は次の形であると仮定する.

$$W_A = C_A \cos[\nu_A (\phi_{i/A} - \delta_A)] \quad (2.1.1)$$

添字 A は部分格子の番号で、 $\phi_{i/A}$ は部分格子 A の i 番目に位置するゲストの双極子 \mathbf{p} の方位角を示している. 低温相においてすべてのかごの形が同じであれば、 C_A, ν_A は部分格子によらない値となる筈である. 低温相に対するその予測と、計算の便宜上から、 C_A と ν_A は A によらない一定値 C と ν ($\nu = 1 \sim 6$) であると仮定する. 式 (2.1.1) の形は結晶場が部分格子ごとに異なっている場合も考慮に入れているが、本論文では全てのかごは等価であり、同じ関数形の W をもつと仮定する. 三方晶系のゲスト格子に許される可能な配向秩序は、調べた限りにおいては、強誘電的または反強誘電的なもののみである. 強誘電的あるいは反強誘電的な配向秩序を許す結晶場の形として以下の 2 つの場合が考えられる: (1) ν が偶数で、 δ_A がすべての部分格子に対して同じである場合、(2) ν が奇数で、平均双極子モーメント $\bar{\mathbf{p}}_A$ が $\bar{\mathbf{p}}_1$ に平行か反平行かで、 $\delta_A = \delta_1$ か $\delta_1 + \pi/\nu$ となる場合、である. これは、ゲストの平均的配向は平均場 U_A (後述) と結晶場 W_A によって決められるが、その平均的配向は W_A の極小方向付近でなければエネルギー的に不利であることによる. この研究では、上記の (1)、(2) の場合の SO_2 分子の配向秩序を求めた.

ν が奇数の (2) の場合は次のような場合に実現し得ると考えられる. 近似的にかごが球形であるとする、かごの北半球面上のホストの 3 個の炭素六員環は近似的な 3 回対称位置に並んでおり、南半球では北半球の反対称の位置に炭素六員環がある. かごの中には c.m. の平衡位置が Z 軸上に 2 箇所あり、 SO_2 分子がその配向を 180° 変えるときには、その c.m. が XY 面の上または下に変位する. この変位は、高温相においては SO_2 分子の c.m. が XY 面より少し上にあることと、かごの北半球の中で SO_2 分子が回転するとヒドロキノン分子がベンゼン環に近づき過ぎ、その場合には SO_2 分子の c.m. が XY 面より少し下に変位するのがエネルギー的に有利であることから、考え得ることである. c.m. の変位に対するエネルギー障壁は無視できるとする.

2.1.2 高温相における結晶場

高温相に対しては、結晶構造が分かっているので、 C_A 、 δ_A を直接計算することができる。結晶場を SO_2 の構成原子とヒドロキノン分子の構成原子との間の経験的なアトム - アトムポテンシャルの和として計算すると、 A に係わりなく $\nu_A = 3$ 、 $C_A/k = 75.1\text{K}$ 、 $\delta_A = 90.2^\circ$ である[45,47]。 ϕ_p の実験値は $\delta_A = 97.0^\circ$ であり、計算値 90.2° によく一致する。

高温相のかごの構造に対して上で求めた結晶場の場合、ゲストの方位角が ϕ のときと $\phi + \pi$ のときとは結晶場の値が異なるので、反強誘電的な双極子配向秩序は生じないと考えられる。また、最隣接 SO_2 分子は c 軸に平行に隣り合ったかごの中にあるが、これらの SO_2 分子間の双極子 - 双極子相互作用を考えると、最隣接 SO_2 分子が同じ向きの分子配向をとるのはエネルギー的に不利である。それゆえ、低温相における結晶場が高温相の構造に対する結晶場と同じ関数形をもつとすると、低温相では強誘電的秩序も反強誘電的秩序も生じ得ないはずである。この状況はゲスト分子間の他の相互作用が考慮されたとしても変化しないであろう。従って低温相での結晶場は高温相での形とは異なっていると推測される。

2.1.3 平均場理論

ゲスト分子間の相互作用は、固体中に取り込まれた不純物分子間の相互作用の理論に基づいて、有効双極子 - 双極子相互作用であると仮定する[48]。この場合、ゲスト分子の双極子モーメントの大きさは $p = \kappa\mu$ と表わすことができる。ここに μ は真空中の双極子モーメントの大きさであり、 SO_2 分子では $\mu = 1.63\text{D}$ である[49]。 κ はホストの誘電的性質などに依存する定数である。ホスト系を誘電率 ϵ の均一で等方的な媒質とし、ゲストを点双極子とするなら、 $\kappa = \epsilon^{-1/2}$ と考えることができる。ゲスト - ゲスト相互作用を考慮に入れるとき、 SO_2 分子は $R_M = \theta_{00} = 0$ 、 $\theta_p = \pi/2$ であると近似する。ゲスト分子間の有効双極子 - 双極子相互作用は

$$V_{i/A,j/B} = (4\pi\epsilon_0)^{-1} p_{i/A} \cdot T_{i/A,j/B} \cdot p_{j/B} \quad (2.1.2)$$

と表される。ここで、 $p_{i/A}$ と $p_{j/B}$ は格子点 i/A と j/B にあるゲスト分子の有効双極子モーメント、 ϵ_0 は真空誘電率、

$$\mathbf{T}_{i/A,j/B} = R_{i/A,j/B}^{-3} (\mathbf{I} - 3R_{i/A,j/B}^{-2} \mathbf{R}_{i/A,j/B} \mathbf{R}_{i/A,j/B}) \quad (2.1.3)$$

は双極子場テンソルである[50]. ここで、 $\mathbf{R}_{i/A,j/B}$ は格子点 i/A から j/B への動径ベクトルである.

