

## $\beta$ -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3章

かご被占率  $x$  の配向相転移に及ぼす効果：

$\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$  と  $\text{D}_2\text{S-Q}_\beta$

クラスレートは、‘ホスト’系と、包接された分子の‘ゲスト’系の両方からなる。ゲスト系を希薄な双極子系として取り扱うことにより、かご被占率  $x$  がゲスト系の配向秩序と配向相転移に及ぼす影響を調べる。また、アトム-アトムポテンシャルの相違による影響を明らかにする。さらに古典統計力学が低温でどの程度まで適用できるかを調べる。

### 3.1 理論

#### 3.1.1 結晶場

ゲスト分子に作用する結晶場はゲスト分子とホスト分子の間の相互作用エネルギーの和として計算できる。ゲスト-ホスト相互作用を定量的に求めるには、ゲスト上の1個1個の原子とホスト分子上の各原子との相互作用の総和をとる[23, 56]。このようなアトム-アトムポテンシャルは O-C、O-O、S-H などの相互作用に原子種に応じて個別のポテンシャルパラメーターを用いている。このポテンシャルパラメーターはいくつかのモデル化合物について格子エネルギーの計算値と実験値を比較し、最適な値を求めたものである。今までに様々なタイプのアトム-アトムポテンシャルが提案されている。

この章では、アトム-アトムポテンシャルによってゲスト-ホスト相互作用を表すことができると仮定する。Hermansson は HF- $\text{Q}_\beta$  の ab-initio 計算[57]を行い、ゲスト-ホストポテンシャルによって HF 分子の平衡位置と平衡配向が強く影響を受けることを示した。それ故、ここでは、2つの型のアトム-アトムポテンシャル ( $V_{ij}^a$  と表す) を採用し、アトム-アトムポテンシャルの型の相違が結晶場、配向秩序、相転移などに及ぼす影響を調べる。採用するアトム-アトムポテンシャルのひとつは次のものである (PE1 とする)。

$$V_{ij}^a(R_{ij}) = \frac{\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12}}{R_{ij}^{12}} - \frac{2\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6}{R_{ij}^6} \quad (\text{PE1}) \quad (3.1.1)$$

ここで、 $R_{ij}$  は 2 つの原子  $i, j$  の間の距離であり、 $\varepsilon_{ij}$  と  $\sigma_{ij}$  は原子の種類にのみ依存するポテンシャルパラメーターである[56]. もう 1 つの原子 - 原子ポテンシャル(PE2 とする) は

$$V_{ij}^a(R_{ij}) = \frac{a_{ij} \exp(-b_{ij}R_{ij})}{R_{ij}^{d_{ij}}} - \frac{c_{ij}}{R_{ij}^6} \quad (\text{PE2}) \quad (3.1.2)$$

である.  $a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}$  は原子の種類にのみ依存するポテンシャルパラメーターである[47].

かごの中の 1 つのゲスト分子に影響を及ぼす結晶場  $W$  は、

$$W = \sum_i \sum_j V_{ij}^a \quad (3.1.3)$$

で与えられる. 添え字  $i$  はゲスト分子中の 1 つの原子を、 $j$  はホスト分子に含まれる 1 つの原子を示す. かごを構成する 6 個の炭素六員環 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ) と水素結合によって形成されている 2 個の六角形  $[(\text{OH})_6]$  の原子について  $j$  に関する和をとる. 原点がかごの中心にあり、 $Y$  軸が  $b$  軸に平衡で、 $Z$  軸が  $c$  軸に平衡である空間固定座標系  $XYZ$  を定義して、結晶場をフーリエ級数に展開すると、

$$W = W_0 + \sum_{\nu=1}^{\infty} (J_{\nu}^c \cos \nu\phi + J_{\nu}^s \sin \nu\phi) \quad (3.1.4)$$

となる. ここで、 $\phi$  はゲスト分子の双極子モーメントの方位角で、係数  $J_{\nu}^c$ 、 $J_{\nu}^s$  は結晶構造データから計算することができる.  $\text{D}_2\text{S-Q}_{\beta}$  の低温相の場合、PE1 ポテンシャルを用いると、 $\nu \leq 6$  までの係数は、 $J_2^c/k = 6.987\text{K}$ 、 $J_2^s/k = 0.1506 \text{ K}$ 、 $J_4^c/k = -36.42\text{K}$ 、 $J_4^s/k = -14.31\text{K}$ 、 $J_6^c/k = -100.3\text{K}$ 、 $J_6^s/k = -33.39\text{K}$  となる.  $\nu$  が奇の整数をもつ他の係数はかごの対称性によって消える.  $\text{SO}_2\text{-Q}_{\beta}$  の場合、低温相の結晶構造が未知なので、

8 部分格子近似 (2.1.1 節参照) をもとに次の結晶場を仮定する.

$$W_A = C_A \cos[v_A(\phi - \delta_A)] + D_A \cos[2v_A(\phi - \delta'_A)] \quad (3.1.5)$$

添え字  $A$  は格子番号で、 $C_A$ 、 $D_A$ 、 $v_A$ 、 $\delta_A$ 、 $\delta'_A$  は定数である. (3.1.5) 式の右辺の第 2 項はかごのより高次の微細構造を表している. 2 章では  $W_A$  中の  $D_A$  を 0 として  $v = 1 \sim 6$  の場合について調べた. この章では、 $D_A$  を考慮に入れた  $v = 2, 3$  の場合について調べる.  $v = 3$  の場合には、平均双極子モーメント  $\overline{p_A}$  が  $\overline{p_1}$  に平行か、反平行かで、 $\delta_A = \delta_1$  あるいは  $\delta_A = \delta_1 + \pi/3$  と仮定する.

$\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$  の高温相に対して、アトム - アトムポテンシャル PE1 では、 $A$  に関わらず、 $v = 3$ 、 $C_A/k = 59.47\text{K}$ 、 $\delta_A = 26.06^\circ$ 、 $D_A/k = 3.52\text{K}$ 、 $\delta'_A = -6.85^\circ$  となる. PE2 は  $v = 3$ 、 $C_A/k = 75.1\text{K}$ 、 $\delta_A = 90.2^\circ$  であった[45].  $W$  が最小値か最大値をとる  $\phi$  の値は両方のポテンシャルモデルでほとんど同じである. しかし、PE1 が与える  $W$  の最大値と最小値の間の差は PE2 の場合の約 4 倍である.  $W$  の最大値と最小値の間の差が 2 つのポテンシャルモデルで異なるのは、H - H 原子間の相互作用エネルギーと H - O 原子間の相互作用エネルギーの大きさの相違による. PE1 モデルは PE2 モデルよりも多くの実験データを基にしてパラメーターが決められていることから、この章では主として、PE1 モデルを使用する[56].

