

## 新博士紹介

1. 氏名 下村 晋 (理化学研究所\*)
2. 論文提出大学 筑波大学
3. 学位の種類 博士 (工学)
4. 取得年月 1994年7月
5. 題目 Commensurate-Incommensurate Phase Transition in  $[N(CH_3)_4]_2MCl_4$  ( $M = Mn, Fe, Zn$ ) under Pressure

### 6. アブストラクト

空間変調構造については、磁性体のヘリカル構造や強誘電体の構造変調など数多くの物質について報告されている。理論的には、変調構造の出現機構は競合する相互作用を持つスピンモデル (ANNNI (axial-next-nearest-neighbour Ising) モデル等) で理解されている<sup>1)</sup>。このようなモデルから得られる相図には長周期で特徴づけられる無限数の整合相と不整合相 (基本構造に対して非有理数倍の周期を持つ相) が現れる。本研究では、強誘電体である  $[N(CH_3)_4]_2MCl_4$  ( $(TMA)_2MCl_4$ ;  $M = Mn, Fe, Zn$ ) について、高い圧力・温度制御精度のもとでX線回折実験をおこない、数多くの長周期整合相の存在と  $M$  の置換による統一的性質を明らかにし、上記理論により予言された現象が誘電体の構造相転移において現実起こることを明らかにした。

結晶は水溶液蒸発法で作成し、ベリリウムシリンダー型圧力セル ( $\Delta p = \pm 0.4\text{MPa}$ ,  $\Delta T = \pm 0.05^\circ\text{C}$ ) 内に入れ加圧した。X線回折実験は二軸回折計を用いておこない、 $(TMA)_2MnCl_4$  については高分解能で、 $(TMA)_2ZnCl_4$ ,  $(TMA)_2FeCl_4$  については通常の分解能でおこなった。

$(TMA)_2MCl_4$  ( $M = Mn, Fe, Zn$ ) について、 $c^*$  軸方向に現れる衛星反射の圧力および温度依存性を詳しく調べ、変調周期分布を含む圧力-温度相図を作成した。その結果、それぞれの物質の相図が互いに類似していることが明らかになり、三物質の相図を一つにまとめた。その相図は、高温側に位置する Normal 相 (基本構造を持つ常誘電相)、

不整合相 (変調波数分布を含む),  $1/2$ ,  $1/3$ ,  $2/5$ ,  $3/7$ ,  $5/11$ ,  $4/9$ ,  $7/16$ ,  $8/19$ ,  $5/12$ ,  $7/17$  の周期を持つ多数の整合相からなる。理論的に予言された長周期の整合相が実際の物質についても存在し、実験的に得られた圧力-温度相図が理論の相図と非常に良く対応を示すことがわかった。各物質の圧力-温度相図の相関は、圧力および温度軸の移動と拡大もしくは縮小によりあらわされる (Normal 相と不整合相の相境界をそれぞれの物質について取り替えれば、現実の相図とさらにより対応が得られる)。このことから、物質の置換が仮想的な加圧もしくは減圧に対応し、また、実際の圧力が理論における競合する相互作用の比の変化に対応していることがわかった。さらに、出現した整合相を特徴づける波数は簡単な階層構造を形成していることが明らかとなった。

また、放射光を用いて、 $(TMA)_2MnCl_4$  について  $3/7$  整合-不整合相転移をさらに高分解能で調べた結果、実験室系では観測されなかった不整合相と整合相での反射のプロファイルに相違があることが明らかとなった。不整合相内で衛星反射は変調方向に非対称で幅が広いが、 $3/7$  整合相に相転移すると分解能まで鋭くなる。また、不整合相内での異常な衛星反射のプロファイルは結晶の履歴に依存していることがわかった。

今までに例のない精密なX線回折実験により、 $(TMA)_2MCl_4$  化合物の圧力および温度に対する変調構造の変化を調べ、この物質群の構造相転移が競合する相互作用をもつスピン系でよく記述されることを実験的に明らかにした。

### 文献

- 1) 例えば, W. Selke: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz, **15**, p<sup>1</sup> (Academic Press, London).

\* 1995年4月より

関西学院大学理学部寺内研究室

(受付番号 95018)