SO₂ の回転運動に対してはその回転定数が小さいことから古典統計力学を適用できると考えられる. 我々は次の仮定のもとに平均場近似の定式化を行う.

- ・ 試料は理想的組成をもつ
- ・ 試料は単一の分域からなる理想的な絶縁体である
- ・ 試料の形は回転楕円体で、その対称軸は c 軸に平行である
- ・ 双極子場テンソルの格子和は格子位置に依存しない

自由エネルギーが極小であるという条件から配向分布関数は

$$g_A = \exp[-\{W_A(\phi_{i/A}) + U_A(\phi_{i/A})\}/kT] / Z_A \quad (2.1.4)$$

$$Z_A = \int \exp[-\{W_A(\phi_{i/A}) + U_A(\phi_{i/A})\}/kT] d\phi_{i/A} \quad (2.1.5)$$

となる. ここで、 U_A はゲスト分子の配向に対する平均ポテンシャル場であり、

$$U_A = -\mathbf{p}_{i/A}(\phi_{i/A}) \cdot \mathbf{E}_A \quad (2.1.6)$$

$$\mathbf{E}_A = -(4\pi\epsilon_0)^{-1} \sum_B \sum_{j/B} \mathbf{T}_{i/A,j/B} \cdot \overline{\mathbf{p}}_B \quad (2.1.7)$$

$$\overline{\mathbf{p}}_B \equiv \int \mathbf{p}_{j/B}(\phi_{j/B}) g_B(\phi_{j/B}) d\phi_{j/B} \quad (2.1.8)$$

という形に表わすことができる. \mathbf{E}_A は平均電場である. かご被占率 x を考慮に入れる 3.1.2 節の定式化において $x=1$ とすると本節の場合になる.

ゲスト格子の対称性から決まる SO₂-Q _{β} 中の双極子配列の可能な型は、H₂S-Q _{β} や D₂S-Q _{β} の場合と同じである. それゆえ

$$\overline{\mathbf{p}}_A^{-\Gamma} = f_A^{\Gamma} \cdot \overline{\mathbf{p}}_1^{-\Gamma} \quad (2.1.9)$$

$$\bar{p}_A^{\Gamma} / p = (c_A^{\Gamma}, s_A^{\Gamma}) \quad (2.1.10)$$

$$c_A^{\Gamma} = \langle \cos \phi_{i/A} \rangle, \quad s_A^{\Gamma} = \langle \sin \phi_{i/A} \rangle \quad (2.1.11)$$

となる．ここで、 Γ は双極子配列の型を示し、 $I \sim VIII$ の 8 つの型がある． f_A^{Γ} は表 2.1 で与えられる因子で、1 か -1 をとる． f_A^{Γ} が 1 であれば、格子番号 A にある双極子モーメントは格子番号 1 にある双極子モーメントと平行な方向をとり、 f_A^{Γ} が -1 であれば、反平行な方向をとる．双極子配向の秩序度を示す秩序パラメーターとして

$$\bar{p}_1^{\Gamma} / p = (c^{\Gamma}, s^{\Gamma}) \quad (2.1.12)$$

を採用する． \bar{p}_1^{Γ} / p に対する自己無撞着方程式は (2.1.4)～(2.1.12) から得られる．自由エネルギーの ν, δ_1 依存性から自己無撞着方程式の解の対称性について以下のことがわかる．

- ・自己無撞着方程式の解は δ_1 の関数として $2\pi/\nu$ の周期をもつ．
- ・自己無撞着方程式の解は、 ν と δ_1 の値に応じて、 Z 軸まわりの回転対称性や Z 軸を含む鏡映面に関する対称性をもつ．

我々は分子結晶の相転移の理論にならい、低温相の温度上昇による分子配向秩序の消失が結晶構造の変化より先に生じると仮定する [51]．

2.1.1 節における考察から予想されるように、 $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ においては強誘電的な双極子配列 $VIII$ は実現しない．このことは数値計算によって確認した．反強誘電的双極子配列の計算結果を 2.2 節に示す．自己無撞着方程式を解く際に九州芸術工科大学情報処理センターを利用した．

2.2 計算結果

2.2.1 $\nu = 2$ の場合

図 2.4 は $C/k = 75\text{K}$ 、 $p = 1.4\text{D}$ 、 $T = 10\text{K}$ の場合の ν のさまざまな値に対する秩序状態と無秩序状態の自由エネルギーの差 ΔF の δ_1 依存性を示す． $\nu = 2$ に対する ΔF の最小値

表 2.1 $\Gamma = I \sim VIII$ 、 $A = 1 \sim 8$ の因子 f_A^Γ . ここで、 Γ と A はそれぞれ双極子配列の型と部分格子の番号である.

A	双極子配列の型 Γ							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	$VIII$
1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
4	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
6	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
7	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
8	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1