### 3.1.2 希薄双極子系の平均場理論

ゲスト分子間の相互作用は、2.1.3 節で述べた有効双極子 - 双極子相互作用であると仮定し、ゲスト分子の双極子モーメントの大きさは  $p = \kappa\mu$  と表わせると仮定する.  $\text{SO}_2$  分子では  $\mu = 1.63\text{D}$ 、 $\text{D}_2\text{S}$  分子では  $\mu = 0.97\text{D}$  である. ゲスト - ゲスト相互作用を考えると、ゲスト分子間の距離に比べてゲスト分子の質量中心 (c.m.) のかごの中心からのずれは小さいので、c.m. がかごの中心にあると仮定する. また、 $\text{D}_2\text{S}$  分子の分子平面は  $ab$  面に平行で、 $\text{SO}_2$  分子の分子平面は  $ab$  面に垂直であるとする. 第 2 章と同様に、低温相の格子パラメーターは高温相の格子パラメーターと同じであると仮定する. 結晶場はホスト格子の構造を表す.

ゲスト分子系のハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^{N_c} [K_i + W_i(\phi_i)] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_c} V_{ij}(\phi_i, \phi_j) \quad (3.1.6)$$

と表される。ここに、 $N_c$ は占有されたかごの数、 $K_i$ はゲスト分子  $i$  の回転運動エネルギー、 $V_{ij}$ は (2.1.2) で与えられているゲスト分子  $i, j$  間の有効双極子 - 双極子相互作用である。平均場近似では、全系の全分布関数  $\rho_{\text{tot}}$  は単分子の分布関数  $\rho_i$  の積で表すことができると仮定する。

$$\rho_{\text{tot}} = \prod_{i=1}^{N_c} \rho_i \quad (3.1.7)$$

ランダム変数  $\eta_i$  を採用して、かごが占有されているときには  $\eta_i = 1$ 、空のときには  $\eta_i = 0$  とする。任意の試料の内部エネルギー  $E$ 、エントロピー  $S$ 、自由エネルギー  $F$  は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} E = \langle H \rangle &= \sum_{i=1}^{N_c} \langle K_i \rangle_i + \sum_{i=1}^{N_c} \langle W_i \rangle_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_c} \langle V_{ij} \rangle_{i,j} \\ &= \sum_{i=1}^N \eta_i (\langle K_i \rangle_i + \langle W_i \rangle_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \eta_i \eta_j \langle V_{ij} \rangle_{i,j} \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

$$S = -k \sum_{i=1}^{N_c} \langle \ln \rho_i \rangle_i = -k \sum_{i=1}^N \eta_i \langle \ln \rho_i \rangle_i \quad (3.1.9)$$

$$F = E - TS \quad (3.1.10)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$ 、 $\langle \dots \rangle_i$ 、 $\langle \dots \rangle_{ij}$  はそれぞれ  $\rho_{\text{tot}}$ 、 $\rho_i$ 、 $\rho_i \rho_j$  に関する平均を示す。かご  $i$  が占有される確率を

$$P(\eta_i) = x \delta_{\eta_i, 1} + (1-x) \delta_{\eta_i, 0} \quad (3.1.11)$$

と仮定して、配置平均をとると、

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle_c &= x \sum_{i=1}^N \langle K_i \rangle_i + x \sum_{i=1}^N \langle W_i \rangle_i + \frac{x^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \langle V_{ij} \rangle_{i,j} \\
\langle S \rangle_c &= -kx \sum_{i=1}^N \langle \ln \rho_i \rangle_i \\
\langle F \rangle_c &= \langle E \rangle_c - T \langle S \rangle_c
\end{aligned} \tag{3.1.12}$$

となる。ここで、 $\langle \dots \rangle_c$  は配置平均を示す。低温相の配向秩序を求めるために、8 部分格子を仮定する（第 2 章参照）。自由エネルギー  $\langle F \rangle_c$  が極小であるという条件から、配向分布関数は

$$\begin{aligned}
g_A &= \exp[-\{W_A(\phi_{i/A}) + xU_A(\phi_{i/A})\}/kT] / Z_A \\
Z_A &= \int \exp[-\{W_A(\phi_{i/A}) + xU_A(\phi_{i/A})\}/kT] d\phi_{i/A}
\end{aligned} \tag{3.1.13}$$

となる。  $U_A$  は平均ポテンシャル場であり、次の形に表すことができる。

$$U_A = u_{A,X} \cos \phi_{i/A} + u_{A,Y} \sin \phi_{i/A} \tag{3.1.14}$$

$$u_{A,X} = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{B=1}^8 (Q_{XX}^{AB} c_B + Q_{XY}^{AB} s_B) \tag{3.1.15}$$

$$u_{A,Y} = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{B=1}^8 (Q_{XY}^{AB} c_B + Q_{YY}^{AB} s_B)$$

$$c_B = \langle \cos \phi_{j/B} \rangle_B, \quad s_B = \langle \sin \phi_{j/B} \rangle_B$$

ここに  $Q_{\alpha\beta}^{AB}$  は双極子場テンソルの  $\alpha\beta$  要素の格子和である。  $\langle \dots \rangle_B$  は分布関数  $g_B$  に基づく平均を示す。(3.1.13) の  $g_A$  の表式に  $x$  が表われるのは配置平均の結果であり、ハミルトニアンの中に  $x$  を導入したものではない。また、2.1.3 節で述べたように、 $\text{SO}_2\text{-Q}_8$  や  $\text{D}_2\text{S-Q}_8$  などでは強誘電性の配向秩序は生じないと考えられることから、本章では反強誘電的な配

向秩序のみを考察対象としている。その場合、 $U_A$  は反分極場の寄与を含まない。

式(3.1.12)は 8 部分格子モデルに対して

$$\begin{aligned}\langle E \rangle_c &= \frac{1}{2} N x k T + \frac{N x}{8} \sum_{A=1}^8 \langle W_A \rangle_A + \frac{N x^2}{16} \sum_{A=1}^8 \langle U_A \rangle_A \\ \langle S \rangle_c &= \frac{1}{2} N x k + N x k \ln \left[ \frac{2 \pi I k T}{h^2} \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{N x}{8 T} \sum_{A=1}^8 \{ \langle W_A \rangle_A + x \langle U_A \rangle_A \} + \frac{N x k}{8} \sum_{A=1}^8 \ln Z_A \quad (3.1.16) \\ \langle F \rangle_c &= -N k T \ln \left[ \frac{2 \pi I k T}{h^2} \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{N x^2}{16} \sum_{A=1}^8 \langle U_A \rangle_A - \frac{N x k T}{8} \sum_{A=1}^8 \ln Z_A\end{aligned}$$

と表すことができる。ゲスト格子は三方晶系に属することから、部分格子の平均双極子モーメントの間には次式の関係が得られる（(2.1.8)～(2.1.11)を参照）。

$$\bar{\mathbf{p}}_A^{-\Gamma} / p \equiv (c_A^{\Gamma}, s_A^{\Gamma}) \quad (3.1.17)$$

$$\bar{\mathbf{p}}_A^{-\Gamma} = f_A^{\Gamma} \cdot \bar{\mathbf{p}}_l^{-\Gamma} \quad (3.1.18)$$

前章と同じく、 $\Gamma$  は双極子の配向秩序の型を示し、 $f_A^{\Gamma}$  は表 2.1 に与えられている。秩序パラメーターとして次の  $\bar{\mathbf{p}}_l^{-\Gamma}$  を採用する。

$$\bar{\mathbf{p}}_l^{-\Gamma} = \int \mathbf{p}_{l/l}(\phi_{l/l}) g_l(\phi_{l/l}) d\phi_{l/l}. \quad (3.1.19)$$

この  $\bar{\mathbf{p}}_l^{-\Gamma}$  に対する自己無撞着方程式は (3.1.5)、(3.1.13) ~ (3.1.15)、(3.1.17)、(3.1.18)

によって与えられる。

本章の数値計算は主に九州芸術工科大学情報処理センターにおいて、また、部分的に九州大学情報基盤センターで行った。

## 3.2 結果と考察

### 3.2.1 SO<sub>2</sub>-Q<sub>β</sub> の計算結果

図 3.1 は PE1 を用いて計算した相転移温度  $T_c$  の  $p$  依存性である。PE2 の場合 (2 章、図 2.8) と比較すると、両モデルで、 $\nu = 2, 3$  の場合の相転移の次数と低温相での双極子配列の型は同じであった。 $T_c$  の差はわずかであり、例えば  $\nu = 3$ 、 $p = 1.63D$  で比較すると PE1 では 101.46K、PE2 では 101.79K である。

かご被占率  $x$  の値の減少は、定性的に  $p$  の値の減少に対応している。図 3.2 は  $D_1$  の項を除いた  $W$ 、 $p = 1.63D$ 、 $C_1/k = 59.47K$ 、 $\delta_1 = 26.06^\circ$  の場合の  $T_c$  の  $x$  依存性を示す。希薄強磁性体の平均場近似や仮想結晶近似の理論[58,59]とは異なり、 $T_c$  の  $x$  依存性は線形ではない。直線からのずれは  $\nu = 3$  の場合より  $\nu = 2$  の場合の方が大きい。

図 3.3 と 3.4 は  $p = 1.63D$  の場合の  $T_c$  に対する  $D_1$  の効果を示す。 $\nu = 3$  の場合は、 $D_1$  と  $\delta_1$  の変化に対して  $T_c$  はわずかに変化するのみである。 $\nu = 3$  の場合より  $\nu = 2$  の場合の方がかごの構造によって敏感に変化する。 $\nu = 2$  のとき、無秩序相と  $\Gamma = II$  の秩序相の間の 2 次の転移温度  $T_{c2}$  は  $D_1$  の値が減少するにつれて少し減少する。 $D_1/C_1 \geq 0.51$  で逐次転移が現れ、最低温相は  $\Gamma = IV$  である。つまり、もし低温相のかごの構造が 2 回対称をもつならば、 $W$  の  $D_1$  項は  $0.51C_1$  より小さいはずである。

一般に平均場理論による転移温度  $T_c^{\text{th}}$  は実験から得られる転移温度  $T_c^{\text{ex}}$  より高いので、前章と同様に  $T_c^{\text{ex}} = \gamma T_c^{\text{th}}$  と仮定し、 $\gamma = 0.5$  とする。図 3.1 から、 $\nu = 2, x = 1$  に対して  $p = 1.46D$ 、 $\nu = 3, x = 1$  に対して  $p = 1.62D$  を得る。PE1 を基にしたこれらの  $p$  の値は PE2 による  $p$  の値とほぼ一致する[45]。実験に近い  $x = 0.9$  のとき、 $\nu = 2$  に対して  $p = 1.42D$ 、 $\nu = 3$  に対して  $p = 1.60D$  となる。

### 3.2.2 D<sub>2</sub>S-Q<sub>β</sub> の計算結果

図 3.5 は  $T_c$  の  $x$  依存性を  $p = 0.46D$ 、 $p = 0.974D$  の場合に示す。同図から、 $p$  と  $x$  が十分に大きい場合には逐次転移が起きることがわかる。もし、 $W$  の  $\nu \geq 4$  のより高次の項  $J_\nu^s$ 、 $J_\nu^a$  を無視するならば、逐次転移は起こらず、低温相の双極子配列は  $\Gamma = II$  となる (図 3.6)。逐次転移による中間相が出現するのはかごの高次の微細構造によるためである。

図 3.7 は  $x = 0.92$  の場合の  $T_c$  の  $p$  依存性を示す。低温相の双極子配列は  $\Gamma = III$  である。



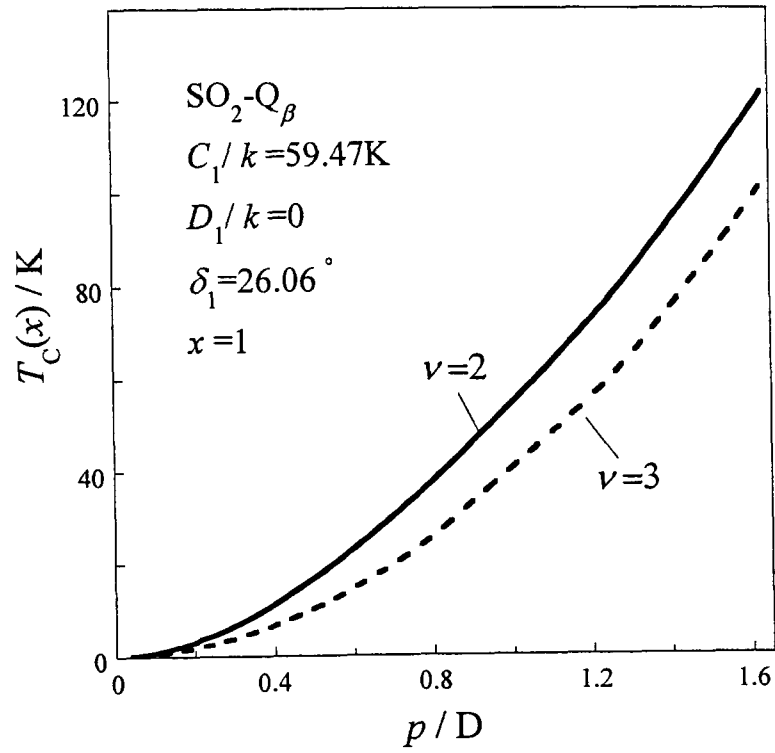


図 3.1:  $x=1$ の場合における  $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$  の  $T_c$  の  $p$  依存性.  $W$  はポテンシャルモデル PE1 に基づく.  $\nu=2$  のときは配列  $II \leftrightarrow$  無秩序の 2 次の相転移、 $\nu=3$  のときは、配列  $II$ 、 $III$  又は  $IV \leftrightarrow$  無秩序の 1 次の相転移である.