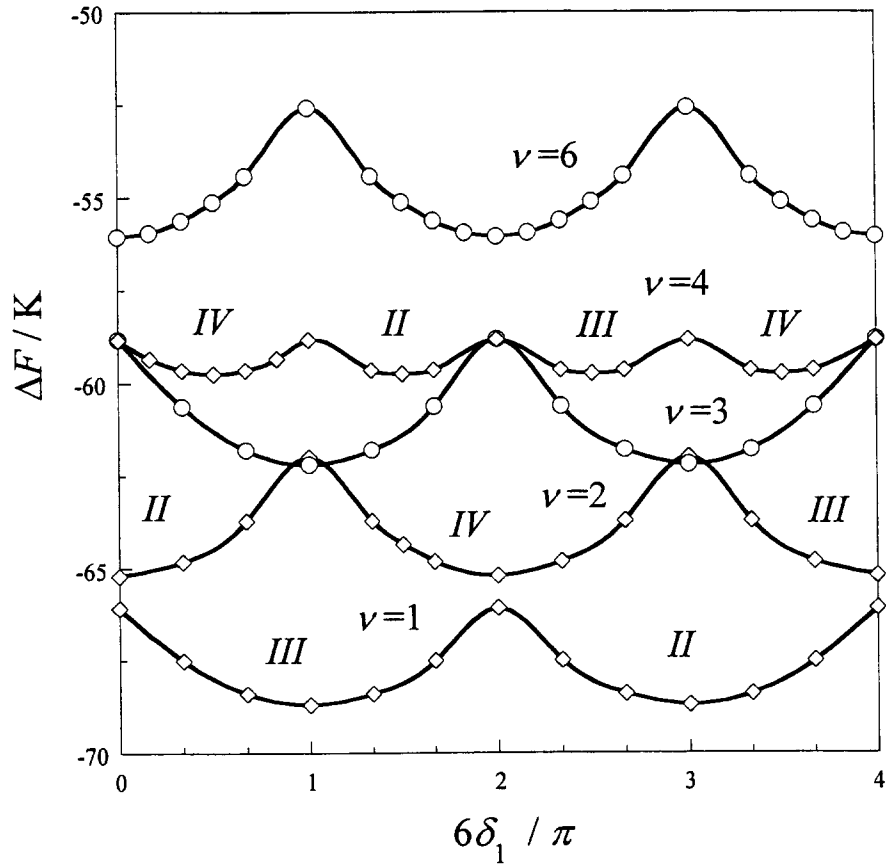


図 2.4 $C/k = 75\text{K}$ 、 $p = 1.4D$ 、 $T = 10\text{K}$ の場合の秩序相と無秩序相の自由エネルギー差 ΔF の δ_1 依存性. 付記したローマ数字は双極子配列の型 Γ である. $\nu = 1$ のとき、 Γ は $\delta_1 = 0 \sim \pi/3$ に対し III で、 $\delta_1 = \pi/3 \sim 2\pi/3$ に対し II である. $\nu = 2$ のとき、 Γ は $\delta_1 = 0 \sim \pi/6$ のとき II、 $\delta_1 = \pi/6 \sim \pi/2$ のとき IV、 $\delta_1 = \pi/2 \sim 2\pi/3$ のとき III である. $\nu = 4$ のとき、 Γ は $\delta_1 = 0 \sim \pi/6$ のとき IV、 $\delta_1 = \pi/6 \sim \pi/3$ のとき II、 $\delta_1 = \pi/3 \sim \pi/2$ のとき III である. $\nu = 3$ または 6 のとき、双極子配列の 3 つの型 II、III、IV は同じ自由エネルギーの値をもつ.

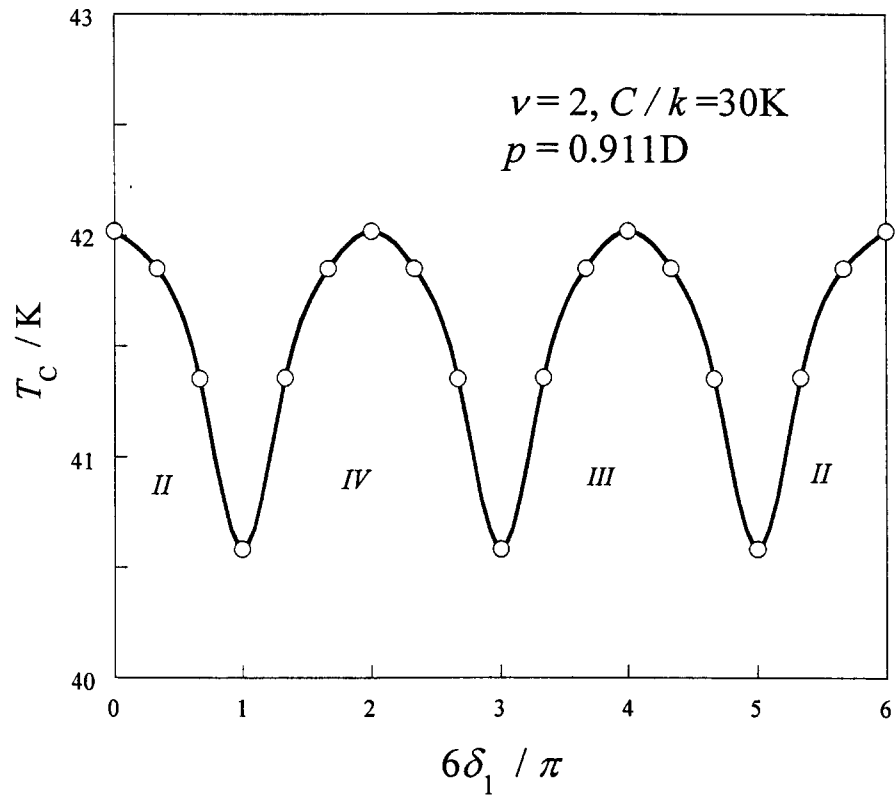


図 2.5 T_C の δ_1 依存性. 付記したローマ数字は双極子配列の型 Γ である. Γ は $\delta_1 = 0 \sim \pi/6$ のとき II、 $\delta_1 = \pi/6 \sim \pi/2$ のとき IV、 $\delta_1 = \pi/2 \sim 5\pi/6$ のとき III、 $\delta_1 = 5\pi/6 \sim \pi$ のとき II である.

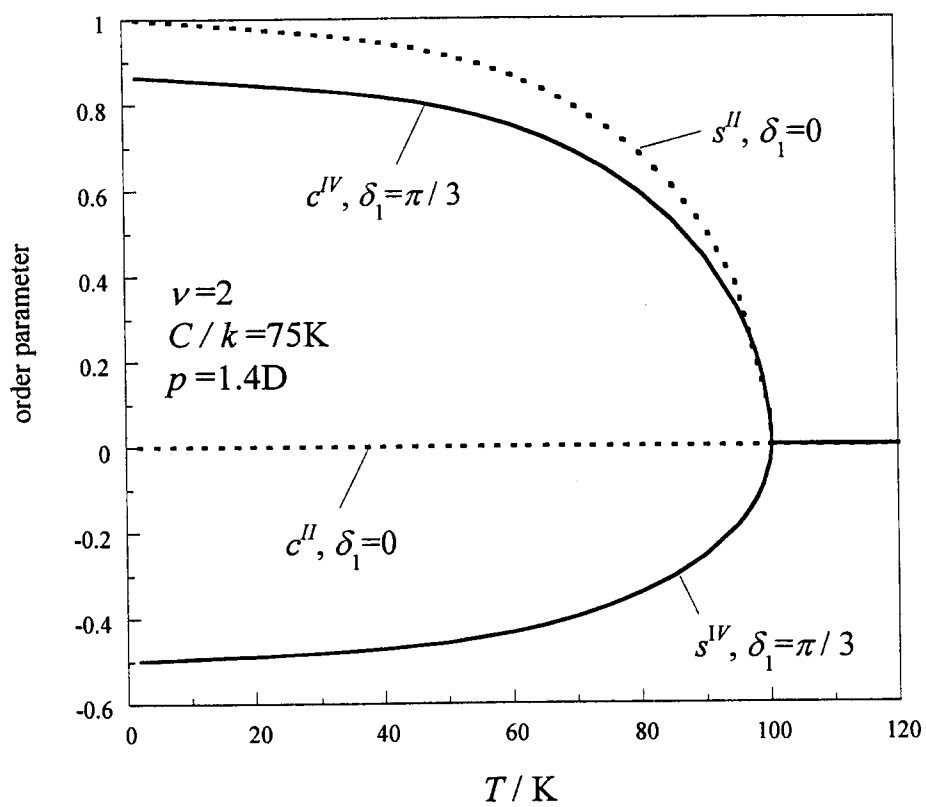


図 2.6 秩序パラメーター c^I と s^I の温度依存性.

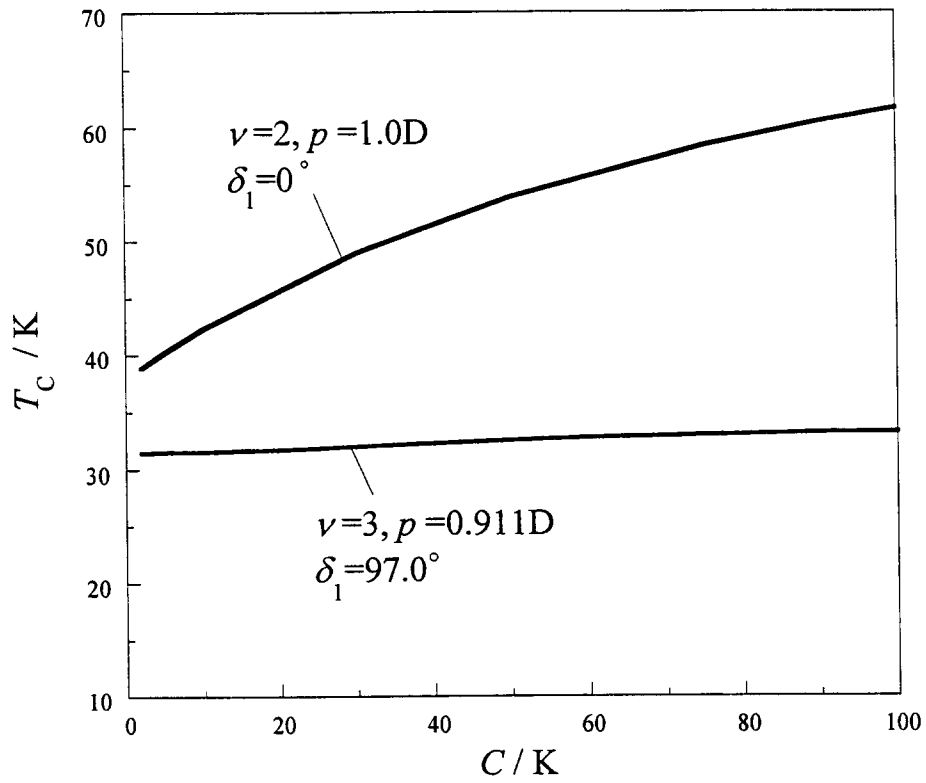


図 2.7 T_c の C 依存性. $\nu=2$ では 2 次転移であり、 $\nu=3$ では 1 次転移である.