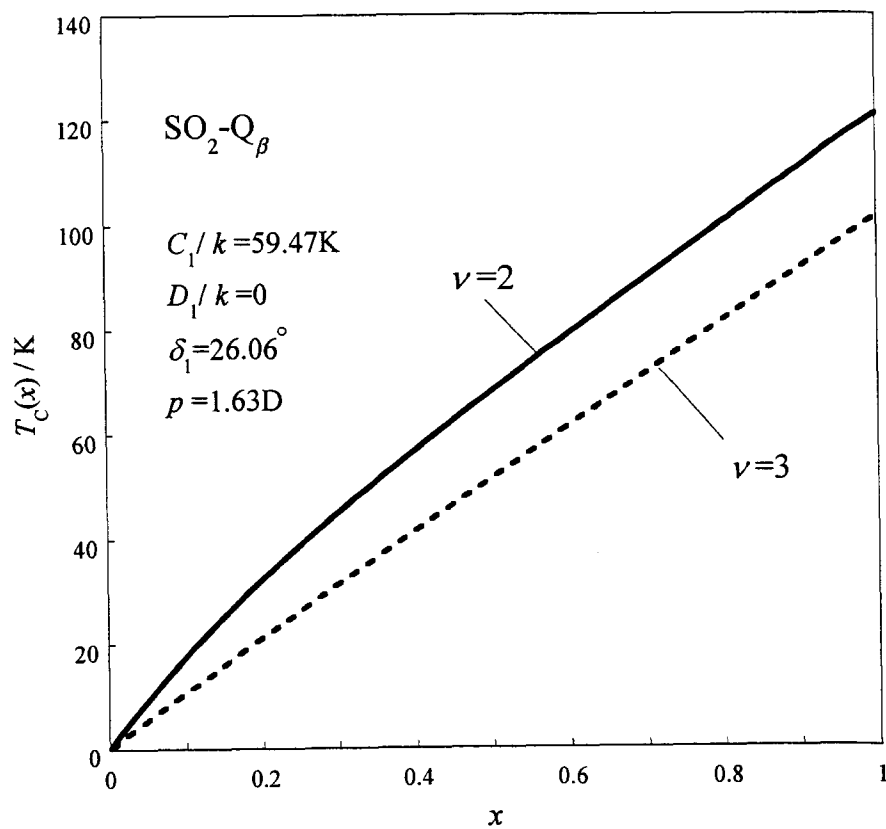


図 3.2: PE1 を用いた SO<sub>2</sub>-Q<sub>β</sub> の場合の T<sub>c</sub> の x 依存性.  $\nu = 2$  のときは配列 II ⇄ 無秩序の 2 次転移、 $\nu = 3$  のときは配列 II、III 又は IV ⇄ 無秩序の 1 次転移である.

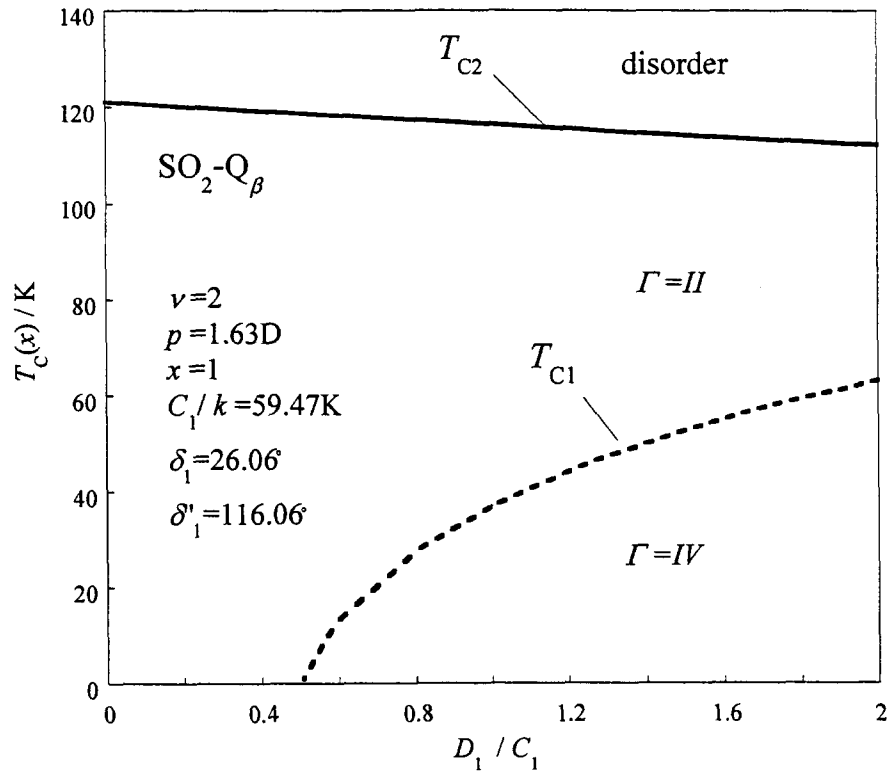


図 3.3 : PE1 を用いた  $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$  の場合の  $T_c$  の  $D_1/C_1$  依存性. 実線は 2 次転移、点線は 1 次転移を意味する.

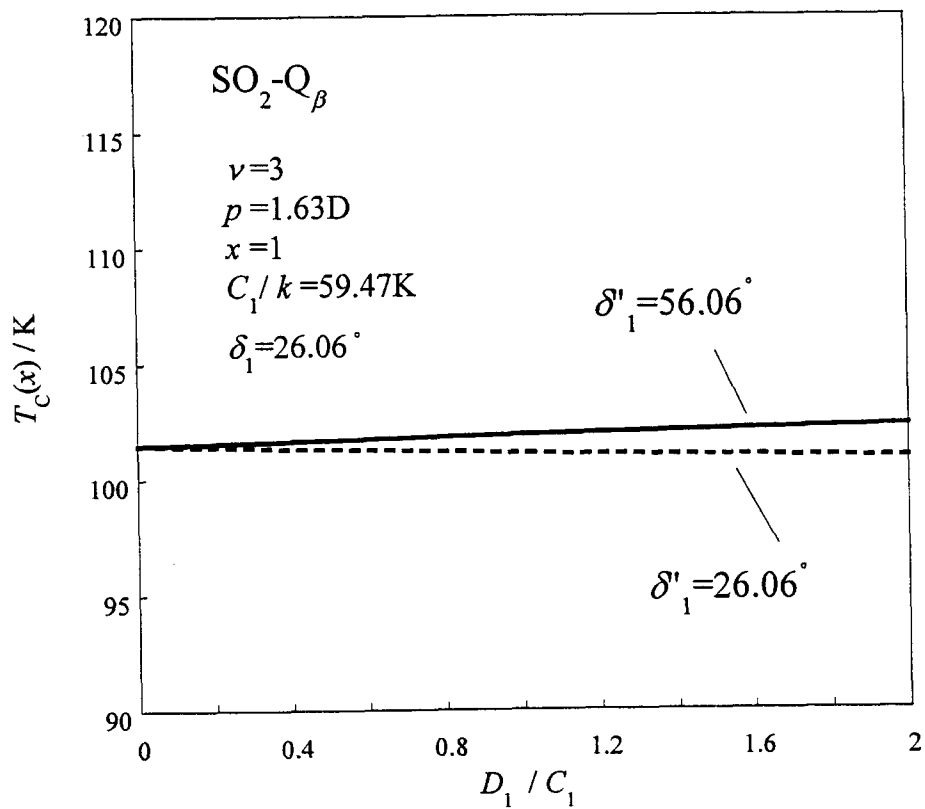


図 3.4: PE1 を用いた SO<sub>2</sub>-Q<sub>β</sub> の場合の  $T_c$  の  $D_1/C_1$  依存性。低温相は双極子配列 II、III、IV のいずれかである。相転移の次数は  $\delta'_1 = 26.06^\circ$ 、 $56.06^\circ$  のいずれの場合も 1 次に属する。