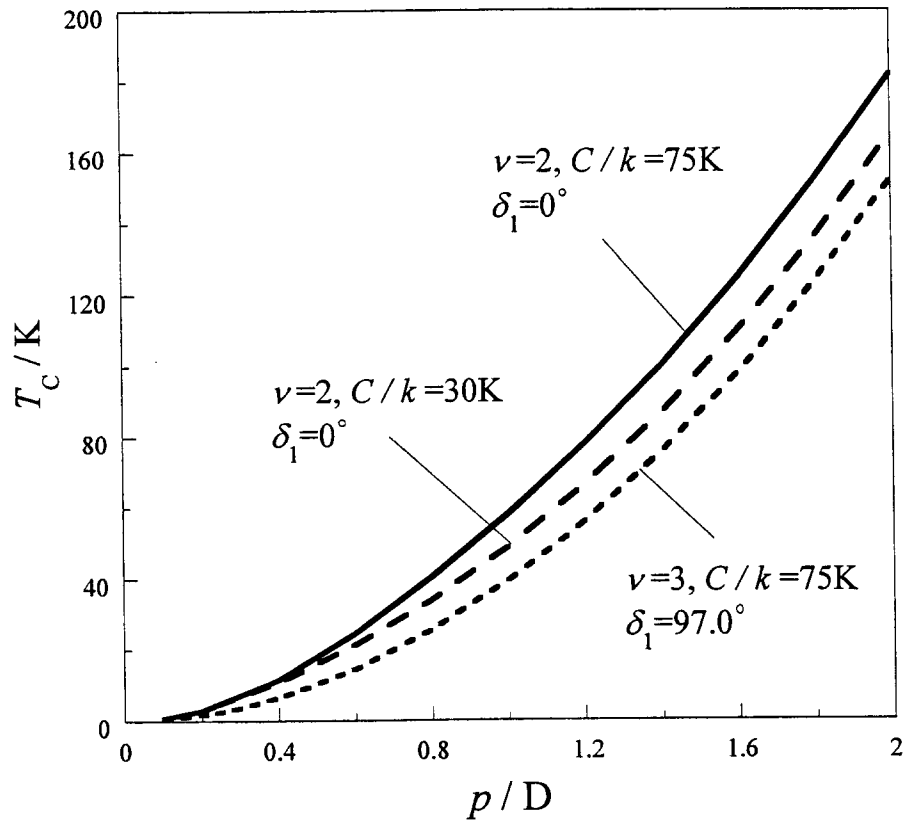


図 2.8 T_C の p 依存性. $\nu=2$ に対する相転移は 2 次に属し、 $\nu=3$ では 1 次に属する.

は $\delta_1 = \pi/3$ (周期 $\pi/3$) に位置する. この位置は温度によらない. 図 2.4、図 2.5 から、 T_C の δ_1 依存が小さいにも係わらず、双極子モーメントの平衡方向はほとんど δ_1 により決定されることがわかる. 相転移の次数は $\nu = 2$ の場合には 2 次である. 図 2.6 は秩序パラメータ c^r 、 s^r の温度依存性を示している. 図 2.7 から、 $\nu = 2$ のときの T_C の C 依存はかなり大きいことがわかる. 図 2.8 は T_C の p 依存性をいくつかの場合に示したものである. 第 1 章で、ゲストの配向秩序が生じるためのゲスト間の協同作用の大きさに量子効果によって決められる最小値があることを述べた. 図 2.8 は、量子効果がない場合には、配向秩序が生じ得るためのゲスト - ゲスト相互作用の強さには最小値がないことを示している.

2.2.2 $\nu = 3$ の場合

$\delta_1 \neq 0, \pi/3$ に対する相転移は弱い 1 次である. もし $\delta_1 = 0$ か $\pi/3$ ならば p のある値 p_C で相転移の次数が交代する. 相転移は $p < p_C$ に対して 1 次であるが、 $p \geq p_C$ に対して 2 次である. $C/k = 75\text{K}$ のとき $p_C = 1.31\text{D}$ となる. 図 2.9 に 1 次転移の場合の c^r 、 s^r の温度依存性を示す. 図 2.10 に秩序相と無秩序相の自由エネルギー差 ΔF の温度依存性、図 2.11 に秩序相と無秩序相のエントロピー差 ΔS の温度依存性を示している.

2.2.3 他の ν の場合

もし $\nu = 1$ ならば、調べた範囲では全温度で反強誘電的双極子配列であり、相転移はない. $\nu = 4, 5, 6$ のとき、低温相は反強誘電的秩序をもち、相転移は 2 次に属する. $\nu = 4$ に対する低温相は δ_1 が $0, \pi/6, \pi/3$ の場合を除いて、 $\nu = 2$ の場合のように、双極子配列 *II*、*III*、*IV* のうちのどれかが最低自由エネルギーとなる. $\delta_1 = 0, \pi/6, \pi/3$ の場合、最低自由エネルギーは 3 つの配列が縮退している. $\nu = 5$ で $C/k = 75\text{K}$ 、 $\delta_1 = 0$ の場合、最低の自由エネルギー状態は p の小さい値に対して双極子配列 *II* をとる. p が十分に大きければ、双極子配列 *III*、*IV* は同じ最低自由エネルギーに属する. $\nu = 6$ のとき、3 つの双極子配列 *II*、*III*、*IV* は同じ最低自由エネルギーに属する.

$\nu \geq 3$ に対する転移温度は一般には $\nu = 2$ に対するものより低い. $C/k = 75\text{K}$ 、 $\delta_1 = 0$ 、 $p = 1.4\text{D}$ の場合を考えよう. そのとき $\nu = 2$ に対しては $T_C = 100.2\text{K}$ であり、 $3 \leq \nu \leq 6$ に対しては $T_C \approx 74.2\text{K}$ である. 図 2.12 は $T \approx 0.8T_C$ の場合の $U_1 + W_1$ の回転角 ϕ に対する依存性を示したものである. $\nu = 2$ に対するポテンシャル $U_1 + W_1$ は単純な形であるが、 $\nu \geq 3$

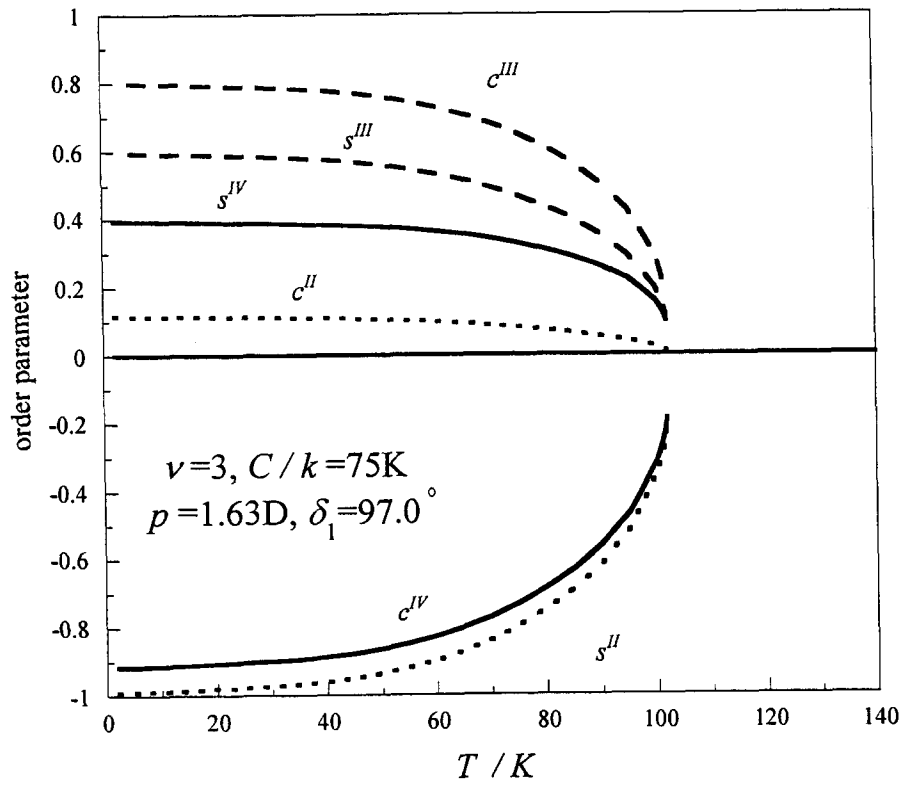


図 2.9 秩序パラメーター c^I と s^I の温度依存性.

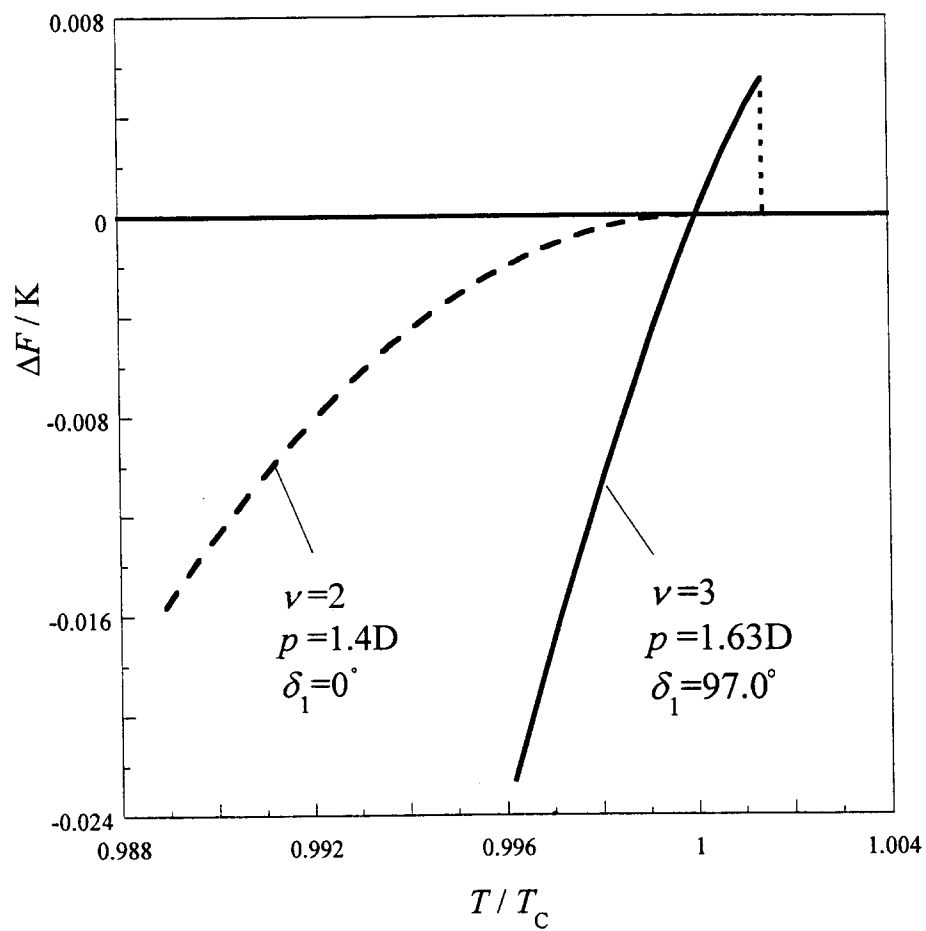


図 2.10 秩序相と無秩序相の自由エネルギーの差 ΔF の温度依存性. ここに C/k の値は 75K である.