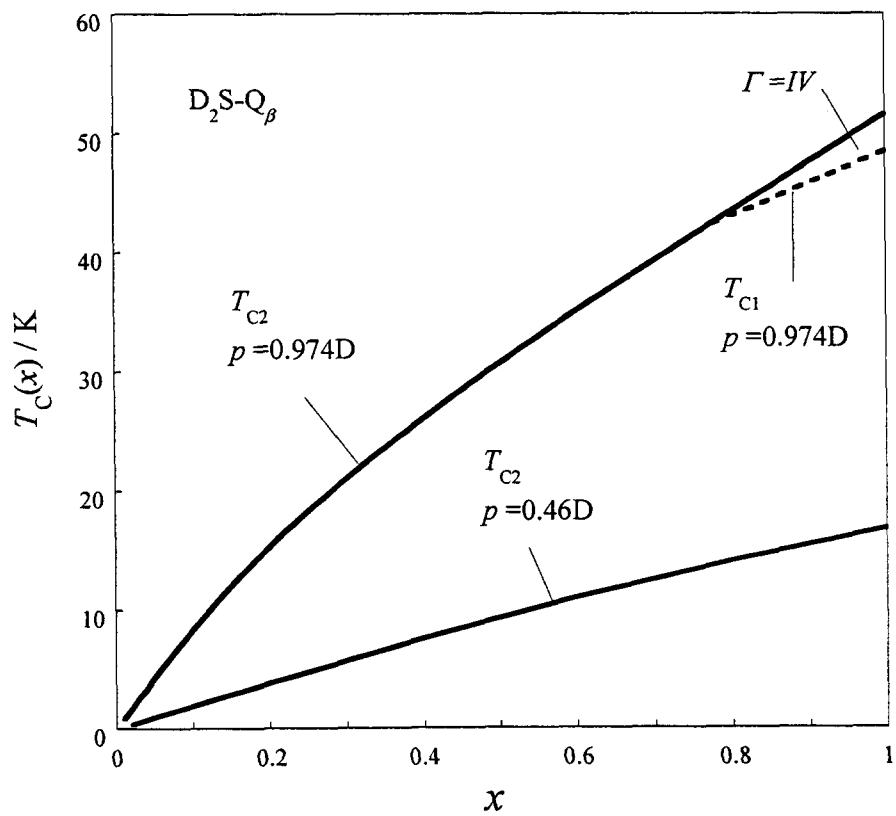


図 3.5: PE1 を用いた  $D_2S-Q_\beta$  の場合の  $T_c$  の  $x$  依存性. 実線は 2 次、点線は 1 次の相転移である. 最低温相は両方の場合で  $\Gamma=III$  である.

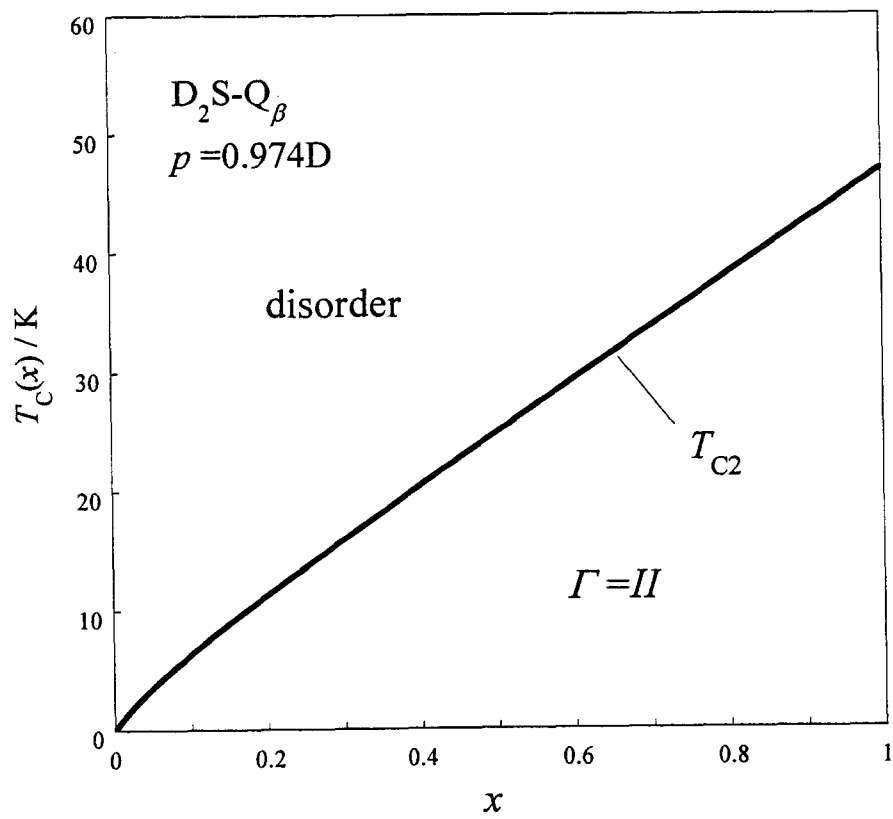


図 3.6: PE1 に基づく  $W$  の  $J_2^s$ 、 $J_2^s$  の項のみを考慮に入れた場合の  $D_2S-Q_\beta$  に対する  $T_C$  の  $x$  依存性.

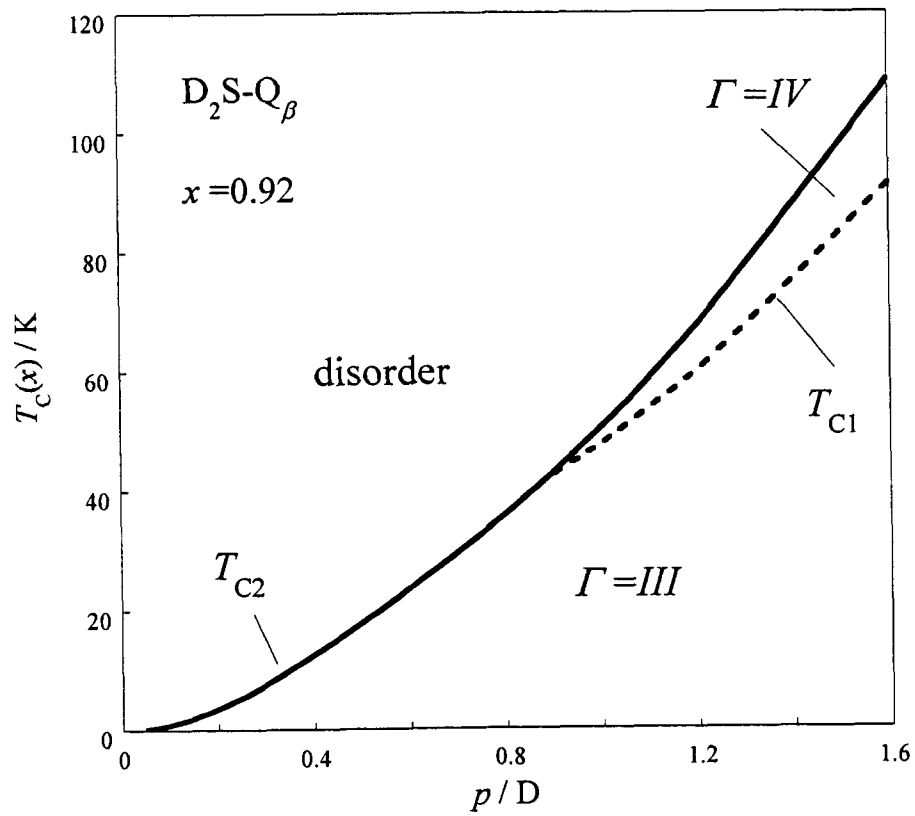


図 3.7: PE1 を用いた  $D_2S-Q_\beta$  の  $x = 0.92$  の場合の  $T_c$  の  $p$  依存性. 実線は 2 次の転移を示し、点線は 1 次の転移を示す.  $p = 0.89D$  のとき  $T_{C1} = T_{C2}$  となる.

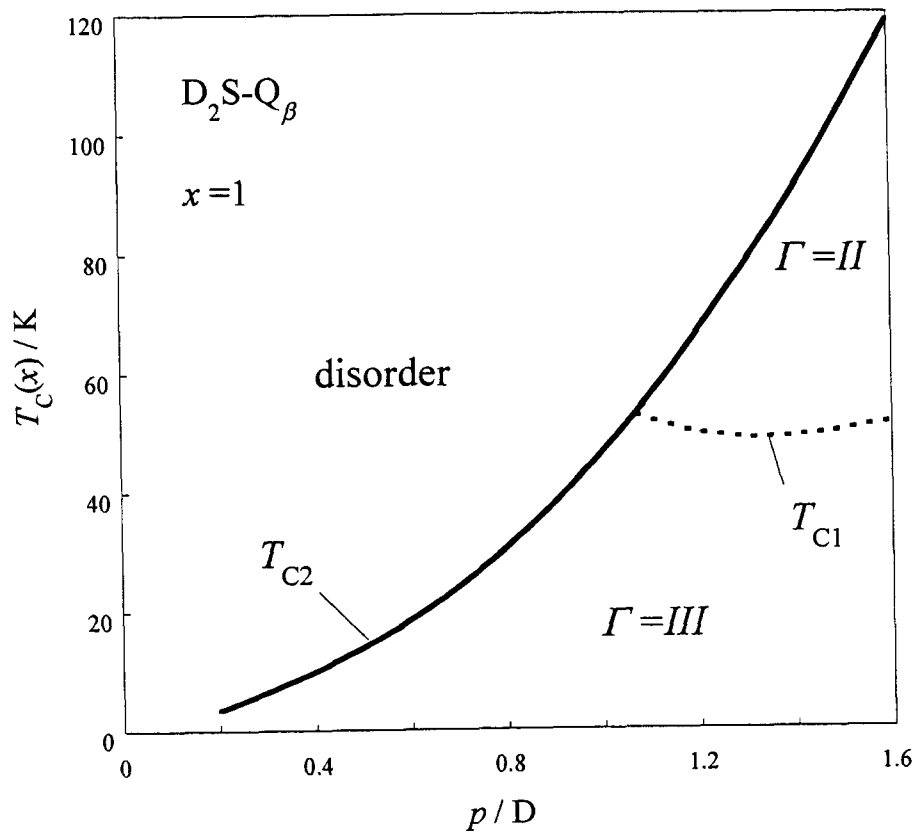


図 3.8 : PE2 を用いた  $D_2S-Q_\beta$  の  $x=1$  の場合の  $T_C$  の  $p$  依存性. 実線は 2 次転移、点線は 1 次転移を意味する.



$\Gamma = IV$  の中間相は  $p \geq 0.89D$  のときに現れる．しかし、中間相では双極子配列  $\Gamma = III$  と  $\Gamma = IV$  の間の自由エネルギー差は大変小さい．自由エネルギー差は  $p = 0.974D$  に対し  $T = 48K$  で  $0.0007K$  で、 $p = 1.60D$  に対し  $T = 100K$  で  $0.04K$  である．それゆえ両方の双極子配列が実際には可能であると考えられる．もし  $W$  の  $\nu \geq 4$  の項  $J_\nu^o$ 、 $J_\nu^s$  を無視するならば、中間相は現れない．図 3.7 から、 $p = 0.46D$  のとき  $T_c^{\text{th}} = 15.60K$ 、 $T_c^{\text{ex}} = 7.80K$  を得ることができる． $p = 0.46D$  では中間相が現れず、実験事実と矛盾しない．

図 3.8 は PE2 を用いて計算した  $x = 1$  の場合の  $T_c$  の  $p$  依存性を示す．PE1 の図 3.7 を PE2 の図 3.8 と比較すると、秩序相と無秩序相の間の  $T_c$  は両方のポテンシャルモデルに対してほぼ同じである．すなわち、いずれの原子-原子ポテンシャルを用いても、相転移温度と最低温相の配向秩序を理解することができると言える．中間相と低温相の間の  $T_c$  は PE2 の場合の方が PE1 の場合より低く、また、中間相の双極子配列のタイプが異なる．

### 3.2.3 古典統計力学的計算と量子統計力学的計算の比較

$D_2S-Q_\beta$  の量子力学的計算はポテンシャル PE2 を用いて  $x = 1$  の場合に Hirokawa *et al.* によって行われた[31] (文献[31]で得られた結果は Appendix にまとめてある)．古典統計力学がどの程度まで適用できるかを調べるため、同じポテンシャルモデルを用いて古典的計算を行った．図 3.9 は秩序相と無秩序相の自由エネルギー差  $\Delta F = F(Or) - F(Dis)$  を示す．古典力学によって決められる  $\Delta F$  の値は量子力学によって決められる  $\Delta F$  と良く一致している．図 3.10 は低温相のいくつかの可能な双極子配列に対する自由エネルギー  $F$  の温度依存性を示す．図 3.10 から分かるように、回転運動エネルギーの寄与のために、古典統計力学を基にした  $S = -(\partial F / \partial T)_\nu$  の値は、相転移温度から温度を下げていくとかなり高温で負になる．しかし、図 3.9 から、古典統計力学に基づいて計算した  $\Delta F$  は  $0K$  付近の温度でさえ  $D_2S-Q_\beta$  の配向秩序を正しく与えることがわかる．古典統計力学と量子統計力学の結果の差は次の通りである．量子論的效果によって中間相と低温相の間の転移温度が下がり、また、 $p$  がある程度大きくないと配向秩序が生じない． $D_2S-Q_\beta$  の場合、秩序相  $\leftrightarrow$  無秩序相の相転移温度への効果は小さい．