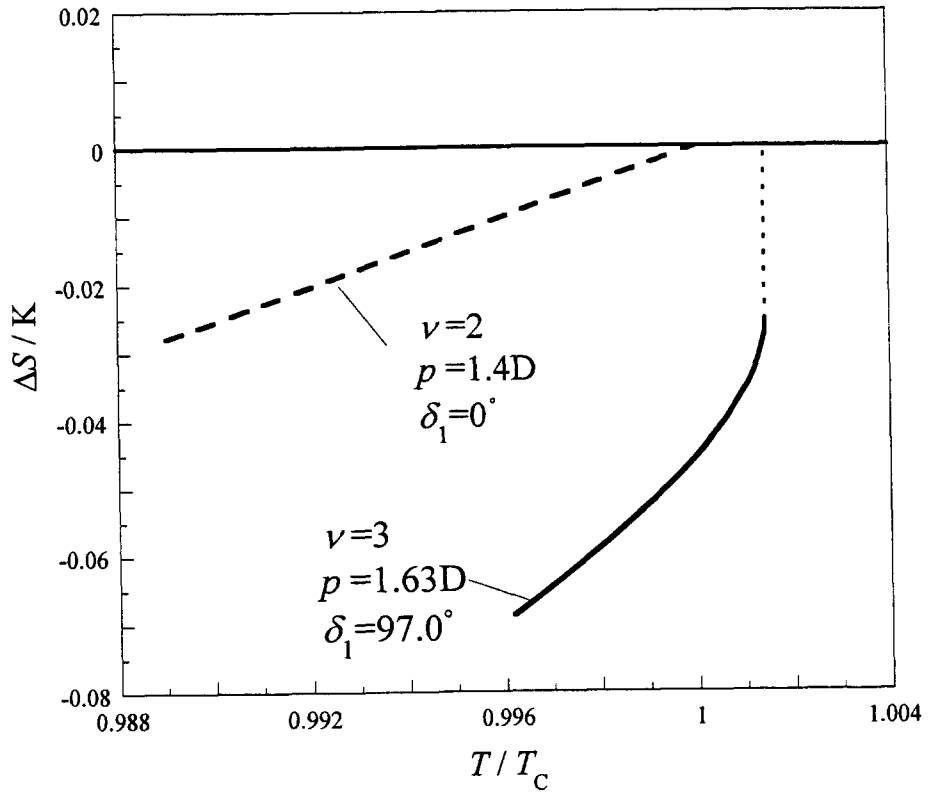


図 2.11 秩序相と無秩序相のエントロピーの差 ΔS の温度依存性. ここに C/k の値は 75K である.

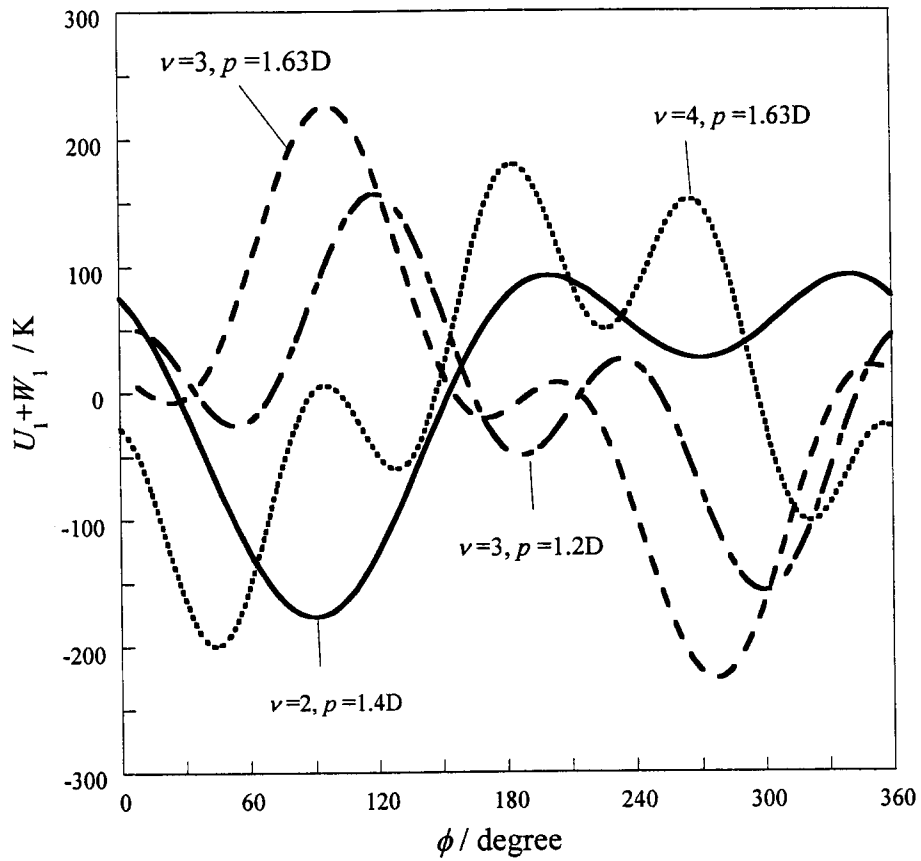


図 2.12 ポテンシャル場 $U_1 + W_1$ の ϕ 依存性. ここに C/k の値は $75K$ である. 実線は $\nu = 2$ 、 $p = 1.4D$ 、 $\delta_1 = 0^\circ$ 、 $T = 80.0K$ である. 破線は $\nu = 3$ 、 $p = 1.63D$ 、 $\delta_1 = 97.0^\circ$ 、 $T = 80.0K$ である. 1点鎖線は $\nu = 3$ 、 $p = 1.2D$ 、 $\delta_1 = 0^\circ$ 、 $T = 45.0K$ である. 点線は $\nu = 4$ 、 $p = 1.63D$ 、 $\delta_1 = 0^\circ$ 、 $T = 80.0K$ である.

のポテンシャルは複雑な形をもっている。3.2.2 節で考察するように、 $\nu \geq 3$ の場合のポテンシャル $U_1 + W_1$ の形の詳細は無秩序相への相転移温度には影響しないと考えられる。

2.3 考察

本節では、最初に $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ と $\text{H}_2\text{S-Q}_\beta$ ではホストの誘電的な性質が異なり得ることを議論し、次に平均場近似に基づく相転移温度を実験値と比較して、結晶場の強さと対称性及び有効双極子モーメントの妥当な値について考察する。

もし $\kappa = \epsilon^{-1/2}$ と仮定して、 $\text{H}_2\text{S-Q}_\beta$ の場合のように $\epsilon = 3.2$ とするなら、有効双極子モーメントの大きさは $p = 0.911\text{D}$ となる[31,45,52,53]。先ず $\nu = 2$ の場合を考えよう。図 2.8 は $\nu = 2$ の場合の T_c の p 依存性を示している。この図は $C/k = 75\text{K}$ 、 $\delta_1 = 0$ のとき $p = 0.911\text{D}$ に対して $T_c = 49.9\text{K}$ を与える。得られた T_c の値は実験値とよく一致する[35]。しかし、相転移温度の実験値は平均場近似を用いた計算値よりも一般に低いことが知られており、この一致は偶然であろう。平均場近似により得られた相転移温度の誤差を補正するために $T_c^{\text{ex}} = \gamma T_c^{\text{th}}$ という関係を仮定しよう。たとえば双極子性の強磁性体に対して γ の値はおおよそ 0.5 である[54]。 $\text{H}_2\text{S-Q}_\beta$ 、 $\text{D}_2\text{S-Q}_\beta$ の場合には $\gamma \approx 0.5$ の値は妥当であった[31]。我々は、 C の値は高温相と低温相とでは同じ程度の値とし、 $\gamma = 0.5$ であると仮定して、 γT_c^{th} が実験に合う p の値を求めることとする。もし $p \approx 1.4\text{D}$ ならば、 $C/k = 75\text{K}$ に対し妥当な値 $T_c^{\text{th}} \approx 100\text{K}$ を得る。 p が 0.911D より大きな有効値をもつ理由としては以下のことが考えられる。

- ・ 低温相に対する C の値は高温相における値とは多少異なる
- ・ ゲスト分子とホスト分子間の電荷移動相互作用などが κ の値に影響する
- ・ ゲスト分子に生じる誘導双極子モーメントの寄与が入っている。

次に $\nu = 3$ の場合について調べよう。もし $\nu = 3$ ならば、 $C/k = 75\text{K}$ 、 $\delta_1 = 97.0^\circ$ 、 $p = 1.63\text{D}$ のとき、 $T_c^{\text{th}} = 101.8\text{K}$ で 1 次転移がある。転移熱は約 38J/mol である。得られた p の値は、ほぼ C に独立である。 p が 0.911D より大きな値をもつ理由は $\nu = 2$ の場合と同様である。 $\delta_1 = \pi/2$ (周期 $\pi/3$) のときに、 $\nu = 3$ の場合における ΔF の最小値が得られる。 δ_1 のこの値は実験値 97.0° に近似的に等しい。

一定のひずみの場合と一定の応力の場合とでは相転移の次数が異なり得ること[55]、及び、第4章で述べるように、相転移の次数には宿主系の自由エネルギーが関係していることから、ゲスト系の相転移の次数についての実験との比較は困難である。

2次転移のほとんどすべての場合に低温相は高温相よりも結晶構造の対称性が低いことが知られている。観測される相転移が定積条件下では2次転移であるとする、 $\nu \geq 4$ の対称性をもつ低温相の構造は考え難いので、ここでは考察しない。

2.4 要約と結論

この章では平均場理論に基づいて、理想的組成の場合に、 $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ の配向秩序と配向相転移に及ぼす結晶場の効果を研究した。

最初に、単純な3回回転対称性をもつ結晶場の場合には反強誘電性の配向秩序は期待できないことを示した。次に、低温相のかごの対称性と双極子の配向秩序を調べるために、 ν 回の回転対称をもつ一般化した結晶場を導入した。ゲスト分子間の相互作用としては有効双極子-双極子相互作用を考慮に入れた。低温相の可能な配向秩序は反強誘電性であるということを数値計算に基づいて明らかにした。

次に、上の一般化した結晶場の種々の形の場合について計算を行なって、以下のことを明らかにした。

- ・ $\nu=1$ の場合、相転移は起こらない。
- ・ $\nu=2, 4, 5, 6$ の場合、ゲスト系の相転移は2次に属する。
- ・ $\nu=3$ の場合、相転移は $\delta_1=0$ (周期 $\pi/3$)を除いて1次転移に属する。また、 $\delta_1=0$ (周期 $\pi/3$)に対する転移の次数は、 p が大きければ2次に属し、小さければ1次に属する。 ΔF の最小値の ϕ の値は近似的に室温での平衡方向に一致する。

定数 δ_1 と C については以下のことが明らかになった。

- ・ δ_1 はゲスト分子の平衡方向を決定するのに重要である。一方、転移温度に対する δ_1 の効果は小さい。一般に、 δ_1 の特定の値に対して配向秩序の型が縮退した最も安定な状態がある。
- ・相転移温度の C に対する依存性は $\nu=2$ のときのみ比較的大きい。

以上の計算結果と考察から得られる $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ に関する結論は以下のとおりである。低温

相は反強誘電性で、高温とは異なった結晶構造をもっている。もし結晶場が $\nu=2$ ならば、 $C/k \approx 75\text{K}$ で $p \approx 1.4D$ である。もし $\nu=3$ ならば、 C に係わりなく $p \approx 1.63D$ である。第3章では、かご被占率が $x < 1$ であることの効果、かごの微細構造の効果などについて調べる。