### 3.2.4 $T_c$ の $x$ 依存性の実験との比較

強磁性体の磁氣的原子を非磁氣的原子でおきかえていくとキュリー点  $T_c$  が降下していく．磁氣的原子の濃度がある臨界濃度  $x_c$  以下になると  $T_c = 0$  になる．強磁性体中の磁氣的原子

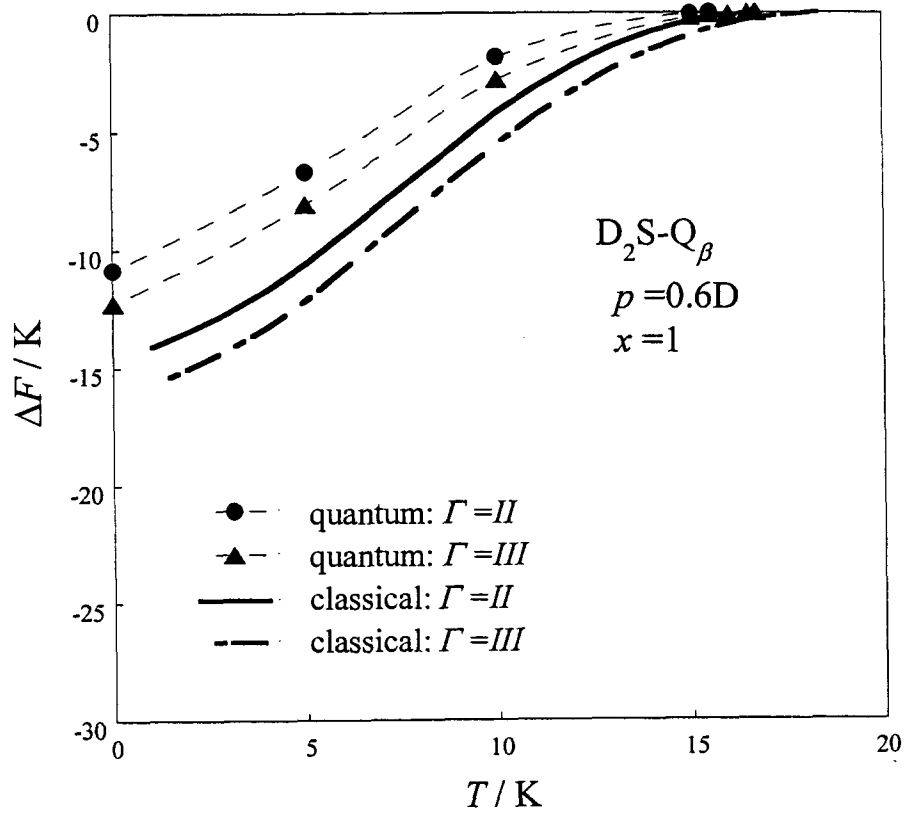


図 3.9:  $D_2S-Q_\beta$  の場合の  $x=1$ 、 $p=0.6D$  に対する  $\Delta F$  の温度依存性.  $W$  はポテンシャルモデル PE2 に基づく. 量子統計力学による結果は●と▲で与えられ、見やすくするために点線でつないである. 実線と破点線は古典統計力学による結果を示す.

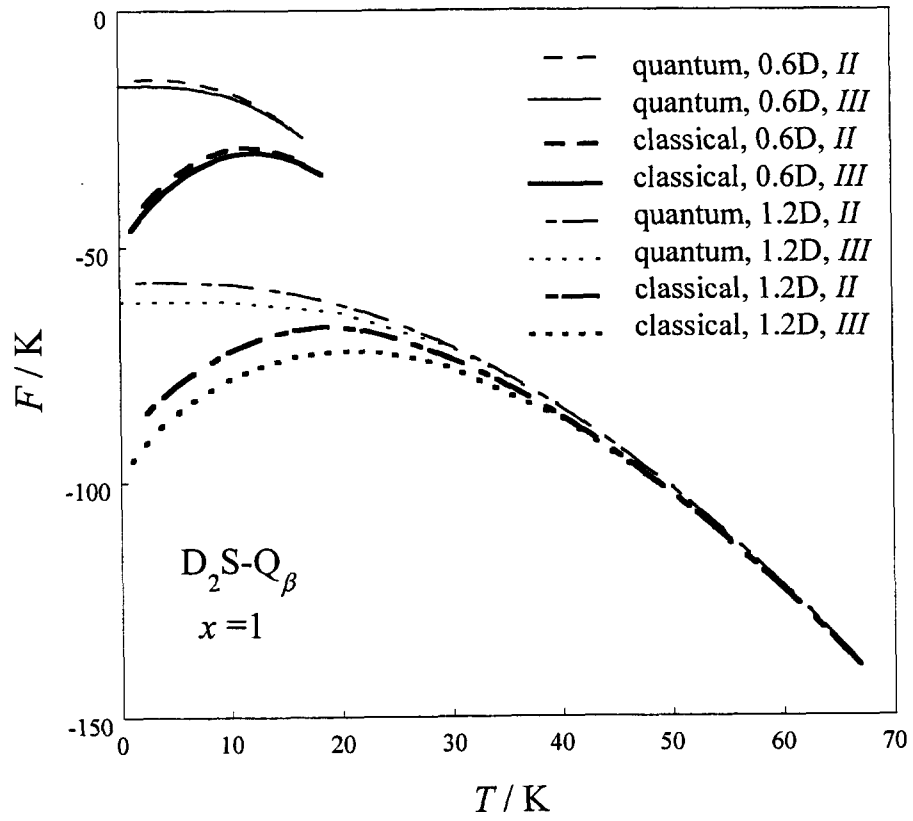


図 3.10:  $F$  の温度依存性に対する量子効果.  $W$  はポテンシャルモデル PE2 に基づく.  
 $\Gamma = II$ 、 $III$  に対する結果を示す.

の間に働く相互作用は短距離相互作用なので、この現象が起こるのは、磁氣的に薄めることによって磁氣的原子同士が隣接しなくなるためである[60,61]。平均場理論では、1つの磁氣的原子に注目したとき、他の磁氣的原子は注目原子への遠近に関係なく、平均場へ一定の寄与をする。このことから、平均場近似やそれと同等の仮想結晶近似においては $x_c = 0$ となる[58,59]。これらの理論は $x = 1$ の近傍において有効である。長距離相互作用からなる系の場合には、 $x_c$ は小さいと考えられている[58]。本論文で取り扱っている希薄双極子系は長距離相互作用系であり、我々の平均場理論はより広い $x$ の範囲に適用できると期待できる。

図 3.11 はいくつかの $\beta$ -ヒドロキノンクラスレートに対する $T_c$ の実験結果を $x$ の関数として示す[25,35,43,62]。 $T_c(x)/T_c(x=1)$ の実験値は $x$ の減少とともに減少している。Woll *et al.*は $\text{CH}_3\text{OH-Q}_\beta$ の相転移を研究し、 $x \leq 0.73$ ならばゲスト系は双極子ガラスになることを見出した[62]。ゲスト系が無秩序状態か又は双極子ガラス状態になる臨界濃度があるかどうかは興味深い今後の問題であろう。 $x = 1$ の近傍における実験データのプロットは直線に近づくと考えられる。その勾配は $\text{H}_2\text{S-Q}_\beta$ に対して0.6 [43]、 $\text{CH}_3\text{OH-Q}_\beta$ に対して0.91 [25]であり、 $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ の場合に原点と測定点をつなぐ直線の勾配は1.2 [35,40]である。我々の計算結果では $x = 1$ 付近の $T_c(x)/T_c(1)$ の勾配は $p = 0.46D$ の $\text{D}_2\text{S-Q}_\beta$ に対して0.81であり、 $p = 1.63D$ 、 $\nu = 2$ 、 $D_1 = 0$ の $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ に対して0.86である。簡単のために $\nu = 3$ 、 $D_1 = 0$ 、 $x = 1$ の場合に得られた $p = 1.63D$ の勾配の値を採用する[45]。これは、図 3.11より、 $p$ が変化しても $T_c(x)/T_c(1)$ の勾配は大きく変化しないこと、および、中間相は出現しないことから、許されると考えられる。Woll *et al.*が測定した $\text{CH}_3\text{OH-Q}_\beta$ の $T_c$ は、誘電率を用いて決められたので、Matsuo *et al.*の測定値より少し低い[63]。 $\nu = 3$ の $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ の理論的結果はMatsuo *et al.*による $\text{CH}_3\text{OH-Q}_\beta$ の熱力学的な実験値とかなり一致している。

### 3.3 要約と結論

本章においては $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ と $\text{D}_2\text{S-Q}_\beta$ の配向秩序と相転移に及ぼすかご被占率 $x$ の効果と高次の項を含む一般的な形の結晶場 $W$ の効果を研究した。

希薄双極子系の我々の平均場理論では、希薄強磁性体の平均場近似や仮想結晶近似と異

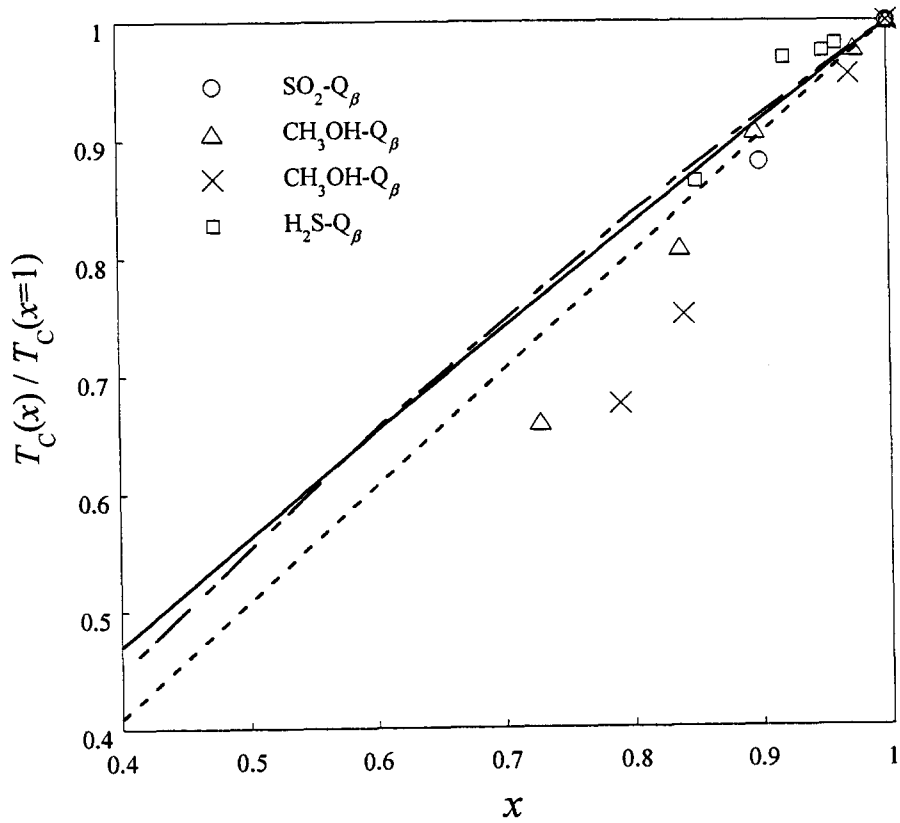


図 3.11:  $T_c(x)/T_c(x=1)$  の  $x$  依存性. 実線は  $p=1.63D$ 、 $D_1=0$ 、 $\nu=2$  の  $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ 、点線は  $p=1.63D$ 、 $D_1=0$ 、 $\nu=3$  の  $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ 、破点線は  $p=0.46D$  の  $\text{D}_2\text{S-Q}_\beta$  に対する理論的結果を示す.  $W$  はポテンシャル PE2 に基づく.  $\Delta$  は  $\text{CH}_3\text{OH-Q}_\beta$  の熱容量測定による実験値で、 $\times$  は誘電率測定による実験値を示す.

なって、 $T_c$  の  $x$  依存性は非線形である。線形性からのずれは  $\nu = 3$  の場合よりも  $\nu = 2$  の場合の方が大きい。実験値との比較により、 $x = 1$  付近の  $T_c$  の  $x$  依存性は本章の理論的方法によって説明できることを示した。また、逐次転移がおこる条件は、 $W$  が 2 回対称をもつ、 $W$  がより高次の項を含む、 $x$  と  $p$  の積が十分に大きい、という 3 つの条件が満たされることであることが明らかにした。

アトム - アトムポテンシャルの相違は相図における中間相の現れ方、すなわち、転移温度  $T_{c1}$  と双極子配列の型に影響する。最低温相の双極子配列の型はアトム - アトムポテンシャルの相違によらない。 $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$  と  $\text{D}_2\text{S-Q}_\beta$  に対しては PE1 と PE2 の両方のポテンシャルモデルが適用可能と考えられる。また、古典統計力学に基づく  $\Delta F$  は 0 K 付近でも有効であること、および、量子論的效果は相転移温度を下げるということが明らかになった。

$x$  依存性を考慮に入れて実験データと比較した結果は次の通りである。 $\text{D}_2\text{S-Q}_\beta$  ( $x = 0.92$ ) に対しては  $p = 0.46D$  であり、 $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$  ( $x = 0.9$ ) に対しては、 $\nu = 2$  で  $p = 1.42D$ 、又は、 $\nu = 3$  で  $p = 1.60D$  である。低温相の双極子配列などの定性的な結果は本論文の第 2 章の結果と同じである。

低温相に関するさらに多くの実験的研究の行われることが期待される。